HAL
open science

Radiolyse et corrosion dans les réacteurs nucléaires

D. Feron

To cite this version:

D. Feron. Radiolyse et corrosion dans les réacteurs nucléaires. ANF 2015 / Formation: "Processus chimiques élémentaires induits par les rayonnements ionisants générant la corrosion, l'altération, le vieillissement et le stress oxydant", Sep 2015, Fréjus, France. cea-02509672

HAL Id: cea-02509672

https://cea.hal.science/cea-02509672

Submitted on 17 Mar 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.

RADIOLYSE & CORROSION

DANS LES RÉACTEURS

ANF 2015 / Formation « Processus chimiques élémentaires induits par les rayonnements ionisants générant la corrosion, l'altération, le vieillissement et le stress oxydant »

Fréjus, 16-19 Septembre 2015 – Villa Clythia –CAES du CNRS 2754, rue Henri-Giraud, 83600 Fréjus

Damien Féron
Service de la corrosion et du comportement des matériaux dans leur environnement
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Saclay, France

Sommaire

Introduction / rappels
- Corrosion
- Electrochimie & radiolyse

Réacteurs à eau bouillante
- Corrosion sous contrainte
- Modélisation

Réacteurs à eau pressurisée
- Corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation
- Corrosion généralisée
- Problématique hydrogène

EFFETS DE L'IRRADIATION

Au sein le matériau

- Création de défauts dans le matériau
- Dégradation des propriétés mécaniques

Dans le milieu : radiolyse de l'eau

- Espèces oxydantes : $OH^{\cdot}$, $O_2^{\cdot -}$, H_2O_2, O_2, …
- Espèces réductrices : $H^{\cdot}$, e^-_{aqu}, H_2, …
- Stables ou à durée de vie très limitée

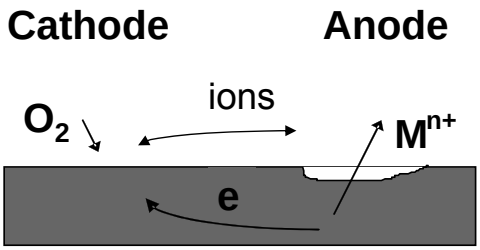
A l'interface milieu/matériau

- ✓ Création de défauts dans la couche passive (oxide)
- ✓ Radiolyse dans la couche de diffusion

CORROSION – RAPPELS

Corrosion aqueuse : corrosion électrochimique

"corrosion mettant en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique"



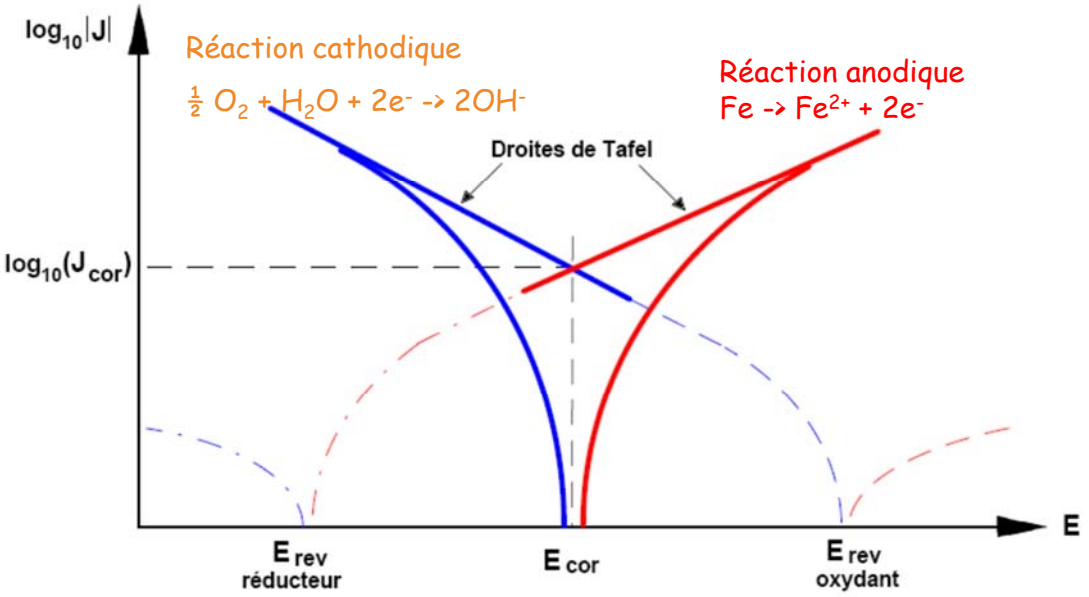
Réactions cathodiques en milieu aqueux:

$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4\ OH^-$

$2\ H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (sans O_2 - lente)

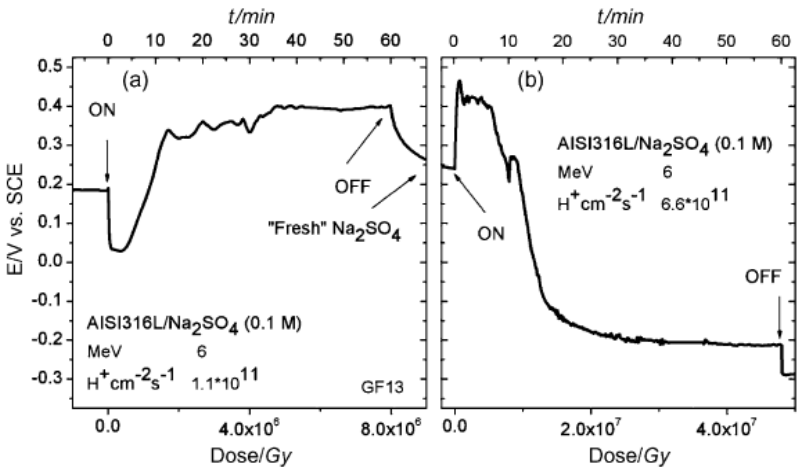
CORROSION – RAPPELS

Représentation schématique et électrochimique d'un système de corrosion



CORROSION & IRRADIATION

Influence de l'irradiation sur le potentiel de corrosion libre



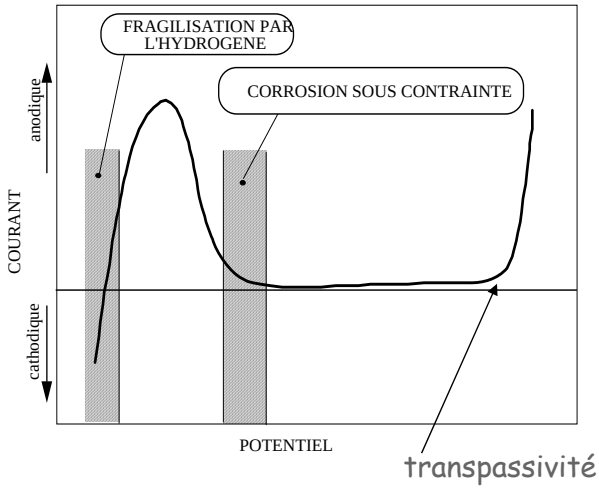
E. Leoni et al. / Electrochimica Acta 53 (2007) 495–510

Evolution du potentiel de corrosion libre d'un acier inoxydable type 316L en fonction de la dose intégrée (temps) et du débit de dose (irradiation aux protons)

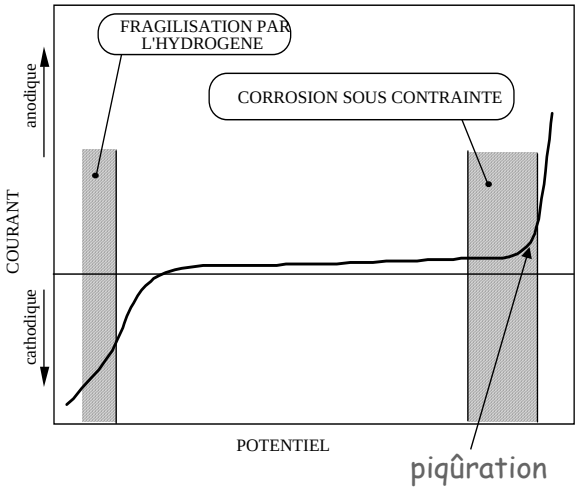
Evolution liée aux évolutions de concentration des espèces réductrices et oxydantes

INFLUENCE DU POTENTIEL DE CORROSION SUR LES PHÉNOMÈNES DE CORROSION LOCALISÉE

Courbes intensité/potentiel d'alliages passivables



Systèmes à faible aptitude à la passivation : fissuration à la transition activité/passivité



Systèmes à forte aptitude à la passivation : potentiel critique de fissuration

EFFETS DE LA RADIOLYSE DANS LE CADRE DES RÉACTEURS À EAU

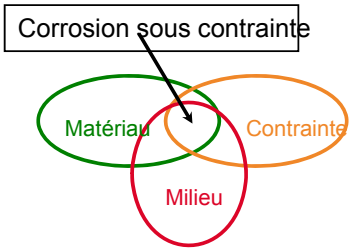
La radiolyse influence directement les potentiels de corrosion libre des matériaux passivables utilisés :

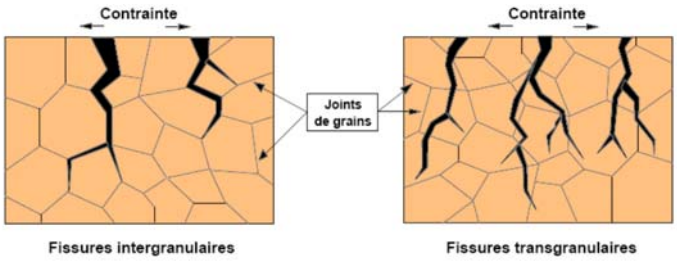
Corrosion généralisée

- Transferts de produits de corrosion & activation des circuits,
- Intégrité & durée de vie des gaines

Corrosion sous contrainte

- Intégrité & durée de vie des structures



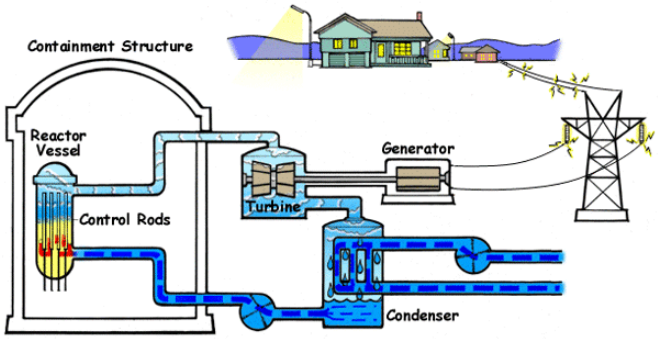


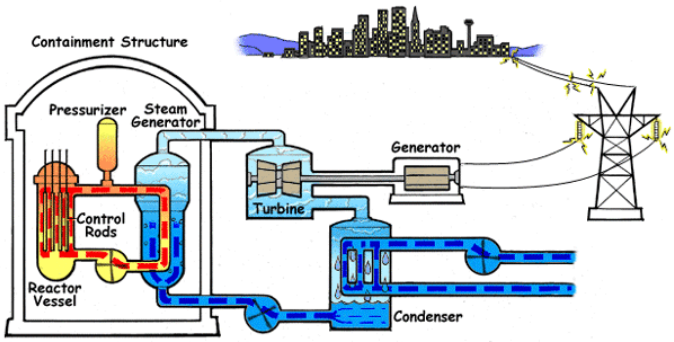
Sommaire

Introduction / rappels

Réacteurs à eau bouillante

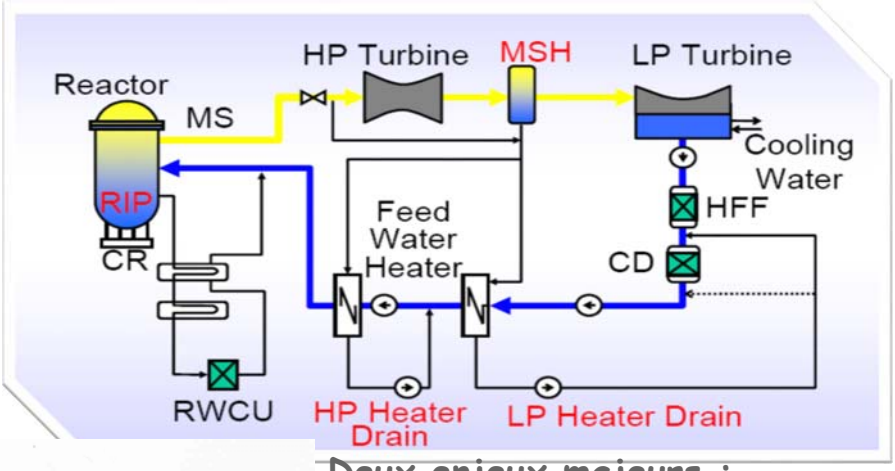
- Corrosion sous contrainte
- Modélisation
- Zirconium

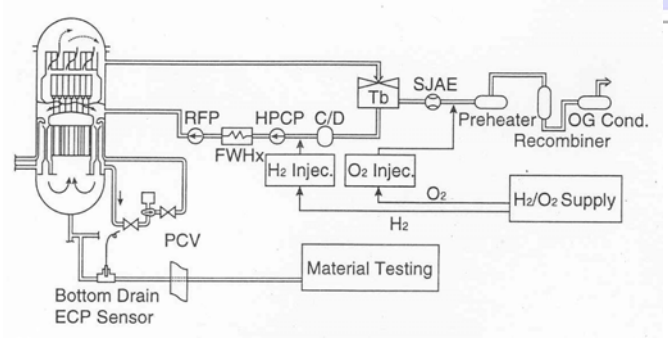




LES RÉACTEURS À EAU BOUILLANTE

Milieu diphasique, eau liquide & vapeur avec H_2 et/ou O_2





Deux enjeux majeurs :

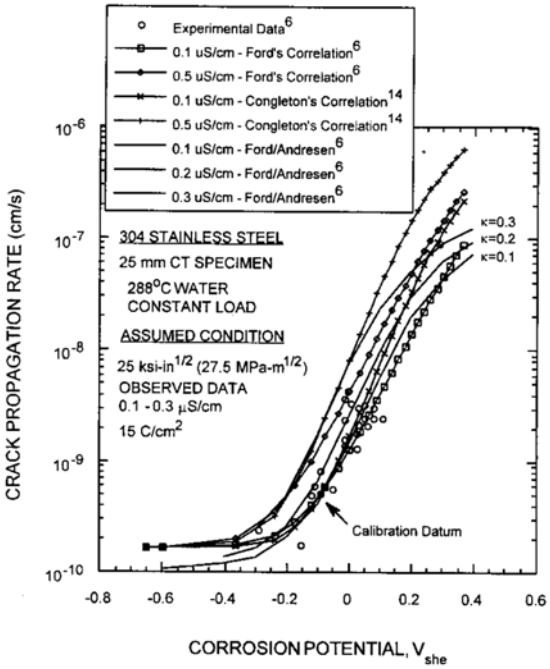
- Érosion-corrosion côté « turbine » (teneur en oxygène recommandée dans le condenseur : 15 à 20 ppb)
- Corrosion Sous Contrainte côté « cœur » (injection d'hydrogène)

CORROSION SOUS CONTRAINTE & POTENTIEL DE CORROSION (D'APRÈS D.D. MACDONALD)

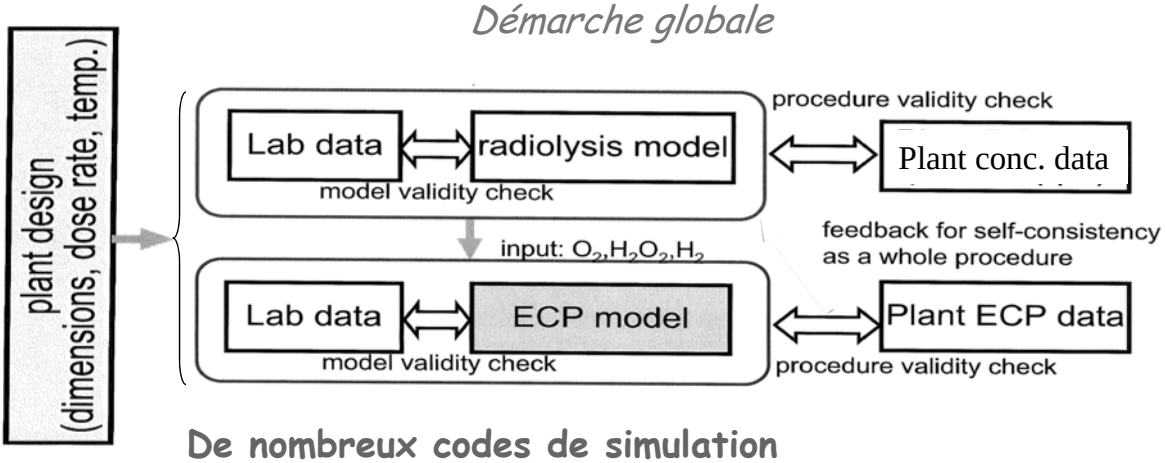
Vitesse de propagation des fissures en fonction du potentiel, pour l'acier inoxydable 304 en milieu primaire « REB »

⇒ *Pas ou peu de propagation pour des potentiels de corrosion inférieurs à -0,23 V/ENH*

-idem pour l'amorçage-



Modélisation radiolyse & potentiel de corrosion
dans les réacteurs à eau bouillante
Démarche globale

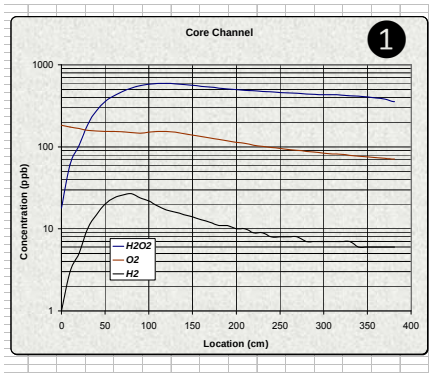


De nombreux codes de simulation

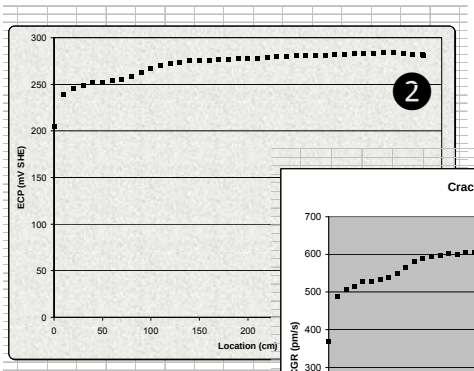
- *EPRI/GE (USA)*
- *STUDSVICK (Suède)*
- *TOSHIBA/ITACHI (Japon)*
- *Université de Tokyo (Japon)*
- *MacDonald & Urquidi (USA)*

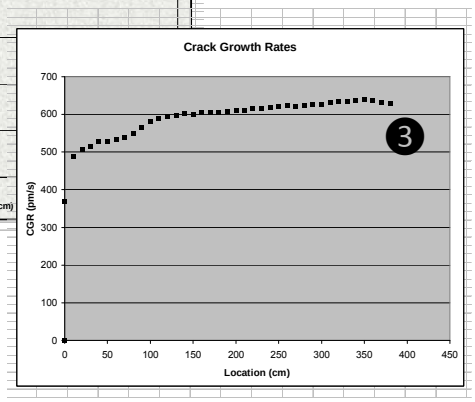
MODÉLISATION DE LA RADIOLYSE & DE LA CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS LES RÉACTEURS BOUILLANTS

EXEMPLE DE CALCULS (D'APRÈS D.D. MACDONALD)



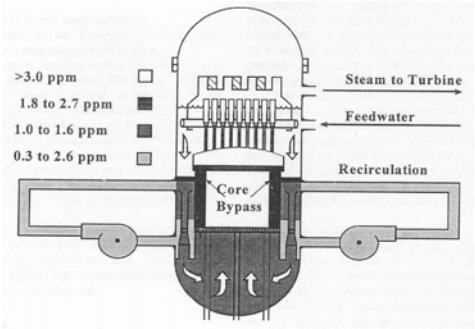
Évolution des produits de la radiolyse en fonction de la position dans le cœur

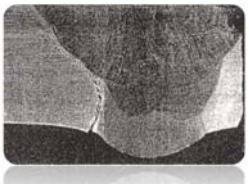




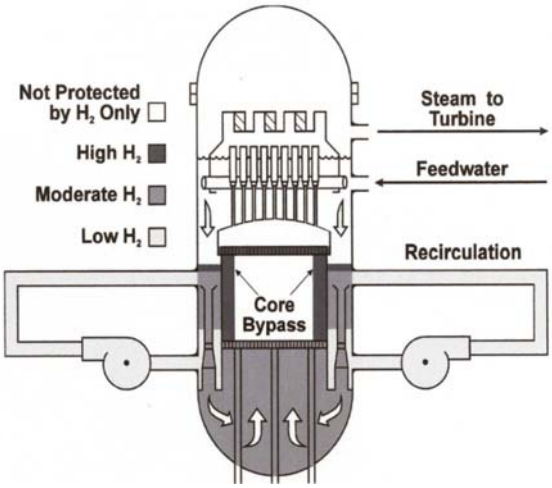
E_{cor} et vitesse de propagation pour ces différentes positions

Teneurs minimales en hydrogène nécessaires pour obtenir un potentiel inférieur à –0,23 V/ENH



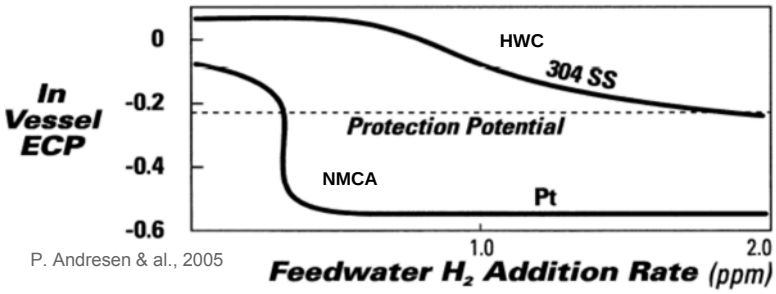


Fissuration dans une ZAT (zone affectée thermiquement) d'une soudure de la boucle de recirculation

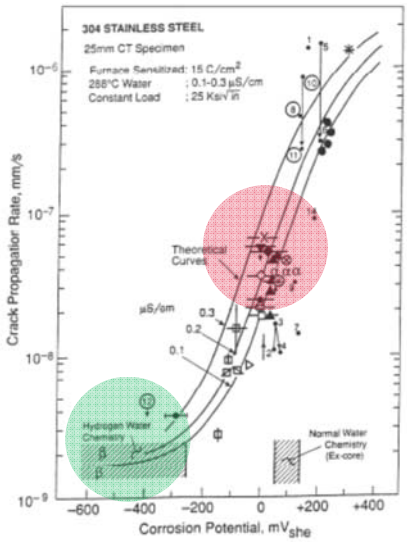


Dans ces calculs de potentiels de corrosion, importance de la réactivité des surfaces vis-à-vis de l'hydrogène

- NWC = normal water chemistry
- HWC = hydrogen water chemistry
- NMCA = Noble metal chemical addition (NobleChem® or NC)



P. Andresen & al., 2005



La NMCA permet de limiter la teneur en hydrogène et d'atteindre des potentiels de corrosion inférieurs au potentiel de protection dans le cœur des REB

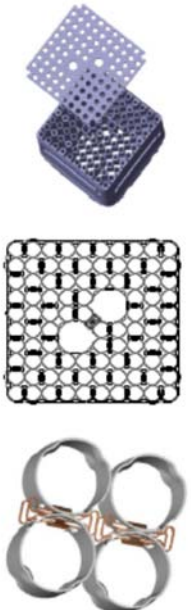
« SHADOW CORROSION » DU ZIRCONIUM

« Shadow corrosion »: spécifique aux REB

BWR 6

Assemblage

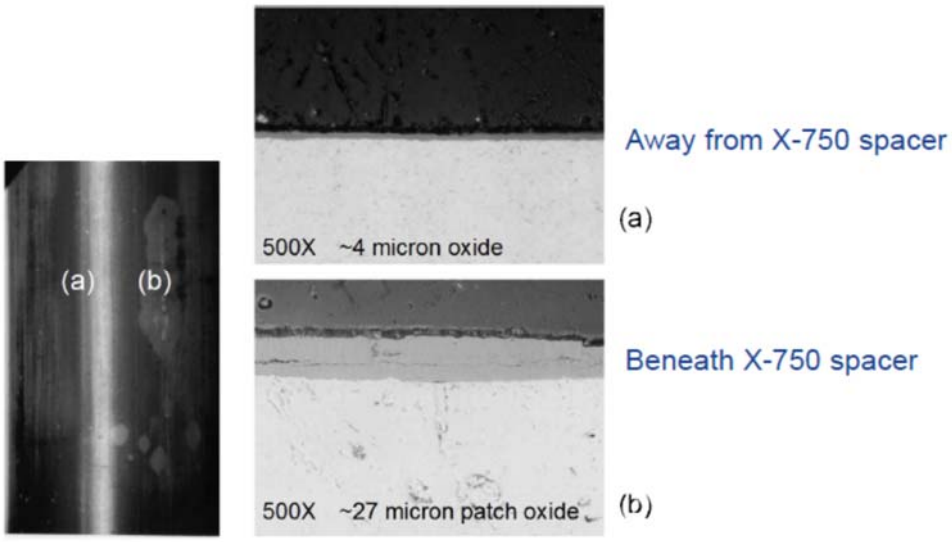
Aiguilles (Zr)



Grilles (Inox ou base Ni)

« SHADOW CORROSION » DU ZIRCONIUM

Corrosion localisée observée uniquement en REB

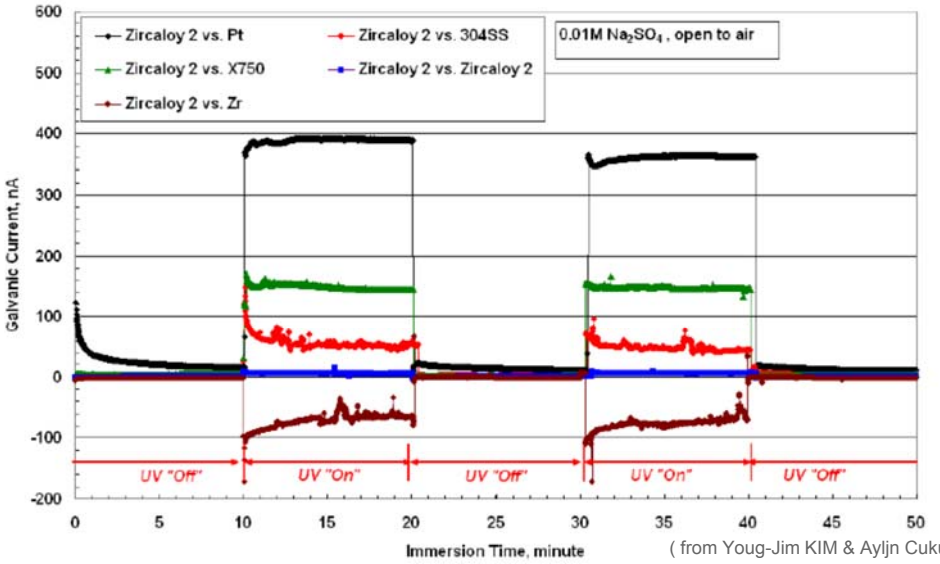


Irradiation nécessaire / présence d'acier ou d'un alliage base nickel en contact ou **à proximité**

(from Youg-Jim KIM & Ayljn Cukuc, 2014)

« SHADOW CORROSION » DU ZIRCONIUM

Essai de corrosion galvanique sous irradiation UV

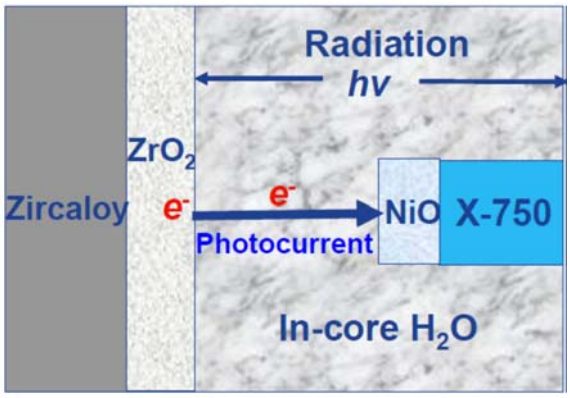


(from Youg-Jim KIM & Ayljn Cukuc, 2014)

- **UV « On »: courant positif signifie une augmentation de la corrosion du Zr 2**
- **UV nécessaire (besoin d'irradiation) / mais pas le contact électrique**

« SHADOW CORROSION » DU ZIRCONIUM

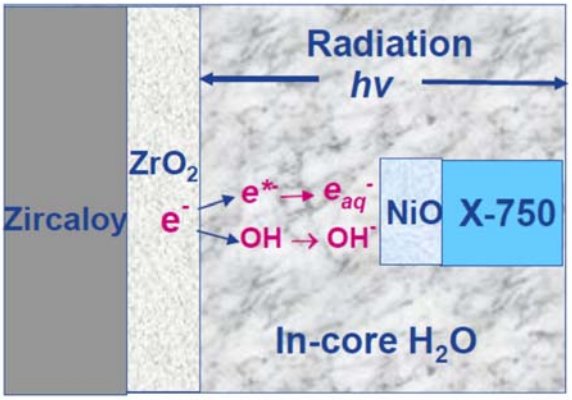
Avec contact électrique



(from Youg-Jim KIM & Ayljn Cukuc, 2014)

- NiO : p-type film /cathodic photocurrent
- Corrosion galvanique du Zr

Sans contact électrique



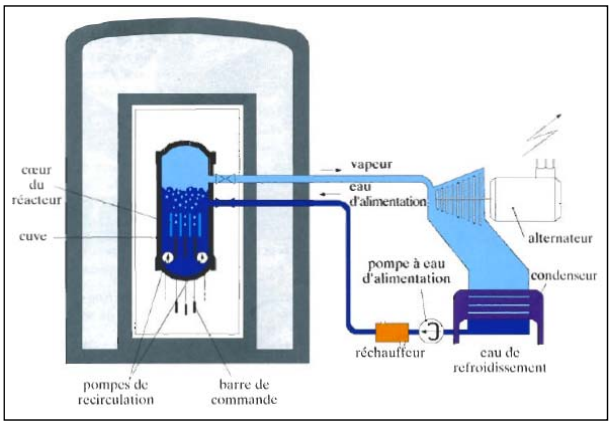
- NiO : p-type film /cathodic photocurrent
- Photoemission des électrons par formation de l'électron aqueux
- **Transfer des électrons via les radicaux en milieu aqueux**

«Corrosion galvanique induite par les radicaux »
Radical Induced Corrosion (RIC)

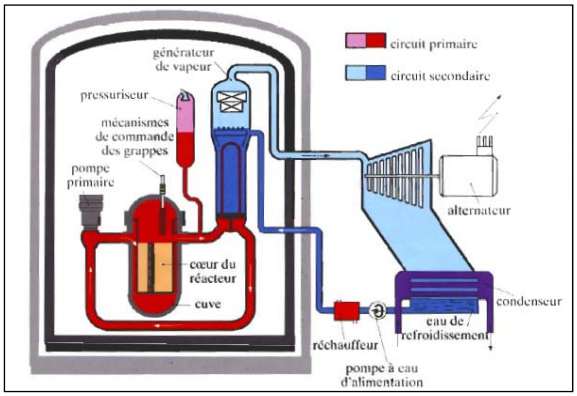
RÉACTEURS À EAU BOUILLANTE

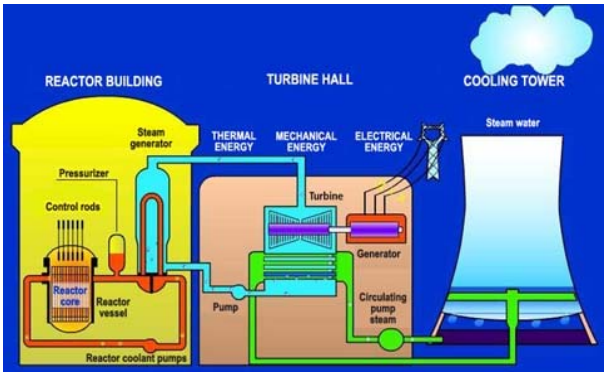
Rappel des enjeux de la radiolyse

- Maitrise de la CSC
  - Ecor < -0.23 mV/ECS
  - Chimie (addition hydrogène & réactifs)
  - Modélisation
- Tenue de la gaine
  - Limiter les oxydants
  - Revêtement n-type (ex. TiO2)



RADIOLYSE DANS LES RÉACTEURS À EAU PRESSURISÉE





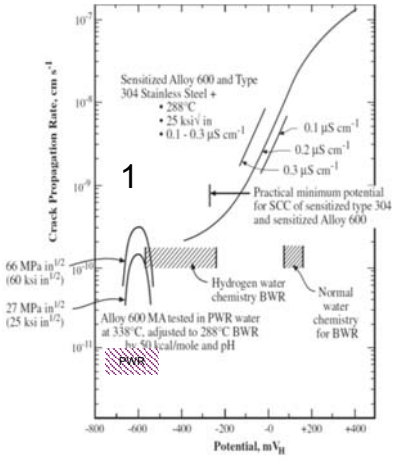
Chimie primaire

- bore et lithium
- Circuit fermé en alliage passivable (acier inoxydable & base nickel)
- Ajout de 25 à 50 mL TPN (20-50) d'hydrogène par kg d'eau pour se maintenir en conditions réductrices

Enjeux

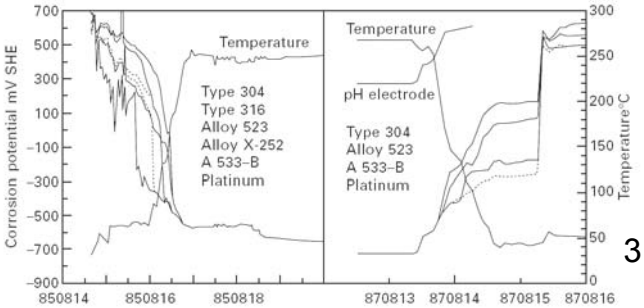
- Corrosion sous contrainte (base nickel) assistée par l'irradiation (IASCC)
- Corrosion généralisée (gaine & transfert d'activité)
- Déséquilibre de flux neutronique (« Axial Offset Anomaly »)

CORROSION SOUS CONTRAINTE ASSISTÉE PAR L'IRRDIATION (IASCC)

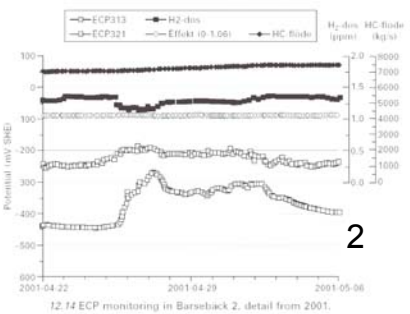


Amorçage et propagation de la CSC augmentent avec le potential

- Hautes temperatures et pressions



12.21 Examples of ECPs measured during start-up and shut-down in a PWR primary system.



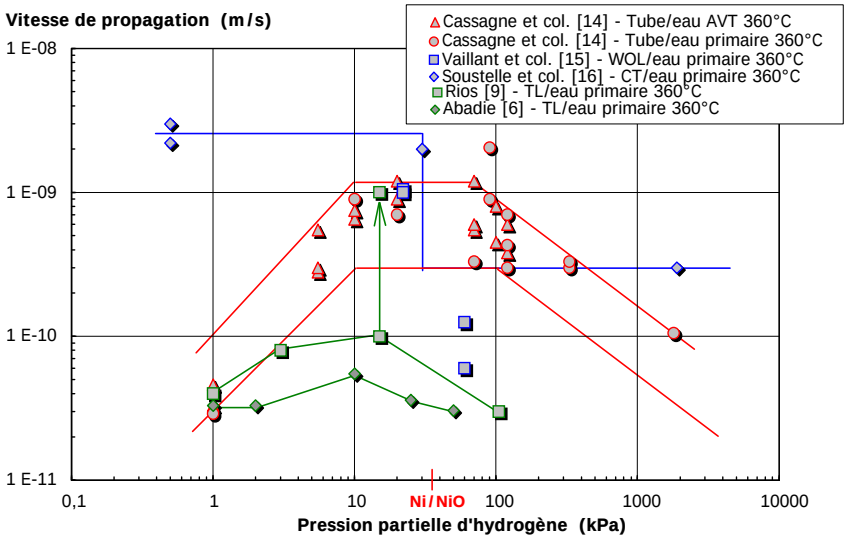
12.14 ECP monitoring in Barseback 2, detail from 2001.

Increase of E_{cor} under irradiation

- reported for BWRs (low hydrogen)
- PWRs (high hydrogen) ?

CORROSION SOUS CONTRAINTE DES ALLIAGES DE NICKEL EN MILIEU PRIMAIRE REP

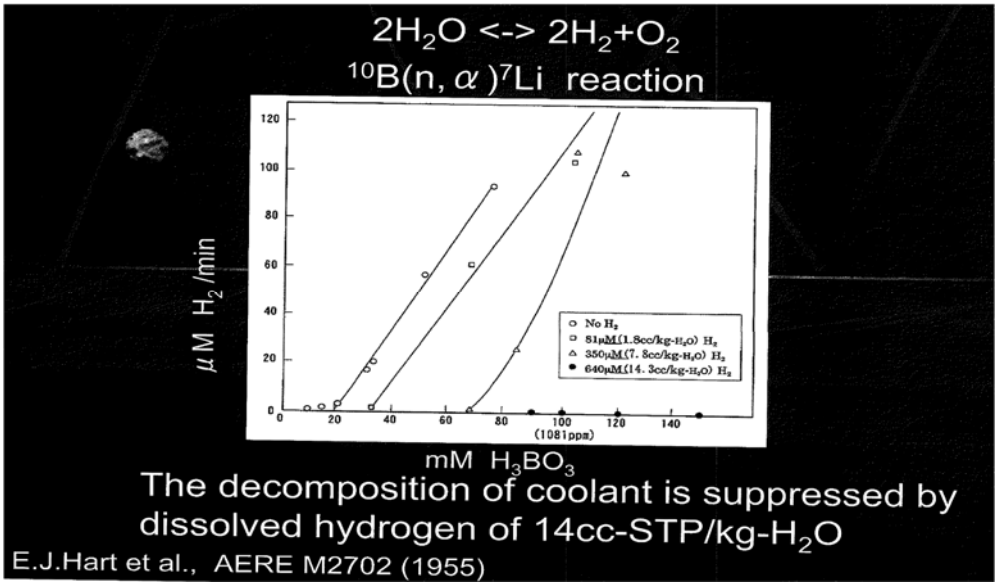
Vitesse de propagation de la CSC de l'Alliage 600 en conditions primaires REP en fonction de la teneur en hydrogène
(d'après O. Raquet)



Vitesse de propagation maximale dans la gamme 20-50 cm^3/kg

HYDROGÈNE NÉCESSAIRE POUR CONTRER LA RADIOLYSE EN MILIEU PRIMAIRE REP

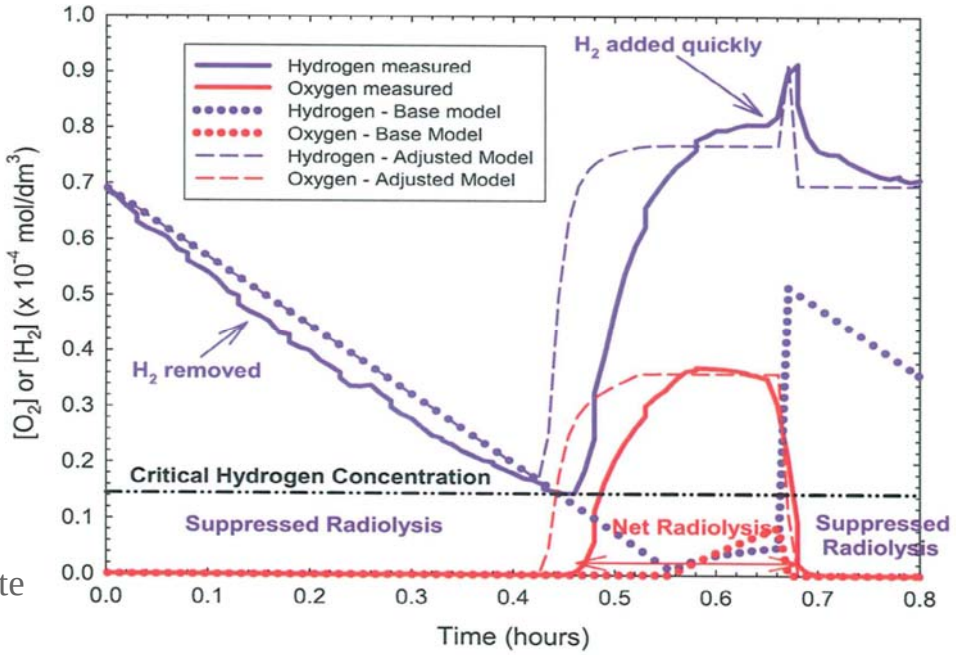
D'anciens résultats ont conduit aux 20-50 cm^3 d'hydrogène /Kg d'eau nécessaires pour contrer la radiolyse



Premières comparaisons calculs & mesures « radiolyse »

Nécessité de « caller » le modèle en diminuant de 85% la constante de la réaction

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

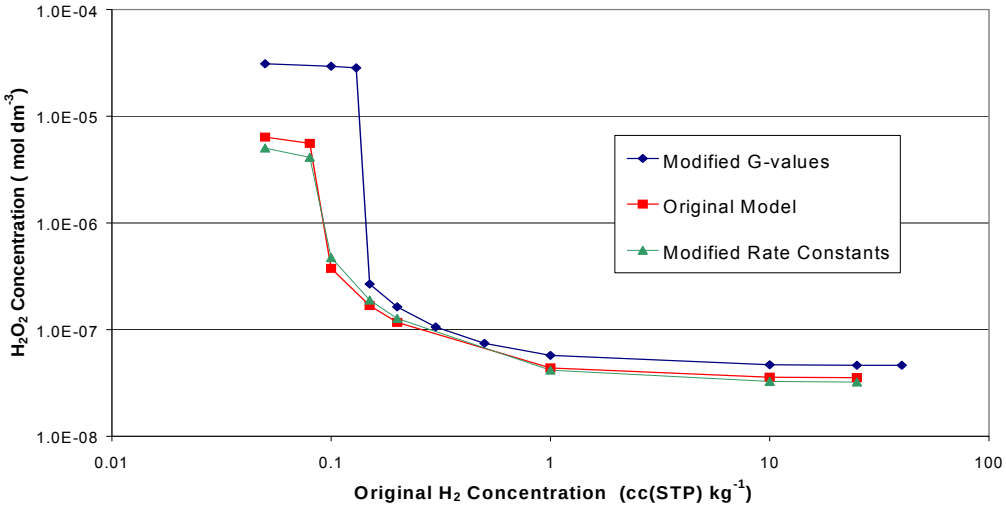


Boucle en réacteur – eau liquide / conditions d'irradiation « type REB » (eau pure, sans conditionnement) – 260/310°C

>>> De l'ordre du cc d'H_2 par Kg est suffisant

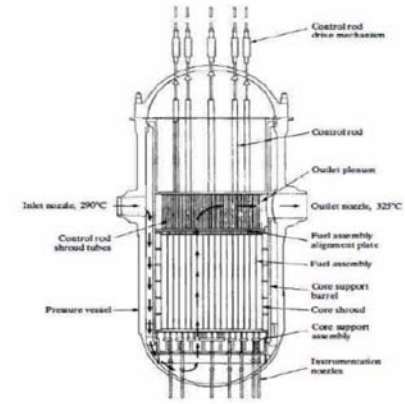
HYDROGÈNE NÉCESSAIRE POUR CONTRER LA RADIOLYSE EN MILIEU PRIMAIRE REP

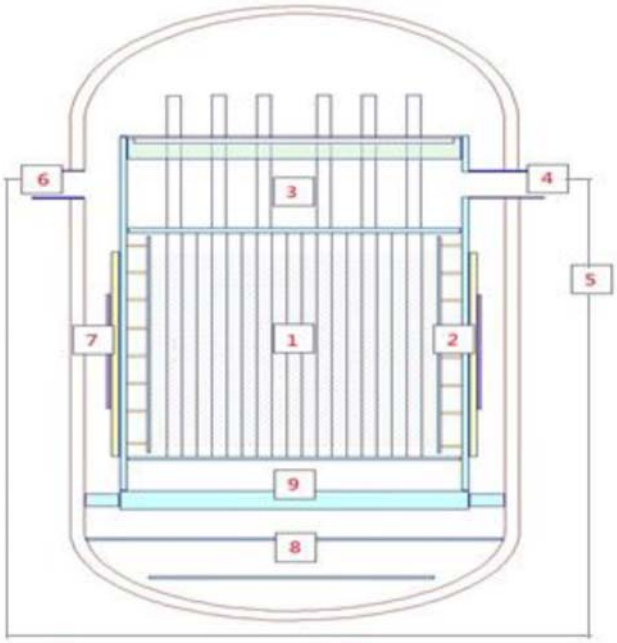
De l'ordre de 1 cm³/kg est largement suffisant pour limiter l'eau oxygénée produite par radiolyse … (d'après J. Henshaw &Co, 2005)



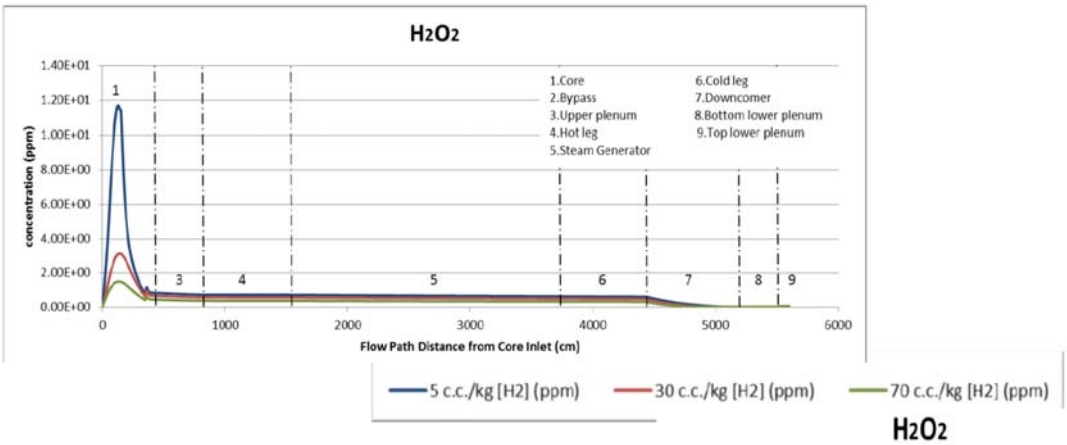
T = 344 °C, typical PWR dose rate, 1200ppm B

- **Modeled Regions in the PWR.**

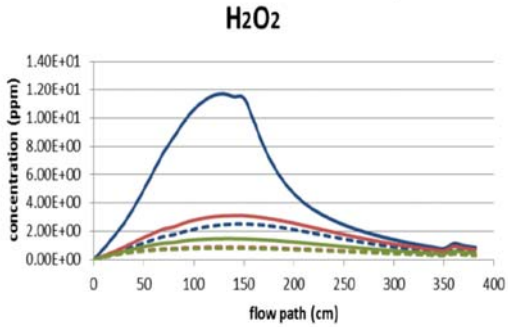




1.Core
2.Bypass
3.Upper plenum
4.Hot leg
5.Steam Generator
6.Cold leg
7.Downcomer
8.Bottom lower plenum
9.Top lower plenum

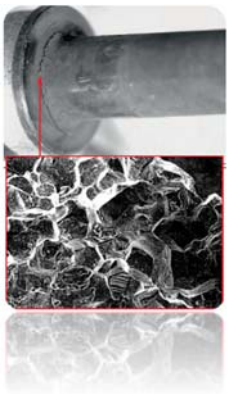


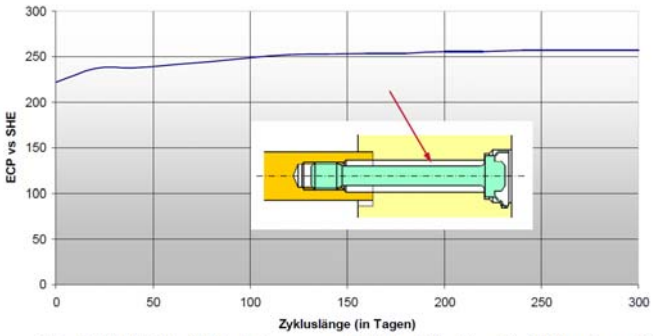
- Teneur en oxydants importante dans le cœur (et le bypass)
- Donc potentiels de corrosion plus élevés qu'attendus
- Même avec 70 cc/Kg, présence d'oxydants dues à la radiolyse …



I-Husuan Lo & al., 2014

Augmentation du potential de corrosion sous irradiation, même en presence de quantités nominales d'hydrogène en conditions primaires REP

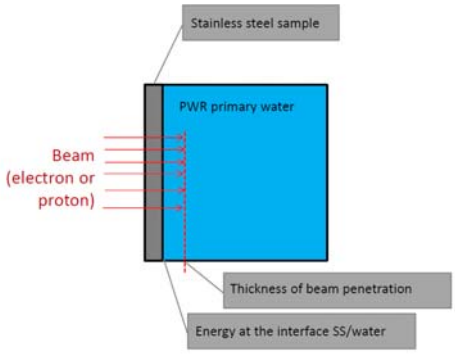




The REDOX-Potential is in the range of 220 to 260 mV_{SHE} ("oxidizing" conditions) and increases along one fuel cycle.

Renate Kilian and al., Results from systematic compilation of barrel bolt findings in S/KWU type PWRs in the context of computational analysis, Fontevraud 8, 15-18 September 2014

Importance de regarder l'évolution du potential de corrosion sous irradiation & en conditions "nominales"



- Irradiation aux protons: radiolyse, défauts dans l'alliage & l'oxyde
- Irradiation aux électrons : radiolyse
- Electrode de reference en platine & mesure de l'hydrogène

- Conditions of e- beam
  - Energy 0.6 MeV at 316L/PWR water
  - Penetration 500 µm
  - Flux: varying or fixed
  - Duration: hours - days

- Conditions of H+ beam
  - Energy 6 MeV at 316L / PWR water
  - Penetration 480µm
  - Flux: varying or fixed; mostly 30 nA
  - Duration: 20 – 60 min

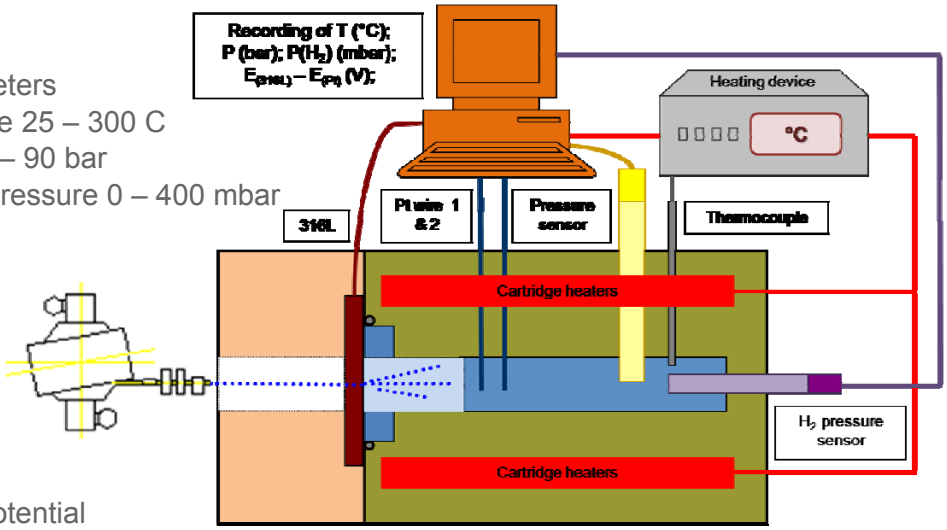
Thèse de Mi Wang, 2013

HIGH TEMPERATURE HIGH PRESSURE CELL

HTHP cell

- Designed to record the potential of a 316L / PWR water interface under irradiation at high temperature (HT) and high pressure (HP) and to monitor the hydrogen concentration

- Monitoring: parameters
  - Temperature 25 – 300 C
  - Pressure 0 – 90 bar
  - Hydrogen pressure 0 – 400 mbar



- Measuring: Free potential
  - Platinum wire electrodes
  - E316L – Ept accuracy ± 1 mV

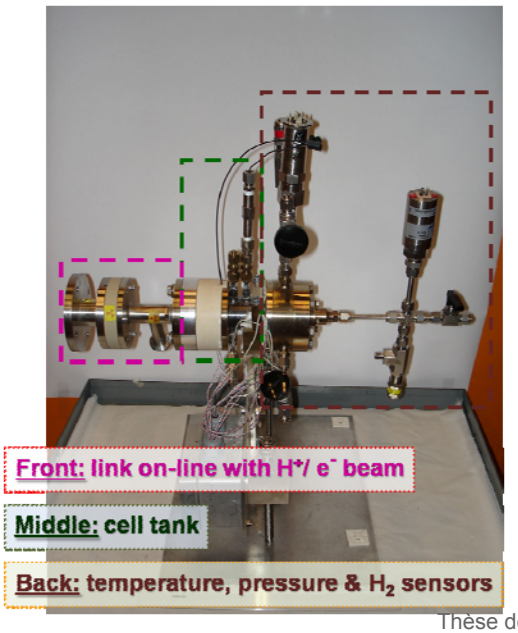
Thèse de Mi Wang, 2013

HIGH TEMPERATURE HIGH PRESSURE CELL

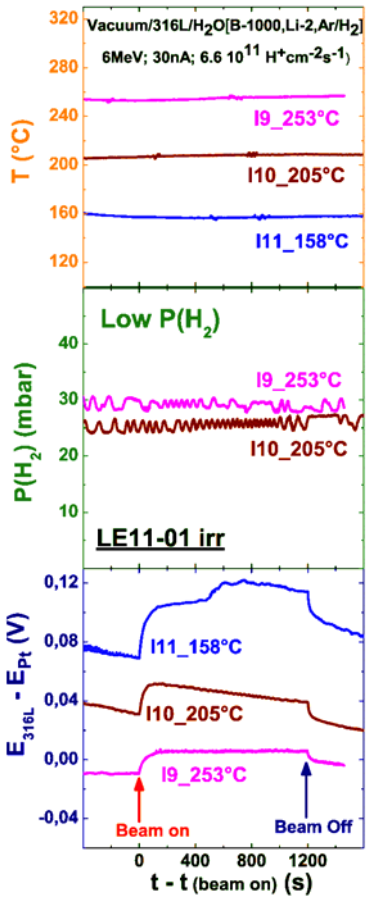
HTHP cell

- Designed to record the free corrosion potential of a 316L / PWR water interface under irradiation at high temperature (HT) and high pressure (HP).

- Material: Stainless steel 316L
  - 17Cr/ 10Ni/ 3Mo
- Primary PWR water
  - 2 ppm [Li] + 1000 ppm [B]
  - Deareated, H_2 addition
  - pH300C = 7
  - no flow, static water
- Radiation:
  - proton
  - electron



Thèse de Mi Wang, 2013

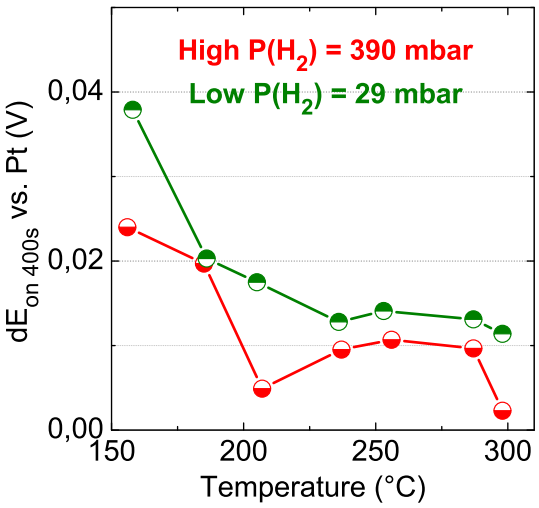


Proton beam, sequential irradiations

- Temperature vs. time
  - Held constant during each irradiation
- P(H2) vs. Time (200 – 300 C)
  - Held constant during each irradiation
- E316L – EPt
  - Immediate oxidative response (ΔE) to e- beam
  - ≠ T, ≠ P(H2)… ➔ ΔE evolves

Thèse de Mi Wang, 2013

TEMPERATURE INFLUENCE UNDER H+ IRRADIATION

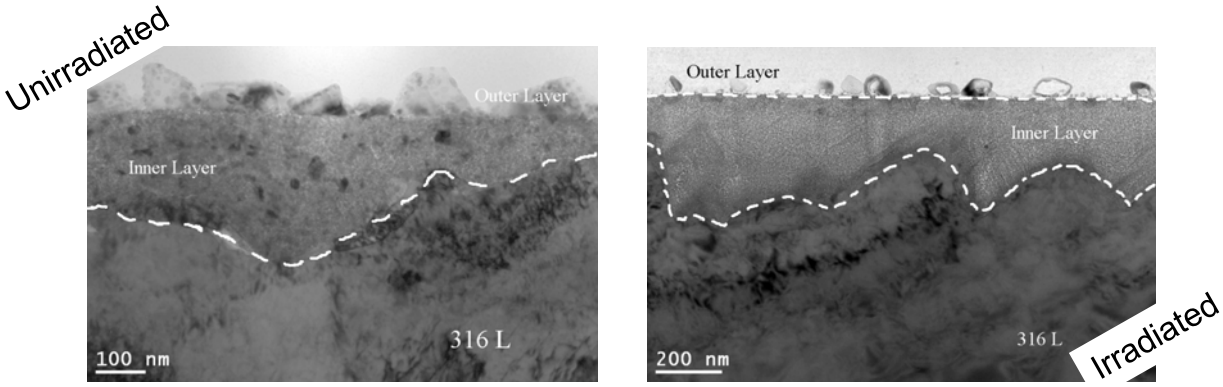


ΔE at 1/3 of irradiation (400s)

- $\Delta E_{400s} = E_{400s} - E_{0s}$
- At low (29 mbar) and high (390 mbar) P(H2):
  - 1st temperature range: T increases ➔ ΔE decreases
    Continuous decrease
  - 2nd temperature range: T increases ➔ ΔE increases and then decreases
    weak maximum

Thèse de Mi Wang, 2013

MORPHOLOGY & COMPOSITION OF OXIDE FILM

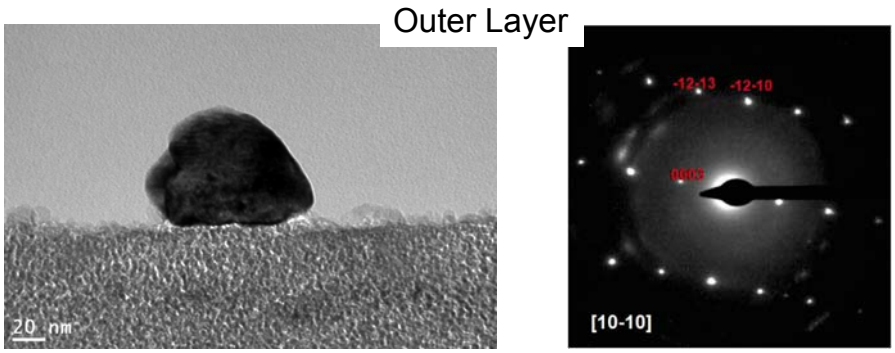


Mi Wang & al., Corrosion of 316L stainless steel under radiation and exposed to representative PWR chemistry, paper O-1030, EUROCORR2012, Estoril, Portugal, 2012

Both unirradiated and irradiated oxide film

- Double-layer oxide with heterogeneous thickness
- No main difference between the thickness of the oxide layers witt or without irradiation (electrons)

STRUCTURE OF OXIDE FILM - IRRADIATED



Mi Wang & al., Corrosion of 316L stainless steel under radiation and exposed to representative PWR chemistry, paper O-1030, EUROCORR2012, Estoril, Portugal, 2012

Electron irradiated – Inner layer

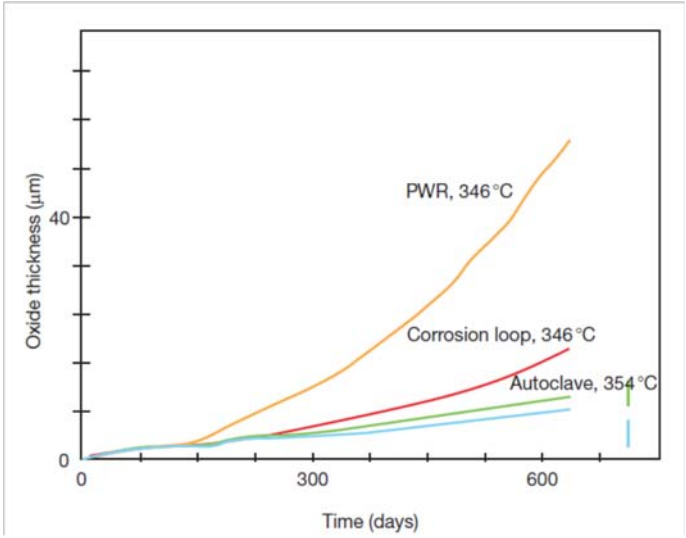
- Spinel oxide with polycrystalline structure
- Strong texture
- Epitaxial growth of the oxide

Electron irradiated – Outer layer

- Corundum structure, α-Fe2O3
- Hematite, Fe(III) oxide ➔ **oxidative environment**

TENUE DU ZIRCALOY

- Sous irradiation, l'oxydation du zircaloy est beaucoup plus rapide
- Effet de l'irradiation sur la couche d'oxyde (accroissement de la diffusion des lacunes & interstitels)
- Effet de la radiolyse (présence d'oxydants)



Monographie DEN, Les combustibles nucléaires , 2008

RADIOLYSE DANS LES RÉACTEURS À EAU PRESSURISÉE

Teneur en hydrogène ?

Bénéfices d'une diminution

Corrosion sous contrainte (base nickel)
Limiter la durée des phases d'oxygénation lors des arrêts

Incertitudes

Teneur minimale pour contrer la radiolyse **dans le coeur**
Corrosion généralisée
IASCC
Anomalies de flux

Développement

Meilleure modélisation des phénomènes de radiolyse : constantes cinétiques et rendements radiolytiques avec effet des solutés & des espèces à courte durée de vie

EN RÉSUMÉ

•La modélisation des phénomènes de radiolyse est un enjeu majeur pour les réacteurs bouillants, lié aux phénomènes de corrosion sous contrainte

•Pour les réacteurs à eau pressurisée, l'optimisation de la teneur en hydrogène est nécessaire

•Domaines d'investigation en relation avec la corrosion :

Meilleure évaluation de constantes cinétiques et rendements radiolytiques, avec effet des solutés et de la température

Interaction couche passive/réactivité avec les espèces radiolytiques sous rayonnement ou en dehors

Radiolyse en zones confinées (fissures)

Problématique azote (?)

ANNEXES

HYDROGÈNE PISCINES/RÉACTEURS

CALCUL DU POTENTIEL DE CORROSION

Hydrogène dans les piscines de stockage / réacteurs

Piscine : 130 cm³ TPN H_2/ kg d'eau

REP : 20-50 cm³ TPN H_2/ kg d'eau

REB : 2 cm³ TPN H_2/ kg d'eau

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du bassin

Paramètre	Mesure
Température	30-37 °C
pH	5,5
Eh	400 mV (ENH)
Conductivité	1 µS.cm^{-1}
Radioactivité	10000 Bq.l^{-1} (principalement ^{60}Co)
[SO_4^{2-}]	18-22 µg l^{-1}
[NO_3^-]	15-40 µg l^{-1}
[NO_2^-]	2,5 µg l^{-1}
[NH_4^+]	500 µg l^{-1}
[PO_4^{2-}]	0.6 µg l^{-1}
[H_2]	13,2 (± 3,6) mg.l^{-1} (calculé au paragraphe II.4)
[O_2]	3,8-7 mg.l^{-1}
[N_2]	14 mg.l^{-1} (calculé d'après la constante de Henry)
[COT] surface [COT] profondeur (3 m)	12 mg.l^{-1} 2,6 mg.l^{-1}
[COD] surface [COD] profondeur (3 m)	11 mg.l^{-1} 2,4 mg.l^{-1}
[COP] surface [COP] profondeur (3 m)	1 mg.l^{-1} 0,2 mg.l^{-1}

Piscines de stockage de La Hague, d'après G. Galès, thèse 2004

Réactions d'oxydo-réduction à l'interface métal/solution

$$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2O$$

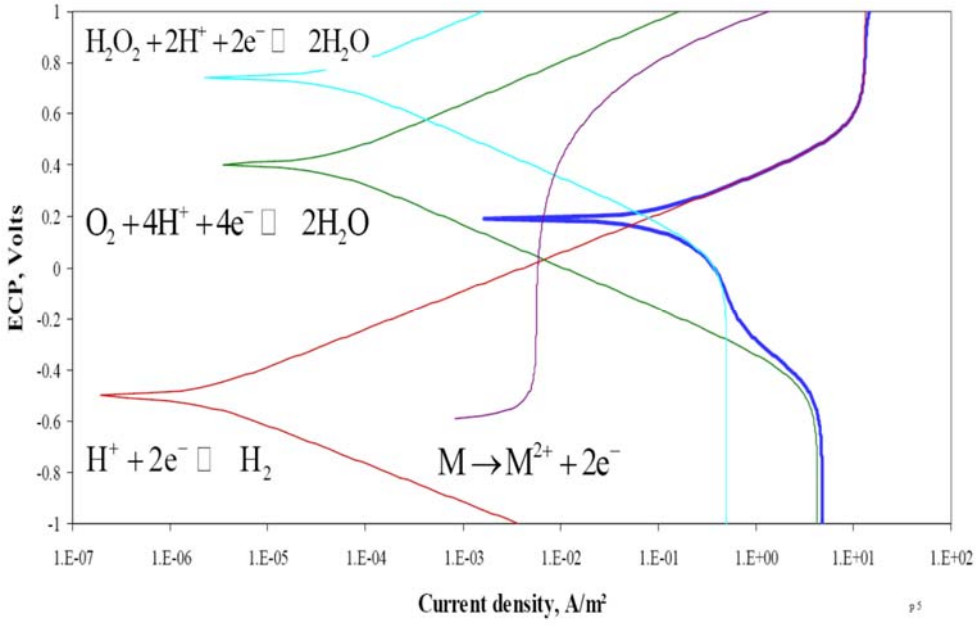
……

Potentiel de corrosion (E)

$$\sum_{j=1}^{n} i_{R/O,j}(E) + i_{corr}(E) = 0$$

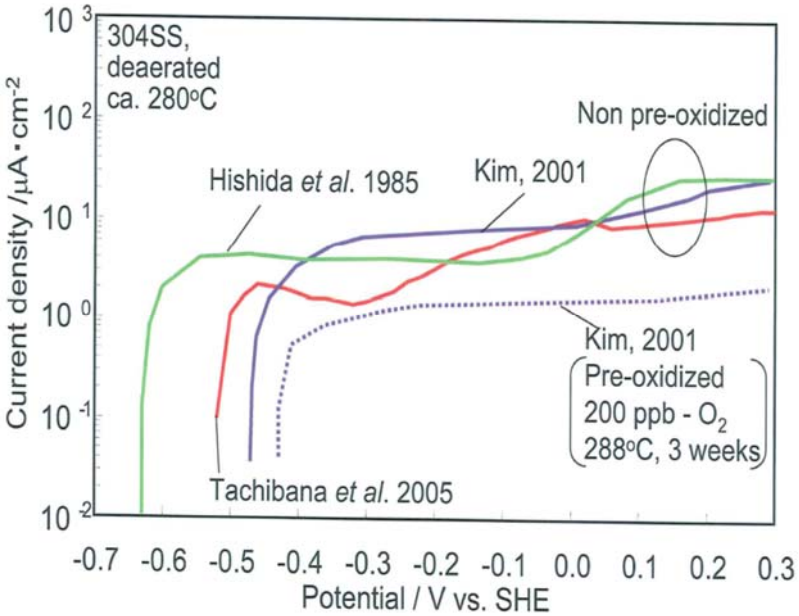
Données cinétiques expérimentales

Calcul du potentiel de corrosion (Electrochemical Corrosion Potential, ECP)



Courbes de polarisation (intensité-potentiel)

Calcul du potentiel de corrosion (Electrochemical Corrosion Potential, ECP)



Nombreux efforts pour obtenir des données fiables

Damien Féron

Centre de Saclay | Bâtiment 458 – PC50

Tel : 33 1 69082065

Email: damien.feron@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

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

Direction de l'Energie Nucléaire
Département de physico-Chimie
Service de la corrosion et du comportement des matériaux dans leur environnement