



**HAL**  
open science

## L' électrochimie au service des études sur la corrosion et la contamination dans les réacteurs rapides au sodium

L. Brissonneau

► **To cite this version:**

L. Brissonneau. L' électrochimie au service des études sur la corrosion et la contamination dans les réacteurs rapides au sodium. Journée Toulousaine d'électrochimie 2018, Jul 2018, Toulouse, France. cea-02338629

**HAL Id: cea-02338629**

**<https://cea.hal.science/cea-02338629>**

Submitted on 21 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

FROM RESEARCH TO INDUSTRY

cea den

# L'ÉLECTROCHIMIE AU SERVICE DES ÉTUDES SUR LA CORROSION ET LA CONTAMINATION DANS LES RÉACTEURS RAPIDES AU SODIUM

Auteur : Laurent Brissonneau

CEA Cadarache, DEN/DTN/SMTA/LMCT

*Journée Toulousaine de l'électrochimie*

*Date : 12/07/2018*

# 1 INTRODUCTION

**REX**  
**Important :**  
**3 RNR - Na**



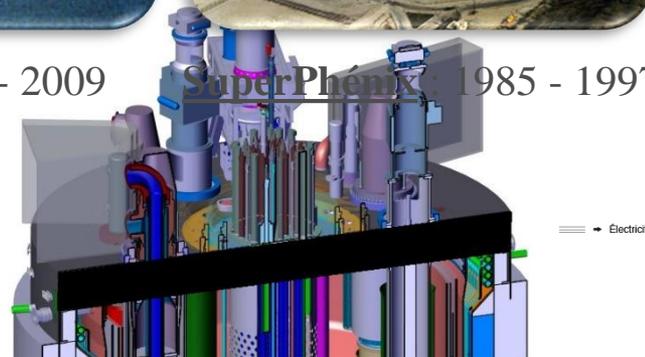
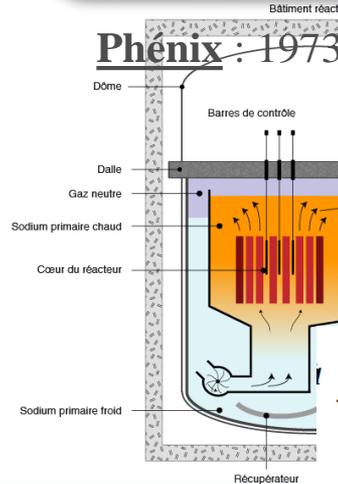
Rapsodie : 1967 - 1983



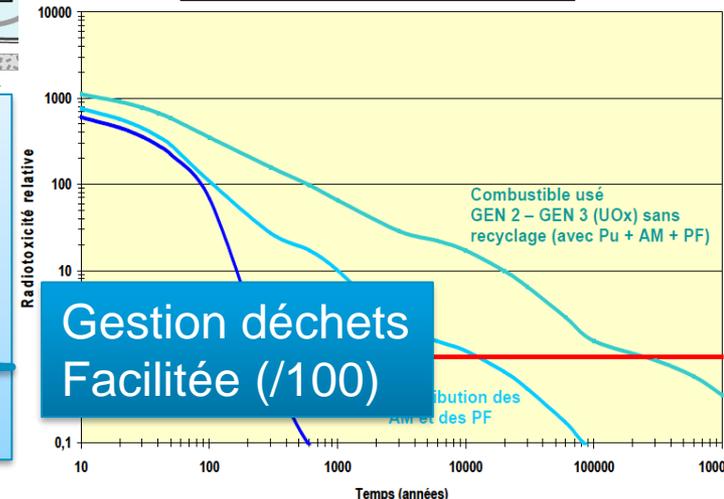
Phénix : 1973 - 2009



SuperPhénix : 1985 - 1997



**Radio toxicité des déchets nucléaires en fonction du temps rapportée à celle de l'uranium nature!**



Intérêt des RNR-Na (SFR)

- ✓ Surgénération : x100 ressources (combustible ≈5000 ans)
- ✓ Consommation du Pu
- ✓ Transformation des actinides mineurs (déchets haute activité vie longues)

# LA CORROSION ET LA CONTAMINATION EN FONCTIONNEMENT DANS LES RNR-NA

**Transfert de masse  
(Fe, Ni, Cr, ...)**

Différences de solubilité dans le sodium dans les zones chaudes et froides

- Dissolution dans les zones chaudes (> 480°C)
- Précipitations dans les zones froides (390-480°C)

**Produits de corrosion  
activés :**

$^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ , ...

T= 312j

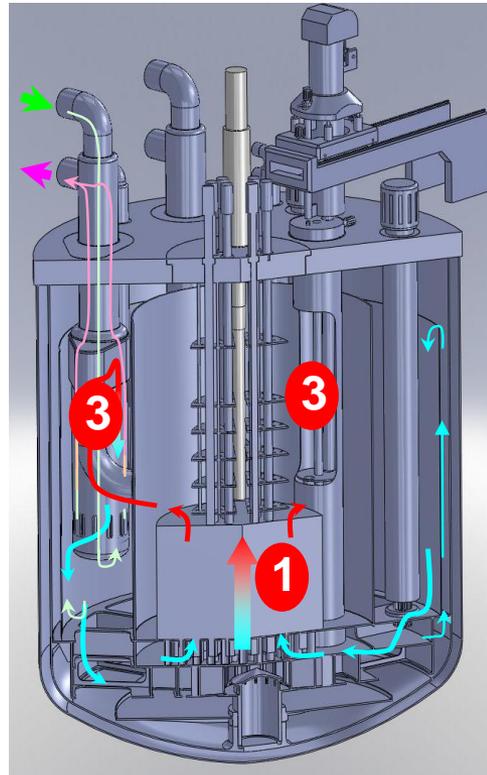
T= 71 j

T= 5,3 ans

## Problème industriel :

Exposition du personnel lors des opérations de maintenance/ réparation/démantèlement

- Impact design
- Gestion des déchets
- Décontamination



### 1) Relâchement par les gaines activées

- Corrosion de l'acier inoxydable (paramètres : T, vitesse Na,  $[\text{O}]_{\text{Na}}$ )

$$u_{cor} = A_{cor} \cdot [\text{O}] \cdot e^{\frac{-E_{cor}}{R \cdot T}}$$

### 2) Transfert dans le sodium

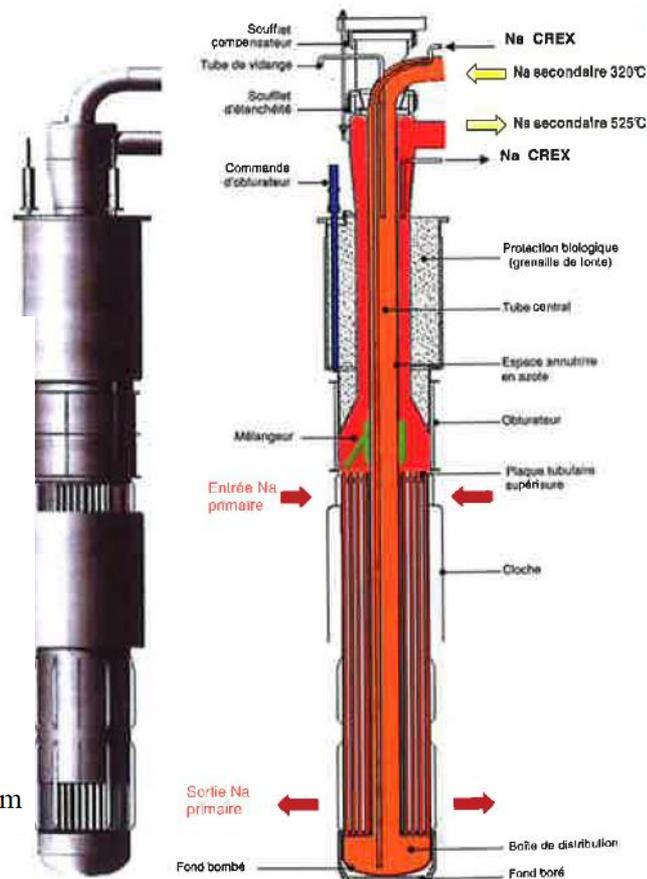
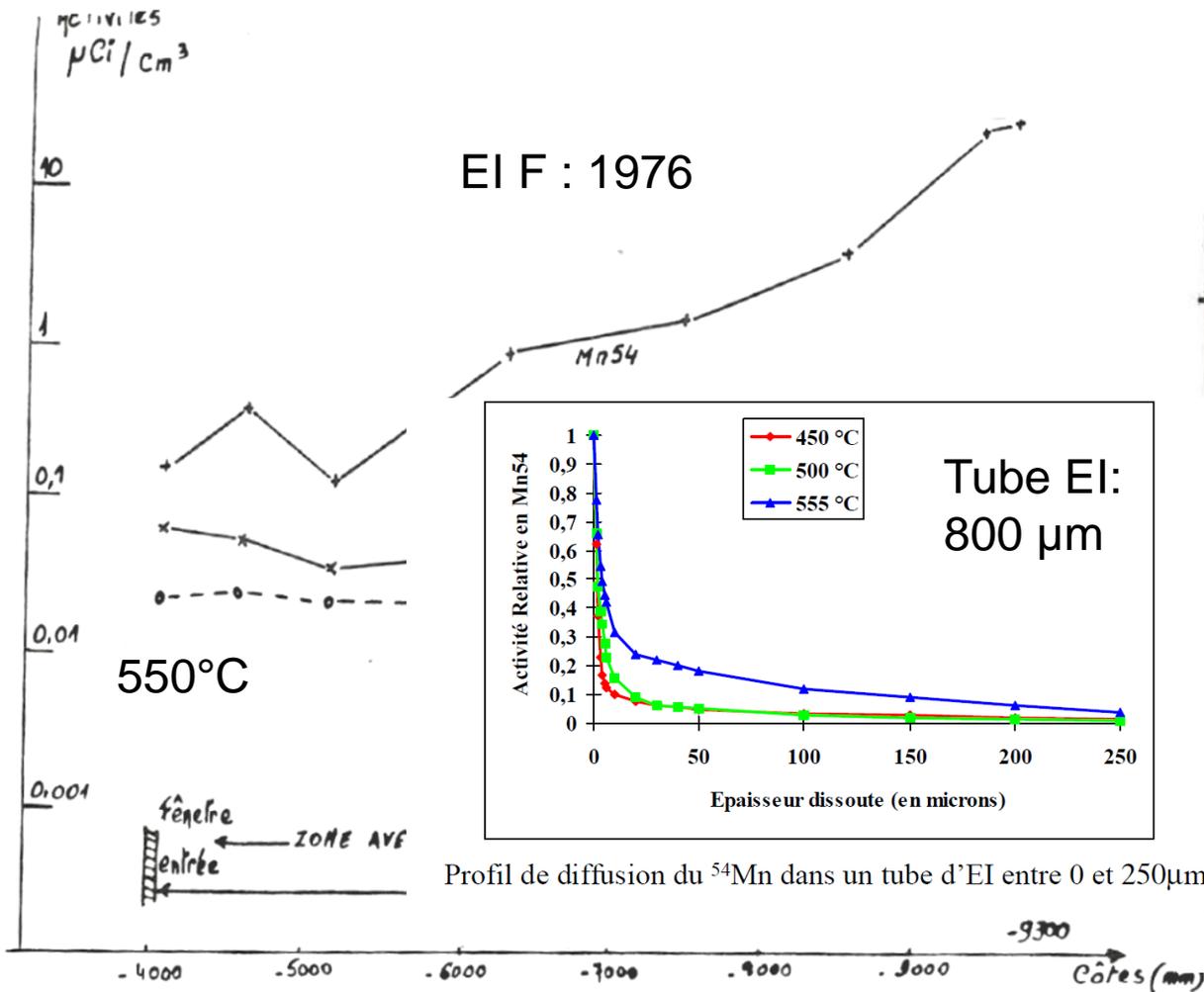
### 3) Dépôt/ Contamination des surfaces des composants hors flux

(Echangeurs, pompes...)

- Précipitation sur les surfaces froides
- Diffusion dans l'acier

## Comportement très différents des deux principaux radioéléments

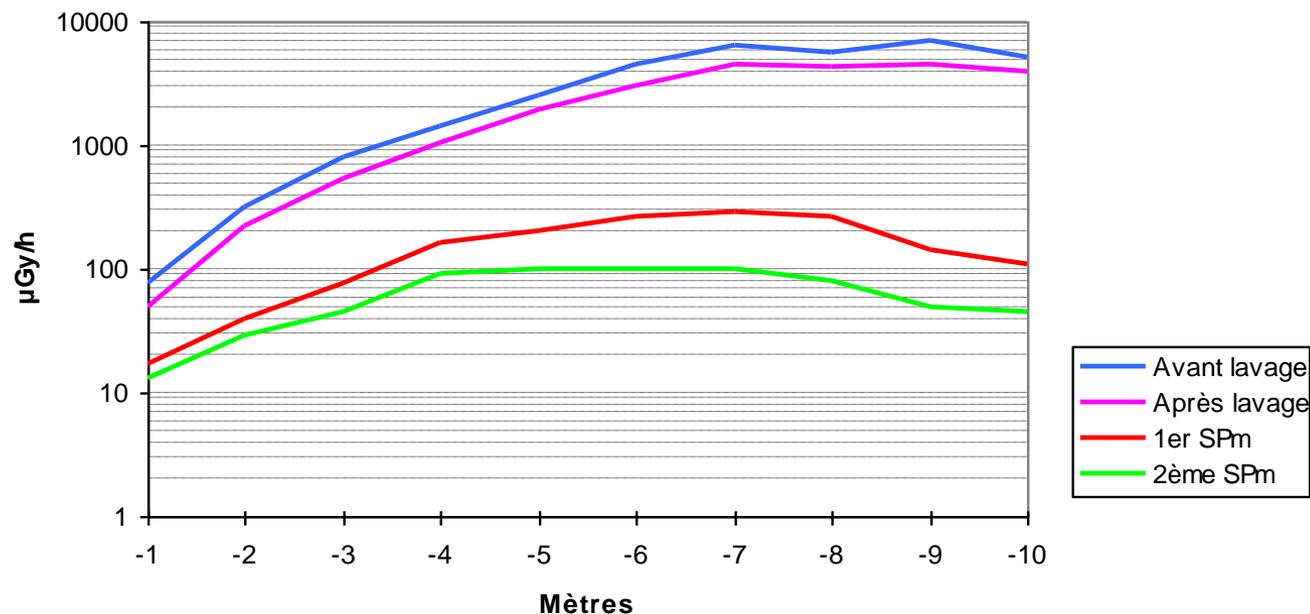
- $^{54}\text{Mn}$  surtout en zone froide et  $^{60}\text{Co}$  varie peu



## Procédé de décontamination à l'acide pour diminuer le débit de dose au contact

- Acceptable (ALARA) pour intervention

El B : lavage et décontamination



- Procédé efficace, peu cher (produits, déchets), non nocifs pour les matériaux

## Suivi de la teneur en oxygène dans le sodium

Sonde potentiométrique à oxygène

Conduction ionique de l'électrolyte

Suivi de la tenue au sodium de l'électrolyte

## Modélisation de la vitesse de corrosion et de dépôt

Détermination des vitesses de relâchements préférentiels et diffusion de la contamination

Analyse fine de la composition

## Procédé de décontamination

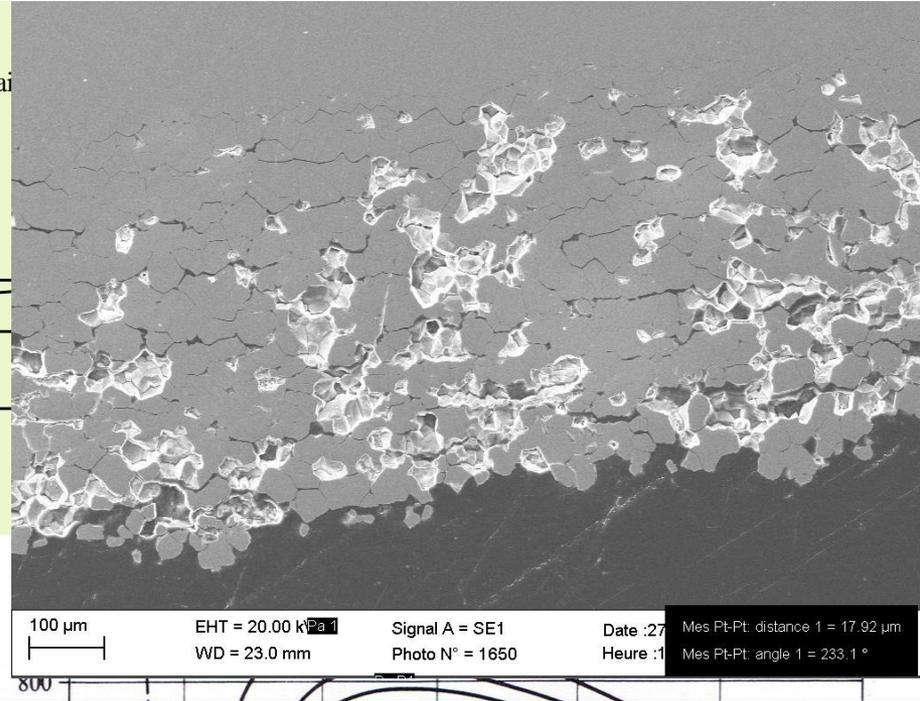
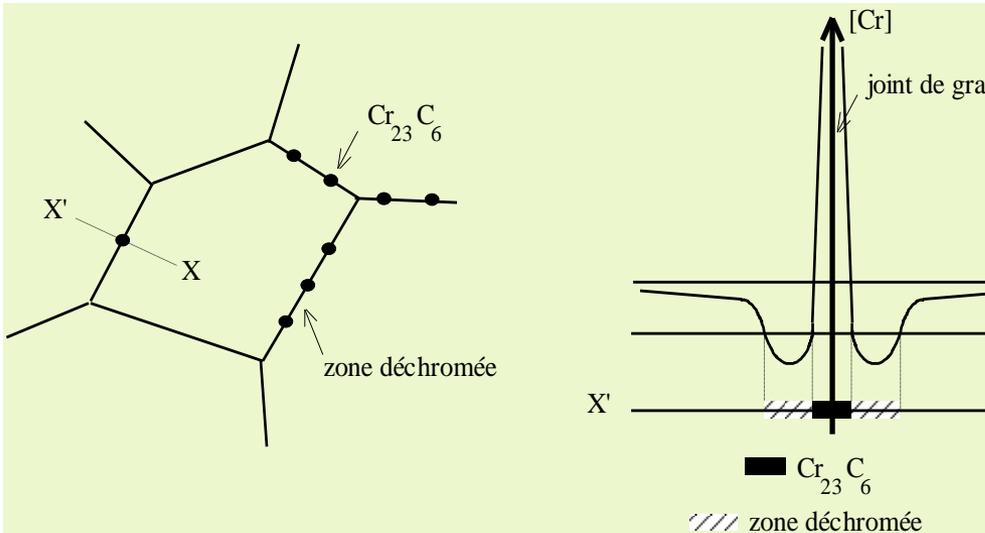
Tenue des matériaux dans le cadre de l'évolution du procédé

## Matériaux utilisés

- ✓ Echangeurs : 316L -1mm –  $\approx 10^5$  heures à 450-550°C
- ✓ Puits de décontamination : acier 304, 5-8 mm, soudé



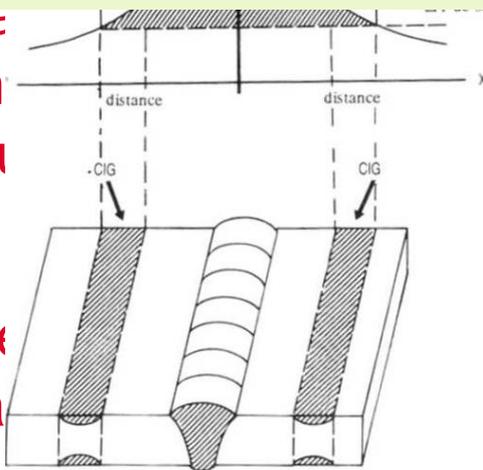
Décontamination : par attaque des couches superficielles les plus contaminées  
attaque acide  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  sur les matériaux de l'échangeur...et du puits



Dé  
ch  
ré

telement  
mploi d  
ants, l'a

...  
(de  
ca



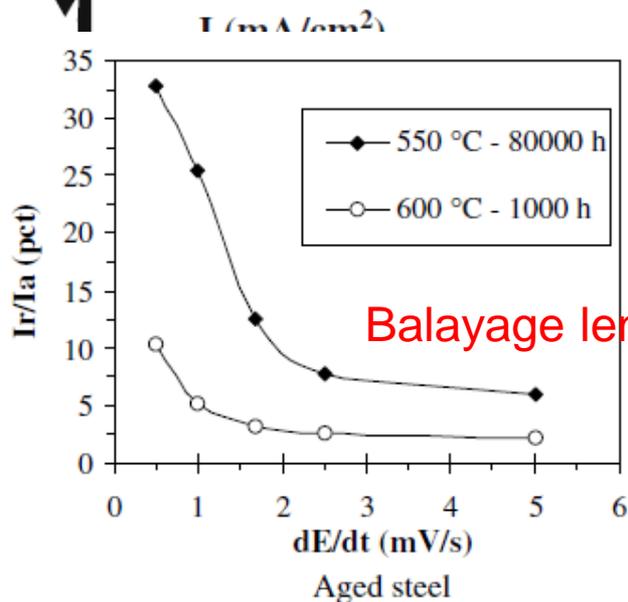
Les zones affectées thermiquement  
des soudures du puits sont elles  
sensibilisées ?  
Et à quel degré ?  
Quel risque pour l'intégrité du puits après  
des dizaines de décontamination ?

Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation  
Solution  $H_2SO_4$  + activateur  $NH_4SCN$

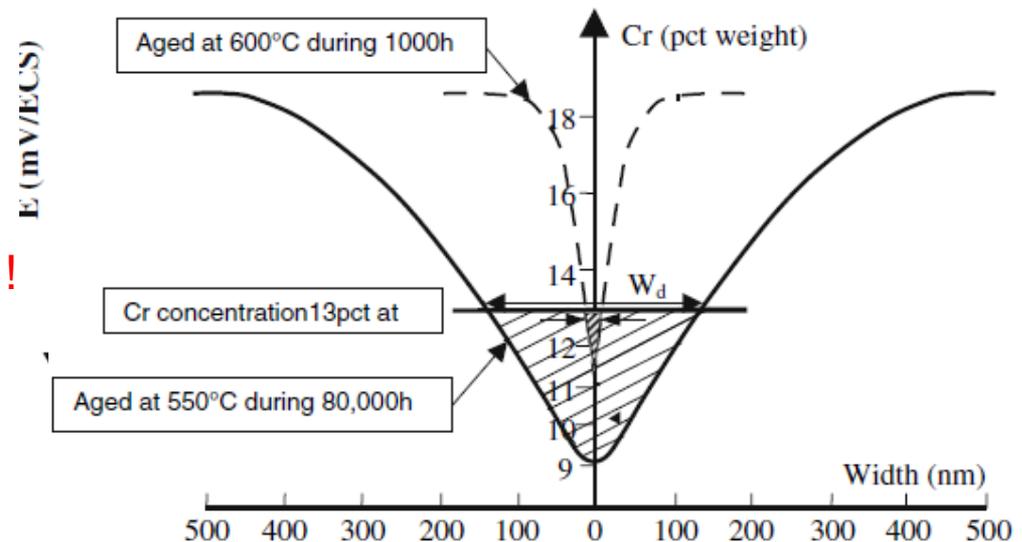
Balayage courant nul  $\rightarrow$  activation  $i_A \rightarrow$  passivation et retour  
potentiel élevés : courant  $i_R$  de réactivation  $< i_A$ )

Evaluation quantitative de la sensibilisation  
Utilisation in situ

*Sidhom, H. et al.  
Met Mat Trans A.  
Vol 38, 2007*



Balayage lent !

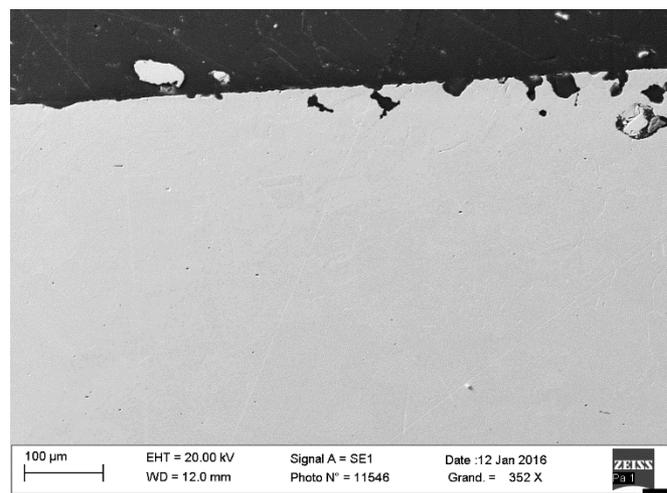
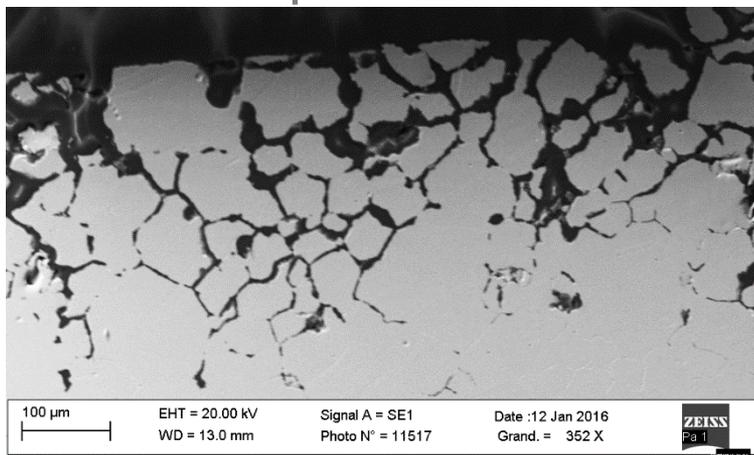


## Réalisation de plaques soudées (304 UGITECH)

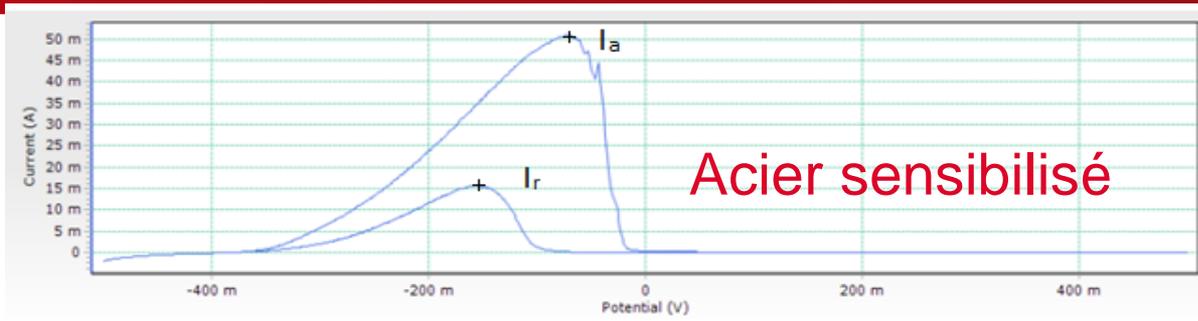
- ✓ Avec des teneurs en carbone supposées ou conservatives
- ✓ Selon le cahier de soudage du puits de décontamination
- ✓ Instrumentation : suivi en température de la ZAT

## Tests des plaquettes :

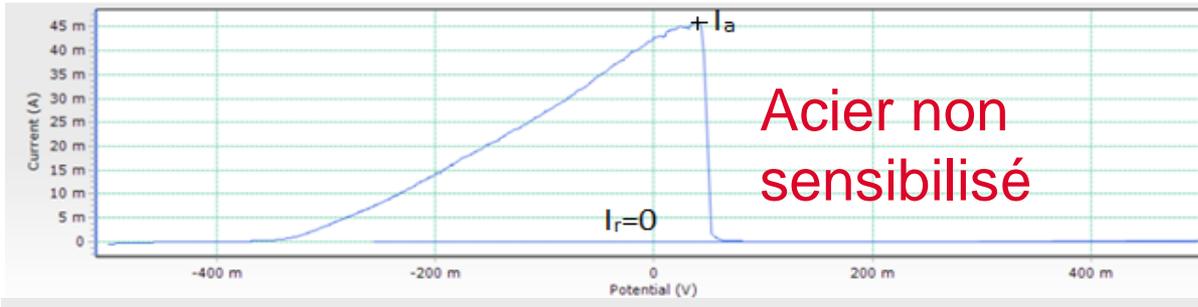
- ✓ MB + ZAT+ ZF : équivalents >30 cycles de décontamination ( $H_2SO_4$  seul)
- ✓ ZAT par DL EPR



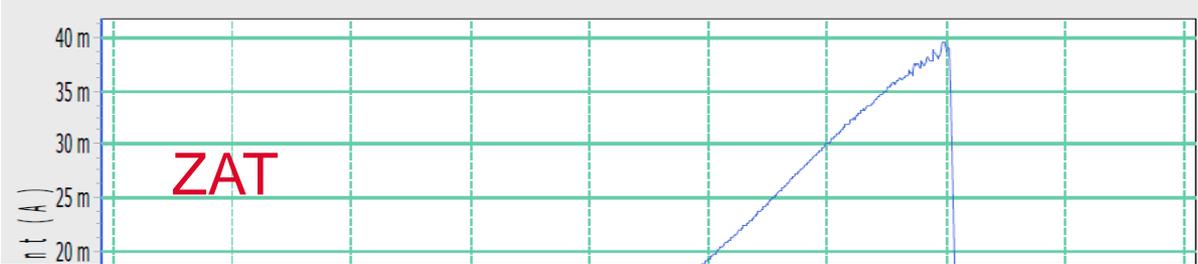
# RÉSULTATS DL EPR (VERSASTAT 4)



700°C 10 min  
 0,8%C :  $i_R/i_A = 31\%$   
 0,5%C :  $i_R/i_A = 6\%$

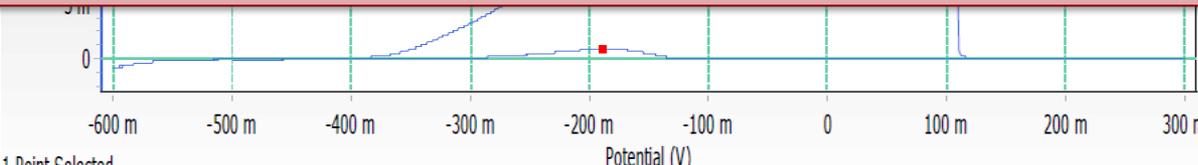


$i_R/i_A < 1\%$



$i_R/i_A = 2,4\%$

**Mais impossible d'obtenir un classement des ZAT**  
 (malgré des comportements très différents en tests décontamination)



## Résultats 2018

- ✓ ZAT 27 :  $i_R/i_A=12\pm 2\%$ , ZAT très attaquée après 70 cycles
- ✓ ZAT 22 :  $i_R/i_A=11,5\pm 0,5\%$ , ZAT peu attaquée après 70 cycles
- ✓ Acier sensibilisé 0,5%C :  $i_R/i_A=8\pm 5\%$
- ✓ Acier sensibilisé 0,8%C :  $i_R/i_A=14\pm 4\%$

Difficulté à obtenir des réponses précises et reproductibles

Pas de discrimination claire des degrés de sensibilisation des ZAT

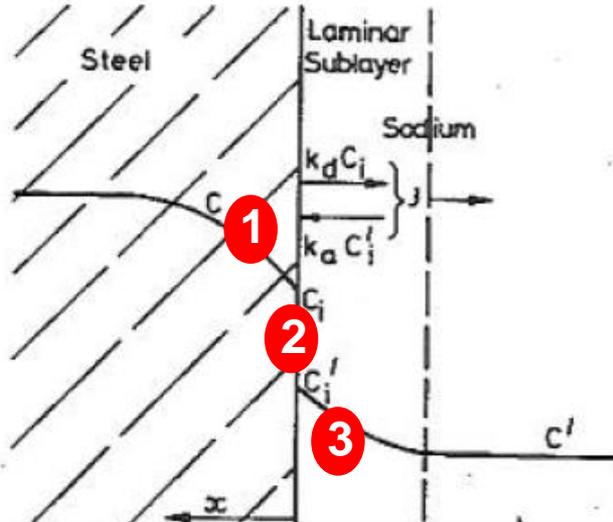
Pas de lien évident avec le comportement en décontamination

Capacité à évaluer le degré de sensibilisation in situ ?

- ✓ Modéliser la corrosion pour prévoir le comportement des gaines combustibles dans les conditions opératoires
  - ✓ Modéliser le dépôt de contamination pour anticiper de décontamination pour les opérations de manutention/réparation et le démantèlement.
  - ✓ Aider au design du réacteur (dimensionnement de la hotte de protection biologique...).
- 
- **Avoir un code basé sur la physique**
  - **Code validé (détermination des paramètres) d'après le retour d'expérience en réacteur et sur les boucles d'essais**

# LE MODÈLE DE DISSOLUTION/PRÉCIPITATION (D'APRÈS POLLEY & SKYRME)

M.V. Polley and G. Skyrme, "An analysis of radioactive corrosion product transfer in sodium loop systems",  
*Journal of Nuclear Materials* 75 (1978) 226-237



## Théorie du transfert de masse Egalité des flux :

Dans l'acier :

$$1 \quad \Phi = D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + u \cdot C_i$$

A l'interface acier/sodium :

$$2 \quad \Phi = k_d \cdot C_i - k_a \cdot C'_i$$

Dans le sodium :

$$3 \quad \Phi = k \cdot (C'_i - C')$$

$$\Phi = K^{eff} \cdot \left( \frac{C_i}{\beta} - C' \right)$$

Dissolution préférentielle

Ni, Cr, Mn vs Fe, Co

Création gradient concentration à l'interface

Coefficient de transfert de masse effectif :

$$K^{eff} = \frac{k \cdot k_a}{k + k_a}$$

Coefficient de partition chimique :

$$\beta = \frac{k_a}{k_d} = \frac{C_i}{C'_{eq}}$$

$k$ : coeff. transfert de masse dans la couche laminaire

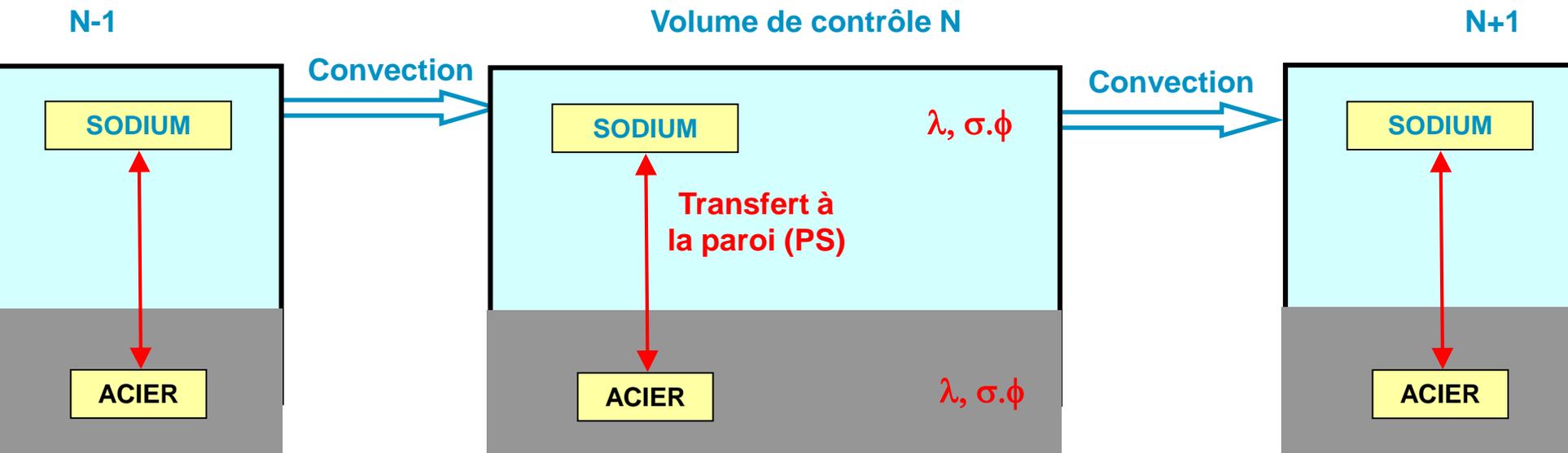
$k_a$ : vitesse de réaction de surface

$C'_{eq}$ : concentration à l'équilibre dans le sodium

# cea d'eencode OSCAR : principes généraux

- **Discrétisation du circuit primaire en volumes de contrôle**
  - Matériau de paroi, conditions thermo-hydrauliques, flux neutronique, vitesse fluide...
- **Milieux dans chaque volume de contrôle : « ACIER » et « SODIUM » dans OSCAR-Na**
- **Mécanismes OSCAR-Na : Transfert à la paroi (PS), Convection, Epuration**  
**Activation neutronique, Décroissance radioactive**
- **Bilan de masse pour :**
  - Chaque nucléide  $k$
  - Chaque milieu  $M$
  - Chaque volume de contrôle  $N$  (ou région)

$$\frac{\partial m_{k,M,N}}{\partial t} = \sum \Phi_{Sources} - \sum \Phi_{Puits}$$



# LE MÉCANISME DE TRANSFERT À LA PAROI DANS

Concentration  
à l'interface  
dans l'acier

Concentration  
dans le sodium

**Flux de transfert à la paroi :**  $\Phi_k = K_m \cdot \left( \frac{C_{i,k}}{\beta_m} - C'_k \right)$   
(pour chaque isotope k de l'élément m)



$C'_k$

Résolution NUMERIQUE  
de l'équation de diffusion

$C_{i,k}$

Itérations → convergence  
à chaque pas de temps

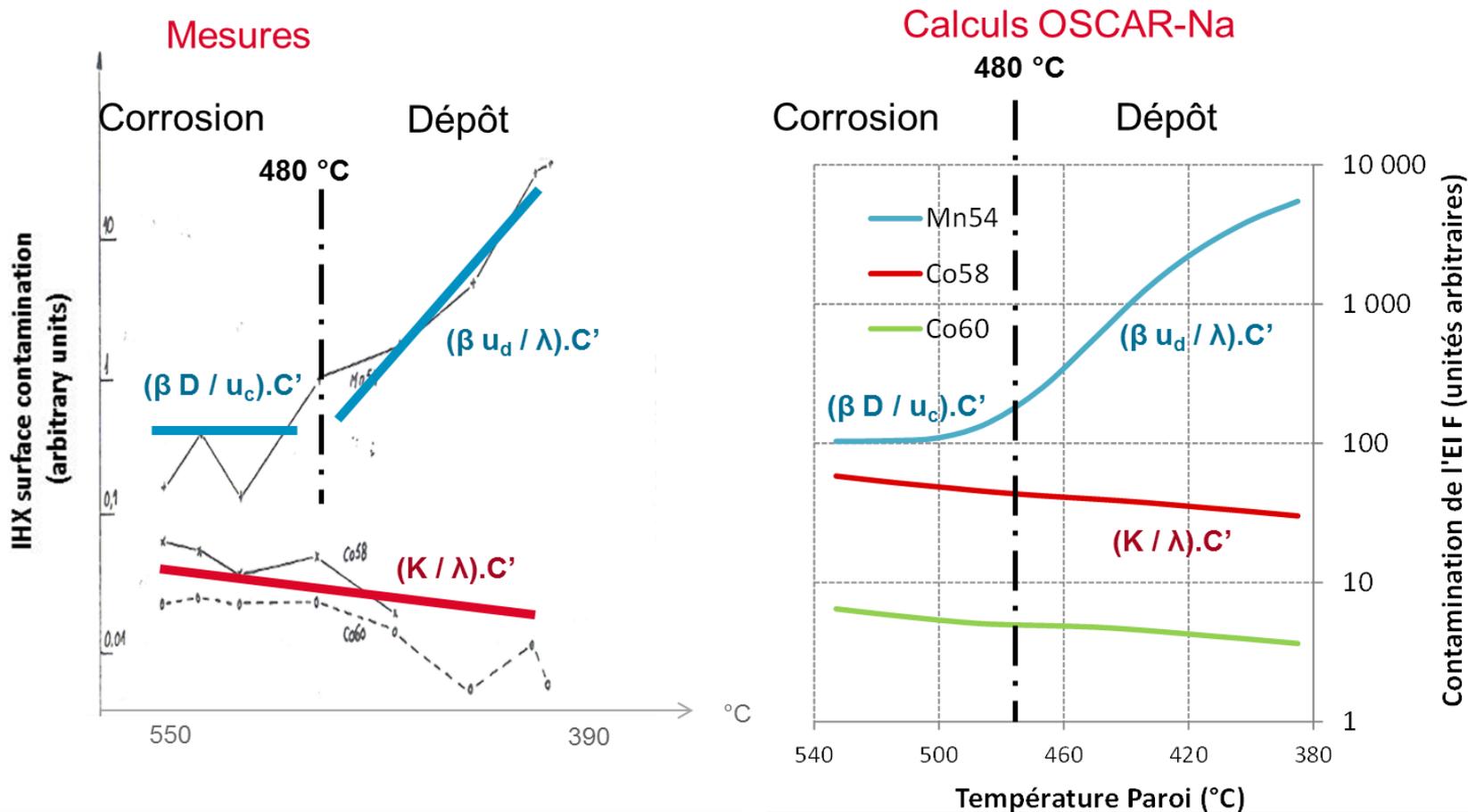
$C_{i,k}$

Bilan de masse  
dans le circuit primaire

$C'_k$

**Calcul des vitesses d'interface (fonction des  $C'$  dans le sodium) grâce à :**

- Méthode numérique pour résoudre l'équation de diffusion
- Bilan de masse pour l'ensemble des nucléides radioactifs et stables



**La reproduction des profils radiaux de diffusion sur essais en boucle est plus difficile !**

EI F  
Isot  
Contamination  
Contamination

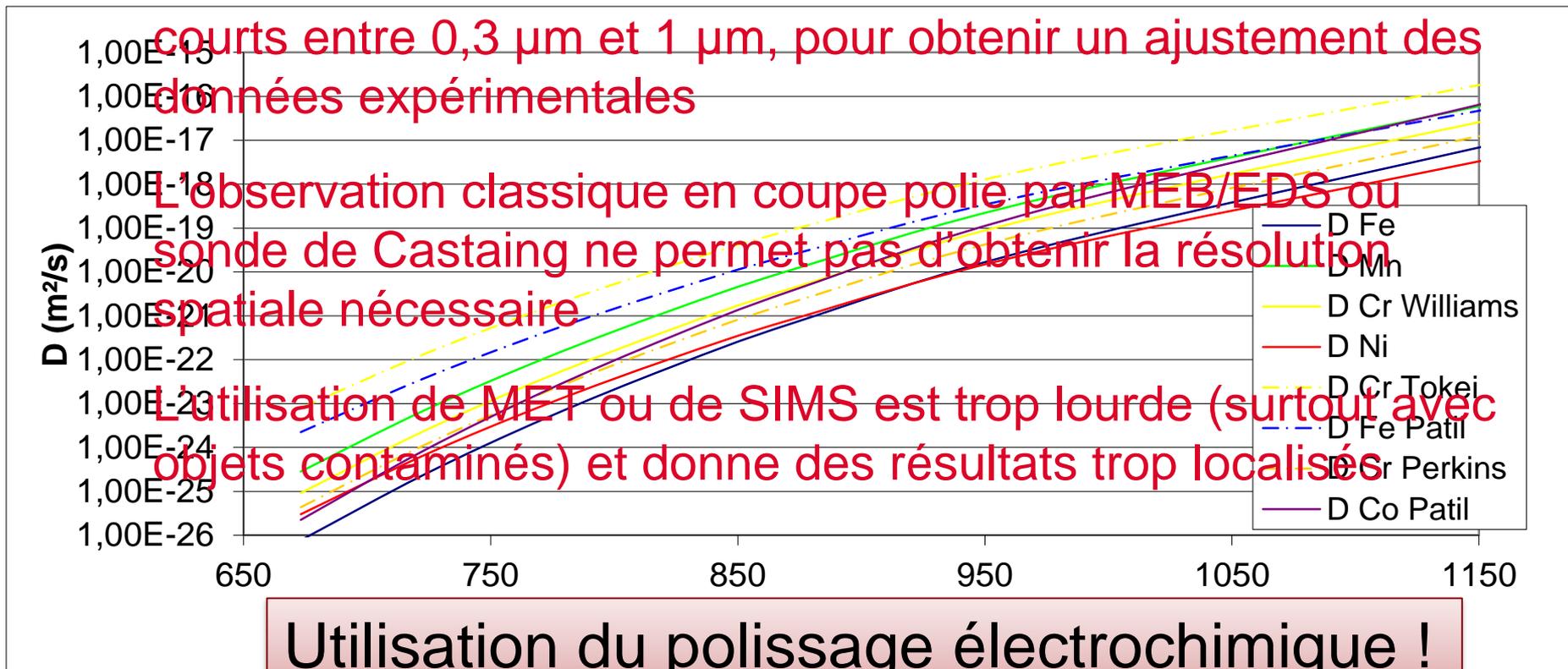
ation  
tion  
007-A)

L'ajustement des paramètres, en particulier les coefficients de diffusion, nécessite une description fine des profils radiaux :

Les concentrations doivent être connues sur des intervalles courts entre  $0,3 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$ , pour obtenir un ajustement des données expérimentales

L'observation classique en coupe polie par MEB/EDS ou sonde de Castaing ne permet pas d'obtenir la résolution spatiale nécessaire

L'utilisation de MET ou de SIMS est trop lourde (surtout avec objets contaminés) et donne des résultats trop localisés



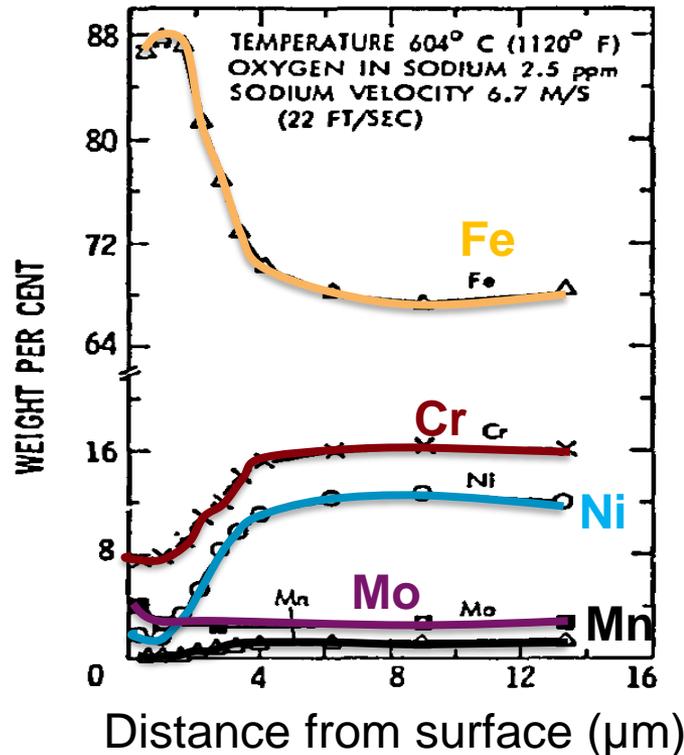
Utilisation du polissage électrochimique !

## Objectifs

- ✓ Dissoudre une épaisseur fine donnée de la surface
- ✓ Analyser les éléments par spectroscopie (ICP) ou radiochimie ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  pour les radio-éléments)

## Critères de choix

- Dissoudre des
- Maîtriser l'épaisseur
- Même si une corrosion
- Epaisseur équivalente
- Obtenir une dissolution
- Pas de dissolution
- Pouvoir répéter



m

analyse globale

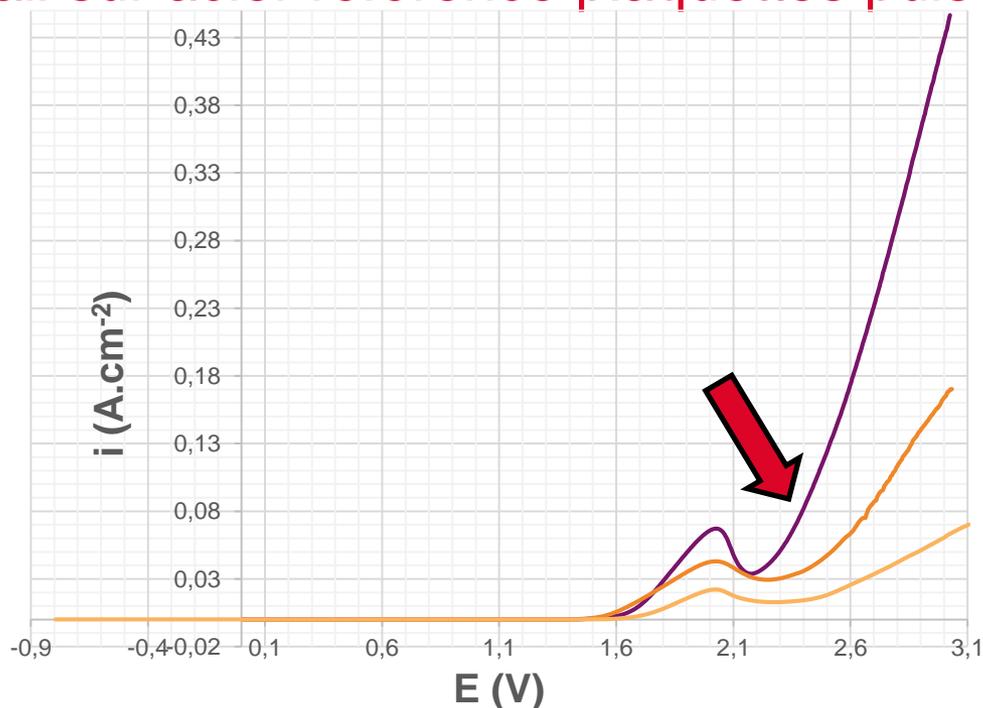
concernée

des d'un élément

sans introduire de biais

Travail sur des mélanges acides sulfurique / phosphorique à différentes concentrations à intensité constante (à potentiel suffisant pour dissoudre l'élément le plus noble)

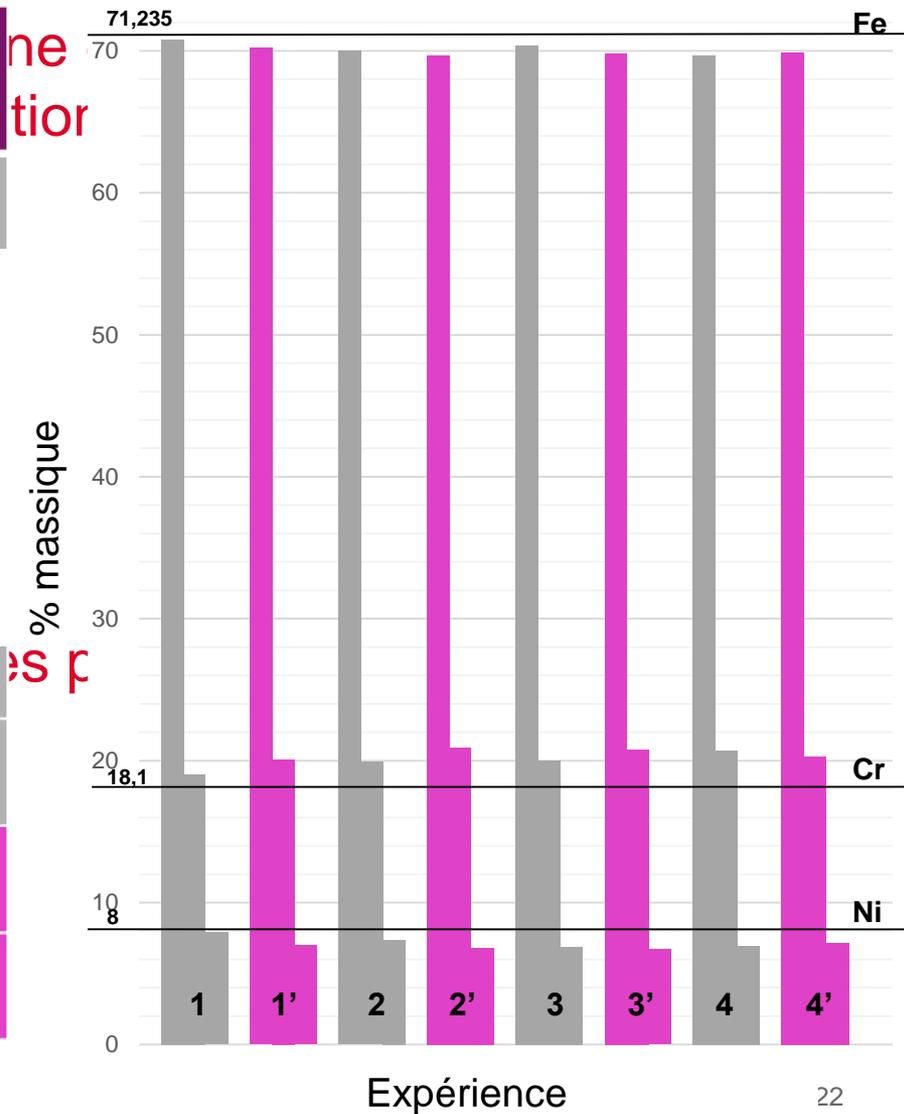
- Paramètres étudiés : densité de courant, composition électrolyte durée, température
- Travail sur acier référence plaquettes puis tubes



Acide phosphorique  
Acide sulfurique  
eau

— 2 1 7  
— 6 1 3  
— 9 1

	Densité de courant [A/cm <sup>2</sup> ]	Durée de dissolution [s]	Température [°C]	Épaisseur de la couche dissoute [µm]
1	0,1	30	25	0,29±0,02
1'	0,1	30	70	0,49±0,02
2	0,1	60	25	0,43±0,02
2'	0,1	60	70	0,94±0,03
3	0,2	30	25	0,57±0,01
3'	0,2	30	70	0,95±0,03
4	0,2	60	25	0,87±0,03
4'	0,2	60	70	2,72±0,05



✓ Etude des profils de contamination des tubes de l'échangeur intermédiaire de Phénix (échantillons fin 2018)

✓ Détermination de profils de concentrations Fe, Cr, Ni, Mn et  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$

• Pb décroissance  $^{54}\text{Mn}$

➤ Valider les coefficients de diffusion de Mn et Co dans les aciers,

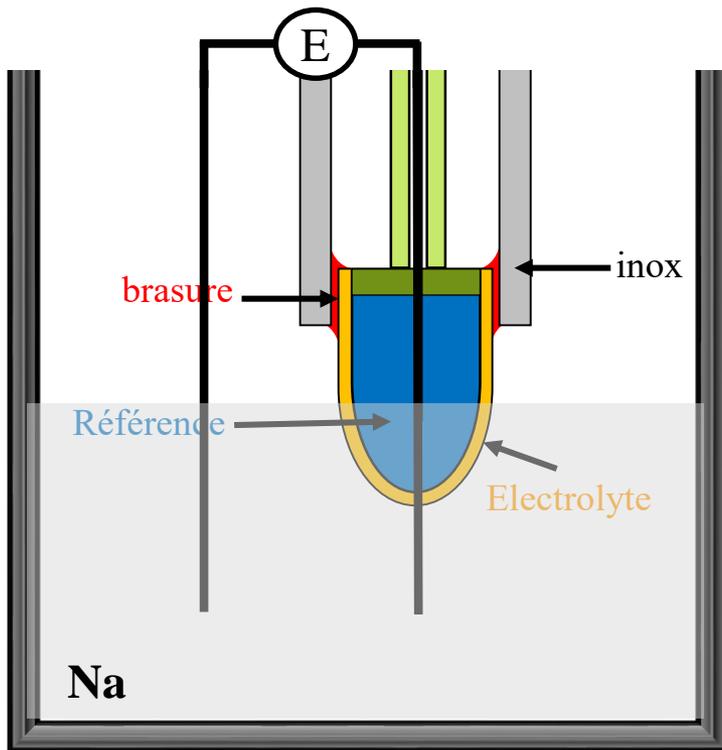
➤ Participer à la validation des coefficients de diffusion dans le sodium et la solubilité des divers éléments



Spécification de fonctionnement du réacteur :  $[O]_{Na} < 3 \text{ ppm}$   
 Méthode complémentaire (indépendante) et redondante de l'indicateur de bouchage.

Sonde potentiométrique à oxygène

Suivi direct, même à faibles concentrations de la teneur en O dans le sodium



Loi de Nernst :

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(O)Na}}{a_{(O)ref}}$$

Temperature / (K)

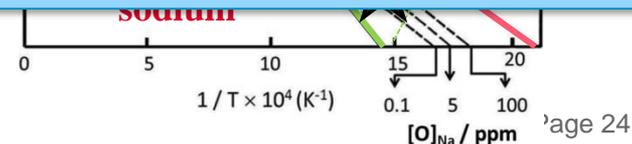


Electrolyte :

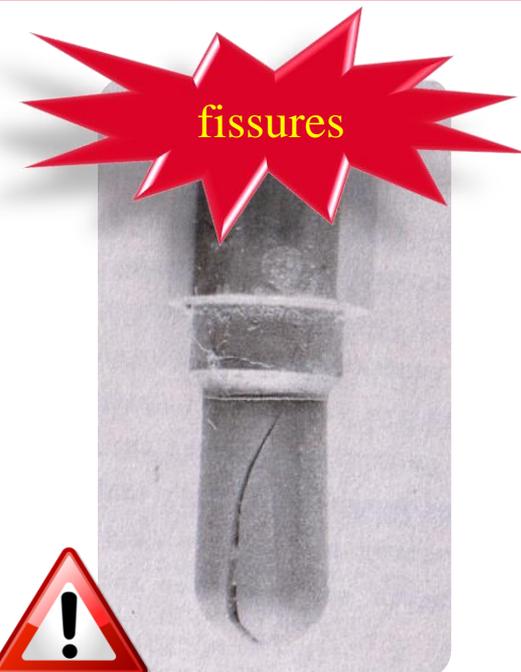
- ✓ Oxyde conducteur ionique
- ✓ résistant au sodium

Très peu de solutions viables  
 → Thorine dopée à l'yttrium !

ln(a(O)Na / a(O)ref)



# CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE



fissures

- Résistance mécanique (microstructure)
- Résistance à la corrosion Na (pureté)
- Conduction ionique

Performance dépend de la qualité de l'électrolyte :

- Faible densité
  - Faible taille de grains
  - Faible teneur en impuretés
  - **Conductivité purement ionique**
- } microstructure

Développement céramique (microstructure contrôlée)

- ✓ Sur simulant : cérine yttrée
- ✓ Puis thorie yttrée

Evaluation des effets de la teneur en dopant (Y) sur :

- ✓ La conductivité
- ✓ La microstructure
- ✓ La tenue au sodium

Collaborations

LIME : CNRS/Univ Montpellier  
LEPMI: CNRS/ Univ Grenoble

**Spectroscopie  
d'impédance**

Thèses

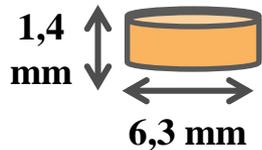
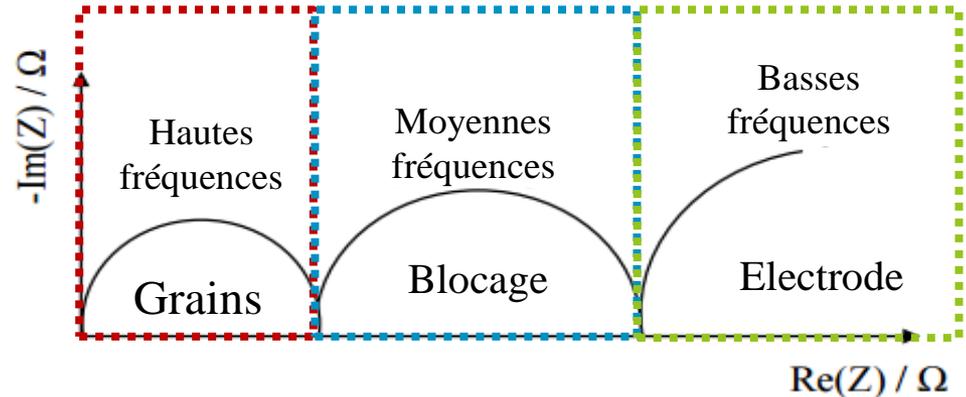
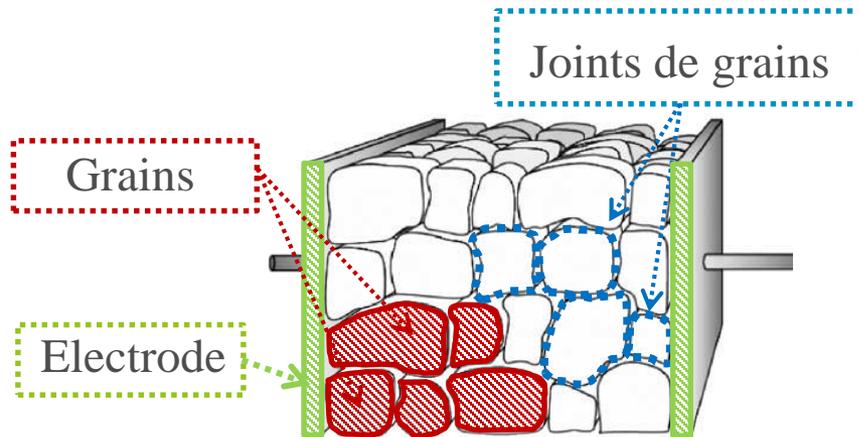
Y. Cherkaski 2018  
M. Gabard 2013

## ➔ Propriétés électriques des échantillons :

Basée sur la réponse d'une tension alternative sinusoïdale de fréquence variable

### ➤ Caractéristiques microstructurales

### ➤ Représentation de Nyquist : Conducteur purement ionique



Conditions :

Teneur Y :

0,5, 1, 8, 15 et 22%

### ➤ Montage expérimental (©LEPMI)

AMPHORE

Conditions d'analyses :

Température : 350°C – 700°C

Atmosphère : Ar/H<sub>2</sub> 3%

(PO<sub>2</sub> contrôlée : SETNAG)

Fréquence : 20 MHz – 100 mHz

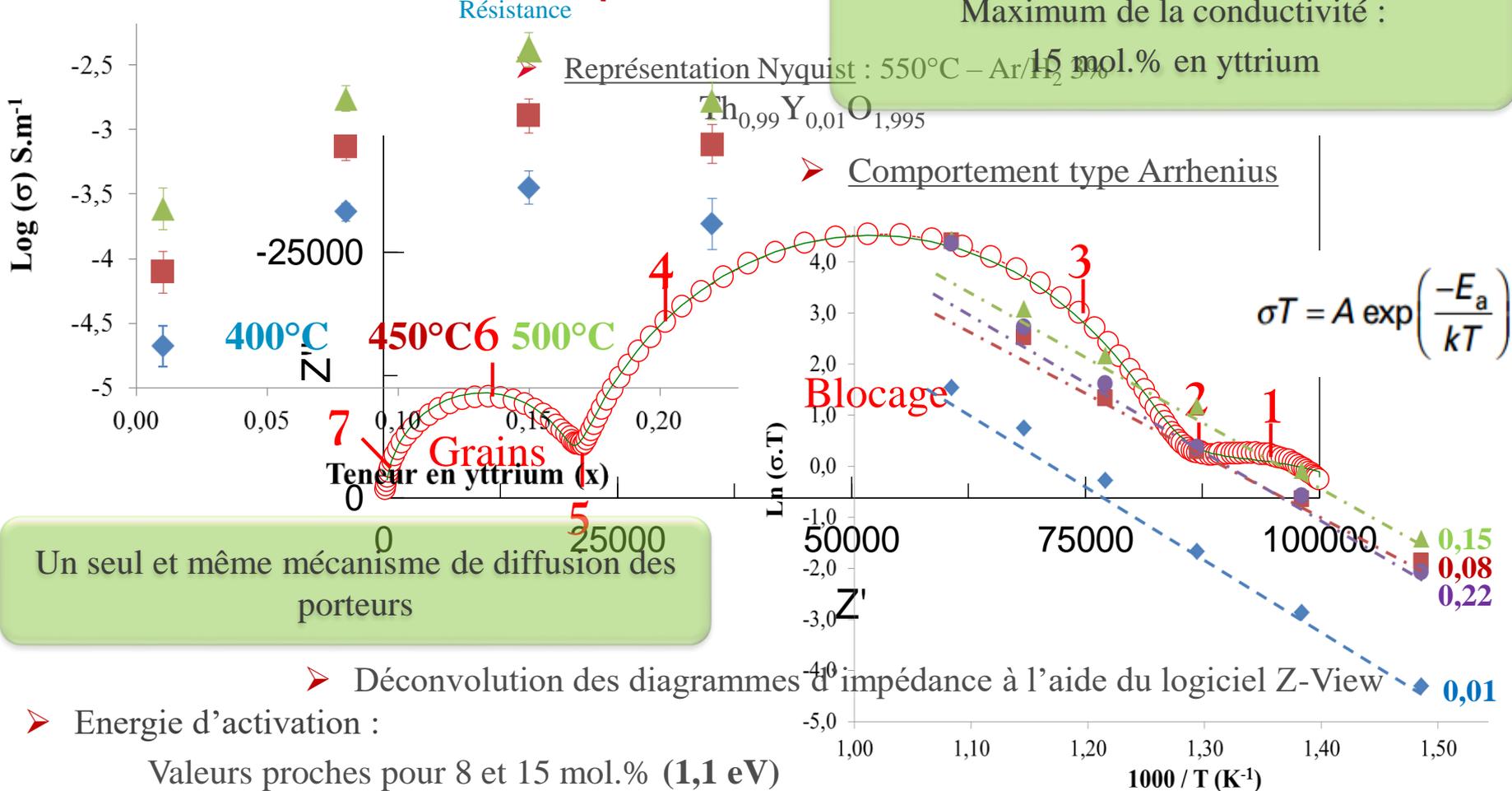
Amplitude : 100 mV

Solartron 1260A



# cea densPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE : GRAINS

➔ Calcul de la conductivité :  $\sigma = \frac{1}{RS} \ell$   
 Facteur géométrique de la pastille



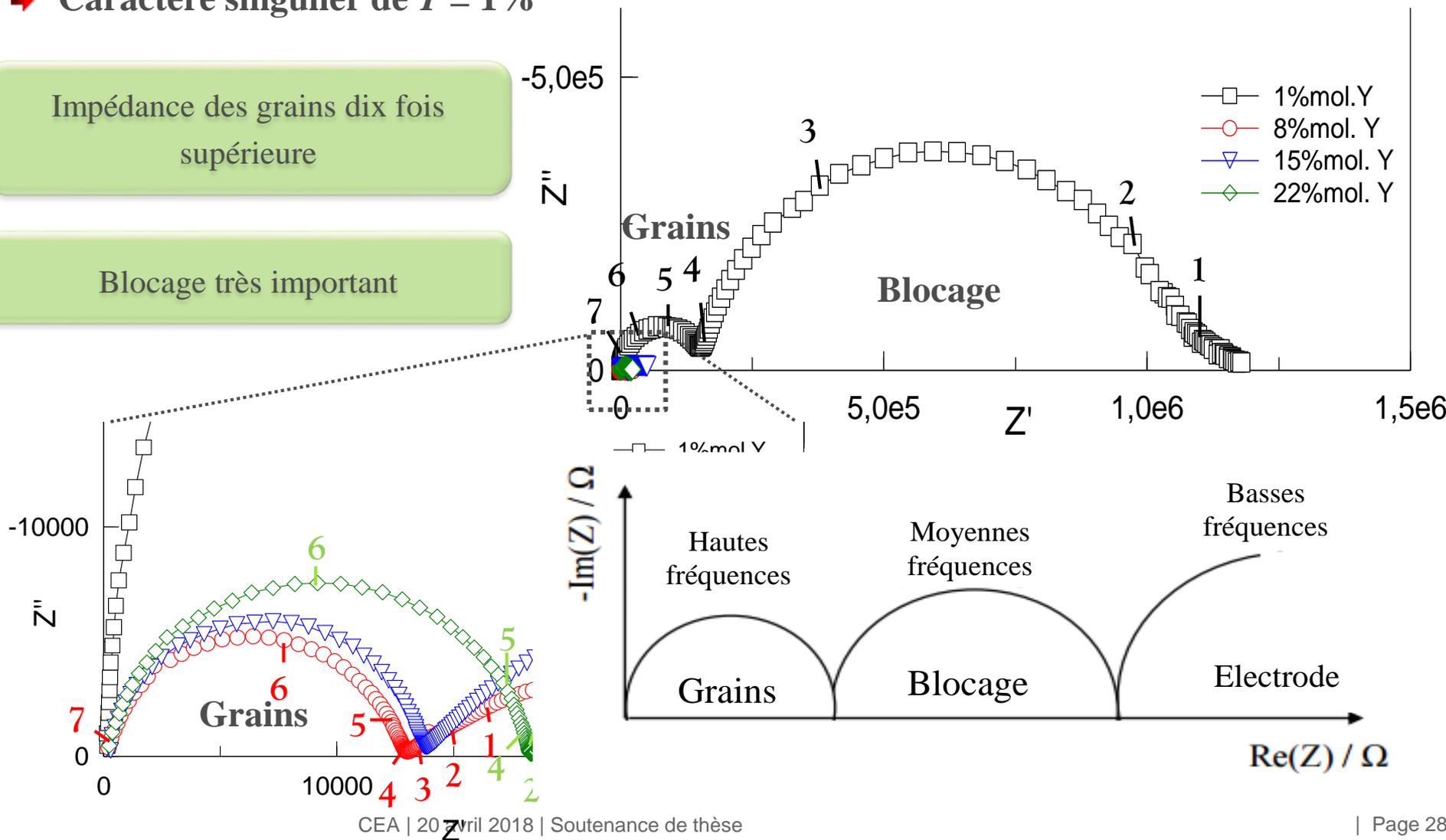
# SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE : RÉSULTATS

## ➔ Caractère singulier de $Y = 1\%$

Impédance des grains dix fois supérieure

Blocage très important

## ➤ Représentation Nyquist : 500°C – Ar/H<sub>2</sub> 3%



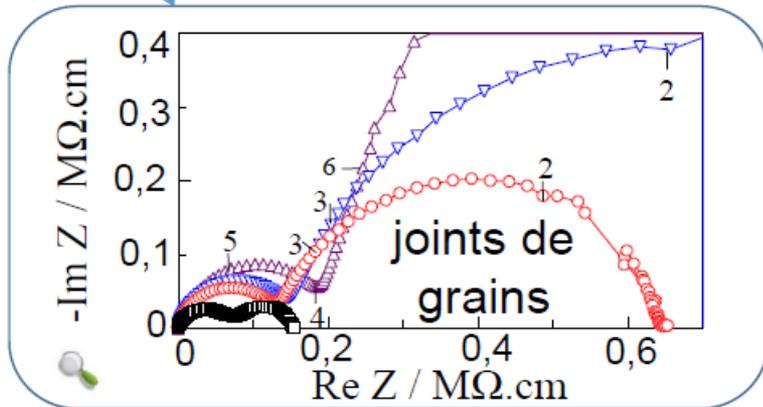
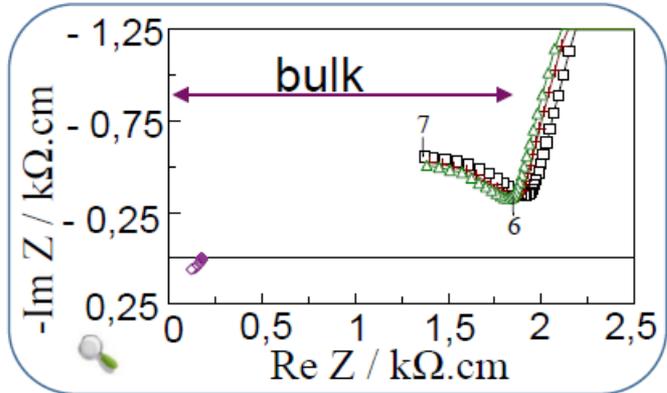
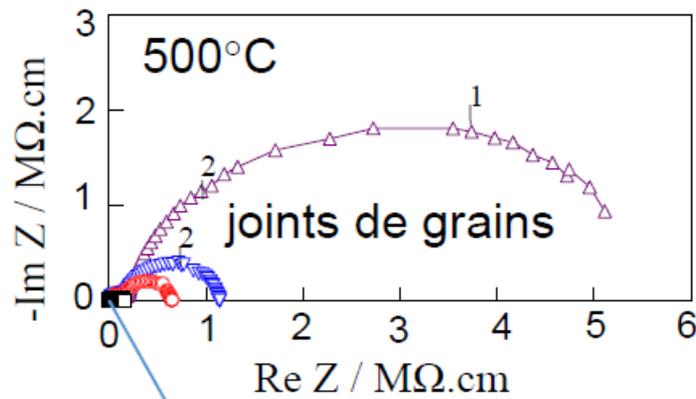
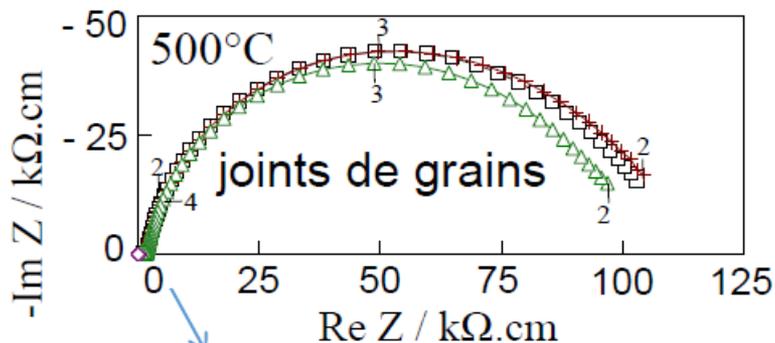
**CeO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
(ionique + électronique type n)

0,5 %

**ThO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
(ionique + électronique type p)

□ 0,2 atm   ○ 10<sup>-4</sup> atm   ◇ 10<sup>-6</sup> atm   ▽ 10<sup>-26</sup> atm

+1 atm   □ 0,2 atm   ▲ 10<sup>-3</sup> atm   ▽ 10<sup>-25</sup> atm



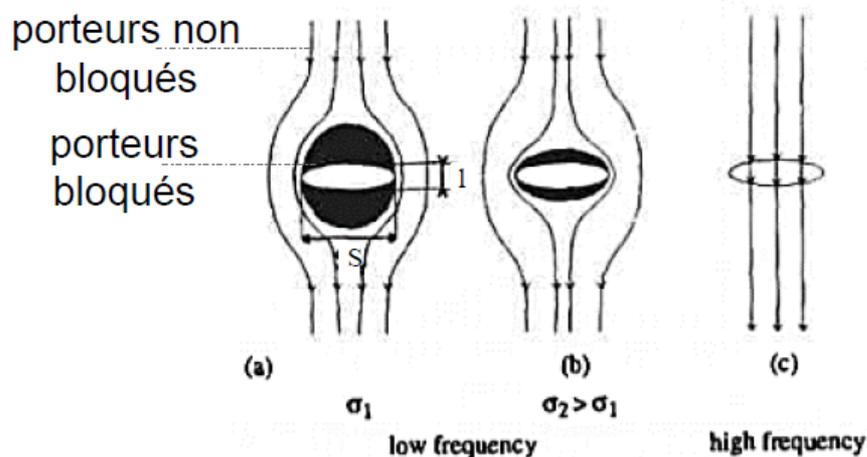
Blocage diminue quand PO<sub>2</sub> diminue

Blocage diminue quand PO<sub>2</sub> augmente



## ■ Idée de base du modèle « parallèle »

- De part et d'autre d'un « bloqueur », les porteurs de charge bloqués dans un certain volume représenté en noir



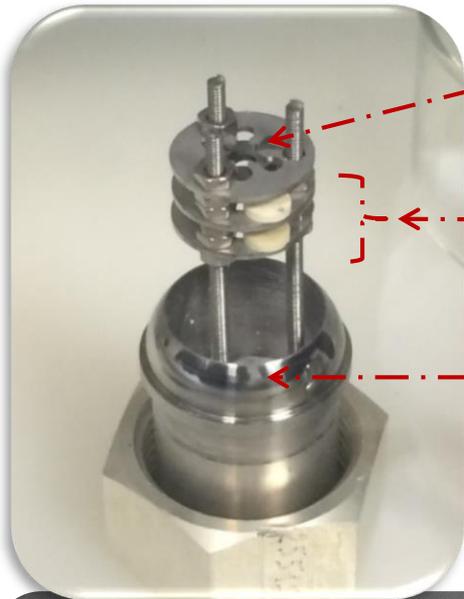
- Amplitude de  $\alpha_R$  dépend taille des « bloqueurs »

- Augmentation  $\sigma$  de la matrice  $\Rightarrow$  diminution volume (en noir)
- $\Rightarrow$  diminution de  $\alpha_R$

- Aux hautes fréquences, disparition du blocage

- Conductivité électronique additionnelle peut entraîner diminution du blocage

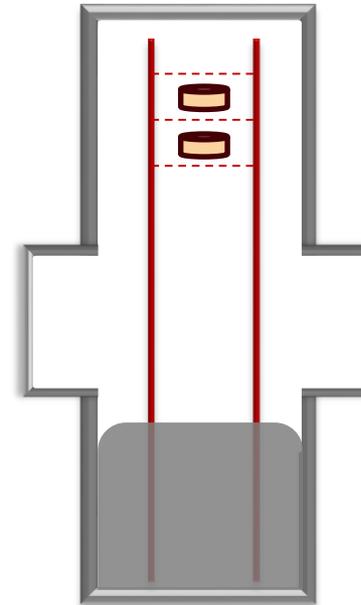
## ESSAIS DE CORROSION EN NA



Entretoises

Montage spécifique  
+ pastilles insérées

7 g de sodium raffiné  
(80 ppm d'oxygène, mesure  
réalisée par l'entreprise  
« Métaux Spéciaux »)



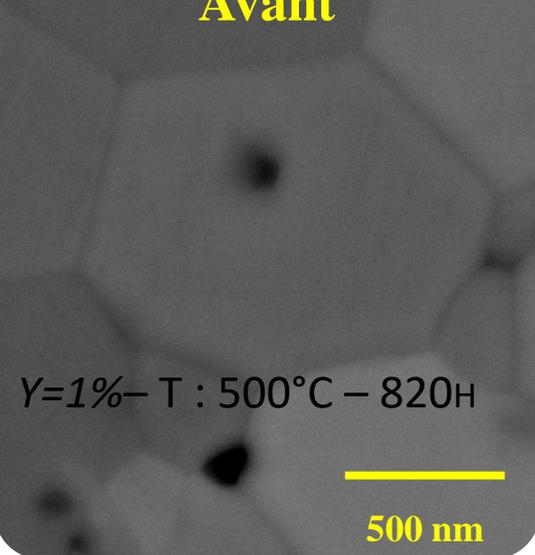
**Test de corrosion statique :**

Température : 500°C

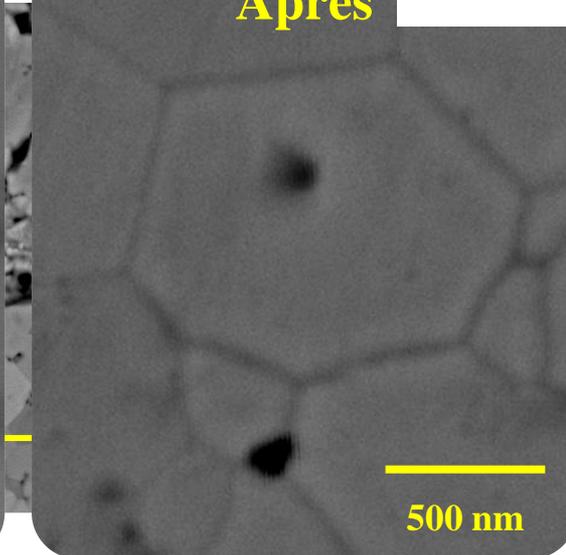
Temps : 100 à 820 heures



**Avant**



**Après**



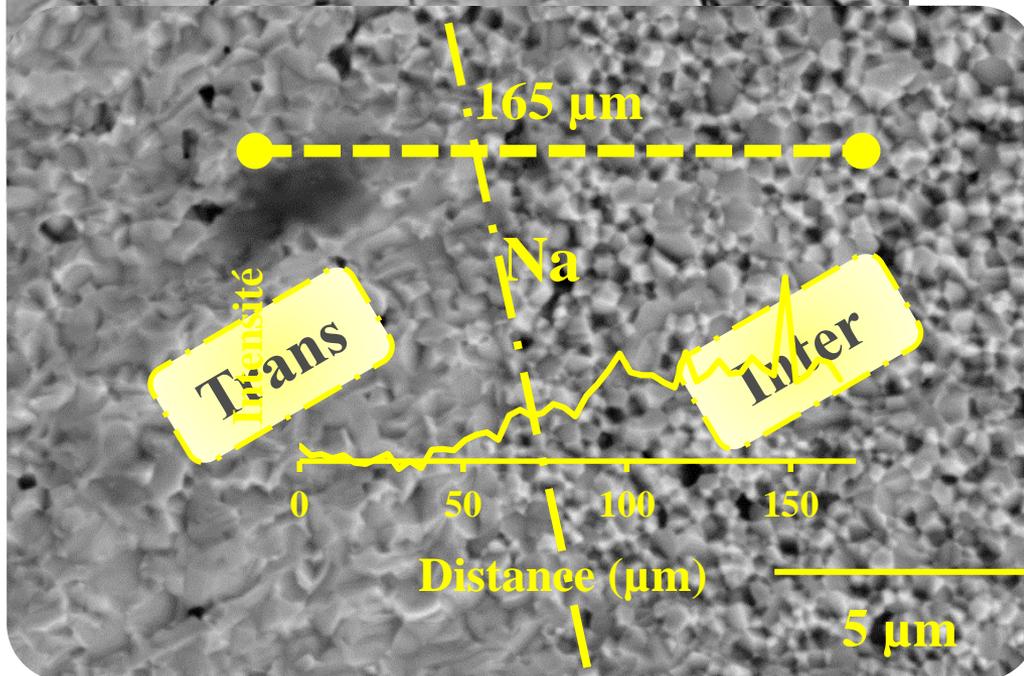
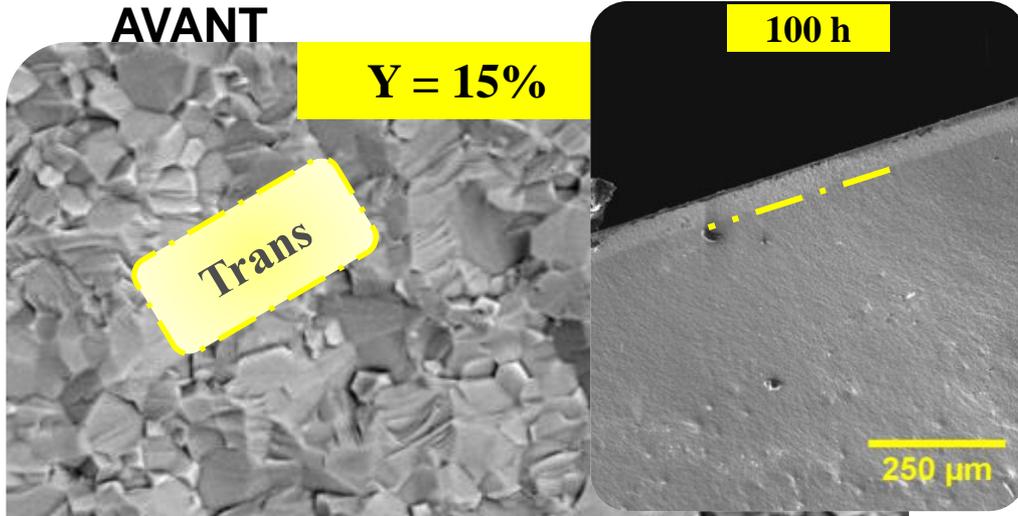
**Absence de corrosion à la surface**

❖ Aucun gravage des joints de grains

Pas de mise en évidence du rôle du sodium à la **surface** des pastilles

FRAC TOGRAPHIES  $Y = 15\%$  – GRAINS :  $0,5 \mu\text{m}$  – DENSITÉ :  $98\%$

AVANT



Nette démarcation visible  
fissuration inter / trans  
granulaire après Na

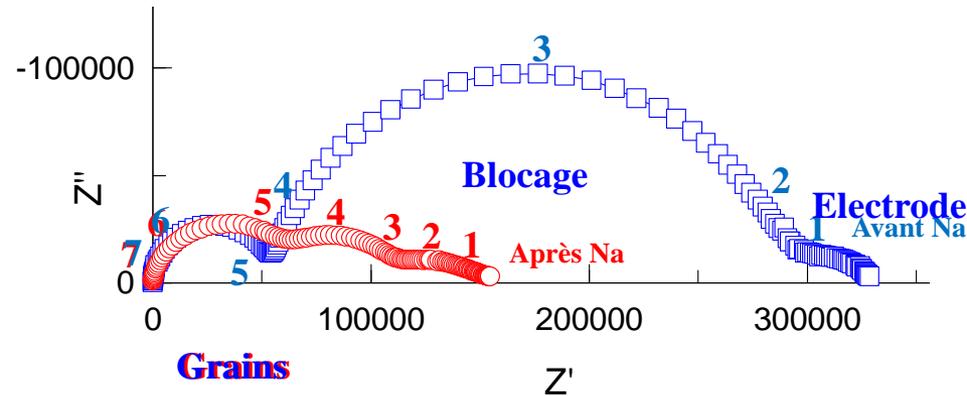
Caractéristique d'un  
phénomène de pénétration aux  
joints de grains du matériau  
par le sodium

Évaluation de la cinétique de  
progression entre 100 et 200h :  
 $0,5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$

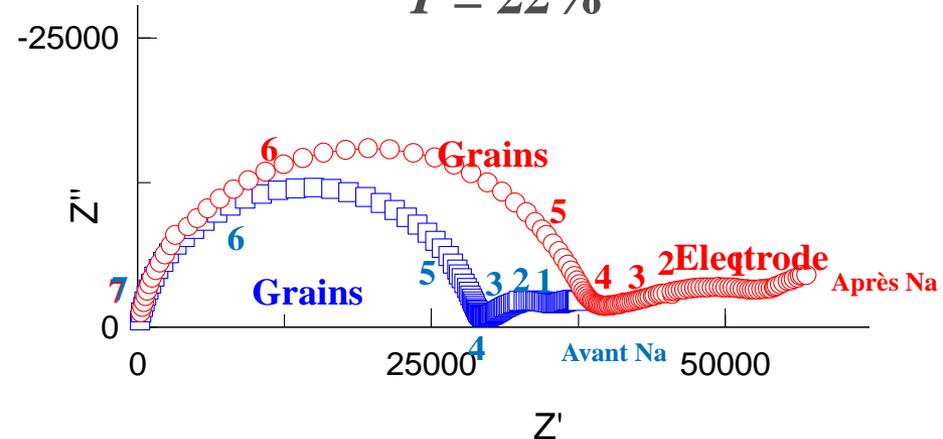
Au-delà de 300 h :  
Accélération de la cinétique de  
corrosion

# SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE : APRÈS NA

Y = 1%



Y = 22%



- **Grains** : Contribution quasi-identique
- **Joints de grains** : Diminution de la contribution de blocage et de son énergie d'activation

- **Grains** : Très faible différence
- **Joints de grains** : Aucun signal après pénétration du sodium

**Analogie avec les observations Th/Ce à P(O<sub>2</sub>) ≠ : diminution blocage par augmentation conduction**

- **Hypothèse** : Pénétration du sodium aux joints de grains : augmentation localisée de la conduction
- **Hypothèse** : Formation localisée de défauts électroniques avec contribution de O<sub>Na</sub>



**Spectroscopie d'impédance** : Méthode de caractérisation très intéressante pour le suivi de la corrosion

**Perspectives** : Cinétiques de corrosion en fonction de O<sub>Na</sub> et teneur en impuretés

Utilisation de l'électrochimie dans le cadre de la corrosion des réacteurs RNR-Na sur une large gamme :

- ✓ Des applications pratico-pratiques : la dissolution de couches minces pour analyse fine
  - Données pour validation d'un code de corrosion/dépôt
- ✓ Des applications directes
  - Pour le diagnostic de la corrosion d'installation
  - Mais requiert une mise au point sensible
- ✓ Pour des applications plus « académiques »
  - Caractérisations électriques de céramiques
  - Caractérisation de la microstructure
  - Compréhension des phénomènes de blocage
  - Caractérisation de la pénétration par un métal liquide

Thank you very much for your attention

---

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Cadarache | 13108 St Paul les Durance  
T. +33 (0)4 42 25 26 43 | F. +33 (0)4 42 25 72 87

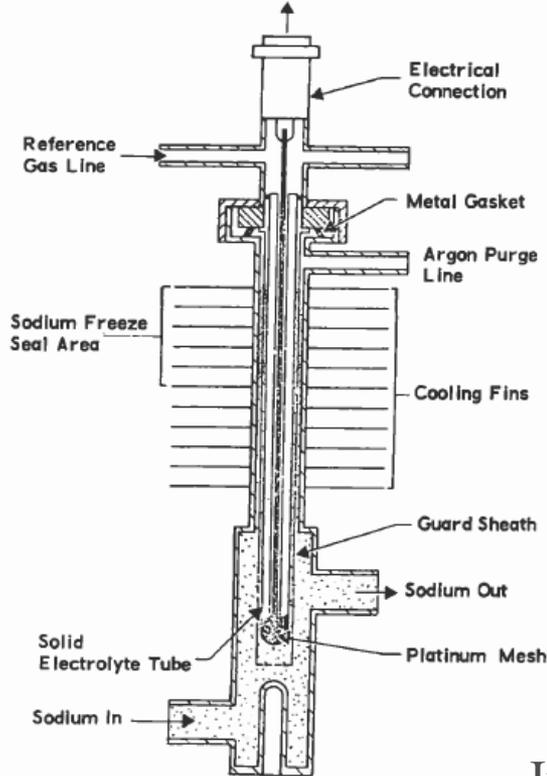
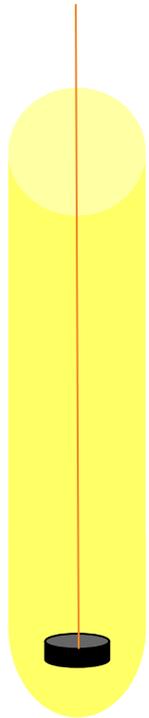
DEN  
DTN  
SMTA

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

# DIFFERENT CONCEPTS

► **REX** : sondes développées en 1970-80 et testées en réacteurs (EBR-II, PFR...) : fragiles

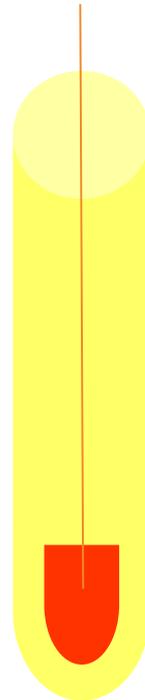
Long tubes (≈ 16 cm)



Ref Pt/air

**Westinghouse**

Different electrolytes :  
ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ...

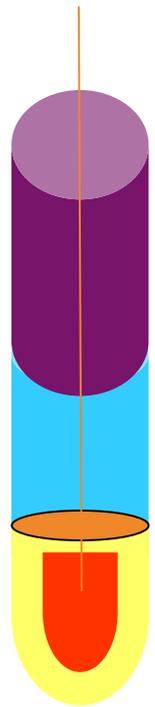
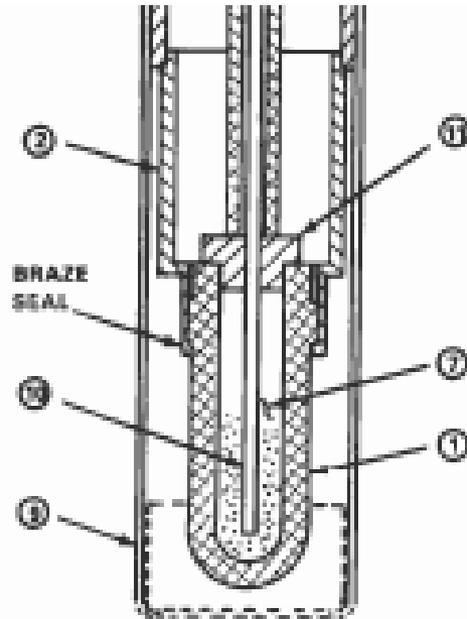


Ref liq/sol

In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – **Harwell**  
Cu/Cu<sub>2</sub>O – **UNC**  
(1975 – 1985)

Différent references :  
oxide/metal or gaz

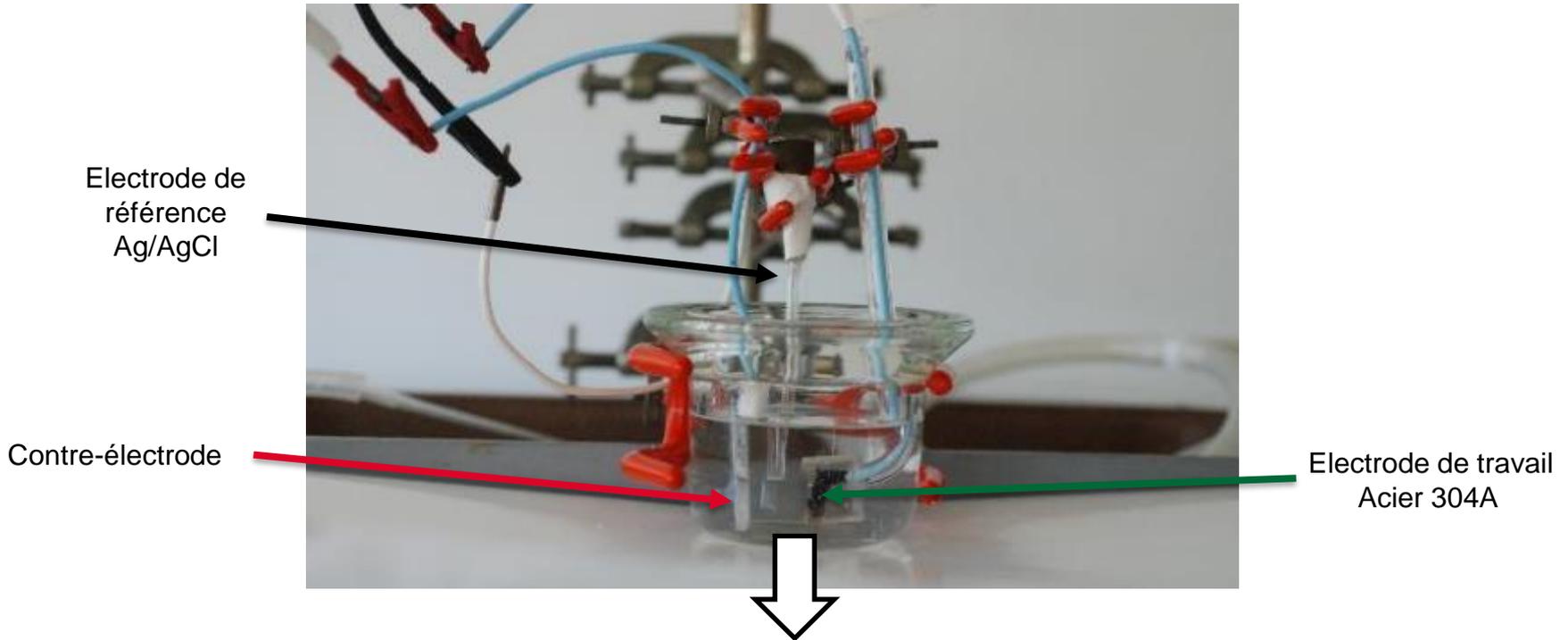
Thimbles (≈4 cm)



Ref liq/sol

**GE (1974), Harwell (1983),  
IGCAR (2004)**

tightness :  
Solidified Na or brazing



Electrode de  
référence  
Ag/AgCl

Contre-électrode

Electrode de travail  
Acier 304A

Acide phosphorique (AP) : Acide sulfurique (AS): Eau (E)

## Choix du matériau :

Acier	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%P	%S	%N	%Cu	%V	Fe
Acier 304A	0,058	18,1	8	0,34	0,47	1,3	0,029	0,001	0,039	0,33	0,098	Reste
Acier 316L	0,022	16,94	11,74	2,11	0,41	1,52	0,038	0,003	0,06	-	-	Reste