

Comment l'ajout de zinc dans le circuit primaire peut-il limiter la corrosion de l'alliage Inconel 690 – composant majeur de nos REP?

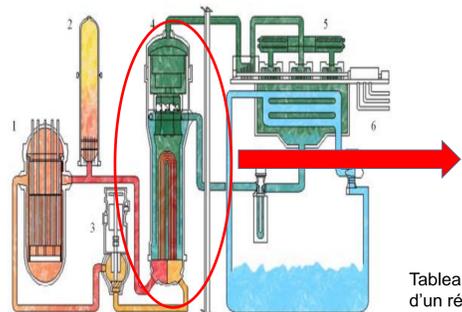
Colin Isnard

Master 1 Risques Environnementaux et Sûreté Nucléaire

I - Introduction

L'alliage à base de nickel Inconel 690, avec une résistance élevée à la corrosion et d'excellentes propriétés mécaniques à haute température, a été largement utilisé comme matériau de structure; Cet alliage est crucial pour former les tubes de générateur de vapeur (GV) dans les réacteurs à eau sous pression (REP) [1,3]. Dans le système primaire REP, la surface des tubes de GV représente 70% de la surface totale des matériaux de structure [2,4]. Avec la circulation du liquide de refroidissement primaire certains produits de corrosion peuvent migrer vers le cœur et se déposer sur la gaine du combustible. Ils risquent alors d'inhiber le transfert de chaleur entre la gaine et le fluide de refroidissement. Pendant ce temps, la dissolution de ces dépôts augmente le niveau de contamination du circuit primaire via des produits de corrosion solubles. Ces cations sont activés sous flux neutronique (par exemple du ^{58}Ni au ^{58}Co) [3]. Le poster présente l'effet de l'ajout de zinc dans le circuit primaire sur la corrosion de l'Inconel 690 [4].

II - Etat des connaissances



Conditions de fonctionnement

Température	285 - 325 °C
Pression	155 bar
Débit	55 x kg10 ⁶ kg.h ⁻¹
Bore (H ₃ BO ₃)	10 - 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 - 2,2 ppm
H ₂	25 - 50 cm ³ .kg ⁻¹
O ₂	< 5 ppb
pH _{300°C}	≈ 7

Tableau 1 – Principales caractéristiques de l'eau du circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée de 1300 MWe [3]

Figure 1 – Schéma d'un REP présentant les différents circuits impliqués dans la production d'énergie. Jaune: circuit primaire; vert: circuit secondaire; bleu: circuit de refroidissement. 1 : cuve du réacteur ; 2 : pressuriseur ; 3 : pompe primaire ; 4 : générateur de vapeur ; 5 : alternateur/générateur ; 6 : condenseur [2]

Tableau 2 - Composition nominale des alliages Ni-Cr (% poids)

Nuance	Ni	Cr	Fe	Cu	Mn	C	Si
Alliage 600	76	15,5	8	0,2	0,5	0,08	0,2
Alliage 690	61,5	29	9	0,5	0,5	0,05	0,5

Ferrite spinelle quelques dizaines de nanomètres.



Alliage Inconel 690

- Alliage 690 plus riche en Cr, meilleure résistance à l'oxydation que l'alliage 600.
- Leur oxydation forme une couche de ferrite spinelle en surface.
- Alliage 690 est plus résistant à la fissuration.

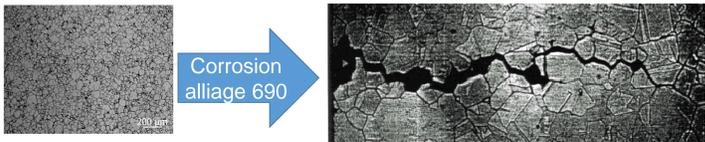


Figure 3 – Schéma de l'évolution de la corrosion de l'alliage 690

L'enjeu actuel est de minimiser la corrosion de l'alliage 690.

III - Matériels et méthodes

1 - Test de corrosion sous contrainte

Une étude chinoise [4] a proposé un test innovant : son objectif est d'étudier la corrosion sous contrainte de l'alliage 690 dans un milieu aqueux avec différentes concentrations de Zn dissous (0, 10, 50 ppb) lors des tests d'immersion.

Test sur échantillons de 10 mm de long découpés directement dans les tubes GV.

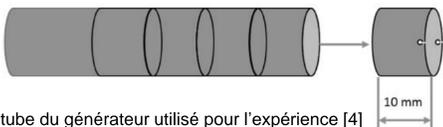


Figure 4 – Schéma du tube du générateur utilisé pour l'expérience [4]

2 - Etude du film d'oxyde

Microscopie optique :

Etudes des macromorphologies des échantillons d'alliage 690

Microscopie électronique à balayage :

Examens des morphologies des films d'oxyde

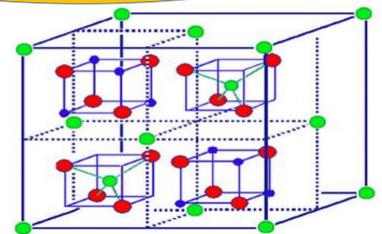
Photoémission XPS :

Analyses des profils de profondeur des films d'oxyde

Les teneurs en éléments métalliques dans le film d'oxyde sont obtenus à partir des résultats d'XPS

Le profilage en profondeur est réalisé à l'aide d'un faisceau d'ions Ar⁺ (2 keV)

Figure 5 – Schéma de la structure spinelle de l'oxyde



Zn occupe les sites tétraédriques de Ni et Fe, formant alors des oxydes spinelles contenant du Zn.

3 - Détermination de la quantité de produits corrosion libérée :

W_c = masse corrodée ; W_0 = masse de départ
 W_1 = masse à T1 ; W_2 = masse de l'alliage
 W_f = masse libérée dans le fluide ; F_m = fraction des métaux dans le film d'oxyde ; W_f = masse du film d'oxyde

On calcule :

$$W_c = W_0 - W_2$$

$$W_f = W_1 - W_2$$

$$W_r = W_c - \sum f_m \cdot W_f$$

Formules pour calculer le taux de libération de la corrosion [4]

IV - Résultats et interprétation

Le film d'oxyde est formé sur l'alliage 690 sous eau à haute température sans Zn.

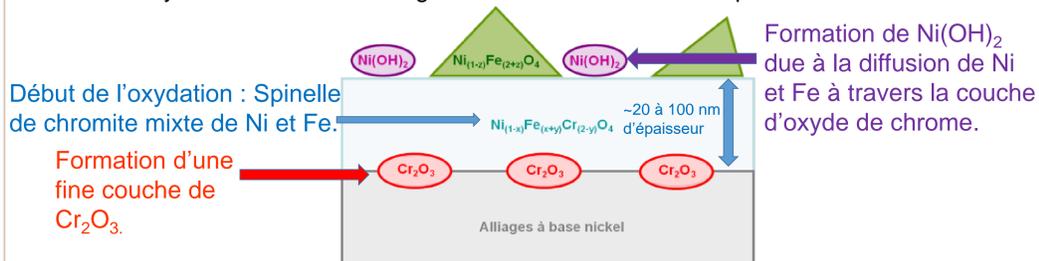


Figure 6 – Schéma de la couche d'oxyde de l'alliage 690 oxydé sous l'eau primaire [3]

Un film d'oxyde est formé sur l'alliage 690 sous 50 ppb de Zn injecté dans l'eau à haute température.

La spectroscopie de photoémission XPS permet d'accéder à la :

- Détermination des concentrations atomiques et ioniques dans le film d'oxyde.
- Etude du profil en profondeur par bombardement d'ions Ar⁺ et spectroscopie XPS.
- Présence d'ions Ni²⁺ et Cr³⁺ dans l'oxyde sur l'Inconel 690 (à l'état Ni⁰ et Cr⁰ métallique).
- Présence d'oxyde et d'hydroxyde (OH⁻ et O²⁻).

Zn concentration	Ni	Fe	Cr	Zn	Fe/Cr	Ni/Cr
0 ppb	31,86	13,96	33,22	\	0,42	0,96
10 ppb	30,08	12,65	31,97	2,44	0,4	0,94
50 ppb	28,44	10,6	34,6	3,18	0,31	0,82

Tableau 3 – Composition moyenne des espèces chimiques pour les films d'oxyde sur l'alliage 690 dans différentes concentrations de Zn après 720 h d'immersion (% massique) [4]

Réduction de l'oxydation du Ni et du Fe partiellement remplacé par le Zn.

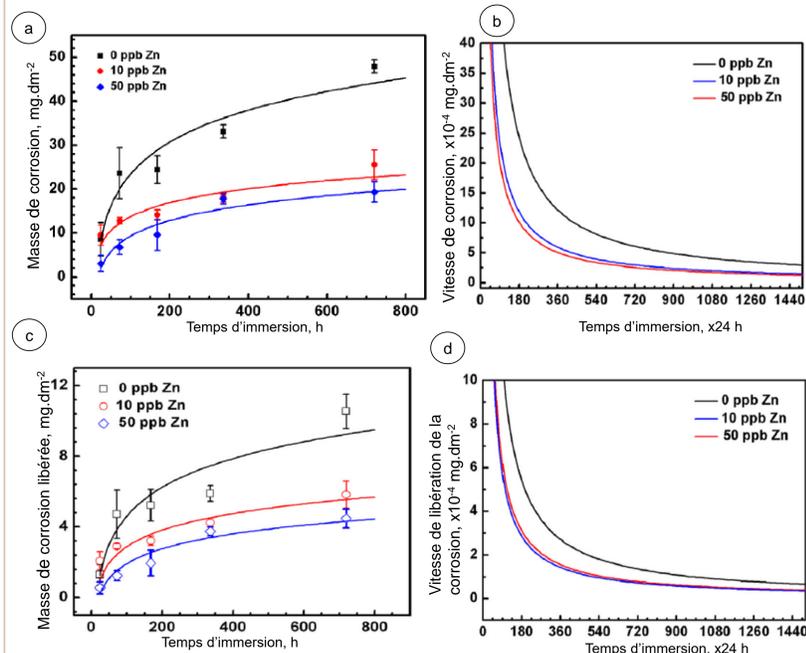


Figure 7 – Taux et vitesse de corrosion de l'alliage 690 en fonction du temps d'immersion [4]

(a) Masse de produits de corrosion.
 (b) vitesse de corrosion de l'alliage 690 dans des conditions de concentrations de 0, 10 et 50 ppb de Zn injecté.

(c) masse de produits corrosion libérée.
 (d) vitesse de libération de la corrosion de l'alliage.
 Réduction du taux et de la vitesse de corrosion.

V - Conclusion

La corrosion de l'alliage 690 dans l'eau à haute température a été étudiée pour différentes concentrations de Zn. Le Zn est incorporé dans le film d'oxyde spinelle, il occupe des sites préférentiels tétraédriques. Le film d'oxyde formé sur l'alliage 690 joue un rôle protecteur. Il est composé de ZnCr₂O₄, ZnFe₂O₄ et Cr₂O₃. En présence de Zn injecté, le taux de libération ainsi que la vitesse de corrosion sont réduits dès 10 ppb. Peu de différences pour 10 et 50 ppb.

- ✓ Film d'oxyde protecteur formé sur la surface de l'alliage 690.
- ✓ Film plus mince et compact que celui dans un environnement sans Zn.
- ✓ Vitesse de corrosion réduite.
- ✓ Localisation préférentielle de Zn dans le spinelle.



X La concentration de Zn dans le caloporteur peut être limitée à une valeur de 10 ppb. Une concentration supérieure n'apporte pas une meilleure tenue à la corrosion.



REFERENCES

- [1] D. Feron, Cécile Richet, et Bernard Bonin. 2010. « Corrosion et altération des matériaux du nucléaire » CEA Saclay; Groupe Moniteur. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153155> (14 octobre 2022).
 [2] M. Moeglen, Thèse de doctorat 2015. Université de Grenoble « Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée ». <http://www.theses.fr/2015GREAI099/document> (30 septembre 2022).
 [3] M. Loic. Thèse de doctorat 2007, Mines de St Etienne « Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température: Apport à la compréhension des mécanismes ». : 273p. (14 octobre 2022).
 [4] J. Liao, Y. Hu et al. « Corrosion Release Behavior of Alloy 690 and Its Application in High-Temperature Water with Zn Injection ». *Nuclear Engineering and Technology* 54(3) (2022) 984-990