

## Proposition de stage – Année 2022-2023

**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** : Radiolyse à l'interface Acier/eau

**Intitulé du stage** : Etude l'influence de la radiolyse à l'interface eau/acier sur la passivation de l'acier 316L

**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.

Lors de la thèse de Philippe Martinet, nous avons irradié grâce à un faisceau de protons un échantillon d'acier 316L placé au contact d'une solution aqueuse. A l'interface Acier/solution, la solution aqueuse, elle-même irradiée, est radiolysée. Des espèces de courtes durées de vie et très réactives (radicaux, ions) sont créées à l'interface échantillon/solution. Des espèces stables et métastables sont aussi générés ( $H_2$  et  $H_2O_2$ ) dans la solution. Ces nouvelles espèces impactent les conditions RedOx du système, tout comme la cinétique de corrosion de l'acier. Des mesures électrochimiques (potentiel libre, spectroscopie d'impédance électrochimique, ...) permettent de caractériser ces évolutions au sein de la solution, tout comme à l'intérieur du film passif. Ce dernier est une fine couche duplex d'oxyde et d'hydroxyde de fer et de chrome de quelques nanomètres d'épaisseur en surface de l'acier inoxydable, rendant ce dernier résistant à la corrosion. En particulier, les mesures sous irradiation ont permis de montrer que le film passif semblait perdre son caractère protecteur lorsque l'échantillon est irradié et soumis à la radiolyse de l'eau. A ce jour, les espèces radicalaires et ioniques à vie courtes sont suspectées de jouer un rôle majeur dans le mécanisme de repassivation de l'acier. Toutefois, le peroxyde d'hydrogène semble aussi jouer un rôle majeur.

Dans ce cadre, il est nécessaire d'identifier la ou les espèces à l'origine de l'évolution sous irradiation de la couche passive. Ce stage comprendra deux ou trois parties, en fonction de l'avancée du stage :

- Le test d'une nouvelle cellule d'irradiation, actuellement en cours d'usinage, permettant de mettre en évidence le rôle de la radiolyse de l'eau sur la corrosion de l'acier. Pour cela, des tests avec des mesures électrochimiques seront conduits (potentiel libre, courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance, ...)
- 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. Une première étude a été menée l'année dernière sur le sujet grâce à deux stagiaires, un en DUT de chimie et un en école d'ingénieur.
- La troisième partie de ce stage concerne la modélisation de la dosimétrie liée à l'énergie déposée par les protons à l'interface acier/solution. Ce point est très important dans la compréhension des mécanismes de la passivation de l'acier car il permettrait de calculer les concentrations des produits de radiolyse à l'interface. Des premières données pourront être obtenues durant ce stage.

Enfin, le stagiaire sera amené à se déplacer sur des accélérateurs d'ions (tel 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 the influence of radiolysis at the water/steel interface on the passivation of 316L 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 at the same time to corrosion, friction, damage by irradiation and radiolysis of the water.

During Philippe Martinet's thesis, we have irradiated using a proton beam a sample of 316L steel placed in contact with an aqueous solution. At the interface Steel/solution, the aqueous solution, itself irradiated, is radiolysed. Short-lived and highly reactive species (radicals, ions) are created at the sample/solution interface. Stable and metastable species are also generated ( $H_2$  and  $H_2O_2$ ). These new species impact the RedOx conditions of the system, as well as the corrosion kinetics of the steel. Electrochemical measurements (free potential, electrochemical impedance spectroscopy, ...) allow to characterize these evolutions within the solution, as well as within the passive film. The latter is a thin duplex layer of iron and chromium oxide and hydroxide of a few nanometers on the surface of the stainless steel, making the latter resistant to corrosion. In particular, measurements under irradiation have shown that the passive film seems to lose its protective character when the sample is irradiated and subjected to radiolysis by water. To date, short-lived radical and ionic species are suspected to play a major role in the repassivation mechanism of steel. However, hydrogen peroxide also seems to play a major role.

In this context, it is necessary to identify the species at the origin of the evolution under irradiation of the passive layer. This internship will include two or three parts, depending on the progress of the internship:

- The test of a new irradiation cell, currently being machined, allowing to highlight the role of the radiolysis of water on the corrosion of steel. For this, tests with electrochemical measurements will be conducted (free potential, polarization curve, impedance spectroscopy, ...)
- -The second part of this training course is related to the production under irradiation of a metastable chemical species, 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. A first study was carried out last year on the subject thanks to two trainees, one in DUT of chemistry and one in engineering school.
- The third part of this internship is related to the modelling of the dosimetry of the energy deposited by protons at the steel/solution interface. This point is very important in the understanding of the mechanisms of steel passivation because it would allow to calculate the concentrations of radiolysis products at the interface. This internship will allow to lay the first foundations on this point.

Finally, the trainee will be required to travel to ion gas pedals (such as the TANDEM of the IJCLab in Orsay) to carry out experiments of radiolysis of water under proton irradiation, at the water/steel interface.