Soutenance de thèse Alexandre CHMAKOFF

Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus

Résumé :

Depuis plusieurs années, l'étude des sels chlorures fondus s'est amplifiée dans le domaine de la production et du stockage énergétique. Leurs propriétés physico-chimiques, associées au développement de réacteurs nucléaires de quatrième génération à combustible liquide, permettraient de concevoir des systèmes plus performants en termes de sécurité intrinsèque, de durabilité des ressources et d'élimination des déchets d'actinides. Le programme de recherche du laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL) sur le MSRE (Molten salt Reactor Experiment) a conduit au développement de l'alliage Hastelloy N, un alliage à base de nickel contenant 7 mass.% de Cr et 16 mass.% de Mo. La composition de cet alliage fut optimisée pour une meilleure résistance à la corrosion (à la fois dans une atmosphère d'oxygène et dans les fluorures fondus), à l'irradiation et pour ses propriétés mécaniques à haute température. Néanmoins, aucun matériau spécifiquement résistant dans les chlorures fondus n'a été identifié ni optimisé jusqu'à présent, en raison d'une recherche antérieure moins avancée autour des systèmes nucléaires exploitant ce type de sel. Les principales études menées dans ces milieux ont révélé la complexité des mécanismes de corrosion, qui impliquent l'interaction entre les espèces dissoutes dans le sel et les matériaux immergés mais également l'interaction entre le ciel gazeux et le sel fondu. La teneur en ions oxyde (oxoacidité) dans le sel est, par exemple, un des paramètres clés vis-à-vis de la tenue des matériaux en sels chlorures fondus. La détermination et le suivi de l'oxoacidité du sel n'est pourtant que très peu réalisée dans les études de corrosion en milieux sels fondus chlorures. La première partie des travaux présente les diverses techniques électrochimiques en sels fondus qui ont été exploitées et comparées afin de pouvoir quantifier l'oxoacidité du sel binaire NaCl-$CaCl_2$ fondu à 600 °C. Les résultats obtenus montrent la bonne complémentarité entre les deux principales techniques de quantification in-situ des ions oxydes en sels fondus, à savoir la voltammétrie cyclique et la sonde de zircone yttriée. Leur utilisation a par la suite permis de suivre l'enrichissement en ions oxyde du mélange NaCl-$CaCl_2$, par ajout de CaO, ainsi que son appauvrissement par ajouts de $MgCl_2$ ou $ZrCl_4$. L'obtention de ces différentes conditions d'oxoacidité a permis de fixer les conditions des essais d'immersion visant à comprendre l'impact de la teneur en ions oxyde sur la corrosion des matériaux immergés. Les trois matériaux d'étude retenus pour les immersions menées sont l'acier inoxydable 304, l'alliage C276 à base de nickel et la céramique Cr_2AlC. Les échantillons ont été caractérisés par mesures gravimétriques ainsi que par observations MEB-EDS et analyses DRX. Les résultats obtenus après immersions statiques de 336 h dans NaCl-$CaCl_2$ à 600 °C ont mis en évidence d'une part que la résistance à la corrosion des matériaux étudiés augmente dans l'ordre : 304 < C276 < Cr_2AlC, et d'autre part que les mécanismes de corrosion pour les deux alliages varient selon l'oxoacidité et la présence d'élément réactif dans le sel. La phase Cr_2AlC se distingue des deux alliages, en présentant un mécanisme de corrosion indépendant des conditions d'oxoacidité mais dont la vitesse de corrosion en dépend. Une troisième partie est consacrée à l'impact des espèces oxydantes contenues dans le gaz de balayage, sur la corrosion de l'alliage à base de nickel C276 immergé dans le sel liquide NaCl-$CaCl_2$. Ces études d'immersion, associées à des analyses par chromatographie gazeuse ont révélé le rôle de O_2 et H_2O sur la corrosion de l'alliage C276. Ces résultats, associés à ceux concernant l'influence de l'oxoacidité ont permis de proposer un mécanisme global de corrosion des matériaux dans NaCl-$CaCl_2$ à 600 °C.