



LA CORROSION DES GAINES D'ELEMENTS COMBUSTIBLES EN ZIRCALOY

Jean Claude Zerbib, Global Chance, 26 août 2021

*

INTRODUCTION

Le combustible de base des réacteurs nucléaires d'EDF, de la filière à uranium enrichi et eau sous pression (REP, PWR en anglais : Pressurized water reactor¹), est constitué de petits cylindres d'environ 7g et 1cm d'épaisseur d'oxyde d'uranium faiblement enrichi (3 à 5%), appelés « pastilles », enfilés dans des tubes de métal de 4m de long, les « gaines », destinées à le protéger de l'oxydation, dont les extrémités sont bouchées. L'ensemble constitue un « élément combustible ». Les éléments combustibles sont ensuite regroupés par lots de 264 éléments combustibles qui constituent les « assemblages de combustibles (voir schéma en annexe).

La gaine métallique qui entoure le combustible doit résister aux fortes sollicitations mécaniques, thermiques et neutroniques auxquelles elle est soumise dans le cœur du réacteur. Les concepteurs de combustibles nucléaires ont utilisé un alliage de zirconium, pour fabriquer les gaines de crayons renfermant les pastilles d'oxyde d'uranium enrichi², car ce matériau a une bonne résistance mécanique et thermique ainsi qu'une très faible section efficace d'absorption pour les neutrons thermiques des réacteurs du parc d'EDF.

Sa tenue contre la corrosion est très supérieure à celles des aciers inoxydables, qui par ailleurs n'ont pas la transparence neutronique du zirconium (0,18 barn) [QUARANTA 2019]. Le zirconium est utilisé sous la forme d'un alliage dans lequel il est très majoritaire (> 98%) avec de l'étain (Sn 1,2 à 1,7%), du fer (Fe 0,18 à 0,24%), du chrome (Cr 0,07 à 0,13%), de l'oxygène (O 0,09 à 0,16%) et des traces d'hafnium³ (100 ppm), un élément naturel présent

¹ La filière REP de tous les réacteurs d'EDF en fonctionnement a été construite en grande partie sous licence Westinghouse.

² Les gaines de crayons combustible de diamètre 9,5 mm et de 0,57 mm épaisseur sont réalisées à partir d'une fine tôle métallique obtenue par laminage. Leur longueur est d'environ 4 m pour les assemblages de 900 MW et 4,7 m pour les 1300 et 1450 MW. Ces gaines, obturées par deux bouchons soudés, renferment un empilement de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi (comprimées puis frittées à chaud 1700°C), de 8 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, maintenues en position par un ressort en acier.

³ L'hafnium (Hf), qui vient après le titane (Ti) et le zirconium (Zr) dans la 4^{ème} colonne du tableau de classification périodique de Mendeleïev, présente des difficultés d'extraction du minerai naturel dans lequel il se trouve intimement mêlé au zirconium, du fait de leur appartenance à la même famille chimique.

dans les minerais de zirconium que l'on extrait au maximum car il présente une forte section efficace aux neutrons thermiques.

1. LES DIFFERENTS ALLIAGES UTILISES DANS LE PARC DES REACTEURS D'EDF

Depuis la mise en œuvre de la filière REP, EDF a utilisé deux sortes d'alliages de zirconium : tout d'abord le "Zircaloy-4" utilisé dans la fabrication des assemblages de Westinghouse puis le "M5" d'AREVA-N (aujourd'hui Groupe EDF).

1.1 Le Zircaloy-4 de Westinghouse

Le Zircaloy est à la fois une marque et l'appellation générique d'un groupe d'alliages qui vont se différencier par la nature et le pourcentage des métaux ajoutés au zirconium. L'ajout principal des différents Zircaloys est l'étain. C'est le "Zircaloy-4" (Zy-4) qui a été le plus répandu pour les assemblages PWR⁴, mais il a connu lui-même plusieurs "nuances" qui se différencient par de légères variations des teneurs en masse des métaux additionnels.

L'augmentation progressive des taux de combustion⁵ des combustibles, s'est traduite par l'accroissement de l'oxydation et de l'hydruration du Zy-4.

Comme la structure cristalline de l'oxyde de zirconium (zircone) est très différente de celle du zirconium, la couche de zircone formée par oxydation a tendance à cloquer et à desquamer⁶ tandis que la liaison chimique hydrogène-métal⁷, appelée *hydruration*, s'est développée, ce qui a pour effet de fragiliser l'alliage et donc de réduire la tenue mécanique de la gaine.

Afin de lutter contre ces deux défauts, *oxydation* et *hydruration*, les recherches ont porté sur la modification des teneurs de métaux ajoutés au zirconium de base et sur les additifs métalliques complémentaires. De nouveaux alliages ont été développés :

- L'alliage "Zirlo", développé par Westinghouse aux États-Unis⁸,
- L'alliage "E110", utilisé en Russie,
- L'alliage "M5", développé par AREVA NC (Framatome) [WIKIPEDIA 2021],
- L'alliage "M5-EATF⁹", récemment développé par Framatome (Groupe EDF).

En 2011, l'IRSN note que l'alliage Zircaloy-4 qui a été utilisé *depuis le début de l'exploitation du parc* reste très présent : 31 réacteurs d'EDF (53%) sont encore chargés en assemblages équipés de gaines en Zircaloy-4 (notamment les 900 et 1300 MW) bien qu'il

⁴ Pour les réacteurs BWR c'est un autre type de Zircaloy qui est utilisé : le Zircaloy-2 (Zy2).

⁵ Taux de combustion : énergie calorifique produite par les fissions et réactions en chaîne du combustible pendant sa durée d'utilisation dans le réacteur. Il s'exprime en GWj/t (Gigawatt.jour par tonne de combustible).

⁶ Desquamer : se détacher en petites lamelles.

⁷ Les gaines des crayons combustibles sont oxydées par l'eau du circuit primaire. Cette réaction ($Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$) libère de l'hydrogène dont une partie se diffuse dans les gaines [IRSN 2005].

⁸ EDF est autorisée par l'ASN à utiliser ce type de gaine pour les assemblages UO₂ utilisés en gestion de combustible "parité MOX" [ASN 2017].

⁹ Il s'agit d'un crayon "M5" avec un revêtement de la gaine par du chrome et des pastilles d'UO₂ dopées au chrome. Une première charge a été testée depuis 2 ans dans un réacteur de l'Arkansas ANO N°1 (USA).

existe sur le marché des gaines qui présentent des performances supérieures en termes de corrosion [IRSN 2011].

1.2 Le M5 d'AREVA-NP

EDF a introduit à titre expérimental, à *partir 1988*, pour le gainage de quelques crayons combustibles, un nouvel alliage de zirconium appelé "Massif 5" (M5) développé et produit par Framatome AREVA-NP¹⁰ (Framatome). Cet alliage, qui comporte du *niobium* et d'autres additifs, a été développé en vue d'améliorer la résistance à la corrosion et à l'absorption d'hydrogène¹¹ qui se lie chimiquement au zirconium du gainage.

Autre raison du choix d'EDF : l'alliage M5 se déforme moins sous irradiation que le Zircaloy¹²⁻⁴. Il a notamment, sous irradiation, un accroissement plus faible de la longueur des gaines de crayons.

En 1999, une première recharge complète dans le réacteur 2 (1300 MW) de la centrale de Nogent, est introduite à titre expérimental. Ce n'est qu'en 2004 que le premier chargement complet d'assemblages M5 est intervenu dans le réacteur 2 de la centrale de Nogent [IRSN 2010].

Les deux alliages M5 et Zircaloy-4 sont actuellement utilisés par EDF dans les 56 réacteurs en fonctionnement.

2. PROBLEMES RENCONTRES PAR EDF AVEC LES ALLIAGES DE ZIRCONIUM UTILISES

Nous allons examiner les retours d'expérience des deux types d'alliage au zirconium utilisés dans le parc des réacteurs REP d'EDF. Les inconvénients sont surtout apparus avec l'augmentation progressive des taux de combustion.

2.1 Les problèmes du Zircaloy-4 de Westinghouse

Le retour d'expérience combustible sur la période 2003-2009 [IRSN 2011], marquée par l'introduction accrue de combustibles Westinghouse a permis de constater que *les épaisseurs de corrosion du gainage Zircaloy-4 atteintes en réacteurs étaient supérieures à l'attendu¹³ et dépassaient la valeur dite "repère" de 100 µm* [IRSN 2014].

Les gaines en Zircaloy-4, utilisées notamment dans les tranches 900 et 1300 MW [GSIEN 2014], se corrodent¹⁴ et selon l'IRSN, lorsque la couche oxydée augmente, le risque de desquamation croît.

¹⁰ Le gainage en alliage M5 a été introduit à titre expérimental lors d'une première recharge complète dans le réacteur de Nogent 2 (couplé au réseau le 14 décembre 1988) [IRSN 2011].

¹¹ Cette hydruration présente cependant un avantage : celui d'empêcher la sortie du tritium au travers de la gaine.

¹² Le Zircaloy-4 a pour composition en masse : 98,23% de zirconium, 1,45% d'étain, 0,21% de fer, 0,1% de chrome et des traces d'hafnium (<0,01%).

¹³ Il s'agit d'une comparaison avec les épaisseurs *calculées* d'oxyde de zirconium.

¹⁴ L'alliage zircaloy-4 comporte environ 98% en zirconium, 1,5% d'étain, 0,2% de fer et 0,1% de chrome. Le crayon combustible comporte aux deux bouts de la gaine un bouchon soudé. Sous le bouchon supérieur se trouve un ressort qui maintient en position les pastilles combustibles. Il se trouve dans la chambre supérieure du crayon combustible où seront contenus les radionucléides gazeux (xénons et kryptons) et les iodes qui, après avoir migré au travers des pastilles, gagneront ce petit volume.

Si la corrosion atteint une profondeur de 108 µm il y a un risque de desquamation et la couche oxydée peut se détacher de la gaine (de diamètre 9,5 mm et d'épaisseur 0,57 mm). Selon l'IRSN, EDF a présenté en 2014 des mesures d'épaisseur de corrosion, réalisées sur le palier 1300 MW, qui montrent que 5 % des crayons zircaloy-4 *en fin de vie* présentent des épaisseurs d'oxyde maximales supérieures à 108 µm et que *la valeur de 80 µm est atteinte pour 35% des crayons en fin de vie*.

L'IRSN estime qu'en dessous d'une épaisseur de 80 µm, le risque de desquamation de la couche d'oxyde, en fonctionnement normal, est négligeable, mais du fait du nombre très important de crayons potentiellement desquamés en fonctionnement normal, *la situation actuelle n'est pas acceptable* [IRSN 2014].

L'analyse des défaillances durant la période 2003-2009 a mis également en évidence trois types de problèmes : la présence de *corps migrants*, l'usure par *fretting*¹⁵ et des *problèmes de fabrication* [IRSN 2011]. Des défaillances qui s'ajoutent au risque présenté par la corrosion-desquamation des gaines en Zircaloy-4.

2.2 Les problèmes du M5 d'AREVA-NP

Avec le M5, des défauts d'étanchéités apparaissent en 2001 au niveau de la soudure par laser des bouchons de gaines et dans la zone d'insertion des crayons dans les grilles où l'on observe que des copeaux se forment, lors de l'introduction du crayon.

Le bilan dressé en 2004 fait apparaître un taux de défaillance des crayons en alliage M5 quatre à cinq fois supérieur à celui des crayons en Zircaloy-4 [IRSN 2010].

En 2006, des pertes d'étanchéité continuant à se produire, l'ASN a estimé qu'il était nécessaire *d'adopter une démarche prudente* quant à l'introduction d'assemblages de combustible à gainage en alliage M5 [IRSN 2010].

En juillet 2010, l'IRSN note que du combustible à gainage en alliage M5 est encore présent dans 24 réacteurs : 17 réacteurs de 900 MW, trois réacteurs de 1300 MW et les quatre réacteurs de 1450 MW [IRSN 2010].

Au cours de cette période 2003-2009, ce sont 119 assemblages inétanches qui ont été détectés parmi les 2.800 assemblages (4,25%) déchargés des tranches du parc EDF [IRSN 2011].

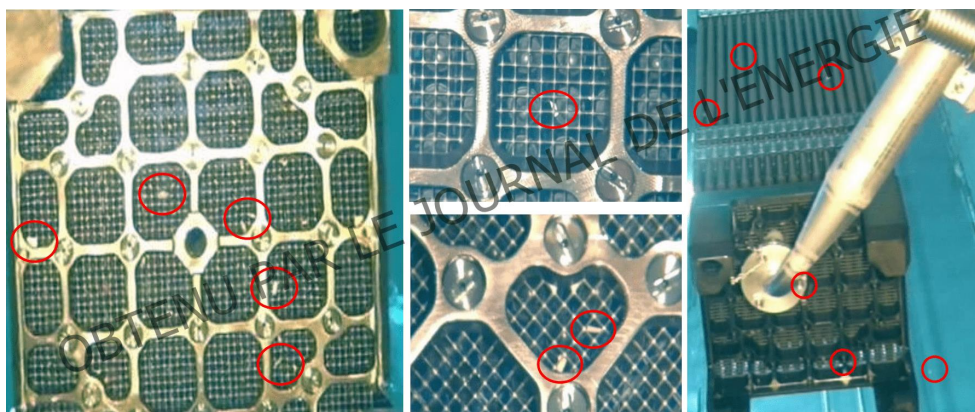
EDF décide en 2006 de ne charger plus que des assemblages Westinghouse (en zircaloy-4), munis d'une grille complémentaire en pied d'assemblage [IRSN 2011], afin de limiter les vibrations et les usures qu'elles entraînent.

3. DECOUVERTE RECENTE DE CORROSION DE GAINES M5

Le 13 juillet 2021, EDF publie une note sur le constat d'un phénomène de corrosion, qu'il qualifie d'*atypique* sur les gaines de crayons de combustible du réacteur Chooz N°2 (1450 MW), qui est à l'arrêt pour une visite partielle.

¹⁵ Les crayons combustibles sont maintenus dans l'assemblage au moyen d'un système de supportage constitué de ressorts et de bossettes. L'écoulement de l'eau du circuit primaire engendre de petites vibrations des gaines au sein de ces supportages, des mouvements qui peuvent entraîner une usure des gaines (appelée usure par *fretting*) [WAS 2014].

Des traces blanchâtres localisées sont constatées sur des assemblages et des particules de couleur blanche de quelques millimètres sont recueillies dans les dispositifs anti-débris. Il s'agit vraisemblablement d'oxyde de zirconium qui a desquamé, s'est détaché par l'action de l'eau du circuit primaire, laquelle a ensuite fragmenté cette pellicule d'oxyde.



Particules de zircone (entourées d'un cercle rouge) sur le dispositif anti-débris (gauche et centre) et sur des assemblages de combustible, lors du déchargement du combustible du réacteur Chooz N°2 en février 2021.

Photo : EDF, publiée par *journaldelenergie.com* [LEERS 2021]

EDF a alors examiné les trois autres réacteurs de 1450 MW du palier N4 : Chooz B1, Civaux 1 et 2. Une seule anomalie, identique à celle de Chooz B2, a été trouvée sur un seul crayon de Civaux 2. Autre point commun, les gaines défaillantes de ces deux réacteurs proviennent d'assemblages de **type M5**, provenant d'une même fabrication.

Le réacteur n°3 de Cattenom (palier 1300 MW) dont les gaines proviennent également du même lot de fabrication de gaines¹⁶, a été identifié par EDF comme concerné. Les inspections visuelles réalisées lors du déchargement de ce réacteur ont montré une corrosion des gaines de quelques crayons et pour certains assemblages [EDF 2021a].

Ces découvertes et constats ont conduit EDF à déclarer le 7 juillet 2021 à l'ASN, *un événement significatif de sûreté générique de niveau 0 sur l'échelle INES*, pour les réacteurs Chooz B2, Civaux 2, Cattenom 3 [LEERS 2021].

EDF a précisé, dans la déclaration de cette anomalie générique à l'ASN, qu'« Une corrosion accélérée est de nature à fragiliser la gaine et augmenter le risque de perte d'intégrité des crayons concernés lors des transitoires accidentels et donc conduire à une rupture de la première barrière ».

Lors de leur extraction à des fins d'examen, deux crayons corrodés d'un assemblage mis dans la piscine de Chooz N°2 (lors du déchargement du réacteur), se sont rompus sous eau.

¹⁶ Les assemblages des réacteurs de 1300 et 1450 MW sont identiques. La différence de puissance de ces deux types de réacteurs est due au nombre d'assemblages constituant le cœur : 193 et 205 respectivement.

EDF précise cependant dans son communiqué que *des ruptures de crayons peuvent se produire lors des opérations d'extraction pour expertise. Ce risque est pris en compte en amont de l'opération, avec une surveillance particulière de la radioactivité dans l'air et dans l'eau, et des dispositions organisationnelles à mettre en œuvre en cas de rupture* [EDF 2021a].

La rupture n'a donc probablement pas de lien avec la corrosion mais elle doit être plutôt liée à l'opération invasive faite sur un crayon long et fragile (plus de 4 m de long, épaisseur de gaine de 0,57 mm) dont le démontage de l'assemblage n'a pas été prévu.

4. HYPOTHESES SUR LES RAISONS DE CES ANOMALIES

En juin 2011, l'IRSN avait émis l'hypothèse que la corrosion des gaines pouvait être en lien avec la chimie modifiée bore-lithium¹⁷ qui peut avoir un effet néfaste augmenté pour les taux de combustion élevés¹⁸ [IRSN 2011].

Selon Martin Leers (Journal de l'Energie), EDF considère pour sa part deux paramètres qui ont pu jouer un rôle dans la corrosion des assemblages :

1. La faible teneur en fer du lot de gaines concernées par la corrosion (teneur de 0,2% dans le Zircaloy-4), une teneur qui n'était pas réputée jusqu'alors, jouer un rôle important pour l'IRSN et l'ASN,
2. La température est plus élevée en haut du cœur nucléaire dans les réacteurs les plus puissants (1450 MW), et c'est dans cette zone que des gaines se sont détériorées dans deux réacteurs de 1450 MW en France (Chooz B2 et Civaux 2) [LEERS 2021].

CONCLUSIONS

Depuis 2004, les bilans sur les anomalies rencontrées par EDF tant avec l'alliage M5 qu'avec le Zircaloy-4 n'ont pas conduit le responsable du parc nucléaire national à modifier ses choix en matière de nature des gaines des assemblages combustibles, malgré les demandes véhémentes de l'IRSN et de l'ASN.

Les dernières anomalies génériques constatées se sont traduites par *un événement significatif de sûreté générique de niveau 0 sur l'échelle INES*. Une absence de décision sur le choix de nouveaux combustibles serait incompréhensible.

Quel niveau d'alerte faudra-t-il atteindre pour qu'EDF modifie ses choix technologiques concernant les gaines d'assemblages combustibles ? Le nouveau traitement au chrome des assemblages "M5" testé depuis deux ans aux USA sera-t-il testé en France ?

¹⁷ Le bore (sous forme d'acide borique), absorbeur de neutrons, est ajouté au circuit primaire pour commander la réactivité. L'hydroxyde de lithium maintient la valeur pH au niveau alcalin pour prévenir la corrosion des assemblages et de la cuve.

¹⁸ Les taux de combustion peuvent atteindre un taux de combustion de 52 gigawatt.jour par tonne (GWj/t) et Edf souhaiterait porter cette limite à 60 GWj/t.

REFERENCES

[ASN 2017] ASN, "*Décision n° 2017-DC-0608 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 5 octobre 2017 relative à la gestion de combustible « Parité MOX » de certains réacteurs électronucléaires exploités par Électricité de France (EDF)*"

[EDF 2021], EDF, "*Actualités de l'unité de production n°2 de la centrale de Chooz*", 01/06/2021 [Actualités de l'unité de production n°2 de la centrale de Chooz | EDF France](#)

[EDF 2021a], EDF, "*Constat d'un phénomène de corrosion atypique sur les gaines de crayons de combustible de trois réacteurs*", note du 13 juillet 2021.

[GSIEN 2014], GSIEN, "*A propos des gaines de combustible et de leur tenue*", La gazette nucléaire, N° 271, février 2014.

[IRSN 2005], IRSN – *Comportement thermomécanique de la gaine du combustible*, Rapport scientifique et technique, pp (4-9), 2005. <https://www.irsn.fr/.../RST/RST-2005/Documents/F4RST05-3.pdf>

[IRSN 2010], "*Introduction d'un nouveau matériau de gainage du combustible*", extrait du Rapport DSR N°316, Le point de vue de l'IRSN sur la sûreté et la radioprotection du parc électronucléaire français en **2008**, 70 pages, pp (44-47), 21/07/2010. [Sûreté du parc électronucléaire français en 2008 : Introduction d'un nouveau matériau de gainage du combustible \(irsn.fr\)](#)

[IRSN 2011], IRSN, "*Synthèse du rapport de l'IRSN sur le retour d'expérience relatif au comportement du combustible de 2003 à 2009*", 23 juin 2011.

[IRSN 2014], IRSN, "*REP - Accident d'insertion de réactivité - Domaine de découplage - Corrosion du Zircaloy-4*", Avis N° 2014-000032 du 30/01/2014.

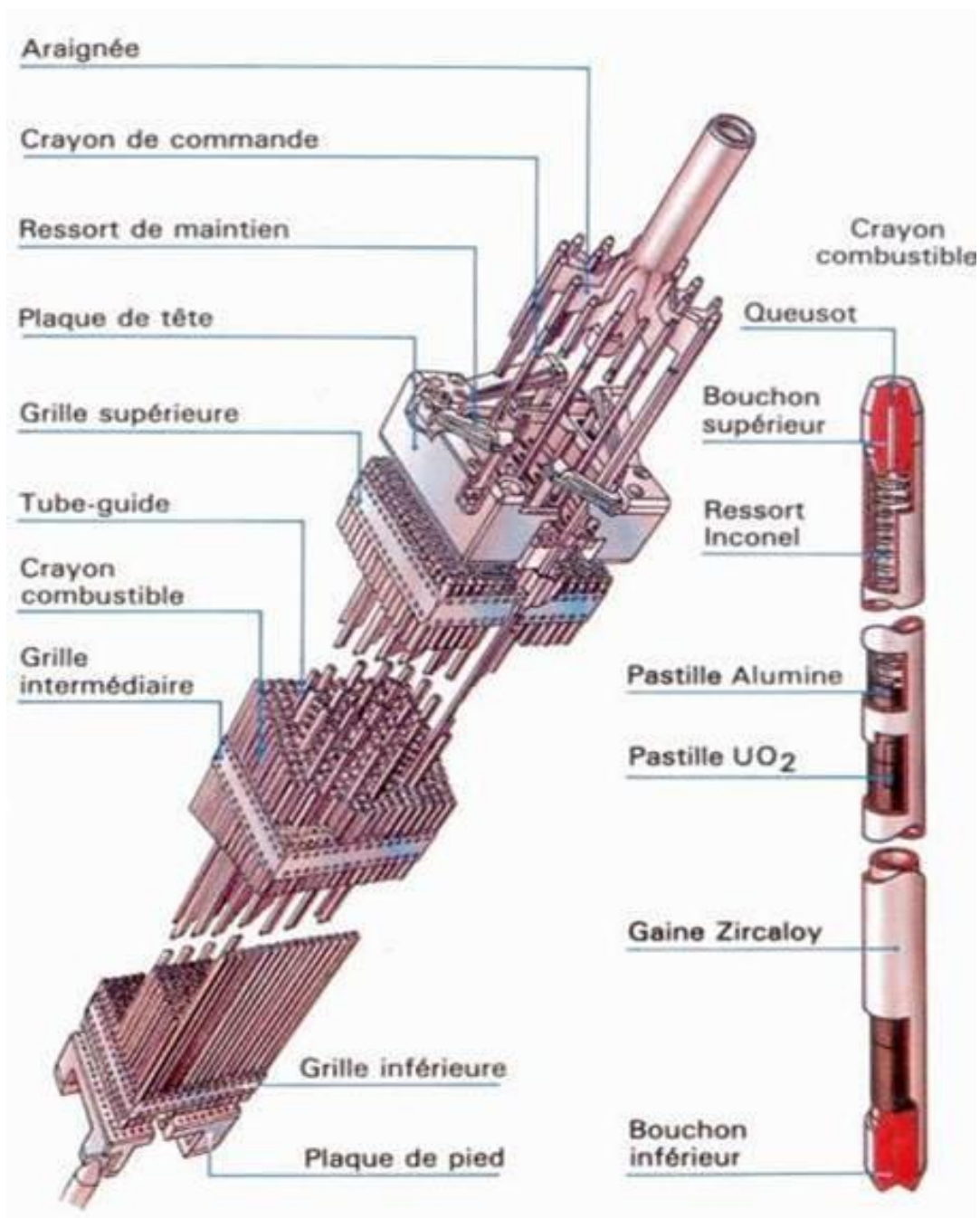
[LEERS 2021], LEERS Martin, "*Ce combustible nucléaire qui empoisonne la vie d'EDF*", Journal de l'Energie, 2 août 2021. <https://journaldelenergie.com/nucleaire/combustible-nucleaire-empoisonne-edf>

[QUARANTA 2019] "*Étude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles nucléaires usés*", Delphine QUARANTA, thèse soutenue le 10 avril 2019, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.

[WAS 2014], WAS L., "*Modèle dynamique d'un crayon de combustible pour évaluation du risque d'usure par fretting*", EDF/DIN/SEPTEN, Journée des utilisateurs, 18 mars 2014.

[WIKIPEDIA 2021], Wikipédia, "Zircaloy", 19 juin 2021, [Zircaloy — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#)

Annexe - Schéma d'un assemblage de combustible



[Source : IRSN](#)