

## Proposition de stage – Année 2021-2022

**Niveau du stage** : M2 de chimie

**Durée du stage** : 3 à 6 mois, en fonction du master

**Ouverture éventuelle vers un sujet de thèse** : Oui

**Type de financement envisagé** :

**Responsable du stage** : N. Béererd

**Téléphone** : 04-72-43-10-57

**Email** : bererd@ipnl.in2p3.fr

**Adresse** : IP2I Lyon – Bureau 416

Domaine Scientifique de la Doua – Bât. Paul Dirac

4 rue Enrico Fermi – 69622 Villeurbanne Cedex - France

**Equipe d'encadrement** : MATérlaux en Conditions Extrêmes (MATICE)

**Thématique** : Tribocorrosion sous irradiation : Radiolyse à l'interface Acier/eau

**Intitulé du stage** : Etude de l'influence de la radiolyse de l'eau et cinétique de dégradation de  $H_2O_2$  en contact avec l'acier-316L sous irradiation

**Description du travail demandé** :

Lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire, les contraintes imposées aux matériaux de structure sont diverses : mécaniques, liées à l'irradiation, liées aux pouvoirs oxydants des espèces moléculaires, ioniques et radicalaires créées par la radiolyse de l'eau... Ces contraintes peuvent agir en synergie et favoriser la corrosion de l'acier inoxydable présent en réacteurs. Dans un réacteur à eau pressurisée (REP) le phénomène de tribocorrosion sous irradiation a lieu par exemple au niveau des grappes de commandes en acier inoxydable soumis à la fois à la corrosion, au frottement, à l'endommagement par l'irradiation et la radiolyse de l'eau. En laboratoire, la valeur du potentiel libre de l'acier mesurée par électrochimie renseigne sur les réactions d'oxydo-réduction ayant lieu en surface. Philippe Martinet, a montré dans sa thèse soutenue en février 2021 que c'est la radiolyse de l'eau au niveau de la couche passive en surface de l'acier qui pilote la corrosion sous irradiation. Ce résultat a été mis en évidence grâce à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance. Cette méthode qui prend en compte la totalité du système ne permet toutefois pas de déterminer les espèces chimiques responsables de l'accélération sous irradiation de la corrosion à l'interface entre l'acier et l'eau. En effet, la radiolyse de l'eau crée de nombreuses espèces moléculaires, radicalaires et/ou ioniques permettant l'accélération de l'évolution chimique de la couche d'oxyde.

Il est à présent nécessaire d'identifier la ou les espèces à l'origine de l'évolution sous irradiation de la couche passive. Ce stage comprendra deux parties :

- Précédemment, le logiciel CHEMSIMUL a déjà été utilisé pour prédire et simuler les concentrations des espèces radicalaires et moléculaires présentes en solution. En première approche, il s'agit de simulations en milieu fermé. La première partie du stage consistera donc à réaliser ses simulations en milieu ouvert.

- La deuxième partie de ce stage est liée à la production sous irradiation d'une espèce chimique métastable, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Sa dégradation est catalysée par le fer. Les échantillons étudiés étant en acier, ils peuvent agir comme catalyseurs. Il est donc nécessaire d'étudier la cinétique de disparition de l' $H_2O_2$  en présence de fer en l'absence d'irradiation, puis en présence d'espèces radiolytiques générées par l'irradiation de l'eau. Enfin, il faudra établir les mécanismes des réactions ayant lieu à l'interface acier/eau.

Enfin, le stagiaire sera amené à se déplacer sur des accélérateurs d'ions (tel que le cyclotron du CEMHTI à Orléans ou le TANDEM de l'IJCLab à Orsay) pour effectuer des expériences de radiolyse de l'eau sous irradiation de protons, à l'interface eau/acier.

## Internship offer – Year 2021-2022

**Internship level:** M2 of chemistry

**Duration:** 3 to six months, depending on master

**Possible PhD follow up:** Yes

**Proposed PhD funding type:**

**Supervisor:** N. Béererd

**Phone:** 04-72-43-10-57

**Email:** [bererd@ipnl.in2p3.fr](mailto:bererd@ipnl.in2p3.fr)

**Address:** IP2I Lyon – Bureau 416

Domaine Scientifique de la Doua – Bât. Paul Dirac

4 rue Enrico Fermi – 69622 Villeurbanne Cedex - France

**Mentoring team:** Materials under extreme conditions (MATICE)

**Research field:** Tribocorrosion under irradiation: radiolysis at water/steel interface

**Internship title:** Study of water radiolysis influence and degradation kinetic of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> placed in contact with 316L stainless steel

### Work description:

During the operation of a nuclear reactor, the constraints imposed on the structural materials are diverse: mechanical, related to irradiation, related to the oxidizing powers of molecular, ionic and radical species created by the radiolysis of water... These constraints can act in synergy and promote the corrosion of stainless steel present in reactors. In a pressurized water reactor (PWR), the phenomenon of tribocorrosion under irradiation takes place for example at the level of the stainless steel control clusters subjected in the same time to corrosion, friction, damage induced by irradiation and radiolytic species created by water radiolysis. In laboratory, the value of the free potential of steel measured by electrochemistry provides information on the oxidation-reduction reactions taking place on the steel surface. Philippe Martinet, in his PhD thesis defended in February 2021, has shown that it is the radiolysis of water in the passive layer on the surface of the steel that drives the corrosion under irradiation. This result was highlighted by the use of impedance spectroscopy. However, this method, which takes into account the whole system, does not allow to determine the chemical species responsible of the corrosion at the interface between steel and water under irradiation. Indeed, the radiolysis of water creates numerous molecular, radical and/or ionic species allowing the acceleration of the chemical evolution of the oxide layer.

It is now necessary to identify the species at the origin of the evolution under irradiation of the passive layer. This internship includes two parts:

- Previously, the CHEMSIMUL software has already been used to predict and simulate the concentrations of radical and molecular species present in solution. The first part of the internship will therefore consist in carrying out these simulations in an open environment.

- The second part of this training course is related to the production under irradiation of a metastable chemical species, the hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). Its degradation is catalyzed by iron. The studied samples being made of steel, they can act as catalysts. It is therefore necessary to study the kinetics of  $H_2O_2$  disappearance in the presence of iron in the absence of irradiation, then in the presence of radiolytic species generated by the irradiation of water. Finally, it will be necessary to establish the mechanisms of the reactions taking place at the steel/water interface.

Finally, the trainee will have to move on ion beam accelerators (such as the cyclotron of the CEMHTI in Orléans or the TANDEM accelerator of the IJCLab in Orsay) to carry out experiments of radiolysis of water under proton irradiation, at water/steel interface.