

Rapport d'évaluation du mémoire de thèse / Evaluation report of the PhD thesis

THES_FOR_10

Doctorant	Nom prénom / Full name	SKOCIC Milan
PhD student	École doctorale / Doctoral School	I-MEP2
	Titre thèse / PhD Title	Etude (photo)- électrochimique en réacteur simulé du phénomène de shadow corrosion des alliages de zirconium
Rapporteur	Nom prénom / Full name	TUPIN Marc
Reviewer	Établissement / Institution	CEA
	Statut, fonction / Status, position	Ingénieur de Recherche

Qualité du mémoire, rédaction & illustrations / Thesis quality, style & illustrations

 Satisfaisant / Satisfactory [] Bon / Good [] Très bon / Very good [X] Excellent []

Commentaires/comments :

Le manuscrit est divisé en 4 chapitres et comprend au total 160 pages et approximativement 150 références. Le manuscrit de Milan Skocic est bien construit, agréable à lire, pédagogique et bien rédigé avec peu de fautes d'orthographe ce qui est appréciable. Les illustrations sont bien agencées et de qualité.

Contexte, état de l'art, collaborations / Background, state of the art, collaborations :

Commentaires/comments :

Les travaux de thèse de M. Milan Skocic s'inscrivent dans le cadre de la compréhension des phénomènes de corrosion localisée des gaines de crayons combustibles observés dans les Réacteurs à Eau Bouillante. L'étude de M. Skocic est le fruit d'une collaboration entre le groupe AREVA (encadrant D. Kaczorowsky) et le laboratoire SIMaP de l'Université de Grenoble (J. P. Petit et Y. Wouters, les co-directeurs de thèse).

Le contexte de ces travaux est plus particulièrement lié au processus de dégradation des gaines dans les REB qui se traduit par un effet visuel ombré constaté sur le matériau de gainage en Zircaloy-2 en regard des grilles de maintien en alliages base Nickel ou des croix de contrôle en 316L. De ce fait, ce phénomène a initialement été appelé Shadow Corrosion.

La structure est assez classique avec une première partie dédiée à une revue bibliographique conséquente dont le poids s'explique par la complexité du phénomène. Dans un deuxième temps, les matériaux, une partie des expériences de corrosion couplée et les méthodes électrochimiques sont présentés. Le troisième chapitre est consacré plus spécifiquement au développement technologique d'une cellule photo-électrochimique permettant de réaliser des expérimentations représentatives du système réactionnel en réacteur. Enfin, le dernier chapitre expose l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse avec une brève mais pertinente discussion.

Après une introduction concise et structurée posant les bases des enjeux et des challenges scientifiques et techniques, le début du premier chapitre consacré à l'état de l'art traite des différences technologiques entre les REP et les bouillants. Cette partie est utile et très claire.

M. Skocic expose ensuite les propriétés physiques du zirconium et brièvement la microstructure du Zircaloy-2 matériau de gainage utilisé dans les REB. Il indique à tort p. 8 que le zirconium pur est caractérisé par une bonne résistance à la corrosion. En vapeur d'eau à haute pression, le zirconium pur admet en effet une vitesse de corrosion très élevée¹. L'ajout d'éléments d'addition a permis néanmoins d'accroître significativement la tenue à la corrosion des alliages de zirconium dans ces conditions. Le rapporteur estime que les rapports de l'AIEA souvent référencés dans ce manuscrit sont des documents relativement anciens. Certaines informations/assertions ont été depuis remises en cause. D'autre part, Milan Skocic souligne que la quantité d'oxygène dissous est faible au regard de celle engagée dans la couche. Précisons que cette affirmation est vraie en conditions normales de fonctionnement des réacteurs mais pas en conditions accidentelles. Milan Skocic n'est cependant pas censé maîtriser les phénomènes de corrosion en conditions APRP.

La partie sur l'oxydation est très concise et très synthétique tout en étant suffisante pour la suite. Une seule coquille notable (p. 13) est « la couche poreuse en post-transition », information toujours issue des rapports AIEA. La couche en post-transition est en fait composée d'une partie interne dense et protectrice et d'une partie externe plus perméable à l'espèce oxydante ou au milieu oxydant. A propos de la diffusion anionique évoquée en p. 15, Milan Skocic souligne à juste titre qu'elle se fait aux joints de grains mais en indiquant qu'elle résulte d'une forte concentration en lacunes suggérant implicitement un mécanisme de diffusion lacunaire via ces joints. Cette problématique fondamentale est encore sujette à débat. Peut-on en effet parler de lacunes dans les joints de grains (probablement oui) ? ou doit-on parler d'espace intergranulaire pour le transport de l'espèce diffusante similaire à une diffusion en position interstitielle ?

Pour ce qui est de la conduction électronique, conduction par saut ou conduction en bande, l'auteur avance l'hypothèse d'une conduction par saut sur les cations sans préciser de référence de la littérature (plutôt qu'une conduction électronique en bande) et l'effet des précipités intermétalliques sur ce transport. Le rapporteur s'interroge sur l'effet réel d'îlots isolés que sont les précipités sur la conduction électronique et croirait davantage à un effet de la ségrégation du Fe et du Ni dans les joints de grains. Enfin, pour ce qui est des processus limitants, la figure 1.9 décrit le système électrochimique avec des piles locales mettant en jeu la matrice et les précipités intermétalliques débouchant sur le milieu. Cette description est peut être valable dans les premiers instants de l'oxydation mais en aucun cas pour des couches micrométriques ce qui est le cas en réacteur.

Concernant les effets d'irradiation, Milan Skocic écrit qu'« il ne semble pas y avoir (peu ?) de preuves définitives d'un lien direct entre l'accélération de la cinétique de corrosion et l'augmentation des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone ». Or les travaux de M. Bérerd ([34]) et ceux de Romain Verlet² plus récemment montrent clairement le contraire même si les niveaux d'endommagement considérés dans ces deux études sont très différents.

L'effet du rayonnement ionisant est bien traité. Le rapporteur aurait néanmoins aimé une estimation du débit de dose du rayonnement ionisant en réacteur (en supposant qu'on le connaisse) pour comparer avec les expérimentations sous UV réalisées au chapitre 3 et 4. L'auteur fait alors un bilan des premiers paragraphes.

La partie relative à la Shadow Corrosion et à la radiolyse est de qualité. Elle est très complète et bien expliquée. Finalement, pour qu'il y ait Shadow Corrosion, le « couplage » (avec ou sans contact) doit être réalisé avec un matériau plus noble à une distance relativement proche du matériau de gainage et sous irradiation, le milieu devant également automatiquement circuler entre les deux matériaux. Par ailleurs, Milan Skocic met bien en évidence les lacunes des mécanismes proposées dans la littérature qui explique à chaque fois partiellement le phénomène observé mais sans jamais l'expliquer dans son entier.

¹ Y. Dali et al., Journal of Nuclear Materials 426 (2012) 148

² R. Verlet et al., Corr. Sci. 98 (2015) 327

L'auteur rappelle enfin des notions de base sur les semi-conducteurs et la photoélectrochimie. Celles-ci sont expliquées de manière très pédagogique et permet de donner au lecteur les bases (si besoin est) pour comprendre la suite. Seul regret pour la forme, les unités des différentes grandeurs ne sont que rarement définies et l'absence de référence aux travaux de L. Marchetti (Thèse Ecole des Mines de St Etienne (2007)) et de Y. Dali (cf. note 1) sur la photoélectrochimie.

En outre, sur le fond, ces travaux de thèse s'inscrivent théoriquement dans la continuité de ceux réalisés par P. Buttin. Or aucune synthèse des résultats des modélisations de la Shadow Corrosion par P. Buttin n'est proposée ce qui est regrettable.

La conclusion de ce chapitre bibliographique introduit bien les travaux réalisés par la suite et les paramètres étudiés.

Qualité scientifique, méthodologie, expérimentations, validation
Scientific quality, methodology, experiments, validation

Satisfaisant / Satisfactory []

Bon / Good []

Très bon / Very good [X]

Excellent []

Commentaires/comments :

Le deuxième chapitre présente les matériaux et la morphologie des échantillons, les méthodes électrochimiques, notamment les modes de fonctionnement d'un potentiostat et rappelle des notions de base telle que les équations de butler-volmer pour l'exploitation des courbes de polarisation. Le rapporteur n'a guère de remarques à faire sur cette deuxième partie nettement plus courte que les autres et s'interroge s'il n'aurait pas mieux fallu intégrer cette partie au chapitre suivant quitte à supprimer certains aspects comme le mode de fonctionnement du potentiostat.

Le troisième chapitre concerne la conception et le développement technologique de la cellule photoélectrochimique. Tout d'abord, Milan Skocic s'attache à présenter les lampes utilisées, soit pour les manipulations simulant la shadow corrosion (lampe Hg polychromatique), soit pour les expériences de photoélectrochimie (lampe Xe couplé à un monochromateur). L'originalité de ce travail réside de mon point de vue dans l'utilisation d'un signal lumineux modulé et dans une exploitation du signal de photocourant analogue à celle des impédances électrochimiques complexes. Une procédure d'ajustement des spectres en photocourant très intéressante a été mise en place pour déterminer de manière plus fiable et plus précise les GAPs des différentes phases semi-conductrices. Cette exploitation innovante est accompagnée d'une étude statistique pour estimer l'intervalle de confiance de chaque paramètre ajusté. Le rapporteur ne se sent pas en mesure de juger cette étude statistique. Pour ce qui est des cellules photo-électrochimiques, le descriptif de ces systèmes est très agréable à lire et très clair. Le rapporteur tient à féliciter Milan Skocic pour la qualité des dispositifs expérimentaux mis en place, systèmes complexes sous pression à haute température et à atmosphère contrôlée ainsi que pour la validation et la qualification des systèmes de mesure et/ou de sollicitation.

Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus avec les dispositifs décrits précédemment. La première partie s'intéresse à l'effet du couplage galvanique et des cations en solution sur la vitesse d'oxydation à partir de mesures de courant de couplage et d'évaluation d'épaisseurs par microscopie ou prise de masse. Ces expérimentations pertinentes dans leur conception ont malheureusement été biaisées par l'enrichissement du milieu en fer et en nickel résultant de la dissolution d'éléments d'addition de l'autoclave et par une pollution au fluor. Néanmoins, en dépit de cette évolution du milieu d'oxydation, Milan Skocic montre que seule la vitesse d'oxydation du Zy2 couplé à l'Inc718 dans un milieu contenant seulement 10 ppb de fer semble fortement augmentée par rapport au Zy2 non couplé. Deuxièmement, l'ajout de Ni et de Zn accroît l'épaisseur d'oxyde hors couplage. Les matériaux Inc718 et Zy2 couplés ont été caractérisés par PEC. Cette étude des phases semi-conductrices formées sur l'Inc718 est très approfondie et de qualité mais très peu de différences en termes de présence de phases semi-conductrices sont observées suivant les milieux étudiés. Une comparaison avec les

données bibliographiques sur de l'Inc718 non couplé aurait été appréciée. Pour ce qui est du Zy2, la présence d'impuretés dans l'électrolyte ne favorise pas l'apparition de phases semi-conductrices particulières.

Malgré la qualité des dispositifs expérimentaux mais du fait de la pollution du milieu, le rapporteur reste un peu sur sa fin en termes d'interprétation. De mon point de vue, il importe de conforter les premières conclusions en maîtrisant mieux la composition chimique du milieu et de se concentrer à l'avenir sur l'effet du fer et sur son rôle dans le couplage.

La deuxième partie est dédiée aux effets de l'illumination UV et des teneurs en O_2 et H_2O_2 . Le résultat particulièrement surprenant est l'absence de corrélation entre les potentiels électrochimiques des matériaux et le courant de couplage. Ce dernier est en effet toujours fortement affecté sous illumination UV quels que soient le potentiel et le milieu. L'accroissement du courant sous UV est quantitativement d'au moins un facteur trois. Les densités de courant sont cependant 10 fois plus faibles que celles observées en réacteur. Milan Skocic propose deux pistes d'explication de cet écart, la différence de type de rayonnements ionisants (neutrons et γ en réacteur et illumination UV-visible) ou la différence de puissance déposée entre les deux systèmes réactionnels. Le rapporteur est davantage convaincu par la deuxième interprétation même si une estimation des débits de dose et une étude de transposabilité entre rayonnements en réacteur et illumination UV serait nécessaire pour expliquer le phénomène en réacteur et valider la représentativité des manipulations. Enfin, compte tenu de la dépendance en racine du temps de la charge échangée, l'auteur considère que probablement le courant est contrôlé par la diffusion des espèces redox du volume de l'électrolyte vers la surface de l'échantillon sans préciser les espèces en question. Dans un second temps, Milan Skocic étudie l'effet de l'illumination UV sur les courbes de polarisation que ce soient les branches anodique ou cathodique. Il montre ainsi qu'elle influe principalement sur le courant d'échange et peu sur les coefficients de transfert. Ces résultats sont réellement complémentaires de ceux obtenus en situation de couplage sous illumination et apportent des éléments de compréhension significatifs. Milan Skocic propose, à partir d'une approche thermodynamique et énergétique, une analyse très intéressante sur la probabilité des réactions électrochimiques sur les différentes phases semi-conductrices détectées dans les caractérisations photoélectrochimiques. De ces calculs, il ressort que la réduction du proton se fait sur la zircone et que la chromine, l'hématite potentiellement présente dans les CRUD et des phases de type chromite de fer vont favoriser la production de radicaux OH^\bullet , entité très réactive. Ces radicaux catalysaient alors la dissolution de la zircone selon le mécanisme proposé par Nishino. Le couplage avec l'inconel jouerait alors un rôle dans l'évacuation des électrons vers cette électrode. L'hématite peut également favoriser la réduction du peroxyde d'hydrogène. De mon point de vue il aurait été intéressant de reprendre le mécanisme de Ramasubramanian (§ 1.7.2) et de le modifier voire de le réécrire sous l'éclairage de ces calculs de probabilité en introduisant les radicaux OH^\bullet . En l'état, l'action de ces radicaux dans le mécanisme semble très probable mais il reste à éclaircir son action sur la croissance de l'oxyde.

Milan Skocic termine ce chapitre avec des analyses photoélectrochimiques in-situ qui montrent d'une part leur faisabilité en conditions représentatives des REB et d'autre part la possibilité de faire du suivi in-situ de processus de corrosion.

Apports personnels, originalité, valorisation, perspectives **Personal contributions, originality, valorization, prospects**

Commentaires/comments :

En dépit de ces nombreuses remarques et critiques, Milan Skocic a développé et mis en œuvre des manipulations remarquables voire uniques (photoélectrochimie in-situ). La mise au point a très probablement nécessité de consacrer beaucoup de temps à ce développement technologique au détriment de l'acquisition de résultats expérimentaux lesquels ont dû être obtenus en fin de thèse. Au niveau méthodologique, Milan Skocic (peut-être pas tout seul) a considérablement fait progresser l'exploitation des spectres enregistrés en photoélectrochimie (en courant modulé) avec notamment des développements numériques et statistiques

performants. Sur le plan scientifique, les résultats expérimentaux sont très intéressants et ont permis de dégager des pistes d'interprétation de ce phénomène de corrosion localisée très compliqué à appréhender et à modéliser. Ils doivent cependant être consolidés comme Milan Skocic le souligne dans sa conclusion générale. Pour cela, il importe probablement de se focaliser sur certains aspects mis en évidence au cours de ce doctorat. Enfin, l'analyse sur les niveaux énergétiques et les probabilités de réactions sur les phases est originale et d'un grand intérêt scientifique et devrait permettre d'élaborer un plan d'expérience pour valider certaines interprétations issues de ces calculs de modélisation.

Conclusions du rapporteur / Reviewer's conclusions

Commentaires/comments :

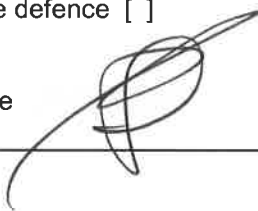
Je donne un avis très favorable à la soutenance de thèse de M. Milan Skocic devant le jury de l'Université de Grenoble.

Avis du rapporteur / Reviewer's opinion :

Défavorable à la soutenance / Unfavorable to the defence [] Favorable [X]

Date 09/05/2016

Signature



Commentaires libres, questionnements, correction demandées

Free comments, questions, requested corrections

