



DIJON, le 26 avril 2016,

Rapport de la thèse présentée par Milan Skocic

« Etude (photo)-électrochimique en réacteur simulé du phénomène de *shadow corrosion* des alliages de zirconium ».

Université Grenoble Alpes

Le travail de thèse de Mr Skocic porte sur l'étude du comportement de matériaux métalliques utilisés dans des réacteurs nucléaires à eau bouillante (REB), et plus particulièrement sur un phénomène de corrosion local appelé *shadow corrosion*. La thèse a été co-dirigée par J.P. Petit et Y. Wouters, Professeurs à l'université Grenoble Alpes au sein du laboratoire SIMaP. Il est à noter qu'une grande partie du travail de la thèse a été effectué au sein du Centre Technique d'AREVA au Creusot.

Les travaux menés par Mr Skocic décrivent un phénomène particulier de corrosion intervenant dans les REB : la *shadow corrosion*, qui correspond à un couplage galvanique entre des matériaux de nature métallurgique différente, un alliage de zirconium et des aciers inoxydables ou des alliages à base nickel de type Inconel. Ce phénomène connu des spécialistes du nucléaire et observé dans des conditions réelles d'utilisation en centrale nucléaire n'a pas été reproduit jusqu'à présent en laboratoire. Ses mécanismes complexes ont donc peu été étudiés d'un point de vue fondamental. Les objectifs de cette thèse étaient multiples : reproduire le phénomène de *shadow corrosion* en laboratoire et en comprendre le mécanisme. Pour cela, il a fallu élaborer un prototype expérimental original et utiliser une technique de caractérisation particulière, la photo-électrochimie.

Mr Skocic a organisé son manuscrit de 159 pages en 4 chapitres. Une liste des figures et des tableaux, ainsi que la liste des sigles et des notations utilisés sont également présents au début de manuscrit. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art dans le domaine. Ce chapitre est bien illustré et permet de faire une analyse précise de la thématique abordée au cours du travail de thèse. D'une cinquantaine de pages, l'état de l'art comprend 80 références et montre l'originalité et le caractère innovant de l'étude menée par le candidat au cours de sa thèse.

Le second chapitre est consacré aux matériaux, aux techniques et aux protocoles expérimentaux retenus pour cette étude. Deux nuances ont été utilisées : un alliage Zircaloy-2 et un alliage base nickel, l'Inconel 718. Les installations utilisées pour mener à bien les tests de d'oxydation et de corrosion sont ensuite présentées : enceinte autoclave permettant des tests à 280°C sous 80 bars avec une quantité d'oxygène dissous de moins de 10 ppb et montage permettant le suivi de l'évolution de la corrosion électrochimique des matériaux étudiés. Il est surprenant qu'aucune méthode de caractérisation morphologique n'ait été envisagée à ce stade du manuscrit.

Le chapitre 3 constitue une importante partie expérimentale avec la mise au point d'une cellule électrochimique fonctionnant à haute température permettant l'obtention de courbe densité de courant-potentiel in-situ, mais également des mesures photo-électrochimiques en « illuminant » le matériau à l'aide d'une lampe Hg. Les sous-parties consacrées à la source d'illumination et aux caractérisations photo-électrochimiques mériteraient d'être déplacées dans le chapitre 2 dédiés aux techniques expérimentales. Le chapitre commence véritablement avec la description de la cellule électrochimique (p. 91) ; elle est composée de plusieurs éléments : corps, hublot, porte échantillon, électrodes, possibilité d'illuminer l'échantillon, le tout devant être capable de fonctionner dans des conditions extrêmes avec une température de 280°C et une pression de 80 bars. La cellule est adaptée pour s'intégrer sur une boucle de contrôle de la chimie (boucle PIERE) développée au Centre Technique d'AREVA. Ainsi, la teneur en oxygène dissous dans l'électrolyte et la teneur en peroxyde d'hydrogène peuvent être contrôlées. Tout au long de ce chapitre, Mr Skocic montre une bonne préoccupation d'éventuels artefacts de mesure, comme l'influence du hublot, de l'eau ou la cellule double hublot. Il est toutefois difficile pour le lecteur de mesurer véritablement le temps passer à la conception, à la réalisation et à la résolution des difficultés techniques. Le candidat mentionne « de très nombreux aléas et difficultés techniques rencontrés » sans donner de détails précis. Une discussion plus fine permettrait d'en connaître plus et d'évaluer le travail « d'ingénierie » développé par Mr Skocic : combien de temps a pris le développement de la cellule ? Quid de la mise au point du protocole expérimental ? Quel est le coût de la cellule ? Qu'est ce qui justifie le choix de l'acier 304 pour le corps de la cellule ?.

Les pré-tests d'évolution du potentiel à l'abandon sur l'Inconel 718 et sur le Zircaloy-2, les essais montrant l'influence de l'illumination sur les courbes de polarisation et la comparaison de la photocaractéristique en énergie sur l'alliage Zircaloy-2 in-situ avec une mesure effectuée à température ambiante sur le montage du laboratoire SIMaP sont très convaincants.

Le dernier chapitre (très attendu par le lecteur) présente les résultats expérimentaux et les discussions proposées par le candidat. Il débute par l'étude en micro-autoclave, décrit les effets de la teneur en oxygène et en peroxyde d'hydrogène sur les résultats obtenus en cellule haute température et pression (HTP). Enfin, il présente les caractérisation photo-électrochimiques in-situ en cellule HTP. Deux sous-parties le composent :

-l'étude en micro-autoclave de l'effet des impuretés dans l'électrolyte (sans illumination) sur le couplage entre les deux alliages,

-l'étude dans la cellule HTP de l'effet de la teneur en O_2 et H_2O_2 dissous avec et sans illumination sur les caractéristiques électrochimiques des alliages.

Cinq électrolytes sont ainsi testés. Les résultats obtenus en micro-autoclave sur des durées supérieures à 35 jours montrent que la présence de cations fer en solution a un impact fort sur les densités de courant de couplage.

Quelques résultats apparaissent troublants : le rôle supposé du relâchement des micro-autoclaves (fabriqués en alliage de nickel, ils libéreraient des cations fer et nickel en cours d'expérimentation), la présence de zinc dans certains électrolytes, une pollution au fluor... Le principal résultat montre qu'un rapport molaire $[Fe_{aq}]/([Ni_{aq}]+[Zn_{aq}]) > 2$ est néfaste vis-à-vis de la corrosion de l'alliage Zircaloy-2. Il faut noter que ce résultat est en contradiction avec le retour d'expérience d'un incident ayant eu lieu en Suisse sur un réacteur KKL Westinghouse. Mr Skocic ne donne pas de véritable explication de cette contradiction sinon l'irradiation dans la situation en réacteur réel. Les épaisseurs de zircone correspondantes aux expériences de corrosion en micro-autoclaves sont estimées à partir des prises de masse des échantillons testés. Il est surprenant qu'aucune analyse de coupes transversales par microscopie électronique à balayage ne soit venue confirmer ces estimations. A la lecture des estimations, il semble la présence de cations fer, nickel et zinc contribue à une épaisseur de zircone plus épaisse (de l'ordre de $6,9 \mu m$).

Les caractérisations photo-électrochimiques ex-situ sur les alliages de Zircaloy-2 et Inconel 718 montrent que la présence de cations fer favorise une couche d'oxyde plus dopée (donc plus conductrice) sur les échantillons couplés d'Inconel. La présence d'oxyde de type spinelle $FeCr_2O_4$ est détectée dans les deux cas. Mr Skocic reconnaît que ces résultats ne sont pas clairs, notamment sur les effets des cations fer, nickel et zinc sur l'oxydation des deux alliages ; le lecteur confirme ce sentiment....

La suite du chapitre présente les résultats les plus attendus : l'étude des phénomènes en cellule HTP. Encore une fois, les phénomènes apparaissent complexes et il est difficile d'analyser le comportement électrochimique des échantillons selon les paramètres étudiés (teneur en O_2 et en H_2O_2 de l'électrolyte, illumination UV-visible ou non). Pour aller plus loin, le candidat propose de déterminer les réactions électrochimiques envisageables sur les deux alliages. Basées sur les probabilités d'injecter un électron de l'état réducteur vers la bande d'énergie ou d'injecter un électron de la bande de conduction vers l'état oxydant, cette analyse permet de suggérer que la photogénération de radicaux OH^\bullet est favorisée sur l'hématite. Ceci peut être relié à la présence de coloration rouge sur les gaines et les grilles de maintien (CRUD ?).

La dernière étape de ce travail de thèse a consisté à mener les caractérisations électrochimiques in-situ dans la cellule développée qui simule les conditions REB à $280^\circ C$. La comparaison avec les mesures menées ex-situ montre que l'amplitude du photocourant est plus importante à température ambiante par rapport aux amplitudes obtenues à $280^\circ C$, que ce soit sur l'alliage de zirconium ou l'alliage base nickel. Les résultats in-situ apparaissent très prometteurs. Le lecteur est cependant frustré de ne pas en avoir plus... Ce travail laisse présager d'énormes perspectives de tests in-situ en conditions proches de celles rencontrées en REB. Le suivi de l'évolution des couches d'oxyde in-situ en conditions réactives sera précieux pour comprendre pleinement le phénomène de *shadow corrosion*.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus par Mr Skocic. Les perspectives ne sont pas suffisamment développées et elles mériteraient une réflexion plus profonde de la part du candidat, à la lecture des premiers résultats obtenus en cellule.

Le manuscrit proposé par Mr Skocic est riche, aisé à lire et plutôt bien rédigé. Quelques maladresses subsistent comme l'utilisation récurrente de « notre » ou « nous » qui alourdit considérablement le texte, mais n'enlève rien au contenu scientifique. Globalement bien organisé, le texte souffre probablement d'une meilleure mise en lumière de l'énorme travail technique qu'a nécessité la mise au point de la cellule HTP. Mr Skocic aurait probablement pu prendre plus de risques dans l'explication de ses premiers résultats, mais les contraintes techniques et la mise au point de la cellule expliquent en partie ce manque. Le résultat majeur obtenu par Mr Skocic est la réalisation d'une enceinte réactionnelle opérationnelle capable de reproduire les conditions proches de celles rencontrées en REB et couplées à un dispositif de caractérisation électrochimique permettant le suivi in-situ de l'évolution des couches de corrosion au fil du temps. Si Mr Skocic n'a pas pu pleinement exploiter ce dispositif innovant, la cellule et son équipement bénéficieront à de nouveaux travaux menés au Centre Technique d'Areva au Creusot.

A la lecture de manuscrit, il ne fait aucun doute de la qualité scientifique du travail effectué par le candidat. J'émet un avis très favorable afin que Mr Skocic puisse présenter ses résultats afin d'obtenir le grade de Docteur de l'Université Grenoble Alpes, spécialité Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie.

S. Chevalier
Professeur des universités
Université de Bourgogne

