



HAL
open science

Evaluation de rejets moyen-terme en situation accidentelle grave d'un réacteur à eau pressurisée : étude expérimentale de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission (Cs, I)

Dorel Obada

► **To cite this version:**

Dorel Obada. Evaluation de rejets moyen-terme en situation accidentelle grave d'un réacteur à eau pressurisée : étude expérimentale de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission (Cs, I). Chimie théorique et/ou physique. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2017. Français. NNT : 2017LIL10148 . tel-04381657

HAL Id: tel-04381657

<https://theses.hal.science/tel-04381657v1>

Submitted on 9 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présenté pour l'obtention du grade de

Docteur

de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Filière : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Dorel OBADA

Evaluation de rejets moyen-terme en situation accidentelle grave d'un Réacteur à Eau Pressurisée : étude expérimentale de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission (Cs, I)

Soutenue le lundi 4 décembre 2017 devant la Commission d'Examen

Gérard COTE	Rapporteur	<i>Professeur, Chimie ParisTech</i>
Anouk GALTAYRIES	Rapporteur	<i>Maître de Conférences, Chimie ParisTech</i>
Jean-François PAUL	Examineur	<i>Professeur, Université Lille 1</i>
Sophie SOBANSKA	Examineur	<i>Chargée de Recherche CNRS, ISM Bordeaux</i>
Mathieu JAMET	Examineur	<i>Ingénieur, EDF</i>
Laurent GASNOT	Directeur de thèse	<i>Professeur, Université Lille 1</i>
Anne-Sophie MAMEDE	Encadrant	<i>Maître de Conférences, ENSC Lille</i>
Anne-Cécile GREGOIRE	Encadrant	<i>Ingénieur-Chercheur, IRSN</i>

Evaluation de rejets moyen-terme en situation accidentelle grave d'un Réacteur à Eau Pressurisée : étude expérimentale de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission (Cs, I)

En cas d'accident grave sur un Réacteur à Eau Pressurisée, l'évaluation de la quantité d'iode susceptible d'être rejetée dans l'environnement revêt une grande importance du fait de la radiotoxicité et de la volatilité de cet élément. Ainsi, une connaissance de tous les phénomènes physico-chimiques se produisant est nécessaire. Ce travail s'est focalisé sur la re-vaporisation, jusqu'à 750°C, de dépôts des PFs contenant de l'iode, particulièrement le CsI et l'AgI, depuis la surface du circuit primaire composée d'acier 304L, 316L et Inconel 600 partiellement oxydés. Les résultats ont montré une influence significative de la composition de l'atmosphère sur les quantités et les formes chimiques de césium et d'iode re-vaporisés. Ainsi, sous vapeur d'eau l'iode et le césium se re-vaporisent intégralement depuis la surface métallique, sous forme de CsI. En présence d'air, l'iode est relâché intégralement, sous forme d'I₂(g) majoritairement, tandis que le césium est partiellement retenu à la surface sous forme de chromate de césium, résultant de l'interaction entre le césium et l'oxyde de chrome (III) de la couche d'oxyde. L'utilisation de la technique de spectroscopie optique en ligne IBB-CEAS a permis d'établir la cinétique de relâchement d'I₂(g), celle-ci présentant deux pics de relâchement, indiquant l'existence de plusieurs mécanismes conduisant à la formation de cette espèce. Un résultat similaire a été observé pour la re-vaporisation d'AgI en présence d'air. Finalement, des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été entrepris afin d'identifier les voies réactionnelles principales pouvant conduire à la formation d'I₂(g) lors de la re-vaporisation de CsI en présence d'air.

Assessment of medium-term radioactive releases in case of a severe nuclear accident on a Pressurized Water Reactor: experimental study of fission products re-vaporisation from deposits (Cs, I)

In case of a severe nuclear accident on a Pressurized Water Reactor, radioactive fission products can be released in the environment and represent a hazard for the human. In order to better predict the progress of the accident and the release of fission products with the use of dedicated simulation tools, the knowledge of all physicochemical phenomena is necessary. This research is focused on the re-vaporisation, up to 750°C, of iodine-containing fission products' deposits, particularly CsI and AgI, from the surface of the primary circuit, composed of partially oxidized 304L, 316L steels and Inconel 600 alloy. The results have revealed a strong influence of the re-vaporisation atmosphere composition on the quantities and the chemical species nature of re-vaporized caesium and iodine. In steam atmosphere, iodine and caesium are released integrally from the surface, mainly as CsI. In presence of air, iodine is released integrally, mainly as I₂(g), whereas caesium is partially retained on the surface of the steel as caesium chromate, resulting from the interaction between caesium and chromium (III) oxide present in the oxide layer. The use of an online optical spectroscopic technique such as IBB-CEAS allowed to follow the I₂(g) re-vaporisation kinetics. The latter exhibits two release peaks, suggesting several mechanisms leading to I₂(g) formation. A similar result has been observed during the re-vaporisation of AgI in presence of air. Finally, thermodynamic equilibrium computations have been performed in order to identify the main reaction pathways leading to the formation of gaseous molecular iodine in presence of air.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A UMR CNRS 8522), le Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie (IRSN/PSN-RES/SEREX/L2EC) et l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS UMR CNRS 8181). Je tiens donc à exprimer mes remerciements à Laurent Gasnot, Christian Mun et Laurent Cantrel et à Franck Dumeignil pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je voudrais remercier particulièrement mes encadrants. Un grand merci à Laurent Gasnot, mon directeur de thèse, qui était toujours disponible malgré la distance entre Lille et Cadarache. Merci beaucoup à Anne-Sophie Mamede, qui m'a appris et qui m'a aidé et guidé dans le monde des analyses de surfaces. Et bien sûr un très grand merci à Anne-Cécile Grégoire, qui a suivi mon travail de près au quotidien à Cadarache, pour ses conseils, pour ses idées et pour son aide qui m'ont permis de bien mener ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres du jury pour leur temps et l'attention qu'ils ont accordés à mon travail. Je remercie en particulier les deux rapporteurs, Anouk Galtayries et Gérard Cote d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie également Jean-François Paul d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que Sophie Sobanska et Mathieu Jamet pour avoir examiné ce travail de thèse.

Etant un travail multidisciplinaire, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes. Ainsi, je tiens à remercier les personnes d'UCCS, où j'ai passé le temps à réaliser des analyses de surface. Plus particulièrement, je remercie Martine Trentesaux et Pardis Simon pour leur aide avec les analyses XPS et pour leur humour, ce qui rendait de mon séjour à Lille une expérience encore plus agréable. Un grand merci à Nicolas Nuns de m'avoir découvert et appris beaucoup sur le principe, l'analyse et l'interprétation des résultats ToF-SIMS. Je voudrais également remercier Elise Berrier pour son aide avec l'analyse Raman, qui a permis de confirmer un résultat important de mon travail. Je remercie beaucoup Jean-François Paul pour les discussions que nous avons porté, pour ses idées et pour les éclaircis qui ont permis de mieux comprendre la chimie de l'iode.

Je voudrais également remercier les collaborateurs de PC2A, en particulier Eric Therssen, pour ses conseils concernant l'interprétation des données d'analyse thermogravimétrique, ainsi que Denis Petitprez, pour son idée de générateur des particules solides par voie sèche. Je veux également remercier Valérie Fevre-Nollet pour son aide et sa volonté à réaliser des images MEB pour mes échantillons.

Pendant mes travaux, j'ai eu l'occasion de collaborer avec le Laboratoire d'Etude du comportement du corium et de Transfert des Radioéléments (IRSN/PNS-RES/SAG/LETR). Je

voudrais donc exprimer mes plus sincères remerciements à Frédéric Cousin, pour m'avoir expliqué le fonctionnement de SOPHAEROS, mais surtout pour avoir fait toute la modélisation du dispositif RIGolo avec SOPHAEROS, ce qui m'a permis de réaliser les simulations numériques des essais. Je tiens également à remercier Laurent Cantrel et Sidi Souvi, pour tous les débats que nous avons portés et pour toutes leurs idées d'expériences à réaliser.

Je tiens également à remercier tous mes collègues au Laboratoire d'Expérimentation en Mécanique et Matériaux, particulièrement Christian, Doris et Anne pour leur aide avec la thermobalance. Un GRAND merci à Pauline, pour toutes ses aides et les petits bricoles tout au long de ma thèse, ainsi que pour sa bon humeur, les soirées Star Wars et Seigneur des Anneaux et toutes les autres.

Je remercie mes camarades thésards Rémi, Elodie, Ahmedou, Ankita, Laura pour les bons moments passés ensemble lors des différentes soirées ou encore des conférences.

Je suis profondément reconnaissant à tous mes collègues du L2EC, qui ont fait de ce travail une expérience inoubliable. Merci à Marie Noelle, Fabienne, Juliette, Christine, Nathalie, Cédric, Cyrille et Benoit pour tous les moments agréables passés dans le labo et dans la salle « café ». Merci à l'équipe « mots croisés » Olivia, Cécile et Karine pour les matinées didactiques passées à résoudre les mots croisés. Merci beaucoup à Laurent pour son aide avec le générateur d'aérosols. Un grand merci à Alice, qui m'a beaucoup assisté les derniers mois de mon travail, en réalisant des expériences pendant la période de rédaction du manuscrit. Merci beaucoup à Philippe pour son soutien moral au quotidien. Je remercie Aurélie, Annie et Thierry qui m'a fait découvrir le Japon. Et bien sûr il faut mentionner l'équipe CHIP. Un grand merci à Guitou, qui était toujours disponible pour m'aider, sans qui le banc RIGolo n'aurait jamais marché. Merci à Drine (allez Marseille !) pour son soutien moral et toutes les discussions révélatrices que nous avons eu tout au long de ma thèse. Un très grand merci à mon maître Jedi Charly, avec qui j'ai commencé mes toutes premières manip, qui m'a appris l'utilisation de l'ICP-MS et qui m'a dépanné sur mes dispositifs. Merci à Chiheb pour notre travail collaboratif avec l'IBB-CEAS, pour ces gâteaux de Tunisie mais surtout pour son optimisme imbattable (Maalich !). Je remercie à nouveau Anne-Cécile pour son aide à chaque fois que j'en avais besoin, surtout pour la patience de lire et corriger mes rapports et mon manuscrit à plusieurs reprises.

Finalement, je remercie ma famille pour le soutien moral accordé pendant ma thèse, notamment en période de rédaction du manuscrit, et surtout je leur suis reconnaissant d'être présent à ma soutenance.

Merci à tous !

Glossaire

La **demi-vie**, ou encore la période radioactive, d'un isotope radioactif est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux de cet isotope initialement présents se désintègrent naturellement.

RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalny) – Réacteur de grande puissance à tubes de force est un type de réacteurs de conception soviétique/russe, qui utilise de l'eau légère en tant que fluide caloporteur et des barres en graphite en tant que modérateur de neutrons. Le combustible nucléaire est l'oxyde d'uranium faiblement enrichi.

Taux de combustion (aussi appelé burnup) mesure la fraction du combustible nucléaire qui est consommée dans un réacteur nucléaire pour produire de l'énergie. Il peut s'exprimer conformément à sa définition par le pourcentage d'atomes qui ont subi une fission nucléaire, ou par l'énergie fournie, exprimée en gigawatt-jour par tonne de combustible (GWj/t) ou par tonne de « métal lourd ».

Le **corium** est un magma métallique et minéral constitué d'éléments fondus du cœur d'un réacteur nucléaire, puis des minéraux qu'il peut absorber lors de son trajet.

MW_e = mégawatts électriques (puissance électrique fournie par une centrale nucléaire).

Les **Études probabilistes de sûreté (EPS)** sont des méthodes d'évaluation des risques fondée sur une investigation systématique des scénarios accidentels. Elles se composent d'un ensemble d'analyses techniques permettant d'apprécier les risques liés à un système industriel complexe sur le plan de la fréquence des événements redoutés et de leurs conséquences. L'EPS de niveau 2 permet d'évaluer la nature, l'importance et les fréquences des rejets hors de l'enceinte de confinement.

Dans le cadre de ce travail le **bulk** désigne la partie du matériau métallique qui n'est pas oxydée et qui a, par conséquent, la composition moyenne du matériau initial.

PTFE = polytétrafluoroéthylène, aussi connu sous le nom Teflon® est un polymère avec une très bonne résistance chimique.

Table des matières

Remerciements	4
Glossaire.....	8
Introduction générale	16
Chapitre I : Contexte	20
1. Fonctionnement normal d'un REP	20
2. REP en situation accidentelle	24
2.1. Définition.....	24
2.2. Les accidents nucléaires graves les plus importants de l'histoire	24
2.3. Déroulement d'un scénario accidentel grave.....	26
2.4. Relâchement et transport des produits de fission	27
3. Recherche en sûreté nucléaire/accident grave	31
3.1. Recherche expérimentale	31
3.2. Simulation numérique des accidents de fusion du cœur	34
3.3. Programme MiRE	36
Chapitre II : Dépôt et re-vaporisation des PFs : état-de-l'art.....	38
1. Physico-chimie des composés d'intérêt	40
1.1. L'iodure de césium CsI	40
1.2. L'iode moléculaire I ₂	41
1.3. L'iodure d'argent AgI.....	41
1.4. L'hydroxyde de césium CsOH.....	42
2. Nature du substrat	43

3. Etat de surface	44
3.1. Etat de surface en fonctionnement normal.....	44
3.1.1. Etudes hors contexte accident grave	44
3.1.2. Etudes dans le contexte accident grave	45
3.2. Etat de surface en situation accidentelle.....	45
3.2.1. Etude sans interaction des PFs avec la surface	45
3.2.2. Etude avec interaction des PFs avec la surface	46
3.3. Conclusions	48
4. Génération de dépôts de produits de fission et interaction PF-surface... 49	
4.1. Dépôts de produits de fission en phase vapeur	49
4.2. Dépôt de produits de fission par condensation de vapeurs.....	52
4.3. Autres processus de dépôts de PF	53
4.4. Conclusions	56
5. Re-vaporisation de dépôts de produits de fission	58
5.1. Travaux réalisés à Atomic Energy Authority - Technology	60
5.1.1. Expériences en réacteur à flux continu	60
5.1.2. Expériences en cellule de Knudsen	62
5.2. Travaux réalisés à l'Institut for TransUranium Elements (ITU).....	63
5.3. Travaux réalisés à VTT Technical Research Centre of Finland.....	67
5.4. Travaux réalisés à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.....	70
5.5. Travaux réalisés à Japan Atomic Energy Research Institute.....	73
5.6. Travaux réalisés à l'Université d'Etat de Moscou et à l'Institut de Chimie Physique	74
5.7. Etude réalisée à Chalmers University of Technology (CUT)	76
5.8. Discussion – conclusions.....	77
6. Objectifs du travail actuel	79
Chapitre III : Méthodologie et matériel.....	82

1. Approches expérimentales mises en œuvre	83
1.1. Oxydation des aciers	83
1.1.1. Oxydation des coupons métalliques	83
1.1.2. Oxydation des feuilles d'acier	85
1.2. Génération des dépôts de produits de fission	86
1.2.1. Génération des dépôts d'aérosols	87
1.2.2. Génération des dépôts par condensation de vapeurs	89
1.3. Re-vaporisation des dépôts de produits de fission	92
1.3.1. Etude de la re-vaporisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	92
1.3.2. Banc expérimental RIGolo	95
2. Analyses et interprétations	98
2.1. Analyse thermogravimétrique	98
2.2. Caractérisation de surface	100
2.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	101
2.2.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires avec analyseur à temps de vol (ToF-SIMS)	103
2.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)	105
2.2.4. Spectroscopie Raman	106
2.3. Analyses élémentaires quantitatives et qualitatives	107
2.3.1. Analyse quantitative multi élémentaire par ICP-MS	107
2.3.2. Analyse quantitative multi élémentaire par ICP-AES	108
2.3.3. Analyse quantitative par spectroscopie UV-Vis	109
2.3.4. Analyse qualitative et quantitative par spectroscopie d'absorption optique - IBB-CEAS	110
 Chapitre IV : Etude expérimentale du système Csl	 116
1. Dépôts d'aérosols de Csl	116
1.1. Etat de surface initial	116
1.2. Caractérisation des dépôts d'aérosols de Csl	119

1.3.	Re-vaporisation de dépôts d'iodure de césium CsI	121
1.3.1.	Influence de l'état de surface initial (304L)	121
1.3.2.	Influence du gradient de température	126
1.3.3.	Influence de l'atmosphère de re-vaporisation	129
1.3.4.	Influence de la température finale du cycle thermique.....	151
1.3.5.	Influence de la nature du substrat	155
2.	Dépôts de CsI par condensation de vapeur	159
2.1.	Etat de surface initial	159
2.2.	Caractérisation de dépôts	160
2.3.	Re-vaporisation de dépôts d'iodure de césium CsI obtenus par la technique de condensation des vapeurs	165
2.3.1.	Influence de l'atmosphère de re-vaporisation	166
2.4.	Conclusions	174
 Chapitre V : Etude expérimentale d'autres systèmes – Cs ₂ MoO ₄ et AgI		 176
1.	Etude du système Cs ₂ MoO ₄ – CsI/Cs ₂ MoO ₄	176
1.1.	Caractérisation des dépôts à base de Cs ₂ MoO ₄	176
1.2.	Re-vaporisation des dépôts à base de Cs ₂ MoO ₄	178
1.2.1.	Influence de l'atmosphère de re-vaporisation	179
1.2.2.	Influence de la température finale du cycle thermique.....	183
1.3.	Conclusions	184
2.	Re-vaporisation de dépôts d'iodure d'argent AgI	185
2.1.	Caractérisation des dépôts d'AgI	185
2.2.	Re-vaporisation des dépôts d'AgI	186
2.2.1.	Etude de l'influence de l'atmosphère de re-vaporisation.....	186
2.3.	Conclusions	193
 Chapitre VI : Discussion		 196

1. Evaluation de la formation d'iode moléculaire à partir des équilibres thermodynamiques.....	199
1.1. Etude du système {Cr-Cs-H-I-O} sous vapeur d'eau	201
1.2. Etude du système {Au-Cs-I-O}.....	201
1.3. Etude du système {Au-Cs-I-N-O}.....	202
1.4. Etude du système {Cr-Cs-I-N-O}.....	202
1.5. Etude du système {Ag-Cr-H-I-N-O}.....	203
1.6. Conclusions	204
2. Modélisation de la chimie et du transport dans le banc expérimental RIGolo par le logiciel SOPHAEROS	206
2.1. Résultats des simulations des essais RIGolo.....	208
2.2. Conclusions	209
3. Conclusions.....	211
Conclusion générale et perspectives	212
Annexes.....	216
1. Etude de l'homogénéité des dépôts d'iodure de césium	216
2. Etude de la contamination d'échantillons métalliques.....	218
3. Spécifications des appareils UV-Visible	219
4. Bilans de masse des essais RIGolo.....	220
4.1. Re-vaporisation de dépôts de CsI obtenus par impaction d'aérosols.....	220
4.1.1. Re-vaporisation sous air comprimé.....	220
4.1.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau	222
4.1.3. Re-vaporisation sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau.....	223
5. Calcul de la profondeur du profil ToF-SIMS.....	226
6. Résultats des calculs à l'équilibre thermodynamique	227

6.1.	Système {Cr-Cs-H-I-O}	227
6.2.	Système {Au-Cs-I-O}	229
6.3.	Système {Au-Cs-I-N-O}	231
6.4.	Système {Cr-Cs-I-N-O}	233
6.5.	Système {Ag-Cr-H-I-N-O}.....	235
Références		240

Introduction générale

Lors d'un accident nucléaire grave impliquant la fusion du cœur d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP), des produits de fission (PFs), issus de la réaction de fission du combustible nucléaire, sont relâchés dans le circuit primaire. Le césium et l'iode sont d'un intérêt particulier, car ce sont des produits de fission très volatils dont certains de leurs isotopes (^{137}Cs et ^{131}I) ont une demi-vie courte, et présentent une radiotoxicité très élevée. Leur relâchement dans l'environnement a donc des conséquences particulièrement négatives sur l'homme et son écosystème, comme en témoignent les accidents passés.

Après leur relâchement, les produits de fission volatils sont entraînés par la vapeur d'eau dans le circuit primaire. Lors de leur transport ils peuvent se déposer sur la surface du circuit, qui est principalement composée d'acier inoxydable 304L (tuyauterie des branches chaude et froide) et d'alliage Inconel 600 (tubes de générateurs de vapeur). Ce phénomène peut alors conduire à un taux réduit de produits de fission relâchés dans l'environnement ([26]).

Néanmoins, il a été démontré que sous certaines conditions de température et de composition d'atmosphère, ces dépôts peuvent être remobilisés et conduire à un relâchement tardif de produits radioactifs dans l'environnement ([25]). Plusieurs études ont été réalisées afin de mieux comprendre ce phénomène, établir les mécanismes mis en jeu, définir les conditions dans lesquelles la re-vaporisation se produit, ainsi qu'identifier les espèces chimiques impliquées. Cependant, il reste encore des aspects inconnus et mal compris de ce phénomène, ce qui rend difficile sa modélisation à l'aide d'outils spécifiques de simulation d'un accident nucléaire grave (par ex. ASTEC). Ces aspects concernent notamment l'étude de la remobilisation d'iode. En effet, peu d'informations existent concernant la forme chimique et la quantité d'iode qui pourrait potentiellement se remobiliser dans ce type de configuration.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail, qui fait partie du Programme Investissement d'Avenir 2 (PIA2) MiRE, est de contribuer à l'amélioration de l'état des connaissances sur la remobilisation de dépôt de produits de fission depuis la surface du circuit primaire d'un REP en situation accidentelle grave. Plus précisément, le travail se focalise sur la remobilisation des espèces contenant de l'iode, afin de déterminer la forme chimique et la quantité d'iode qui seraient susceptibles de se remobiliser.

Le manuscrit s'articule en six chapitres. Le premier chapitre aborde le contexte de l'étude avec le fonctionnement normal d'un REP, ainsi que la description de la phénoménologie d'un accident grave de REP et présente quelques exemples historiques. La

recherche en sûreté nucléaire sur les accidents graves est également présentée, avec les principaux axes de recherche et quelques exemples de programmes développés.

Le deuxième chapitre présente les principaux résultats d'études réalisées en lien avec la remobilisation de dépôts de produits de fission et disponibles dans la littérature. Tout d'abord, les propriétés physico-chimiques des composés d'intérêt (CsI, AgI, I₂, CsOH) sont présentés. Par la suite, les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent sont décrits et discutés selon la logique suivante : la nature du substrat (acier 304L, 316L ou alliage Inconel 600), l'état de surface initial de ce substrat, les différents protocoles et techniques utilisés pour la génération de différents types de dépôts de produits de fission, et la remobilisation proprement dite de ces dépôts. Finalement, une analyse critique des résultats des études antérieures est réalisée, et les objectifs détaillés du travail actuel sont avancés.

Le troisième chapitre décrit d'une part les dispositifs expérimentaux développés et mis en œuvre dans le cadre de ce travail, et d'autre part explique comment ont été réalisés les différentes analyses ainsi que leur interprétation.

Dans le quatrième chapitre sont reportés les principaux résultats concernant la remobilisation de dépôts de CsI en fonction de différents paramètres expérimentaux. Ce chapitre est divisé en deux parties : d'abord l'étude de la remobilisation de dépôts de CsI obtenus par impaction d'aérosols à température ambiante, puis la même étude pour des dépôts obtenus par condensation de vapeurs de CsI à haute température (supérieure à 200°C).

Le cinquième chapitre traite la remobilisation de dépôts de produits de fission d'autres espèces que CsI, notamment le Cs₂MoO₄ et l'AgI.

Dans le sixième chapitre sont proposées, à partir de l'analyse de tous les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, quelques voies réactionnelles qui pourraient expliquer les processus mis en jeu lors de la remobilisation de dépôts de produits de fission et plus précisément lors du relâchement d'iode. Ces mécanismes de réactions ont été proposés suite à des calculs d'équilibres thermodynamiques, mais également de prise en compte de limitations cinétiques. Finalement, les résultats issus des simulations sont présentés et comparés aux observations expérimentales.

En conclusion sont rappelés les principaux résultats expérimentaux et ceux issus des calculs thermodynamiques et simulés. Des propositions d'essais et de calculs complémentaires, qui pourraient apporter de nouvelles informations contribuant à une meilleure compréhension de processus impliqués, sont également données.

Ce travail de recherche a été réalisé sur trois sites :

- Au Laboratoire d'Expérimentation, Environnement et Chimie de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, sur le site de Cadarache (Bouches-du-Rhône) ;
- A l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS UMR CNRS 8181) à l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies ;
- Au Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A UMR CNRS 8522) à l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies.

Chapitre I : Contexte

Dans cette partie, la phénoménologie des accidents graves est traitée. Tout d'abord, le fonctionnement normal d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) est présenté, ce type de réacteur représentant la totalité du parc électronucléaire français (58 unités) et près de 2/3 des réacteurs au niveau mondial (289 sur 448 au 31/12/2016) ([1]). La phénoménologie des accidents graves est ensuite décrite avec un bref descriptif des principaux accidents nucléaires. Finalement, les programmes de recherche traitant de la problématique des accidents graves sont brièvement présentés, permettant d'introduire les résultats qui ont mené à l'étude de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission depuis la surface du circuit primaire.

1. Fonctionnement normal d'un REP

Une centrale nucléaire est une centrale « thermique » dont l'objectif est de produire de l'électricité à partir d'un alternateur couplé à une turbine à vapeur. La vapeur est générée, tout comme dans une centrale thermique « classique », en chauffant l'eau. La seule différence est que dans une centrale nucléaire, la chaleur est produite suite à la réaction de fission des noyaux de ^{235}U et de ^{239}Pu .

En fonction de la technologie du réacteur, il existe deux moyens de production de la vapeur. Elle peut être générée directement dans la cuve du réacteur, contenant le cœur, ce qui est le cas pour des Réacteurs à Eau Bouillante (REB). Il n'y a alors qu'un seul circuit pour le fluide caloporteur permettant de réaliser le processus. L'autre moyen consiste à produire de la vapeur de manière indirecte. Dans ce cas, un caloporteur circulant dans un circuit dit « primaire » et qui peut être liquide (eau légère, eau lourde ou sodium) ou gazeux (CO_2 , He) récupère la chaleur produite par les réactions de fission lors de son passage dans le cœur du réacteur. Il échange alors la chaleur avec de l'eau circulant dans un circuit dit « secondaire ». Celle-ci se vaporise et entraîne mécaniquement une turbine couplée à l'alternateur.

En France tous les réacteurs électrogènes sont de technologie REP (Figure 1). L'eau dans le circuit primaire est maintenue à l'état liquide à environ 300°C sous une pression de 155 bar, d'où le nom de Réacteur à Eau Pressurisée. La pression élevée est régulée grâce au pressuriseur, dans lequel l'eau est chauffée jusqu'à ce qu'elle devienne biphasique ; la vapeur ainsi créée maintient la pression nécessaire. Le rôle de ce fluide primaire est d'évacuer la chaleur produite par les réactions de fission se produisant dans le cœur du réacteur. Le fluide passe ensuite dans le Générateur de Vapeur (GV), qui est un échangeur de chaleur contenant des tubes en U dans lesquels circule le fluide primaire et à travers desquels la chaleur est transmise au fluide du circuit secondaire (eau). Une fois vaporisée, la vapeur du circuit secondaire est dirigée vers la turbine haute pression. Elle passe ensuite dans le Sécheur Surchauffeur qui élimine les gouttelettes formées, puis est dirigée vers les

turbines basse-pression. Ces turbines sont connectées au rotor de l'alternateur qui produit l'électricité. Finalement, la vapeur revient à l'état liquide dans le condenseur avant de répéter le même cycle. Le condenseur est lui-même traversé par un dernier circuit d'eau, appelé « circuit de refroidissement » ou encore « circuit tertiaire » ; il peut s'agir d'un circuit ouvert (mer, lac, fleuve) ou d'un circuit fermé (fleuve ou rivière à faible débit). Dans ce dernier cas, des tours aéroréfrigérantes sont nécessaires pour assurer le refroidissement du circuit tertiaire.

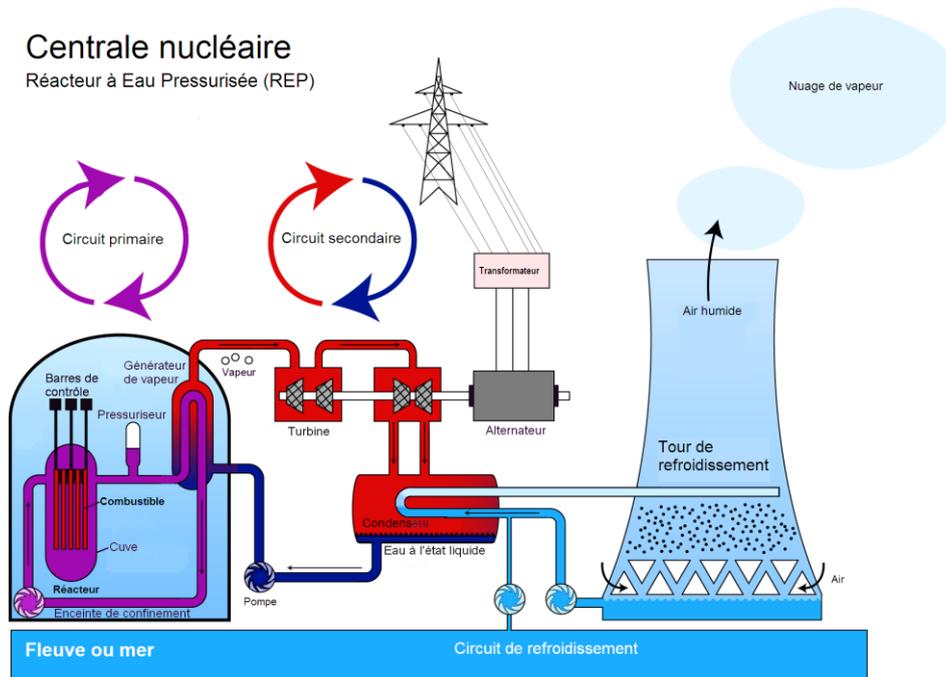
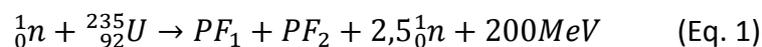


Figure 1. Schéma de principe d'un REP disposant d'une tour aéroréfrigérante ([2])

Comme cela a déjà été mentionné, dans un réacteur nucléaire la chaleur est produite par la réaction de fission des noyaux d'atomes de ^{235}U et de ^{239}Pu . Pour l'uranium, cette réaction peut s'écrire comme suit:



De manière générale, une seule réaction de fission produit environ 200 MeV d'énergie sous forme de chaleur, qui doit être (1) **évacuée**. De plus, la réaction conduit à la scission du noyau père en deux noyau-fils, de masses atomiques différentes, appelés produits de fission (PFs). Ces produits de fission sont, dans la majorité des cas, radioactifs et doivent être (2) **confinés** à l'intérieur de la gaine du combustible pour éviter leur dissémination dans l'environnement. En plus des PFs, la réaction de fission libère également, en moyenne, 2 à 3 neutrons, qui permettent d'auto-entretenir la réaction en chaîne. Cependant, pour que la réaction en chaîne soit maîtrisable, il est suffisant et nécessaire qu'un seul neutron participe à la réaction. De ce fait, un (3) **contrôle de réactivité** est imposé

afin de conserver le nombre des neutrons à un niveau permettant le fonctionnement du réacteur dans les conditions souhaitées et sûres. Ces conditions sont obtenues à l'aide de matériaux absorbants les neutrons : le bore dans l'eau du circuit primaire (sous forme d'acide borique H_3BO_3) et les barres de contrôle (en carbure de bore B_4C ou alliage Ag-In-Cd). Ainsi, les trois processus (1) évacuation de la chaleur produite par le cœur, (2) confinement des produits de fission et (3) contrôle de réactivité constituent les trois fonctions de base de la sûreté nucléaire. Ces trois fonctions doivent assurer l'intégrité des trois barrières de confinement, dont le rôle est d'empêcher le relâchement des produits de fission radioactifs dans l'environnement :

- La première barrière – la gaine du combustible, en alliage de zirconium (Zircaloy, etc.), qui contient les pastilles de combustible (oxyde d'uranium ou oxyde mixte uranium/plutonium) (Figure 2).
- La deuxième barrière – l'enveloppe du circuit primaire (la cuve, les tuyauteries, etc.).
- La troisième barrière – l'enceinte de béton entourant le réacteur et particulièrement le circuit primaire, appelée enceinte de confinement (EC).

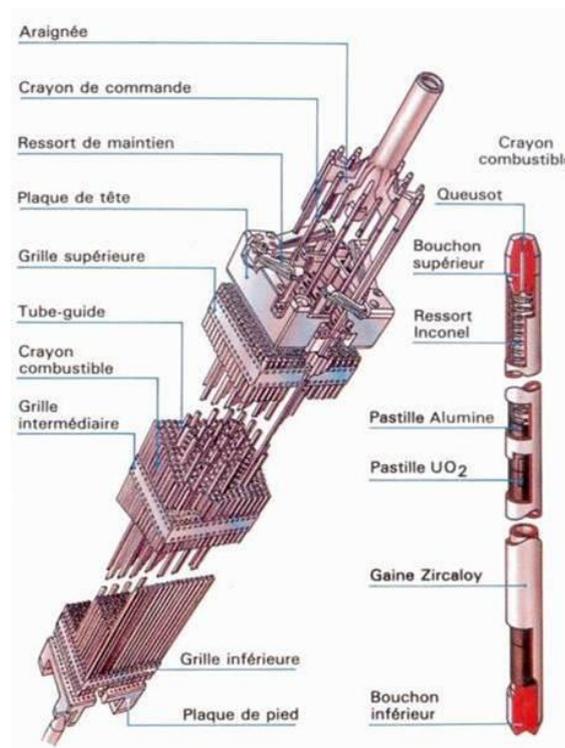


Figure 2. Crayon de combustible et assemblage avec barre de contrôle d'un REP ([4])

Dans les conditions de fonctionnement normal d'un REP, les produits de fission présents dans la matrice du combustible sont dans des états chimiques divers ([3]) :

- sous forme d'oxydes dissous, en particulier pour le strontium (Sr), l'yttrium (Y), le zirconium (Zr), le lanthane (La), le cérium (Ce) et le néodyme (Nd) ;

- sous forme de précipités d'oxydes pour le baryum (Ba) et le niobium (Nb) principalement ;
- sous forme de précipités métalliques pour le molybdène (Mo), le technétium (Tc), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh) et le palladium (Pd) ;
- principalement sous forme d'atomes dissous pour les produits de fission volatils tels que le brome (Br), le rubidium (Rb), le tellure (Te), l'iode (I) et le césium (Cs). L'état chimique de ces produits de fission n'est cependant pas complètement connu. En effet, au-delà d'une certaine température, ils peuvent migrer radialement dans les pastilles de combustible et venir se condenser dans des zones plus froides en formant des composés plus complexes avec des éléments constitutifs du combustible ou d'autres produits de fission ; par exemple, le césium peut former des composés tels que des molybdates et des uranates de césium ;
- sous forme d'atomes dissous ou de bulles de gaz localisées dans des positions intergranulaires ou intragranulaires pour les gaz de fission comme le xénon (Xe) et le krypton (Kr). Il est à noter que les gaz accumulés aux joints de grains sont les plus facilement relâchés en cas de situation accidentelle.

2. REP en situation accidentelle

2.1. Définition

On appelle « accident grave » ou « accident de fusion de cœur » d'un réacteur nucléaire à eau sous pression un accident au cours duquel le combustible du réacteur est significativement dégradé avec fusion plus ou moins étendue du cœur du réacteur. La fusion résulterait d'une absence prolongée de refroidissement du cœur par le fluide caloporteur et consécutivement d'une augmentation importante de la température des crayons combustibles dénoyés. C'est un type d'accident qui, en raison des mesures de prévention mises en place, ne peut survenir qu'à la suite d'une accumulation de dysfonctionnements (défaillances multiples, humaines et/ou matérielles). Plusieurs scénarios accidentels peuvent conduire à la fusion du cœur et selon une étude probabiliste de sûreté réalisée par l'IRSN ([5]), les scénarios suivants ont la plus grande probabilité :

- Accidents de perte de réfrigérant primaire (APRP), avec une fréquence de fusion du cœur de $1,2 \times 10^{-6}$ par année et par réacteur, ce qui représente 16% de la fréquence totale de fusion du cœur ($7,5 \times 10^{-6}$).
- Perte totale de la source froide ou des systèmes associés – 17% de la fréquence totale de fusion du cœur.
- Perte totale des alimentations électriques – 38% de la fréquence totale de fusion du cœur.
- D'autres type d'accidents : perte totale de l'alimentation en eau des générateurs de vapeur ; accidents de rupture d'une tuyauterie secondaire (RTE ou RTV) ; accidents de rupture de tubes d'un générateur de vapeur (RTGV) et d'autres scénarios qui comptent pour 29% de la fréquence totale de fusion du cœur.

2.2. Les accidents nucléaires graves les plus importants de l'histoire

Les incidents et les accidents nucléaires sont classifiés selon leur gravité et leur impact sur l'environnement et l'homme suivant une échelle appelée échelle INES (International Nuclear Events Scale) adopté par l'AIEA (Agence Internationale pour l'Energie Atomique) depuis 1991 (Figure 3).

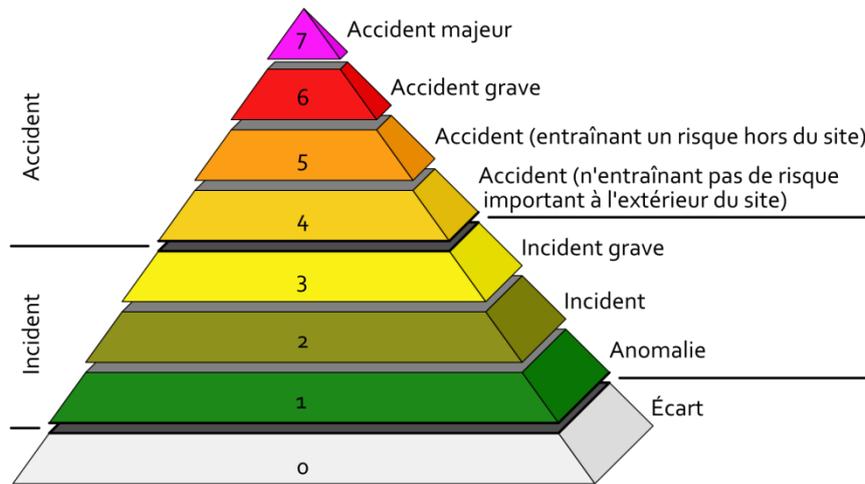


Figure 3. Echelles INES de classification des incidents et des accidents nucléaires ([6])

A ce jour, trois accidents sont survenus sur des réacteurs à eau légère : l'accident de Three Mile Island en 1979 aux Etats Unis, classé au niveau 5 selon INES ; l'accident de Tchernobyl en 1986 en ex-URSS, classé au niveau 7 (le plus haut) et récemment l'accident de Fukushima en 2011 au Japon, classé niveau 7 également.

La centrale de Three Mile Island comprenait 2 réacteurs à eau pressurisée de 900 MW_e. Cet événement a été déclenché par un incident de fonctionnement sur le réacteur N°2 : une défaillance dans le système d'alimentation en eau des GVs a induit des erreurs de pilotage de la part des opérateurs ainsi que la défaillance des systèmes de sûreté ; cette succession d'évènements a finalement conduit à un accident de type APRP. Bien que des PFs volatils et radioactifs aient été relâchés dans l'EC, la plupart des aérosols ont été retenus dans l'EC, réduisant considérablement l'impact sur l'environnement. Six ans après l'accident il a été constaté qu'environ 45% du cœur avait fondu.

La centrale de Tchernobyl était constituée de 4 réacteurs de type RBMK (avec modérateur graphite et caloporteur eau légère) de 1000 MW_e, et de 2 autres réacteurs similaires en construction au moment de l'accident. L'accident est survenu pendant un essai visant à vérifier le comportement du réacteur en situation accidentelle. Les caractéristiques particulières des réacteurs RBMK et les erreurs humaines successives ont conduit à un accident d'insertion de réactivité (RIA), durant lequel la puissance du réacteur a augmenté d'un facteur 100 par rapport à la puissance nominale et sur un laps de temps très court (4 s). Le phénomène a provoqué une forte dégradation du combustible ainsi qu'une importante production de vapeur d'eau, conduisant à une explosion de vapeur. Celle-ci a détruit la dalle de protection du réacteur, exposant le cœur endommagé à l'environnement. Ainsi, une très grande quantité de matière radioactive a été dispersée à l'extérieur de l'enceinte. L'accident de Tchernobyl est le plus grave en termes de conséquences pour l'environnement.

La centrale de Fukushima Dai-ichi était parmi les 15 centrales les plus importantes au monde, avec une capacité installée de 4,7 GW_e distribuée sur 6 réacteurs à eau bouillante (REB). Les réacteurs 1 (460 MW_e), 2 et 3 fonctionnaient à puissance nominale au moment de l'accident, alors que les réacteurs 4, 5 (784 MW_e pour ces 4 unités) et 6 (1100 MW_e) étaient en arrêt pour maintenance. La cause principale de cet accident est liée à deux cataclysmes naturels. Le premier est le tremblement de terre qui a détruit l'alimentation électrique hors site de la centrale, provoquant les arrêts d'urgence des réacteurs, ainsi que le déclenchement des groupes électrogènes de secours. Une heure plus tard, le tsunami produit par le séisme a atteint la centrale et a détruit tous les moyens de production d'électricité de secours, provoquant un accident de type perte totale des alimentations électriques. En l'absence du refroidissement du circuit primaire, les cœurs des unités 1, 2 et 3 ont fondu et une quantité importante de PFs a été relâchée dans l'environnement.

2.3. Déroulement d'un scénario accidentel grave

La cause de la fusion du cœur d'un réacteur nucléaire est directement liée à la déficience de son système de refroidissement. Lors d'une perte des capacités de refroidissement, trois phases peuvent être distinguées dans le déroulement d'un accident grave (Figure 4) : une phase à court terme au niveau de la cuve ([7]), une phase à long terme toujours au niveau de la cuve ([8]), et éventuellement, selon les conditions accidentelles, une phase en dehors de la cuve. Les phénomènes se produisant pendant les phases concernant la cuve influencent fortement la nature de l'atmosphère, la température et le pouvoir oxydant de l'atmosphère dans la cuve du réacteur, ce qui impacte le processus de relâchement des PFs. Les deux phases au niveau de la cuve, consistent, chronologiquement, en :

Pour la phase à court terme :

- Le dénoyage du cœur ;
- L'oxydation des matériaux métalliques ;
- La déformation et la rupture de la gaine du combustible ;
- Le relâchement et transport des PFs ;
- La liquéfaction et la fusion des matériaux du cœur – perte de la géométrie du cœur ;
- Le re-noyage du cœur endommagé.

Pour la phase à long terme :

- La formation des bains liquides ;
- L'écroulement du cœur et la relocalisation dans la partie inférieure de la cuve ;
- L'extension de la dégradation vers la partie inférieure de la cuve (ex. TMI-2) qui peut conduire éventuellement à la rupture de la cuve et aux phénomènes hors cuve.

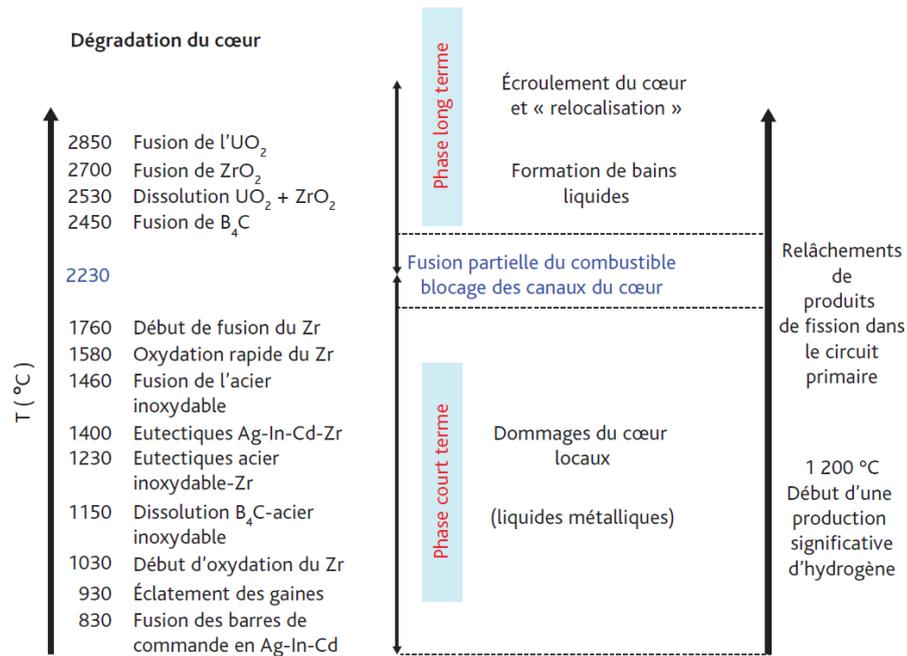


Figure 4. Principaux phénomènes intervenants au cours de la dégradation du cœur du réacteur ([5])

2.4. Relâchement et transport des produits de fission

Les PFs sont relâchés aussitôt que l'intégrité de la gaine de combustible est atteinte. Dans un premier temps, les PFs gazeux (Xe, Kr) confinés dans l'espace annulaire entre la pastille de combustible et la gaine sont relâchés. Puis viennent les PFs volatils (I, Cs). Avec l'avancement de l'accident d'autres PFs peuvent être également relâchés. La cinétique de relâchement ainsi que les quantités relâchées dépendent de conditions telles que la température, le potentiel oxygène (qui dépend de la composition atmosphérique), le taux de combustion, le type de combustible, etc. Différents programmes de recherche menés jusqu'à présent ([9]) ont permis de classer les produits de fission en 4 catégories par volatilité décroissante :

- Les gaz de fission et produits de fission volatils (Kr, Xe, I, Cs, Br, Rb, mais aussi Te, Sb et Ag) : leur relâchement hors combustible est quasi total avant même d'atteindre la formation d'un bain de corium. La cinétique de relâchement de ces éléments est accélérée dans des conditions oxydantes et légèrement moins rapide pour Te et Sb que pour les autres PFs volatils à cause d'interactions avec l'étain présent dans l'alliage constitutif des gaines ;
- Les produits de fission semi-volatils (Mo, Ba, Y, Rh, Pd, Tc) : leurs taux de relâchement peuvent être très élevés et dans certains cas équivalents à celui des produits de fission volatils. Cependant le relâchement de ces PFs est étroitement dépendant des conditions oxydantes ou réductrices de l'atmosphère environnante, mais également

d'une possible rétention importante dans les structures internes supérieures de la cuve ;

- Les produits de fission peu volatils (Sr, Nb, Ru, La, Ce, Eu, Np) : leur taux de relâchement est faible mais souvent significatif, de l'ordre de quelques pour cent et jusqu'à 10% lors de la dégradation des crayons de combustible (avant la perte de la géométrie des assemblages). Ces taux de relâchement peuvent atteindre, pour certains d'entre eux, des valeurs supérieures à 10 % pour des combustibles à très haut taux de combustion dans des conditions particulières (c'est le cas notamment du ruthénium sous air). Cependant, la rétention de ces PFs dans les structures internes supérieures de la cuve devrait être importante ;
- Les produits de fission non volatils (Zr, Nd) : aucun relâchement significatif de ces deux éléments, très réfractaires, n'a pu être mis en évidence expérimentalement.

En plus de PFs, des éléments constituant de la barre de contrôle (Ag, In, Cd, B) peuvent également être relâchés. Ce relâchement est significatif pour le B et le Cd, plus modéré pour l'Ag et faible pour l'In. Cependant, compte tenu de la forte abondance de ces éléments dans le cœur, ils peuvent jouer un rôle important sur le transport et la spéciation des PFs (formation d'AgI, CdI₂).

Une fois relâchés, les PFs et les éléments de la barre de contrôle sont transportés dans le circuit primaire, mais peuvent également atteindre l'EC, en fonction de l'avancement de l'accident. La caractérisation du comportement des PFs dans le circuit primaire est très complexe du fait des conditions physico-chimiques qui y règnent (Figure 5). Parmi les phénomènes susceptibles de se produire, les suivants peuvent être mentionnés :

- La nucléation homogène ou hétérogène : les vapeurs de PFs se condensent pour former des aérosols ;
- La coagulation (ou agglomération) : le processus consiste en un grossissement des aérosols provoqué par des collisions entre eux, lors de leur transport dans le circuit primaire ;
- Le dépôt des PFs sur les parois du circuit primaire : par chimisorption des vapeurs à haute température, par condensation de vapeurs (au contact avec les parois plus froides), par sédimentation (dépôts d'aérosols par gravité), par diffusion brownienne ou turbulente (en fonction du régime d'écoulement), par impaction (du fait de changements de géométrie dans le circuit) ([10]) ;
- La remobilisation de dépôts des PFs : remise en suspension mécanique, re-vaporisation (voir Chapitre II section 2).

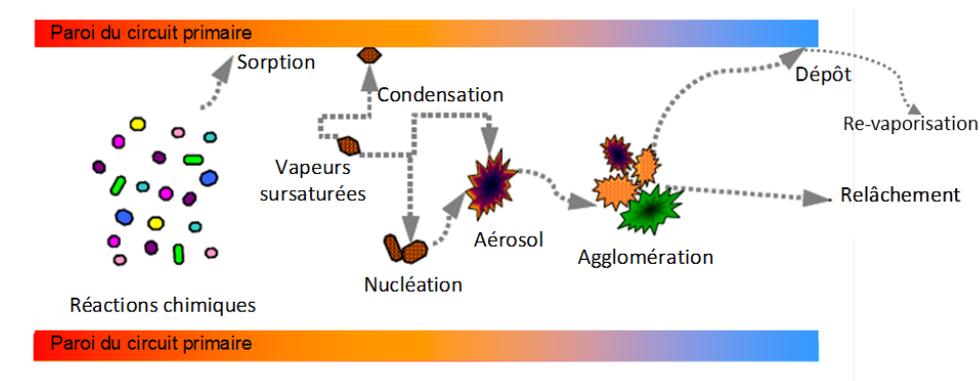


Figure 5. Phénomènes physico-chimiques se produisant dans le circuit primaire en cas d'accident grave

Parmi les produits de fission issus d'une réaction nucléaire, l'iode et le césium sont d'un intérêt tout particulier du fait de leur nature particulièrement volatile, mais également des risques radiologiques qu'ils peuvent engendrer à court ($T_{1/2}^{131\text{I}} = 8,02 \text{ j}$) et long terme ($T_{1/2}^{137\text{Cs}} = 30,15 \text{ an}$) pour l'environnement et l'Homme. Par ailleurs, des calculs thermodynamiques ont montré qu'en situation accidentelle grave, ces produits de fission existent principalement sous forme CsOH , CsI , Cs_2MoO_4 ou encore AgI . De ce fait, ces espèces chimiques ont souvent été étudiées lors de caractérisation de dépôt et de re-vaporisation de PFs ([26-29]).

Une notion importante concernant le relâchement des produits de fission et leur impact sur l'environnement est la notion de « terme source ». L'IRSN définit [5] le terme source comme étant un rejet typique, caractéristique d'une famille de réacteurs et représentatif d'un type d'accident, c'est-à-dire, en général, d'un mode de défaillance de l'enceinte de confinement, en supposant la fusion complète du cœur du réacteur ; il est ainsi considéré pour définir les actions à prévoir en vue de la protection des populations dans ces conditions.

Trois termes sources de gravité décroissante ont été définis en 1979 ([5]) :

- Le terme source S1 est associé à une défaillance de l'enceinte de confinement à court terme, soit quelques heures au plus après le début de l'accident ;
- Le terme source S2 correspond à des rejets directs dans l'atmosphère dû à une perte d'étanchéité de l'enceinte de confinement survenant un ou plusieurs jours plus tard ;
- Le terme source S3 correspond à des rejets dans l'atmosphère, indirects et différés, par des voies permettant une rétention significative des produits de fission.

Le Tableau 1 présente des ordres de grandeur pour ces différents termes sources dans le cas d'un réacteur de 900 MW_e .

Tableau 1. Termes sources S1, S2 et S3 d'un REP 900 exprimés en pourcentage de l'activité initiale des produits radioactifs considérés présents dans le cœur du réacteur ([5])

Terme source	S1	S2	S3
Gaz rares	80	75	75
Iode non organique	60	2,7	0,3
Iode organique	0,7	0,55	0,55
Césium	40	5,5	0,35
Tellure	8	5,5	0,35
Strontium	5	0,6	0,04
Ruthénium	2	0,5	0,03
Lanthanides et actinides	0,3	0,08	0,005

3. Recherche en sûreté nucléaire/accident grave

3.1. Recherche expérimentale

L'accident de TMI-2 a été un élément déclencheur de la recherche dans le domaine des accidents graves, renforcé par la suite par l'accident de Tchernobyl, et plus récemment par celui de Fukushima. Plusieurs programmes de recherche internationaux ont ainsi été initiés dans le but de comprendre le comportement des matériaux de structure et des PFs en conditions d'accident grave, à partir de différents essais en pile (essais intégraux) et hors pile (essais analytiques). Les objectifs principaux de ces programmes étaient de comprendre le processus de dégradation du cœur du réacteur résultant de l'interaction entre les matériaux de structure et le combustible en fusion, le phénomène de relocalisation du combustible, la production d'hydrogène suite à l'oxydation de matériaux de structure, l'influence de la dégradation du cœur sur le relâchement, le transport et le dépôt de PFs et d'aérosols lors de la chronologie accidentelle, et finalement la fragmentation du cœur dégradé suite au refroidissement survenu pendant l'étape de renoyage du cœur.

Concernant les essais intégraux, le programme Phébus-PF est parmi les programmes de relâchement de produits de fission réalisés le plus représentatif des conditions d'un accident de fusion du cœur, notamment en ce qui concerne les relâchements à partir du combustible, les transferts dans le circuit primaire et le comportement dans l'enceinte de confinement des produits de fission ([11]). Dans ce programme, quatre essais ont été réalisés (Tableau 2) avec des assemblages de 20 crayons combustibles et un crayon absorbant de neutrons. Les crayons combustibles présentaient selon les essais des taux de combustion entre 0 (essai FPT0) et 32 GWj/tU (essai FPT2). Avant la séquence expérimentale, l'assemblage des crayons combustibles était ré-irradié dans des conditions normales de fonctionnement d'un REP afin de disposer d'un inventaire représentatif des PFs à vie courte. Durant la séquence expérimentale proprement dite, l'assemblage des crayons combustibles a été porté à des températures induisant une dégradation très importante des gaines et du combustible, suivi du relâchement d'une fraction importante de matière et la formation d'un bain fondu.

Tableau 2. Objectifs et conditions expérimentales des essais Phébus-PF ([5])

Essai (date)	Objectif principal	Conditions expérimentales	
		Grappe combustible	Circuit primaire
FPT0 (12/1993)	Formation et développement d'un bain de corium et relâchement des produits de fission dans un mélange riche en vapeur d'eau	Combustible frais 1 crayon Ag-In-Cd « ré-irradiation » : 9j	Pas de condensation de la vapeur d'eau dans le générateur de vapeur
FPT1 (07/1996)	Comme pour FPT0 avec du combustible irradié	Combustible irradié à 23 GWj/tU 1 crayon Ag-In-Cd « re-irradiation » : 9j	Comme pour FPT0
FPT2 (10/2000)	Comme pour FPT1 avec relâchement des produits de fission dans un mélange riche en hydrogène	Combustible irradié à 32 GWj/tU « re-irradiation » : 9j	Comme pour FPT1 avec injection d'acide borique
FPT3 (11/2004)	Comme pour FPT2	Comme pour FPT1 avec un crayon B ₄ C Combustible irradié à 24 GWj/tU « re-irradiation » : 9j	Comme FPT0

Les différents phénomènes physiques étudiés dans ces essais interviennent à différents niveaux :

- 1) Dans le cœur du réacteur simulé par 20 crayons de combustible, analogues à ceux d'un REP, et un crayon absorbant d'un mètre de long ;
- 2) Dans le circuit primaire dont le générateur de vapeur est simulé par un tube en U inversé ;
- 3) Dans l'enceinte de confinement simulée par un réservoir de 10 m³ comprenant un volume rempli d'eau en guise de puisard (100 L), et des surfaces peintes.

Ces trois zones sont reproduites à l'échelle 1/5000 par rapport à un réacteur nucléaire à eau pressurisée de type 900 MW_e (Figure 6).

Au cours de ces différents essais du programme Phébus-PF, deux zones principales de rétention des aérosols et des produits de fission ont été identifiées dans la partie simulant le circuit primaire. Ces zones, où les températures de la paroi et du fluide chutent brutalement,

sont la portion verticale de la branche chaude située immédiatement au-dessus de la grappe de combustible (refroidissement d'environ 1750 à 700°C), et la branche ascendante du générateur de vapeur (refroidissement de 700 à 150°C).

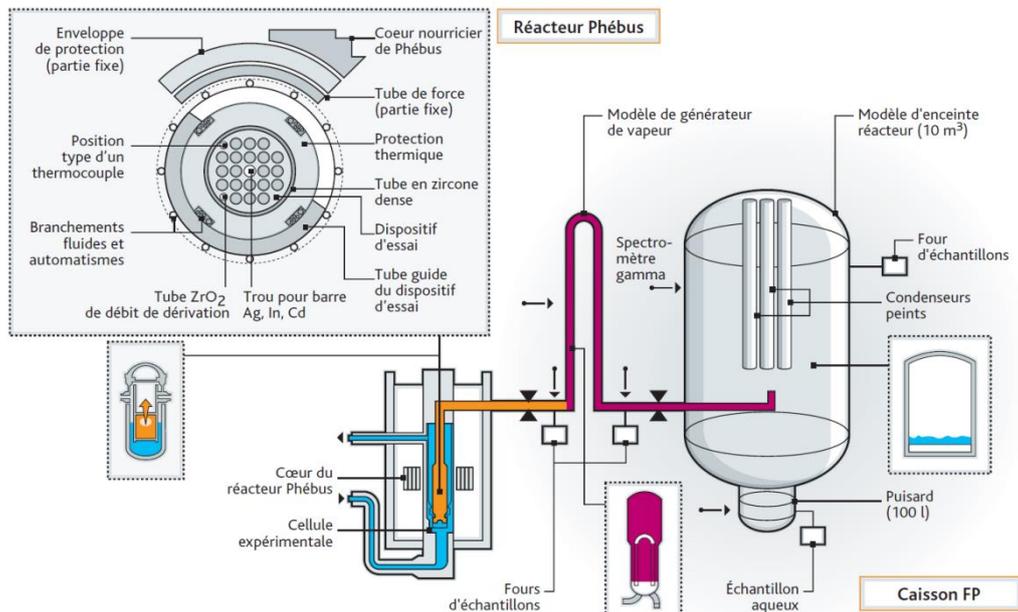


Figure 6. Schéma de principe de l'installation Phébus-PF ([5])

Six programmes analytiques, avec des expériences effectuées sur des tronçons de combustibles irradiés, ont été conduits depuis la fin des années 1970 : les programmes allemand SACHA (1978 ; [12]), américain HI/VI (1981-1993 ; [13]), canadien CRL (1991 ; [14]), japonais VEGA (2005 ; [15]), français HEVA/VERCORS (1983-2002 ; [16]) et ISTEP-VERDON (2011- ; [17]).

Le plus récent des programmes, ISTEP-VERDON, s'est focalisé sur le relâchement et le transport des PFs à partir du combustible UO_2 et MOX à haut taux de combustion, dans des conditions d'atmosphère variables (vapeur d'eau, hydrogène, mixte vapeur d'eau/hydrogène, mixte vapeur d'eau/air). Le montage expérimental comprend un système de tubes soumis à un gradient thermique (décroissance linéaire de 700 à 150°C), ce qui a permis de mettre en évidence plusieurs pics de dépôt (particulièrement pour les PFs volatils), suggérant (1) la présence de plusieurs espèces, et (2) l'implication de plusieurs mécanismes de formation de dépôt (Figure 7). L'analyse du profil de dépôt de ^{131}I (Figure 8) a permis de constater également une re-vaporisation de cet élément. En effet, dans la première phase de l'essai (sous vapeur d'eau), l'iode s'est déposé dans les tubes 1 et 2. Ensuite le tube 1 a été fermé et de l'air a été ajouté dans le gaz porteur. Il a été observé la disparition du premier pic d'iode dans le tube 2 (entre 400-450 mm dans le tube 1) et l'apparition d'un pic intense à 600 mm. Ces observations suggèrent une re-vaporisation d'iode et un nouveau dépôt à plus basse température.

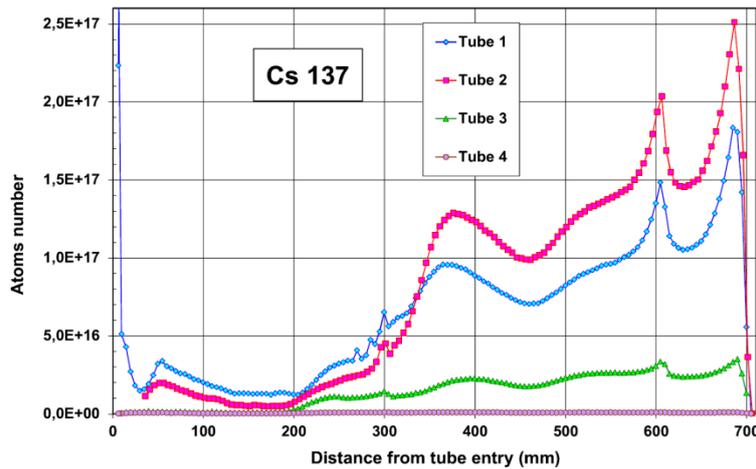


Figure 7. Profil de dépôt du ^{137}Cs le long des tubes à gradient thermique ([18])

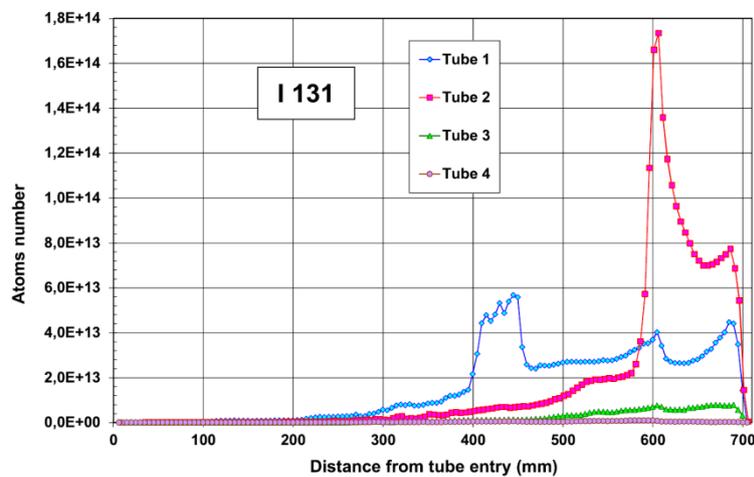


Figure 8. Profil de dépôt d' ^{131}I le long des tubes à gradient thermique ([18])

3.2. Simulation numérique des accidents de fusion du cœur

En plus des programmes expérimentaux, des efforts ont été consacrés au développement d'outils de modélisation permettant de simuler le déroulement d'un accident grave de fusion de cœur. Après l'accident de TMI-2, le développement de tels outils a été entrepris partout dans le monde. Deux types de logiciels ont ainsi été développés :

- Des logiciels intégraux (ou systèmes de logiciels) simulant l'ensemble d'un accident avec fusion de cœur, depuis l'évènement initiateur jusqu'aux rejets éventuels de radionucléides à l'extérieur de l'enceinte de confinement. Deux exemples de ce type de logiciel sont le code MELCOR (Etats-Unis) et le code ASTEC (France-Allemagne) ;
- Des logiciels détaillés ou mécanistes simulant plus finement les phénomènes intervenant au cours d'une partie de l'accident, par exemple la dégradation du cœur, le relâchement des produits de fission (par exemple MRPF, développé à l'IRSN) ou la combustion d'hydrogène dans l'enceinte.

Le code intégral ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) ([5]) a été à l'origine co-développé par l'IRSN et son homologue allemand le GRS. Ses capacités permettent de simuler plusieurs types de scénarios accidentels, sur plusieurs types de technologies de réacteurs nucléaires. Il se caractérise par une structure modulaire (Figure 9) et permet de couvrir les domaines suivants :

- La thermohydraulique des circuits primaire et secondaire au début de l'accident ;
- La fusion du cœur, avec le relâchement des PFs depuis les crayons de combustible et les relâchements d'aérosols depuis les structures présentes dans la cuve ;
- La relocalisation du corium dans le fond de la cuve et la défaillance de celle-ci, entraînant la coulée de corium dans les puits de cuve ;
- L'interaction corium-béton du radier du puit de cuve ;
- Le transport et le dépôt des produits de fission et des aérosols dans les circuits primaire et secondaire ;
- La thermohydraulique dans l'enceinte de confinement ;
- Le transport et le dépôt des produits de fission et des aérosols dans l'enceinte de confinement ;
- La chimie des produits de fission, en particulier l'iode et le ruthénium, dans l'enceinte de confinement et leur rejet éventuel dans l'environnement.

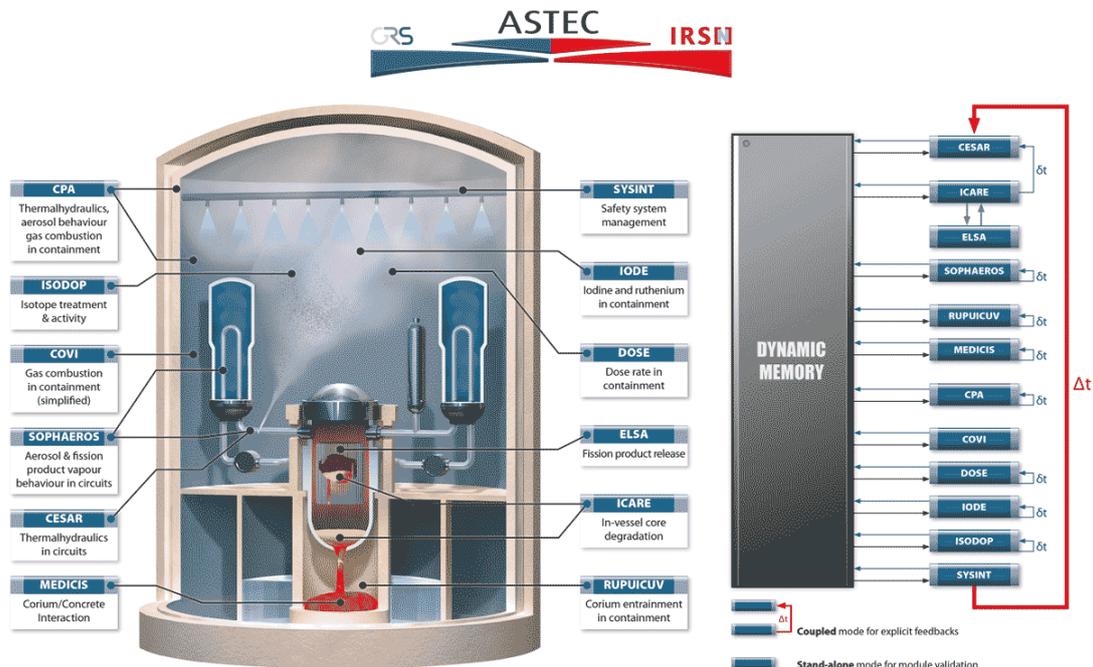


Figure 9. Structure du code intégral ASTEC

Le comportement des produits de fission dans le circuit primaire, thématique en lien directe avec le sujet du doctorat, est modélisé par le module SOPHAEROS.

3.3. Programme MiRE

Suite à l'accident de Three Mile Island en 1979, un dispositif de filtre à sable a été installé sur toutes les centrales en France. Ce filtre a l'avantage d'être passif et de retenir en grande partie les aérosols qui seraient toujours en suspension dans l'enceinte de confinement. En revanche, il n'est nullement adapté à la rétention des gaz, ce qui n'était pas par ailleurs son objectif initial.

L'accident de Fukushima a remis en question la sûreté des installations nucléaires, y compris la capacité des installations à pouvoir retenir/piéger les PFs et d'empêcher ainsi leur relâchement dans l'environnement. Il a également initié le démarrage de divers programmes de recherche à travers le monde (DENOPI, PASSAM [79]). Le projet MiRE (Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire) a démarré dans le cadre des appels à projet ANR RSNR de 2012. Il comporte trois axes de recherche dont la finalité est d'émettre des recommandations sur le(s) type(s) de filtre(s) le(s) plus approprié(s) et le(s) plus efficace(s) à court et moyen terme dans le cas d'un accident de fusion de cœur. L'objectif est de piéger en priorité les composés iodés volatils ainsi que le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) susceptible lui aussi d'exister dans le cas de certaines séquences accidentelles.

Même si des incertitudes demeurent en ce qui concerne le terme source en iode et en ruthénium, les résultats des Etudes Probabilistes de Sûreté de niveau 2 (EPS2) montrent clairement que le ruthénium (^{103}Ru et ^{106}Ru) contribue de manière très importante à la dose effective à moyen-terme tandis que l'iode (^{131}I) est le principal contributeur à la dose thyroïdienne.

Ainsi, améliorer le piégeage de ces espèces dans l'enceinte de confinement et dans le dispositif de filtration en cas d'événement de l'EC constitue un enjeu majeur de sûreté, et par là même un enjeu sociétal d'importance vis-à-vis de l'acceptabilité de l'énergie nucléaire, en atténuant les conséquences d'un possible accident de fusion du cœur.

Les trois axes de recherche du programme MiRE, adossés à la fois à la mise en œuvre d'approches expérimentales et de modélisation, concernent principalement :

- 1) L'étude du Terme Source moyen-terme en iode et ruthénium ;
- 2) L'évaluation de l'efficacité des moyens de filtration existants ;
- 3) L'étude et le développement d'absorbants innovants.

Le présent travail s'inscrit dans le premier de ces trois axes de recherche et vise à évaluer le terme source différé en iode volatil.

Chapitre II : Dépôt et re-vaporisation des PFs : état-de-l'art

La première étape du travail a consisté en une étude bibliographique afin d'établir l'état de l'art des connaissances relatives à la formation de dépôts des PFs et de leur re-vaporisation. Ce travail nécessaire a notamment pour objectif de positionner notre étude par rapport à l'existant, et de correctement prendre en compte les travaux antérieurs, tant au niveau des éclaircissements qui ont pu être apporté sur certains aspects des processus mis en œuvre, que sur les verrous qui ont été mis en évidence. Ainsi, ce chapitre présente les résultats et les conclusions issus des principaux programmes expérimentaux réalisés jusqu'à présent. Les ressources bibliographiques seront discutées suivant les différents aspects de la problématique de remobilisation :

- Nature du substrat de dépôt ;
- L'état initial de la surface du substrat d'intérêt ;
- L'interaction du dépôt de produits de fission avec la surface ;
- Le phénomène de remobilisation proprement dit.

Pour distinguer l'origine de ce dernier phénomène, ainsi que la forme sous laquelle la matière se remobilise, le Groupe d'Experts de l'OCDE/AEN ([23]) a défini les termes de re-suspension, re-vaporisation, réentrainement et revolatilisation (Figure 10) :

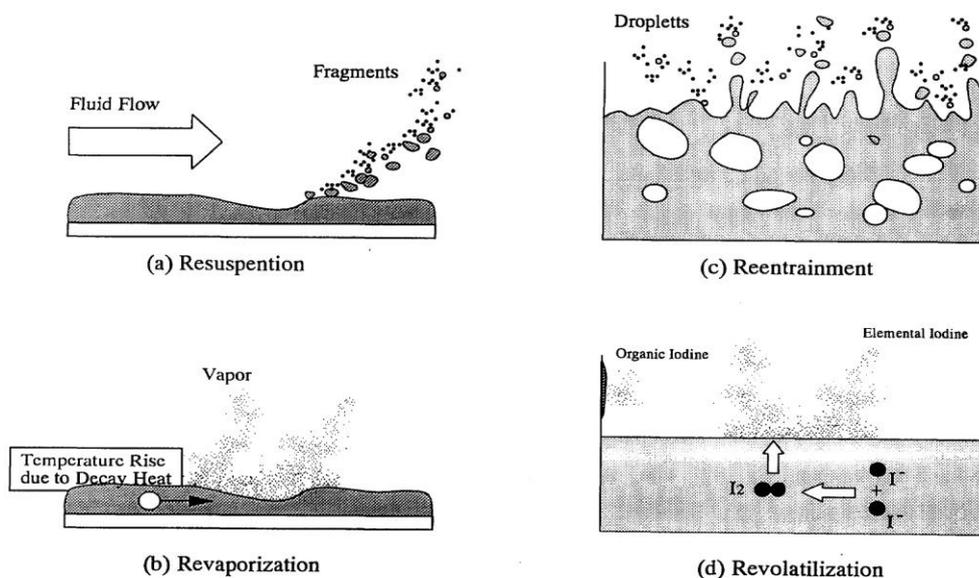


Figure 10. Différents phénomènes de remobilisation de dépôts de produits de fission ([23])

Re-suspension (circuit primaire)

Dans ce cas précis, les aérosols déposés ou les composés condensés sur la surface, sont remis en suspension sous forme de particules fines du fait de la force de traînée d'un

fluide. Par exemple, la re-suspension peut être initiée par des pics de vapeur provenant de l'injection d'eau pour refroidir le corium ou suite au flux provoqué par la combustion de l'hydrogène.

Re-vaporisation (circuit primaire)

Pour la re-vaporisation, les composés chimiques présents dans les aérosols déposés ou condensés sur la surface sont vaporisés quand leur pression de vapeur est supérieure à leur pression partielle dans le gaz environnant. Ce phénomène peut notamment être provoqué par la chaleur résiduelle des produits de fission ou chaleur dégagée par les réactions chimiques entre les produits de fission et la surface du circuit primaire. La re-vaporisation peut également être initiée par un changement des conditions chimiques environnantes telles qu'une entrée d'air ou la présence d'une atmosphère oxydante dans le circuit primaire depuis l'enceinte de confinement.

Réentrainement (circuit primaire/enceinte de confinement)

Une fois dissous dans un liquide ou déposés sur les parois du circuit primaire ou de l'installation, les composés chimiques sont entraînés sous forme de gouttelettes par le liquide bouillant ou par un flash de vapeur pouvant être provoqué par une dépressurisation.

Revolatilisation (enceinte de confinement)

Les composés dissous dans l'eau des puisards sont revolatilisés par un processus permettant leur conversion en une forme volatile suite à des réactions chimiques, particulièrement favorisée sous irradiation.

Dans ce travail de doctorat nous nous intéressons principalement au phénomène de re-vaporisation qui concerne la remobilisation de dépôts solides depuis la surface du circuit primaire suite à une élévation de température et/ou d'un changement d'atmosphère. Ainsi, seul le terme re-vaporisation sera considéré par la suite.

1. Physico-chimie des composés d'intérêt

Il a déjà été mentionné que le césium et l'iode présentent un intérêt particulier pour l'étude de relâchement et de transport des PFs à cause de leur volatilité. De ce fait, en début de chapitre, une partie est dédiée à la présentation des propriétés physico-chimiques des composés d'intérêt contenant ces éléments. Il s'agit plus précisément de l'iodure de césium CsI, de l'iode moléculaire I₂, de l'iodure d'argent AgI et de l'hydroxyde de césium CsOH.

1.1. L'iodure de césium CsI

L'iodure de césium CsI est un solide incolore, de densité 4,51 g.cm⁻³, avec une température de fusion de 621°C et une température d'ébullition de 1280°C. Sa solubilité à 25°C est de 84,8 g pour 100 g d'eau ([39]). Il s'agit également d'un composé hygroscopique ([76]). Le CsI cristallise dans le système cubique centré.

La formation d'aérosols par évaporation du sel pur initialement, contenu dans un creuset en nickel et chauffé entre 700 et 1000°C, dans un gaz porteur composé d'argon ou d'azote, a déjà été étudié ([20]). Les aérosols ainsi formés présentent une forme sphérique, dont le diamètre géométrique moyen tend à augmenter avec la température de chauffe du creuset, et varie entre 0,39 μm (700°C) et 0,43 μm (900°C). La Figure 11 présente une image obtenue par microscopie électronique environnemental (MEBE), typique de ce type de particules collectées sur des filtres de quartz à 150°C lors de la vaporisation d'iodure de césium sous vapeur d'eau (80 % H₂O / 20% Ar) ([21]).

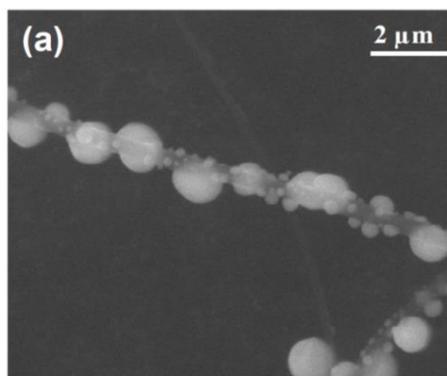


Figure 11. Image de microscopie électronique à balayage des particules recueillies sur un filtre à 150°C ([21])

L'évolution de la pression de vapeur saturante de CsI avec la température est présentée sur les Figures 12 et 13 et comparée à celles des autres espèces d'intérêt. Globalement, quelle que soit la température, la valeur de sa pression de vapeur saturante est inférieure à celle de l'I₂ et supérieure à celle d'AgI.

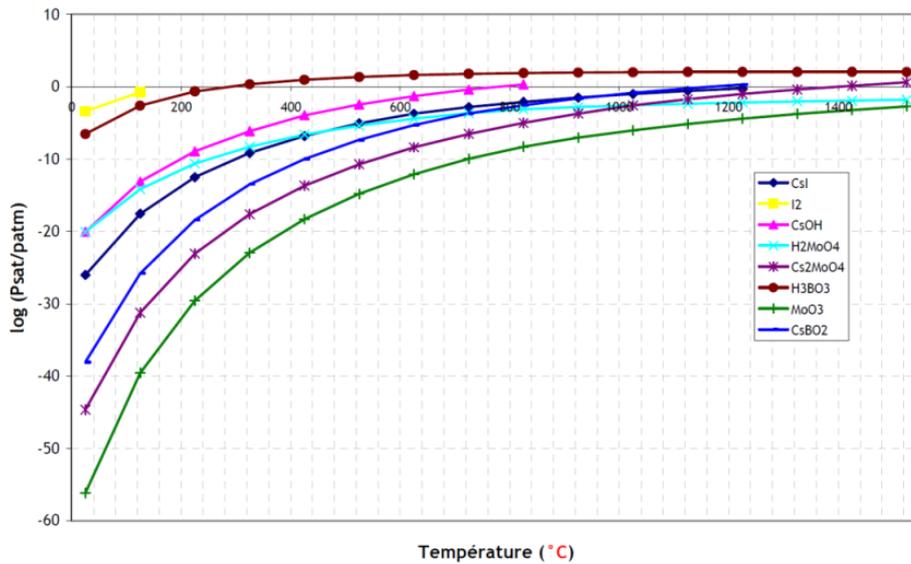


Figure 12. Evolution de la pression de la vapeur saturante de différentes espèces calculée en utilisant ASTEC v2 MDB version b-2009-02-16 ([22])

1.2. L'iode moléculaire I₂

L'iode moléculaire I₂ est un solide violet-noir dans des conditions normales de température et pression, de densité 4,93 g.cm⁻³, avec une température de fusion de 113,7°C et une température d'ébullition de 184,4°C. Il est peu soluble dans l'eau (0,03 g dans 100 g d'eau à 20°C) ([39]) et soluble dans les composés organiques (19,2 g/kg dans CCl₄ à 25°C, 337,3 g/kg dans éther à 25°C, 164,0 g/kg dans benzène à 25°C, 182,5 g/kg dans toluène à 25°C) [72]. Il sublime à température ambiante pour former des vapeurs violettes.

La pression de vapeur saturante d'I₂ est présentée en Figure 12. Il s'agit de l'espèce la plus volatile parmi les espèces iodées considérées (I₂, CsI et AgI).

1.3. L'iodure d'argent AgI

L'iodure d'argent, AgI, est un solide jaune de densité 5,68 g.cm⁻³, avec une température de fusion de 558°C et une température d'ébullition de 1506°C. Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides. A température ambiante l'AgI cristallise dans le système hexagonal.

La pression de vapeur saturante de l'iodure d'argent est présentée sur la Figure 13. Il s'agit de l'espèce iodée la plus condensable parmi les composés considérés (AgI, CsI, I₂).

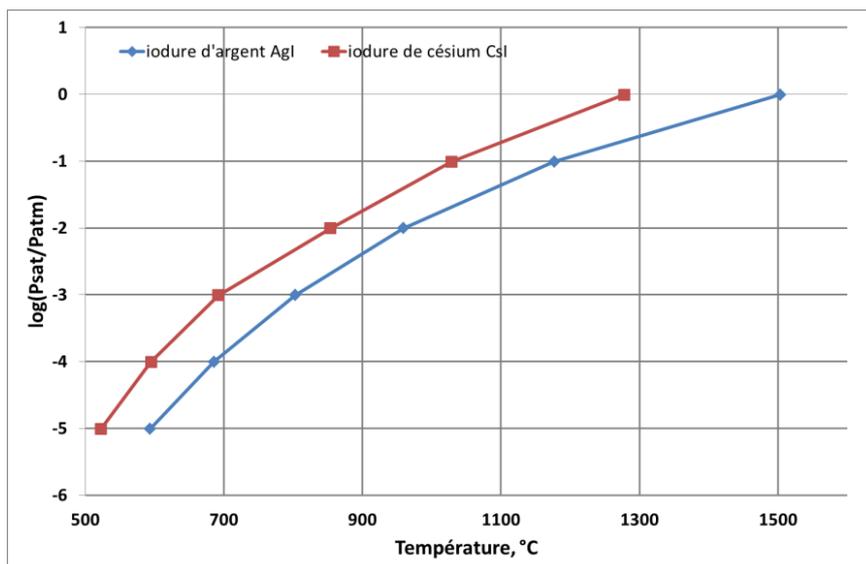


Figure 13. Evolution de la pression de vapeur saturante de CsI et AgI (données expérimentales [19])

1.4. L'hydroxyde de césium CsOH

L'hydroxyde de césium, CsOH, est un solide blanc-jaune, avec une température de fusion de 342°C. Sa solubilité à 30°C est de 300 g pour 100 g d'eau ([39]). C'est un composé très hygroscopique, qui se trouve généralement sous forme d'hydrate cristallisé de type $\text{CsOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2$ ou 3). L'hydroxyde de césium, étant une base forte, il se carbonate facilement à l'air pour former le carbonate de césium Cs_2CO_3 ([21]).

La pression de vapeur saturante de CsOH est présentée sur la Figure 12. Il s'agit de l'espèce contenant de césium la plus volatile dans le système étudié.

2. Nature du substrat

En cas d'accident nucléaire grave, les produits de fission volatils, relâchés lors de la fusion du cœur du réacteur, se déposent en partie sur les surfaces du circuit primaire. Les surfaces concernées sont principalement les tuyauteries des branches froides et chaudes ainsi que les tubes des générateurs de vapeur. Les branches froides et chaudes sont composées d'acier 304L ou 316L, alors que les tubes des générateurs de vapeurs sont généralement composés d'alliage Inconel 600 ou Inconel 690 (Figure 14) dont les compositions typiques sont données dans le Tableau 3. Il est à noter que les nuances d'acier 304L et 316L (L pour « low carbon ») sont utilisées en France, alors qu'à l'étranger sont plutôt utilisées les nuances 304 et 316.

Tableau 3. Composition (% massique) des principaux alliages métalliques présents dans le circuit primaire d'un REP ([24] et [71])

Type d'alliage		C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Autres éléments
Base Fe	304	≤0,08	18-20	reste	2,0		8,0-10,5	1	P, S<0,045
	316	≤0,08	16-18	reste	2,0	2-3	10-14	1	P, S<0,045
	304L	≤0,03	18-20	reste	≤2		8-12	≤1	P, S<0,025
	316L	≤0,03	16-18	reste	≤2	2-3	10-14	≤1	P, S<0,025
Base Ni	Inconel 600	≤0,05	14-17	6-10	≤1		>72	≤0,5	Co<0,1
	Inconel 690	≤0,05	27-31	7-11	≤0,5		>58	≤0,5	Co<0,035

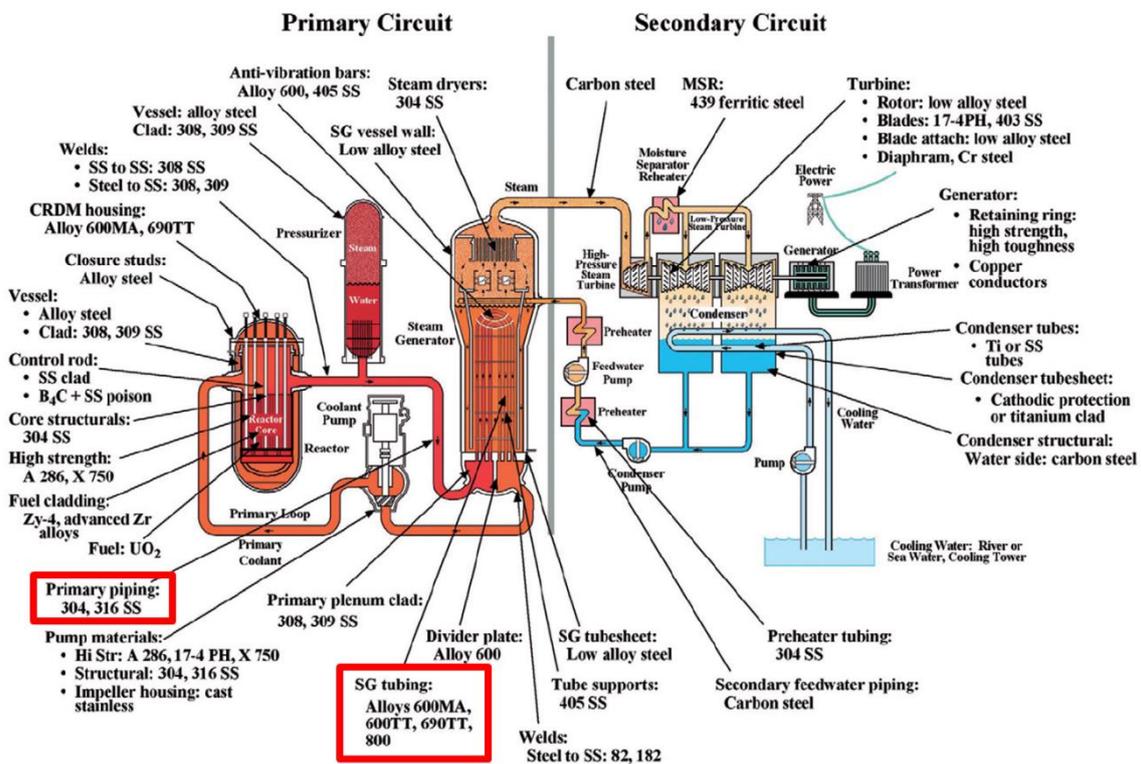


Figure 14. Matériaux constituant des pièces et équipements métalliques dans un REP ([31])

3. Etat de surface

Dans le domaine de la recherche portant sur les accidents graves et plus particulièrement sur l'interaction entre produits de fission et surfaces, il est très important de tenir compte de l'état de surface au moment de la formation de ces dépôts. Suivant les conditions de fonctionnement normal et d'accident, la composition élémentaire surfacique des alliages est fortement susceptible d'avoir évolué par rapport à celle de l'alliage initial. Ces modifications sont principalement dues, d'une part aux paramètres de fonctionnement d'un réacteur en conditions normales ($T^{\circ}_{\text{moyenne}}=300^{\circ}\text{C}$, $P=155$ bar, à la composition chimique du fluide primaire : LiOH, H_2 , H_3BO_3 , irradiation), et d'autre part aux processus d'oxydation de surface du fait de la présence de vapeur d'eau dans les premières phases d'un accident grave ([25]).

La recherche bibliographique portant sur la re-vaporisation nous a permis de constater que seules quelques études se sont préoccupées de l'état de surface des aciers en conditions de fonctionnement normal ([26]). La plupart des autres études ont considéré soit un acier vierge ([27-29]) ou un acier pré-oxydé ([29-30]) comme surface initiale pour le dépôt ou la re-vaporisation.

3.1. Etat de surface en fonctionnement normal

3.1.1. Etudes hors contexte accident grave

L'état de surface des aciers constituant le circuit primaire a été le sujet de plusieurs études ([32-36]). L'objectif de ces études était principalement de disposer d'informations spécifiques concernant la structure, la composition et le mécanisme de formation des oxydes en surface d'alliage dans les conditions de fonctionnement normal d'un REP.

De manière générale, dans le cadre de ces études, des échantillons en alliage 304, 316L ou Inconel 600 subissent un traitement thermique dans une autoclave à haute température ($\approx 300^{\circ}\text{C}$) et haute pression (≈ 100 bar) en milieu aqueux. La solution aqueuse contient souvent de l'hydroxyde de lithium, de l'acide borique et du dihydrogène, afin de simuler la composition de l'eau du circuit primaire en fonctionnement normal. Les échantillons sont ensuite analysés par différentes techniques telles que la Spectroscopie des Electrons Auger (AES), la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et des techniques électrochimiques plus classiques.

Dans toutes les études référencées, les analyses ont révélé une morphologie d'oxydes de surface généralement en deux couches : une couche externe riche en fer (oxydes ou oxyhydroxydes de fer, spinelle¹), et une couche interne riche en chrome (spinelle,

¹ Le groupe de spinelle est une catégorie des minéraux de formule générale $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$, avec A et B des cations métalliques.

Cr₂O₃). L'épaisseur de la couche oxyde varie globalement entre 200 et 1500 nm en fonction des différents paramètres opératoires (principalement la température et la durée).

3.1.2. Etudes dans le contexte accident grave

A l'IPSN (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire), le programme DEVAP ([26]) a porté sur la formation de dépôt de produits de fission dans des conditions représentatives d'un circuit primaire en situation d'accident grave. Lors de cette étude, les surfaces d'alliage (304L et Inconel 600) ont été prétraitées afin d'être représentatives d'un fonctionnement normal. A cette fin, des tubes en alliage 304L et Inconel 600 ont été placés dans une boucle à eau qui avait une composition chimique proche de l'eau du circuit primaire. Ces tubes ont été maintenus dans cette eau pendant 1500 h à 345°C puis la température a été augmentée jusqu'à 350°C et maintenue pendant 48 h sous une pression de 180 bar, de façon à accélérer l'oxydation. Ensuite l'état de surface a été caractérisé expérimentalement par des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et numériquement à l'aide des calculs thermochimiques (logiciel de minimisation de l'énergie de Gibbs, données thermodynamiques issues de la base de données Thermodata [80]). Les résultats ont été comparés avec des données de la littérature disponibles à cette période. Les résultats issus de la modélisation correspondent bien avec les observations disponibles dans la bibliographie. Ainsi, pour l'acier 304L, deux couches d'oxyde ont été prédites (sans indication sur l'épaisseur) : une couche externe poreuse composée de Fe₃O₄+FeO, et interne adhérente riche en Cr, sous forme de spinelle. Les observations MEB ont montré une surface granuleuse avec une composition moyenne proche de celle de l'alliage initial. La résolution de l'appareil et la faible taille des grains n'ont pas permis de distinguer les deux couches d'oxyde prédites par les calculs. Pour l'alliage Inconel 600, la couche oxyde est formée de ferrites de nickel en équilibre avec Cr₂O₃. Les grains étant plus grands dans le cas de l'Inconel 600, l'analyse MEB a révélé des particules riches en Fe (0,5 µm de diamètre) sur une couche riche en Cr (épaisseur 0,6 µm).

3.2. Etat de surface en situation accidentelle

3.2.1. Etude sans interaction des PFs avec la surface

Une étude récente ([37]) sur l'état de surface du circuit primaire d'un REP a été réalisée à l'UCCS (Université Lille 1) en collaboration avec l'IRSN. L'objectif était d'étudier l'état de surface d'un acier après oxydation dans des conditions similaires à celles d'un circuit primaire durant un accident grave. Dans cette étude, des coupons d'acier 304L ont été oxydés dans un four horizontal à différentes températures (550°C, 750°C et 950°C) et pour différentes durées d'exposition (24h ou 72h). L'atmosphère était soit de l'air soit un mélange argon-vapeur d'eau avec un débit constant de 0,5 NI/min. Ensuite, les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse de surface telles que l'XPS (X-Ray

Photoelectron Spectroscopy), le ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) et LEIS (Low-Energy Ion Scattering) et par MEB-EDX (Scanning Electron Microscope/Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy).

L'analyse par ToF-SIMS a ainsi permis de constater que pour une atmosphère donnée, l'épaisseur d'oxyde formé est peu dépendante de la durée d'oxydation (de l'ordre de 0,5 μm pour les échantillons oxydés à 750°C pendant 24 ou 72 h). Au contraire, l'augmentation de la température tend à accroître de manière significative l'épaisseur de la couche d'oxyde (2 μm pour les échantillons oxydés à 950°C). De plus, la composition chimique de la surface est fortement influencée par l'atmosphère d'oxydation. Ainsi, sous air, l'analyse par ToF-SIMS a montré la présence d'oxydes de chrome et de manganèse, alors que sous vapeur d'eau, la surface est principalement composée d'oxydes de manganèse et un peu de fer, l'oxyde de chrome étant détecté un peu plus profondément.

L'analyse par XPS des coupons d'acier 304L oxydés suivant le protocole retenu a confirmé les compositions observées par ToF-SIMS. La surface des coupons oxydés sous air est composée majoritairement d'oxydes de chrome et de manganèse. La décomposition fine des spectres a permis d'identifier le chrome sous la forme de Cr_2O_3 et le manganèse sous forme majoritaire de MnO . Une composante supplémentaire de faible contribution (<15%) a été incluse dans le spectre de Mn 2p suggérant la présence d'une phase oxyde mixte et/ou spinelle avec le chrome. L'oxydation sous vapeur d'eau conduit à une modification importante de la composition de surface. En effet, l'analyse LEIS de l'extrême surface révèle qu'elle est composée presque exclusivement de manganèse (sous la forme MnO et Mn_2O_3). Ce résultat suggère qu'une grande partie du chrome a été volatilisée au contact de l'eau, révélant une couche oxyde interne complexe composée d'oxydes mixtes de Mn, Cr et Fe et/ou de phases oxydes pures.

La morphologie de la surface a été étudiée par MEB-EDX. Pour les échantillons oxydés à 750°C sous air, deux types de particules sont présents à la surface. Le premier type, majoritaire, est constitué de cristallites de taille inférieure au micromètre (250-500 nm), composés de chromite de fer (FeCr_2O_4) ou de phases oxydes pures de fer et de chrome. Le deuxième type de particules, cristaux de 1-2 μm , semble être majoritairement composé de chromite de manganèse (MnCr_2O_4). Au contraire, les échantillons traités à 950°C sous air ont une surface plus homogène, avec des particules cristallines de taille moyenne de 1-2 μm , composées d'oxydes mixtes de Cr et Mn.

3.2.2. Etude avec interaction des PFs avec la surface

D'autres études ont été réalisées en considérant un état de surface représentatif de celui d'une situation accidentelle. La principale différence réside dans le fait que dans le

cadre de ces études, les surfaces ont été oxydées en présence d'espèces chimiques contenant du Cs, à savoir CsOH et/ou CsI.

Dans une première étude réalisée à Sandia National Laboratories ([28] et [29] ; Tableau 4) et visant à caractériser l'interaction des PFs avec une surface d'alliage (304 et Inconel 600), quatre types de coupons d'acier ont été utilisés : coupons vierges, grenillés avec des billes de silice, pré-oxydés à 700°C pendant 24h sous argon-vapeur d'eau et à 1000°C pendant 2h sous argon-vapeur d'eau. Les échantillons ont été pesés avant et après l'essai, ce qui a permis de déduire la nature de la couche d'oxyde formée, en se basant sur la densité des phases telles que Fe_3O_4 et Cr_2O_3 . Ainsi, l'essai avec CsI ([29]) a montré que sous vapeur d'eau un oxyde de 150 μm d'épaisseur se forme sur la surface d'acier 304 vierge. Les analyses par Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) et par fluorescence X ont montré que l'oxyde présente une structure en deux couches : une couche externe constituée de magnétite Fe_3O_4 avec un peu de manganèse, et une couche interne avec une structure très complexe riche en chrome (phases de type spinelle et phases métalliques). Les expériences avec CsOH ([28]) ont montré une dépendance de l'épaisseur de la couche d'oxyde vis-à-vis de la température. Elle est d'environ 4 μm pour l'acier oxydé à 700°C, 33 μm à 850°C et 65 μm à 1000°C (cas des coupons vierges oxydés durant l'essai). A l'interface entre l'oxyde et le métal, une phase contenant du silicium (présent en tant qu'impureté dans l'acier) est également détectée. Par comparaison, l'oxydation d'Inconel 600 sous vapeur d'eau ne donne qu'une couche d'oxyde de quelques μm d'épaisseur. Le composé majoritaire de cet oxyde est Cr_2O_3 avec une faible quantité de chromite de manganèse ($MnCr_2O_4$). Le silicium a été à nouveau détecté à l'interface oxyde/métal.

Tableau 4. Conditions opératoires des essais réalisés à Sandia National Laboratories ([28] et [29])

Espèce	Température	Durée	Débit de gaz	Atmosphère	Surface de dépôt
CsI	1000°C	5 h	1 NI/min	hydrogène/ vapeur d'eau (% vol. 12/88)	Acier inox 304, Inconel 600
CsOH	700°C, 850°C, 1000°C	3,5 h	1,1 NI/min	hydrogène/ vapeur d'eau (% vol. 15/85)	Acier inox 304, Inconel 600

Dans une autre étude ([38]), la réaction des vapeurs de CsOH avec de l'acier inox 304 a été étudiée dans la gamme de température 550-950°C sous une atmosphère d'argon contenant 3% de vapeur d'eau et 4% d'hydrogène. Des techniques d'analyse de surface telles que l'XPS, l'AES, le SIMS et le MEB-EDX, la spectroscopie Raman ont été utilisées pour identifier les produits de réactions. Des techniques d'érosion ont également été utilisées pour enlever la couche d'oxyde de surface afin d'analyser l'interface entre l'oxyde et le métal.

Les produits de réactions sont représentés schématiquement sur la Figure 15. A 550°C la couche oxyde est constituée de deux couches : une couche externe composée d'un oxyde mixte fer-chrome et une couche interne composée d'oxyde de chrome (III). A plus haute température il a été constaté que la structure en deux couches devient mieux différenciée, avec une couche externe d'hématite (Fe_2O_3) couvrant une couche interne d'oxyde mixte chrome-manganèse. Une couche riche en silicium est également détectée à l'interface oxyde-métal à haute température (750 et 950°C).

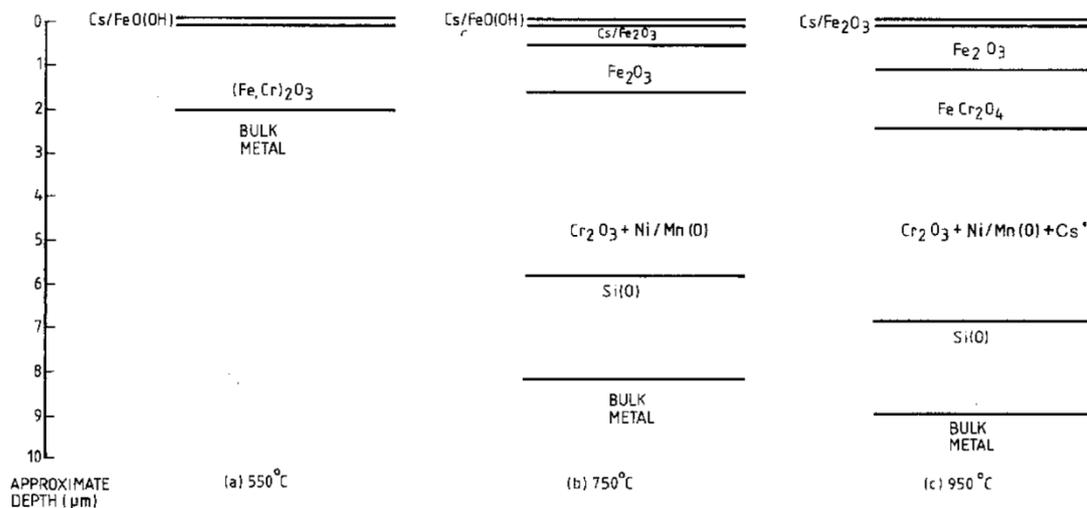


Figure 15. Morphologie et composition de la couche d'oxyde après oxydation en présence de CsOH en fonction de la température ([38])

3.3. Conclusions

Parmi les études présentées ci-dessus, plusieurs se sont focalisées sur l'état de surface en fonctionnement normal d'un REP et deux se sont focalisées sur l'état de surface en situation accidentelle grave. En fonctionnement normal, il est observé une bonne corrélation entre les résultats obtenus par les différentes équipes. Cependant, notre intérêt se porte plus particulièrement sur les travaux effectués dans des conditions représentatives de celles d'un accident grave. Les résultats des études considérées ([28] et [37]) présentent un bon accord : formation d'une couche oxyde avec une morphologie en double couche de faible épaisseur, une couche externe riche en fer et une couche interne riche en chrome. Cependant, les analyses faites dans l'étude ([28]) sont des analyses du bulk ; le résultat obtenu est ainsi la réponse moyennée sur une profondeur d'analyse de l'ordre du µm, alors que l'analyse réalisée dans les études ([37]) et ([38]) est une analyse de surface (profondeur inférieure à 10 nm), ce qui pourrait expliquer les différences observées. La différence observée entre les résultats des deux études peut également s'expliquer par la mise en œuvre des protocoles expérimentaux différents.

4. Génération de dépôts de produits de fission et interaction PF-surface

Suivant la chronologie d'un accident grave, le dénoyage du cœur du réacteur conduit à l'oxydation des surfaces métalliques du fait de la présence de vapeur d'eau. Le phénomène est plus significatif pour les gaines de combustible en alliage Zircaloy, très sensibles à cette oxydation qui conduit à leur fragilisation, voire leur rupture, induisant un possible relâchement conséquent des produits de fission. Les PFs sont ensuite transportés dans le circuit primaire où ils peuvent se déposer sur les surfaces du réseau. Il est très difficile d'obtenir des dépôts réels et représentatifs d'un accident grave pour les étudier, notamment du fait des risques radiologiques que peuvent présenter ce type d'échantillons. Très peu d'échantillons sont disponibles (issus principalement des essais Phébus-FP) et leur caractérisation nécessite de travailler en boîte-à-gants ou en cellule blindée. Des échantillons du réacteur de TMI-2 sont également disponibles, mais ils présentent de moins en moins d'intérêt (en tout cas pour le sujet d'étude qui nous concerne), à cause de la disparition des produits de fission d'intérêt par décroissance radioactive.

Dans cette partie du manuscrit, nous allons nous intéresser aux différentes voies d'obtention de ces dépôts en conditions de laboratoire telles que reportées dans la littérature. Parmi les informations qui nous intéressent, celles sur lesquelles nous nous focaliserons plus particulièrement concernent la quantité de matière déposée et les interactions éventuelles entre le dépôt et la surface métallique. Dans les études disponibles dans la littérature, trois protocoles sont généralement utilisés pour la génération de dépôts :

- Génération de dépôts à haute température via un dépôt en phase vapeur ;
- Génération de dépôts à haute température par condensation des vapeurs ;
- Génération de dépôts à basse température.

Cette partie décrit brièvement les techniques et dispositifs expérimentaux utilisés pour la génération de ces dépôts de produits de fission, qu'ils soient radioactifs ou non. La nature chimique des dépôts sera également présentée.

4.1. Dépôts de produits de fission en phase vapeur

Il s'agit de déposer les espèces chimiques contenant les produits de fission d'intérêt à une température supérieure à la température de saturation (à pression atmosphérique) des dites espèces, soit 621°C pour le CsI et 342°C pour le CsOH ([39]). Plusieurs programmes de recherche ont étudié l'interaction de surfaces métalliques (en acier 304 ou alliage Inconel 600) avec des dépôts en phase vapeur de CsOH et/ou CsI ([26-29], [38] et [40] ; Tableau 5). De manière générale, le dispositif expérimental est composé de deux fours distincts :

- Un premier four en amont, dont l'objectif est de chauffer la source des PFs et ainsi de les vaporiser ;
- Un second four en aval, dont l'objectif est de préparer thermiquement la surface sur laquelle les PFs se déposent.

Tableau 5. Conditions opératoires des essais de dépôt de PFs en phase vapeur

Organisation	Espèce	Substrat	Température	Atmosphère
IPSN ([26])	CsOH, CsI	304L, Inconel 600	650°C, 800°C	H ₂ O
AEAT ([27])	CsOH	304	700°C, 900°C	H ₂ O, H ₂ /H ₂ O, Ar/H ₂
SNL ([28] [29])	CsOH, CsI	304, Inconel 600	700°C, 800°C, 1000°C	H ₂ /H ₂ O
Winfrith ([38])	CsOH	304	550°C, 750°C, 950°C	H ₂ O
JAEA ([40])	CsOH	304	800°C, 1000°C	H ₂ /H ₂ O

Les deux fours contiennent un même tube réactionnel (en quartz SiO₂ ou nickel ou alumine Al₂O₃ ou encore acier inoxydable) comprenant le creuset avec l'espèce à vaporiser, un ou plusieurs accès pour l'injection du gaz porteur (zone four amont), ainsi que les échantillons métalliques sur lesquels les PFs vont se déposer. Les échantillons peuvent être des coupons de petite taille ([28], [29], [38] et [40]) ou chemiser entièrement la surface du tube réactionnel ([26] et [27]). Le montage expérimental est disposé soit horizontalement ([27-29]), soit verticalement ([26] et [38]).

Après les essais, les échantillons sont analysés par différentes techniques selon les informations recherchées :

- Pour disposer d'informations relatives à la quantité de matière déposée : lixiviation dans de l'eau puis dans des solutions d'acidité croissante, ensuite analyse des échantillons liquides par ICP-AES, chromatographie ionique, etc. ;
- Pour caractériser la structure et la composition de la surface après (ou avant) dépôt : XPS, DRX (Diffraction des Rayons X), AES, SIMS, Raman, MEB-EDX, etc.²

D'un point de vue quantitatif, les analyses réalisées ont mené aux conclusions suivantes :

- Le Cs se dépose toujours sous deux formes : une « forme soluble » qui est mesurée après lixiviation dans l'eau, et une « forme insoluble », qui est observée après lixiviation dans des acides (HNO₃, eau régale) ([26-29]) ;

² Certaines de ces techniques, utilisées dans le cadre de ce doctorat, sont décrites plus tard.

- Une plus grande quantité de Cs se dépose en phase vapeur si la source est CsOH, comparé aux essais menés avec CsI. Les auteurs expliquent cette observation par une plus grande stabilité de la molécule de CsI et par sa faible affinité pour les oxydes de fer, chrome et nickel ([26]) ;
- La quantité de Cs déposé devient plus faible avec une température croissante ([26]) ;
- La fraction de Cs « insoluble » tend à devenir plus importante avec la température croissante ([26]) ;
- L'augmentation de la durée de l'essai induit une augmentation de quantité de Cs déposé ([26]) ;
- L'atmosphère gazeuse joue un rôle important sur la forme du Cs déposé : ainsi, pour une température donnée, la fraction de Cs « insoluble » est moindre dans une atmosphère réductrice que dans une atmosphère oxydante ([27]).

Concernant l'interaction des vapeurs de CsOH et de CsI avec la surface, les observations globales suivantes ont été faites :

- La diffusion du Cs dans la couche d'oxyde dépend de la température selon une loi qui semble être de type Arrhenius. Ainsi, à 550°C le Cs est physisorbé sur la surface et est associé à l'hydroxyde de fer FeO(OH) ; à 750°C le Cs se retrouve dans la couche d'oxyde de fer (Figure 15), alors qu'à 950°C la majorité du Cs est détectée dans la couche d'oxyde de chrome, dans les lacunes de la maille Cr₂O₃ ([38]). Cette diffusion du Cs à haute température a également été observée par [28] et [29] ;
- L'analyse par fluorescence X ([28] et [29]) a permis de constater la formation de silicate de césium (Cs₂Si₄O₉) dans la couche interne d'oxyde après interaction avec le CsOH ; le phénomène n'est pas observé avec le CsI. D'autres études ultérieures ([26], [27] et [38]) n'ont pas pu confirmer cette observation, les analyses SIMS n'ayant pas mis en évidence une corrélation claire entre le profil de Cs et celui de Si. Cependant, une étude plus récente ([40] et [41]) dédiée à l'influence de la présence de Si et de Mo sur la rétention de Cs sur la surface d'acier inoxydable a mis en évidence plusieurs phénomènes : la présence de Mo n'influence pas le comportement du Cs (le CsFeSiO₄ étant le composé majoritaire qui se forme) qu'il s'agisse d'un dépôt sur acier 304 ou 316, la quantité déposée de Cs est plus importante sur les échantillons d'acier qui présentent une plus forte teneur en Si, et enfin, la présence de Mo conduit à la formation de composés de type Cs₂MoO₄ ou CsFe(MoO₄)₃ ;
- La nature du substrat (304, 316 ou Inconel 600) ne semble pas avoir une influence majeure sur le dépôt des espèces contenant du Cs ([26], [28] et [29]) ;
- L'analyse du rapport I/Cs a permis de constater qu'il était inférieur à 1 dans la zone de dépôt vapeur, ce qui peut être interprété par une décomposition de la molécule CsI ([26]). Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la durée de l'essai.

Cependant, aucune espèce relâchée qui pourrait compléter le déficit en iode n'a été détectée. De plus, la répartition de l'iode et du césium entre les formes « soluble » et « insoluble » est également différente : le césium a tendance à se fixer davantage que l'iode, ce dernier n'étant pas détecté dans les solutions acides de lixiviations (20-80% de Cs sous forme « insoluble » et 0% d'I « insoluble » par rapport à la quantité totale déposée).

D'autres études ([42] et [43]), se sont focalisées sur l'interaction entre le césium, qui est un des produits de réaction de fission du combustible, et la gaine (en acier inoxydable 316) dans les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR). Les résultats ont mis en évidence la formation de composés Cs-Cr-O ($\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et Cs_2CrO_4) suite à la réaction du Cs avec le Cr_2O_3 en présence d'oxygène. Cependant, ce type de composés n'a pas été mentionné dans les études déjà citées dans le domaine des accidents graves.

4.2. Dépôt de produits de fission par condensation de vapeurs

Il s'agit ici de déposer les espèces chimiques contenant les produits de fission d'intérêt à une température inférieure à celle de saturation (à pression atmosphérique) des dites espèces (621°C pour le CsI et 342°C pour le CsOH). Dans la littérature, trois programmes de recherche (DEVAP [26], WAVE [44] et [45] et WIND [46] et [47]) ont traité les dépôts de PFs par condensation de vapeurs. Un comparatif des paramètres d'essais est présenté dans le Tableau 6. Bien que les programmes WAVE et WIND couvrent un domaine large de température, le dépôt obtenu au-dessus de 621°C n'a pas fait l'objet des analyses détaillées.

Tableau 6. Paramètres expérimentaux dans les essais de dépôt des PFs par condensation de vapeurs

Paramètres	DEVAP [26]	WAVE [44] et [45]	WIND [46] et [47]
Espèce source	CsI, CsOH	CsI	CsI
Surface de dépôt	Tube 304L	Tube 316 avec des coupons 304	Tube 304 avec des coupons 316
Dimension de la surface	Non-spécifié	Tube : L 1,5 m, \varnothing 4,2 cm ; coupons : L 0,9 m, l 2 cm	Tube : L 2 m, \varnothing 10 cm ; coupons : L 2 m, l 2 cm
Température de dépôt	650-400°C ; 800/650-150°C	≈750-400°C	1000-550°C ; 430-330°C
Gaz porteur	H ₂ O + H ₂ (w 50/1)	N ₂ ; H ₂ O	H ₂ O + Ar
Configuration	Verticale	Horizontale/variable	Horizontale

Les résultats des analyses de dépôts de CsI sont en bonne adéquation dans les trois études et montrent une quantité déposée de CsI beaucoup plus importante (de l'ordre du mg/cm^2) par rapport aux dépôts en phase vapeur (de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Elles ont également montré que dans la gamme de température d'intérêt ($T < 620^\circ\text{C}$), la forme chimique de la matière déposée est bien CsI, signifiant qu'il n'y a pas de dissociation de la molécule, contrairement à ce qui a été supposé par ailleurs dans la zone de dépôt à haute température ([26]). Ces observations ont été confirmées par des analyses EPMA (Electron Probe MicroAnalysis), qui ont montré une distribution similaire entre le Cs et l'I sur la surface ([44] et [45]). Concernant CsOH ([26]), l'information concernant le dépôt par condensation de vapeur n'est pas complète à cause des limitations du dispositif expérimental.

L'interaction entre les dépôts et la surface n'a pas été étudiée. Les analyses par MEB ont révélé des particules de formes irrégulières et de taille de l'ordre de 10-20 μm .

4.3. Autres processus de dépôts de PF

Les produits de fission qui ne se sont pas déposés par condensation vont être transportés plus loin dans le circuit primaire. Du fait de la diminution de la température, des phénomènes de nucléation et d'agglomération peuvent se produire dans le flux et donc conduire à la formation d'aérosols. Ces aérosols vont ensuite se déposer sur la surface du circuit primaire par différents processus : thermophorèse (mouvement des particules sous l'effet d'un gradient thermique), sédimentation gravitaire, impaction.

Dans la littérature, deux techniques ont été employées afin de générer des aérosols selon ces processus. La première consiste d'abord à vaporiser du CsI solide. La vapeur de CsI ainsi formée est ensuite transportée et diluée dans un courant de gaz plus froid pour favoriser la nucléation des particules d'aérosols. Cette technique a permis d'obtenir des particules avec un diamètre aérodynamique de 1-3 μm et une densité massique de 2-3 g/m^3 ([44-48]). Cependant, la composition de l'atmosphère gazeuse influe sur la nature des aérosols formés ([45]) : ainsi, les particules formées sont plus grandes (diamètre aérodynamique 5,3 μm) dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau que dans celle contenant du diazote (diamètre aérodynamique 1,2 μm). Ce résultat est d'ailleurs en contradiction avec d'autres observations faites dans des conditions thermohydrauliques similaires ([46] et [47]).

La deuxième technique consiste à nébuliser une solution aqueuse contenant de CsI. Suivant les conditions expérimentales, la taille et la quantité d'aérosols générés peuvent varier de manière significative. Ainsi, dans une étude visant à étudier l'adsorption et la re-vaporisation de dépôts de CsI et d'oxydes d'iodes depuis des surfaces représentatives de l'enceinte de confinement [49], 95% de la population d'aérosols de CsI générés par

nébulisation avaient des diamètres compris entre 16 et 105 nm (Figure 16), avec une concentration en nombre de $3,77 \cdot 10^5$ particules/cm³ et une concentration massique de 200 µg/m³, sans toutefois préciser toutes les conditions expérimentales. La génération d'aérosols par nébulisation est aussi une technique très employée au Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie (Service d'Etudes et recherches Expérimentales à l'IRSN) ([50]). L'étude de la distribution granulométrique des aérosols de CsI ainsi générés a permis de mettre en évidence l'influence de la concentration de la solution sur la taille des particules formées. Ainsi, à température ambiante et pression atmosphérique, une solution de 10 g/l va générer des particules avec un diamètre géométrique massique médian de 0,8-0,9 µm, alors qu'une solution de 120 g/l va générer des particules avec un diamètre géométrique massique médian plus important, de l'ordre de 1,5-1,6 µm. Le débit de gaz porteur ne semble pas influencer de manière significative la taille des aérosols. Cette technique a également été utilisée dans une étude préliminaire à nos travaux ([30]), sauf que la concentration de la solution a été portée à 240 g/l de CsI, pour des raisons expérimentales que nous expliquons ci-après. Dans ces conditions, les aérosols générés ont un diamètre géométrique massique médian de 1,9 µm ([50]).

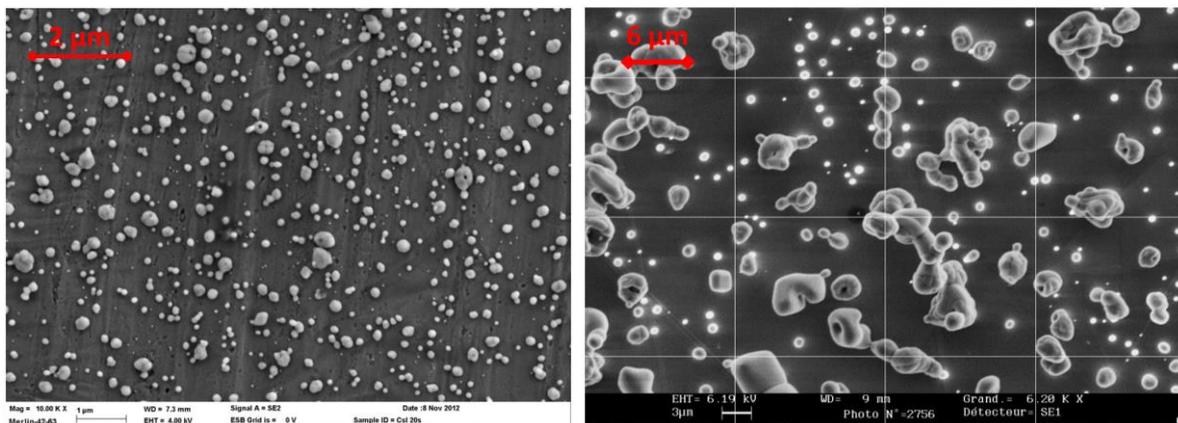


Figure 16. Images MEB d'un dépôt de CsI généré suivant le protocole [49] (gauche) et suivant le protocole décrit dans [50] à une concentration de 120g/l (droite)

Une fois générés, les aérosols sont transportés et déposés sur les surfaces d'intérêt, l'acier inoxydable typique de la surface interne du circuit primaire dans notre cas. De nouveau deux approches ont été utilisées dans la littérature selon le domaine de température de la zone de dépôt. La première approche ([44-48]) consiste à déposer les aérosols dans la gamme de température $\approx 500-250^\circ\text{C}$. L'objectif de ces études était d'estimer le mécanisme de dépôt des aérosols. Les expériences et les calculs ont mené à la conclusion que, dans la gamme de température étudiée, les aérosols de CsI se déposent principalement par thermophorèse. Il a été également constaté que la fraction des aérosols déposés par sédimentation gravitaire augmente d'autant plus que la température diminue. Les analyses par chromatographie ionique et spectrophotométrie ont révélé une concentration

surfacique de dépôt de l'ordre de 1 mg/cm^2 dans cette gamme de température et des quantités similaires de Cs et d'I, ce qui suggère un dépôt sous forme CsI. Les analyses de surface par EPMA et XPS ont confirmé que l'espèce déposée est bien CsI, mais aucune information sur l'interaction dépôt-surface n'est avancée.

La deuxième approche consiste à impacter les aérosols sur les surfaces d'intérêt à des températures plus basses. Dans l'étude réalisée par Tietze *et al.* ([49]), les aérosols ont été déposés à 120°C . Aucune information sur la concentration surfacique n'est donnée et les analyses de surface n'ont pas révélé d'interaction entre le dépôt et le substrat. Dans les essais réalisés au Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie à l'IRSN, les aérosols sont impactés sur le substrat à température ambiante ([30] et [51]). Les études ont montré que la quantité de CsI déposé dépendait fortement de la concentration de la solution génératrice, ainsi que de la durée de génération. Ainsi, il a été constaté que la quantité déposée de CsI est plus importante quand la concentration de la solution initiale est élevée. En outre, pour une concentration de solution donnée, la quantité de matière déposée dépend linéairement de la durée de génération. Cette corrélation est valable pour des valeurs de concentration inférieures à 30 g/l . Cependant, dans ces conditions, la concentration surfacique est de 1 à 2 ordres de grandeur plus faible comparés aux autres travaux ([44] et [47]), mais aussi plus faibles par rapport aux besoins expérimentaux ultérieurs. De ce fait, la concentration initiale de la solution de CsI a été portée à 240 g/l , ce qui a permis d'obtenir des dépôts satisfaisants en termes quantitatifs ($0,4\text{-}0,8 \text{ mg/cm}^2$) et d'homogénéité.

L'influence de l'état de surface sur les dépôts formés a également été étudiée ([30]). Ainsi, les dépôts ont été réalisés sur des coupons d'acier 304L ($1,2 \text{ cm}^2$) vierges ou pré-oxydés sous air. Après le dépôt, les échantillons subissent un traitement thermique pour simuler une situation d'accident grave. Ainsi, certains coupons sont chauffés à 200°C sous argon pendant 4h pour se rapprocher d'un dépôt dans la branche froide et d'autres coupons sont chauffés à 400°C sous air pendant 4h pour se rapprocher d'un dépôt en branche chaude du circuit primaire d'un REP.

Les dépôts créés suivant ce protocole ont ensuite été caractérisés par XPS et EPMA. L'analyse par XPS des échantillons chauffés à 200°C sous argon a révélé la présence en surface de césium et d'iode, ainsi que des phases oxydes de Cr (III) et Mn (II). Le rapport atomique Cs/I est proche de 1 ce qui suggère que la forme chimique est CsI. Il semble alors que ce cycle thermique ne change pas la nature du dépôt d'aérosols de CsI. Seule une analyse EPMA a été réalisée sur des échantillons qui ont subi un second cycle thermique à plus haute température (750°C). Les dépôts résiduels se présentent alors sous forme de dendrites, ce qui permet de supposer qu'ils auraient pu se présenter sous cette forme juste

après le traitement thermique à 200°C. Au contraire, l'analyse XPS des échantillons préchauffés à 400°C sous air a révélé des changements dans l'état de surface. Bien que tous les éléments mentionnés ci-dessus aient été détectés, le rapport Cs/I a augmenté de 1 à 8. Ce phénomène laisse supposer une perte d'iode dès 400°C. De plus, une analyse plus approfondie des spectres XPS a permis d'observer l'apparition d'une composante caractéristique de Cr (VI). L'analyse par EPMA d'un tel échantillon a montré une distribution de CsI sous forme de particules sphériques et d'agglomérats de taille micrométrique. La cartographie élémentaire de surface a montré une distribution similaire pour le césium et l'iode.

4.4. Conclusions

La littérature concernant le dépôt de PFs volatils sur des surfaces représentatives de celles du circuit primaire couvre la quasi-totalité des aspects de ce domaine, que ce soit la gamme de température (de la température ambiante à 1000°C), la nature de l'atmosphère lors du dépôt (peu oxydante ou réductrice) ou encore le mode de génération de dépôt (absorption ou condensation de vapeurs, thermophorèse, sédimentation gravitaire). En termes de quantité déposée, les conclusions suivantes ont été faites :

- En phase vapeur, le dépôt est beaucoup moins important que par les autres approches ; le CsOH se dépose plus facilement que le CsI ; le CsI semble se dissocier à ces températures de dépôt (>620°C) ; la quantité déposée est proportionnelle à la durée de génération, et inversement proportionnelle à la température ; le Cs se dépose sous deux formes : « soluble » et « insoluble » dans l'eau ;
- La condensation des vapeurs de PFs conduit à une quantité de dépôt plus importante (2 à 3 ordres de grandeur) par rapport au dépôt en phase vapeur ; dans le cas de CsI, la dissociation n'est plus observée, signifiant la conservation de la forme chimique du composé initial ;
- Le dépôt des PFs sous forme aérosols présente une concentration surfacique du même ordre de grandeur que celles obtenues par condensation, mais globalement plus faible.

L'étude de l'interaction des PFs avec la surface a mené aux conclusions globales suivantes :

- Le dépôt en phase vapeur réagit avec la surface métallique, notamment le Cs qui diffuse à l'intérieur de la surface, d'autant plus profondément que la température est élevée ; la formation de composés de type Cs-Si-O est supposée se produire, cependant les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature sont contradictoires quant à ce phénomène ; la nature du substrat (304, 316 ou Inconel

600) ne semble pas avoir une influence significative dans l'interaction PFs-surface ; le CsOH présente une réactivité plus marquée que CsI vis-à-vis de la surface ;

- Aucune information concernant l'interaction PFs-surface dans le cas du dépôt par condensation n'est disponible dans la littérature ;
- Dans le cas de dépôt d'aérosols, aucune interaction particulière avec la surface n'a été mise en évidence, et ceci quelles que soient les conditions expérimentales considérées. Cependant, le traitement thermique à 400°C sous air d'un tel dépôt conduit au changement de sa composition chimique, l'iode étant alors détecté en moindre quantité que le césium. Aussi l'apparition de composés contenant du Cr(VI) a été constatée, ce qui peut suggérer la formation de composés de type Cs-Cr-O déjà mentionné par ailleurs ([42] et [43]).

5. Re-vaporisation de dépôts de produits de fission

La formation de dépôts de produits de fission contenant notamment du césium et de l'iode radioactifs sur les surfaces du circuit primaire est un facteur important susceptible de fortement influencer le terme source. Pour cette raison, d'importants efforts ont été mis en œuvre pour prendre en compte ce phénomène dans les outils de simulation numérique dont l'objectif est de modéliser la phénoménologie d'une situation accidentelle (voir Chapitre I section 3.2). Cependant, des études expérimentales ont montré que dans certaines conditions de température et de composition d'atmosphère, les dépôts de PFs peuvent se remobiliser et conduire éventuellement à des rejets différés dans l'environnement ([18] et [25]) (Figure 17 ; la perte d'activité du ^{137}Cs en branche chaude après l'arrêt du réacteur Phébus suggère la désorption du Cs (par mécanisme de re-vaporisation ?) puis son transport et dépôt dans la branche froide). Actuellement, ces outils de simulation (ASTEC, etc.) ne sont pas capables de modéliser entièrement ce phénomène.

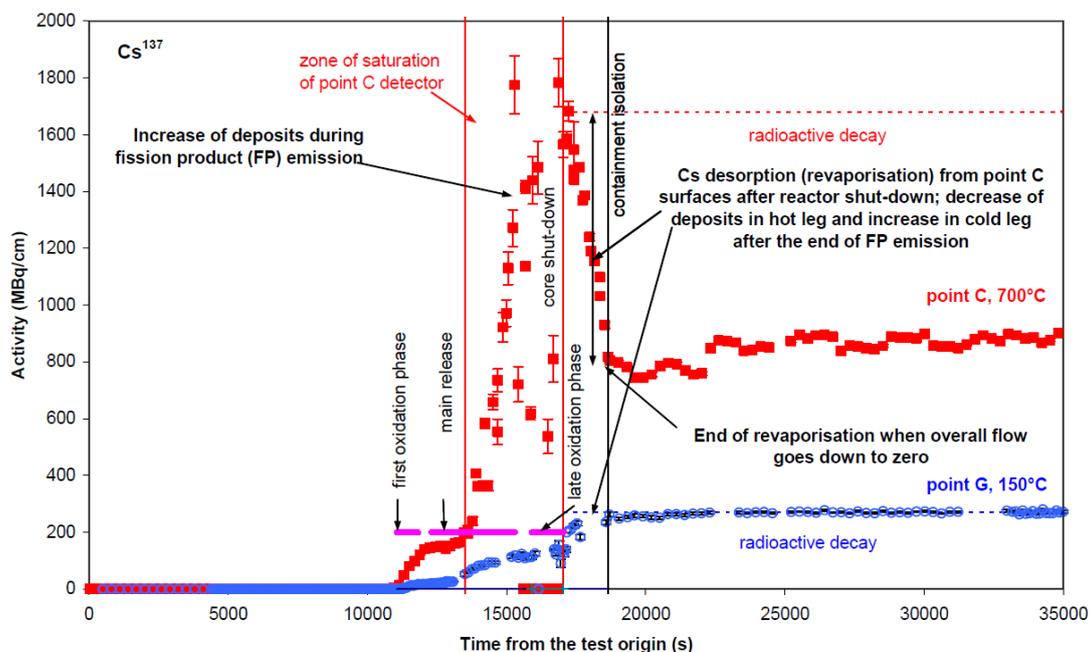


Figure 17. Mesure en ligne de l'activité du ^{137}Cs dans la branche chaude (rouge) et froide (bleu) du dispositif Phébus-PF durant l'essai FPT1 ([52])

Dans cette partie, les principaux travaux de recherche concernant l'étude de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission depuis la surface du circuit primaire en cas d'accident grave sont exposés. A cause de la grande variété des conditions expérimentales balayées dans la littérature (en termes de température, composition d'atmosphère, type de dépôt, etc.) il est assez difficile de présenter les résultats suivant un seul paramètre. De ce fait, les résultats sont présentés suivant l'équipe ou l'organisme de recherche qui a mené l'étude. Pour avoir une vue plus synthétique de ces travaux, les études les plus significatives ainsi que les conditions opératoires correspondantes sont synthétisées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Tableau récapitulatif des principales études réalisées en lien avec le phénomène de re-vaporisation

Organisation	Atmosphère	Température	Espèces analysées	Techniques d'analyse	Résultats
AEA-T [27]	Atmosphères réductrice, oxydante, mixte ou neutre et sous vide	700°C, 900°C, 1100°C	CsOH	AES, ICP-OES, SEM/EDS, SIMS, XRD Cellule de Knudsen	Bilan masse intégral Données cinétiques
VTT-Energy [27]	Atmosphère oxydante	300-1000°C 500, 600, 650, 700, 750°C	CsOH, CsI radioactif (¹³⁴ Cs ou ¹³⁷ Cs)	Spectrométrie gamma en ligne	Bilan de masse, cinétique de re-vaporisation (¹³⁷ Cs)
ITU [53-55]	Plusieurs atmosphères oxydantes et réductrices	1000°C,	Cs radioactif (¹³⁷ Cs)	Spectrométrie gamma ICP-MS	Bilan de masse, suivi en ligne de perte d'activité
IRSN [30]	Atmosphère oxydante	750°C	Cs, I	ICP-MS, EPMA, XPS, Thermogravimétrie	Bilan masse intégral, suivi en ligne de la perte de masse
JAERI [47]	Atmosphère oxydante	800°C	Cs, I	Analyse d'aérosols Chromatographie ionique XPS	Bilan de masse Données cinétiques
UEM ICP [56-58]	Air, air/vapeur d'eau, Argon	630-660°C, 1000- 1200°C, 1200- 1250°C	Cs et I radioactif (¹³⁷ Cs et ¹³¹ I)	Spectrométrie gamma	Bilan de masse
CUT [49]	Air sec, air humide	Température ambiante à 250°C	IO _x et CsI marqués à l' ¹³¹ I	Spectrométrie gamma, XPS, MEB	Bilan de masse, suivi en ligne de perte d'activité

5.1. Travaux réalisés à Atomic Energy Authority - Technology

5.1.1. Expériences en réacteur à flux continu

Les essais de re-vaporisation menés par AEA-T au Royaume Uni [27] (avant l'année 2000) sont la suite logique des essais de dépôt de PFs (essentiellement CsOH) réalisés en phase vapeur (voir Chapitre II section 5.1) et font partie du même programme de recherche. Les expériences ont été réalisées dans un four haute température en chauffant des échantillons issus des essais de dépôt de PFs réalisés au préalable (Figure 18). Les dépôts ont été caractérisés avant et après la re-vaporisation par spectroscopie d'absorption atomique (AAS), spectroscopie d'émission optique à torche à plasma (ICP-OES), MEB-EDX et SIMS.

La grille d'essais de re-vaporisation mise en œuvre est relativement complexe (Tableau 8). Il est à remarquer que l'atmosphère de re-vaporisation est soit réductrice avec la présence de H₂, soit oxydante lors de l'utilisation de vapeur d'eau. Le débit total de gaz et la durée des essais ont été fixés constants dans toutes les expériences, et respectivement égaux à 0,5 NI/min et 1 h.

Tableau 8. Matrice d'essais de re-vaporisation réalisés à AEA-T ([27])

T° dépôt	Atmosphère dépôt	T° re-vaporisation	Atmosphère re-vaporisation
700°C	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon	700°C 900°C	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon
	Oxydante : 2% hydrogène/50% vapeur d'eau/ 48% argon	700°C 900°C	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon Oxydante : 2% hydrogène/50% vapeur d'eau/ 48% argon
900°C	Neutre : argon	900°C	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon
	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon		Oxydante : 2% hydrogène/50% vapeur d'eau/ 48% argon
	Mixte : 4% hydrogène/3% vapeur d'eau/ 93% argon Oxydante : 2% hydrogène/50% vapeur d'eau/48% argon	1100°C	Réductrice : 4%hydrogène/96% argon Oxydante : 4% hydrogène/ 3% vapeur d'eau/ 93% argon 2% hydrogène/50% vapeur d'eau/ 48% argon

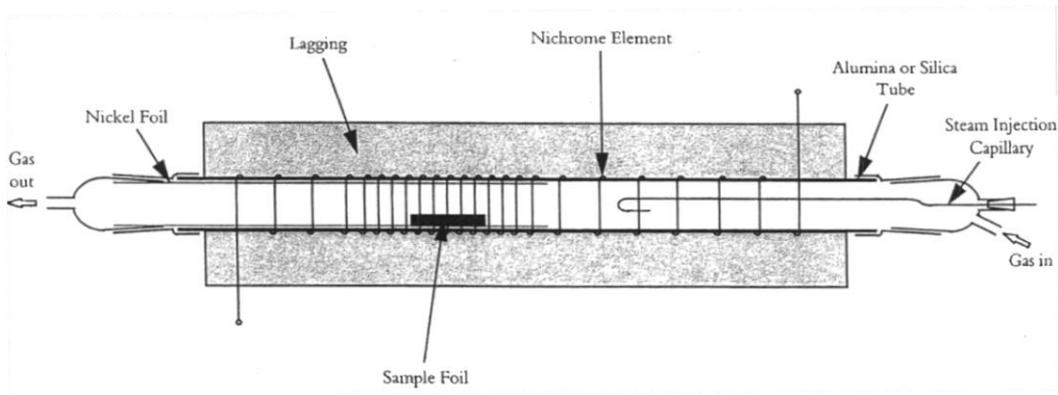


Figure 18. Dispositif pour étudier la re-vaporisation de dépôts de produits de fission ([27])

Pour les échantillons re-vaporisés à partir des dépôts de CsOH obtenus à 900°C, les observations suivantes ont été faites :

- A 1100°C, la majorité du Cs s'est re-vaporisée, qu'il soit initialement « soluble » ou « insoluble » dans l'eau. D'autre part, la nature de l'atmosphère utilisée lors de la génération des dépôts et du processus de re-vaporisation n'a aucune influence sur le taux de re-vaporisation ;
- A 900°C, de manière générale, les masses de Cs re-vaporisé ne sont pas cohérentes avec les masses initialement déposées (plus de masse résiduelle détectée que de masse initiale). Cela a été attribué par les auteurs à l'inhomogénéité du dépôt initial. Par rapport aux expériences réalisées à 1100°C, une quantité importante de Cs reste sur la surface. Le taux de relâchement de Cs « soluble » est considérablement plus important en atmosphère oxydante qu'en atmosphère réductrice.

Concernant les échantillons re-vaporisés à partir des dépôts de CsOH réalisés à 700°C, les essais de re-vaporisation ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- A 700°C, lors de la re-vaporisation sous atmosphère réductrice à partir d'un dépôt réalisé en atmosphère réductrice, la concentration de Cs « soluble » diminue de moitié (par rapport à la quantité initiale déposée, de 239 à 118 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), alors que celle de Cs « insoluble » augmente d'un facteur deux (par rapport aux concentrations initiales, de 21 à 49 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Cette observation est une indication quant à la migration du Cs de la surface vers le bulk. Les dépôts réalisés à 700°C sous atmosphère oxydante n'ont pas subi de re-vaporisation à 700°C sous cette même atmosphère réductrice ;
- A 900°C, la re-vaporisation du Cs déposé sous atmosphère oxydante est plus importante que celle obtenue pour un dépôt réalisé sous une atmosphère réductrice. Cela confirme l'influence de la vapeur d'eau sur le relâchement du Cs à partir d'une surface oxydée.

5.1.2. Expériences en cellule de Knudsen

Des échantillons issus des essais de dépôt obtenus à 900°C sous atmosphères réductrice, oxydante (sous vapeur d'eau) et inerte, et à 700°C sous atmosphère réductrice uniquement, ont été chauffés jusqu'à 1400°C dans une cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse. Durant l'expérience, l'intensité du courant d'ions Cs⁺ relâchés a été mesurée, ce qui a permis un suivi en ligne de la vaporisation des espèces contenant du Cs. Les échantillons ont été chauffés soit dans des conditions idéales (dans une cellule de Knudsen), où il est supposé que l'équilibre thermodynamique est atteint, soit dans des conditions de « vaporisation libre » (vaporisation de Langmuir), où l'échantillon est laissé se vaporiser librement sous vide.

La re-vaporisation en cellule de Knudsen des dépôts de CsOH réalisés à 700°C sous 4%H₂/Ar indique un relâchement du Cs « soluble » à partir de 600°C avec un maximum vers 1000°C. Au-delà de cette température, le taux de relâchement diminue suite à l'épuisement de la source. La re-vaporisation d'une partie du Cs « insoluble » est également possible à ces températures. Le relâchement principal du Cs « insoluble », ainsi que des quantités résiduelles du Cs « soluble » ont lieu à plus haute température (supérieure à 1000°C) et avec un taux réduit. Au-delà de cette température, la couche d'oxyde du substrat commence à se vaporiser depuis le métal et le Cs restant est ainsi relâché. Par conséquent, d'après les auteurs, dans une cellule de Knudsen, les espèces solubles contenant du Cs se comportent comme le CsOH. Le relâchement important de Cs commence vers 600-700°C dans la cellule de Knudsen. Si le phénomène était contrôlé par la thermodynamique, un fort relâchement de Cs devrait avoir également lieu à cette température dans des conditions de re-vaporisation libre, compte tenu du fait que le Cs peut se vaporiser depuis la surface entière, contrairement à la cellule de Knudsen. Le fait que ce phénomène n'ait pas été observé, suggère que le relâchement est plutôt contrôlé par la cinétique de la réaction de désorption à l'interface oxyde-gaz. Les mesures réalisées par spectrométrie de masse avec les dépôts générés à 900°C ont donné le même type de résultats. A noter que les facteurs cinétiques sont également supposés contrôler le relâchement des espèces insolubles de Cs.

Les résultats obtenus en cellule de Knudsen et en condition de Langmuir ont permis le développement d'un modèle cinétique simplifié pour décrire la re-vaporisation de CsOH chimisorbé sur la surface oxyde de l'acier. Dans ce modèle, la quantité de Cs restant sur la surface à l'instant t est donnée par l'équation :

$$m = m_0 \times e^{-k_r t} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec m_0 le rapport masse/surface de Cs à t_0 , m le rapport masse/surface de Cs à t et k_r la constante de vitesse de la réaction.

Deux constantes de vitesse ont été déterminées expérimentalement, pour les espèces « solubles » et « insolubles » de Cs.

$$k_r(\text{Cs "soluble"}) = 9,7 \times 10^{-3} \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ où } E_a = -29,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$k_r(\text{Cs "insoluble"}) = 0,15 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ où } E_a = -60,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Comme déjà mentionné précédemment, la présence de vapeur d'eau tend à augmenter le taux de vaporisation des espèces solubles de Cs, mais aucun modèle n'a été proposé pour en rendre compte.

Concernant les analyses MEB, les auteurs ont seulement publié quelques clichés, qui ne sont pas exploitables à cause de la mauvaise qualité et la mauvaise résolution des clichés.

5.2. Travaux réalisés à l'Institut for TransUranium Elements (ITU)

Plusieurs campagnes de mesures sur la re-vaporisation de dépôts de produits de fission ont été réalisées à l'ITU à Karlsruhe (Allemagne) pendant la période 2000-2014 suite aux essais intégraux Phébus-FP ([53] et [54]).

Les échantillons utilisés étaient issus des essais Phébus-FP (voir Chapitre I section 3.1). Il s'agissait d'échantillons métalliques en acier 304L et alliage Inconel 600 ayant été le support d'un important dépôt de produits de fission (Cs, Mo, Te, Ba, I) et d'autres éléments (Ag, In, Re) venant des barres de contrôle et des thermocouples. Pour ces échantillons, on peut estimer la température à laquelle les dépôts se sont formés, à environ 700°C. La géométrie des échantillons a ensuite été adaptée au montage expérimental, avec une taille comprise entre 5-10 mm x 5-10 mm. Compte tenu du fait que la période de demi-vie de la plupart des radio-isotopes identifiés est inférieure à la demi-vie des isotopes de Cs, les mesures réalisées à l'ITU par spectrométrie gamma aient montré que 2-3 ans après un essai Phébus-FP, 97% de l'activité résiduelle était due aux isotopes radioactifs du césium, notamment ^{134}Cs et ^{137}Cs .

Le dispositif expérimental ainsi que le protocole utilisés sont décrits de manière détaillée dans [55]. Il consiste en un four haute température placé dans une boîte à gants (Figure 19). Un générateur de vapeur délivre de la vapeur d'eau à 164 g/h (à 160°C et 4,2 bar) qui peut être mélangée avec d'autres gaz selon les besoins. Après passage dans la zone de réaction (zone dans laquelle est placé l'échantillon contenant le dépôt à étudier), le flux gazeux passe dans un diluteur où il est mélangé avec un important flux de diazote froid (140 NI/min). L'objectif de cette phase de dilution est de refroidir le gaz pour condenser les vapeurs et former des aérosols, tout en évitant l'agglomération de ces derniers. Les aérosols

ainsi formés sont ensuite piégés dans un filtre en quartz pour pouvoir être analysés. Une visée par spectrométrie gamma sur l'échantillon permet un suivi en ligne de l'activité de cet échantillon pendant toute la phase expérimentale (1 spectre/minute). Un exemple de profil thermique et de mesures d'activité du Cs radioactif caractéristique de ces essais est présenté en Figure 20.

La première étape de l'essai consiste à chauffer l'échantillon de l'ambiante jusqu'à 300°C à 10°C/min sous N₂ pour éviter la condensation de la vapeur d'eau. Ensuite, la vapeur d'eau est injectée et l'échantillon est chauffé à 2°C/min (pour rester proche de l'équilibre thermodynamique) jusqu'à 1000°C, puis est maintenu à cette température pendant 1 h. Finalement, un refroidissement par convection naturelle jusqu'à température ambiante est appliqué, en changeant à nouveau le gaz porteur à 300°C (arrêt de la vapeur d'eau et injection d'azote). L'activité de ¹³⁷Cs est suivie pendant toute la durée de l'essai. A la fin de l'essai, toute la ligne expérimentale est également analysée par spectrométrie gamma pour détecter d'éventuelles contaminations. Les aérosols collectés sur le filtre en quartz sont dissous dans une solution acide qui est ensuite analysée par ICP-MS afin de déterminer la composition élémentaire des aérosols piégés (notamment les éléments non-suivis par spectrométrie gamma). Bien que l'iode soit un produit de fission de grand intérêt, il n'a pas fait l'objet d'une analyse spécifique au cours de cette étude.

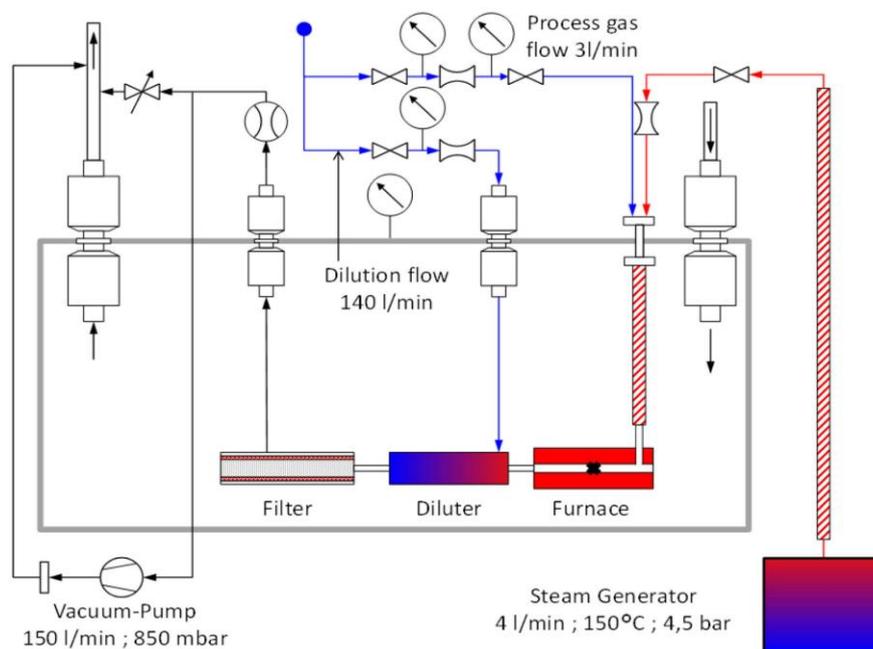


Figure 19. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la re-vaporisation du ¹³⁷Cs ([54])

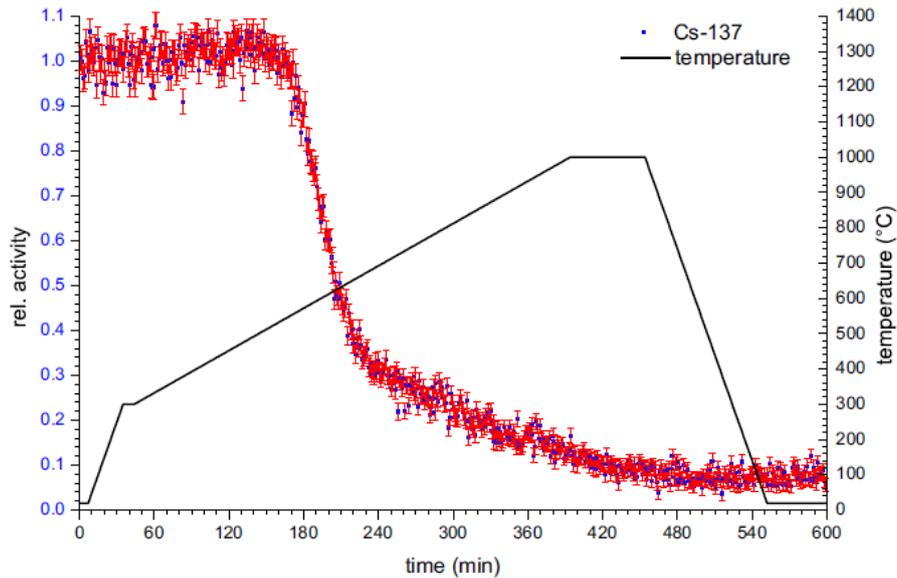


Figure 20. Exemple de profil thermique appliqué pour les mesures en ligne d'activité du ^{137}Cs : re-vaporisation sous vapeur d'eau @2°C/min d'un échantillon issu de l'essai Phébus FPT3 ([53])

Plusieurs essais ont été réalisés, afin d'étudier l'influence des différents paramètres tels que la composition du gaz porteur (vapeur d'eau, hydrogène, air ou un mélange de ces gaz), le gradient de température (2°C/min et 15°C/min) et le changement de composition de l'atmosphère gazeuse au cours de l'essai (vapeur d'eau puis hydrogène), et la pression. L'analyse des résultats obtenus lors de cette étude paramétrique a permis de mettre en évidence les observations globales suivantes :

- Aucune influence de la nature de l'acier utilisé (acier inox 304L ou alliage Inconel 600) n'a été mise en évidence ;
- Sous vapeur d'eau et en conditions proches de l'équilibre thermodynamique (gradient de température limité à 2°C/min), la re-vaporisation commence vers 550°C et se termine avant 1000°C. Avec un gradient plus important (15°C/min), le début de re-vaporisation peut être retardé jusqu'à 700-800°C. Par contre, la vitesse de re-vaporisation (qui est le rapport activité/temps) est alors deux fois plus importante dans ces conditions ;
- La re-vaporisation sous atmosphère mixte H₂O/H₂ (gradient 2°C/min) a montré un début de perte d'activité beaucoup plus tardif (vers 800°C) comparé aux essais sous vapeur d'eau (520°C). Par contre, la vitesse de re-vaporisation est deux fois plus élevée et le profil de perte d'activité est très proche de celui réalisé sous vapeur d'eau à gradient rapide. Un seul essai, avec rampe lente, a été réalisé, ce qui ne permet pas de conclure quant à l'influence de la rampe de montée en température ;
- Sous air (gradient 2°C/min), il semble que la re-vaporisation commence plus rapidement que pour les autres atmosphères : l'activité de ^{137}Cs diminue de 7% entre

300 et 570°C. Entre 610 et 730°C, la vitesse de re-vaporisation est 4 fois plus importante que sous vapeur d'eau et 2 fois plus importante que sous H₂O/55%H₂. A partir de 730°C, la vitesse diminue de façon significative. L'échantillon re-vaporisé sous air a été chauffé seulement jusqu'à 900°C, mais les auteurs ont pu observer que le phénomène se poursuit pendant le palier d'1 h à 900°C (processus non terminé). Un seul essai, avec rampe lente, a été réalisé, ce qui ne permet pas non plus de conclure quant à l'influence de la rampe de montée en température ;

- Le changement d'atmosphère (à 700°C) pendant l'essai (d'abord des conditions oxydantes sous vapeur d'eau, puis des conditions réductrices correspondant à un mélange 93,5% argon–6,5% hydrogène) induit une augmentation importante de la vitesse de re-vaporisation du césium ;
- Les échantillons issus des différentes zones de dépôt (différents endroits du dispositif Phébus, quantité différente de dépôt initial) mais re-vaporisés dans les mêmes conditions thermohydrauliques présentent des cinétiques de re-vaporisation différentes. Ainsi, en observant la variation de la vitesse de re-vaporisation, il a été constaté que dans certains cas une seule étape de re-vaporisation a lieu, alors que dans d'autres cas deux étapes distinctes peuvent être distinguées (changement de la pente de perte d'activité). Ces résultats expérimentaux suggèrent l'existence de différentes formes chimiques de Cs déposées sur la surface, formes qui se re-vaporisent à différentes températures ;
- A basse pression (sans indication précise donnée par les auteurs sur la valeur de la pression) et sous vapeur d'eau, la vitesse de re-vaporisation est quatre fois plus importante que dans les autres essais dans des conditions similaires ;
- Enfin, il semble que 300°C soit la plus basse température de début de perte d'activité observée ce qui suggère que le dépôt interagit dès cette température avec la surface pour créer des espèces plus volatiles.

En conclusion, la comparaison des résultats obtenus sous différentes atmosphères permet de constater que la re-vaporisation sous H₂O est la plus lente, suivie par les mélanges 45%H₂O/55%H₂, 6,5%H₂/Ar puis l'air.

5.3. Travaux réalisés à VTT Technical Research Centre of Finland

Une étude sur la re-vaporisation des composés CsOH et CsI en conditions d'accident grave a été réalisée par VTT en Finlande ([27]). L'objectif de cette étude était d'observer l'influence des paramètres opératoires sur la vitesse de re-vaporisation, et plus particulièrement l'influence du débit de gaz porteur et le régime de température. Un suivi en ligne de la re-vaporisation par spectrométrie gamma a été réalisé lors de ces campagnes (Tableau 9).

Tableau 9. Paramètres expérimentaux des essais réalisés à VTT ([27])

Composé étudié	Conditions de température	Nature du gaz porteur	Élément analysé
CsOH	500-1000°C @10°C/min +60 min à 1000°C 300-1000°C @2°C/min +60 min à 1000°C 400-1000°C @2°C/min +60 min à 1000°C	Vapeur d'eau : 190 g/h (débit total)	¹³⁴ Cs de CsNO ₂ ou CsOH ¹³⁷ Cs de CsCl
CsI	400-1000°C @2°C/min +60 min à 1000°C Plateaux à 500, 600, 650, 700, 750°C de 60 min chacun avec gradient 5°C/min entre différents plateau de T	Vapeur d'eau : 72, 190, 1100 g/h (débit total)	¹³⁴ Cs de CsI ou CsOH

Le montage expérimental (Figure 21) est similaire à celui utilisé à l'AEA-T : il contient un four haute température associé à un système d'injection de gaz en amont. Par contre, le tube réactionnel est ici en acier inox 304. En aval, le montage comprend un diluteur dont l'objectif est de favoriser la formation des particules pour éviter la condensation des espèces radioactives présentes en phase vapeur. Un filtre à particules permet de piéger les aérosols ainsi formés. Un exemple de profil thermique appliqué pendant l'essai est donné en Figure 22.

Le composé (CsOH ou CsI en solution aqueuse) est placé dans un creuset en acier inox 304 déjà oxydé (aucune information détaillée sur l'état de surface du creuset n'est donnée dans le rapport). Une faible quantité (sans autre précision donnée par les auteurs) d'un traceur radioactif (¹³⁴Cs avec période de demi-vie $t_{1/2}=2$ ans ou ¹³⁷Cs avec $t_{1/2}=30$ ans) est d'abord ajoutée à une matrice (CsNO₂, CsCl, CsOH ou CsI). Ensuite, cette matrice est mise

en mélange avec le composé étudié. L'ajout de l'élément radioactif permet, en observant la diminution de l'activité du composé au moyen d'un spectromètre gamma, le suivi en ligne du processus de re-vaporisation.

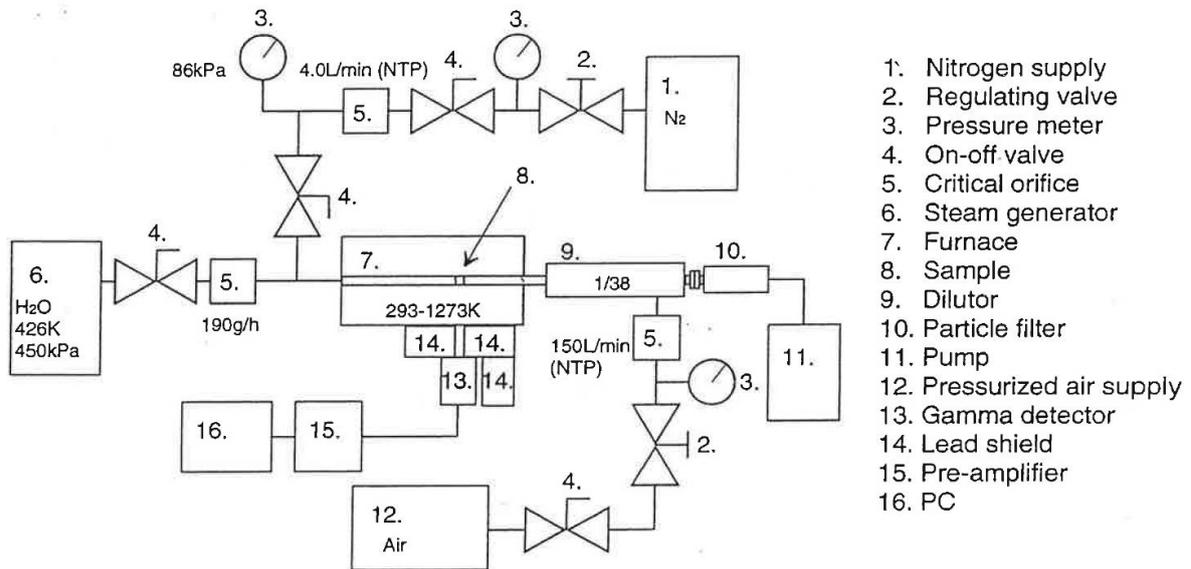


Figure 21. Schéma du montage expérimental utilisé dans les essais VTT ([27])

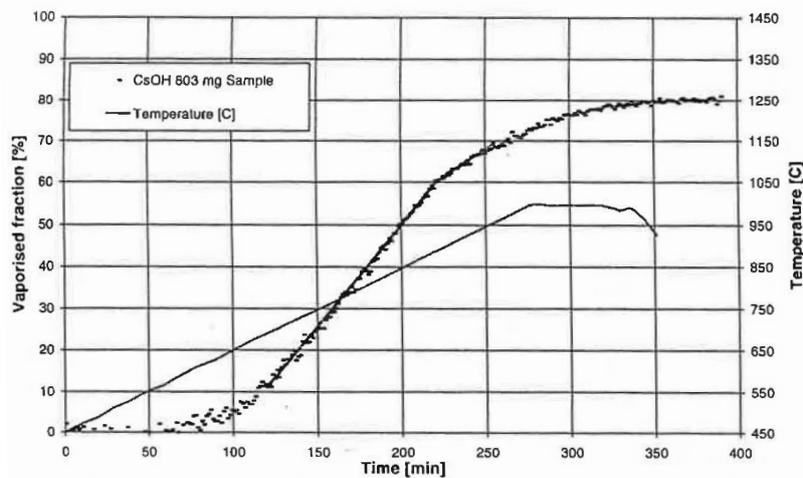


Figure 22. Exemple de profil thermique appliqué et mesure de perte d'activité du ^{134}Cs : essai de vaporisation sous vapeur d'eau (190 g/h) @2°C/min ([27])

Les résultats des essais réalisés avec l'hydroxyde de césium ont montré que :

- Aucune influence de la rampe de température (2 et 10°C/min) sur la vaporisation de CsOH n'a été mise en évidence ;
- La vaporisation de CsOH commence dès 500°C pour tous les régimes de température ;

- Le taux de vaporisation augmente de manière exponentielle jusqu'à 570°C. Au-delà, la vitesse de vaporisation reste quasi constante. Ce comportement a également été observé pendant la re-vaporisation des échantillons issus de l'essai Phébus FPT1 dans des conditions similaires. Les auteurs ont conclu que la vaporisation de CsOH dans ces conditions est limitée par le transfert de matière ;
- A haute température, on observe par deux fois un changement de vitesse de vaporisation, indiquant une diminution de la vitesse de vaporisation de CsOH. Vers 870°C, les auteurs concluent à la vaporisation complète de CsOH présent dans le creuset. A 1000°C, ils supposent la vaporisation/décomposition d'une espèce de Cs formée à plus basse température après interaction avec la surface oxydée du creuset (espèce non identifiée).

Avec l'iodure de césium, les observations suivantes ont été faites :

- La vaporisation de CsI commence dès 500°C quel que soit le débit de la vapeur d'eau et le gradient de température ;
- En dessous de 650°C, on observe une vitesse de vaporisation similaire pour les débits faibles et moyens de vapeur d'eau. Par contre, au plus fort débit, le processus de vaporisation augmente de façon très significative. Les auteurs ont estimé que ce phénomène était dû à la formation de particules au-dessus de l'échantillon et dont la présence induit une diminution de la pression partielle de CsI ;
- Quel que soit le débit du gaz porteur, la vitesse de vaporisation augmente avec la température. Cependant, à partir de 650°C la vitesse de vaporisation avec le débit moyen (190 g/h) est la même qu'avec le débit élevé (1100 g/h) ;
- Au-delà de 750°C, la vitesse de vaporisation tend à se stabiliser, et ceci quel que soit le débit de vapeur d'eau. Les auteurs estiment que le transfert de matière décrit précédemment devient alors limitant ;
- La quantité résiduelle de Cs (les derniers 10% en masse) se vaporise très lentement, quelles que soient les conditions opératoires. Compte tenu du fait que la vitesse de vaporisation est la même que dans les essais avec CsOH, les auteurs concluent que le Cs a dû réagir avec la surface pour donner une autre espèce (non-identifiée par les auteurs) moins sensible au processus de re-vaporisation.

A la fin des essais, toutes les parties du montage expérimental sont analysées par spectrométrie gamma. En ce qui concerne CsOH, la plus importante quantité de Cs (70-86%) se retrouve piégée dans le filtre placé en sortie du réacteur, alors qu'entre 11 et 19% du Cs se trouve toujours à l'intérieur du tube réactionnel. Les essais avec CsI ont mis en évidence l'influence du débit du gaz porteur. Ainsi, à faible débit de vapeur d'eau (72 g/h), la moitié du Cs se dépose dans le tube réactionnel, et l'autre moitié est piégée dans le filtre. A débit

moyen (190 g/h), 20% du Cs se retrouvent piégés dans le tube réactionnel à l'issue de l'essai, résultat comparable à ceux obtenus lors des expériences réalisées avec CsOH. A fort débit, seulement 2,5% du Cs se déposent dans le tube acier 304. Une autre observation intéressante a été faite en comparant deux essais de vaporisation de CsI. Dans les deux cas, les débits de vapeur d'eau (190 g/h) et les masses initiales de CsI étaient similaires (855 et 917 mg), mais les régimes de température étaient différents (rampe 2°C/min, 1000°C/60 min dans un essai et rampe 5°C/min, plateaux successifs 500, 600, 650, 700°C/60 min dans l'autre). Il a ainsi été constaté que le dépôt dans le tube réactionnel est moins important dans l'essai à 1000°C que dans celui effectué à 700°C (9 et 20% de dépôt respectivement). Les auteurs ont conclu qu'une partie du dépôt a dû se re-vaporiser lors de la montée en température. Une autre explication est qu'à haute température, moins de matière se dépose sur la surface (au vu des résultats obtenus lors des autres études).

5.4. Travaux réalisés à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

Une étude préliminaire concernant la re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI a déjà été réalisée au sein de L2EC ([30]). L'objectif était d'investiguer la faisabilité de l'étude de la re-vaporisation de dépôts de CsI par analyse thermogravimétrique. Les dépôts ont été obtenus suivant la méthode décrite au Chapitre II, section 5.3.

Tous les échantillons étudiés subissent la re-vaporisation dans un appareil d'analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydante (air synthétique). Ils sont ensuite analysés par différentes techniques appropriées. L'analyse par ICP-MS a permis d'établir un bilan massique par comparaison entre les résultats obtenus avant et après re-vaporisation. L'EPMA a permis de faire des analyses élémentaires qualitatives de la surface afin d'établir des cartographies. Finalement, les échantillons ont été analysés par XPS pour établir la spéciation des éléments présents sur la surface de l'échantillon.

Des essais préliminaires ont d'abord été réalisés pour disposer d'informations concernant la température de début de perte de masse et pour optimiser les paramètres expérimentaux. Un premier essai de re-vaporisation de CsI à partir d'un creuset en quartz a montré que la température de début de perte de masse est localisée autour de 550°C sous air. Cette information a permis de fixer la limite supérieure de température pour les traitements thermiques des différents coupons décrits au Chapitre II section 5.3 (traitements thermiques à 200 et 400°C pour représenter les dépôts respectivement en branches froide et chaude du circuit primaire).

A conditions thermohydrauliques identiques (même profil de température et même atmosphère), différents coupons ont été re-vaporisés pour observer l'influence des paramètres suivants :

- Etat de surface initial : coupon vierge ou pré-oxydé (sous air à 750°C pendant 24h) ;
- Traitement thermique subi après le dépôt : 400°C/4h/Air ou 200°C/4h/Argon.

Après re-vaporisation, visuellement, les coupons vierges présentent un aspect particulièrement corrodé, avec des fragments d'oxydes qui se desquament facilement, au contraire des coupons qui ont subi un prétraitement d'oxydation, préalablement au dépôt. Quel que soit l'état de surface initial, l'analyse par EPMA révèle la présence de formations dendritiques sur les échantillons ayant subi un traitement thermique à 200°C/Ar (Figure 23), alors que la surface des coupons traités à 400°C/Air présente des particules de type sphérique. L'analyse par XPS a été effectuée sur les coupons avant et après re-vaporisation. Pour rappel, après dépôt et traitement thermique à seulement 200°C/Ar, le Cs et l'I sont détectés à la surface de l'échantillon, avec un rapport atomique Cs/I \approx 1 (voir Chapitre II section 5.3), ce qui correspond à l'espèce chimique CsI. Après re-vaporisation et quel que soit l'état initial de surface et le traitement thermique subi, l'iode n'est plus détecté, alors que le Cs est toujours présent en surface, mais en quantité moindre. Cela indique une vaporisation totale de l'iode. L'énergie de liaison de la composante XPS Cs 3d suggère la formation de liaisons Cs-O, indiquant un changement de spéciation du Cs résiduel. En ce qui concerne la surface d'acier, on observe un changement de composition chimique, en particulier pour le chrome. En effet, initialement, après prétraitement d'oxydation sous air à 750°C, le chrome est présent sous la forme d'oxyde de Cr(III). Après re-vaporisation, une nouvelle composante attribuée au Cr(VI) est également détectée sur tous les coupons, indépendamment du traitement thermique après dépôt.

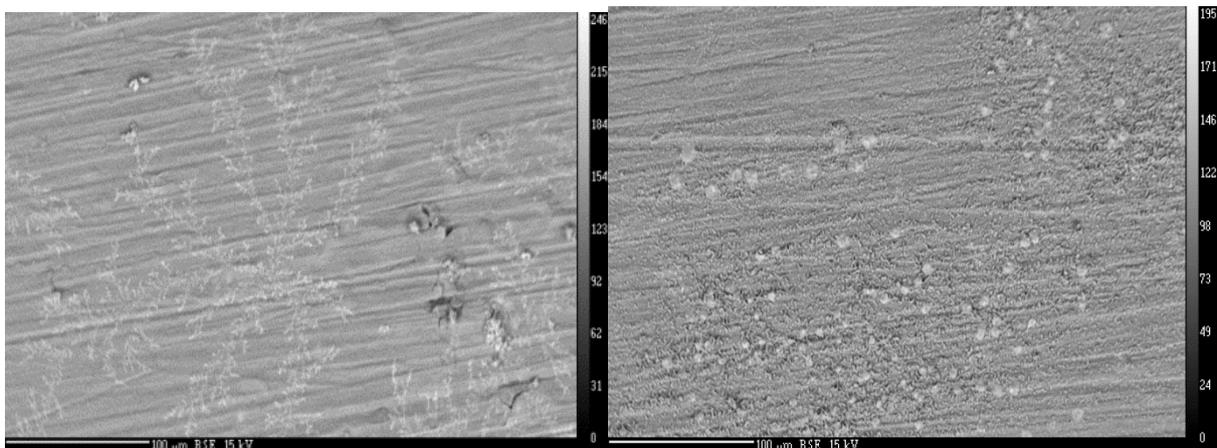


Figure 23. Images EPMA après re-vaporisation : d'un coupon avec traitement thermique à 200°C/argon/4h (gauche) et avec traitement thermique à 400°C/air/4h (droite) ([30])

Les résultats obtenus par XPS ont été partiellement confirmés par les analyses ICP-MS. En effet, l'analyse des échantillons après re-vaporisation a révélé l'absence totale d'iode et la présence de faibles quantités de césium. L'analyse du rapport entre la masse finale de Cs sur la masse initiale déposée a montré une rétention plus importante de Cs sur les coupons ayant subi une pré-oxydation ($\approx 35\%$) que sur les coupons vierges ($\approx 20\%$).

Par contre, si les bilans de masse obtenus par ICP-MS sont comparés à ceux déterminés par analyse thermogravimétrique, un écart important est observé pour les coupons qui n'ont pas subi de traitement préalable d'oxydation (coupons vierges).

Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de la re-vaporisation sous air, la prise de masse due à l'oxydation de l'acier est si importante qu'elle masque la perte de masse due à la re-vaporisation de Cs et I. Cet effet est aussi clairement observé sur les diagrammes de re-vaporisation obtenus par analyse thermogravimétrique (Figure 24). Pour le coupon vierge, un début de perte de masse, associé à la re-vaporisation des espèces considérées, est observé vers 450°C . Ensuite une forte augmentation de la masse est observée à partir de 560°C , ce qui rend difficile l'interprétation de ces essais. Pour les coupons ayant subi au préalable un traitement d'oxydation ($750^\circ\text{C}/\text{air}/24\text{h}$), ce phénomène n'est pas observé, ce qui a permis de mettre en évidence une deuxième perte de masse initiée vers 700°C . Compte tenu des résultats obtenus par XPS et ICP-MS, la première perte de masse est attribuée à la re-vaporisation de CsI et la deuxième à la re-vaporisation d'une espèce iodée encore non identifiée à ce stade.

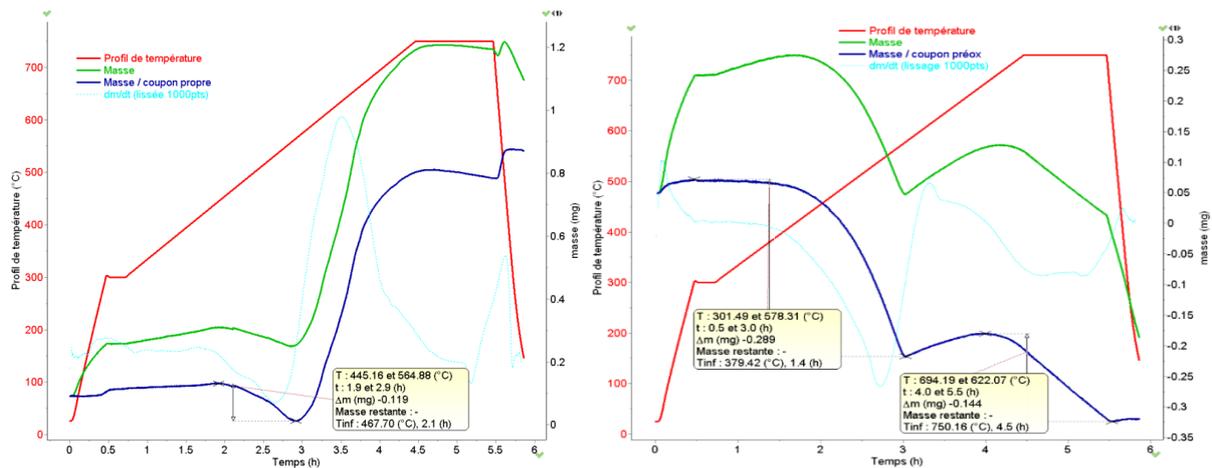


Figure 24. Courbes d'évolution de masse pendant l'essai de re-vaporisation : d'un coupon vierge (à gauche) et d'un coupon préalablement pré-oxydé (à droite) ; en rouge - profil thermique appliqué, en vert - évolution de la masse du coupon acier, en bleu foncé – évolution de la masse du coupon acier après soustraction du blanc ([30])

5.5. Travaux réalisés à Japan Atomic Energy Research Institute

Le projet WIND réalisé par JAERI (actuellement JAEA, Japan Atomic Energy Agency) a eu pour objectif d'étudier la re-vaporisation de dépôts de CsI ([47]) depuis un tuyau horizontal en acier 304 en conditions d'accident grave. Le montage expérimental comporte deux systèmes de génération d'aérosols de CsI (par vaporisation d'une source de CsI et par nébulisation) qui sont transportés et déposés dans deux tubes successifs en acier 304 (de longueur 2 m). Les tubes sont chauffés indépendamment et sont connectés par un tube intermédiaire (1 m) aussi en acier 304. Ils contiennent également des coupons métalliques en acier 316 (longueur 2 m et largeur 20 mm) qui sont soudés sur les parties inférieure, latérale et supérieure du tube en acier 304.

Une fois le dépôt de CsI réalisé, le deuxième tube (en aval) est nettoyé, tandis que le premier tube avec le dépôt (en amont) est gardé pour l'essai de re-vaporisation. La température du tube amont est ensuite incrémenté de 200 à 800°C avec un gradient de 5°C/min et des paliers de 20 min tous les 100°C (sauf à 800°C – 60 min). Le tube aval est chauffé de manière à maintenir un gradient thermique de 800°C (entrée) à 300°C (sortie). Ce choix a été fait en se basant sur l'hypothèse que l'espèce relâchée va se déposer dans le tube aval à la même température qu'à laquelle elle s'est re-vaporisée dans le tube amont. L'atmosphère dans l'essai de re-vaporisation est composée de vapeur d'eau pure (débit total 20,9 NI/min). Après l'essai de re-vaporisation, les coupons en acier 316 du tube aval sont récupérés et sectionnés. Une partie des coupons est conservée pour faire des analyses de surface par XPS et MEB. Les autres fragments sont lixiviés dans de l'eau pure pendant 12h afin de récupérer toute la matière déposée. Les solutions ainsi obtenues sont ensuite analysées par chromatographie ionique afin d'établir un bilan de masse en Cs et I.

Les résultats des analyses ont montré que la matière relâchée depuis le tube amont se dépose dans le tube aval une fois que la température de la paroi descend en dessous de 490°C, ce qui a permis aux auteurs de conclure que la majorité du dépôt se re-vaporise avant cette température. L'analyse quantitative a révélé des teneurs en Cs et I très proches dans le tube aval, ce qui suggère que le CsI n'a pas subi de décomposition pendant la phase de re-vaporisation.

5.6. Travaux réalisés à l'Université d'Etat de Moscou et à l'Institut de Chimie Physique

Les travaux réalisés par les chercheurs russes ont ciblé l'interaction entre le Csl et l'oxygène de l'air à haute température ([56] et [57]), ainsi que l'interaction entre le Csl, l'O₂ et la vapeur d'eau ([58]). L'objectif était d'établir la spéciation chimique de l'iode résultant de ces interactions.

Il s'agit d'expériences à petite échelle. Dans une première série d'essais ([56]), 100 mg de Csl ont été placés dans un tube en quartz (L = 13 cm et $\varnothing_i = 0,6$ cm). Le tube est ensuite soumis à un cycle thermique : un premier chauffage jusqu'à 1000°C pendant 90 s, puis une seconde phase de chauffage à 1280°C pendant 10 s sous air ambiant pour les deux cycles. Après ce cycle thermique, le tube est fermé et refroidi dans un bain d'eau glacée. L'apparition d'un dépôt brun sur les parois du tube a été constatée. Afin de récupérer le dépôt, le tube est rempli 5-6 fois avec du benzène, pendant 3h à chaque fois. Les solutions ainsi obtenues sont analysées par des techniques spectroscopiques.

La deuxième série d'essais ([57]) a été réalisée dans un montage plus élaboré (Figure 25). Le protocole expérimental a été modifié comme suit :

- Deux gammes de température ont été étudiées : 630-660°C et 1200-1250°C ;
- Un débit constant d'air sec (10 ml/s) a été assuré pendant toute la durée de l'essai ;
- Le Csl a été marqué avec de l'¹³¹I. Et deux quantités initiales ont été testées : 1 et 100 mg ;
- Le dépôt est récupéré après lavage dans une solution aqueuse de KOH (3%) et l'activité de l'iode radioactif est mesurée par spectrométrie gamma.

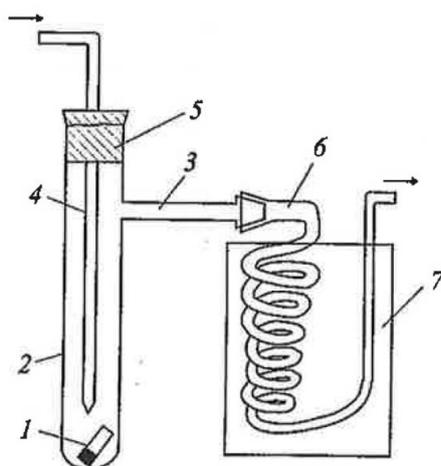


Figure 25. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'interaction entre le Csl et l'air à haute température ([57]) : cellule quartz avec Csl (1) ; ampoule en quartz (2) ; sortie produits de réaction volatils (3) ; entrée gaz réactionnel (4) ; bouchon caoutchouc (5) ; refroidisseur en verre pour la récupération des vapeurs d'iode (6) ; bain de refroidissement (7).

Les résultats ont révélé la formation d'iode moléculaire dans ces conditions expérimentales. Il a été constaté que la quantité d'iode moléculaire dépend de la température finale du cycle thermique, ainsi que de la durée de celui-ci. Ainsi, à 630-660°C, une fraction infime d'I₂ est formée (<0,01% par rapport à la quantité initiale d'iode), à 1000-1200°C cette quantité représente 2,7% de l'iode initiale, et à 1200-1250°C la fraction d'I₂ est de 10,2-16,3%. Des analyses supplémentaires ont permis de mettre en évidence la formation des ions iodates IO₃⁻ mais en très faible quantité (<10⁻³% par rapport à la quantité initiale, de l'ordre du µg d'après les auteurs).

Dans une autre étude ([58]), l'hydrolyse des aérosols de CsI en présence d'oxygène a été étudiée. Les auteurs indiquent qu'à haute température et en présence de vapeur d'eau, la réaction suivante est possible :



Les essais ont été réalisés dans la gamme de température 630-1300°C, et dans des atmosphères mixtes argon/vapeur d'eau et air/vapeur d'eau (teneur vapeur d'eau : 3-93 % vol.). Les analyses post-essais ont été faites par spectrométrie gamma en mesurant l'activité de ¹³⁷Cs et de ¹³¹I.

Le montage expérimental (Figure 26) comprend une chambre réactionnelle (1) avec un élément chauffant en platine (2), suivi d'une colonne (4) remplie de limaille (piège d'aérosols). En aval une série des condenseurs (6 et 7) et des bulleurs Na₂SO₃ 0,05M (5) permet de piéger les espèces iodées gazeuses.

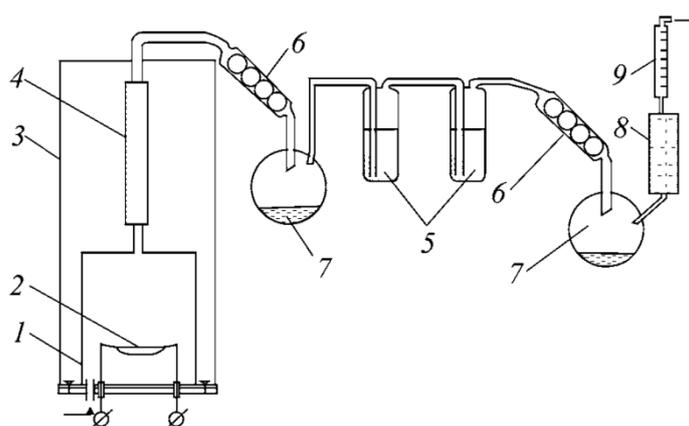


Figure 26. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'hydrolyse de CsI ([58])

Les résultats de cette étude montrent une dépendance de la quantité d'iode moléculaire formé en fonction des différents paramètres expérimentaux. Ainsi, il a été observé que :

- La quantité d'iode moléculaire formé augmente avec la fraction de vapeur d'eau dans l'atmosphère air/vapeur d'eau ; sous argon ou argon/vapeur d'eau la spéciation du Csl ne semble pas changer (pour une quantité initiale de 1 mg) ;
- La quantité relative de Csl par rapport à l'O₂ semble jouer un rôle sur le relâchement d'iode (sous air). Ainsi, quand la quantité initiale de Csl a été portée de 1 mg à 100 mg, il a été constaté que le rapport Cs/I reste proche de la valeur théorique (1,05), ce qui n'est pas cohérent avec les expériences avec 1 mg de Csl ;
- L'interaction de 100 mg de Csl dans une atmosphère mixte air/vapeur d'eau (H₂O 30-50 % vol.) donne un ratio Cs/I de 0,95-0,97 dans la chambre réactionnelle, que les auteurs ont attribué à la formation des espèces chimiques iodées HI et HIO₃.

5.7. Etude réalisée à Chalmers University of Technology (CUT)

Cette étude, déjà citée précédemment ([49]), s'est focalisée sur le dépôt et la re-vaporisation des monocouches d'oxyde d'iode et d'iodure de césium (marqué à l'¹³¹I) depuis des surfaces représentatives de celles de l'enceinte de confinement d'un REP, à savoir diverses surfaces métalliques (aluminium, cuivre, zinc, acier inox) ainsi que certaines surfaces peintes (peinture époxy Teknopox Aqua VA). Trois conditions expérimentales de re-vaporisation ont été testées :

- Sous air humide (chauffage d'un réservoir contenant de l'eau, équilibre liquide-vapeur) dans la gamme de température ambiante – 250°C (montée en température avec un gradient défini) ;
- Sous air sec dans la gamme de température : ambiante, 50°C et 150°C ;
- Sous air sec avec une température de 50°C et sous irradiation (source ⁶⁰Co, débit de dose 14 kGy/h) ;

Bien que les conditions expérimentales ne soient pas représentatives de celles du circuit primaire en cas d'accident (particulièrement en ce qui concerne la gamme de température et la nature de l'atmosphère), les résultats présentent des tendances intéressantes. Ci-après sont présentés les résultats concernant la re-vaporisation du Csl seulement à partir d'acier 316 (les autres matériaux étant moins représentatifs des surfaces du circuit primaire) :

- Sous air sec, l'iode se re-vaporise d'ores et déjà à température ambiante depuis la surface d'acier 316. Après 96h, jusqu'à 40% de l'iode déposé se re-vaporise et le phénomène s'accélère avec la température (à 150°C moins de 10% d'iode reste à la surface après 100 h) (Figure 27) ;
- Sous air humide, le dépôt est rapidement lixivié par l'humidité de l'air et aucune trace n'est détectée ;

- Dans les conditions de la 3^{ème} série d'essais, après 20 h d'irradiation, moins de 10 % d'¹³¹I est détecté à la surface du coupon en acier 316.

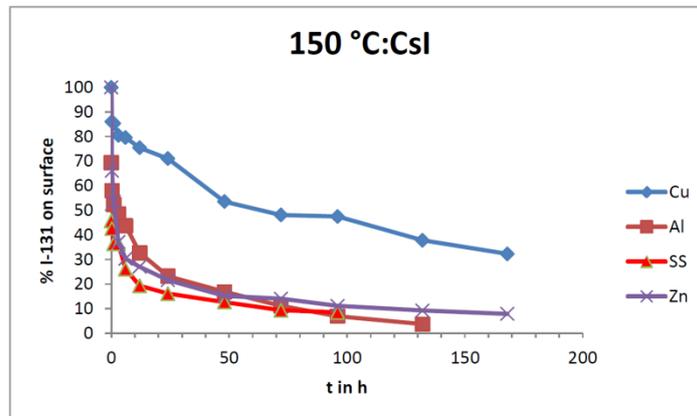


Figure 27. Activité de ¹³¹I sur la surface d'acier 316 (ligne rouge points triangles) en fonction du temps à 150°C ([49])

5.8. Discussion – conclusions

Les études portant sur la re-vaporisation de dépôts des PFs depuis la surface du circuit primaire d'un REP en situation accidentelle grave ont mis en œuvre diverses techniques et approches expérimentales qui ont toutes permis d'acquérir des informations importantes et complémentaires. Ainsi, différentes tendances peuvent être mises en évidence au vu de l'ensemble de ces études.

Il a été constaté que le début de la re-vaporisation a lieu autour de 500°C sous vapeur d'eau dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, et ceci quelles que soient l'espèce considérée, CsOH ou CsI ([27], [47], [53] et [54]), et la technique de génération de dépôt utilisée. Sous air, la re-vaporisation commence à une température plus basse et proche de 400°C ([30] et [54]). Une rampe de montée en température plus élevée retarde le début du processus de re-vaporisation. Cependant, l'étude réalisée à Chalmers University of Technology ([49]) a clairement mis en évidence le relâchement d'iode radioactif à partir de surfaces métalliques à basse température ($T < 150^{\circ}\text{C}$), ce qui est en contradiction avec toutes les autres observations.

L'analyse des résultats suggère également une influence logique de la température sur la vitesse de re-vaporisation. Ainsi, une augmentation significative de la vitesse de re-vaporisation avec la température est observée dans plusieurs études ([27], [30] et [54]). Un autre phénomène qui a été observé concerne le changement de la vitesse de re-vaporisation à certains seuils de température (généralement pour $T > 800^{\circ}\text{C}$), phénomène qui est attribué par différents auteurs à la vaporisation d'une espèce contenant du Cs mais autre que celle qui a été initialement déposée ([27], [30] et [54]).

En termes de bilan de masse, il a été constaté qu'à 700-750°C il n'y a pas de re-vaporisation complète de l'espèce déposée. Ainsi, 10-40% de Cs est encore détecté sur l'échantillon après re-vaporisation sous air ([30]). Cette quantité diminue progressivement avec la température et à 1100°C la quasi-totalité de du déposée est re-vaporisé.

Plusieurs auteurs ont cherché à s'appuyer sur les observations expérimentales pour caractériser la cinétique de re-vaporisation. Cependant, les résultats doivent être interprétés avec précaution car ils présentent certaines limites. Par exemple, les données cinétiques dans l'étude d'AEA-T ([27]) ont été obtenues dans des conditions peu représentatives de celle d'un accident grave (sous vide). L'étude réalisée à l'ITU ([53] et [54]) ne donne quant à elle aucune information sur la spéciation du césium avant le processus de re-vaporisation.

La forme chimique des espèces re-vaporisées, et plus particulièrement celles contenant de l'iode, a également été étudiée. Il a été mis en évidence un relâchement d'iode sous forme moléculaire suite à l'interaction de CsI avec l'oxygène avec ou sans présence de vapeur d'eau. Cependant, l'I₂ a été observé directement dans une seule étude ([55]). Dans les autres études, la formation d'iode moléculaire a été déduite par mesures indirectes (décroissance radioactive d'¹³¹I depuis la surface, calcul du ratio Cs/I) ([49], [57] et [58]).

En conclusion, chaque étude a mis en œuvre une approche expérimentale et analytique différente pour contribuer à mieux comprendre ces phénomènes de re-vaporisation. Ces différentes approches ont permis d'obtenir des informations spécifiques particulières, et de dégager quelques tendances globales. Cependant, certains aspects de ces études peuvent être optimisés, en réalisant notamment un suivi en ligne de la re-vaporisation de l'iode et en s'intéressant plus particulièrement à la spéciation des composés relâchés.

6. Objectifs du travail actuel

Un accident nucléaire grave sur un REP peut avoir des conséquences importantes sur l'environnement et sur l'homme si les produits de fission, libérés lors de la fusion du cœur, ne sont plus retenus dans l'enceinte de confinement. Pour cette raison il est important de pouvoir simuler le déroulement d'un tel accident avec les logiciels de modélisation afin d'anticiper au mieux les situations dégradées.

Pour que le logiciel de modélisation décrive avec le plus de précision possible les rejets radioactifs dans l'environnement, une connaissance de tous les phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur, le circuit primaire et l'enceinte de confinement est nécessaire. Dans l'état actuel des connaissances certains phénomènes sont encore mal compris, par manque de données expérimentales.

La re-vaporisation de dépôts de produits de fission depuis la surface du circuit primaire a été mise en évidence pour la première fois au cours des essais intégraux Phébus-PF [24], dont l'objectif était d'étudier les phénomènes se produisant au cours d'un accident de perte de réfrigérant primaire avec fusion du cœur du réacteur. Ensuite plusieurs études ont été réalisées afin de mieux comprendre ce phénomène, d'établir les mécanismes mis en jeu et de déterminer les conditions pour lesquelles la re-vaporisation se produit ainsi que les espèces chimiques impliquées. L'analyse critique de ces études a mis en évidence les points suivants :

- Les études antérieures se sont focalisées principalement sur la re-vaporisation de dépôts de CsOH depuis des surfaces d'acier inoxydable. Peu d'études ont visé le CsI ;
- Les dépôts de PFs contenant du Cs ont été réalisés par condensation de vapeurs ou impaction d'aérosols ;
- Les conditions expérimentales étaient : re-vaporisation à haute température (jusqu'à 1000°C) sous atmosphère oxydante (vapeur d'eau), réductrice (hydrogène) ou mixte (hydrogène/vapeur d'eau) ;
- Certaines études ont été réalisées dans des conditions peu représentatives de celles d'un accident grave (comme l'étude cinétique sous vide, l'utilisation d'acier non-oxydé) ;
- La re-vaporisation de l'iode n'a été que peu considérée. Bien que des relâchements d'iode sous forme I_2 aient été mis en évidence dans certaines conditions, aucune information n'existe sur la cinétique de relâchement, ni la température à laquelle ce phénomène commence.

Le travail présenté ici vise à combler certaines lacunes identifiées dans les travaux précédents. Ainsi, ces travaux se sont focalisés sur la re-vaporisation de dépôts d'iodures

métalliques (CsI, AgI) avec pour objectifs de comprendre les mécanismes de re-vaporisation et d'identifier les espèces re-vaporisées (avec une attention toute particulière portée sur l'iode). Le choix a été fait en faveur de ces espèces car elles sont susceptibles de relâcher l'iode sous forme gazeuse. Un soin particulier a été apporté à la maîtrise des conditions expérimentales en veillant autant que possible à leur représentativité par rapport à un cas réel d'un réacteur en situation d'accident grave. Ainsi, ces travaux s'intéressent à la re-vaporisation de dépôts d'iodures métalliques en fonction des paramètres opératoires suivants :

- La nature et l'état de surface du substrat ;
- Le potentiel oxydant de l'atmosphère : O₂ (oxydant)/ H₂O (moins oxydant) ;
- Le régime de température du cycle thermique ;
- La présence d'autres espèces.

Ils ont pour objectif d'établir :

- Les températures de re-vaporisation et les espèces susceptibles de se re-vaporiser ;
- La nature et la quantité des espèces re-vaporisées ;
- La nature et la quantité des espèces résiduelles.

Le substrat et la méthode de dépôt des iodures métalliques ont été choisis pour correspondre au mieux au cas d'un REP en situation accidentelle. Ainsi, le substrat est constitué de coupons ou feuilles en acier inoxydable de type 304L, 316L qui sont les matériaux constitutifs des branches froides et chaudes du réacteur, et l'alliage Inconel 600 qui est le matériau des tubes de générateurs de vapeur ([31]). Ces substrats sont prétraités pour présenter un état de surface aussi réaliste que possible d'un circuit primaire en cas d'accident grave ([37]). Les dépôts de CsI ont été obtenus par condensation de vapeur et par impaction d'aérosols sur des surfaces métalliques, parce que ces dépôts sont les plus importants en termes de quantité déposée. En cas de re-vaporisation, ils sont susceptibles de contribuer le plus au relâchement des PFs. La quantité obtenue est de l'ordre de quelques mg/cm² et est réaliste par rapport à un cas d'accident grave³.

Trois types d'atmosphère de re-vaporisation ont été retenus : argon/vapeur d'eau, air synthétique et mélange air/vapeur d'eau. Le cas le plus répandu est celui de la vapeur d'eau, mais certains scénarios accidentels prennent en compte une éventuelle entrée d'air

³ Pour vérifier la représentativité de la masse déposée, un calcul simple a été fait. En se basant sur les résultats obtenus dans les essais Phébus-FP (58-84% de Cs relâché depuis le combustible, par rapport à la quantité initiale) et en supposant un dépôt homogène sur toute la surface du circuit primaire, la masse du Cs qui pourrait se déposer potentiellement sur la surface du CP d'un REP 900 MW_e est de 1,4 - 4,1 mg/cm².

dans le circuit primaire ([59]). Par ailleurs, la formation d'iode moléculaire en présence d'oxygène a déjà été observée. L'objectif est d'étudier l'effet séparé de chaque atmosphère.

Le régime thermique consiste à chauffer l'échantillon avec le dépôt jusqu'à 750°C. Dans [27] et [54] il a été observé que la vitesse de re-vaporisation diminue au-delà de 750-800°C. De plus, même si des phénomènes de re-vaporisation de dépôts à plus haute température peuvent avoir lieu, la faible quantité de dépôt ne va pas impacter le terme source de manière significative. Cependant, quelques essais à plus haute température sont réalisés, et l'influence du gradient thermique est également étudiée.

Bien que les conditions expérimentales soient aussi représentatives que possible du cas réel d'un réacteur nucléaire, les expériences ont été réalisées à une échelle réduite. Cette dimension est imposée par les équipements disponibles. Un exemple concerne la taille des coupons métalliques (1,2 cm²), qui est imposée par les dimensions de l'appareil d'analyse thermogravimétrique (voir Chapitre III section 1.3.1.).

Chapitre III : Méthodologie et matériel

Dans cette partie sont décrits les dispositifs expérimentaux et les techniques d'analyse utilisés lors des différentes étapes de cette étude :

- L'oxydation des coupons d'acier : pendant le fonctionnement normal du réacteur, mais surtout pendant la phase accidentelle, la surface interne des parois du circuit primaire (CP) subit des changements de structure et de composition sous l'effet de la vapeur d'eau à haute température et sous l'effet des irradiations. L'objectif de cette étape est d'obtenir un état de surface d'alliages métalliques représentatifs aussi proche que possible de celui du circuit primaire.
- La génération de dépôts de CsI : le choix a été fait de générer les dépôts de CsI par impaction d'aérosols et par condensation de vapeur sur des surfaces d'acier 304L et 316L. L'équipement existant dans le laboratoire permet de générer des aérosols dont la taille et la quantité peuvent être contrôlées. Pour le dépôt par condensation de vapeur, l'équipement existant a été adapté à nos besoins.
- La re-vaporisation des dépôts de CsI depuis les coupons d'acier pré-oxydés : pour le suivi de ce processus, les coupons ont été chauffés à haute température (750°C, sauf cas particulier discuté séparément) dans des atmosphères de compositions différentes afin d'en évaluer l'influence.
- L'étude de la spéciation des espèces résiduelles et re-vaporisées : différentes techniques complémentaires ont été employées pour établir la nature des composés après re-vaporisation (comme des pièges sélectifs pour l'iode moléculaire, des techniques d'analyses de surface spécifiques pour la caractérisation des résidus).

Certains de ces dispositifs (comme le banc expérimental RIGolo) ont été développés pendant ces travaux de thèse, alors que d'autres correspondent à des adaptations de dispositifs déjà présents au sein du laboratoire.

1. Approches expérimentales mises en œuvre

1.1. Oxydation des aciers

1.1.1. Oxydation des coupons métalliques

Les échantillons d'acier 304L, 316L ou alliage Inconel 600, (1,2 cm², Figure 28) sont d'abord oxydés afin de rendre leur état de surface aussi représentatif que possible de celui d'une surface de CP en conditions d'accident grave.

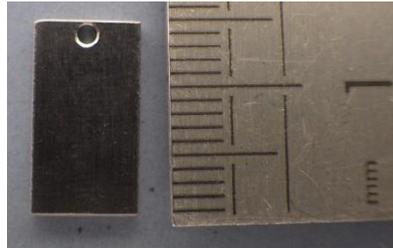


Figure 28. Coupon métallique avant pré-oxydation (graduation mineure = 1 mm)

L'oxydation des coupons est réalisée dans un dispositif (Figure 29) comprenant un tube en alumine (Anderman Ceramics ; L=1m ; $\varnothing_i=30\text{mm}$) centré dans un four haute température (Vecstar, 50 cm de long, $T_{\text{max}}=1600^\circ\text{C}$). Les sections amont et aval du tube en alumine sont régulées à une température de 150°C à l'aide de « chaussettes chauffantes ». Ce tube est équipé de brides étanches en amont et en aval permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Selon l'atmosphère d'oxydation retenue, le montage est alimenté au moyen de dispositifs spécifiques :

- Oxydation sous air : de l'air comprimé est directement injecté dans le tube alumine et son débit est contrôlé par un régulateur massique thermique (Bronkhorst, 0,02-1 NI/min). Le débit d'air est fixé à 1 NI/min ;
- Oxydation sous vapeur d'eau : un générateur de vapeur d'eau (GV), délivrant un mélange argon/vapeur d'eau de composition modulable et connue est connecté en amont du tube en alumine. La vapeur d'eau est générée par la nébulisation de l'eau dans un flux d'argon, avec un chauffage du nébulisat jusqu'à 150°C . Les débits d'eau et d'argon sont contrôlés par des régulateurs massiques à effet thermique (Bronkhorst, 2-100 g/h pour l'eau 0,02-1 NI/min pour l'argon). La composition volumique du mélange gazeux est 50% argon/50% vapeur d'eau avec un débit total de 1 NI/min (0,5 NI/min argon et 24,3 g/h d'eau). Un bulleur contenant de l'eau est connecté en aval du tube en alumine afin de condenser la vapeur d'eau sortant du dispositif.

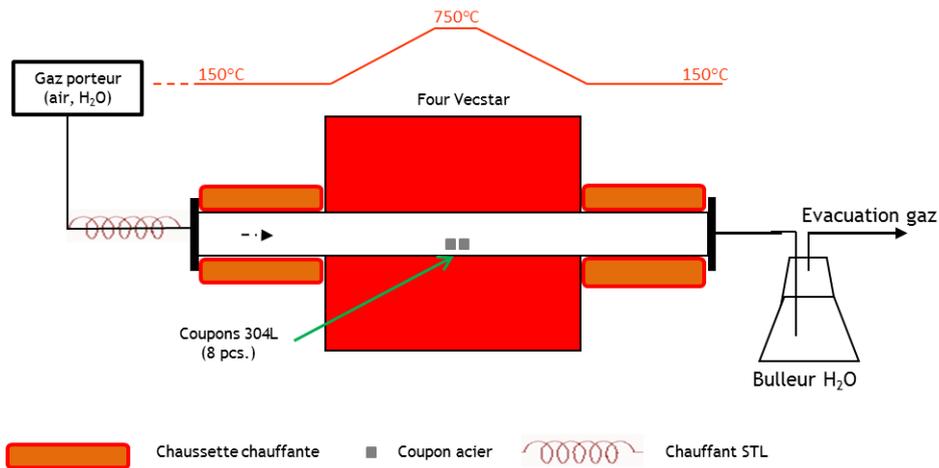


Figure 29. Schéma de principe du montage expérimental pour l'oxydation des coupons d'acier

Les coupons d'acier (au nombre de 8 par manipulation) sont installés dans un porte-échantillon spécialement conçu (Figure 30), lui-même placé précisément au milieu du four (zone de température constante et maximale).

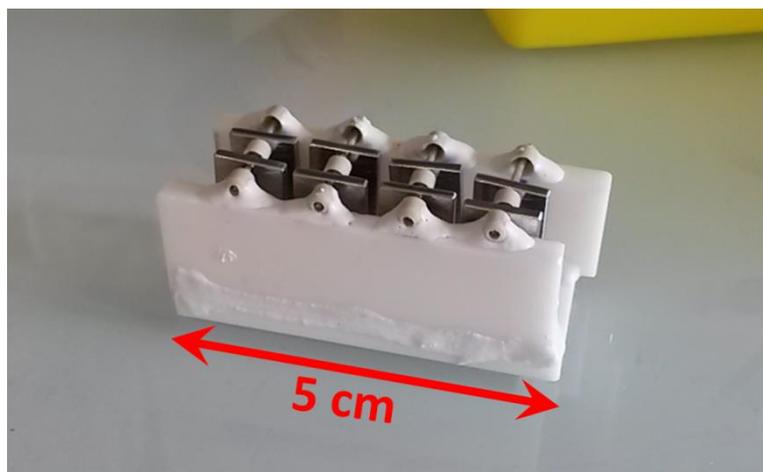


Figure 30. Porte-échantillon pour la pré-oxydation de 8 coupons d'acier

Une cartographie thermique du four a été réalisée afin de déterminer la longueur de la zone isotherme centrale du four dans laquelle sont placés les coupons (Figure 31). Le cycle thermique qui permet d'oxyder les coupons a été programmé comme suit (Figure 32) :

- Pour le four : (1) chauffe jusqu'à 150°C avec un gradient de 5°C/min ; (2) plateau de 10 min à 150°C⁴ ; (3) injection de la vapeur d'eau ; (4) chauffe jusqu'à 750°C avec un gradient de 5°C/min ; (5) plateau de 24h à 750°C ; (6) arrêt de l'injection de la vapeur d'eau ; (7) arrêt du chauffage du four ; (8) refroidissement par convection naturelle.
- Pour les parties amont et aval du four : chaussettes chauffantes à 150°C ; GV et tube chauffant (entre le GV et le tube alumine) régulés également à 150°C.

⁴ Dans le cas d'une oxydation sous air, ce plateau de 10 min n'est pas nécessaire : le four est chauffé directement jusqu'à 750°C avec un gradient de 5°C/min.

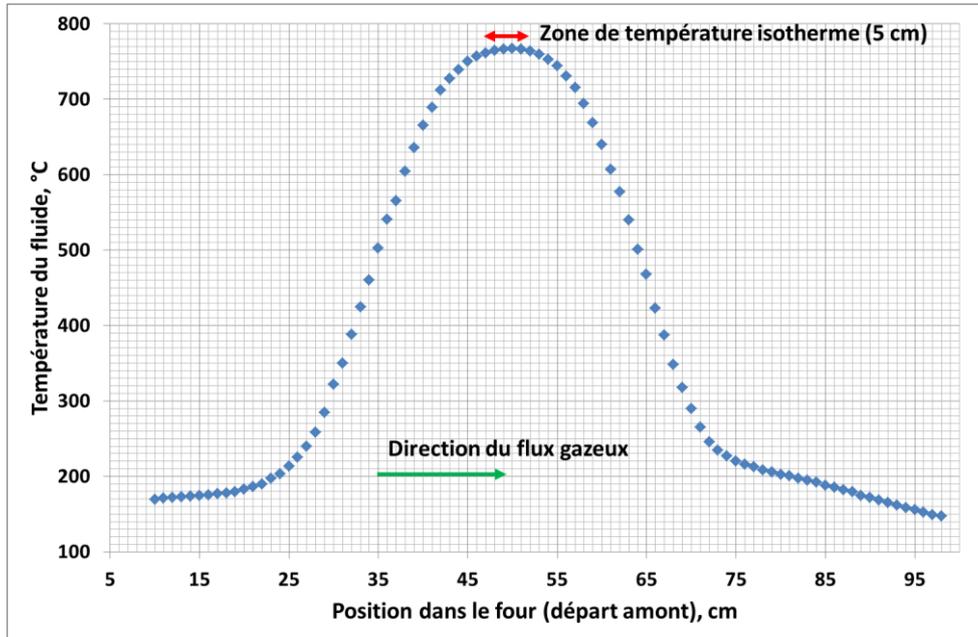


Figure 31. Profil thermique mesuré du fluide dans le tube alumine

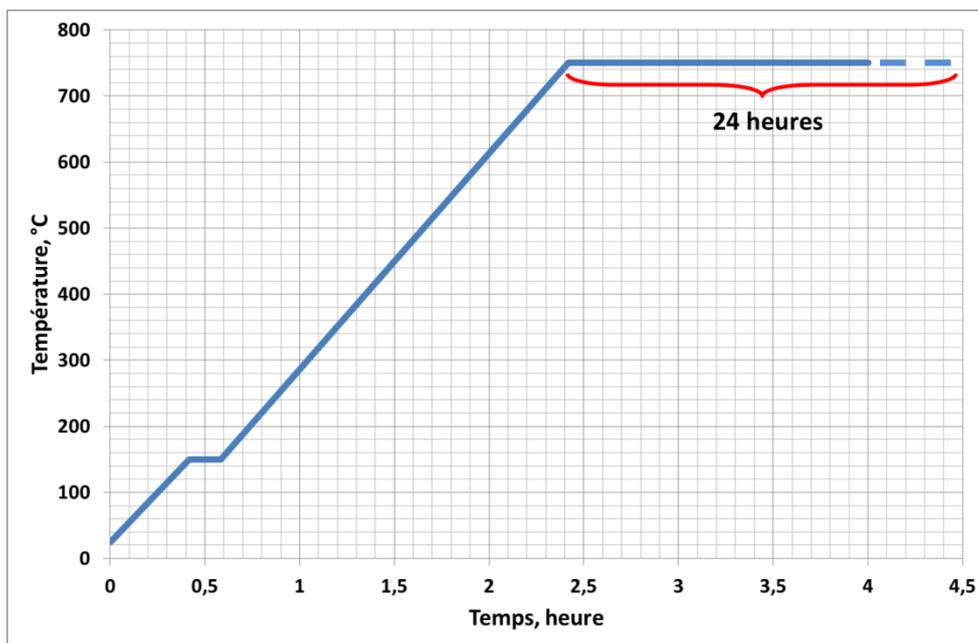


Figure 32. Programmation du cycle thermique du four pour l'étape de pré-oxydation

1.1.2. Oxydation des feuilles d'acier

En plus de coupons de petite taille ($1,2 \text{ cm}^2$), des feuilles d'acier 316L ($50 \times 10 \text{ cm}$) ont également été utilisées dans cette étude pour réaliser des dépôts par condensation de vapeur (Chapitre II, section 5.2.). Les dimensions des feuilles d'acier 316L (50 cm de long) dépassant largement la zone isotherme du four Vecstar, l'oxydation de ces feuilles a été réalisée dans un second four de plus grande capacité (AET Technologies, chauffage tri-zone, $T_{\text{max}}=1200^\circ\text{C}$) présentant une zone centrale isotherme de 50 cm , ceci afin d'assurer une oxydation homogène sur toute la longueur de la feuille. Les feuilles sont oxydées une par

une, roulées en un cylindre de $\varnothing \approx 3$ cm. Les feuilles sont fixées dans un porte-échantillon (Figure 33) spécialement conçu, et insérées dans la zone centrale du four. Chaque feuille d'acier a été oxydée dans les mêmes conditions de cycle thermique que les coupons. Seule une oxydation sous vapeur d'eau a été réalisée (50% argon/50% vapeur d'eau), avec une augmentation du débit de 1 à 4 NI/min (2 NI/min argon et 100 g/h H₂O) afin d'être dans la gamme de fonctionnement des équipements de ce four.



Figure 33. Feuille d'acier 316L fixée dans le porte-échantillon

1.2. Génération des dépôts de produits de fission

Les études antérieures sur les phénomènes de dépôts de PFs dans le CP et leur re-vaporisation ont considéré trois types de dépôts :

- Les dépôts à haute température en phase gaz (adsorption/absorption) ;
- Les dépôts par condensation de vapeur ;
- Les dépôts d'aérosols.

Le travail actuel est focalisé principalement sur la génération de dépôts d'aérosols (Chapitre II, section 5.3.). Ce choix a été fait car les dépôts d'aérosols ont été peu traités dans la littérature jusqu'à présent. De plus, les techniques développées au L2EC de l'IRSN permettent de générer de manière contrôlée (en masse et en taille) des dépôts sur différents types de surface (acier, surface peinte, quartz, [51]). En complément, la génération de dépôts par condensation de vapeur a été également considérée (Chapitre II, section 5.2).

1.2.1. Génération des dépôts d'aérosols

1.2.1.1. Génération des dépôts d'aérosols de CsI par voie humide

Cette technique est particulièrement bien adaptée pour la génération d'aérosols des composés solubles dans l'eau, mais elle peut également être utilisée avec des solutions colloïdales.

Les sels de CsI étant solubles dans l'eau (voir Chapitre II, section 1.1.), la génération de tels aérosols repose sur la nébulisation d'une solution aqueuse de CsI. Un générateur d'aérosols liquides (AGK 2000, Palas) a été mis en œuvre dans cet objectif. La nébulisation de la solution, mélangée avec un gaz porteur à fort débit (≈ 3 l/min), est obtenue par passage à travers une buse binaire ($\varnothing=15\mu\text{m}$). Un nuage de gouttelettes (aérosols liquides) de solution de CsI est ainsi formé. Les gouttelettes les plus grosses sont séparées des plus fines par la force centrifuge et retombent dans le réservoir. Les plus fines gouttelettes sont finalement entraînées vers le tube d'assèchement (gaz porteur ≈ 7 l/min). Cette dernière étape permet de disposer d'aérosols de CsI partiellement déshydratés.

Le générateur a été connecté à un montage permettant l'impaction à 90° des aérosols sur les coupons (Figure 34). Le montage est terminé par une série de bulleurs (eau qualité Milli-Q) permettant de piéger les aérosols qui non impactés sur les coupons cibles sur leur trajectoire. Une pompe péristaltique est utilisée afin de permettre une recirculation à débit constant de la solution aqueuse vers la buse binaire. Entre deux essais de génération de dépôts, le dispositif est démonté, lavé puis séché.

Les conditions expérimentales de fonctionnement ont été définies suite à plusieurs essais, avec l'objectif d'obtenir un dépôt homogène (voir Annexe 1) d'aérosols de CsI, de taille de l'ordre $1-3 \mu\text{m}$ (diamètre géométrique), de masse suffisante ($\approx 1\text{mg}/\text{cm}^2$) pour pouvoir réaliser par la suite des mesures par thermogravimétrie :

- Concentration de la solution aqueuse : 240 g/l de CsI ;
- Débit de la pompe péristaltique de recyclage : 10 ml/min ;
- Débit de gaz dans la buse binaire : $\approx 3 \text{ l/min}$ (pression 1 bar) ;
- Débit de gaz dans le tube d'assèchement : $\approx 7 \text{ l/min}$;
- Durée de génération des dépôts : 180 min.

Après chaque génération, un coupon de la série est utilisé pour déterminer la quantité déposée de CsI par analyse ICP-MS.

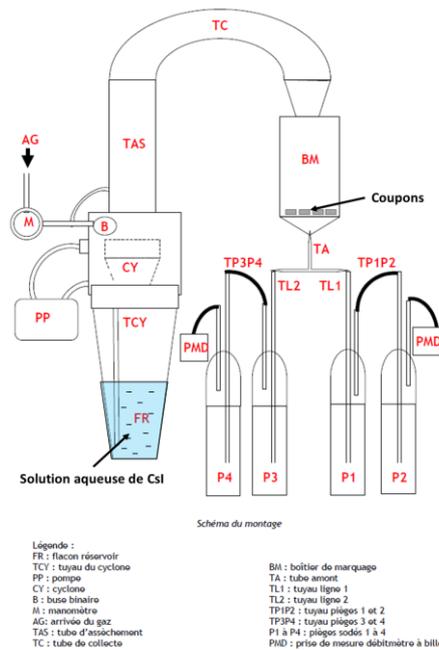


Figure 34. Schéma du montage pour la génération de dépôts d'aérosols

1.2.1.2. Génération des dépôts d'aérosols d'AgI par voie sèche

Cette technique est particulièrement adaptée à la génération d'aérosols des composés insolubles dans l'eau. Elle consiste à mettre en suspension dans un environnement gazeux des particules fines par action mécanique. Un flux de gaz traverse ensuite le réservoir avec les particules suspendues et les transporte dans la zone de dépôt.

Dans le cadre de travaux précédents au laboratoire ([60]), un dispositif expérimental a été développé permettant de réaliser des dépôts d'aérosols, avec le même cahier des charges en termes de quantité déposée ($\approx 1 \text{ mg/cm}^2$), d'homogénéité (au moins similaire à celle des dépôts par voie humide) et de taille des particules (de l'ordre 1-3 μm). Concernant la taille des particules, il faut initialement disposer d'une poudre dont la granulométrie est celle souhaitée ; cette poudre est soit disponible commercialement, soit obtenue après micronisation d'une poudre mère. Le montage est composé de plusieurs éléments clés (Figure 35) :

- Le bulleur de génération (BG 1) dans lequel est conditionnée la poudre du composé d'intérêt ;
- La plaque magnétique qui, à l'aide de barreaux aimantés, permet la mise en agitation la poudre à l'intérieur même du bulleur ;
- La poudre est ensuite mise en suspension au moyen d'une arrivée de gaz (AG) ;
- Les aérosols sont retenus sur des coupons 304L pré-oxydés, fixés le long de la tige (T) de la tête de bulleur ;
- Le bulleur de garde (BG 2) sert à piéger les plus grosses particules ;
- Le surplus d'aérosols est retenu au moyen d'un filtre PTFE terminal.

Un protocole a été établi afin de générer le maximum d'aérosols sur les coupons tout au long de la tige. Pour cela :

- Environ exactement 6 g de poudre micronisée est placée à l'intérieur du bulleur de génération auquel y sont ajoutés deux petits agitateurs magnétiques ;
- Trois coupons sont disposés le long de la tige ;
- Le débit d'argon est fixé à 8 NI/min, et l'agitation est fixée à la valeur maximale ;
- La durée de génération est fixée à 90 min.

Dans ces conditions, des dépôts d'AgI de 0,6-1,9 mg/coupon peuvent être obtenus.

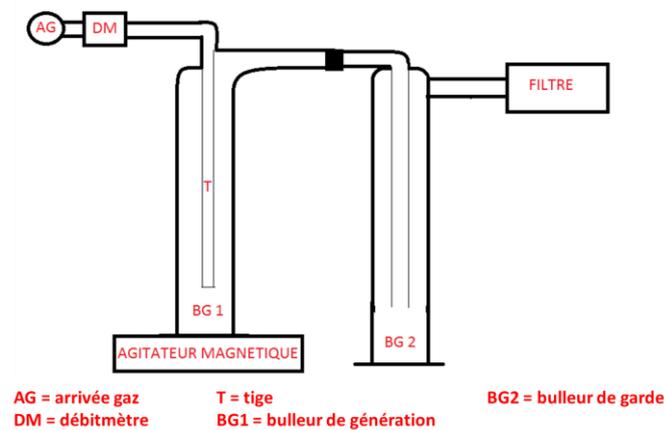


Figure 35. Schéma de principe du "montage bulleurs"

1.2.2. Génération des dépôts par condensation de vapeurs

L'objectif de cette seconde approche est de vaporiser de CsI à haute température ($\approx 750^\circ\text{C}$). Les vapeurs ainsi générées sont ensuite transportées dans un flux gazeux vers les zones de condensation dans lesquelles sont placées les surfaces d'intérêt pour recueillir les dépôts ($T < 620^\circ\text{C}$).

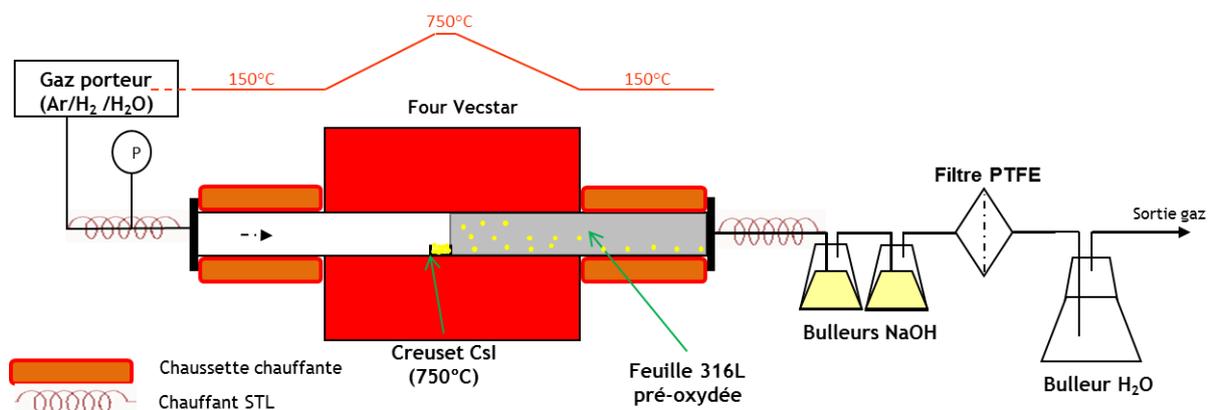


Figure 36. Schéma de principe du montage expérimental pour la génération de dépôts par condensation de vapeurs

Les essais de dépôt ont été réalisés dans un montage similaire à celui développé pour les essais de pré-oxydation (Figure 36). Cependant, certaines modifications ont dû être apportées ; ainsi, un capteur de pression (Keller, 0-10 bar) a été installé en amont du tube alumine afin de mettre en évidence d'éventuels bouchages ou fuites dans le système. En aval, le montage est connecté à une ligne équipée de deux bulleurs (NaOH 0,1M) et d'un filtre PTFE, le tout en série afin de piéger les aérosols de CsI non-déposés et aussi de condenser la vapeur d'eau. Un creuset en alumine rempli de CsI (99.9%, Acros Organics) est positionné à 750°C (45-50 cm en aval de l'entrée du tube alumine, voir cartographie thermique reportée en Figure 37). La feuille d'acier 316L (500 x 100 x 0,075 mm) préalablement oxydée est installée soigneusement à l'intérieur du tube alumine afin d'assurer un chemisage interne total de celui-ci (Figure 38).

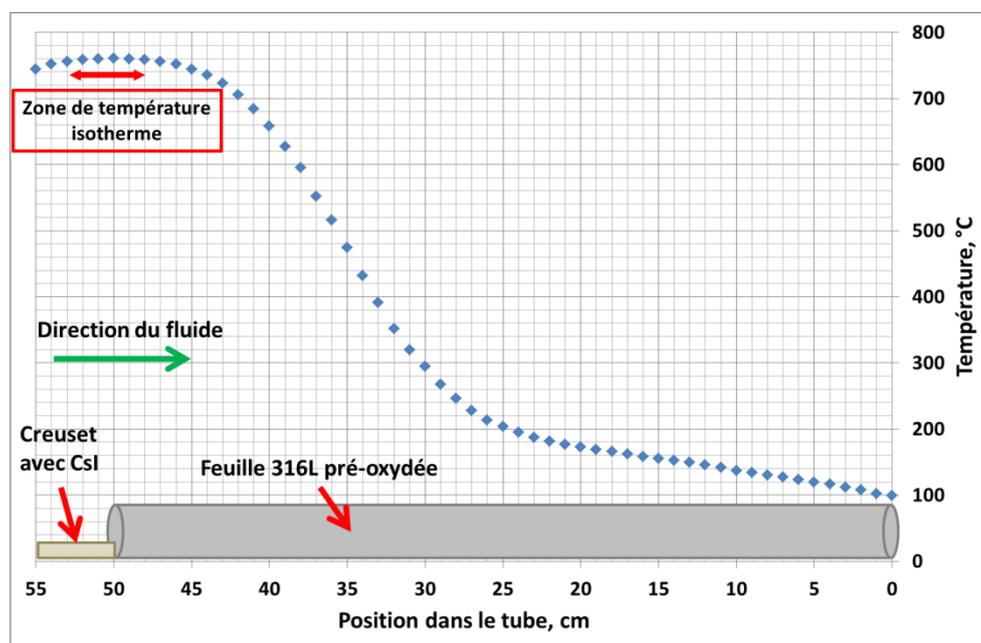


Figure 37. Profil thermique et position de la feuille d'acier et du creuset de CsI dans le tube réactionnel

Les conditions expérimentales pour les essais sont les suivantes :

- La température du four (et de la zone de vaporisation de CsI) est fixée à 750°C ; le profil d'évolution de la température dans la zone de dépôt est présenté sur la Figure 37 ;
- Pour le gaz porteur (délivré par le GV décrit dans le Chapitre III section 1.1.), trois atmosphères ont été testées : un mélange argon/vapeur d'eau (% vol. 20/80), un second mélange argon/H₂/H₂O (% vol. 48/2/50) et un dernier argon/H₂/H₂O (% vol. 86,4/3,6/10) ; pour les trois configurations, le débit total est fixé à 620 mNI/min ;
- Le cycle thermique a été défini comme suit : (1) chauffe jusqu'à 150°C avec un gradient de 5°C/min ; (2) plateau de 10 min à 150°C ; (3) injection de la vapeur d'eau ;

(4) chauffe jusqu'à 750°C avec un gradient de 5°C/min ; (5) plateau de 6h à 750°C ; (6) arrêt de l'injection de la vapeur d'eau ; (7) arrêt du chauffage du four ; (8) refroidissement par convection naturelle.

A la fin de chaque essai, la feuille contenant les dépôts est sectionnée en plusieurs tronçons (entre 8 et 10) de longueur variable (entre 3 et 9 cm, suivant la quantité de dépôt total observé). Les tronçons sont ensuite redécoupés suivant les besoins d'analyses :

- Analyse quantitative par ICP-MS ;
- Analyse de la morphologie des dépôts par MEB ;
- Echantillons pour les essais de re-vaporisation.



Figure 38. Chemisage du tube alumine avec la feuille d'acier 316L pré-oxydée

1.3. Re-vaporisation des dépôts de produits de fission

Une fois le dépôt réalisé, les coupons sont soumis à un traitement thermique afin d'observer l'influence de différents paramètres physico-chimiques (température, gradient thermique, atmosphère) sur le comportement de CsI et d'AgI à haute température. En fonction de l'information recherchée, le traitement thermique est réalisé dans deux dispositifs différents :

- Un appareil d'analyse thermogravimétrique (thermobalance), qui donne des informations sur l'évolution de la masse de l'échantillon (re-vaporisation d'une ou plusieurs espèces) en fonction de la température ;
- Le banc expérimental RIGolo, dont l'objectif est d'étudier la spéciation chimique des espèces re-vaporisées à partir de ces dépôts.

1.3.1. Etude de la re-vaporisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil d'analyse thermogravimétrique est un SETSYS Evolution 24 de SETARAM Instrumentation (Figure 39). Il est équipé d'un four graphite qui peut couvrir une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 2400°C. La température est régulée à l'aide d'un thermocouple de type P (Platinel II©, alliage Pd-Pt-Au), qui permet de travailler dans la gamme de température -150°C/1000°C. La balance elle-même est du type fléau. Elle permet des mesures de variations de masse de ± 20 mg avec une grande sensibilité (1 μ g).

La thermobalance utilisée pour l'étude de la re-vaporisation de dépôts de PFs a été adaptée afin de mieux répondre à nos besoins (Figure 40). Ainsi, la bride inférieure a été modifiée pour permettre l'utilisation d'un chemisage interne supplémentaire (en orange sur la figure). Ce chemisage en alumine a pour but de protéger les parois internes du four contre la corrosion par les produits chimiques pouvant se former pendant les essais de re-vaporisation. L'utilisation de ce chemisage réduit cependant le volume disponible ce qui nous limite au niveau de la taille des coupons à utiliser : 15x8x1,5 mm. La masse maximale d'échantillons à analyser est également limitée à 35 g.

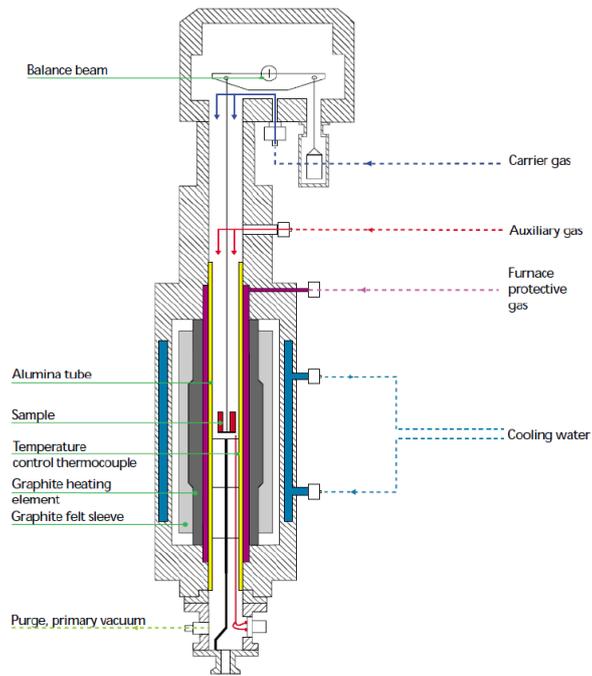


Figure 39. Schéma de la thermobalance en configuration d'usine

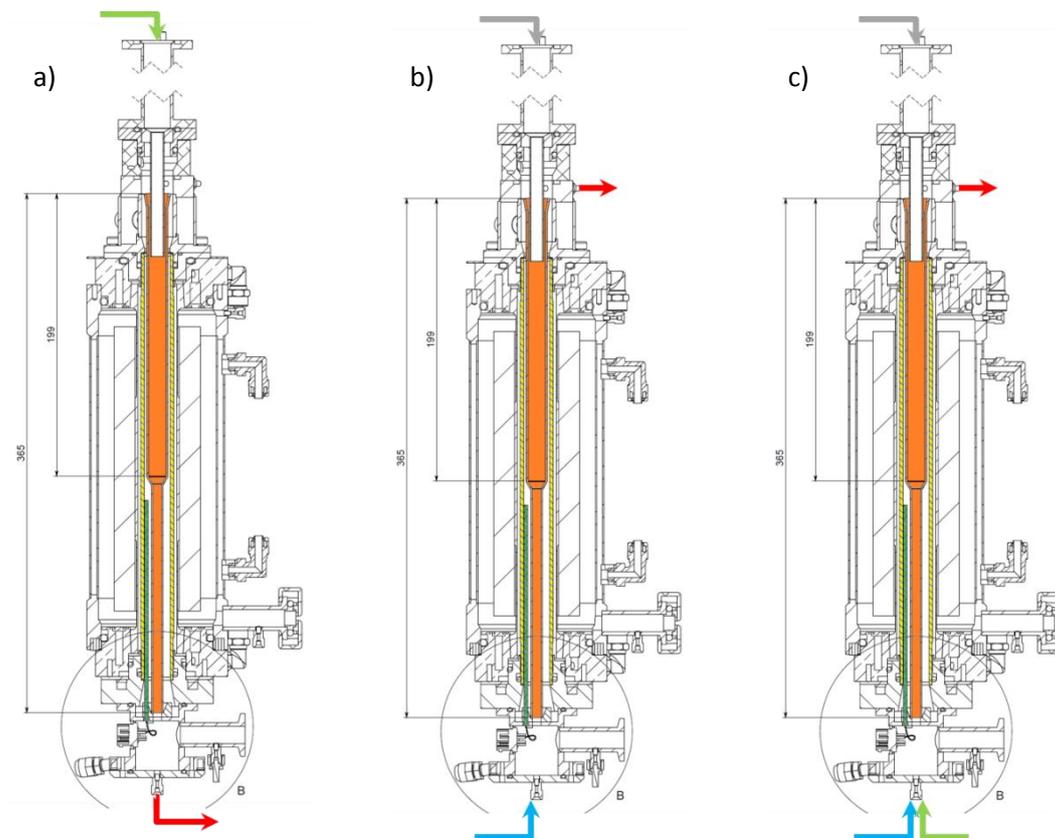


Figure 40. Configurations de la thermobalance pour les essais de re-vaporisation : sous air synthétique (a) ; sous argon/vapeur d'eau (b) ; sous air – argon/vapeur d'eau (c).

Afin de pouvoir mener des essais de re-vaporisation dans des atmosphères différentes, trois configurations d'injection des gaz ont été mises en place :

- 1) Re-vaporisation sous air pur (Figure 40 a) : le gaz porteur, l'air (30 mNI/min) (flèche verte), est injecté par la tête de la balance et est évacué par le pied du four (flèche rouge) ;
- 2) Re-vaporisation sous vapeur d'eau (Figure 40 b) : de l'hélium (50 mNI/min) est injecté par la tête de la balance (flèche grise) afin de protéger toutes les parties sensibles (notamment le fléau) contre la corrosion ; le mélange argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30, débit total 100 mNI/min ; délivré par un GV externe de marque Bronkhorst, gamme : 0,2-10 g/h H₂O et 0,02-1 NI/min Argon) est injecté par le pied du four⁵ (flèche bleue) ; l'évacuation des gaz se fait par une sortie en haut du four (au-dessus de l'échantillon, flèche rouge) ;
- 3) Re-vaporisation sous air/vapeur d'eau (Figure 40 c) : configuration similaire à 2) avec une injection complémentaire d'air en pied du four (flèche verte).

Les essais se déroulent généralement en trois phases distinctes :

- 1) La première phase commence par une purge du système à débit maximal (200 mNI/min ; sous air si essai sous air, sinon sous argon) pendant 30 min à température ambiante. Ensuite le débit de gaz (gaz qui sera utilisé au cours de l'essai, mais sans les condensables qui ne sont pas compensés) est fixé à celui de l'expérience sur une durée permettant d'atteindre la stabilisation du signal de masse pendant 30 min ;
- 2) La deuxième phase (Figure 41) correspond au traitement thermique à proprement parler de l'échantillon. Le four monte en température sous atmosphère contrôlée et la vapeur d'eau est injectée à 150°C. En dehors d'expériences particulières comme celles décrites dans le Chapitre IV section 1.3.2, le gradient de température est de 5°C/min et la température finale est de 750°C (voir Chapitre IV section 1.3.4). Une fois la température de 750°C atteinte, l'échantillon est maintenu dans ces conditions pendant 60 min. A la fin de cette étape, le four est refroidi avec un gradient de 30°C/min, et l'injection de la vapeur d'eau est arrêtée quand T<400°C ;
- 3) La troisième phase consiste à purger le système avec un débit d'air de 30 mNI/min (si re-vaporisation sous air) ou 50 mNI/min d'argon (si autre type d'essai) pendant 30 min à température ambiante.

⁵ L'utilisation de la vapeur d'eau impose un chauffage et un calorifugeage de la bride en pied du four, ainsi qu'une température de 80°C pour l'eau du circuit de refroidissement du four.

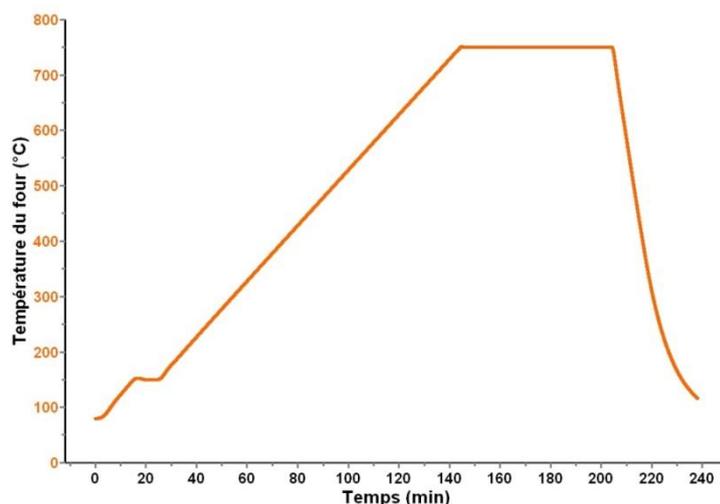


Figure 41. Exemple de profil thermique appliqué durant la 2^{ème} phase d'essais ATG

1.3.2. Banc expérimental RIGolo

Le banc expérimental RIGolo (**Re**-vaporisation **I**ode **G**az et **piccolo** – « petit » en italien) est un dispositif dont l'objectif est d'identifier et de quantifier les composés gazeux iodés re-vaporisés.

Le dispositif comprend un tube en alumine (Anderman Ceramics) de L=45cm et $\varnothing_i=20$ mm, à l'intérieur duquel se situe l'échantillon à re-vaporiser. Ce tube est centré dans une coque chauffante cylindrique (15 cm de long, $T_{\max}=1000^\circ\text{C}$, Watlow) complétée en amont et en aval par de l'isolant thermique en laine minérale (Figure 42). Ce tube est équipé de brides étanches en amont et en aval permettant de travailler en atmosphère contrôlée.

Le mode d'injection des gaz porteurs en amont est identique à celui développé pour le dispositif d'oxydation (voir section 1.1), et permet de travailler soit sous air, soit avec un mélange argon/vapeur d'eau, soit avec un mélange des deux. En aval, deux lignes de sortie peuvent être connectées en fonction de l'information recherchée :

- Cas de la configuration dite « mesure intégrale » (Figure 42) : le système consiste à connecter une série de deux bulleurs double enveloppe contenant un mélange toluène/eau acidifiée ([22]) à un filtre PTFE, puis finalement à un bulleur de garde contenant une solution NaOH 0,1M. Cette configuration permet d'avoir des informations sur la quantité totale d' $\text{I}_{2(g)}$ relâché, car cette espèce est piégée sélectivement dans la phase organique ;
- Cas de la configuration dite « mesure en ligne » : l'approche consiste à coupler RIGolo à une technique de spectroscopie d'absorption optique (IBB-CEAS [61], décrit dans le Chapitre III section 2.3.4.) qui permet d'étudier la cinétique de relâchement d' $\text{I}_{2(g)}$.

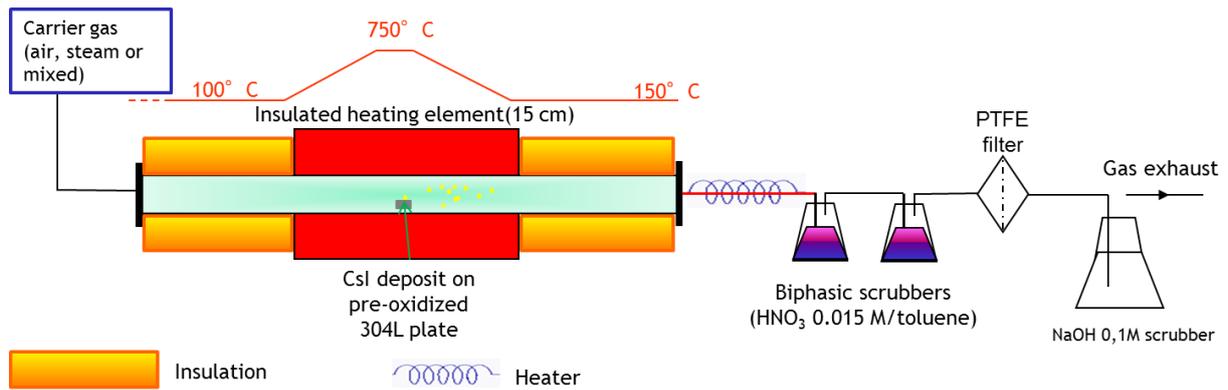


Figure 42. Schéma du dispositif RIGolo en configuration "mesure intégrale"

Afin de contrôler la réponse thermique du four, une cartographie thermique a été réalisée une fois le palier de température de 750°C atteint (Figure 43).

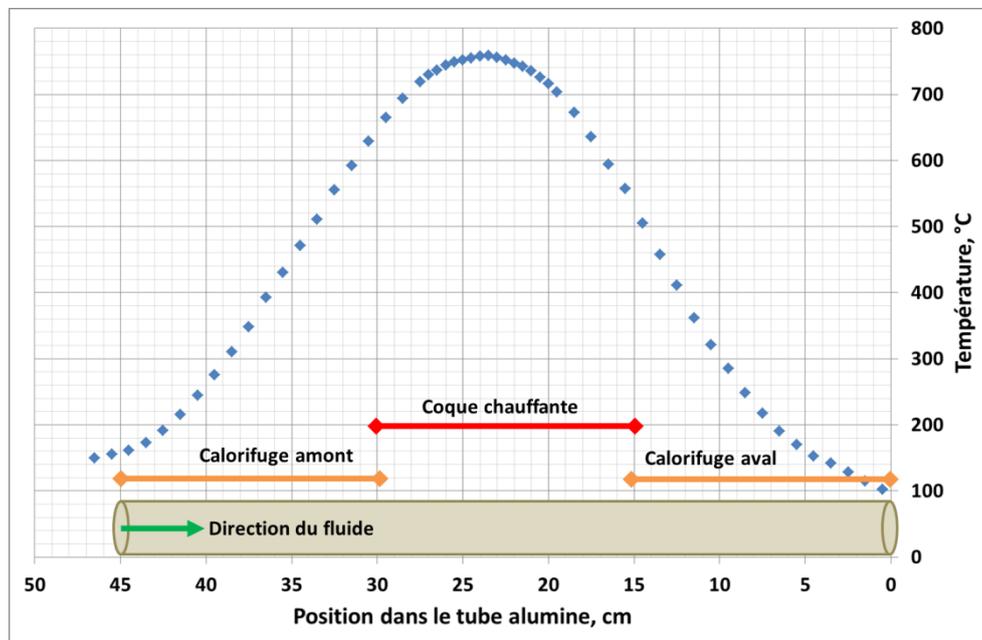


Figure 43. Profil thermique mesuré du fluide dans le banc RIGolo

Le cycle thermique utilisé pour les essais RIGolo est le suivant : (1) montée en température jusqu'à obtenir une température de 750°C⁶ à l'intérieur du tube en alumine (une température de consigne de 780°C est fixée sur le régulateur pour tenir compte d'un écart de 30°C entre l'intérieur du tube alumine et la position du TC-K de régulation situé à l'extérieur) avec un gradient de 5°C/min; (2) maintien de la température interne à 750°C pendant 60 min ; (3) refroidissement par convection naturelle jusqu'à la température ambiante.

⁶ Dans le cas de re-vaporisation sous vapeur d'eau ou air/vapeur d'eau, un palier à 150°C est maintenu pendant 10 min avant d'injecter l'eau, la montée en température se poursuit ensuite jusqu'à la consigne.

La valeur du débit total de gaz pour les essais RIGolo dépend du type d'expérience, et plus particulièrement de l'atmosphère de re-vaporisation :

- Pour les essais sous air comprimé, ce débit sera fixé à 53 mNI/min et le gaz est injecté en début d'essai ;
- Pour les essais sous vapeur d'eau et sous mélange air/vapeur d'eau, le débit est fixé à 200 mNI/min ; le gaz non-condensable (air ou argon) est injecté en début d'essai et la vapeur d'eau est injectée quant à elle une fois que la température de 150°C est atteinte.

Avant le début de l'essai, le tube réactionnel est systématiquement balayé avec de l'air synthétique.

A la fin de chaque essai, à l'issue du refroidissement complet du four, le dispositif est désassemblé, le coupon est récupéré, et les parties suivantes sont lavées à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M (essais avec CsI) : la bride amont, le tube alumine, le porte-échantillon, la bride aval, l'ensemble des tuyaux aval en PFA, les têtes de chaque bulleur biphasique, et le filtre PTFE.

Dans le cas des essais avec AgI, une lixiviation supplémentaire dans une solution d' HNO_3 5M est réalisée afin de solubiliser les éventuels dépôts d'argent, et ainsi établir le bilan de masse de cet élément.

L'ensemble des solutions issues des lixiviations ainsi que les phases aqueuses des bulleurs sont ensuite analysées par ICP-MS (Cs, I) et ICP-AES (Ag). Les phases organiques des bulleurs sont analysées par spectroscopie UV-Visible. Les coupons métalliques sont soit lixiviés, afin de déterminer la quantité de matière résiduelle sur leur surface ; soit conservés afin de pouvoir caractériser leur état de surface, puis pour certains lixiviés ensuite.

2. Analyses et interprétations

2.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse expérimentale qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température et une atmosphère contrôlés ([62]). Comme la définition le précise, c'est bien la variation de masse de l'échantillon et non pas la masse absolue qui est l'objet de la mesure.

Cette technique peut être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. Par exemple, l'évaporation, la sublimation ou l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. Dans le cadre de notre étude, les informations tirées des expériences sont la masse re-vaporisée du dépôt de CsI, ainsi que la température à laquelle ce phénomène débute, ces deux informations étant par ailleurs liées à la nature de l'environnement gazeux dans lequel se déroule le processus.

La mesure de la masse peut être biaisée par différents phénomènes parasites ayant lieu dans le four :

- Un de ces phénomènes est la poussée d'Archimède : la montée en température du dispositif diminue la masse volumique du fluide (dans notre cas, le gaz porteur) et, par conséquent, diminue la poussée d'Archimède exercée sur l'échantillon. Cela se traduit par une augmentation du poids de l'échantillon qui est interprétée par le logiciel comme une augmentation de sa masse. Ce phénomène est observé seulement dans le cas de la re-vaporisation sous air, quand le gaz porteur est injecté par la tête de la thermobalance. Afin de limiter cet effet, des échantillons dits « blancs » (coupons d'acier pré-oxydés et de géométrie identique, mais sans dépôt de CsI) sont soumis au même régime thermique. Etant sans dépôt de CsI, ces coupons blancs subissent seulement la poussée d'Archimède. Le signal de masse ainsi obtenu peut être alors soustrait du signal d'échantillon avec CsI ce qui permet d'obtenir une courbe d'évolution de la masse qui n'est pas impactée par ce phénomène (Figure 44).

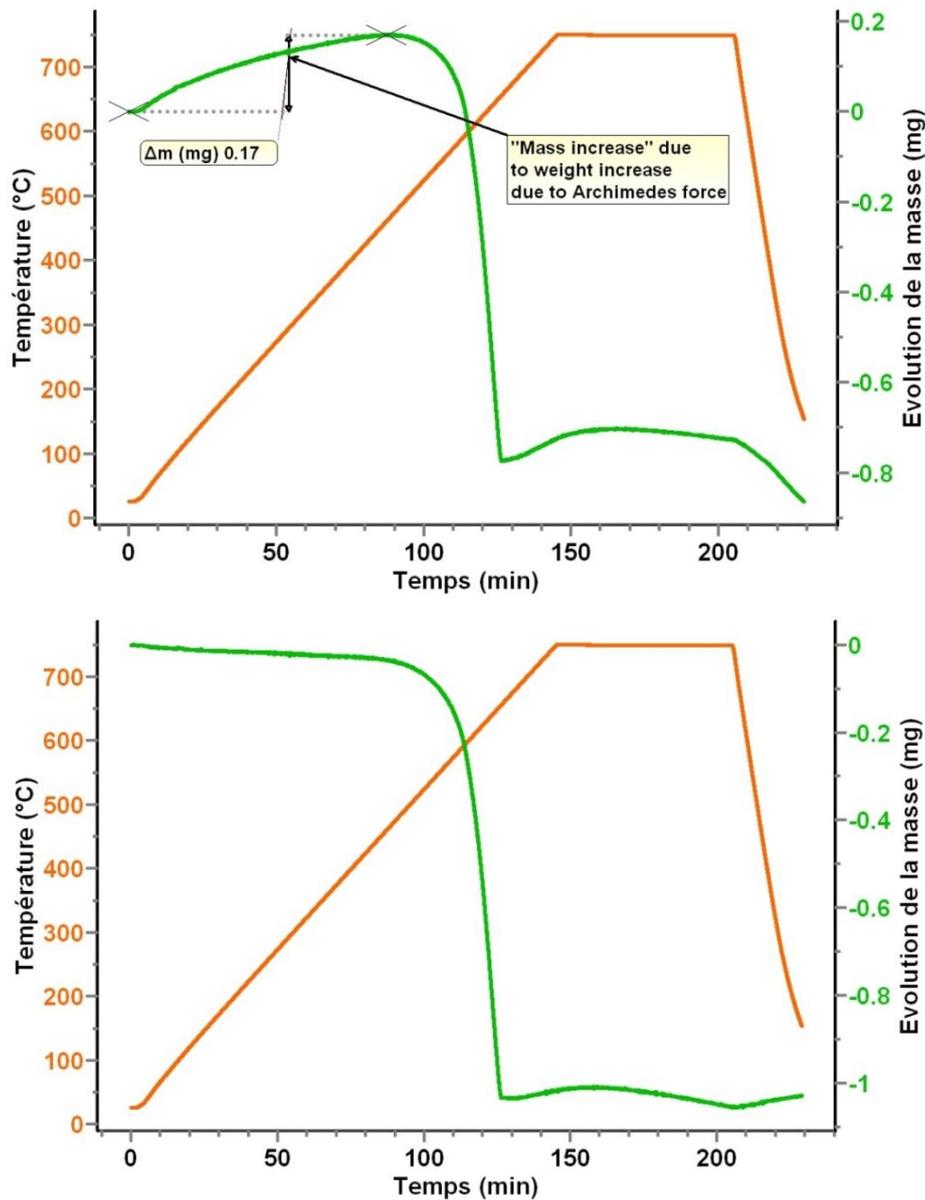


Figure 44. En haut: signal de masse initial; en bas: signal de masse après soustraction du blanc (correction de l'effet de la poussée d'Archimède)

- Comme l'appareil mesure des variations de masse très faibles, un post-traitement des données est nécessaire afin d'interpréter correctement le phénomène. L'analyse de la courbe dérivée de l'évolution de la masse en fonction du temps ou de la température peut réduire l'incertitude sur la température (ou le temps) de début de perte de masse. Dans un premier temps, le début de perte de masse, associé au début de la re-vaporisation, est déterminé sur la courbe d'évolution de masse (① sur la Figure 45). Ensuite la dérivée de cette courbe est tracée (par le logiciel). Dans le cas présenté dans la Figure 45, on constate qu'au point ① la dérivée n'est plus constante, ce qui signifie que la perte de masse a déjà commencé. De ce fait, un nouveau début

de perte de masse est identifié, cette fois sur la courbe dérivée (② sur la Figure 45). Dans ce cas précis, l'opération permet d'affiner la valeur de température de début de perte de masse, qui était sur-estimée d'environ 30°C.

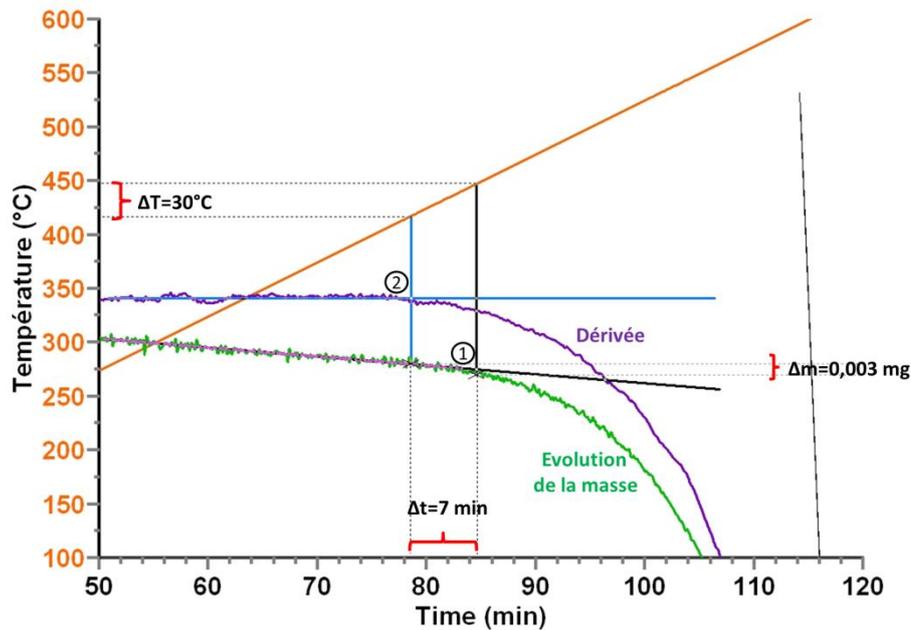


Figure 45. Exemple d'utilisation de la courbe de dérivée première de masse (violet) pour déterminer précisément la température de début de perte de masse

- Un autre phénomène pouvant interférer la mesure est la prise de masse de l'échantillon suite à l'oxydation du métal à haute température ([30]). L'étape de pré-oxydation des coupons (Chapitre III section 1.1.) permet de limiter cette prise de masse additionnelle jusqu'à environ 1000°C. Au-delà de cette température, quelles que soient les conditions de re-vaporisation, l'oxydation des coupons redevient significative et masque malheureusement toute perte de masse liée à un phénomène de re-vaporisation.

2.2. Caractérisation de surface

Une partie importante du travail expérimental consiste en l'analyse de surface des coupons d'acier. En science des matériaux, la surface correspond à une région s'étendant de quelques nm à quelques μm de profondeur, représentant une zone transitoire entre le milieu environnant (vide, gaz, liquide, solide) et le volume de matériau (bulk). Les objectifs de ces analyses sont de connaître la morphologie (MEB) de la surface d'acier avant et après la re-vaporisation des dépôts de CsI, et d'établir sa composition chimique (XPS/ToF-SIMS) ainsi que la spéciation des espèces résiduelles après re-vaporisation.

2.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'XPS (connue aussi sous le nom d'ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis [81]) est une technique d'analyse de surface développée dans les années 1960. L'aire analysée est de l'ordre de 1 mm^2 et la profondeur moins de 10 nm (ce qui correspond à 3λ , λ étant le libre parcours moyen des électrons). Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique expliqué par Einstein en 1905 et qui consiste en l'émission d'électrons par un matériau lorsque celui-ci est exposé à un rayonnement électromagnétique.

Dans la pratique, le rayonnement électromagnétique est représenté par des photons X issus d'une source Al $K\alpha$ (1486,6 eV) ou Mg $K\alpha$ (1253,6 eV). Par interaction rayonnement-matière cette énergie permet l'éjection d'électrons d'énergie de liaison inférieure ou égale à l'énergie de la source. La différence d'énergie est transmise à l'électron éjecté sous forme d'énergie cinétique :

$$E_{\text{source}} = E_l + E_c + \Phi \quad (\text{Eq. 4})$$

avec E_{source} l'énergie du photon X incident ($h\nu$), E_l l'énergie de liaison de l'électron (ou BE, Binding Energy), E_c l'énergie cinétique de l'électron et Φ le travail d'extraction du matériau analysé.

La distribution en énergie cinétique des électrons émis est opérée dans un analyseur hémisphérique puis les électrons sont comptés sur le détecteur en fonction de leur E_c . Étant donné qu' E_{source} est connue, mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons permet d'accéder à leur énergie de liaison. L'énergie de liaison de l'électron étant spécifique d'une orbitale d'un élément, l'XPS permet l'identification de tous les éléments, exceptés H et He, présents dans le volume analysé. De plus, la spectroscopie XPS fournit des informations sur les liaisons chimiques caractéristiques entre l'atome émetteur et les éléments voisins : l'énergie de liaison peut subir de petites variations appelées déplacements chimiques (en eV), corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydations définis.

L'XPS est également une technique quantitative. L'intensité I_i d'un photopic est définie comme suit pour un solide épais de composition homogène :

$$I_i = F \times N_i \times \sigma_i \times \lambda_i \times T \quad (\text{Eq. 5})$$

avec F le flux de photons, N_i la concentration atomique de l'élément i dans le volume analysé, σ_i la section efficace du photoélectron correspondant (probabilité de photoionisation d'un électron d'une sous-couche électronique), λ_i le libre parcours moyen du photoélectron et T la fonction de transmission du spectromètre.

D'après l'équation 5, l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs dans le volume analysé. De ce fait, il est possible d'avoir une estimation de la quantité relative d'un élément par rapport à un autre élément, avec seuil de détection de l'ordre 0,1% atomique.

Les analyses XPS des échantillons obtenus dans le cadre de ce travail ont été réalisées à l'UCCS (UMR CNRS 8181) à l'Université Lille 1. L'appareil utilisé est un spectromètre AXIS Ultra^{DL} (Kratos Analytical) équipé d'une source monochromatique Al K α (1486,6 eV) avec une énergie de passage des électrons de 40 eV, ce qui est un bon compromis entre la résolution spectrale et l'intensité du signal.

Les principaux éléments d'intérêt dans le cadre de ce travail sont le césium (Cs 3d) et l'iode (I 3d). Mais comme il s'agit de la re-vaporisation de dépôts depuis la surface du circuit primaire d'un REP, il a été également décidé d'analyser les principaux éléments qui composent les alliages respectifs (304L, 316L et Inconel 600), à savoir le fer (Fe 2p), le chrome (Cr 2p), le manganèse (Mn 2p), le nickel (Ni 2p) et le molybdène (Mo 3d). L'oxygène (O 1s) (présent dans la couche d'oxyde de surface) et le carbone (C 1s) (contamination) ont également été analysés. Dans les essais impliquant la re-vaporisation d'AgI ou de dépôts mixtes CsI/Cs₂MoO₄, l'argent (Ag 3d) et le molybdène ont aussi été analysés.

Pour l'analyse qualitative, les spectres sont référencés par rapport à l'E₁ C 1s des liaisons C-(C,H) du carbone de contamination fixé à 285,0 eV. La quantification et la décomposition des pics sont réalisées à partir d'une soustraction de ligne de base de type Shirley ([63]) et les composantes ont été simulées avec une fonction mixte Gaussienne-Lorentzienne (70/30). De plus, certains éléments ont nécessité une approche particulière dans le traitement de leur spectre :

- Les valeurs de déplacement chimique du Cs relevées dans la littérature sont tellement variables d'un échantillon à l'autre qu'il est difficile d'établir exactement l'environnement chimique de cet élément. Pour s'assurer qu'il y a effectivement variation du déplacement chimique correspondant à un changement de la spéciation, l'écart d'énergie entre 2 éléments ($\Delta E = \left| E_1 \text{ Cs}_{3d_{3/2}} - E_1 \text{ Cr}_{2p_{3/2}} \right|$; $\Delta E = \left| E_1 \text{ Cs}_{3d_{3/2}} - E_1 \text{ I}_{3d_{5/2}} \right|$) a été suivi ;
- Après re-vaporisation, l'iode n'est pas ou peu détecté en surface de l'échantillon, suggérant sa re-vaporisation quasi-totale. Ainsi, la spéciation de l'iode résiduel n'a pas pu être étudiée ;
- La spéciation du fer est également difficile à établir, compte tenu d'une part de sa faible quantité dans le volume analysé (en effet, la couche d'oxyde est majoritairement composée d'oxydes de chrome et de manganèse, d'épaisseur

variable suivant les conditions d'oxydation), et d'autre part de l'interférence entre les signaux Fe 2p et Cs 3d ;

- Le spectre du Cr 2p est complexe. En effet, le signal Cr 2p_{3/2} Cr(III) présente une structure multiplet qui est définie par 5 composantes alors que celui de Cr(VI) ne présente qu'une seule composante ([64]). Cette structure multiplet sera sensible au degré d'oxydation ainsi qu'à la nature du ligand (par exemple : O²⁻, OH⁻, ...). Pour établir correctement la spéciation du Cr on procède de la manière suivante : (1) choix d'un spectre de référence de Cr₂O₃ (Cr(III)) comme composé de référence ; (2) utilisation de l'empreinte spectrale Cr 2p_{3/2} en tant que référence de Cr(III) pour la décomposition d'un spectre plus complexe présentant plusieurs environnements chimiques de Cr ;
- Le spectre du Mn 2p présente également une structure multiplet, plus significative pour les degrés d'oxydation (II, III et IV). De plus, leurs déplacements chimiques étant similaires, l'analyse qualitative et quantitative est rendue délicate. A noter que la spéciation du Mn semble peu évoluer suivant les conditions expérimentales ;
- Enfin, le pic d'oxygène n'est pas exploité en détail, la majorité des espèces O²⁻ de la couche d'oxyde limitant la détection d'autres espèces oxygénées.

2.2.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires avec analyseur à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique d'analyse de surface (sur une épaisseur de l'ordre du nm), à la fois élémentaire et moléculaire ([82]). Elle présente une très haute sensibilité (seuil de détection de l'ordre 10⁻¹⁵ mol) pour tout type de matériaux compatibles avec l'ultravide. Le ToF-SIMS constitue également une méthode d'érosion ionique douce.

Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques (Ga⁺, Bi_n⁺, Au⁺, C₆₀⁺, ...) possédant une énergie de quelques dizaines de keV bombarde la surface de l'échantillon qui émet des ions secondaires à partir des 2 à 3 premières couches atomiques (≈1 nm). Ces derniers sont ensuite focalisés et accélérés avec une même énergie cinétique dans le tube de l'analyseur. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur à temps de vol est proportionnel à la racine carrée de leur masse, permettant ainsi l'analyse « en parallèle » de tous les ions secondaires émis. Le spectre de masse obtenu présente alors l'intensité des ions secondaires en fonction de leur masse. L'utilisation d'un analyseur à temps de vol permet d'obtenir une très grande résolution en masse ($\Delta M/M > 10\ 000$ à la masse 28).

Grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, on peut obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface de l'échantillon analysé, avec une résolution spatiale submicronique. On peut également, en

alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion ionique (« sputter time » sur l'axe des ordonnées des profils ToF-SIMS), tracer un profil de composition en profondeur avec une résolution nanométrique.

Les analyses ToF-SIMS des échantillons dans le cadre de ce travail ont été réalisées à l'UCCS (UMR CNRS 8181) à l'Université Lille 1. L'appareil utilisé est un spectromètre ToF-SIMS V (ION-TOF GmbH) qui dispose d'un canon ionique à métal liquide (LMIG) générant un faisceau d'ions primaires de Bi^+ (25 keV ; ≈ 1 pA), représentant le faisceau d'analyse. Afin de réaliser une analyse en profondeur, un deuxième canon ionique, générant un faisceau d'ions O_2^+ (2 keV ; 500-800 nA) est utilisé pour l'érosion.

Le grand avantage de cette technique est que tous les ions secondaires générés (dans le domaine de masse d'intérêt) sont détectés et analysés. Il est ensuite possible pour l'utilisateur de choisir judicieusement les ions à exploiter, afin que la présentation du résultat soit claire. La liste des ions que nous avons choisi de suivre a été mise à jour au fur et à mesure des analyses, en fonction des résultats obtenus et de l'orientation scientifique du projet (Tableau 10).

Tableau 10. Ions secondaires analysés par ToF-SIMS

Cs	Cr	Mn	Fe	Si	Ag
Cs^+	Cr^+	Mn^+	Fe^+	Si^+	$\text{Ag}^+, {}^{109}\text{Ag}^+$
Cs_2O^+	${}^{53}\text{Cr}^+$	MnO^+	${}^{57}\text{Fe}^+$		$\text{AgO}^+, {}^{109}\text{AgO}^+$
$\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$	CrO^+		FeO^+		Ag_2^+
$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$					$\text{Ag}_2{}^{109}\text{Ag}^+$
Cs_2^+					AgI^+
Cs_2I^+					Ag_2I^+
					${}^{109}\text{AgAgI}^+$

Une partie de ces fragments a été choisie afin de résoudre certains types de problèmes que nous avons rencontrés :

- L'interférence isobarique : l'hydrogène étant significativement présent en surface ([65]), il tend à se recombinaison avec le manganèse pour former le fragment MnH^+ ($m/z = 55,946$). Ce fragment a une masse très proche du ${}^{56}\text{Fe}^+$ ($m/z = 55,935$), le plus abondant isotope (91,72%) du Fe naturel, et cela se traduit par un profil du fragment ${}^{56}\text{Fe}^+$ qui suit celui du Mn^+ en proche surface (quelques nm). Pour s'affranchir de

cette interférence, l'ion $^{57}\text{Fe}^+$ (2,2% du fer naturel) est analysé également, ce qui permet d'obtenir le profil correct du fer dans l'échantillon ;

- La saturation du signal : le Cr_2O_3 est le composé principal de la couche d'oxyde formée en surface. De ce fait beaucoup d'ions secondaires de Cr (principalement $^{52}\text{Cr}^+$) sont émis et le profil du Cr^+ présente alors un plateau indiquant une saturation du signal. L'analyse du fragment $^{53}\text{Cr}^+$ (9,5% du Cr naturel) permet alors de corriger cet effet. De la même façon, le signal du Cs^+ peut présenter aussi un effet de saturation sur les coupons où la quantité de Cs résiduel est importante. Cependant, le Cs naturel ne possédant qu'un seul isotope stable, l'approche utilisée pour le Cr n'est plus valable. Comme alternative, le signal des fragments Cs_2^+ ou Cs_2O^+ est alors utilisé. Cependant leur intensité est bien plus faible puisqu'il y a une plus faible probabilité d'émettre ces fragments.

Actuellement, l'information la plus pertinente obtenue après le traitement des données brutes est le profil en profondeur des éléments et fragments d'intérêt. Le logiciel de traitement des données SurfaceLab a aussi été utilisé pour confirmer l'existence des phases d'oxydes mixtes Cs-Cr. En conclusion, le ToF-SIMS s'est avéré être une technique puissante et parfaitement complémentaire de l'XPS dans le cadre de notre problématique.

2.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur de rayons X à dispersion en énergie est une technique d'imagerie et d'analyse élémentaire couramment utilisée pour caractériser la taille, la morphologie et la composition élémentaire des particules avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

Le principe de cette technique est détaillé dans [66]. Il est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Le volume d'interaction d'environ $1 \mu\text{m}^3$ est appelé « poire » de diffusion et dépend de la composition de l'échantillon et de la tension d'accélération du faisceau (Figure 46). Les électrons secondaires, de faible énergie, permettent d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. Un MEB conventionnel, travaillant sous vide à une pression de 7.10^{-4} Pa, permet d'observer des particules de tailles supérieures à $0,3 \mu\text{m}$. Les électrons rétrodiffusés, de plus forte énergie, renseignent sur la composition élémentaire de l'échantillon : leur énergie augmente en fonction du numéro atomique.

La troisième information que l'on obtient à l'aide de ce type de dispositif est une analyse élémentaire. En effet, les électrons en interaction avec la matière induisent une émission de rayons X d'énergie connue et caractéristiques de chaque élément. En couplant le MEB à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou à dispersion de longueur

d'onde (WDX), un spectre d'émission X peut ainsi être acquis. Leur analyse peut ensuite se faire à l'aide de bases de données regroupant les spectres d'énergies d'émission X des éléments.

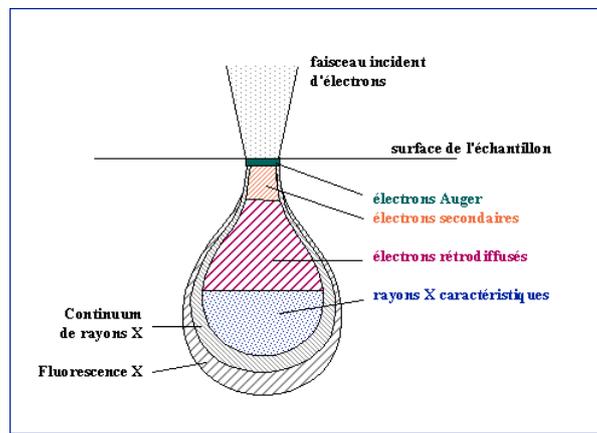


Figure 46. Schéma de l'interaction entre les électrons et la matière

Les analyses MEB ont été effectuées à l'ENSCLille sur un Hitachi S3400N avec un filament de tungstène et une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Des analyses MEB-EDX ont été également effectuées au LE2M (IRSN/PSN-RES/SEREX) à Cadarache. Il s'agit d'un Leo 435 VP à canon et détecteur EDX Oxford Isis 300. La tension d'accélération d'électrons était de 15, 18 et 24 kV.

2.2.4. Spectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman couplée à un microscope optique utilise la diffusion Raman émise par l'excitation laser d'un échantillon pour caractériser les espèces chimiques qui le composent avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Cette technique de spectrométrie moléculaire permet également d'accéder à la micro-imagerie moléculaire ([22]).

Dans le cadre de cette étude, des analyses Raman ont été réalisées afin de confirmer la structure des phases d'oxydes mixtes Cs-Cr. L'appareil utilisé est un spectromètre Horiba Labram HR équipé d'une source laser (Ar^+ à 488 nm) et d'un objectif longue distance x50 à l'UCCS (UMR CNRS 8181), Université Lille 1.

2.3. Analyses élémentaires quantitatives et qualitatives

2.3.1. Analyse quantitative multi élémentaire par ICP-MS

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est une technique d'analyse multi-élémentaire par spectrométrie de masse dont la source est un plasma généré par couplage inductif, à partir d'un échantillon initialement en solution aqueuse.

Le principe de base de cette technique, représenté sur la Figure 47, peut être résumé succinctement de la façon suivante. L'espèce à analyser est dispersé dans un courant gazeux (aérosol) et injecté au cœur d'un plasma à très haute température (environ 7500 K). L'énergie thermique du plasma entraîne tour à tour une dissociation des édifices moléculaires, une atomisation, puis enfin une ionisation des éléments. Une partie du plasma contenant les ions ainsi générés est alors extraite via un cône d'échantillonnage dans une région de basse pression dite interface. Un jeu de lentilles électrostatiques disposées en aval d'un deuxième cône, appelé cône d'écrêtage, extrait les ions chargés positivement vers un filtre de masse quadripolaire.

Ce filtre transmet les ions d'un rapport masse sur charge sélectionné vers un détecteur, permettant de disposer alors d'une identification des éléments présents dans l'échantillon. Le nombre d'ions enregistrés à partir d'un isotope donné est directement fonction de la concentration de l'élément significatif dans l'échantillon.

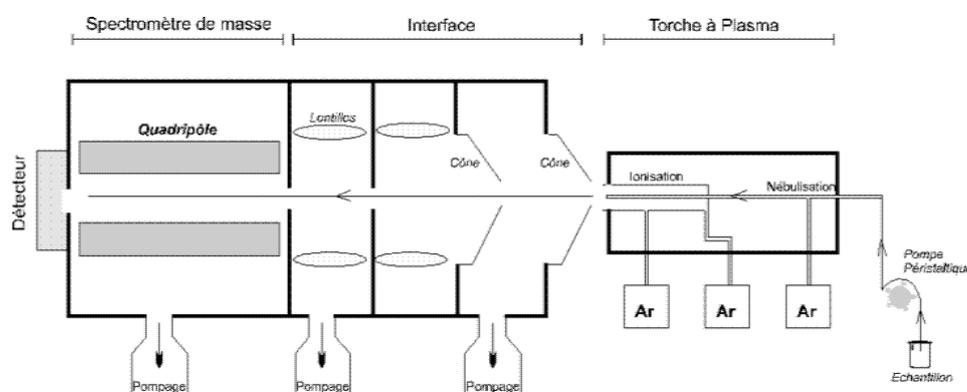


Figure 47. Schéma de principe du fonctionnement d'un ICP-MS ([83])

Les analyses ICP-MS ont été faites à l'IRSN, au laboratoire L2EC (IRSN/PSN-RES/SEREX) à Cadarache. L'appareil utilisé est un VARIAN 810 MS. Les éléments analysés sont principalement le ^{133}Cs et l' ^{127}I en matrice aqueuse de NaOH 0,1M. Les étalons internes, qui servent à corriger les dérives du signal pendant une séquence d'analyse, sont le ^{103}Rh , le ^{128}Te et le ^{130}Te . Les paramètres de fonctionnement de l'appareil, ainsi que le calcul d'incertitude liée à l'analyse ICP-MS sont décrits dans [22]. Pour un niveau de confiance de 95%, l'incertitude élargie (qui prend en compte les incertitudes liées à l'analyse, la dilution et la pesée) exprimée en % sur la détermination du nombre de moles est de 7,6%.

2.3.2. Analyse quantitative multi élémentaire par ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-élémentaire, en solution aqueuse, par spectroscopie d'émission atomique dont la source est un plasma également généré par couplage inductif.

L'injection des échantillons ainsi que l'ionisation des atomes dans la torche à plasma est identique à la technique ICP-MS, mais contrairement à celle-ci, ce n'est pas le rapport m/z qui est mesuré. L'atome excité formé au sein du plasma est instable et tend à revenir à son état fondamental en émettant un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. C'est ainsi le rayonnement lumineux émis dans le domaine UV-Visible qui est analysé par un dispositif optique approprié. Il est composé d'un double monochromateur et d'un système de stabilisation dynamique de la longueur d'onde. Un détecteur de type caméra CCD convertit enfin l'intensité du signal en courant électrique (Figure 48).

Les analyses ICP-AES ont été faites au laboratoire L2EC (IRSN/PSN-RES/SEREX) à Cadarache. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Optima 8000 DV ([67]). Le seul élément analysé est l'Ag en matrice HNO_3 1% vol. En effet, les résultats des analyses ICP-MS d'Ag sous-estiment la quantité réelle de cet élément. Les résultats de l'analyse ICP-AES sont validés suivant les mêmes critères que l'analyse ICP-MS, c'est-à-dire en analysant une gamme d'étalonnage, un échantillon blanc, une solution de contrôle ainsi que des étalons internes. L'incertitude de mesure pour l'argent est de 2-12% (selon la gamme de concentration) ([68]).

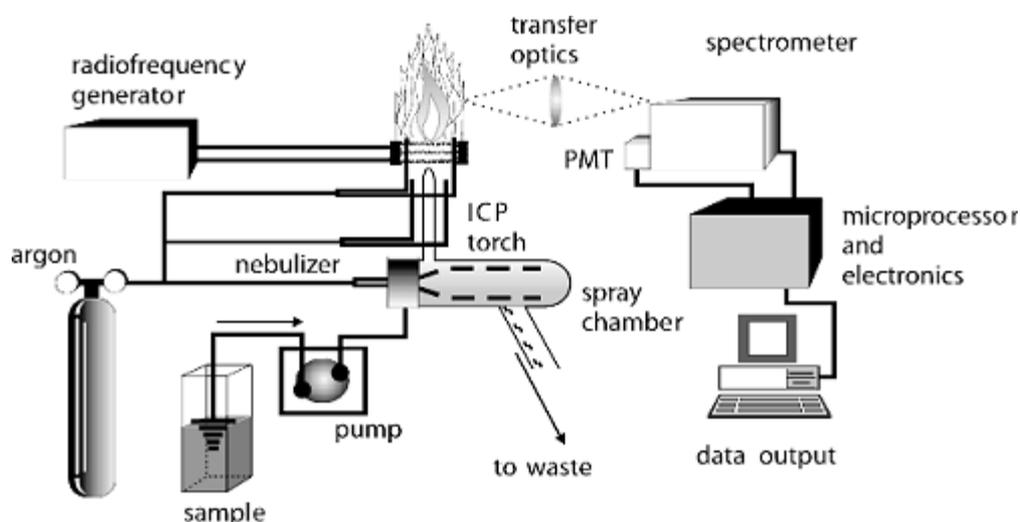


Figure 48. Schéma de principe de fonctionnement d'un ICP-AES ([84])

2.3.3. Analyse quantitative par spectroscopie UV-Vis

Cette technique est souvent utilisée dans l'étude de la spéciation des espèces dissoutes de l'iode ([69]), dans la mesure où plusieurs de ces espèces en solution absorbent dans le domaine UV-Visible.

C'est un type de spectroscopie électronique, basée sur l'absorption des ondes électromagnétiques par la matière. Il s'agit de l'absorption des ondes de longueur d'onde de 200-800 nm (domaine UV-Visible) par les électrons de valence. Cela conduit à leur excitation et à la transition vers un état d'énergie plus élevé et à la diminution de l'intensité du rayonnement incident. Ce phénomène peut être appliqué pour identifier les espèces présentes en phase liquide, car chaque espèce va absorber des photons avec une énergie (donc une longueur d'onde) propre à l'espèce. Aussi, l'intensité de la lumière est dépendante du nombre des molécules présentes dans le milieu. Cela fait de l'UV-Visible une bonne technique quantitative pour l'espèce considérée. La relation entre la quantité de matière et l'intensité lumineuse est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \times 10^{-\alpha X} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec

I_0 – intensité de la lumière incidente

I – intensité de la lumière sortante

α – le coefficient d'absorption (en m^{-1} ou cm^{-1})

X – la longueur du trajet optique (en m ou cm)

Dans un milieu homogène et isotrope l'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et la concentration des espèces absorbantes. La loi de Beer-Lambert devient ainsi :

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon l C} \quad (\text{Eq. 7})$$

Ou encore

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \times l \times C \quad (\text{Eq. 8})$$

avec

I/I_0 – transmittance de la solution (sans unité)

A_λ – absorbance ou densité optique à la longueur d'onde λ

ε_λ – coefficient d'extinction molaire (en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

C – concentration molaire de la solution

L'équation 8 est valable jusqu'à des valeurs d'absorbance inférieures à 2. Au-delà de cette valeur, des problèmes de linéarité peuvent apparaître.

Dans l'introduction de ce rapport il a été souligné l'importance de la connaissance de la spéciation d'iode re-vaporisé. Pour vérifier l'hypothèse de relâchement d'iode sous forme gaz, des pièges sélectives pour l'iode moléculaire ont été utilisées. En effet, l'iode moléculaire I_2 dans le toluène forme un complexe qui absorbe dans le domaine de l'UV-Vis à 309 nm et 498 nm (coefficients d'extinction molaire de 8400 et 1020 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ respectivement [22]).

L'analyse UV-Vis a été réalisée à la fin des essais RIGolo en configuration « mesure intégrale » sur la phase organique des bulleurs biphasiques. Les analyses ont été réalisées dans un spectromètre Shimadzu UV-1800 et dans un spectromètre Agilent Cary 8454 (voir les spécifications dans l'Annexe 3). Pour un niveau de confiance de 95%, l'incertitude élargie exprimée en % sur la détermination du nombre de moles est de 6,6% ([22]).

2.3.4. Analyse qualitative et quantitative par spectroscopie d'absorption optique - IBB-CEAS

L'iode moléculaire sous sa forme gazeuse présente un spectre d'absorption structuré dans le domaine 510-570 nm ([61]). Cependant, les techniques de spectroscopie UV-Vis classiques (cellule simple passage ou cellule multi-passages permettant de développer un chemin optique de 10 à 20 m) ne sont pas adaptées, du fait de la faible concentration des espèces dans le milieu. Un des moyens est d'augmenter le chemin optique du faisceau incident afin d'en augmenter l'absorbance. Les derniers développements dans ce domaine permettent l'utilisation d'une cavité optique résonante, comprenant deux miroirs de haute réflectivité ($R > 0,9999$), ce qui permet au faisceau de lumière de faire un très grand nombre de passages avant d'attendre le détecteur (Figure 49). Un très long chemin optique ainsi qu'un détecteur avec une très bonne résolution permettent d'obtenir le signal structuré de l'iode moléculaire.

Parmi les différentes techniques optiques utilisant une cavité résonante (Cavity Ring-down Spectroscopy, Integrated Cavity Output Spectroscopy), l'IBB-CEAS (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) présente des avantages grâce à sa robustesse. Cette technique se caractérise par une grande sensibilité (1 ppbv) et une bonne résolution temporelle (10 secondes). L'utilisation d'une source lumineuse large bande permet de travailler sur un domaine de longueur d'onde de quelques dizaines de nm ; de ce fait, l'ensemble du spectre d'absorption d' I_2 peut être considéré. Par ailleurs, travailler sur un domaine de longueur d'onde plus grand permet de s'affranchir d'interférences possibles (en cas de présence d'aérosols par exemple).

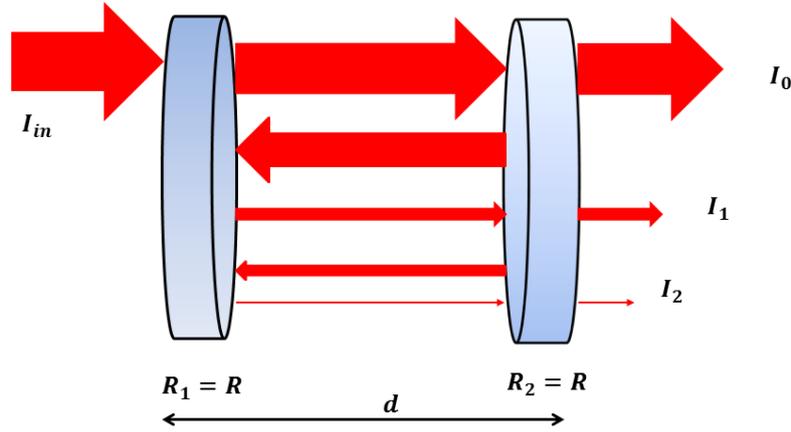


Figure 49. Principe de fonctionnement d'une cavité optique résonante

Le principe de la méthode est détaillé dans [70]. Dans une cavité optique stable de longueur d , comprenant deux miroirs de réflectivité R , et qui est excitée par une source lumineuse contrôlée, les pertes d'intensité I_{in} sont dues aux miroirs $(1 - R)$ et à l'absorption d'une fraction du rayonnement au sein de la cavité à chaque passage notées $(1 - L$; L étant l'absorbance du milieu) (Figure 49). De ce fait, l'intensité mesurée par le détecteur à chaque passage est donnée par la formule suivante :

$$I = I_{in} \frac{(1-R)^2(1-L)}{1-R^2(1-L)^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Pour un milieu non-absorbant ($L = 0$), la relation devient :

$$I = I_{in} \frac{(1+R)}{(1-R)} \quad (\text{Eq. 10})$$

Ainsi, le chemin optique étant multiplié par un facteur $1/(1-R)$ ([61]), il est possible d'obtenir un chemin optique (théorique) de 5 km avec une cavité optique de seulement 50 cm de long.

En admettant que les pertes $(1 - L)$ sont dues uniquement à l'absorption Beer-Lambert $(1 - L) = e^{-\alpha d}$ le coefficient d'absorption α peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left(\ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(\sqrt{4R^2 + \left(\frac{I_0}{I} (R^2 - 1) \right)^2} + \frac{I_0}{I} (R^2 - 1) \right) \right) \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Pour des faibles pertes par passage, le coefficient α peut être approximé par la formule suivante :

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R) \quad (\text{Eq. 12})$$

L'appareil IBB-CEAS développé en collaboration avec le laboratoire PC2A (UMR CNRS 8522) ([61], Figure 50) utilise comme source lumineuse une LED (Luxeon) qui émet dans le domaine 480 – 580 nm, adapté au spectre d'absorption d'I₂.

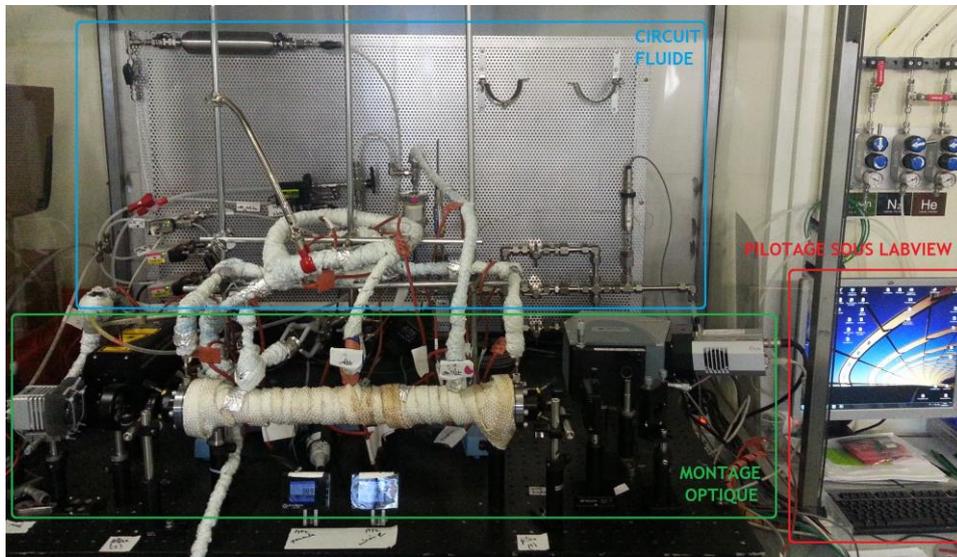


Figure 50. Vue d'ensemble du dispositif IBB-CEAS développé par l'IRSN et le PC2A

Le détecteur est une caméra CCD (Andor iDus) qui enregistre un signal dont un exemple est présenté en Figure 51. Ce signal nécessite un traitement mathématique afin de séparer la contribution spectrale de l'iode moléculaire gazeux (structure fine du spectre) de la partie continue du spectre, qui est due à l'absorption, par exemple, par des aérosols ou de la vapeur d'eau. Le traitement mathématique consiste à interpoler le signal brut par un polynôme de degré 25 ([61]), qui, après soustraction, permet d'obtenir le spectre correspondant à l'absorption d'iode moléculaire (Figure 52). Cette méthode est connue sous le nom DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy).

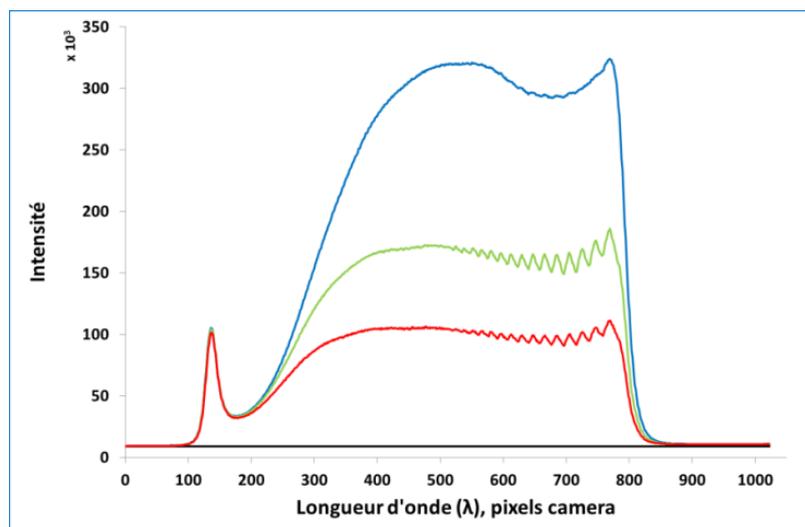


Figure 51. Signal brut acquis par la caméra: bruit de fond (noir), intensité initiale de la LED (bleu), signal de la source de calibration (vert), signal de l'échantillon (rouge)

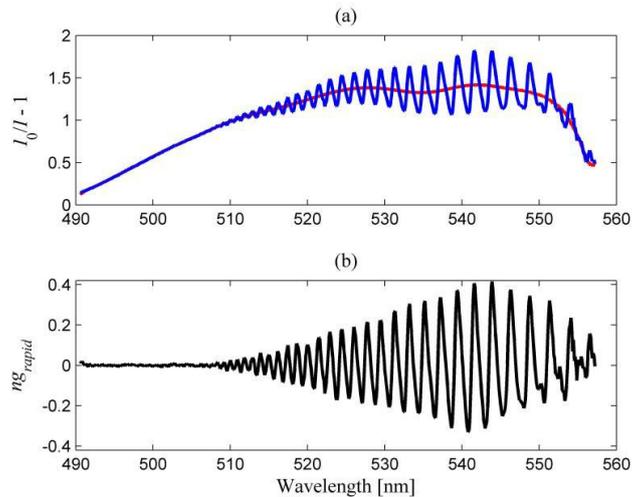


Figure 52. Spectres obtenus par mesures IBB-CEAS. En bleu, le spectre d'absorption de l'iode moléculaire. En rouge, la composante continue du spectre (composante « basse fréquence »), interpolée avec le polynôme de degré 25. En noir, la structure hyperfine représentative du spectre de I_2 gaz (composante « haute fréquence »)

Afin de faire une analyse quantitative, une source d'iode moléculaire de concentration connue est analysée systématiquement et son spectre est utilisé en tant que référence. Alors la quantité d'iode relâché peut être calculée à l'aide d'un nombre adimensionnel, désigné $n_{relatif}$. Ce nombre représente, de manière simplifiée, le rapport des intensités des spectres de l'échantillon et de la source de calibration ([85]). Pour l'étude actuelle, l'IBB-CEAS a été couplé avec le banc RIGolo (Figure 53), afin d'étudier la cinétique de relâchement de I_2 . Etant donné que l'IBB-CEAS fonctionne dans une gamme de concentration assez basse, le gaz prélevé du montage RIGolo doit être dilué avec un flux d'argon contrôlé. Aussi, le débit de gaz dans la cellule optique doit être constant. De ce fait, un système avec un orifice critique et une pompe à vide sont mis en place en aval de la cellule optique. Les principaux paramètres opératoires sont :

- Le débit de gaz de dilution (argon) : 2,5 NI/min ;
- La résolution temporelle : 30 s ou 60 s ;
- La taille de l'orifice critique : 560 μm ;
- La température de l'IBB-CEAS : 100°C (cellule optique, ligne de prélèvement) ;
- Le débit de gaz de protection des miroirs (argon) : 0,2 NI/min pour chaque miroir.

Bien qu'une analyse quantitative par IBB-CEAS soit possible, les résultats des analyses ICP-MS des essais RIGolo couplé à l'IBB-CEAS ont permis de constater que seulement une faible fraction de gaz issu du dispositif RIGolo (qui n'a pu être quantifiée) est prélevé par l'IBB-CEAS. De ce fait, la cinétique de relâchement et de transport de I_2 présentés dans les chapitres suivants ne pourra pas être interprétée de manière quantitative. Le protocole expérimental pour un essai couplé RIGolo + IBB-CEAS est présenté dans le Tableau 11.

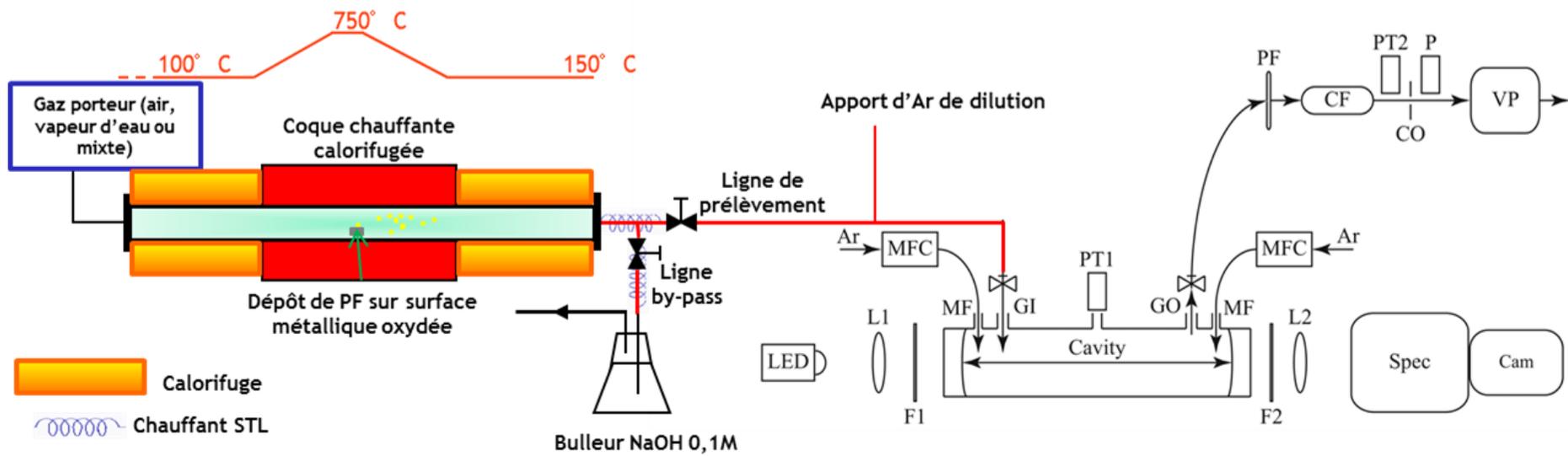


Figure 53. Schéma du dispositif RIGolo en configuration "mesure en ligne"

Tableau 11. Protocole expérimental pour un essai RIGolo + IBB-CEAS

Partie RIGolo	Partie IBB-CEAS
Mise en route du gaz porteur non condensable (air ou argon) vers la ligne by-pass et le bulleur NaOH 0,1M	Mise en route de la pompe à vide afin d'établir le débit de gaz voulu dans la cellule optique
Mise en chauffe des parties amont et aval du dispositif RIGolo (ligne de gaz) Début du cycle thermique RIGolo : chauffe jusqu'à 150°C si présence vapeur d'eau, sinon jusqu'à ≈ 300°C	Mise en chauffe de l'ensemble du système afin d'atteindre le régime stationnaire (> 30 min)
Maintien température RIGolo à 150-300°C	Etape de purge : Purge du système avec un fort débit de gaz (10 NI/min) afin de nettoyer le système
Maintien température RIGolo à 150-300°C	Etape de calibration : (1) enregistrement des spectres du bruit de fond et de l'intensité initiale de la LED (I_0) ; (2) mélange du gaz de dilution avec la source de calibration et stabilisation (10-15 min) ; (3) acquisition de spectre de calibration (source I_2 de concentration connue)
Fermeture vanne by-pass et ouverture vanne ligne de prélèvement ; après début d'acquisition par IBB-CEAS, poursuite du cycle thermique RIGolo ;	Etape d'échantillonnage : (1) fermeture de la vanne de la ligne de calibration ; (2) ouverture de la vanne de la ligne de prélèvement ; (3) mélange du gaz de dilution avec le gaz issu de RIGolo et stabilisation (10-15 min) ; (4) début d'acquisition du signal
Basculement vers ligne by-pass : poursuite du cycle thermique RIGolo (suivant le protocole décrit dans Chapitre III section 1.3.2)	Etape d'arrêt : (1) fermeture vanne ligne de prélèvement ; (2) fin d'acquisition du signal RIGolo ; (3) Purge avec un débit fort de gaz (10 NI/min) ; (4) arrêt de la chauffe ;

Chapitre IV : Etude expérimentale du système CsI

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats concernant la re-vaporisation de dépôts de CsI. Il est divisé en deux parties distinctes : l'étude des dépôts d'aérosols de CsI et l'étude des dépôts de CsI obtenus par condensation de vapeur. Dans chaque partie, les résultats sont exposés suivant :

- L'état de surface initial du substrat ;
- La caractérisation du dépôt ;
- Le processus de re-vaporisation de dépôts : quantité de matière re-vaporisée et résiduelle ; spéciation des espèces re-vaporisées et résiduelles ; état de surface après re-vaporisation.

1. Dépôts d'aérosols de CsI

1.1. Etat de surface initial

Les coupons d'acier 304L, 316L et alliage Inconel 600 ont été pré-oxydés en suivant le protocole décrit au Chapitre III section 1.1, et ont été analysés par XPS et ToF-SIMS pour déterminer la composition chimique de la couche oxyde ainsi formée.

Les coupons d'acier 304L pré-oxydés sous air ont une surface composée majoritairement d'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 (Figure 54) et d'oxyde de manganèse (II) MnO (Figure 55) avec une présence supplémentaire d'un oxyde mixte/spinelle de Mn. Les concentrations atomiques du Cr et du Mn sont environ 17% et 5%, respectivement, soit un rapport $\text{Mn/Cr}=0,3$. La pré-oxydation sous vapeur d'eau entraîne une distribution différente de ces oxydes de chrome et de manganèse. En effet, les concentrations atomiques du Cr et du Mn deviennent 2-3% et 22-23%, respectivement, soit un rapport $\text{Mn/Cr}\approx 7-10$. Les profils en profondeur par ToF-SIMS montrent que le traitement sous vapeur d'eau entraîne la formation en extrême surface d'une fine couche riche en Mn, suivie d'une couche d'oxyde de chrome (Figures 56 et 57). Par ailleurs, la couche d'oxyde obtenue après traitement sous air est plus épaisse comparée à celle obtenue après traitement sous vapeur d'eau (900 s contre 300 s) Ces résultats d'analyses XPS et ToF-SIMS sont cohérents avec ceux de l'étude réalisée par Mamede *et al.* ([37]).

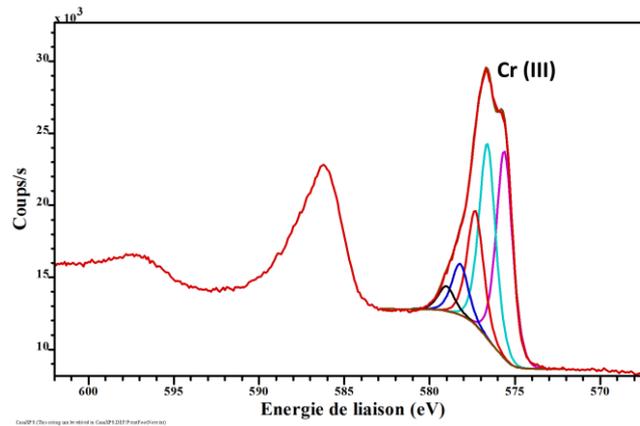


Figure 54. Spectre XPS de Cr 2p d'un échantillon pré-oxydé sous air pris comme référence de Cr(III) (décomposition suivant la structure multiplet [37])

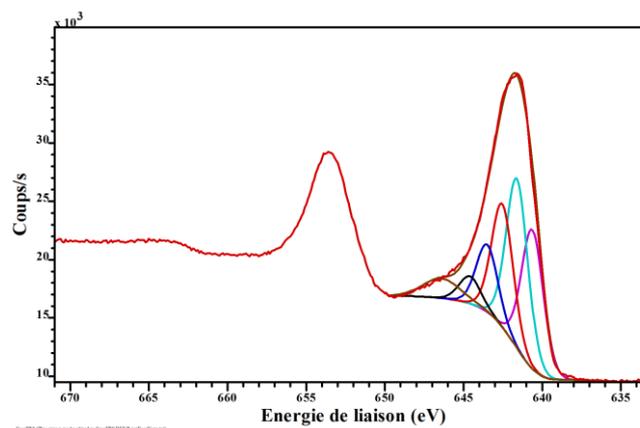


Figure 55. Spectre XPS de Mn 2p d'un échantillon pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau (décomposition suivant la structure multiplet [37])

Contrairement à l'acier 304L, la nuance 316L contient du molybdène (<3%) dans sa composition massique, et certaines études antérieures ont montré l'influence du Mo sur le relâchement d'iode ([73-75]). Cependant, l'analyse XPS de ces coupons n'a pas révélé la présence de molybdène en surface. La composition et la structure de la couche d'oxydes sont identiques à celles des coupons 304L pré-oxydés. Les teneurs en Cr et Mn sont similaires, tout comme les rapports Mn/Cr (Tableau 12).

Tableau 12. Composition superficielle (concentration atomique, %) de la couche d'oxyde des alliages 304L, 316L et Inconel 600 après pré-oxydation

Nature d'alliage	Atmosphère de pré-oxydation					
	Air			Vapeur d'eau		
	Cr (%)	Mn (%)	Mn/Cr	Cr (%)	Mn (%)	Mn/Cr
304L	17,0	4,6	0,3	2-3	22-23	7-10
316L	19,4	4,9	0,3	6,2	15,4	2,5
Inconel 600	10,2	5,6	0,5	12,0	5,9	0,5

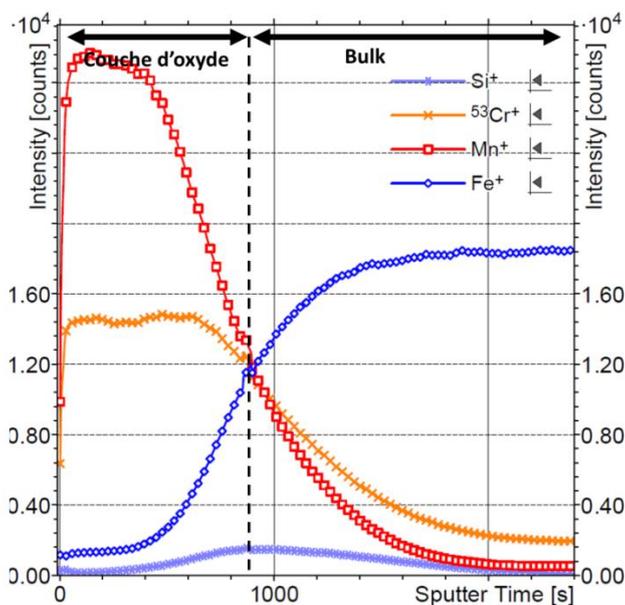


Figure 56. Profils ToF-SIMS en profondeur des coupons 304L pré-oxydé sous air : $^{53}\text{Cr}^+$ (orange), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu)

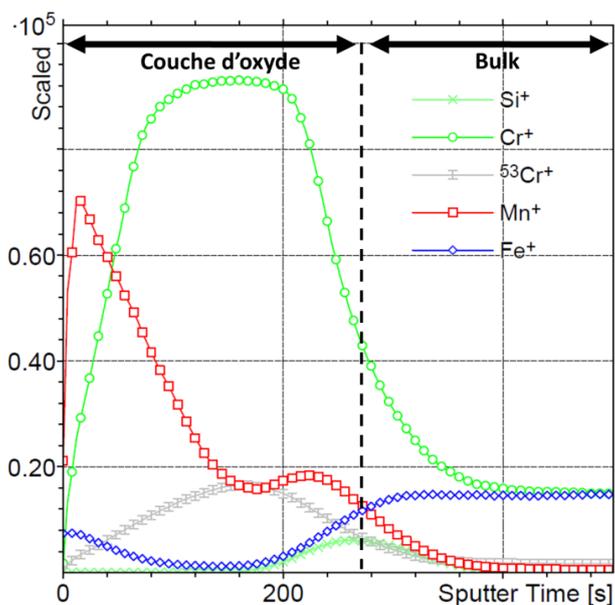


Figure 57. Profils ToF-SIMS en profondeur des coupons 304L pré-oxydé sous vapeur d'eau : Cr^+ (cercle vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu)

En parallèle de ces mesures, des coupons en Inconel 600 ont été analysés par XPS. Dans le cas de la pré-oxydation sous air, la composition de la surface et sa structure sont similaires à celles des aciers 304L et 316L. Par contre, le traitement sous vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence significative sur sa composition contrairement aux coupons équivalents en 304L et 316L (Tableau 12). Le manganèse représente seulement 6% at., tandis que le chrome est à 12% at. Cette observation peut être expliquée par une teneur plus faible en Mn de l'Inconel 600 (1 % massique) comparée au 304L et 316L (2% massique).

En conclusion il a été constaté que, quelle que soit l'atmosphère de pré-oxydation, l'état de surface des trois alliages considérés est indépendant de la nature de l'alliage. Sur la base de cette observation, des coupons en acier 304L seront principalement utilisés dans la suite de l'étude.

1.2. Caractérisation des dépôts d'aérosols de CsI

Les dépôts de CsI obtenus par impaction d'aérosols ont été caractérisés d'une part en termes de quantité déposée, et d'autre part en termes de taille et de morphologie.

La quantité totale déposée est déterminée par analyse ICP-MS après lixiviation des coupons sur lesquels le dépôt a été généré. Il a été constaté que pour une génération de dépôt donnée, celui-ci est homogène sur l'ensemble des coupons du même lot (qui correspond en général à 8 coupons), avec un écart-type relatif sur la masse déposée de $\pm 7\%$. Cependant, les générations de dépôts ne sont pas parfaitement reproductibles entre elles, notamment en termes de masse déposée et ceci malgré un protocole expérimental identique. Ainsi, la masse de CsI déposée par coupon peut varier de 0,8 à 2 mg/coupon d'une génération à l'autre. Nous n'avons pas pu identifier de causes pour ce phénomène. En conséquence, afin de connaître la masse d'aérosols de CsI déposée, un coupon de chaque lot est systématiquement conservé comme coupon témoin et est dédié à la détermination de la masse déposée (analyse par ICP-MS). La quantité déposée sur tous les autres coupons du même lot est alors considérée identique à celle déterminée sur le coupon témoin.

La morphologie des dépôts a été étudiée par MEB à Cadarache et à Lille. L'échantillon analysé à Cadarache (304L) présente des particules de l'ordre du μm et de formes irrégulières, mais aussi des particules de plus grandes tailles ($\approx 5 \mu\text{m}$). Ces dernières ont souvent une structure de type « cage » et résultent de l'agglomération de petites particules (Figure 58).

Un coupon Inconel 600 pré-oxydé avec dépôt de CsI a été analysé à Lille et présente également plusieurs types de particules. On retrouve des aérosols de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$, ainsi que des agglomérats d'aérosols de taille plus grande de l'ordre de $10\text{-}20 \mu\text{m}$ (Figure 59 haut). Un troisième type de dépôt est observé à l'interface avec l'acier, avec une structure amorphe (Figure 59 bas). Compte-tenu du caractère hygroscopique de CsI ([76]), une réhydratation partielle des dépôts n'est pas à exclure (6 mois entre la génération du dépôt et l'analyse)⁷.

Par comparaison avec les dépôts obtenus par la même technique dans les autres études ([49] et [50] ; Figure 16), il apparaît que la taille des particules est du même ordre de

⁷ Concernant la conservation des échantillons, aucune précaution particulière n'a été prise.

grandeur, mais que la morphologie est différente. C'est tout particulièrement le cas des agglomérats de particules en forme de cage qui sont absents dans les études antérieures ([49] et [50]). Cette particularité pourrait être due à une concentration plus importante de CsI dans la solution génératrice.

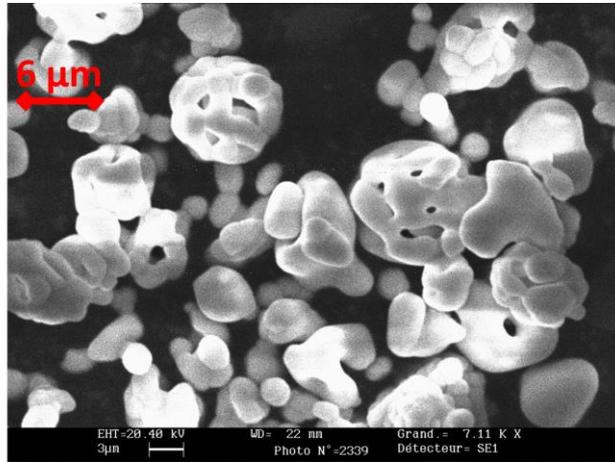


Figure 58. Image MEB de dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L

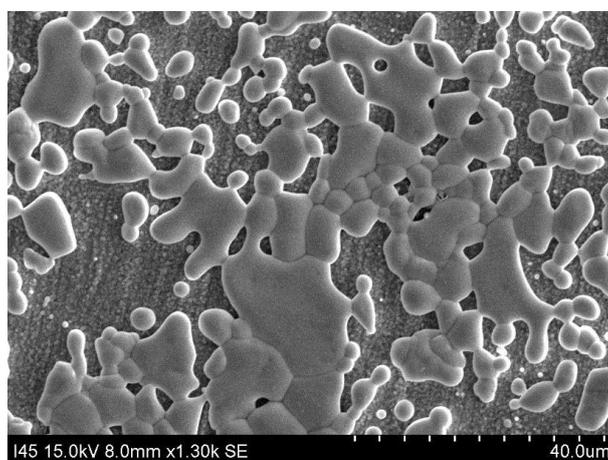
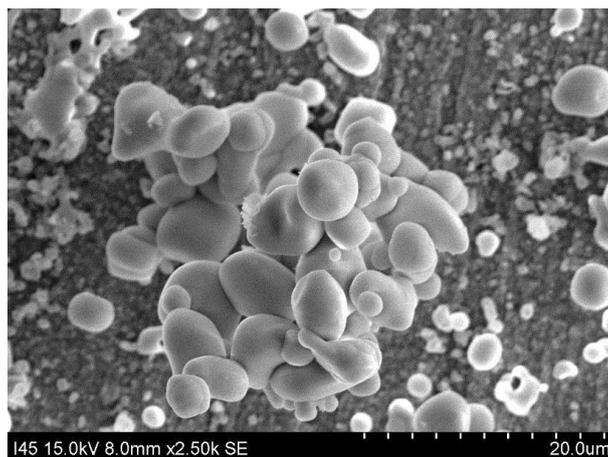


Figure 59. Images MEB de dépôt d'aérosols de CsI sur coupon Inconel 600, 6 mois après le dépôt

1.3. Re-vaporisation de dépôts d'iodure de césium CsI

Les coupons d'acier pré-oxydés avec le dépôt d'aérosols de CsI sont ensuite soumis à un cycle thermique dans la thermobalance et/ou dans le banc expérimental RIGolo (voir Chapitre III section 1.3). Les objectifs sont de déterminer les quantités de Cs et d'I relâchés lors de la re-vaporisation, de caractériser l'état de surface après re-vaporisation, et d'essayer d'établir la forme chimique des espèces re-vaporisées et/ou résiduelles.

Les résultats sont discutés ici en termes de :

- Bilan de masse obtenu après analyse par ICP-MS, ATG ;
- Cinétique de re-vaporisation : grâce au suivi par ATG et au couplage du dispositif RIGolo avec l'IBB-CEAS ;
- Etat de surface après re-vaporisation par caractérisation via XPS, ToF-SIMS et MEB-EDX.

Les différents paramètres de l'étude sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13. Paramètres physico-chimiques d'étude de la re-vaporisation

Paramètres	Conditions opératoires
Etat de surface initial	Oxydation : sous air ; sous argon/vapeur d'eau
Gradient de température de re-vaporisation	1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min
Température finale du cycle thermique	750°C, 850°C, 970°C
Atmosphère de re-vaporisation	100% air synthétique et argon/vapeur d'eau, mixte air/vapeur d'eau
Nature du substrat	Alliage (304L/316L/Inconel 600), alumine (Al ₂ O ₃), ou Au

1.3.1. Influence de l'état de surface initial (304L)

Le premier paramètre de cette étude est l'état de surface initial des coupons d'acier 304L. Des dépôts d'aérosols de CsI sur des coupons 304L pré-oxydés sous air et sous vapeur d'eau ont été portés à haute température dans la thermobalance dans les mêmes conditions expérimentales : montée en température jusqu'à 750°C avec un gradient de 5°C/min sous air synthétique (30 mNI/min) ou sous argon/vapeur d'eau (rapport volumique 70%/30%, débit total 100 mNI/min).

Le bilan de masse par ICP-MS a montré que les quantités résiduelles de Cs sont les mêmes pour des conditions expérimentales identiques, quel que soit l'état de surface initial (Tableau 14).

Tableau 14. Quantités résiduelles de Cs après re-vaporisation (% par rapport à la quantité initiale de Cs), obtenues par ICP-MS

		Atmosphère pré-oxydation	
		Air	Vapeur d'eau
Atmosphère re-vaporisation	Air	26-28%	20-24%
	Vapeur d'eau	0,6%	1,2-1,4%

L'analyse XPS a montré que après re-vaporisation des coupons pré-oxydés sous air la composition de surface (Mn et Cr) n'est pas modifiée quelle que soit l'atmosphère de re-vaporisation : phase Cr_2O_3 majoritaire et MnO minoritaire (comme mentionné dans la section 1.1). Pour les coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau la situation est différente (Figures 60) : après re-vaporisation sous vapeur d'eau la composition ne change pas (fine couche de MnO/Mn₂O₃ suivie de Cr_2O_3 , cohérent avec les résultats de la section 1.1), mais après re-vaporisation sous air, on retrouve la composition après oxydation sous air, à savoir Cr_2O_3 majoritaire et MnO minoritaire. De plus, une nouvelle composante apparaît sur le spectre de Cr 2p à plus haute énergie de liaison, attribuée à la formation d'espèces Cr(VI). (Figures 61 et 62), non observé après oxydation sous air (voir Chapitre IV section 1.1 Figure 55). Ce pic peut représenter jusqu'à 60% de la totalité du Cr présent en surface pour les résidus de la plupart des essais. Le Tableau 15 résume bien ces différences.

Tableau 15. Composition chimique de la surface en % atomique (analyse XPS)

		Atmosphère pré-oxydation					
		Air			Vapeur d'eau		
		Cr	Mn	Mn/Cr	Cr	Mn	Mn/Cr
Atmosphère re-vaporisation	Air	11,8	4,1	0,4	12,0	4,9	0,4
	Vapeur d'eau	15,4	6,4	0,2	1,9	19,0	10,0

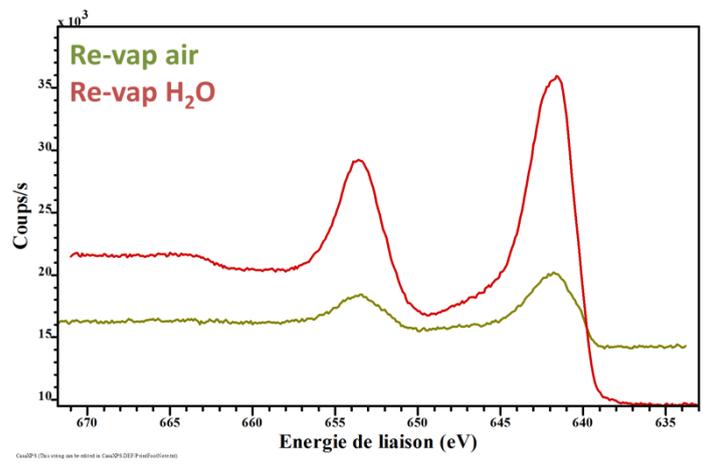


Figure 60. Spectres XPS de Mn 2p des coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau et re-vaporisés sous argon/vapeur d'eau (rouge) et sous air (vert)

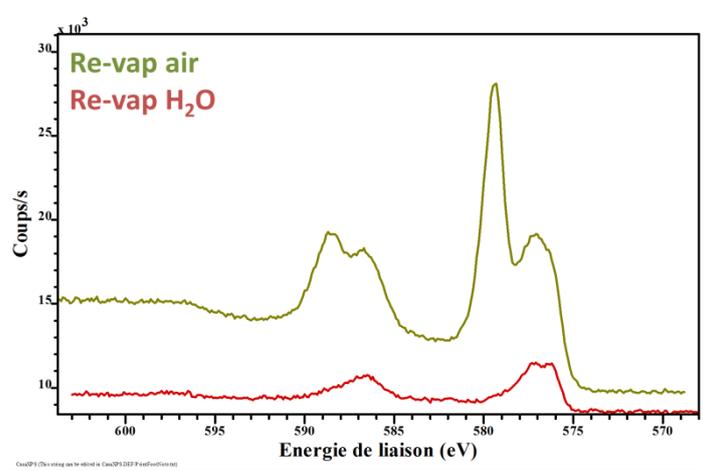


Figure 61. Spectres XPS de Cr 2p des coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau et re-vaporisés sous air (vert) et sous vapeur d'eau (rouge)

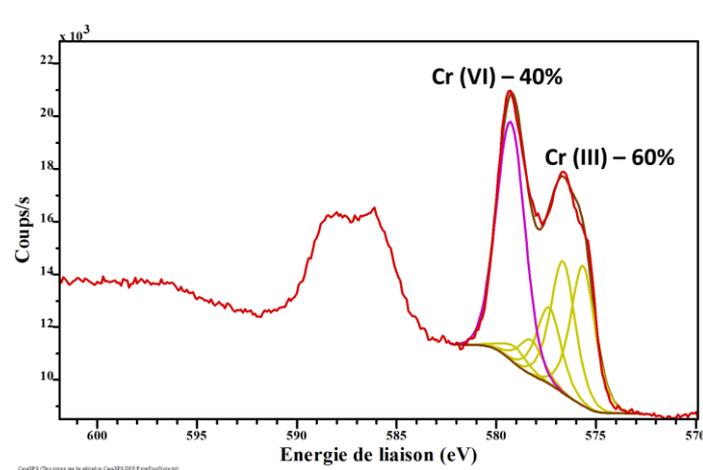


Figure 62. Spectre XPS de Cr 2p - spectre du Cr après re-vaporisation sous air, décomposé en multiplets de Cr(III) et le pic de Cr(VI)

Par ailleurs, les profils Cr^+ et Mn^+ obtenus par ToF-SIMS confirment ces observations (Figures 63 à 66). Etant donné que l' O_2 présent dans l'air est un oxydant plus fort que la vapeur d'eau, il semblerait que la présence du premier dans un des cycles thermiques (lors de la pré-oxydation ou de la re-vaporisation) conditionne une composition de la surface riche en oxyde de chrome et avec une faible quantité d'oxyde de manganèse.

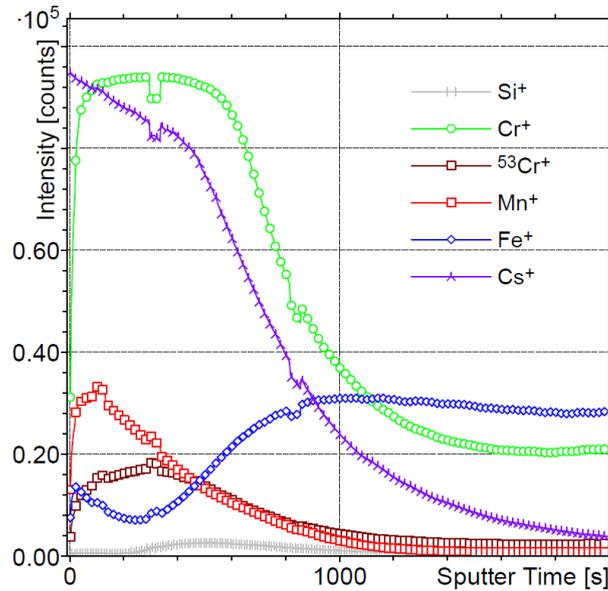


Figure 63. Profil ToF-SIMS d'un coupon 304L pré-oxydé sous air après re-vaporisation sous air : Cs^+ (violet), Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu)

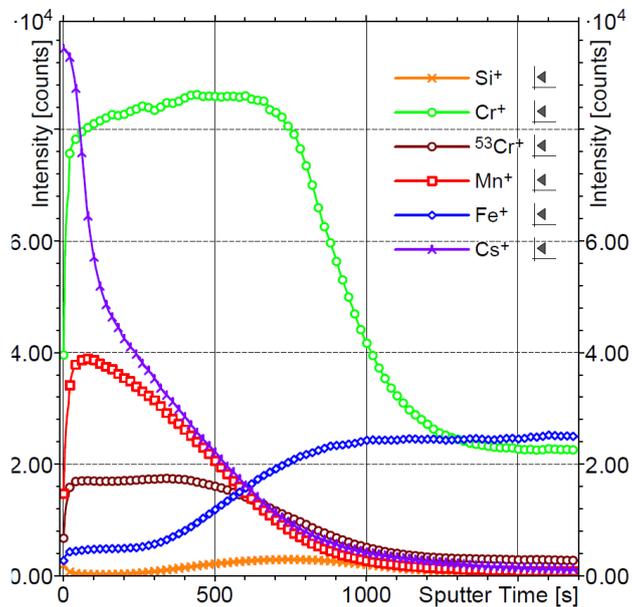


Figure 64. Profil ToF-SIMS d'un coupon 304L pré-oxydé sous air après re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau : Cs^+ (violet), Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu)

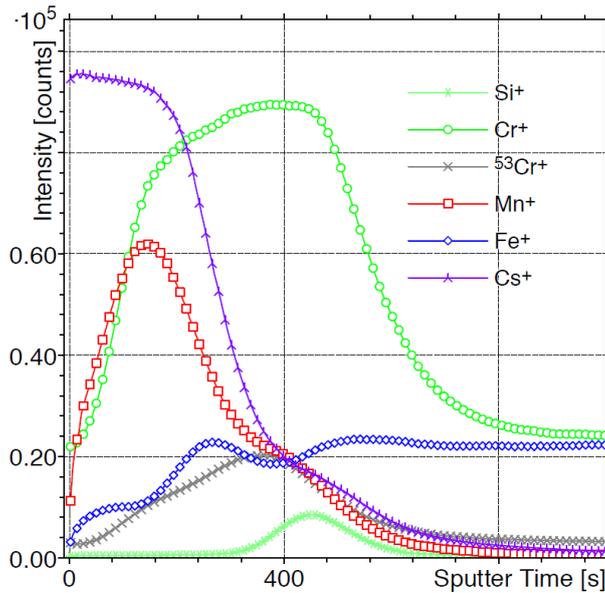


Figure 65. Profil ToF-SIMS d'un coupon 304L *pré-oxydé sous vapeur d'eau* après re-vaporisation sous air : Cs⁺ (violet), Cr⁺ (vert), Mn⁺ (rouge) et Fe⁺ (bleu)

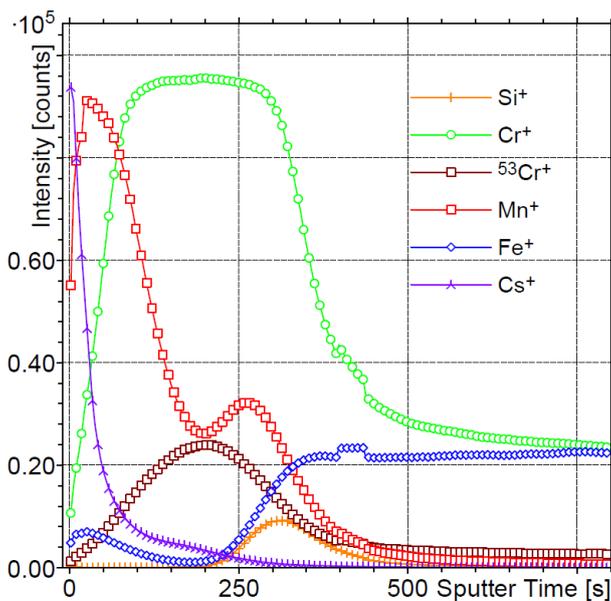


Figure 66. Profil ToF-SIMS d'un coupon 304L *pré-oxydé sous vapeur d'eau* après re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau (bas) : Cs⁺ (violet), Cr⁺ (vert), Mn⁺ (rouge) et Fe⁺ (bleu)

Des analyses MEB ont également été faites sur certains échantillons. Il a été constaté que la morphologie de la surface est différente dans le cas des coupons re-vaporisés sous air (Figure 67). Ainsi, les coupons pré-oxydés sous air présentent une surface plus granuleuse avec la présence de cristaux bien définis et attribués au Cs résiduel. Au contraire, le coupon pré-oxydé sous vapeur d'eau ne présente pas de morphologie particulière en surface, mais contient des dépôts amorphes avec une structure dendritique également attribuée au Cs résiduel.

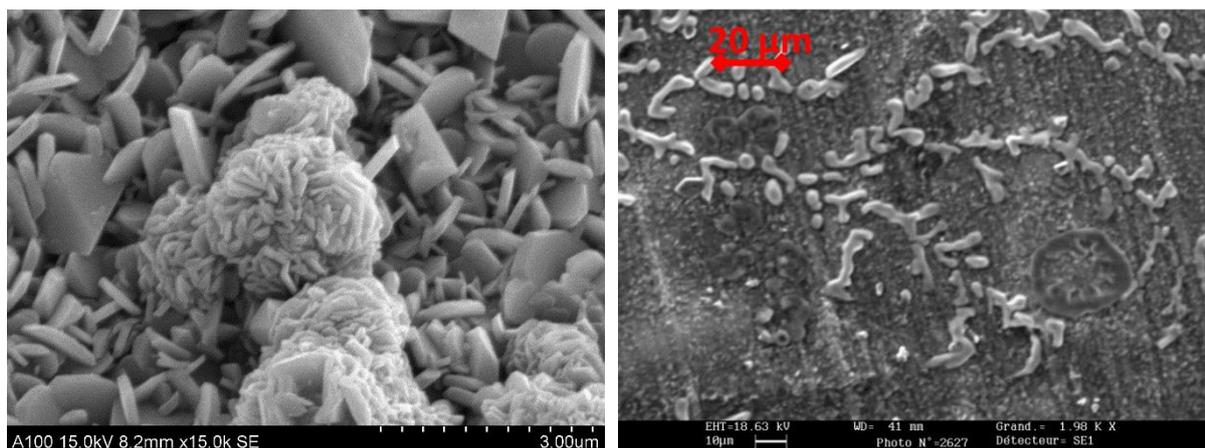


Figure 67. Images MEB des coupons 304L pré-oxydés sous air (gauche) et vapeur d'eau (droite) et re-vaporisés sous air

En conclusion, on peut affirmer que l'état de surface initial des coupons d'acier 304L n'influence pas le relâchement du Cs et d'I, même si la composition de la surface change selon les conditions expérimentales. Etant donné que la surface interne du circuit primaire d'un REP est exposée à la vapeur d'eau dans les phases initiales d'un accident grave, il a été décidé de n'utiliser par la suite que des coupons 304L pré-oxydés sous vapeur d'eau.

1.3.2. Influence du gradient de température

Le gradient de température imposé au cours du cycle thermique est aussi un paramètre dont l'influence sur la re-vaporisation du césium et de l'iode a été étudiée. Des dépôts d'aérosols de CsI sur des coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau ont donc été re-vaporisés sous air (30 mNI/min) à 750°C avec quatre gradients thermiques différents, respectivement 1, 2, 5 et 10°C/min.

L'analyse par thermogravimétrie a révélé une perte de masse globale similaire pour les quatre valeurs de gradient thermique. Cependant, la température de début de perte de masse et la durée au cours de laquelle se produit le phénomène ne sont pas les mêmes, indiquant potentiellement des processus différents. Ainsi, à 1°C/min, la re-vaporisation commence à 410-420°C et dure environ 180 min. A 2°C/min, elle commence à la même température et dure environ 100 min. A 5°C/min, elle commence toujours à la même température et dure environ 50 min, alors qu'à 10°C/min le phénomène débute vers 450°C et dure 23 min.

Les analyses par ICP-MS ont montré qu'après re-vaporisation la même quantité résiduelle de Cs est détectée en surface et représente 20 à 24% de la quantité initiale de Cs.

Après re-vaporisation des dépôts avec un gradient de 1, 2 et 5°C/min, la surface des coupons a été caractérisée par XPS. Aucun changement significatif de la composition chimique de la surface n'a été observé en fonction du gradient de re-vaporisation utilisé

(Figures 68 et 69). Une quantité similaire de Cs est détectée après re-vaporisation sur cette série des coupons (Tableau 16).

Tableau 16. Quantité de Cs résiduel détecté en surface après re-vaporisation sous air synthétique, en fonction du gradient thermique de re-vaporisation

Gradient de température	% de Cs résiduel/quantité initiale de Cs (ICP-MS)	% at. Cs (XPS)	Température de début de re-vaporisation, °C
1°C/min	23,0	10,8	413
2°C/min	23,6	15,3	411
5°C/min	20,2	11,2	413
10°C/min	22,6	non analysé	452

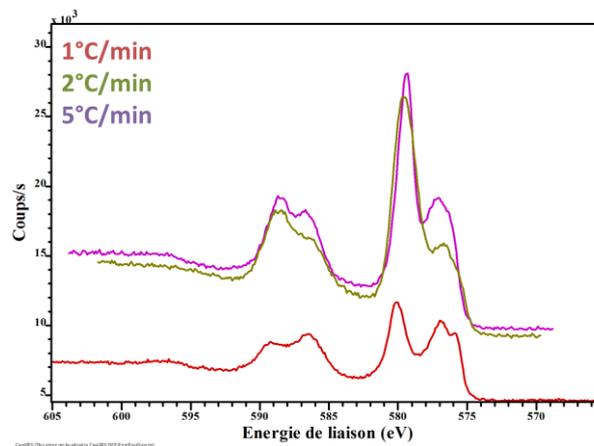


Figure 68. Spectres XPS du Cr 2p après re-vaporisation sous air synthétique à 1°C/min (rouge), 2°C/min (vert) et 5°C/min (magenta) (coupon 304L)

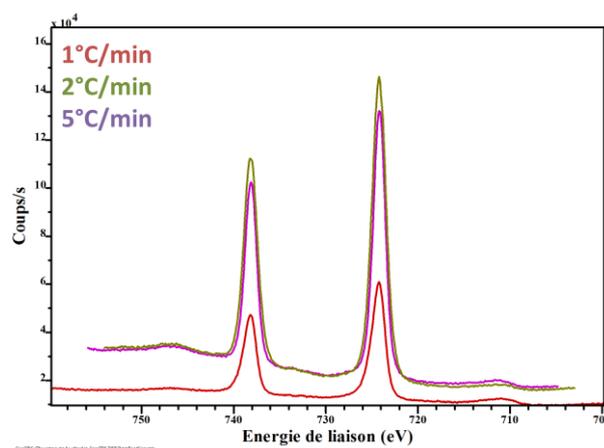


Figure 69. Spectres XPS du Cs 3d après re-vaporisation sous air synthétique à 1°C/min (rouge), 2°C/min (vert) et 5°C/min (magenta) (coupon 304L)

Les échantillons re-vaporisés avec les gradients thermiques de 1 et 5°C/min ont été analysés par ToF-SIMS (Figures 70 et 71). Des similitudes entre les profils en profondeurs ont ainsi été observées :

- Les signaux du Cr^+ , Mn^+ et Fe^+ sont similaires dans les deux conditions de re-vaporisation ;
- Le signal du Cs^+ est élevé (jusqu'à atteindre la saturation) et il semble y avoir une diffusion de celui-ci dans la couche oxyde formé d'oxydes de Cr et Mn. Cependant, dans le cas de la re-vaporisation avec un gradient de 1°C/min, la concentration du Cs diminue à l'intérieur de l'oxyde, mais augmente à l'interface oxyde-métal. Cela pourrait signifier une diffusion plus marquée du césium vers l'intérieur du matériau ;
- Le signal de Si^+ est détecté systématiquement à l'interface entre l'oxyde et le bulk du coupon acier. Cette observation est cohérente avec la littérature ([28], [29] et [38]). En revanche, l'existence des composés Cs-Si-O ($\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, etc.) n'a pas été constatée dans le cadre de ce travail. En effet, aucune corrélation entre les profils de Cs^+ et Si^+ n'a pu être mise en évidence.

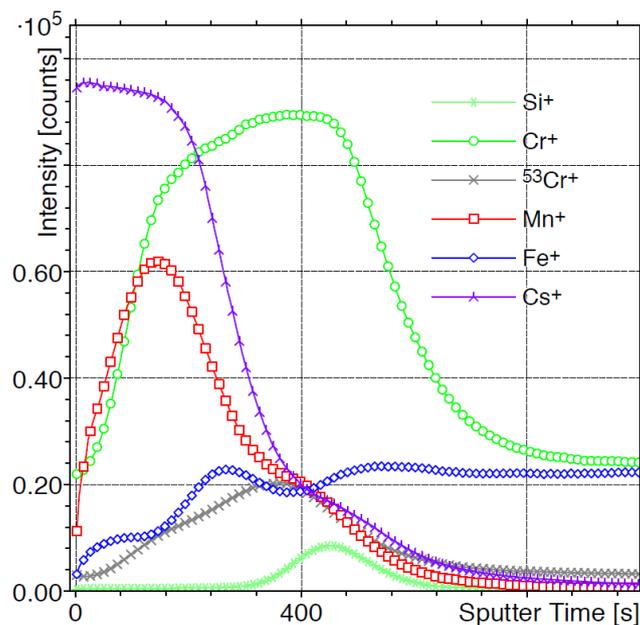


Figure 70. Profil ToF-SIMS d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air synthétique avec un gradient thermique de 5°C/min : Cs^+ (violet), Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu)

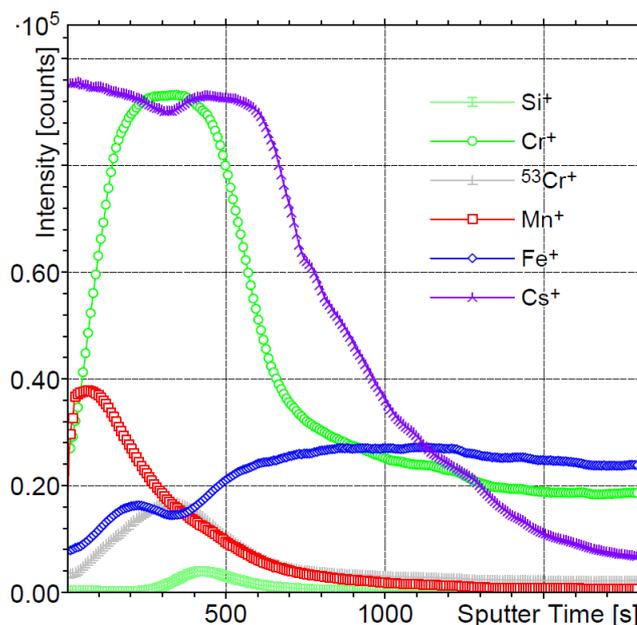


Figure 71. Profil ToF-SIMS d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air synthétique avec un gradient thermique de 1°C/min : Cs⁺ (violet), Cr⁺ (vert), Mn⁺ (rouge) et Fe⁺ (bleu)

En conclusion, nous pouvons considérer que le gradient de température pour la re-vaporisation n'a pas d'influence significative sur le bilan de masse du césium et de l'iode, même si la re-vaporisation semble s'accélérer lorsque le gradient est plus élevé, sans pour autant que la température d'initiation évolue fortement (exception faite pour le gradient le plus important). Par la suite toutes les expériences de re-vaporisation seront donc réalisées avec un gradient thermique de 5°C/min.

1.3.3. Influence de l'atmosphère de re-vaporisation

Dans cette section sont discutés les résultats de re-vaporisation obtenus pour différentes conditions d'atmosphère. Trois types d'atmosphères représentatives ont été étudiés : air synthétique, vapeur d'eau (mélange argon/vapeur d'eau) et atmosphère mixte air/vapeur d'eau. Bien que dans un cas réel d'accident grave survenant sur un REP, l'atmosphère du circuit primaire soit un mélange d'air, de vapeur d'eau et hydrogène ([59]), le choix des atmosphères pures est justifié du fait que notre objectif est d'étudier séparément l'effet de chacune sur la re-vaporisation de CsI.

1.3.3.1. Re-vaporisation sous air

Analyse thermogravimétrique - bilan de masse et composition de la surface

Plus de vingt essais de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI sous air pur ont été réalisés par analyse thermogravimétrique. Des coupons 304L pré-oxydés sous air ou vapeur d'eau, avec dépôt de CsI ont été chauffés jusqu'à 750°C dans des conditions variables de gradient thermique et de débit d'air (Tableau 17). Au vu de la conclusion de la section

1.3.1., seuls les résultats de re-vaporisation depuis des coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau sont discutés dans cette section.

Tableau 17. Quantité de Cs résiduel après re-vaporisation sous air synthétique dans différentes conditions de gradient thermique et de débit de gaz

Pré- oxydation	Re-vaporisation sous air		Quantité Cs résiduel/ quantité initiale de Cs (ICP-MS)	Température de début de re- vaporisation, °C
	Gradient thermique	Débit de gaz		
Vapeur d'eau	1°C/min	5 mNI/min	24,2%	399
	1°C/min	30 mNI/min	23,0%	403
	2°C/min	30 mNI/min	23,6%	411
	5°C/min	10 mNI/min	31,4%	410
	5°C/min	30 mNI/min	20,2%	428
	5°C/min	50 mNI/min	16,2%	438
	5°C/min	100 mNI/min	15,4%	405
	5°C/min	150 mNI/min	18,8%	422
	5°C/min	200 mNI/min	12,8%	431
	10°C/min	30 mNI/min	22,6%	452

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une température moyenne de début de re-vaporisation de 422°C dans le cas de re-vaporisation avec un gradient thermique de 5°C/min. Par ailleurs, une seule variation de masse est observée dans tous les expériences. La seconde variation de masse observée par J. Bert [30], et attribuée à la re-vaporisation d'une seconde espèce (la première supposée d'être le CsI, Figure 24), n'a pas pu être reproduite ici (Figure 72). L'observation faite par J. Bert est probablement liée à un artefact de mesure.

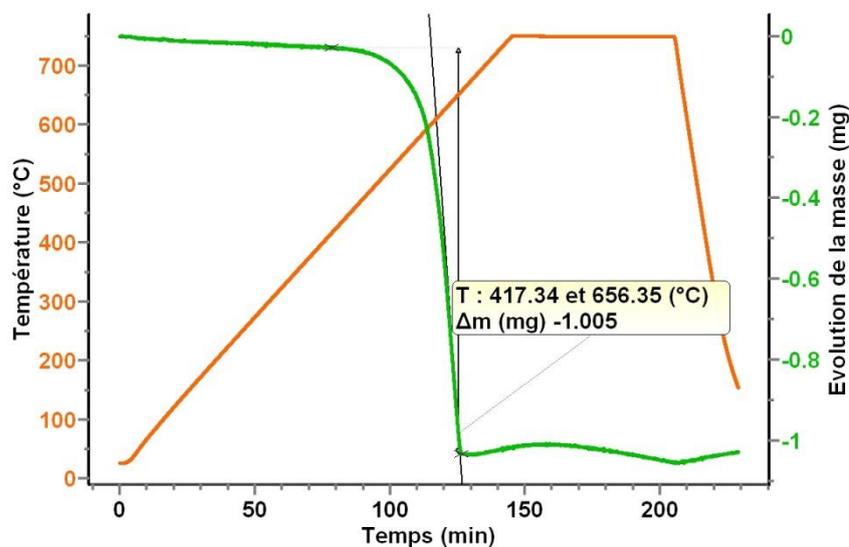


Figure 72. Diagramme ATG de perte de masse d'un dépôt de CsI sur coupon 304L re-vaporisé sous air synthétique à 750°C

Les bilans de masse par ICP-MS ont révélé l'absence totale d'iode sur la surface du coupon après re-vaporisation, ce qui indique à priori un relâchement intégral de cet élément. Au contraire, le césium est détecté systématiquement sur la surface, avec une quantité de Cs résiduel d'environ 12-30% en masse par rapport à la quantité initiale de Cs. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus précédemment par J. Bert ([30]).

Les analyses de surface par XPS ont confirmé les analyses ICP-MS en mettant en évidence la présence de Cs (de 10 à 15% at.) et l'absence d'I. Suite à la quantification du Cs et du Cr (VI), il a été constaté que le rapport atomique de ces deux éléments est proche de 2, ce qui confirme la présence d'un composé de type $Cs_{2x}Cr_xO_y$, composé déjà observé dans d'autres études ([42] et [43]).

L'analyse ToF-SIMS a permis de confirmer la présence de chromates de césium. Bien que la technique ne permette pas de détecter l'état d'oxydation d'un élément, elle peut détecter les fragments moléculaires dont cet élément fait partie. Ainsi, en analysant le spectre de masse de l'échantillon, un fragment à $m/z=365,7$ a été observé et attribué à $Cs_2CrO_3^+$, dont l'évolution suit celles des fragments Cs^+ et Cs_2^+ sur le profil en profondeur (Figure 73). Un autre pic relativement intense à $m/z=514,7$ a été observé. La formule $Cs_2Cr_2O_9H^+$ a été proposée après simulation du spectre de masse théorique à l'aide du logiciel SurfaceLab (Figure 74 à gauche). Le profil en profondeur de ce fragment suit également le profil de Cs_2^+ . De plus, des pics de masses ± 2 et $+1$ par rapport à $Cs_2Cr_2O_9H^+$ ont été détectés, ce qui correspond à la signature isotopique d'un composé contenant 2 atomes de Cr (Figure 74 droite). Toutes ces observations confortent l'hypothèse de la formation d'oxydes mixtes Cs-Cr.

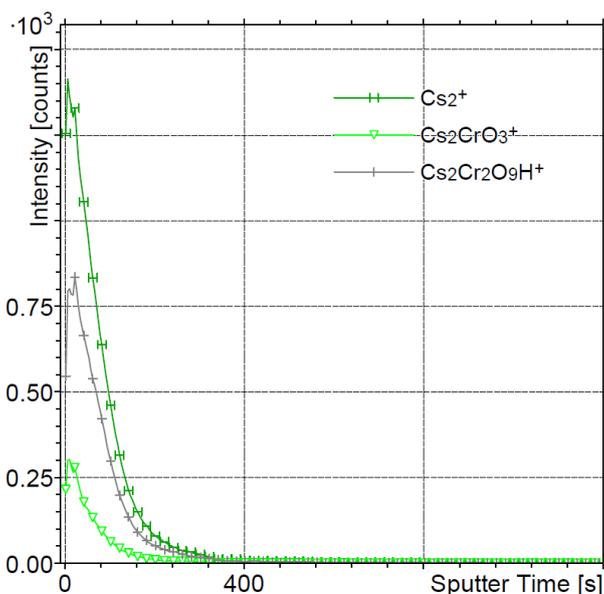


Figure 73. Profils ToF-SIMS d'un échantillon 304L après re-vaporisation sous air : fragments Cs_2^+ , $\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$ et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$

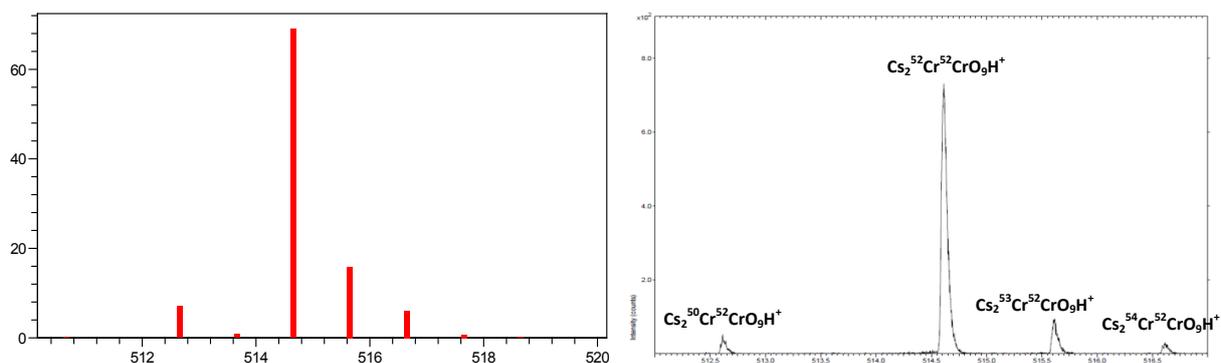


Figure 74. Spectre de masse théorique (gauche) et spectre de masse expérimental d'un échantillon 304L après re-vaporisation sous air (droite) centré autour du fragment $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$

Afin de confirmer la présence d'oxydes mixtes Cs-Cr, des analyses Raman ont été réalisées. Les spectres Raman obtenus ont été comparés aux spectres des composés de référence Cs_2CrO_4 (99,9%, Alfa Aesar) et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99,8%, Alfa Aesar) (Figure 75, spectres rouges). La conclusion de ces analyses est que après re-vaporisation sous air, le césium résiduel est présent sous forme de Cs_2CrO_4 et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

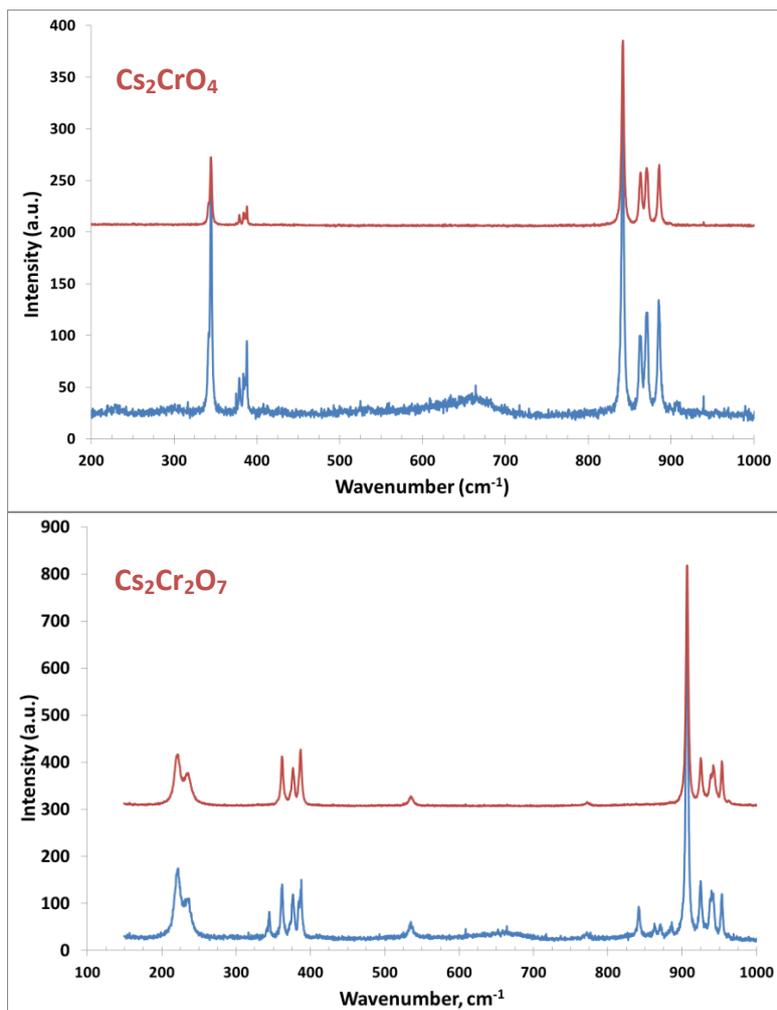


Figure 75. Spectres Raman de Cs_2CrO_4 et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: référence (rouge) et échantillon (bleu) après re-vaporisation d'un dépôt de CsI sous air synthétique

Les profils ToF-SIMS des fragments Mn^+ et Cr^+ reportés en Figure 76 confirment aussi le changement de la composition de surface après re-vaporisation, par rapport à l'état de surface initial (Figure 57 ; voir section 1.1). Le profil de Fe^+ évolue également après re-vaporisation sous air. Afin de mieux comprendre l'évolution du profil de Fe^+ , une analyse combinée ToF-SIMS – XPS a été entreprise. Tout d'abord, un profil général du coupon a été réalisé par ToF-SIMS (Figure 76). Ensuite, des cratères de différentes profondeurs ont été creusés par érosion sous un flux d'ion O_2^+ pour des durées croissantes de 80, 170, 280, 300 et 440s d'érosion, ce qui correspond à des profondeurs auxquelles le profil de Fe^+ subit des variations (Figure 76, barres noires droites). Chaque cratère a ensuite été analysé par XPS (surface analysée = disque de diamètre 110 μm) afin de déterminer plus précisément la forme chimique du fer. Cependant, l'analyse quantitative n'a malheureusement pas permis de dégager de tendance sur l'évolution de la concentration atomique du fer (Tableau 18). De plus, il apparaît très difficile d'établir sa spéciation, à cause de l'interférence du pic $\text{Fe } 2p$ avec le pic de $\text{Cs } 3d$.

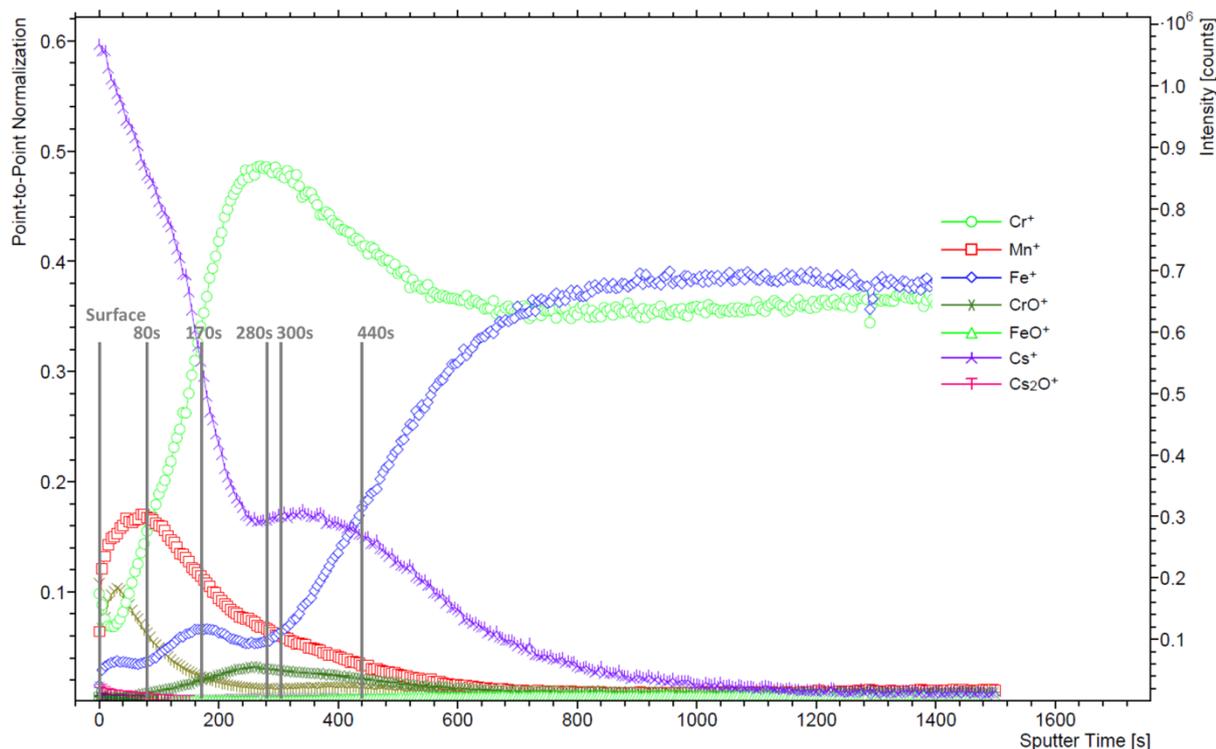


Figure 76. Profils ToF-SIMS de Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge), Fe^+ (bleu) et Cs^+ (violet) après re-vaporisation d'un dépôt de CsI sous air synthétique ; lignes verticales : profondeur des cratères successifs pour l'analyse de la spéciation du fer

Tableau 18. Concentrations atomiques de Fe, Cr, Mn et Cs à différentes profondeurs dans la couche d'oxyde (XPS)

		Fe (% at.)	Cr (% at.)	Mn (% at.)	Cs (% at.)
	Surface	2,6	10,4	6,2	6,6
Temps d'érosion (profondeur)	80s	5,4	12,1	7,0	4,1
	170s	3,5	14,6	8,2	4,4
	280s	5,2	14,8	6,0	3,2
	300s	5,6	13,7	6,2	3,8
	440s	4,4	12,6	5,7	4,3

Identification des espèces re-vaporisées - essais RIGolo

Pour étudier la spéciation des composés re-vaporisés, le banc expérimental RIGolo a été utilisé dans la configuration « mesure intégrale » (voir Chapitre III section 1.3.2). Trois essais de re-vaporisation sous air comprimé ont été effectués. Les résultats détaillés sont présentés en annexe 4.1.1. Les analyses UV-Vis et ICP-MS montrent que l'iode est relâché principalement sous forme I_2 gazeux (55-85% de l'iode total relâché), alors que le césium se retrouve principalement piégé dans la zone du tube alumine (tube et porte-échantillon ; Tableau 19). Le ratio $\text{Cs}/\text{I} \gg 1$ mesuré dans cette zone confirme la décomposition du CsI. Le

bilan de masse global en césium n'est par contre pas du tout équilibré, ni reproductible (par rapport à la quantité initiale de Cs, on obtient 52% pour le 1^{er} essai, 131% pour le second, et 154% pour le 3^{ème}), résultat probablement dû à l'utilisation du porte-échantillon (fabriqué en alumine et susceptible d'avoir retenu une fraction importante de Cs ; voir annexe 6.4.1). Le bilan de masse global en iode est plus équilibré et plus reproductible (85-114% par rapport à la quantité initiale d'iode déposée).

Tableau 19. Tableau synthétique du 2ème essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI sous air dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode (masse initiale=2,16 mg)		Césium (masse initiale=2,03 mg)	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	0,15	7,0	0,37	18,1
Porte-échantillon	0,02	0,8	2,13	104,9
Coupon 304L	0,02	0,7	0,09	4,4
Phase organique bulleur 1	1,75	80,8	Non concerné	Non concerné
Autres zones en aval du four	0,55	25,3	0,08	4,0
Total	2,48	114,7	2,67	131,4

Pour établir la cinétique de relâchement de l'iode, le banc RIGolo a été couplé avec l'IBB-CEAS (voir Chapitre III section 2.3.4 configuration « mesure en ligne »). Trois essais de re-vaporisation sous air ont été réalisés et la même cinétique a été observée (Figure 77) : un premier relâchement d'iode moléculaire (à partir de 450-500°C) relativement faible, suivi d'un relâchement très intense à partir de 550°C. La température de début de relâchement d'I₂ est en bonne cohérence avec la température de début de perte de masse, enregistrée par ATG (400-450°C ; Figure 77). A la fin de chaque essai, le signal d'iode devient systématiquement très bruité (Figure 78). Cette observation est attribuée à l'encrassement des miroirs par des aérosols formés lors de la re-vaporisation. Pour éviter cet encrassement, un autre essai de re-vaporisation sous air a été réalisé dans les mêmes conditions mais en plaçant un filtre PTFE entre la bride aval du dispositif RIGolo et la ligne de prélèvement de l'IBB-CEAS. Les deux pics de relâchement d'iode sont toujours observés, cependant le deuxième pic présente une intensité nettement plus faible (Figure 77) par rapport aux premiers essais réalisés avec un prélèvement direct.

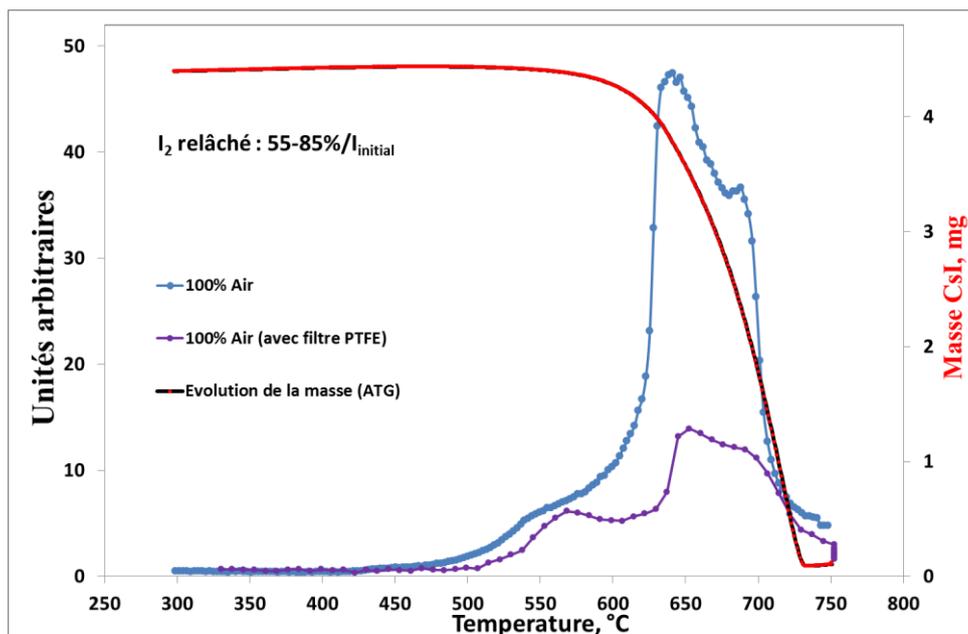


Figure 77. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ en fonction de la température dans les essais RIGolo « mesure en ligne » : dans un essai sans filtre PTFE (bleu) et avec filtre PTFE (violet) ; en rouge, évolution de masse enregistrée par ATG (re-vaporisation d'un dépôt de CsI sous air synthétique)

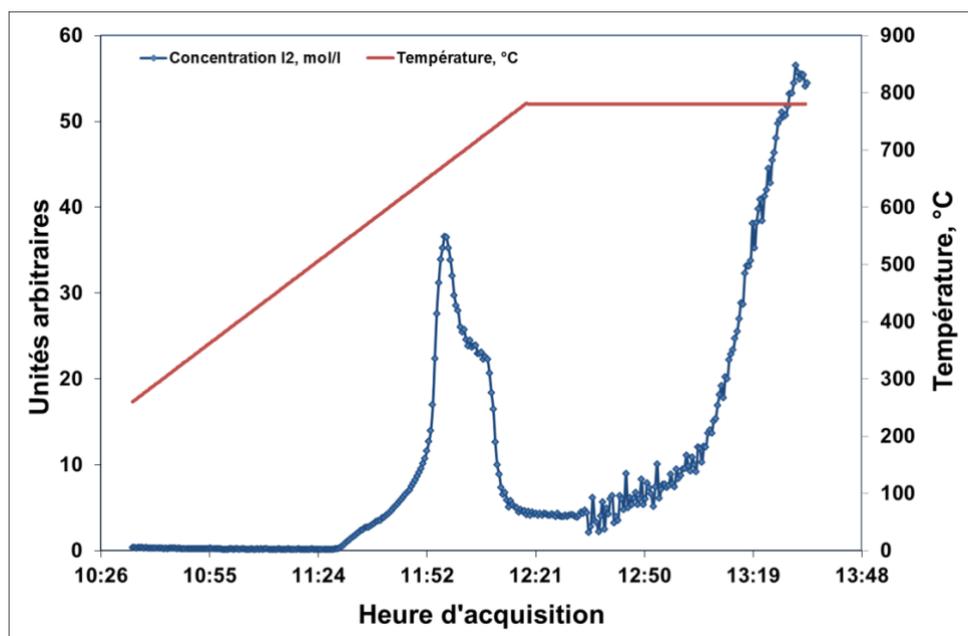


Figure 78. Premier essai RIGolo (re-vaporisation de dépôt de CsI sous air synthétique) en configuration « mesure en ligne » avec le signal bruité à la fin de l'essai

Le filtre a ensuite été analysé par MEB-EDX, XPS et ICP-MS. Les analyses MEB ont révélé la présence de particules sphériques de taille inférieure à 2 µm sur la surface du filtre, et des agrégats de particules de tailles supérieures à 2 µm (Figure 79). Les analyses XPS et EDX ont révélé la présence de césium et d'iode dans des proportions similaires (Cs : 66% at. XPS et 60% massique EDX ; I : 34% at. XPS et 40% EDX) L'analyse ICP-MS du filtre a également montré que les deux éléments sont présents en proportions égales.

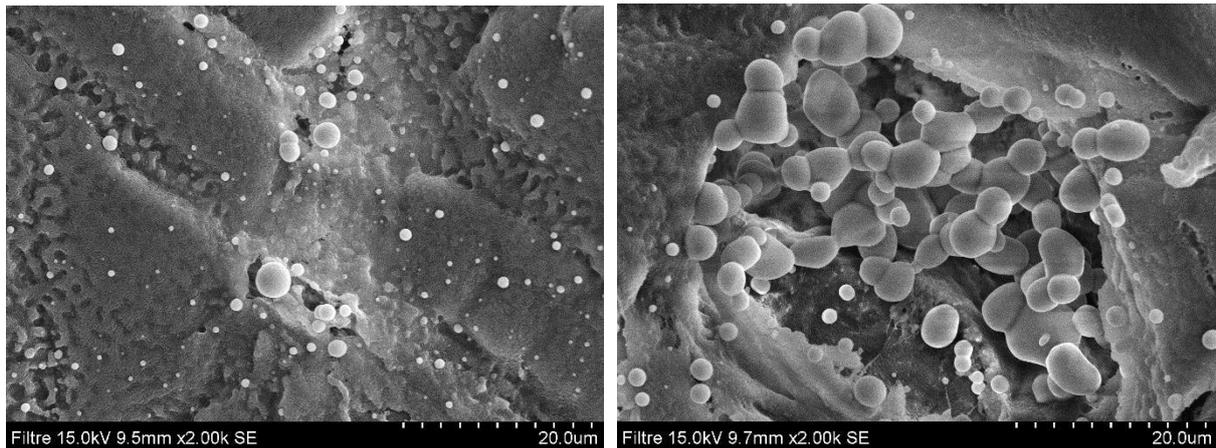


Figure 79. Re-vaporisation d'un dépôt de CsI sous air synthétique ; observations MEB des particules collectées sur le filtre PTFE placé entre le four RIGolo et la ligne de prélèvement de l'IBB-CEAS

Ces observations signifient que la diminution de l'intensité du second pic d'iode observé par IBB-CEAS (Figure 77) est due à la consommation d'iode menant à la formation de CsI. Il semble que le relâchement du Cs a lieu à une température plus élevée (>550-600°C) sous forme d'aérosols (Cs₂O ou CsOH probablement). Ces aérosols sont piégés par le filtre et forment du CsI (plus stable) suite à des réactions avec l'I₂(g), ce qui a été déjà observé par ailleurs ([77]).

1.3.3.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau

Cinq essais de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI ont été réalisés sous mélange argon/vapeur d'eau en thermobalance. Des coupons 304L pré-oxydés sous air ou vapeur d'eau, avec dépôt de CsI ont ainsi été chauffés jusqu'à 750°C dans des conditions variables de gradient thermique. Au vu de la conclusion de la section 1.3.1, seuls les résultats de re-vaporisation depuis des coupons pré-oxydés sous vapeur d'eau sont discutés dans cette section (Tableau 20).

Analyse thermogravimétrique - bilan de masse et composition de la surface

Le bilan de masse réalisé après l'analyse ICP-MS a permis de mettre en évidence les points suivants :

- L'absence d'iode sur la surface des coupons après re-vaporisation, ce qui signifie un relâchement intégral de cet élément lors du processus ;
- Une très faible quantité de Cs a été détectée en surface (moins de 1% par rapport à la masse initiale) (voir annexe 2), contrairement à la re-vaporisation sous air synthétique. Cela indique un relâchement intégral du césium.

Tableau 20. Quantité résiduelle de Cs après re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau et température de début de perte de masse selon différentes conditions de gradient thermique

Pré- oxydation	Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau		Quantité Cs résiduel/quantité initiale de Cs (ICP-MS)	Température de début de re- vaporisation, °C (ATG)
	Gradient thermique	Débit de gaz		
Vapeur d'eau	2°C/min	5 mNI/min	1,4%	473
	5°C/min	30 mNI/min	1,2%	471
	5°C/min	30 mNI/min	1,6%	452
	5°C/min	30 mNI/min	non analysé	448

L'analyse thermogravimétrique n'a montré qu'une seule perte de masse tout au long du cycle thermique. Cependant, le début de re-vaporisation a lieu à une température plus élevée sous vapeur d'eau que sous air respectivement 470-490°C et 400-420°C (Figure 80). Les résultats de l'ATG sont cohérents avec ceux obtenus par ICP-MS dans le sens où pour les deux analyses, la perte de masse correspond à la masse initiale du dépôt de CsI, suggérant ainsi un relâchement total de CsI.

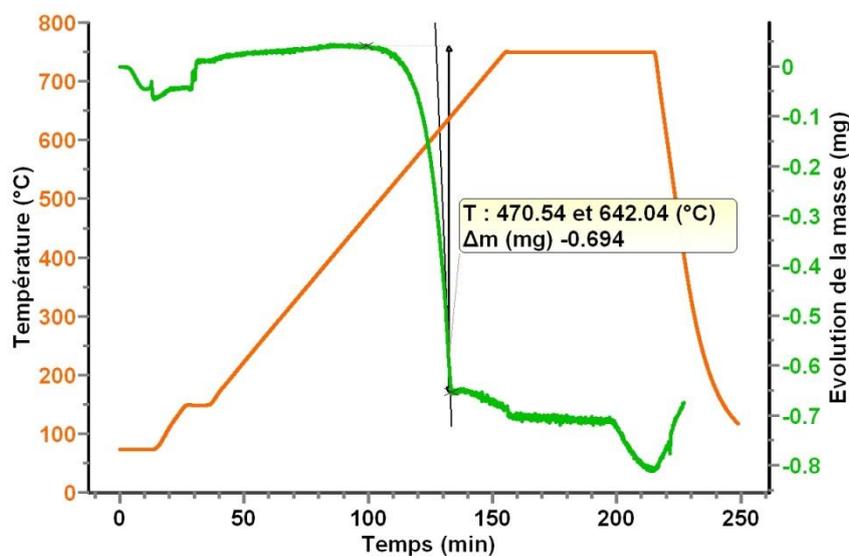


Figure 80. Diagramme ATG de perte de masse d'un dépôt de CsI sur coupon 304L re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau à 750°C

Comme pour les essais sous air, les analyses XPS ont montré l'absence d'iode après l'application du cycle thermique. Par contre, si le césium est toujours détecté, sa teneur est bien plus faible : 2-3% sous vapeur d'eau contre 10-15% at. sous air (Figure 81 ; Chapitre IV section 1.3.3.1). Pour rappel, la surface reste composée majoritairement d'oxyde de Mn

sous vapeur d'eau, ne permettant pas d'observer la formation de Cr(VI) en interaction avec le Cs (Figure 82).

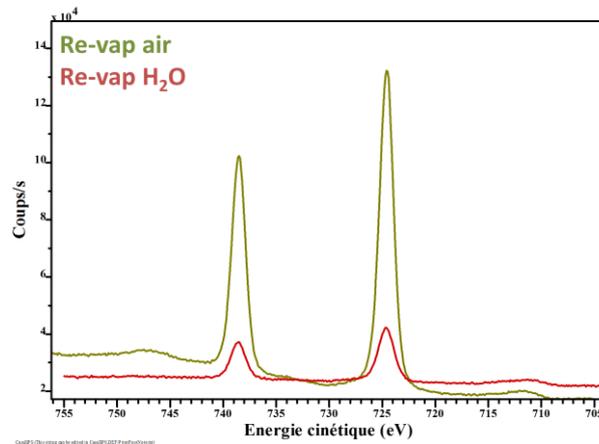


Figure 81. Spectres de Cs 3d des coupons re-vaporisés sous air (vert) et sous argon/vapeur d'eau (rouge)

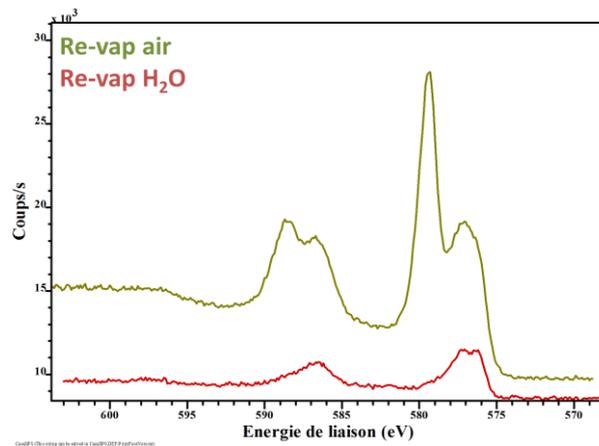


Figure 82. Spectres de Cr 2p des coupons re-vaporisés sous air (vert) et sous argon/vapeur d'eau (rouge)

Le profil ToF-SIMS (Figure 83) montre d'abord un signal de Cs^+ relativement intense en proche surface (sur une épaisseur de quelques nm), puis qui diminue très rapidement avec la profondeur. Les profils de Cr^+ , Mn^+ et Fe^+ ne présentent pas de changements significatifs par rapport à l'état de surface initial (voir Chapitre IV section 1.1). Par ailleurs, en analysant les spectres de masse, il a été constaté l'absence des fragments $\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$ et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$, corrélée à l'absence de composante Cr(VI) des analyses XPS.

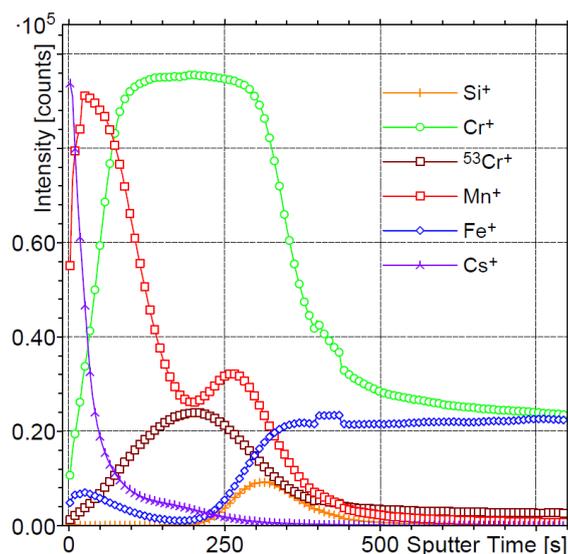


Figure 83. Profil ToF-SIMS après re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau : Cs⁺ (violet), Cr⁺ (vert), Mn⁺ (rouge) et Fe⁺ (bleu)

Identification des espèces re-vaporisées - essais RIGolo

Afin de connaître la forme chimique des espèces relâchées, des essais de re-vaporisation dans des conditions similaires ont été réalisés avec le banc RIGolo. Un essai a été mené en configuration « mesure intégrale » et l'absence d'iode moléculaire dans la phase organique a été constatée. Le lavage des différentes parties du dispositif après l'essai (se référer à l'annexe 4.1.2) et l'analyse ICP-MS des solutions ont permis de constater un rapport Cs/I très proche de 1, notamment dans le tube alumine et dans la phase aqueuse, ce qui suggère une re-vaporisation sous forme de CsI (Tableau 21). Cependant, dans certaines zones en aval du four, notamment dans la phase aqueuse du premier bulleur biphasique et dans le bulleur de garde (contenant une solution de NaOH 0,1M), les analyses ICP-MS ont révélé une quantité plus importante d'iode que de césium, qui représente environ 10% de la quantité d'iode initial. Cette observation suggère une faible dissociation de la molécule de CsI et le relâchement des espèces iodées gazeuses autre que le I₂ (HI,...).

Tableau 21. Tableau synthétique de l'essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI sous argon/vapeur d'eau dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode (masse initiale=2,16 mg)		Césium (masse initiale=2,03 mg)	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	1,07	49,4	1,14	56,0
Porte-échantillon	Non concerné	Non concerné	Non concerné	Non concerné
Coupon 304L	0,003	0,1	0,07	3,2
Phase aqueuse bulleur 1	0,25	11,3	0,19	9,2
Autres zones en aval du four	0,73	33,9	0,51	25,1
Total	2,05	94,7	1,90	93,5

Un deuxième essai de re-vaporisation a été réalisé dans le banc RIGolo en configuration « mesure en ligne ». Aucun signal d'I₂ n'a été détecté dans la plage de température 500-600°C. Un seul signal de faible intensité a été observé à partir de 620°C (Figure 84). Ce signal est attribué à l'encrassement des miroirs par les aérosols de CsI, car la structure fine du spectre, caractéristique de l'I₂, n'a pas été mise en évidence (Figure 85).

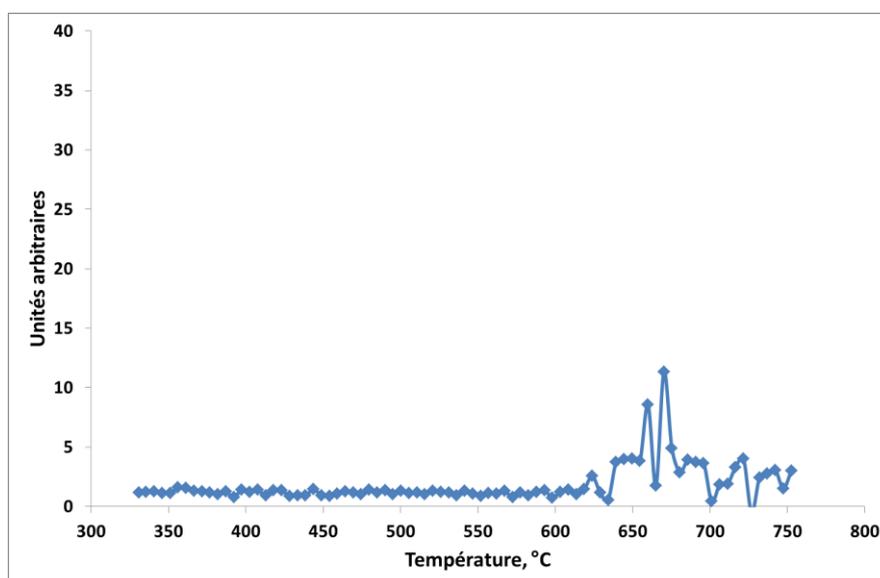


Figure 84. Signal d'I₂ en fonction de la température pendant re-vaporisation de dépôt d'aérosols de CsI sous argon/vapeur d'eau, obtenu par IBB-CEAS

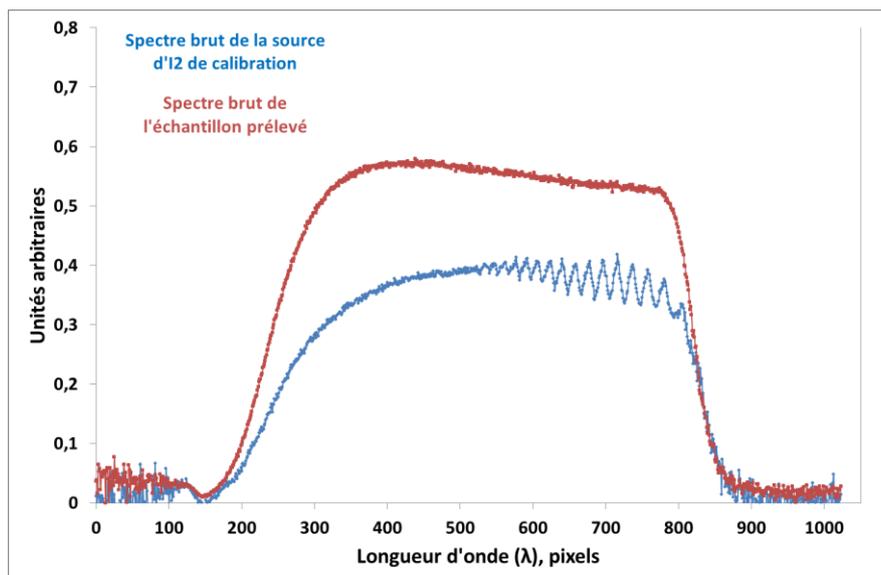


Figure 85. Spectres bruts pendant re-vaporisation de dépôt d'aérosols de CsI sous argon/vapeur d'eau, obtenus par IBB-CEAS à 650°C

1.3.3.3. Re-vaporisation sous atmosphère mixte (air/vapeur d'eau)

Afin de rendre les conditions expérimentales plus représentatives du cas d'un réacteur en situation accidentelle grave, il a été envisagé de re-vaporiser les dépôts d'aérosols de CsI dans une atmosphère mixte air/vapeur d'eau. Pour cela, une série de 5 essais a été réalisée, avec une atmosphère différente pour chaque essai en modifiant la proportion relative des deux constituants: % vol. 0/100 (Chapitre IV section 1.3.3.1), 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0 (Chapitre IV section 1.3.3.2).

Bilan de masse et composition de la surface

L'analyse XPS des coupons re-vaporisés sous une atmosphère mixte a permis de faire les observations suivantes :

- La quantité résiduelle de Cs détectée en surface n'évolue pas de manière significative avec la composition de l'atmosphère ; elle reste de l'ordre de 4,6–4,8% at. L'analyse ICP-MS a également révélé la présence de 9,4-12,6% de Cs résiduel, par rapport à la quantité initiale de Cs (Tableau 22) ;
- La quantité de Mn en surface ne varie pas beaucoup en fonction des différentes atmosphères ; elle reste dans la fenêtre 15,6 – 16,9% at., valeur qui est proche de la teneur en Mn après pré-oxydation sous vapeur d'eau. Le rapport Mn/Cr varie également très peu (entre 4,2 et 5,3), ce qui semble illustrer, par comparaison avec un coupon après pré-oxydation, une faible évolution de la composition de la surface ;
- Si la quantité totale de Cr en surface évolue peu (entre 3,1 et 4,0% at.), au contraire, sa forme chimique varie de façon significative en fonction de la nature de l'atmosphère (Figure 86) :

- Sous air/vapeur d'eau (% vol. 25/75), Cr n'est présent sous la forme Cr(III) ;
- Sous air/vapeur d'eau (% vol. 50/50), l'apparition du pic de Cr(VI) (10% du Cr total) est observée ;
- Sous air/vapeur d'eau (% vol. 75/25), le pic de Cr(VI) est plus intense, mais la quantité de Cr(VI) reste plus faible que celle d'un échantillon re-vaporisé sous air pur (15% contre 40-50% du Cr total).

Tableau 22. Quantité de Cs résiduel après re-vaporisation sous atmosphère mixte

Nom d'échantillon	Air/vapeur d'eau % volumique	% du Cs résiduel/quantité initiale Cs (ICP-MS)	Conc. at. Cs (%) (XPS)	Température de début de re-vaporisation, °C
A181	25/75	12,6	4,6	471
A183	50/50	12,6	4,8	461
A182	75/25	9,4	4,7	471

La présence d'air dans le mélange gazeux ne permet pas le relâchement intégral de césium.

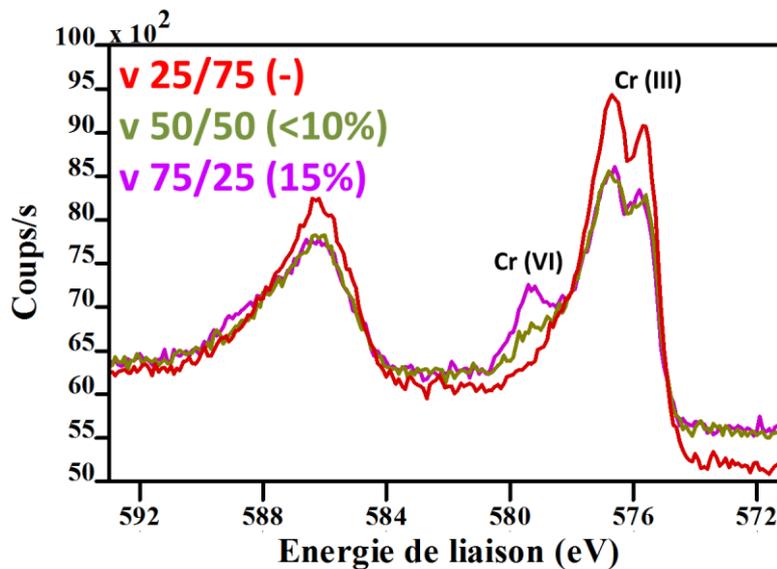


Figure 86. Spectres XPS de Cr 2p des coupons re-vaporisés sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau : % vol 25/75 (rouge), % vol. 50/50 (vert) et % vol. 75/25 (violet)

En parallèle aux mesures par XPS, les analyses ToF-SIMS de cette série de coupons ont également permis de mettre en évidence les points suivants :

- Le profil de Mn^+ ne varie pas beaucoup en fonction de l'atmosphère de re-vaporisation (Figure 87) ;
- De la même façon, le profil de Cs^+ ne varie pas beaucoup en fonction de la composition de l'atmosphère mixte (Figure 88). Le signal de Cs diminue d'abord

rapidement, avant de ré-augmenter, ce qui pourrait suggérer une migration du Cs à l'intérieur de l'oxyde. Ce dernier phénomène n'a pas été observé sur les coupons analysés précédemment. Ainsi, une faible quantité de vapeur d'eau semble suffisante pour diminuer de manière significative le signal de Cs, ce qui confirme d'ailleurs les résultats observés en XPS ;

- Le profil de Fe^+ est influencé par l'atmosphère de re-vaporisation. Ainsi, sous vapeur d'eau, le signal de Fe^+ est relativement faible en surface, phénomène qui a été déjà observé et qui correspond à la composition chimique attendue de la couche d'oxyde. Au contraire, l'ajout d'air dans l'atmosphère modifie le profil du fer, le signal de Fe^+ augmentant alors dans la couche d'oxyde (Figure 89) ;
- Le profil de Cr^+ n'est pas influencé par l'atmosphère de re-vaporisation (Figure 90). De plus, l'analyse ToF-SIMS a mis en évidence l'existence des fragments $\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$ et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$, mais leur faible intensité suggère une moindre quantité d'oxydes Cs-Cr sous atmosphère mixte par rapport aux résultats obtenus sous air synthétique.

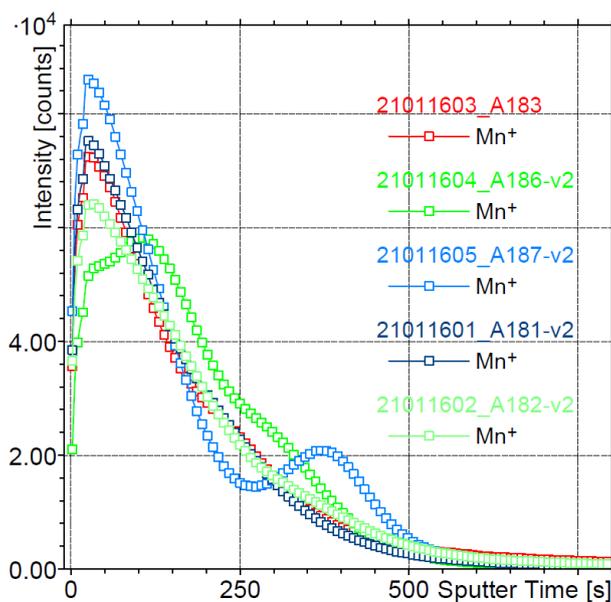


Figure 87. Profil ToF-SIMS de Mn^+ d'un dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L pré-oxydé sous vapeur d'eau et re-vaporisé sous différentes atmosphères mixtes air/vapeur d'eau (voir Tableau 22 pour les noms des coupons)

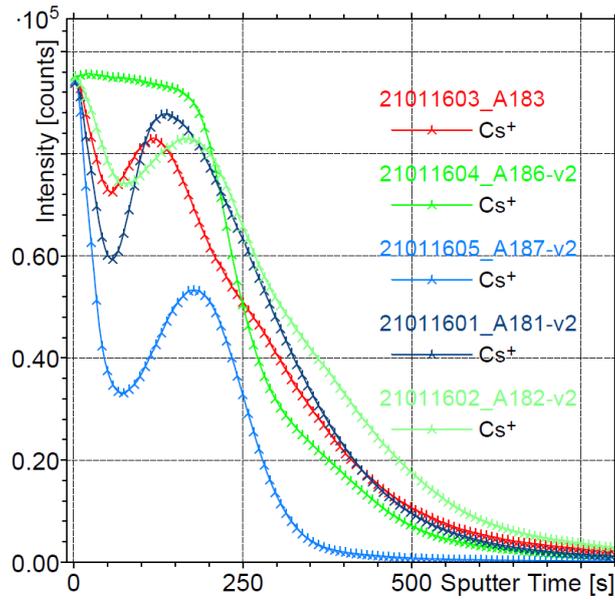


Figure 88. Profil ToF-SIMS de Cs^+ d'un dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L pré-oxydé sous vapeur d'eau et re-vaporisé sous différentes atmosphères mixtes air/vapeur d'eau (voir Tableau 22 pour les noms des coupons)

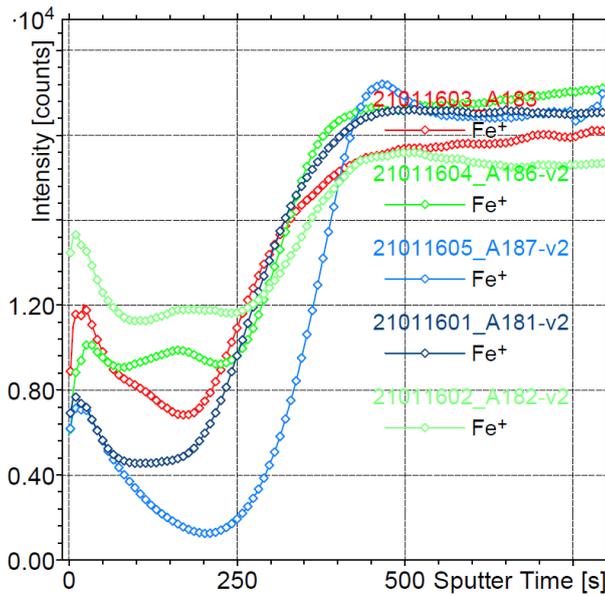


Figure 89. Profil ToF-SIMS de Fe^+ d'un dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L pré-oxydé sous vapeur d'eau et re-vaporisé sous différentes atmosphères mixtes air/vapeur d'eau (voir Tableau 22 pour les noms des coupons)

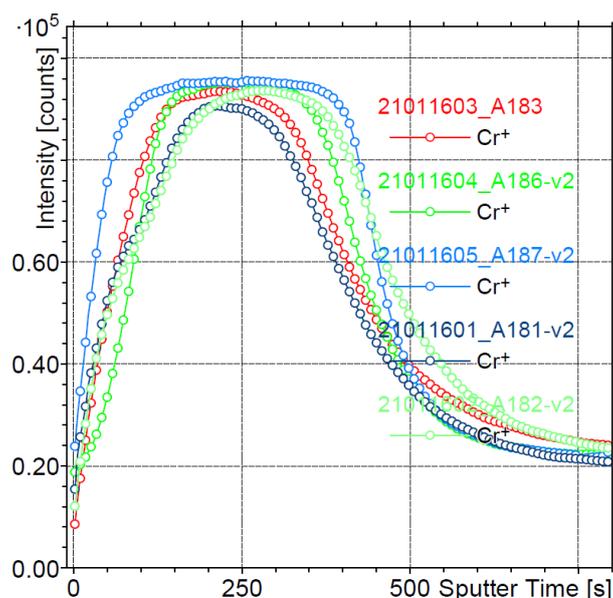


Figure 90. Profil ToF-SIMS de Cr^+ d'un dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L pré-oxydé sous vapeur d'eau et re-vaporisé sous différentes atmosphères mixtes air/vapeur d'eau (voir Tableau 22 pour les noms des coupons)

Identification des espèces re-vaporisées - essais RIGolo

Dans le but d'étudier la spéciation de l'iode re-vaporisé, ainsi que la cinétique de son relâchement, trois essais de re-vaporisation ont été réalisés dans le banc RIGolo couplé à l'IBB-CEAS. L'atmosphère utilisée était un mélange air/vapeur d'eau de composition variable (% vol. 50/50, % vol. 20/80 et % vol. 3/97, débit total 200 mNI/min) avec l'objectif de favoriser une composition présentant une faible teneur en air afin d'être le plus représentatif possible d'une situation d'accident grave.

Le bilan élémentaire en césium est bouclé à 70-85% par rapport à la quantité initiale de Cs ; celui de l'iode est quant à lui bouclé à 80-90% (Tableau 23). Les bilans de masse détaillés de chaque essai sont répertoriés en annexe 4.1.3. Les essais en configuration « mesure intégrale » menés sur le banc RIGolo montrent un relâchement d' I_2 moins important comparé à la re-vaporisation sous air synthétique. Cependant, quelle que soit la composition du gaz, la fraction d' I_2 détectée en aval du four représente 20 à 30% de la quantité initiale d'iode déposée sur le coupon sous forme CsI . Ainsi, bien que sa présence soit nécessaire, la quantité d'air ne semble pas être le facteur prépondérant pour la formation d' I_2 .

Tableau 23. Tableau synthétique de l'essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI sous air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode (masse initiale=1,43 mg)		Césium (masse initiale=1,44 mg)	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	0,363	25,4	0,577	40,1
Porte-échantillon	Non concerné	Non concerné	Non concerné	Non concerné
Coupon 304L	<LD	<LD	0,111	7,7
Phase organique bulleur 1	0,420	29,4	-	-
Phase aqueuse bulleur 1	0,363	25,4	0,405	28,1
Autres zones en aval du four	0,132	9,2	0,146	10,1
Total	1,278	89,4	1,239	86,0

Les résultats des essais en configuration « mesure en ligne » montrent une cinétique de relâchement d'I₂ identique à celle observée pendant la re-vaporisation sous air synthétique, mais les signaux sont moins intenses (Figures 91 et 92).

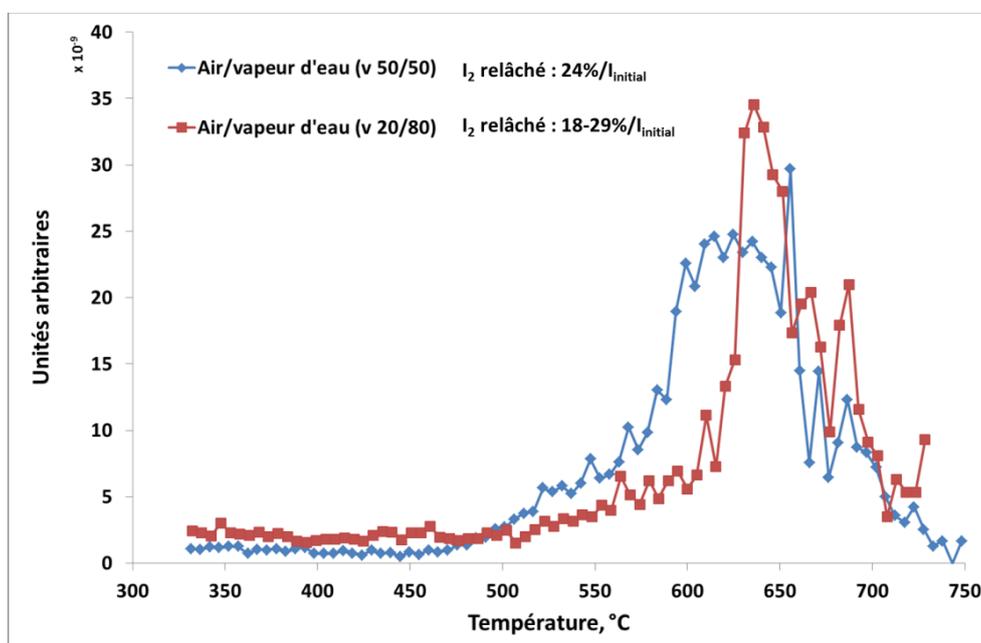


Figure 91. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ obtenue par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation d'un dépôt d'aérosols de CsI sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau : % vol 50/50 (bleu) et % vol 20/80 (rouge)

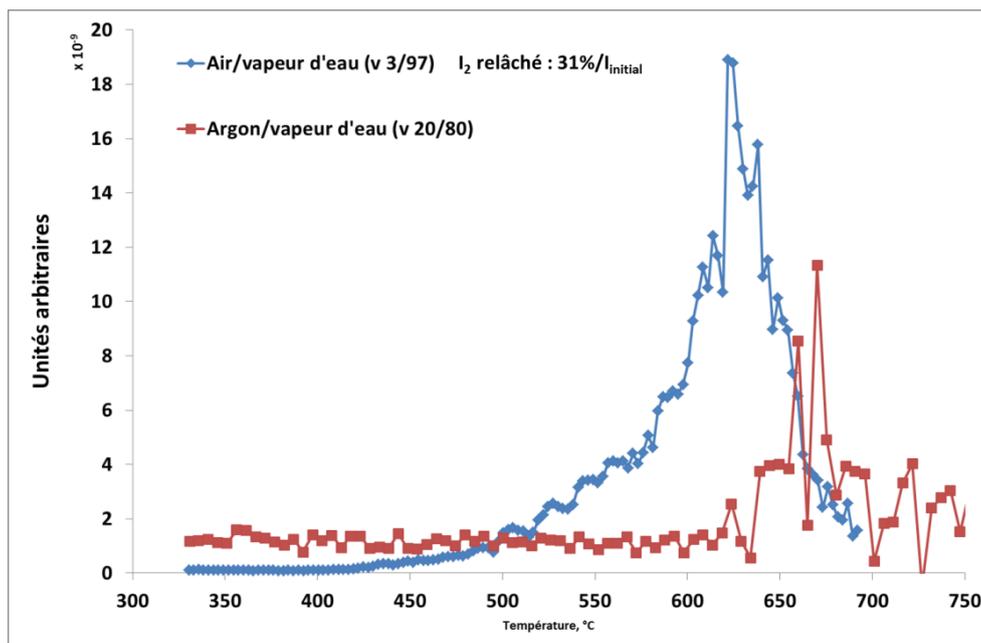


Figure 92. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ obtenue par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation d'un dépôt d'aérosols de CsI sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau % vol 3/97 (bleu) et sous argon/vapeur d'eau % vol 20/80 (rouge)

Les résultats des essais RIGolo en configuration « mesure en ligne » suggèrent un relâchement d'iode moléculaire en deux étapes, comme ce qui a été observé pour les essais sous air synthétique. Dans l'objectif de mieux comprendre le phénomène, un dernier essai dans cette même configuration expérimentale a été réalisé avec un cycle thermique tronqué en fixant une température maximale de 550°C qui correspond à la température du premier pic de relâchement d'I₂. Ainsi, un dépôt d'aérosols de CsI sur un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau a été soumis au cycle thermique suivant :

- 1) Montée en température @5°C/min jusqu'à ≈420°C sous argon (① sur Figure 93) ;
- 2) Palier de 10 min à 420°C et changement du gaz porteur en le remplaçant par un mélange air/vapeur d'eau (% vol. 50/50) (② sur Figure 93) ;
- 3) Montée en température @5°C/min jusqu'à ≈550°C (③ sur Figure 93) ;
- 4) Maintien dans ces conditions de température et de gaz porteur pendant ≈240 min (④ sur Figure 93) ;
- 5) Refroidissement par convection naturelle ; à noter que le débit total du gaz a été fixé à 200 mNI/min pendant toute la durée de l'essai.

L'objectif étant d'étudier seulement le phénomène de relâchement d'I₂ à la température du premier pic, le coupon a été chauffé initialement sous une atmosphère inerte (argon). Cette première phase du cycle permet ainsi de s'affranchir de l'influence de l'atmosphère à basse température.

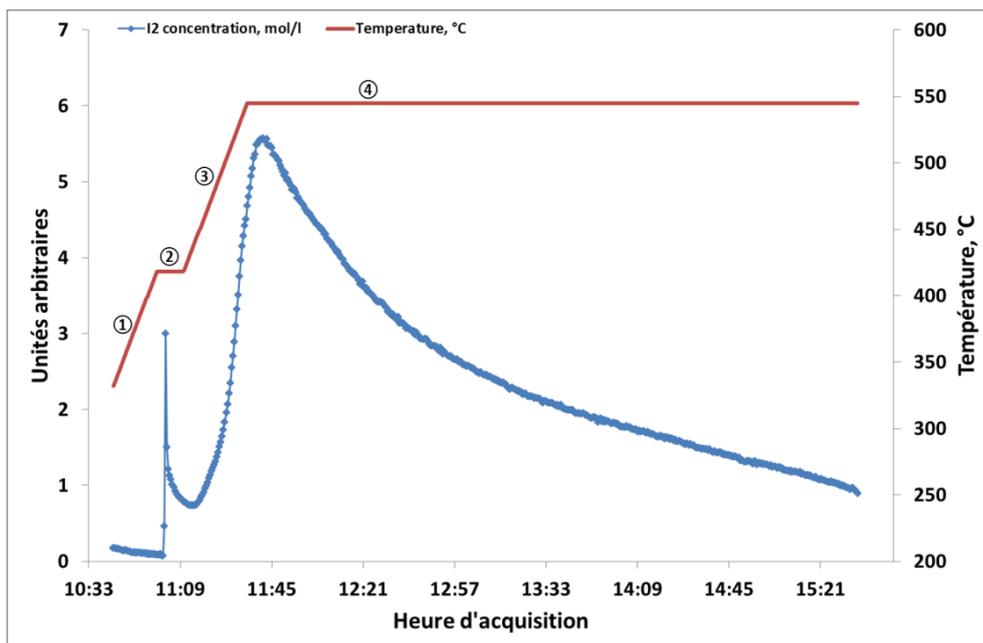


Figure 93. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ pendant la re-vaporisation d'un dépôt de CsI sous air/vapeur d'eau avec un cycle thermique avec arrêt à 550°C

La courbe présentant la cinétique de relâchement de I₂ obtenue suite à l'analyse IBB-CEAS (Figure 93) ne révèle plus qu'un seul pic de relâchement d'iode moléculaire qui débute peu après le changement du gaz porteur (augmentation du signal durant l'étape ③ du cycle thermique). Le signal atteint son maximum peu après que la température maximale du régime thermique soit atteinte, avant de finalement décroître. Cette décroissance peut s'expliquer par exemple, par l'épuisement de la source d'iode lors du premier relâchement. Ainsi, un seul pic d'iode moléculaire est observé, ce qui suggère un relâchement d'iode selon un seul mécanisme. L'analyse ToF-SIMS (Figure 94 et 95) de cet échantillon a révélé un intense signal de Cs⁺ en surface (saturation), ce qui suggère la présence d'une couche épaisse contenant cet élément. L'analyse en polarité négative (utile car les fragments contenant de l'iode s'ionise en polarité négative) a également mis en évidence la présence d'iode sous la forme de fragments I⁻. Autrement dit, il semble que le césium se soit re-vaporisé peu ou pas du tout de la surface du coupon pendant cette première phase de relâchement d'iode, et qu'il soit resté en partie sous forme CsI. Des essais complémentaires RIGolo en configuration « mesure intégrale » dans les mêmes conditions expérimentales pourront donner des informations sur la quantité d'iode relâché sous forme moléculaire.

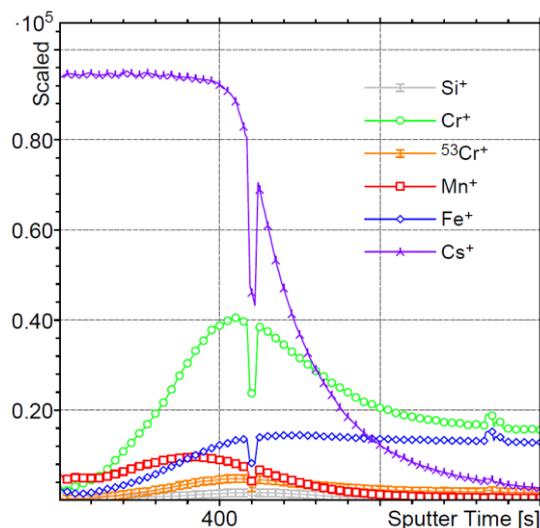


Figure 94. Profils ToF-SIMS de Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge), Fe^+ (bleu) et Cs^+ (violet) d'un dépôt de CsI sur coupon 304L après re-vaporisation sous air/vapeur d'eau avec un cycle thermique avec arrêt à 550°C

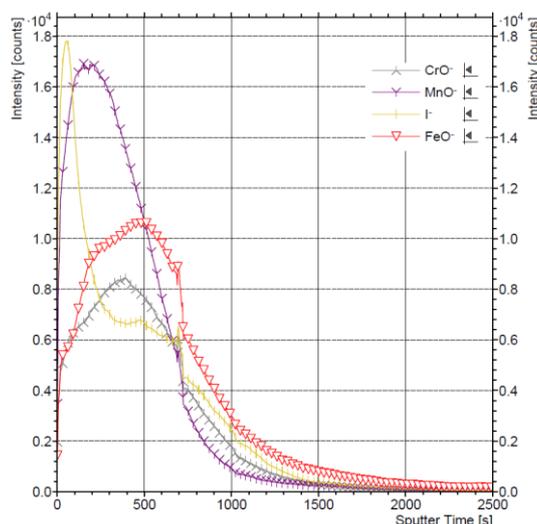


Figure 95. Profil ToF-SIMS de CrO^- (gris), MnO^- (violet), I^- (jaune), FeO^- (rouge) d'un dépôt de CsI sur coupon 304L après re-vaporisation sous air/vapeur d'eau avec un cycle thermique avec arrêt à 550°C

1.3.3.4. Conclusions sur l'influence de l'atmosphère de re-vaporisation

Au vu de toutes les analyses réalisées, il a été constaté que l'atmosphère de re-vaporisation constitue un facteur important influençant de manière significative le processus de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI depuis des surfaces d'acier 304L pré-oxydés. Non seulement la fraction relâchée, mais aussi la spéciation des composés re-vaporisés tout comme la composition de la surface après re-vaporisation, dépendent de la nature et de la composition cette atmosphère.

Ainsi, il a été mis en évidence la rétention en surface d'une fraction non négligeable de césium (entre 20 et 30%) dans le cas d'une re-vaporisation sous air pur. A l'opposé, sous vapeur d'eau, la totalité du césium est re-vaporisé. Sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau,

une faible fraction de césium reste en surface ($\approx 10\%$) et cette quantité ne semble pas être influencée par la composition de l'atmosphère mixte, même pour des taux très faibles en oxygène (et donc en air). D'autre part, l'iode est relâché intégralement quelles que soient les conditions d'atmosphère.

La forme chimique des composés re-vaporisés est aussi dépendante de la composition de l'atmosphère. Ainsi, sous air, l'iode est relâché principalement sous forme d'iode moléculaire I_2 , alors que sous vapeur d'eau les résultats des essais RIGolo indiquent un relâchement sous forme CsI. L'analyse des résultats de re-vaporisation sous atmosphère mixte dans le banc RIGolo montre, dans les deux configurations, un relâchement d'iode sous forme I_2 d'environ 20 à 30%, fraction qui ne dépend pas du ratio air/vapeur d'eau. Quant à la cinétique de relâchement de l'iode moléculaire, il semble y avoir deux mécanismes distincts, en fonction de la température :

- 1) Entre 400 et 550°C le relâchement est lent. Cela pourrait s'expliquer par une réaction hétérogène (solide-gaz) entre le CsI et l'air, car aucun relâchement significatif de Cs n'est mis en évidence ;
- 2) Au-delà de 550°C le relâchement est par contre très rapide. En effet, à plus haute température le CsI commence à se vaporiser et, de ce fait, le contact avec l'air est favorisé, ce qui accélérerait l'interaction entre les molécules de CsI et l'air.

1.3.4. Influence de la température finale du cycle thermique

Des essais de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI sur des coupons 304L pré-oxydés sous vapeur d'eau ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la température finale de re-vaporisation sur le relâchement du Cs. Sachant que sous air à 750°C, une partie de Cs est retenue sur la surface (entre 20 et 30%), il a été décidé de vérifier si ce phénomène se reproduit pour des températures de fin de cycle plus élevées (850°C et 970°C). Ainsi, les échantillons ont été soumis à un cycle thermique dans la thermobalance, sous air synthétique (aucun essai n'a été réalisé sous argon/vapeur d'eau, car tout le CsI est déjà re-vaporisé sous ces conditions à 750°C), avec une rampe de 5°C/min, jusqu'à atteindre ces deux températures finales ; deux essais ont été réalisés pour chacune de ces températures.

Analyse thermogravimétrique - bilan de masse et composition de la surface

Les résultats de l'analyse ICP-MS et de l'analyse thermogravimétrique sont présentés dans le Tableau 24. Ainsi, après re-vaporisation, seulement 1% du Cs (par rapport à la quantité initiale de CsI déposée) est détecté par ICP-MS respectivement à 850°C et 970°C. L'analyse thermogravimétrique a également montré deux processus de perte de masse dans les essais à chacune de ces deux températures (Figures 96 et 97). La deuxième perte de masse est initiée vers 810°C et la somme des deux pertes de masse est proche de la masse

de CsI initialement déposée. Tous ces résultats suggèrent fortement que le Cs se re-vaporise intégralement au-delà de 800°C.

Tableau 24. Quantité de Cs résiduel et température de début de re-vaporisation dans les essais de re-vaporisation à 850 et 970°C

Température finale, °C	Température de la 1 ^{ère} Δm , °C	Température de la 2 ^{ème} Δm , °C	% Cs résiduel/quantité de Cs initiale (ICP-MS)
750	413	-	20-22
850	444	809	1,3
970	453	810	1,3

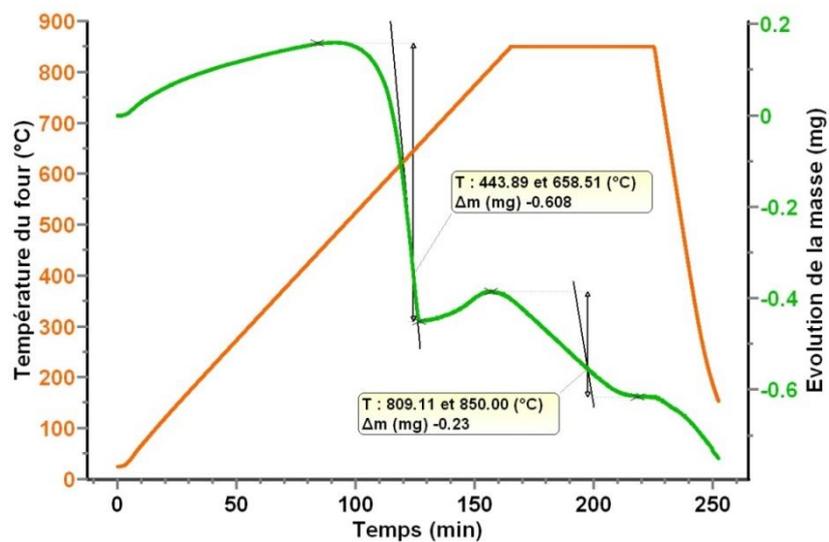


Figure 96. Diagramme ATG d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air synthétique jusqu'à 850°C

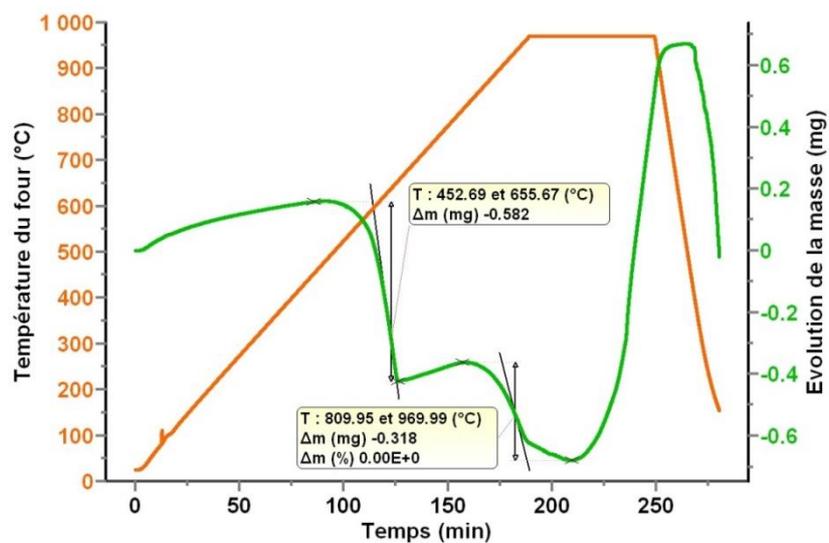


Figure 97. Diagramme ATG d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air synthétique jusqu'à 970°C

En complément, l'analyse de ces échantillons par XPS a également permis de constater que :

- L'augmentation de la température finale du cycle thermique induit une diminution de la quantité de Cs présent en surface par rapport à un échantillon re-vaporisé à une température maximale de 750°C : respectivement 4,2% et 2,6% aux températures de 850°C et 970°C, contre 10% lorsque la température du cycle est limité à 750°C (Figure 98) ;
- A ces températures de 850°C et 970°C, le pic de Cr(VI) n'est plus détecté (Figure 99) ;
- L'intensité du pic de Mn évolue avec la température (Figure 100), ce qui pourrait signifier une oxydation plus avancée du manganèse ou l'apparition d'autres composés de types spinelles et/ou oxydes mixtes avec le Cr. Cette évolution avec la température a déjà été observée par ailleurs ([37]) ;
- D'autre part, la quantité de Fe présent en surface augmente avec la température : 4,7% à 850°C et 7,7% à 970°C (à 750°C le signal était trop faible et difficilement quantifiable). Ce phénomène a également déjà été observé mais dans une moindre mesure ([37]).

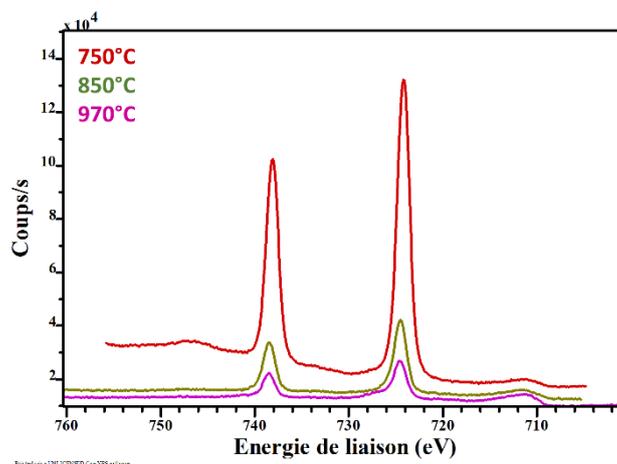


Figure 98. Spectres XPS de Cs 3d d'un dépôt de CsI sur coupon 304L re-vaporisé sous air synthétique à 750°C (rouge), 850°C (vert) et 970°C (violet)

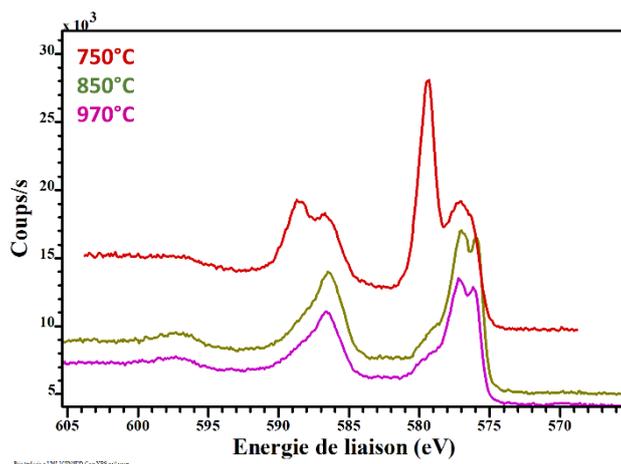


Figure 99. Spectres XPS de Cr 2p d'un dépôt de CsI sur coupon 304L re-vaporisé sous air synthétique à 750°C (rouge), 850°C (vert) et 970°C (violet)

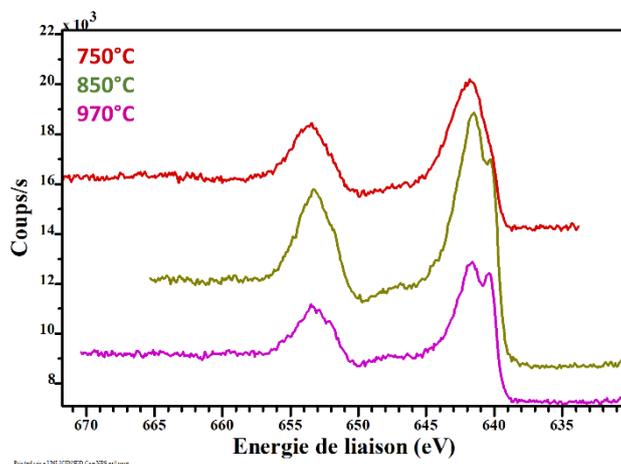


Figure 100. Spectres XPS de Mn 2p d'un dépôt CsI sur coupon 304L re-vaporisé sous air synthétique à 750°C (rouge), 850°C (vert) et 970°C (violet)

Afin de compléter l'étude de l'influence d'une température de fin de cycle plus élevée sur le processus de re-vaporisation de CsI, les échantillons ont également été analysés par ToF-SIMS (Figures 101 et 102) ; Les résultats peuvent être synthétisés comme suit :

- L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la température de fin du cycle, phénomène qui a été déjà observé précédemment ([37]) ;
- Le signal du Cs⁺ diminue rapidement à la surface du coupon, se stabilise dans la couche d'oxyde, puis diminue à nouveau dans la matrice métallique de l'acier. Cette observation suggère fortement une migration du Cs à l'intérieur de l'oxyde en fonction de la température. Cependant, l'analyse par ICP-MS n'a révélé qu'une très faible quantité de Cs après re-vaporisation.

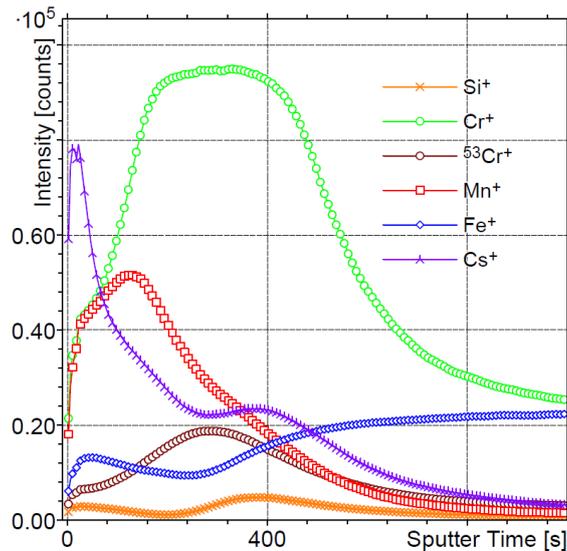


Figure 101. Profil ToF-SIMS du Cs^+ (violet), Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu) d'un dépôt de CsI après re-vaporisation à 850°C

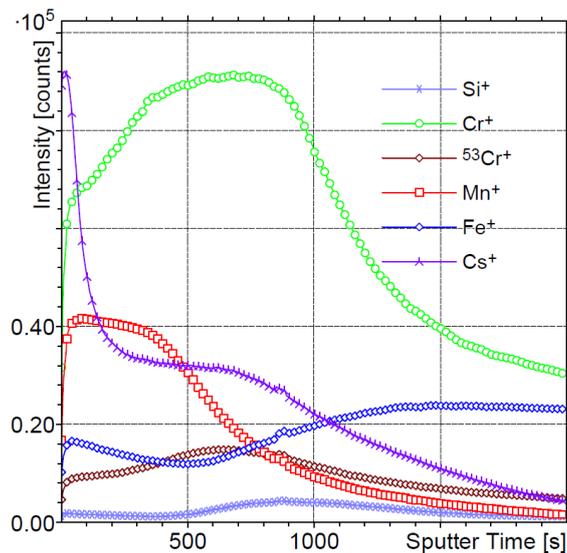


Figure 102. Profils ToF-SIMS du Cs^+ (violet), Cr^+ (vert), Mn^+ (rouge) et Fe^+ (bleu) d'un dépôt de CsI après re-vaporisation à 970°C

En conclusion, il semblerait qu'à partir de 810°C il y a un relâchement intégral de césium à cause de la vaporisation de dichromate de césium et de chromate de césium.

1.3.5. Influence de la nature du substrat

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la re-vaporisation de CsI et conduisant à la formation d' I_2 en phase gazeuse, il a été décidé d'étudier la re-vaporisation à partir d'une surface inerte vis-à-vis de CsI (Al_2O_3 ultrapolie, Au ; Figure 103). En effet, sur ce type de substrat, les voies réactionnelles impliquant la formation des composés suite à l'interaction avec la surface (comme par exemple Cs_2CrO_4) ne sont plus privilégiées. De ce fait, étudier la re-vaporisation de CsI à partir d'une telle surface permettra

de déterminer si la formation de I_2 provient d'un mécanisme impliquant une réactivité en phase hétérogène (solide-gaz) ou bien plutôt une réactivité en phase homogène (gaz-gaz). Ainsi, des dépôts de CsI sur ces deux surfaces ont été re-vaporisés sous air synthétique jusqu'à 750°C avec un gradient thermique de 5°C/min.

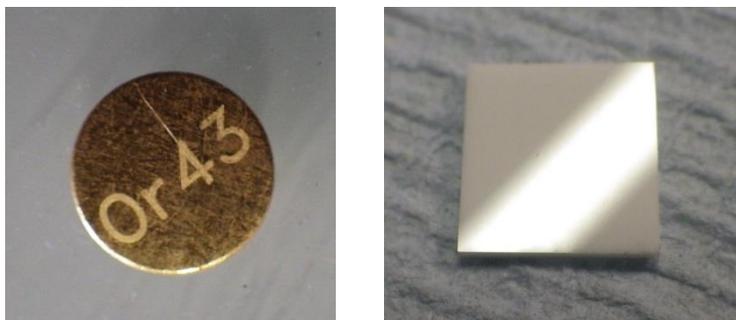


Figure 103. Coupons d'or et d'alumine utilisés pour l'étude de l'influence du substrat

Afin de connaître la forme chimique des composés relâchés, des dépôts de CsI ont été re-vaporisés à partir de deux coupons d'or dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale », et en configuration « mesure en ligne » toujours sous air synthétique. L'analyse de la phase organique issue des bulleurs de l'essai intégral a révélé une quantité d' I_2 re-vaporisé de l'ordre de 18% par rapport à la quantité initiale d'iode. L'étude cinétique avec l'IBB-CEAS a permis de constater que l'iode se re-vaporise sous forme de I_2 à partir de 470-480°C. La cinétique de relâchement est très semblable à celle d'un essai réalisé sous air synthétique à partir d'un coupon 304L : un premier relâchement faible d'iode moléculaire se produit à partir de 470-480°C, puis un relâchement plus important est observé à partir de 560°C (Figure 104).

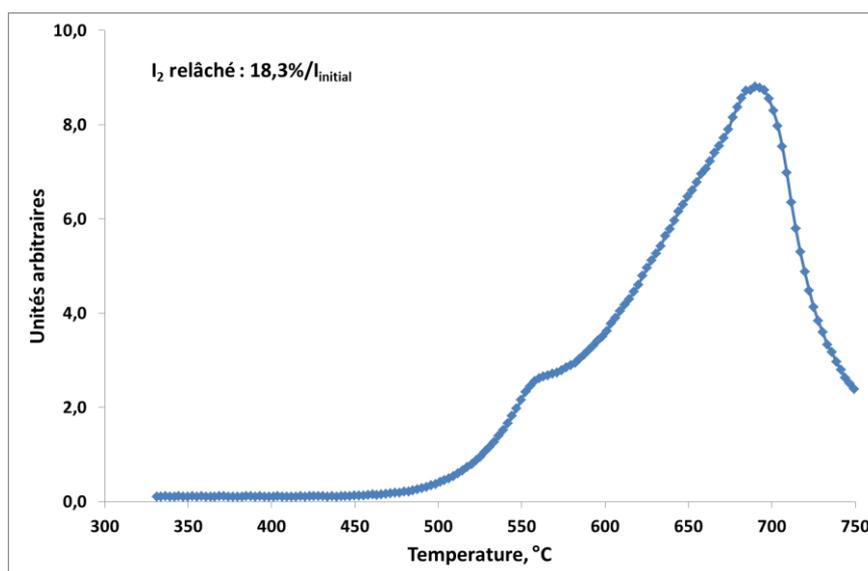


Figure 104. Cinétique de relâchement et de transport d' I_2 mesurée par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation sous air synthétique d'un dépôt d'aérosols de CsI depuis une surface d'or

L'analyse thermogravimétrique a également permis de constater que, dans le cas de la re-vaporisation depuis un coupon en alumine, la température de début de re-vaporisation (de l'ordre de 510°C) (Figure 105) est supérieure à celle observée lors de la re-vaporisation depuis un coupon 304L pré-oxydé. En termes de perte de masse, l'analyse ICP-MS après re-vaporisation a révélé la présence en surface de très faibles quantités de Cs (environ 0,8% de la quantité de Cs initiale) et d'iode (de l'ordre de 0,1% de la quantité d'I initiale). Un résultat similaire a été obtenu après la re-vaporisation depuis une feuille d'Au, avec une température de début de perte de masse de 526°C (Figure 106). L'analyse ICP-MS post-essai a révélé une très faible quantité résiduelle de Cs (0,2% du dépôt initial) et l'absence d'iode (Tableau 25).

Tableau 25. Quantité de Cs résiduel et température de début de re-vaporisation de CsI pour différents types de substrats (sous air synthétique)

Nature du substrat	% du Cs résiduel/quantité de Cs initiale (ICP-MS)	Conc. at. Cs (%) (XPS)	Conc. at. I (%) (XPS)	Température de début de re-vaporisation, °C
Alumine	0,8	1,8	n.d.	510
Or	0,4	2,8	2,1	526

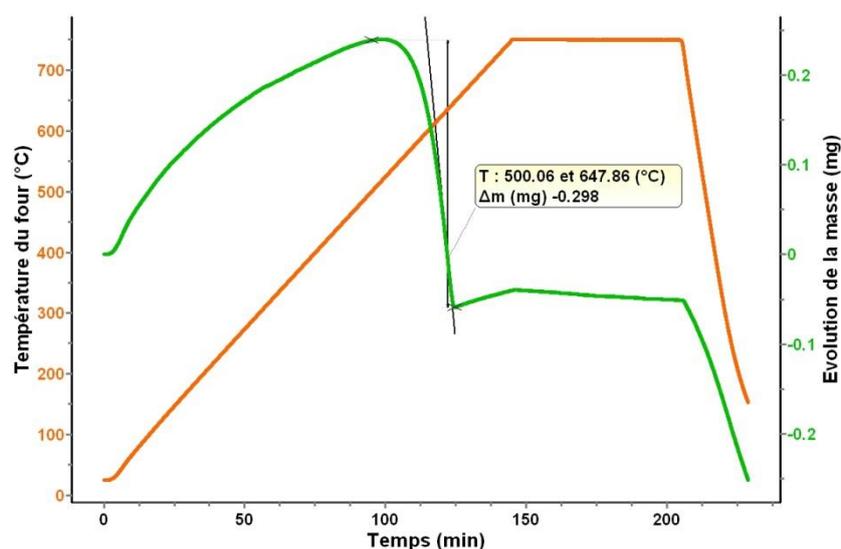


Figure 105. Diagramme ATG d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air depuis un coupon d'alumine (effet de la poussée d'Archimède non-corrigé)

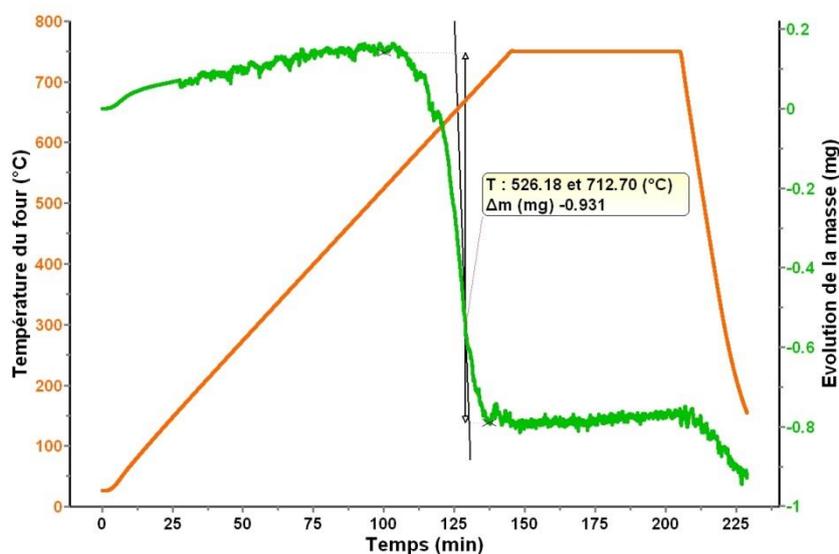


Figure 106. Diagramme ATG d'un dépôt de CsI re-vaporisé sous air depuis un coupon d'or (effet de la poussée d'Archimède non-corrigé)

Un coupon en alumine sur lequel un dépôt de CsI a été effectué et qui a été re-vaporisé, a été ensuite analysé par XPS. Les éléments d'intérêt suivants ont été détectés en surface : le césium (2% at.) et l'aluminium (38.3% at.). L'iode n'a pas été détecté. L'analyse XPS d'un coupon d'or a révélé la présence en surface des éléments suivants : Au (31,6% at.), Cs (2,8% at.) et I (2,1% at.). Faute de temps, aucune analyse ToF-SIMS ou MEB n'a été réalisée sur ces échantillons.

En conclusion, il semble que la présence d'oxyde de chrome en surface du substrat, et la formation sous air synthétique de composés de type Cs-Cr-O pendant la re-vaporisation de dépôts de CsI, ne soit pas le seule phénomène permettant d'expliquer la formation d'iode moléculaire lors du processus de re-vaporisation. L'étude cinétique a montré que des processus similaires semblent avoir lieu, indépendamment de la nature du substrat. Cependant, la quantité d'iode moléculaire relâchée est inférieure dans le cas de la re-vaporisation depuis un substrat d'or par rapport à des surfaces oxydées de coupons 304L.

2. Dépôts de CsI par condensation de vapeur

2.1. Etat de surface initial

Des feuilles d'acier 316L (100 x 500 x 0,075 mm) ont été pré-oxydées sous argon/vapeur d'eau en suivant le protocole décrit au Chapitre III section 1.1. Cette nuance d'acier a été choisie pour cette partie de l'étude en raison de sa disponibilité chez le fournisseur. Un échantillon de ces feuilles (de surface environ 0,25 cm²) a été analysé par XPS et ToF-SIMS afin de connaître la composition chimique de la couche d'oxyde ainsi formée.

Bien que les conditions expérimentales (régime thermique et composition du gaz porteur) soient identiques pour l'oxydation des coupons et des feuilles, l'aspect visuel est très différent entre les deux types d'échantillon après oxydation. Ainsi, la couche d'oxyde formée sur la surface de la feuille 316L est très fragile et se desquame facilement, comparée à la surface rigide obtenue sur les coupons pré-oxydés (Figure 107). De plus, la couche d'oxyde n'est pas homogène sur toute la surface de la feuille. Il est à noter qu'après l'essai d'oxydation, la partie fragile de l'oxyde est enlevée soigneusement avec une petite brosse, dans l'objectif de limiter une desquamation ultérieure lors de la phase de dépôt et/ou de re-vaporisation de CsI.



Figure 107. Feuille 316L avant pré-oxydation (en bas) et après pré-oxydation sous argon/vapeur d'eau et brossage (en haut)

Les résultats des analyses de surface ont révélé une composition chimique de la surface et une structure de la couche d'oxyde différentes de celles des coupons 304L et 316L. Ainsi, l'analyse XPS a révélé une surface composée quasi-exclusivement d'oxyde de Fe (III) Fe₂O₃ (Figure 108). Le chrome et le manganèse sont détectés en surface, mais leur teneur est si faible qu'aucune spéciation ni quantification ne peut être clairement établie. Une faible quantité de molybdène (0,2 at. %) est également détectée en surface. La couche

d'oxyde desquamé n'a pas été analysée, mais des analyses antérieures sur un échantillon similaire ont montré que ce type d'oxydes contient quasi-exclusivement de l'oxyde de fer (III).

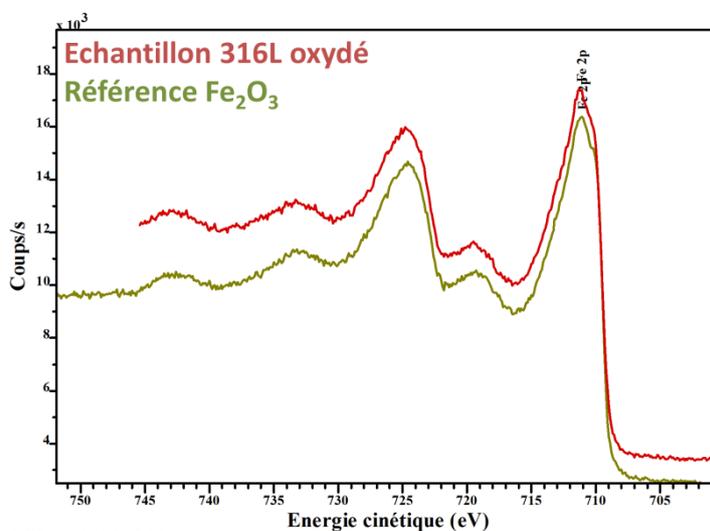


Figure 108. Spectre XPS du Fe 2p : de la feuille 316L oxydée (rouge) et d'une référence Fe₂O₃ (vert)

L'analyse ToF-SIMS a révélé une structure de la surface en deux couches : une première riche en fer et une seconde riche en chrome. Le manganèse est présent sur la surface d'oxyde, mais son signal (Mn⁺) diminue ensuite dans la couche de fer pour finalement augmenter dans la couche de chrome. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus lors d'études antérieures concernant l'oxydation d'aciers en condition de fonctionnement normal d'un REP ([32-36]).

2.2. Caractérisation de dépôts

Les dépôts de CsI obtenus par vaporisation de CsI à 750°C et condensation sur la feuille d'acier (voir protocole décrit au Chapitre III section 1.2.2) ont été caractérisés en termes de quantité déposée, mais également en termes de taille et de morphologie de dépôt. Au total, quatre essais de dépôt ont été réalisés dans les mêmes conditions de régime thermique, mais sous des atmosphères différentes afin de reproduire les conditions des essais DEVAP ([26]) et de se rapprocher des conditions représentatives d'un cas réel d'accident grave :

- Sous un mélange argon/vapeur d'eau de composition volumique 20% / 80%, et avec un débit total $Q_{tot}=0,625$ NI/min (2 essais ont été réalisés dans ces conditions) ;
- Sous un mélange argon/hydrogène/vapeur d'eau de composition volumique 48% / 2% / 50%, et avec un débit total $Q_{tot}=0,621$ NI/min (1 essai) ;
- Sous un mélange argon/hydrogène/vapeur d'eau de composition volumique 86,4% / 3,6% / 10%, et avec un débit total $Q_{tot}=0,622$ NI/min (1 essai).

Quelles que soient les conditions d'atmosphères appliquées, les observations visuelles de la feuille d'acier après dépôt révèlent systématiquement trois zones de morphologie de dépôts bien distinctes correspondant aux mêmes domaines de température (Figure 109) :

- 1) Une première zone à $\approx 750-600^{\circ}\text{C}$, désignée zone « haute température (HT) », ne présentant aucun dépôt apparent ;
- 2) Une seconde zone à $\approx 600-450^{\circ}\text{C}$, désignée zone « condensation », faisant apparaître des dépôts cristallins (cristaux sous forme d'aiguilles avec dendrites) ;
- 3) Et enfin, une dernière zone à $\approx 450-100^{\circ}\text{C}$, désignée zone « aérosols », mettant en évidence des dépôts sous forme de poudre.

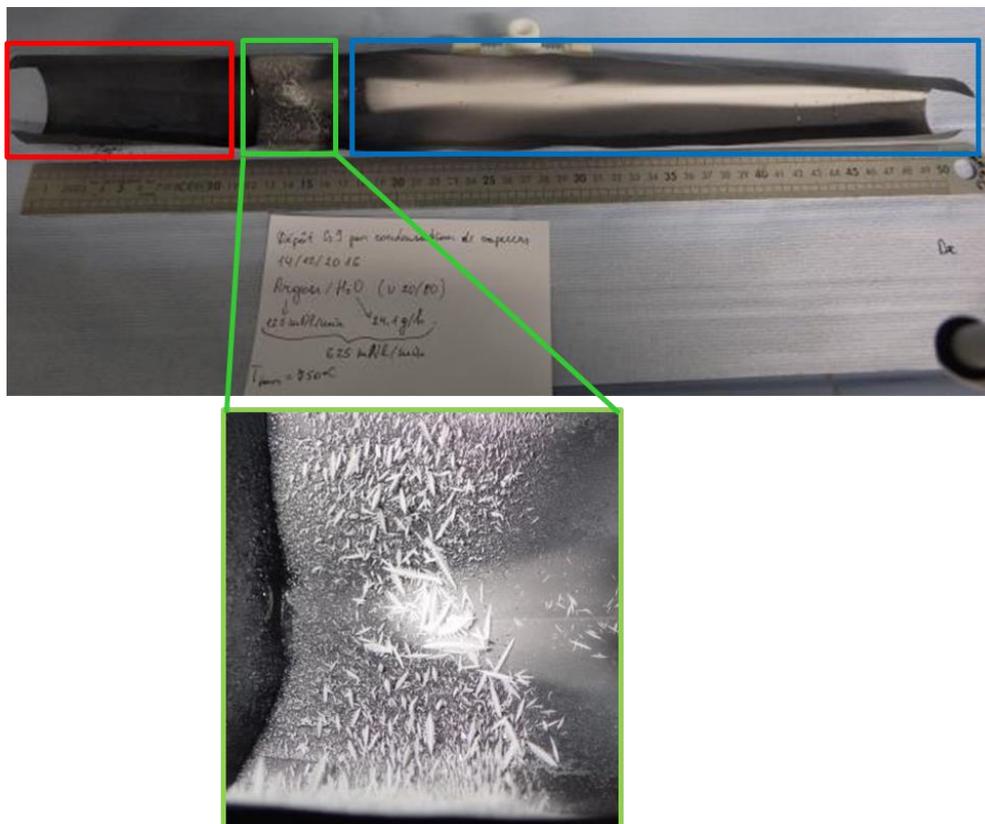


Figure 109. Photos de la feuille 316L après essai de dépôt sous argon/vapeur d'eau. Zone « HT » (rouge) ; zone « condensation » (vert) ; zone « aérosols » (bleu)

Dans la zone « condensation », les particules les plus grosses se trouvent sur la partie supérieure de la feuille d'acier 316L, sous forme de stalactites. Compte tenu du fait que ces particules se décrochent très facilement (Figure 109), elles sont enlevées de la surface.

La feuille est ensuite découpée en plusieurs tronçons (entre 8 et 10) de longueur variable (de 3 à 9 cm) suivant la quantité de dépôt observé. Les tronçons sont ensuite redécoupés suivant les besoins d'analyse :

- Des analyse quantitatives par ICP-MS ; avant l'analyse, et dans l'objectif d'avoir une information plus précise sur la distribution surfacique longitudinale et radiale du césium et de l'iode, chaque tronçon (sauf les tronçons 1 et 2 de la zone « HT ») est découpé en une partie « inférieure » et « latérale et supérieure » suivant le schéma présenté en Figure 110 ;
- Des analyses morphologiques par MEB ;
- Des essais de re-vaporisation.

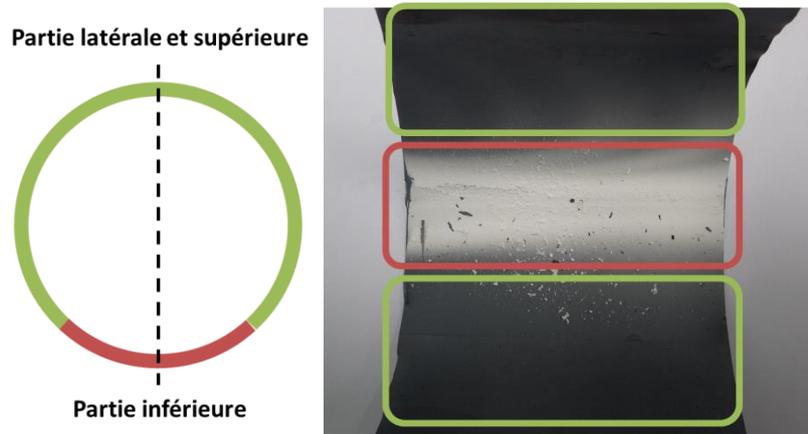


Figure 110. Schéma simplifié en vue transversale (gauche) et image (droite) avec plan de découpe d'un tronçon

L'analyse par MEB (Figure 111) des échantillons issus de chaque tronçon a permis de faire les observations suivantes dans le cas des dépôts sous argon/vapeur d'eau :

- Dans la zone « HT » entre 750 et 720°C, aucun dépôt n'est observé ;
- Dans la zone « HT » entre 720 et 600°C, un dépôt de Cs et d'I est observé, sans que l'on puisse pour autant établir précisément sa structure ;
- Dans la zone « condensation » entre 600 et 450°C le dépôt consiste en deux types de particules : 1) des polyèdres de taille 10-30 μm ; 2) des aiguilles de quelques centaines de microns et présentant des dendrites latérales ;
- Enfin, dans la zone « aérosols » entre 450 et 100°C, le dépôt consiste en des particules sphériques de taille inférieure à 3 μm .

La composition du gaz porteur ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des dépôts. Ainsi, des analyses MEB réalisées sur des échantillons issus du dépôt sous argon/hydrogène/vapeur d'eau (% vol. 86,4 / 3,6 / 10) ont révélé le même type de morphologies, à savoir les mêmes structures particulières, ainsi que des tailles similaires.

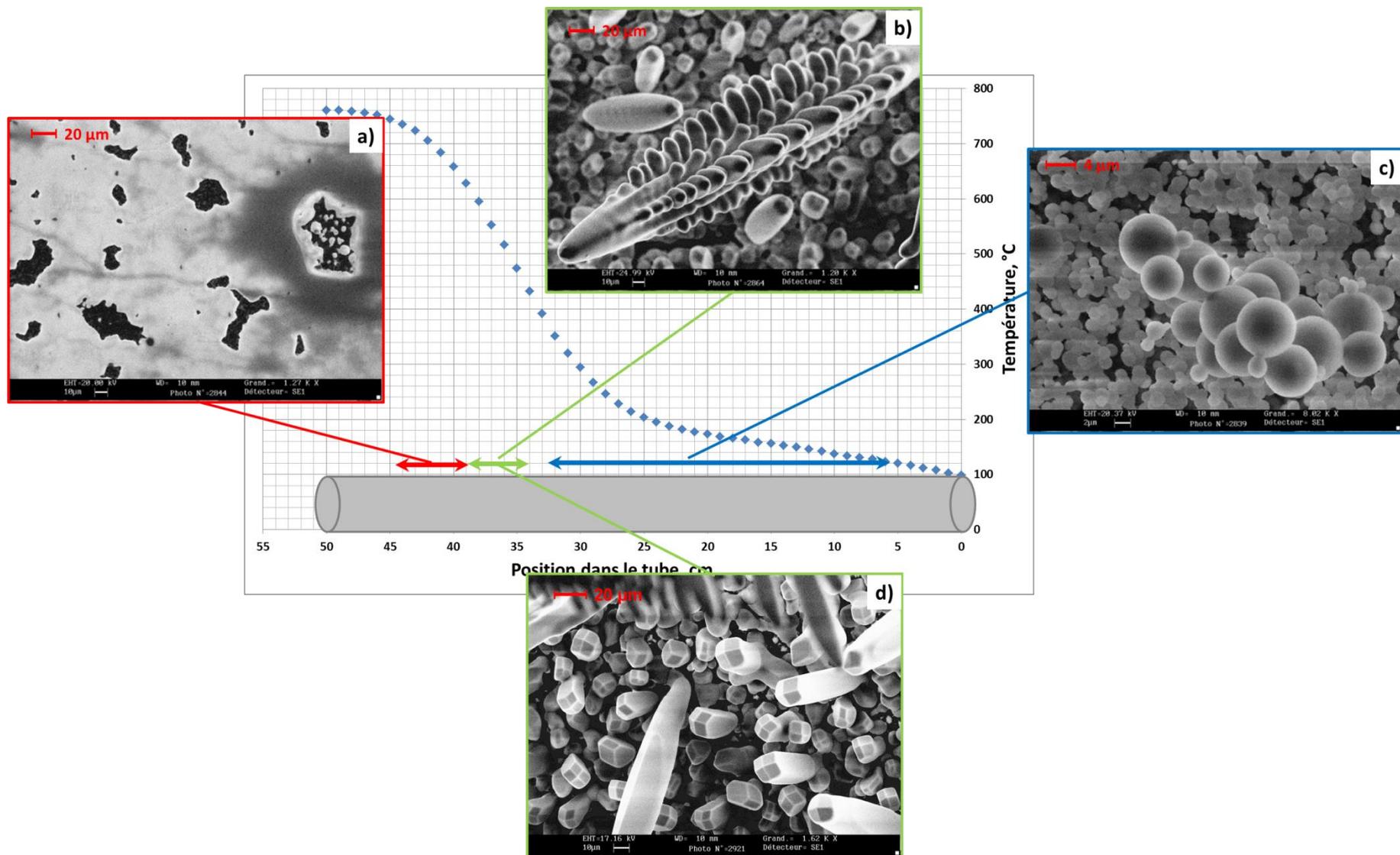


Figure 111. Profil thermique de la feuille 316L pendant l'essai de dépôt sous argon/vapeur d'eau avec images MEB des dépôts obtenus : a) zone « HT » ; b) et d) zone « condensation » ; c) zone « aérosols »

Les résultats des analyses ICP-MS sont résumés dans le Tableau 26 et la distribution élémentaire de césium et d'iode sur chaque tronçon est schématisée sur les Figures 112 et 113.

Tableau 26. Masse totale de Cs et d'I par unité de surface et ratio Cs/I, en fonction de la zone de dépôt (dépôt sous argon/vapeur d'eau)

Zone de dépôt	Température, °C	Masse totale déposée (Cs+I), mg/cm ²	Rapport massique Cs/I
« Haute température »	750-720	0,06	2,10
	720-620	2,88	0,94
« Condensation »	620-440	10,73 (8,26**)	0,96
« Aérosols »	440-100	1,06-0,14	0,05-0,48*
		(4,29-0,68***)	0,92-0,99

* Mesuré dans les parties latérale et supérieure de la feuille

** Mesuré après desquamation du dépôt

*** Mesuré dans la partie inférieure de la feuille

On constate que dans la zone « HT », particulièrement dans la gamme de température 750-720°C, les quantités de césium et d'iode sont très faibles. Par ailleurs, le rapport massique entre le Cs et l'I est de 2,1 soit largement supérieur à 1,05, ce qui suggère a priori une dissociation de la molécule de CsI. Ce résultat est cohérent avec des études antérieures, qui ont mis en évidence une dissociation du CsI dans cette gamme de température ([26] et [46]). En termes de masse, le dépôt le plus important se produit dans la zone « condensation », ce qui a été déjà constaté pendant le programme DEVAP ([26]). D'après les analyses ICP-MS, la forme chimique supposée la plus probable du dépôt est le CsI, car le rapport massique Cs/I obtenu est de l'ordre de 0,96. On observe également que dans cette zone, le dépôt se forme préférentiellement sur la partie latérale et supérieure de la feuille 316L. Enfin, dans la zone « aérosols », la quantité de dépôt diminue progressivement avec la température et les particules de CsI (Cs/I=0,92-0,99) se déposent principalement par sédimentation gravitaire sur la partie inférieure de la feuille 316L.

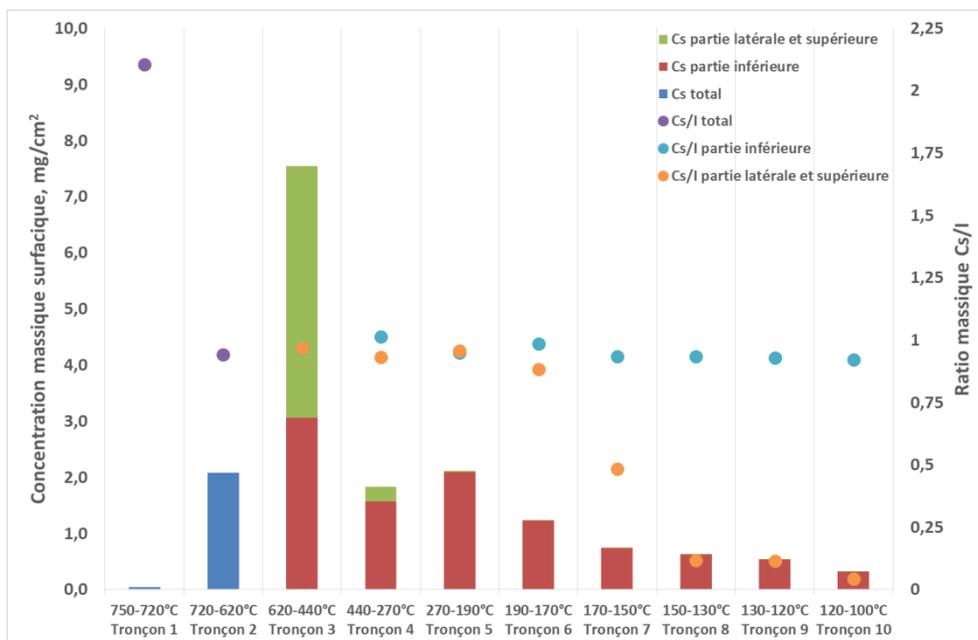


Figure 112. Distribution massique surfacique du césium en fonction de la température obtenue par ICP-MS sur différentes parties du tronçon et ratio massique Cs/I

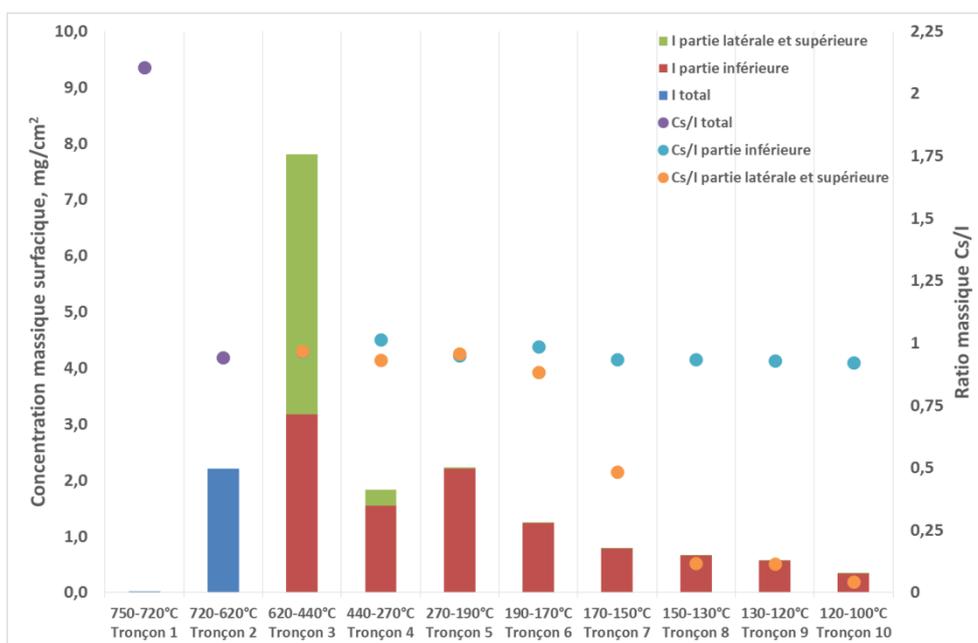


Figure 113. Distribution massique surfacique de l'iode en fonction de la température obtenue par ICP-MS sur différentes parties du tronçon et ratio massique Cs/I

2.3. Re-vaporisation de dépôts d'iodure de césium CsI obtenus par la technique de condensation des vapeurs

Afin d'étudier la re-vaporisation de ces dépôts de CsI obtenus par vaporisation à haute température et condensation de CsI, quelques échantillons ($\approx 0,25 \text{ cm}^2$) prélevés sur la feuille d'acier exposés aux vapeurs de CsI sous argon/vapeur d'eau ont été soumis à un cycle thermique décrit plus loin. Trois types de dépôts ont été sélectionnés : les dépôts « HT »

(prélevés dans la zone 720-620°C), « condensation » (prélevés dans la zone 620-440°C) et « aérosols » (prélevés dans la zone <400°C). Au vu des résultats présentés au Chapitre IV section 1.3 et concernant la re-vaporisation de dépôts de CsI issus d'impaction d'aérosols, il a été décidé de restreindre les paramètres de cette étude à la seule composition de l'atmosphère. Trois conditions ont ainsi été retenues : l'air synthétique, un mélange argon/vapeur d'eau, et un mélange air/vapeur d'eau). Le cycle thermique appliqué est le cycle avec un gradient thermique de 5°C/min, suivi d'un palier de 60 min à 750°C. Quatorze essais ont été réalisés uniquement dans le banc RIGolo, la taille et la forme des échantillons ne permettant plus l'utilisation de l'ATG.

L'utilisation du banc RIGolo dans les deux configurations a permis de quantifier les fractions re-vaporisées, de déterminer la nature de l'iode re-vaporisé et de caractériser la cinétique de relâchement de l'iode moléculaire lorsque cette espèce est formée. Une analyse des coupons par XPS et ToF-SIMS après re-vaporisation a permis de caractériser leur état de surface.

Les résultats obtenus ont été discutés en termes de :

- Bilan de masse obtenu après analyse par ICP-MS ;
- Nature des espèces résiduelles sur le substrat ;
- Nature des espèces re-vaporisées et cinétique de re-vaporisation.

Etant donné que la quantité initiale de dépôt n'est pas connue avec exactitude, tous les résultats d'analyses ICP-MS présentés ci-après sont rapportés à la masse totale déterminée post-essai par lixiviation des toutes les parties du banc RIGolo y compris du coupon échantillon.

2.3.1. Influence de l'atmosphère de re-vaporisation

Dans cette section sont présentés les résultats de re-vaporisation obtenus pour différentes conditions d'atmosphère. Comme présenté plus haut, trois compositions ont été retenues :

- L'air synthétique ;
- Un mélange argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) ;
- Un mélange air synthétique/vapeur d'eau (% vol. 20/80).

Pour chaque essai, les échantillons sont soumis à un cycle thermique jusqu'à 750°C présentant un gradient de 5°C/min. Le débit total de gaz porteur est systématiquement égal à 200 mNI/min. La matrice des essais réalisés est synthétisée dans le Tableau 27.

Tableau 27. Matrice des essais de re-vaporisation réalisés avec des dépôts obtenus par la technique de condensation de vapeurs

		Atmosphère de re-vaporisation					
		Air synthétique		Air/vapeur d'eau (% vol. 20/80)		Argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30)	
Type de dépôt	Type d'essai	Intégral	Mesure en ligne	Intégral	Mesure en ligne	Intégral	Mesure en ligne
« HT »	(720-620°C)	+	++	+	-	+	-
« Condensation »		++	++	+	+	+	-
« Aérosols »		+	-	-	-	+	-

+ essai réalisé (et nombre d'essai)

- essai non-réalisé

2.3.1.1. Re-vaporisation sous air synthétique

Quatre essais de re-vaporisation sous air synthétique ont été réalisés dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale » : 1 essai avec le dépôt « HT », 2 essais avec le dépôt « condensation » et 1 essai avec le dépôt « aérosols ». Les résultats sont regroupés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Quantités résiduelles de Cs et d'I d'après analyse ICP-MS et XPS et quantité d'iode relâché sous forme I₂

Type de dépôt	% résiduel/quantité totale ⁸ (ICP-MS)		Conc. at. Cs et I (%) résiduelle (XPS)		Quantité I ₂ relâché (par rapport à I total), %
	Cs	I	Cs	I	
« HT » (720-620°C)	3,4	0,0	6,3	Non détecté	53
Condensation	2,4-4,5	0,3-1,5	10,7	0,3	7-15
Aérosols	2,4	<LD	Non analysé	Non analysé	45

Sous air, l'analyse quantitative par ICP-MS a révélé une quantité résiduelle de césium plus faible comparée au cas d'une re-vaporisation à partir de dépôts d'aérosols par impaction : entre 2 et 5% de Cs par rapport à la quantité initiale, et ceci pour tout type de dépôt. L'iode est par contre intégralement re-vaporisé, sauf dans le cas du dépôt par condensation, où une faible fraction d'iode est détectée sur la surface après re-vaporisation, représentant entre 0,3 et 1,5% de la quantité initiale déposée. L'analyse UV-Visible de la phase organique des bulleux biphasiques a révélé une quantité d'iode sous forme

⁸ Quantité totale = somme de toutes les masses collectées dans les sections du banc RIGolo y compris le résidu sur le coupon après lixiviation dans NaOH 0,1M

moléculaire représentant entre 45 et 53% par rapport à la quantité d'iode initiale. Ce résultat, valable pour le dépôt HT et pour le dépôt d'aérosols, est en bon accord avec les observations précédentes (Chapitre IV section 1.3.3.1). En revanche, la re-vaporisation de dépôts de la zone de condensation a induit la formation de seulement 7-15% d'iode moléculaire.

L'analyse XPS, réalisée sur les échantillons contenant les dépôts « HT » et « condensation », a révélé la présence de 6,3-10,7% at. de Cs (Tableau 29), ce qui est cohérent avec les observations faites sur les dépôts de CsI obtenus par impaction (Chapitre IV section 1.3.3.1). Concernant l'iode, cet élément n'a pas été détecté sur le coupon avec dépôt « HT », mais le pic I 3d est cependant détecté sur l'échantillon avec le dépôt « condensation » mais en très faible quantité (0,3% at.). L'analyse de surface par XPS a mis en évidence la présence de Fe (13,6% at.) ; cependant, la présence en surface de Cs (pic Cs 3d), en interférence spectrale avec le pic Fe 2p, rend difficile l'identification chimique du fer. Le Mo, le Mn et le Cr sont également détectés. Le chrome est présent sous deux formes : Cr(III) et Cr(VI). Il est à noter que la compensation des effets de charge de surface n'était pas optimale durant l'analyse XPS, probablement dû aux hétérogénéités des différentes phases présentes en surface.

Tableau 29. Composition de la surface (analyse quantitative par XPS, % atomique) après re-vaporisation sous air synthétique des coupons avec dépôts « HT » et « condensation »

	Fe	Cr	Mn	Mo	Cs	I
« HT » (720-620°C)	13,6	2,2	4,0	1,8	6,3	n.d.
« Condensation »	4,2	2,4	2,3	5,3	10,7	0,3

En parallèle, l'analyse ToF-SIMS a confirmé la structure en deux couches de l'oxyde de surface : une première couche riche en Fe avec du Mn présent en extrême surface puis une seconde riche en Cr. Le signal de Cs⁺ diminue rapidement dans l'épaisseur de la couche de fer, puis augmente dans la couche de chrome (Figure 114). Cette observation suggère une migration du Cs de la surface vers l'intérieur. Par ailleurs, la détection du fragment Cs₂I⁺ dans la deuxième couche d'oxydes de Cr et de Mn suggère la diffusion de CsI à travers la première couche d'oxyde (Figure 115). Les fragments Cs₂Cr₂O₉H⁺ et Cs₂CrO₃⁺ ont également été détectés, suggérant ainsi la formation des composés Cs-Cr-O, en accord avec les observations précédentes (Chapitre IV section 1.3.3.1). L'intensité du signal de ces fragments est cependant très faible.

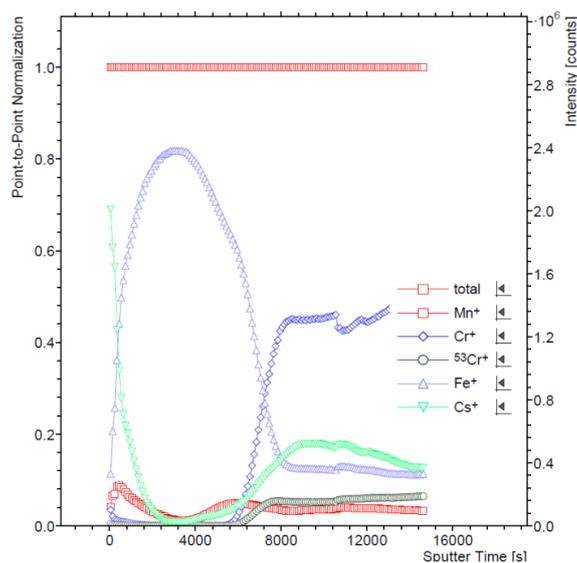


Figure 114. Profil ToF-SIMS normalisé de Mn^+ (rouge), Cr^+ (losange bleu), $^{53}Cr^+$ (noir), Fe^+ (triangle bleu) et Cs^+ (vert) d'un échantillon avec dépôt de CsI « condensation » re-vaporisé sous air synthétique

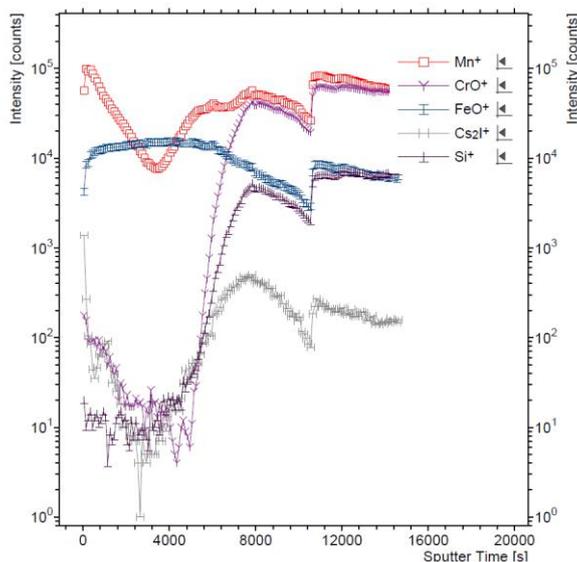


Figure 115. Profil ToF-SIMS (ordonnée en échelle logarithmique) de Mn^+ (rouge), CrO^+ (violet) FeO^+ (bleu) et Cs_2^+ (gris) d'un échantillon avec dépôt de CsI « condensation » re-vaporisé sous air synthétique

Les essais de re-vaporisation dans le banc RIGolo en configuration « mesure en ligne » (4 essais : 2 avec dépôts « HT » et 2 avec dépôts « condensation ») ont mis en évidence des cinétiques de relâchement d'iode moléculaire similaires à celles des essais réalisés avec les dépôts d'aérosols par impaction (Figures 116 et 117), à savoir :

- 1) Une première étape avec un relâchement lent entre 400-550°C ;
- 2) Une seconde étape avec un relâchement rapide au-delà de 550°C.

La seule différence mise en évidence, a été constatée pendant la re-vaporisation de dépôt « HT » (observation faite sur les 2 essais). En effet, pour ce dépôt, un pic de

relâchement d'I₂ est observé entre 200 et 340°C (Figure 117). Une explication possible à ce phénomène peut être le fait que dans la zone « HT » le dépôt est constitué de plusieurs espèces distinctes. Bien que l'analyse ICP-MS montre un rapport massique Cs/I proche de 1 (dans la zone « HT » 720-620°C), des inhomogénéités de dépôt ne sont pas à exclure, comme c'est le cas à plus haute température où un rapport Cs/I de 2,1 a été mesuré. Par conséquent, le pic observé à 200-340°C pourrait être attribué à un relâchement d'iode moléculaire adsorbé sur la surface.

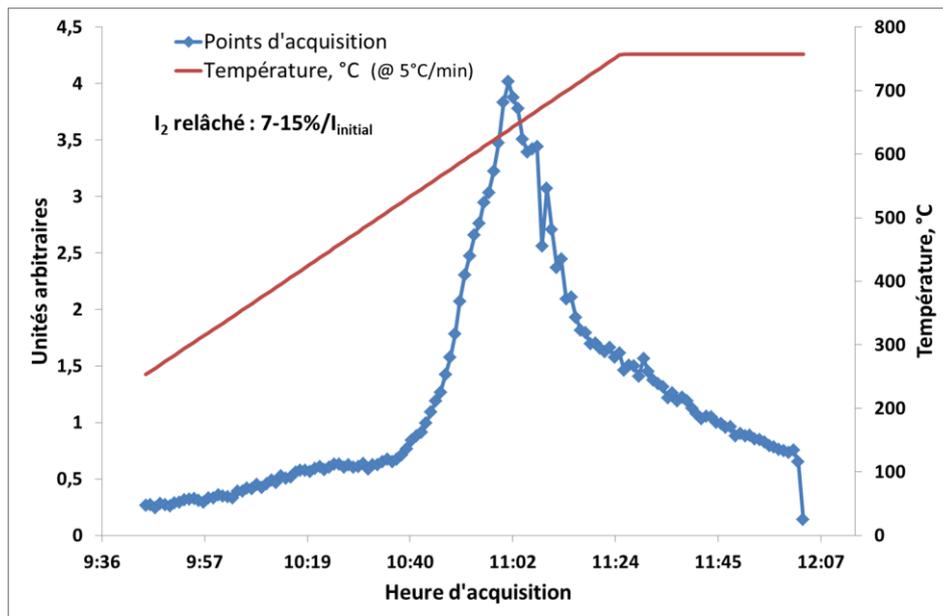


Figure 116. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ obtenus par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation sous air synthétique d'un dépôt de CsI issu de la zone « condensation »

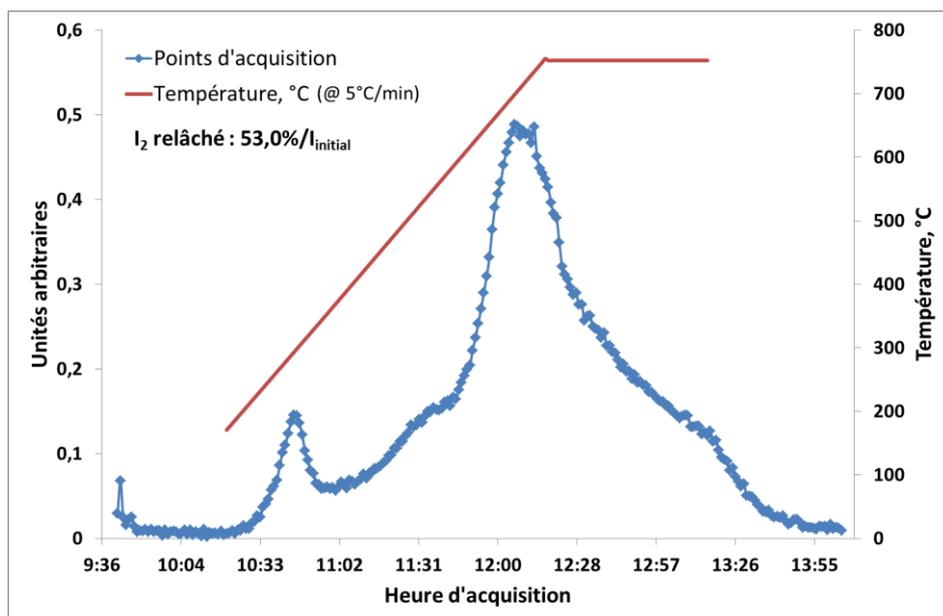


Figure 117. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ obtenus par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation sous air synthétique d'un dépôt de CsI issu de la zone « HT »

2.3.1.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau

Trois essais de re-vaporisation sous mélange argon/vapeur d'eau ont été réalisés dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale » avec chaque type de dépôt : 1 essai avec le dépôt « HT », 1 essai avec le dépôt « condensation » et 1 essai avec le dépôt « aérosols ».

Les analyses quantitatives par ICP-MS (Tableau 30) ont révélé la présence en surface d'une quantité résiduelle de césium inférieure à 3% (par rapport à la quantité totale de Cs récupéré après lixiviation des parties du banc RIGolo y compris le résidu sur le coupon échantillon) pour tout type de dépôt, et une quantité résiduelle d'iode inférieure à 1%. L'analyse UV-Visible de la phase organique des bulleurs biphasiques n'a révélé aucune trace d'iode moléculaire, résultat cohérent avec les observations précédentes (Chapitre IV section 1.3.3.2). En l'absence d'iode moléculaire, les essais RIGolo en configuration « mesure en ligne » ne présentant pas d'intérêt, n'ont pas été réalisés.

L'analyse de surface par XPS a été faite seulement sur l'échantillon avec dépôt d'aérosols. Le chrome (7,6% at.), le manganèse (3,9% at.), le fer (17,8% at.) ainsi que le molybdène (0,2% at.) sont détectés en surface. Le chrome est présent uniquement sous forme Cr(III) ; l'énergie de liaison du pic Fe 2p est de 711,2 eV, ce qui est caractéristique de Fe(III).

Tableau 30. Quantités résiduelles de Cs et d'I (sur l'acier) après analyse ICP-MS et XPS et rapport massique Cs/I après bilan ICP-MS

Zone de dépôt	% résiduel/quantité totale (ICP-MS)		Conc. at. Cs et I résiduel (%) (XPS)		Cs/I (bilan global)
	Cs	I	Cs	I	
« HT » (720-620)	1,9	0,0	Non analysé	Non analysé	2,8
« Condensation »	0,5	0,6	Non analysé	Non analysé	2,37 ⁹
« Aérosols »	2,9	1,0	3,1	<<0,1	1,04

2.3.1.3. Re-vaporisation sous mélange air/vapeur d'eau

Deux essais de re-vaporisation sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) ont été réalisés dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale » sur des dépôts issus de la zone « HT » et de la zone « condensation ».

⁹ Dans cet essai le bilan de masse global est déséquilibré. Après la lixiviation du banc RIGolo (selon le protocole décrit dans Chapitre III section 1.3.2) et l'analyse par ICP-MS, 4 mg d'iode ont été détectés et 9,3 mg de Cs, ce qui n'est pas cohérent avec le résultat des essais de dépôt. Dans toutes les parties lixiviées du banc, le rapport massique Cs/I vaut 1, suggérant la re-vaporisation sous forme de CsI. Cependant, ce n'est pas le cas pour le tube alumine, où Cs/I vaut 3,13. Actuellement, aucune explication ne peut être avancée pour cette observation.

L'analyse quantitative par ICP-MS a révélé des quantités résiduelles de Cs et d'I plus importantes sur l'échantillon « HT » que sur l'échantillon « condensation » (Tableau 31). Par contre, l'analyse quantitative par XPS a donné des résultats différents, à savoir une quantité résiduelle de Cs plus importante avec le dépôt « condensation » qu'avec le dépôt « HT ». Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'ICP-MS donne un résultat moyen pour toute la surface de l'échantillon, alors que l'analyse XPS a été réalisée sur une surface de l'ordre 1 mm² et donc plus sensible à d'éventuels problèmes d'hétérogénéité. L'analyse UV-Visible de la phase organique des bulleurs biphasiques a montré que 12-13% d'iode initial se re-vaporise sous forme iode moléculaire, et ceci quel que soit le type de dépôt. Cette valeur est plus faible comparée à celles des essais similaires réalisés avec des dépôts d'aérosols par impaction (Chapitre IV section 1.3.3.3), mais reste cependant dans le même ordre de grandeur.

Tableau 31. Quantités résiduelles de Cs et d'I déterminées par analyses ICP-MS et XPS, et quantité d'iode relâché sous forme I₂

Zone de dépôt	% résiduel/quantité totale (ICP-MS)		Conc. at. Cs et I résiduel (%) (XPS)		Quantité I ₂ relâché (par rapport à I total), %
	Cs	I	Cs	I	
« HT » (720-620°C)	9,7	8,6	6,7	0,9	13,0
« Condensation »	2,0	0,2	10,2	<<0,1	11,9

L'analyse de surface par XPS (Tableau 32) a mis en évidence la présence des éléments fer, chrome, manganèse (en complément du césium et de l'iode). Sur l'échantillon re-vaporisé à partir d'un dépôt « condensation », le chrome est présent sous forme Cr(III) et Cr(VI), alors que sur l'échantillon re-vaporisé à partir d'un dépôt « HT » l'intensité du pic Cr 2p est trop faible pour pouvoir établir clairement sa spéciation.

Tableau 32. Composition de la surface d'après l'analyse quantitative par XPS (en % atomique)

	Fe	Cr	Mn	Mo	Cs	I
« HT » (720-620°C)	18,2	0,5	2,0	<<0,1	6,7	0,9
« Condensation »	16,9	1,7	3,9	0,1	10,2	<<0,1

Les analyses par ToF-SIMS ont confirmé la structure en deux couches de l'oxyde de surface : une première couche riche en Mn en extrême surface et en Fe et une seconde couche riche en Cr et en Mn. Le signal de Cs₂⁺ et de Cs₂O⁺ diminue rapidement dans la couche de fer, puis augmente dans la couche de chrome (Figure 118), ce qui suggère une

migration du Cs de la surface vers l'intérieur de l'oxyde. Par ailleurs, la détection du fragment Cs_2I^+ suggère la diffusion du CsI à travers la première couche d'oxyde (Figure 119). Les fragments $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$ et $\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$ ont également été détectés, ce qui suggère ici la formation de composés de type Cs-Cr-O, en accord avec les observations faites précédemment (Chapitre IV section 1.3.3.3).

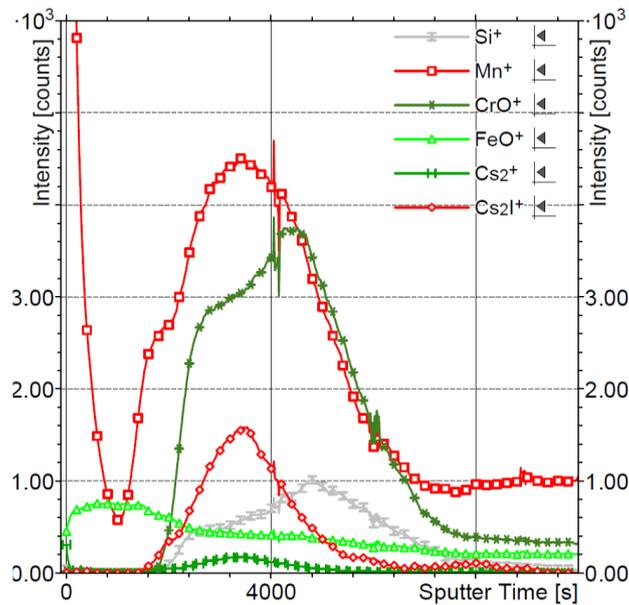


Figure 118. Profil ToF-SIMS en profondeur de Mn^+ (carré rouge), CrO^+ (vert foncé), FeO^+ (vert clair) et Cs_2^+ (losange rouge) d'un dépôt « condensation » re-vaporisé sous air/vapeur d'eau

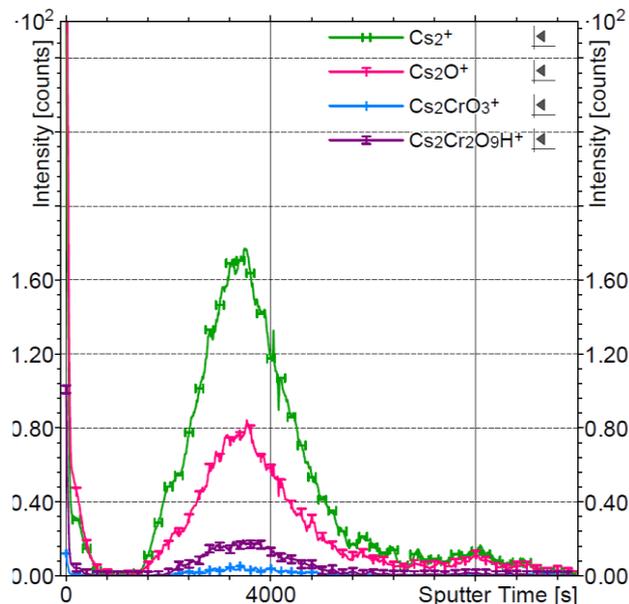


Figure 119. Profil ToF-SIMS de Cs_2^+ (vert), Cs_2O^+ (rose), $\text{Cs}_2\text{CrO}_3^+$ (bleu) et $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{H}^+$ (violet) d'un dépôt « condensation » re-vaporisé sous air/vapeur d'eau

Afin d'étudier la cinétique de relâchement de l'iode moléculaire, un essai RIGolo en configuration « mesure en ligne » a également été réalisé avec un échantillon issu de la zone

de dépôt « condensation ». Un relâchement progressif d'iode moléculaire a été observé jusqu'à environ 560°C, ce qui semble correspondre au premier pic de relâchement observé dans les autres essais équivalents (Chapitre IV section 1.3.3.3). Au-delà de cette température, le signal devient très bruité (Figure 120) et l'acquisition n'a été menée à son terme afin d'éviter l'encrassement des miroirs par les aérosols. Bien que l'analyse soit incomplète, il est supposé que la cinétique de relâchement d'I₂ se déroule en deux étapes : une première étape lente jusqu'à 550°C, puis une seconde plus rapide au-delà de cette température, par analogie avec les autres essais RIGolo + IBB-CEAS.

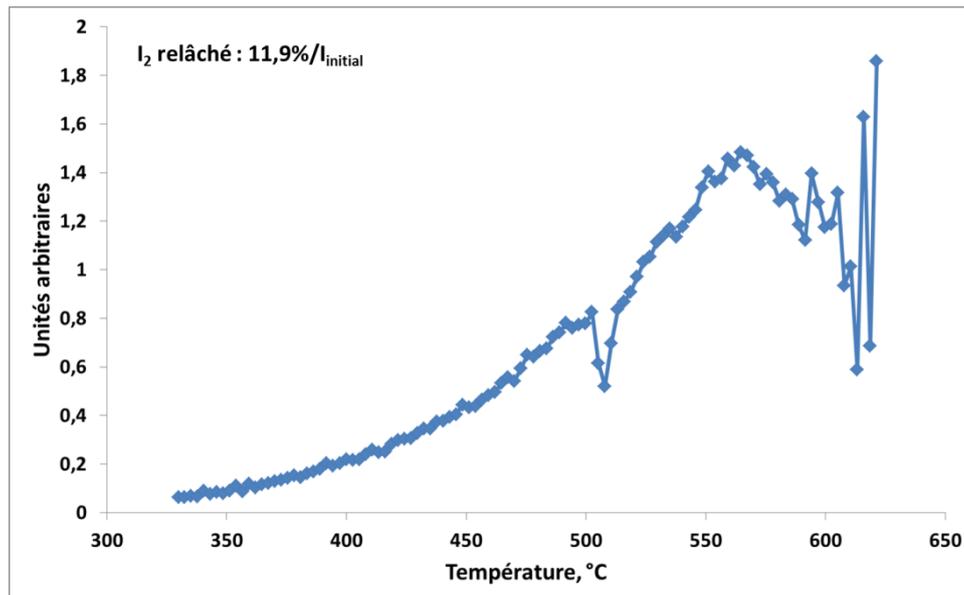


Figure 120. Cinétique de relâchement et de transport d'I₂ pendant la re-vaporisation sous air/vapeur d'eau d'un dépôt de CsI issu de la zone « condensation »

2.4. Conclusions

L'étude du phénomène de dépôts de CsI à haute température (par absorption ou condensation de vapeur) et basse température (450-100°C, dépôt d'aérosols), et de la re-vaporisation des dits dépôts, a permis de mettre en évidence des phénomènes présentant un intérêt tout particulier.

D'un point de vue quantitatif, les dépôts obtenus par cette voie (par absorption ou condensation de vapeur) sont cohérents avec les données de la littérature. Plus précisément, au-delà de 620°C la quantité de césium et d'iode déposée est relativement faible ([26], [46] et [47]). De plus, il semble que dans cette gamme de température, une dissociation de la molécule de CsI ne soit pas à exclure, les ratios Cs/I s'écartant significativement de la valeur théorique de 1,05 ([26]). Le dépôt (sous forme de CsI) le plus important se produit dans la gamme de température 620-440°C, par condensation de vapeur. En dessous de 440°C, le CsI se dépose sous forme d'aérosols, initialement par thermophorèse et sédimentation gravitaire (entre 440°C et 270°C), puis seulement par

sédimentation gravitaire suivant le gradient de température, ce qui est cohérent avec les données de la littérature ([44]).

L'étude de la re-vaporisation de ce type de dépôts a mis en évidence une bonne cohérence avec les résultats concernant le dépôt d'aérosols de CsI obtenu par impaction (voir Chapitre IV, section 1). Plus particulièrement, il a été constaté une rétention du césium sur l'échantillon métallique, après re-vaporisation dans une atmosphère contenant de l'air, bien qu'elle soit plus faible comparée aux essais avec aérosols de CsI obtenus par impaction. Sous vapeur d'eau, le relâchement de césium est systématiquement plus important. L'iode est relâché quasi-totalement quelles que soient les conditions expérimentales. Cependant, la forme chimique de l'iode re-vaporisé dépend de la nature de dépôt : les dépôts obtenus entre 720-620°C et 440-100°C ont tendance à libérer l'iode sous forme I₂, en accord avec les résultats antérieurs (voir Chapitre IV, section 1.3.3) ; en revanche, le dépôt obtenu dans la gamme de température 620-440°C conduit à un relâchement d'iode moléculaire beaucoup moins significatif (entre 7 et 15%).

Enfin, les analyses de surface ont permis de mettre en évidence la formation de composés de type Cs-Cr-O (Cs₂Cr₂O₇ et Cs₂CrO₄). Il a également été constaté la migration du césium, et particulièrement de CsI, à travers la première couche d'oxyde (riche en fer) et sa fixation dans la deuxième couche d'oxyde (riche en chrome), ce qui n'a pas été observé dans le cas de dépôts de CsI obtenus par impaction d'aérosols.

Chapitre V : Etude expérimentale d'autres systèmes – Cs_2MoO_4 et AgI

Les autres espèces chimiques, en plus de CsI, qui sont d'un intérêt particulier pour notre étude, sont le molybdate de césium Cs_2MoO_4 et l'iodure d'argent AgI. Le premier composé, le Cs_2MoO_4 , nous intéresse de par le rôle de molybdène sur la spéciation d'iode, tel que étudié dans [73-75]. Le deuxième composé, l'AgI, présente un intérêt en tant que source potentielle de relâchement d'iode gazeux.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats concernant la re-vaporisation de dépôts de Cs_2MoO_4 et dépôts mixtes CsI/ Cs_2MoO_4 ainsi que de dépôts d'AgI. Seuls les dépôts d'aérosols obtenus par impaction ont été étudiés. Les résultats sont présentés selon la logique suivante :

- Caractérisation de dépôts avant re-vaporisation (masse, morphologie) ;
- Re-vaporisation de dépôts : quantité de matière re-vaporisée et résiduelle ; spéciation des espèces re-vaporisées et résiduelles ; état de surface après re-vaporisation.

Tous les dépôts ont été réalisés sur des coupons 304L pré-oxydés sous argon/vapeur d'eau et, de ce fait, l'état de surface initial a déjà été discuté dans le Chapitre IV section 1.1.

1. Etude du système Cs_2MoO_4 – CsI/ Cs_2MoO_4

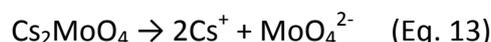
Dans cette partie sont présentés les résultats concernant la génération de dépôts de Cs_2MoO_4 et dépôts mixtes CsI/ Cs_2MoO_4 ainsi que l'étude de la re-vaporisation des dits dépôts.

Le molybdate de césium est soluble dans l'eau et, de ce fait, la génération de dépôts a été réalisée suivant le même principe que pour les aérosols de CsI : nébulisation d'une solution aqueuse (120 g/l pour Cs_2MoO_4 et 240 g/l pour CsI/ Cs_2MoO_4) contenant l'espèce d'intérêt (voir Chapitre III section 1.2.1.1). Des dépôts constitués de Cs_2MoO_4 ont été réalisés, ainsi que de dépôts mixtes CsI/ Cs_2MoO_4 . Trois essais de dépôts mixtes ont été réalisés, avec des ratios massiques CsI/ Cs_2MoO_4 variables : % m. 67/33, % m. 50/50 et % m. 33/67. L'objectif des différentes quantités relatives de CsI et Cs_2MoO_4 était d'observer une influence sur le relâchement du Cs et d'I lors de l'étape de re-vaporisation. Ces dépôts ont été réalisés par A. Viretto (stage DUT ; [71]).

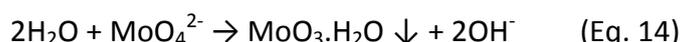
1.1. Caractérisation des dépôts à base de Cs_2MoO_4

Les dépôts de Cs_2MoO_4 et CsI/ Cs_2MoO_4 ont été caractérisés en termes de quantité déposée et de morphologie respectivement par ICP-MS et MEB. Deux essais de dépôt de

Cs₂MoO₄ ont été réalisés. Une quantité de matière représentant ≈0,8-1,05 mg/coupon a été déposée. Cependant, le ratio massique Cs/Mo est ≈3,2 d'après l'analyse ICP-MS, ce qui est significativement différent du ratio massique théorique (Cs/Mo=2,8). Il a été constaté que la solution génératrice contenant le molybdate de césium n'est pas limpide, mais trouble, bien que le composé soit soluble dans l'eau. En effet, en solution aqueuse le Cs₂MoO₄ se dissocie selon



et l'ion molybdate MoO₄²⁻ peut s'hydrolyser selon



Il est donc tout à fait possible que l'acide molybdique (MoO₃.H₂O) puisse se former et sédimenter dans la solution génératrice. Les aérosols ainsi formés, composés probablement de CsOH et de Cs₂MoO₄, seront appauvris en molybdène, ce qui pourrait expliquer la différence entre le ratio massique Cs/Mo théorique et expérimental.

Concernant les dépôts mixtes CsI/Cs₂MoO₄, la quantité totale d'aérosols déposée varie entre ≈0,40-0,94/coupon. Le rapport massique Cs/I et Cs/Mo pour chaque essai est présenté dans le Tableau 33.

Tableau 33. Rapports massiques Cs/I et Cs/Mo théoriques et expérimentaux et rapports massiques CsI/Cs₂MoO₄ expérimentaux

Dépôt mixte	CsI/Cs ₂ MoO ₄					
	% m. 67/33		% m. 50/50		% m. 33/67	
Composition de la solution génératrice (% massique)	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.
Cs/I	1,5	2	1,7	2	4,9	3,5
Cs/Mo	9,6	5	3,6	4,8	3,5	3,8
Composition du dépôt (% m.)	58/42		54/46		34/66	

On peut constater que le ratio massique CsI/Cs₂MoO₄ du dépôt est relativement bien respecté pour tout type de dépôt mixte (valeur proche de la valeur en solution génératrice).

L'analyse par MEB du dépôt de Cs₂MoO₄ a révélé la présence de particules sous formes d'aiguilles de 20-40 μm ainsi que des agglomérats de particules, qui peuvent atteindre 100 μm (Figure 121).

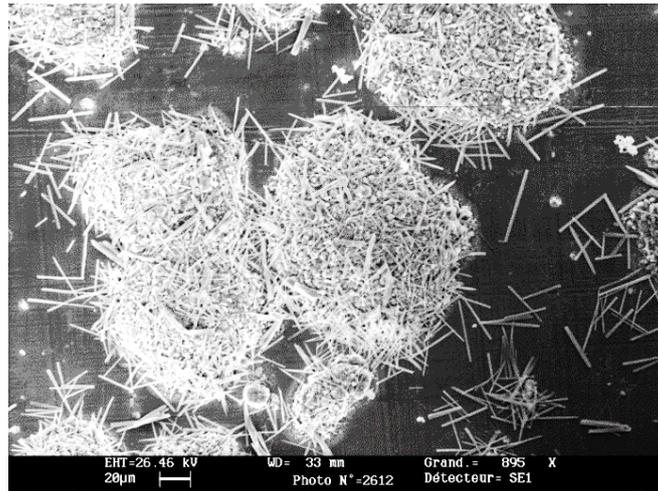


Figure 121. Image MEB d'un dépôt de Cs_2MoO_4

Les coupons avec le dépôt mixte présentent des particules dispersées de façon homogène sur la surface, non-agglomérées, de tailles comprises entre 3 et 10 μm . Leur morphologie ressemble à celles des particules observées sur les coupons avec le dépôt d'aérosols de CsI (par impaction, voir Chapitre IV section 1.2). Des particules en forme d'aiguilles sont détectées, mais seulement sur le coupon dont la fraction de molybdate de césium est la plus importante, c'est-à-dire avec le ratio $\text{CsI}/\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ % m. 34/66 (Figure 122).

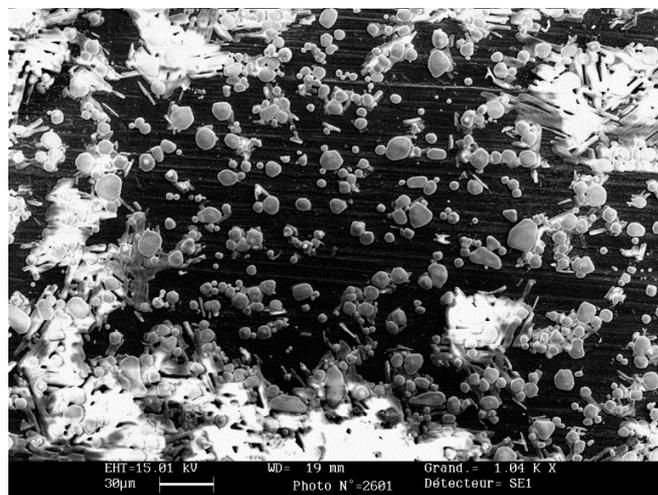


Figure 122. Image MEB d'un dépôt mixte $\text{CsI}/\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ (% m. 34/66)

1.2. Re-vaporisation des dépôts à base de Cs_2MoO_4

Les coupons d'acier pré-oxydés avec un dépôt de Cs_2MoO_4 ou avec des dépôts mixtes $\text{CsI}/\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ sont ensuite soumis à un cycle thermique dans la thermobalance avec un gradient thermique de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (voir Chapitre III section 1.3.1). Les objectifs sont de déterminer les quantités de Cs et d'I relâchés et l'état de surface après re-vaporisation.

Les résultats sont discutés ici en termes de :

- Bilan de masse obtenu après analyse par ATG ;
- Cinétique de re-vaporisation : suivi de la perte de masse par ATG ;
- Etat de surface après re-vaporisation : caractérisation par XPS.

Les coupons avec le résidu après re-vaporisation n'ont pas été lixiviés dans NaOH 0,1M et, de ce fait, n'ont pas été analysés par ICP-MS. Seul deux paramètres expérimentaux ont été considérés :

- L'atmosphère de re-vaporisation : air synthétique ou argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) ;
- La température finale du cycle thermique : 750 ou 1000°C.

1.2.1. Influence de l'atmosphère de re-vaporisation

1.2.1.1. Re-vaporisation sous air synthétique

Un essai de re-vaporisation sous air synthétique a été réalisé avec chaque type de dépôt dans la thermobalance. Les résultats des analyses thermogravimétriques sont synthétisés dans le Tableau 34.

Tableau 34. Tableau synthétique des résultats d'analyse thermogravimétrique : plage de température, variation de masse mesurée et quantités initiales d'I, Cs et Mo dans chaque type de dépôt mixte

	CsI/Cs ₂ MoO ₄			
Composition expérimentale (% m.)	58/42	54/46	34/66	0/100
Plage de T, °C	430-589	435-589	503-618	>400
Variation de masse, mg	-0,109	-0,125	-0,192	+0,340
m(I) ini, mg	0,118	0,111	0,191	-
m(Cs) ini, mg	0,236	0,239	0,676	0,498
m(Mo) ini, mg	0,047	0,050	0,175	0,157

Pour le dépôt de molybdate de césium pur, aucune perte de masse n'est enregistrée, seule une prise de masse de l'échantillon est observée. Cette dernière débute des 400°C et se prolonge pendant toute la durée du cycle thermique et représente +0,3 mg en total (Figure 123). Le Cs₂MoO₄ ne semble pas se vaporiser dans la gamme de température du cycle thermique appliqué. La prise de masse est ici attribuée à une oxydation plus prononcée du coupon 304L dans ces conditions. Pour les coupons avec le dépôt mixte une seule perte est observée à partir de ≈430°C (sauf pour le coupon avec le ratio CsI/Cs₂MoO₄ % m. 34/66 ou la perte de masse est initiée à 500°C) (Figure 124). La variation de masse mesurée est

similaire à la masse initiale d'iode déposée. Compte-tenu de ces observations, nous estimons que la perte de masse mesurée par thermogravimétrie correspond au relâchement intégral d'iode.

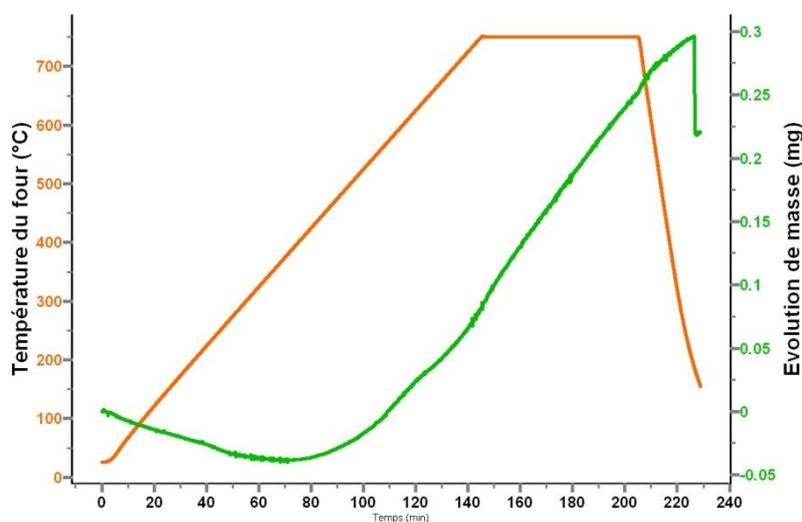


Figure 123. Diagramme ATG d'un dépôt de Cs_2MoO_4 ($m_{\text{ini}}=0,655$ mg) re-vaporisé sous air synthétique à 750°C

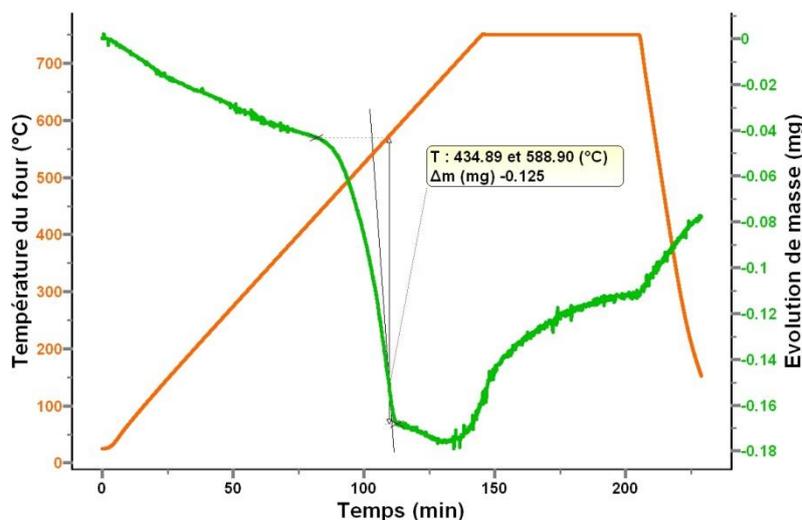


Figure 124. Diagramme ATG d'un dépôt mixte $\text{CsI}/\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ (% m. 50/50 ; $m_{\text{ini}}=0,4$ mg) re-vaporisé sous air synthétique à 750°C

Une analyse de surface par XPS a été réalisée sur les coupons avec dépôts mixtes après re-vaporisation. Les résultats de l'analyse quantitative sont synthétisés dans le Tableau 35. Aucun pic d'iode n'est détecté, ce qui conforte l'hypothèse d'un relâchement intégral d'iode. Avec l'enrichissement des dépôts initiaux en Cs_2MoO_4 la quantité résiduelle en surface de Cs et Mo augmentent, tandis que les quantités de chrome, qui est présent sous forme Cr(VI) essentiellement, et de Mn diminuent.

Tableau 35. Composition de la surface (en % at.) de chaque coupon avec dépôt mixte après re-vaporisation sous air à 750°C (XPS)

Composition expérimentale (% m.)	CsI/Cs ₂ MoO ₄			
	58/42	54/46	34/66	0/100
I	Non détecté	Non détecté	Non détecté	Non-analysé
Cs	13,9	15,1	17,0	
Cr (Cr ⁶⁺ , %)	9,2 (63)	9,9 (77)	4,8 (64)	
Mn	4,7	1,9	0,5	
Mo	2,0	2,8	5,2	

La forme chimique d'iode re-vaporisé n'a pas été déterminée bien qu'au vu des résultats de re-vaporisation de dépôts de CsI sous air synthétique (Chapitre IV), de l'iode moléculaire soit attendu. Des essais complémentaires dans le banc RIGolo seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

1.2.1.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau

Un essai de re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau a été réalisé avec chaque type de dépôt mixte CsI/Cs₂MoO₄ dans la thermobalance. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont synthétisés dans le Tableau 36.

Tableau 36. Tableau synthétique des résultats d'analyse thermogravimétrique : plage de température et variation de masse mesurée et quantités initiales d'I, Cs et Mo dans chaque type de dépôt mixte

Composition expérimentale (% m.)	CsI/Cs ₂ MoO ₄		
	58/42	54/46	34/66
Plage de T, °C	459-580	451-583	427-589
Variation de masse, mg	-0,155	-0,176	-0,231
m(I) ini, mg	0,118	0,111	0,191
m(Cs) ini, mg	0,236	0,239	0,676
m(Mo) ini, mg	0,047	0,050	0,175

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une seule variation de masse pour chaque type de dépôt mixte (Figure 125) qui commence vers 430-460°C et qui est achevée vers 580-590°C. La valeur mesurée de cette variation de masse est systématiquement plus grande que la quantité initiale d'iode déposée. Ce constat suggère, en plus d'un relâchement intégral d'iode, un relâchement partiel de césium.

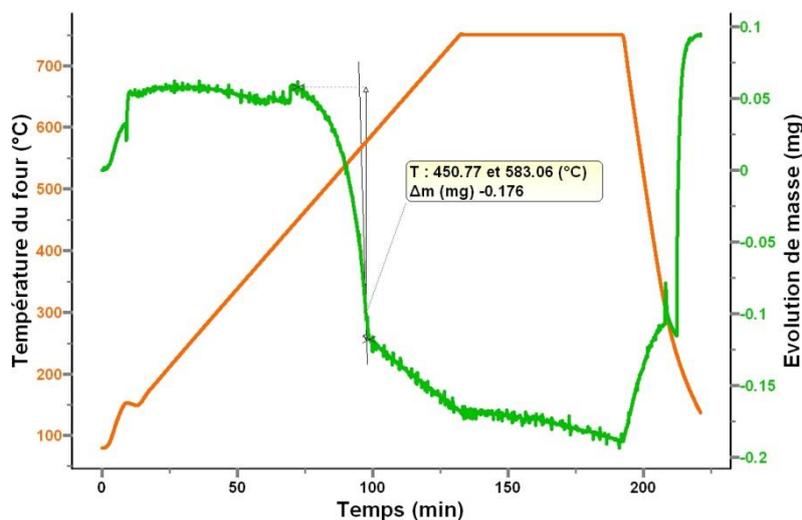


Figure 125. Diagramme ATG d'un dépôt mixte CsI/Cs₂MoO₄ (% m. 50/50 ; m_{ini}=0,4 mg) re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau à 750°C

L'analyse de surface par XPS a été réalisée les coupons avec dépôts mixtes. Les résultats de l'analyse quantitative sont synthétisés dans le Tableau 37. Aucun pic d'iode n'est détecté, ce qui conforte l'hypothèse d'un relâchement intégral. Aucune tendance sur l'évolution de la quantité résiduelle de Cs n'a pu être dégagée. La quantité de Mn et de Cr est si faible qu'il est impossible d'établir leur spéciation. En revanche, la quantité de molybdène est plus importante, comparé aux essais de re-vaporisation sous air synthétique, mais ne présente pas d'évolution en fonction de l'enrichissement des dépôts initiaux en Cs₂MoO₄.

Tableau 37. Composition de la surface (en % at.) de chaque coupon avec dépôt mixte après re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau à 750°C (XPS)

Composition expérimentale (% m.)	CsI/Cs ₂ MoO ₄		
	58/42	54/46	34/66
I	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Cs	23,2	17,8	20,0
Fe	0,0	0,0	0,0
Cr	0,5	0,8	0,6
Mn	0,4	2,0	0,7
Mo	10,3	9,1	10,4

La forme chimique d'iode re-vaporisé est supposée d'être l'iodure de césium CsI en partie (en se basant sur les résultats précédents, voir Chapitre IV section 1.3.3.2). Des essais complémentaires dans le banc RIGolo seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

1.2.2. Influence de la température finale du cycle thermique

Au vu des résultats de re-vaporisation des dépôts à base de Cs_2MoO_4 sous air synthétique à 750°C , il a été décidé de faire un essai de re-vaporisation d'un dépôt de Cs_2MoO_4 pur sous air synthétique, mais en augmentant la température finale jusqu'à 1000°C , dans l'objectif de mettre en évidence la re-vaporisation de cette espèce. De plus, le palier de température a été porté de 1 à 5h.

L'analyse thermogravimétrique a montré une prise de masse importante à partir de 750°C résultant de l'oxydation de la surface du coupon (Figure 126). Cette prise de masse de plusieurs mg dépasse largement la masse initiale de Cs_2MoO_4 déposée. De ce fait le diagramme de perte de masse n'est pas exploitable.

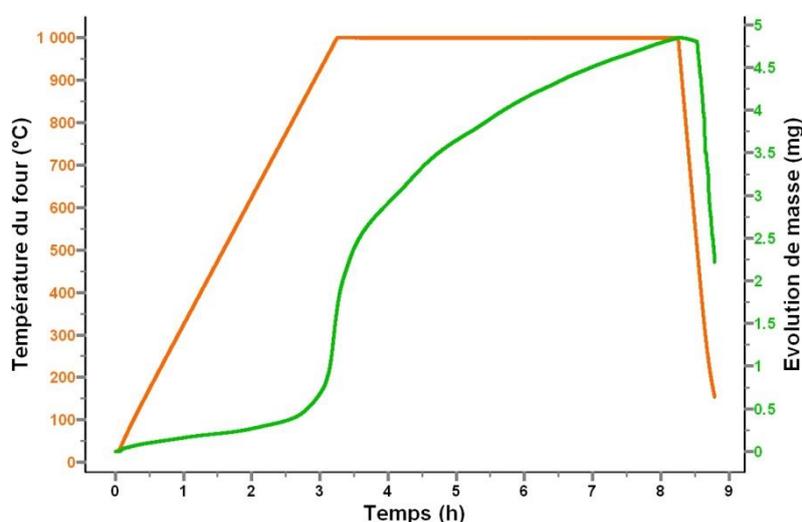


Figure 126. Diagramme ATG d'un dépôt de Cs_2MoO_4 (mini=0,655 mg) re-vaporisé sous air synthétique à 1000°C

Une seconde tentative a été entreprise, cette fois ci dans une atmosphère moins oxydante (argon/vapeur d'eau % vol. 70/30) dans l'objectif d'éviter la prise de masse due à l'oxydation du coupon. Néanmoins, la desquamation de la couche d'oxyde du coupon lors de ce second essai a déséquilibré le fléau de la thermobalance et donc rendu le diagramme inexploitable. Au vu du comportement du substrat à ces températures élevées, aucun autre essai en thermobalance n'a été conduit.

L'analyse XPS du coupon re-vaporisé sous air synthétique a mis évidence une faible quantité résiduelle de Cs et de Mo à la surface, ce qui suggère une re-vaporisation importante du molybdate de césium. Le chrome et le manganèse sont également détectés en faible quantité. En revanche, le fer est présent en grande quantité (voir Tableau 38). Cette observation peut être expliquée par une « vaporisation » de la couche d'oxyde à plus haute température qui révélerait l'interface avec l'apparition de Fe_2O_3 .

L'analyse XPS de la surface du coupon après desquamation et des fragments d'oxyde desquamé de l'échantillon re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau a mis en évidence la présence d'une très faible quantité de Cs (1,0-1,9 % at.) et des traces de Cr, Mn et Mo. La surface et l'oxyde sont composés très majoritairement d'oxyde de fer (Tableau 38).

Tableau 38. Composition de la surface (en % at.) de chaque coupon avec dépôt de Cs₂MoO₄ après re-vaporisation sous air synthétique à 1000°C (XPS)

	Cs ₂ MoO ₄ re-vaporisé sous air	Cs ₂ MoO ₄ re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau	
		Surface desquamée	Oxyde desquamé
Cs	2,8	1,9	1,0
Fe	26,2	28,8	30,9
Cr	2,7	-	-
Mn	2,1	1,3	-
Mo	0,2	-	0,1

1.3. Conclusions

Les résultats des analyses thermogravimétriques et analyses de surfaces par XPS, des dépôts mixtes CsI/Cs₂MoO₄ re-vaporisés dans différentes conditions d'atmosphère, suggèrent qu'il n'y a aucune influence de la présence de molybdène sur la re-vaporisation d'iode en termes quantitatifs. Que ce soit sous air synthétique ou sous argon/vapeur d'eau, l'iode est relâché intégralement. Afin de connaître la forme chimique d'iode re-vaporisé, il serait nécessaire de reproduire ces essais dans le banc expérimental RIGolo.

Concernant le césium, il semble que la présence de molybdène favorise sa rétention sur la surface du coupon, où il forme des composés Cs-Cr-O, particulièrement en atmosphère oxydante (air synthétique). Dans une atmosphère argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) un relâchement partiel de césium est suspecté, en plus du relâchement intégral d'iode.

Concernant le dépôt de molybdate de césium seul, il se re-vaporise quasi-intégralement à 1000°C, quelle que soit l'atmosphère de re-vaporisation, mais il n'a pas été possible de préciser la température à laquelle ce processus est initié avec la technique de thermogravimétrie.

2. Re-vaporisation de dépôts d'iodure d'argent AgI

Dans cette partie sont présentés les résultats concernant la génération de dépôts d'AgI ainsi que l'étude de leur re-vaporisation.

L'iodure d'argent est insoluble dans l'eau et, de ce fait, la génération de dépôts a été réalisée par voie sèche, comme décrite au Chapitre III section 1.2.1.2.

2.1. Caractérisation des dépôts d'AgI

Les dépôts d'AgI sur coupons d'acier 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau ont été caractérisés en terme de quantité déposée et de morphologie des particules respectivement par pesée à l'aide d'une microbalance (AgI étant insoluble dans l'eau, les analyses par ICP-MS/AES à partir d'une solution aqueuse ne sont plus possibles) et par analyse MEB.

La pesée des coupons avant et après les essais de dépôt ont révélé une masse d'AgI déposée comprise entre 0,6 et 1,9 mg/coupon. L'analyse MEB de ces dépôts a mis en évidence la présence d'agglomérats de particules qui peuvent atteindre 100 μm . Les agglomérats eux-mêmes sont composés de particules de taille d'environ 3 μm , ce qui correspond à la granulométrie initiale de la poudre d'AgI (Figure 127). Le protocole expérimental de dépôt n'étant pas totalement optimisé, les dépôts ne sont pas tout à fait homogènes sur toute la surface du coupon.

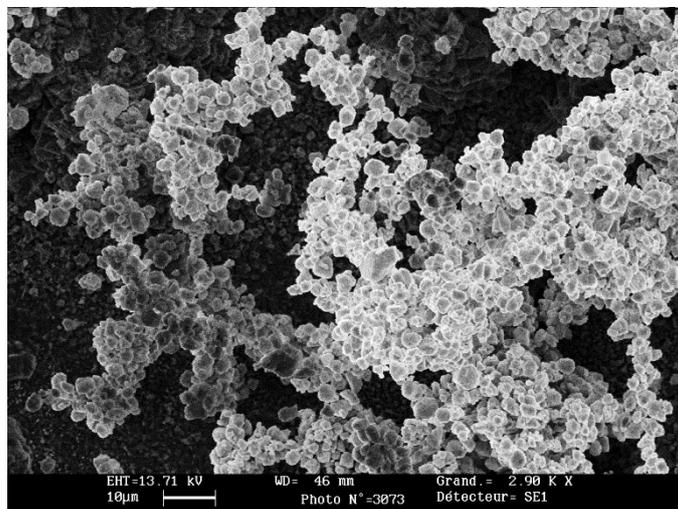


Figure 127. Image MEB d'un dépôt d'AgI sur coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau généré par impaction d'aérosols par voie sèche

2.2. Re-vaporisation des dépôts d'AgI

Les coupons 304L avec un dépôt d'AgI ont été soumis à un cycle thermique dans la thermobalance et dans le dispositif RIGolo en configuration « mesure intégrale » et « mesure en ligne » avec l'objectif de mettre en évidence un éventuel relâchement d'iode sous forme moléculaire et, le cas échéant, de quantifier ce relâchement.

Les résultats sont discutés ici en termes de :

- Bilan de masse obtenu après analyse par ICP-MS ;
- Cinétique de re-vaporisation : suivi de la perte de masse par ATG et couplage RIGolo + IBB-CEAS ;
- Etat de surface après re-vaporisation : caractérisation par XPS et ToF-SIMS.

Les coupons ont été portés à la température maximale de 750°C avec un gradient thermique de 5°C/min. Le seul paramètre variable entre chaque essai a été la composition de l'atmosphère dans le banc expérimental selon trois configurations :

- Air synthétique ;
- Argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) ;
- Air/vapeur d'eau (% vol. 20/80).

Le débit total de gaz dans tous les essais a été fixé à 200 mNI/min.

Il est important de rappeler que l'AgI est insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides. Il est par contre soluble dans des cyanures et de l'acide iodhydrique à chaud. Les oxydes d'argent sont quant à eux solubles dans l'acide nitrique. De plus, l'AgI est une espèce peu volatile (voir Chapitre II section 1.3). Tous ces constats peuvent induire des importantes incertitudes en ce qui concerne le bilan de masse en argent et iode.

2.2.1. Etude de l'influence de l'atmosphère de re-vaporisation

2.2.1.1. Re-vaporisation sous air synthétique

Des dépôts d'AgI ont été re-vaporisés sous air synthétique dans la thermobalance et dans le banc RIGolo dans les deux configurations

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une légère augmentation de la masse entre 550 et 600°C ($\Delta m = +0,020$ mg), suivie d'une perte de masse entre 600 et 750°C ($\Delta m = -0,268$ mg) qui laisse place ensuite à une importante reprise en masse jusqu'à la fin de l'essai (Figure 128). Vu le nombre de phénomènes se produisant, l'interprétation du diagramme de perte de masse est complexe (la perte de masse est liée fort probablement à un début de re-vaporisation qui est contrebalancée par une forte oxydation de la surface du coupon).

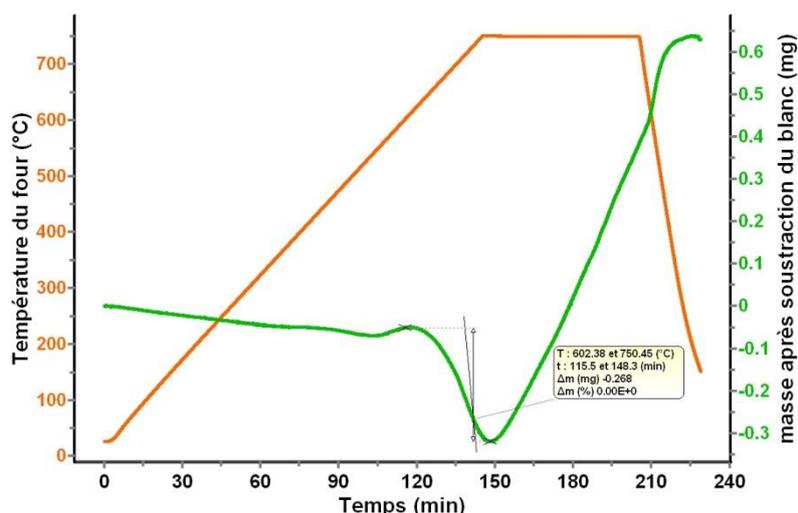


Figure 128. Diagramme ATG d'un dépôt d'AgI ($m_{ini}=1,7$ mg) re-vaporisé sous air synthétique à 750°C

L'analyse par spectroscopie UV-Visible de la phase organique des bulleux biphasiques après re-vaporisation dans le banc RIGolo a mis en évidence le relâchement d'iode sous forme moléculaire. Cependant, la quantité mesurée dans les bulleux est 4 fois (!) plus importante comparée à la masse initiale du dépôt d'AgI déterminée par pesée balance avec une précision au microgramme) (Tableau 39). Il est fortement probable qu'il existe une incertitude concernant la quantité d'AgI initiale, liée à la technique de mesure (dans cette série particulière, les coupons 304L pré-oxydés présentent un écart important en termes de masse déposée : de 0,1 à 1,9 mg/coupon d'AgI).

Tableau 39. Tableau synthétique de l'essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols d'AgI sous air synthétique dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode		Argent	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	<LD		0,042	91,3
Coupon 304L	non analysé	non analysé	non analysé	non analysé
Phase organique bulleur 1	0,206		-	-
Phase aqueuse bulleur 1	0,001		-	-
Autres zones en aval du four	0,002		0,008	17,4
Total	0,208		0,05	110,0

L'essai de re-vaporisation réalisé dans le banc RIGolo en configuration « mesure en ligne » a mis en évidence un relâchement d'iode moléculaire gazeux à partir de 550°C (Figure 129), ce qui est cohérent avec le début de perte de masse observé suite à l'analyse thermogravimétrique. Cependant, le relâchement d'iode moléculaire semble débuter à plus basse température (à partir de 400°C), ce qui serait cohérent avec les observations faites sur le système Csl, mais la ligne de base étant trop élevée, il est difficile d'avoir une certitude. Il serait intéressant de répéter cet expérience afin d'avoir une réponse plus concluante.

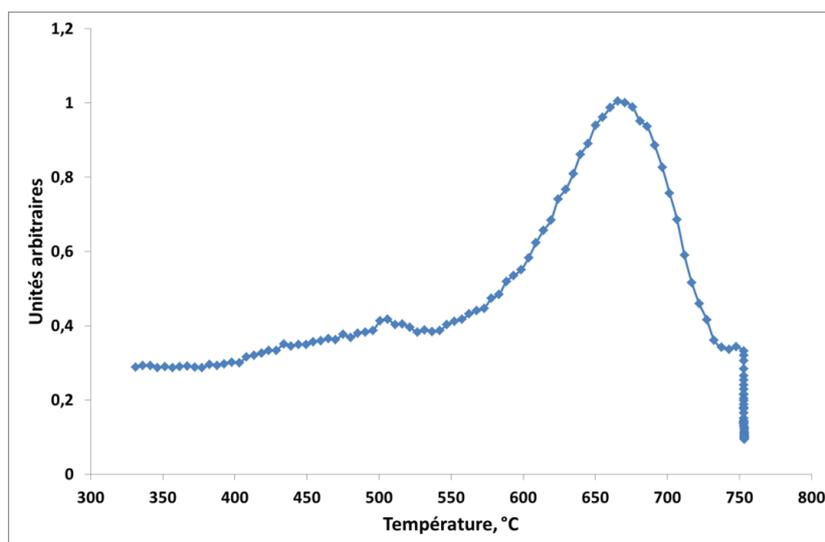


Figure 129. Cinétique de relâchement et de transport d'iode moléculaire obtenus par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation d'un dépôt d'AgI sous air synthétique à 750°C

L'analyse XPS du coupon re-vaporisé dans le banc RIGolo (essai « mesure intégrale ») a confirmé la présence d'Ag (3,6% at.) et d'I (1,6% at.) sur la surface (Tableau 40). Cependant, le rapport atomique Ag/I (2,25) suggère une re-vaporisation partielle d'iode, déjà constatée suite aux analyses UV-Vis et ICP-MS de ce même essai. En revanche, l'analyse du pic Ag3d ne permet pas de conclure quant à la spéciation précise de l'argent (AgI et/ou une autre espèce contenant de l'Ag, comme Ag₂O, ...) en raison d'effet de charge mal compensé et aussi du faible déplacement chimique dans le cas de l'argent. D'autres éléments constitutifs de la surface d'acier 304L sont également détectés : le Mn (2,7% at.), le Cr (4,6% at.) et le Fe (25,9% at.).

Tableau 40. Quantités résiduelles d'I, d'Ag, de Mn, de Cr et Fe après re-vaporisation d'un dépôt d'AgI dans différentes conditions d'atmosphère (analyse quantitative XPS, % at.)

	Atmosphère de re-vaporisation		
	Air synthétique	Argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30)	Air/vapeur d'eau (% vol. 20/80)
Iode	1,6	0,3	<<0,1
Argent	3,6	0,7	2,1
Manganèse	2,7	17,4	9,6
Chrome	4,6	3,1	13,5
Fer	25,9	1,5	6,1

Le résidu du dépôt d'AgI re-vaporisé dans le banc RIGolo (« mesure intégrale ») a aussi été analysé par ToF-SIMS et des fragments ioniques tels que $\text{Ag}^{109}\text{AgO}^+$, AgI^+ ont été détectés (Figure 130). Il faut noter que cette technique reposant sur la spectrométrie de masse est donc sensible à la composition isotopique des éléments analysés. Dans le cas de l'argent composé de 52% de ^{107}Ag et de 48% ^{109}Ag , la formation d'une grande variété d'ions secondaires et de combinaisons d'ions, pouvant en outre induire des interférences isobariques avec d'autres fragments (ions secondaires issus de la couche oxyde). L'analyse d'argent est donc délicate.

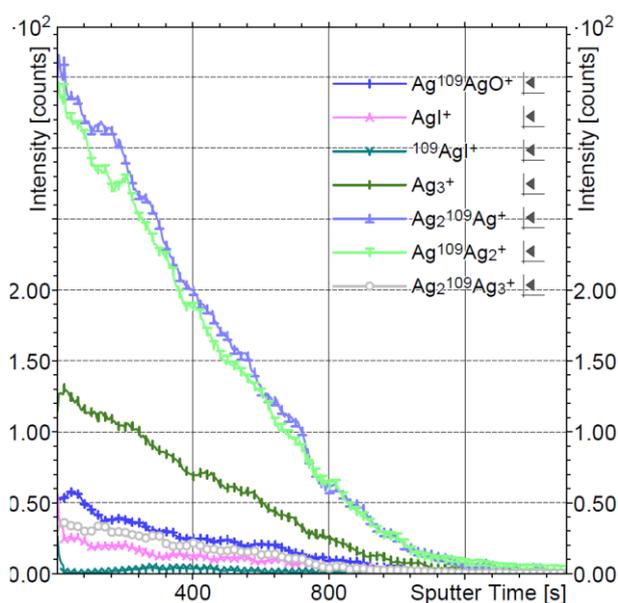


Figure 130. Profils ToF-SIMS des fragments contenant de l'Ag d'un coupon re-vaporisé sous air synthétique à 750°C

2.2.1.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau

Un essai de re-vaporisation de dépôts d'AgI ($m_{\text{ini}}=0,7$ mg) sous atmosphère argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) a été réalisé dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale ».

L'analyse par spectroscopie UV-Visible de la phase organique des bulleurs biphasiques n'a révélé aucune trace d'iode moléculaire (Tableau 41). En revanche, l'analyse ICP-MS des solutions de lixiviation alcalines des différentes parties du banc RIGolo (Chapitre III section 1.3.2) a mis en évidence la présence de 19,0% d'iode (par rapport à la quantité d'iode initiale), dont la majorité se retrouve dans le tube réactionnel en alumine (49%) et dans la phase aqueuse du premier bulleur biphasique (30,4%). Concernant l'argent, l'analyse ICP-AES des solutions de lixiviation acide a révélé une quantité d'argent collectée de 3,2% (par rapport à la quantité initiale d'argent) qui se retrouve principalement dans le tube réactionnel (89%).

Tableau 41. Tableau synthétique de l'essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols d'AgI sous argon/vapeur d'eau dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode (masse initiale=0,49 mg)		Argent (masse initiale=0,41 mg)	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	0,046	9,4	0,012	2,9
Coupon 304L	non analysé	non analysé	non analysé	non analysé
Phase organique bulleur 1	<LD	<LD	Non concerné	Non concerné
Phase aqueuse bulleur 1	0,028	5,7	-	-
Autres zones en aval du four	0,019	3,9	0,001	0,3
Total	0,094	19,0	0,013	3,2

L'analyse XPS de ce coupon après re-vaporisation a confirmé la présence d'une faible quantité d'Ag (0,7% at.) et d'I (0,3% at.) sur la surface (Tableau 40). Le rapport atomique Ag/I (2,33) suggère une re-vaporisation partielle d'iode, déjà constatée par analyse ICP-MS. L'analyse du pic Ag 3d ne permet pas de conclure quant à la spéciation précise de l'argent (AgI et/ou une autre espèce contenant de l'Ag, comme Ag₂O, ...) en raison d'effet de charge mal compensé et aussi du faible déplacement chimique dans le cas de l'argent. D'autres éléments constitutifs de la surface d'acier 304L sont également détectés : le Mn (17,4% at.), le Cr (3,1% at.) et le Fe (1,5% at.).

L'analyse par ToF-SIMS du dépôt re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau est difficile à interpréter, car les différents fragments ioniques susceptibles de contenir de l'argent présentent des évolutions différentes (par exemple AgO⁺ et ¹⁰⁹AgO⁺ sur la Figure 131).

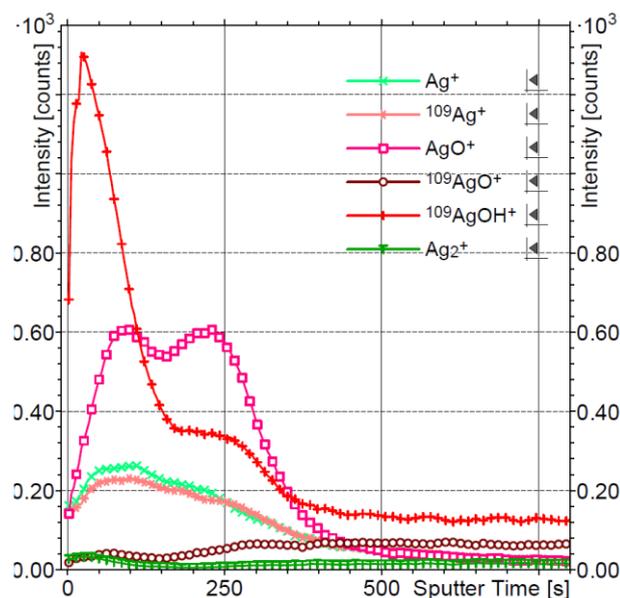


Figure 131. Profils ToF-SIMS en profondeur des fragments ioniques contenant d'Ag d'un coupon re-vaporisé sous argon/vapeur d'eau à 750°C

2.2.1.3. Re-vaporisation sous air/vapeur d'eau

Un essai de re-vaporisation de dépôts d'AgI sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) a été réalisé dans le banc RIGolo en configuration « mesure intégrale » ($m_{ini}=0,6$ mg) et deux essais dans la configuration « mesure en ligne » sont venus compléter l'étude de cette atmosphère de re-vaporisation.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible de la phase organique des bulleux biphasiques a révélé un relâchement d'iode sous forme I_2 de 50,9% (par rapport à la quantité d'iode initiale). Après les analyses ICP-MS et UV-Vis, 56,6% d'iode a été collecté en total dans le banc expérimental (Tableau 42). Concernant l'argent, l'analyse ICP-AES des solutions de lixiviation acide a révélé une quantité d'argent collectée de 4,9% (par rapport à la quantité initiale d'argent).

Les deux essais réalisés de réalisé dans le banc RIGolo en configuration « mesure en ligne » ont montré une tendance similaire sur la cinétique de relâchement d'iode moléculaire, à savoir (Figure 132) :

- D'abord une étape « lente » à basse température entre 350 et 580°C ;
- Puis une étape « rapide » au-delà de 580°C, phénomène similaire à la cinétique de relâchement observée sous air synthétique.

Tableau 42. Tableau synthétique de l'essai de re-vaporisation de dépôts d'aérosols d'AgI sous air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) dans le banc RIGolo en configuration "mesure intégrale"

	Iode (masse initiale=0,32 mg)		Argent (masse initiale=0,28 mg)	
	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale	Masse collectée, mg (ICP-MS)	% de masse initiale
Tube alumine	0,0	0,0	0,011	4,0
Coupon 304L	non analysé	non analysé	non analysé	non analysé
Phase organique bulleur 1	0,163	50,9	Non concerné	Non concerné
Phase aqueuse bulleur 1	0,013	3,9	Non concerné	Non concerné
Reste	0,005	1,7	0,003	0,9
Total	0,181	56,5	0,014	4,9

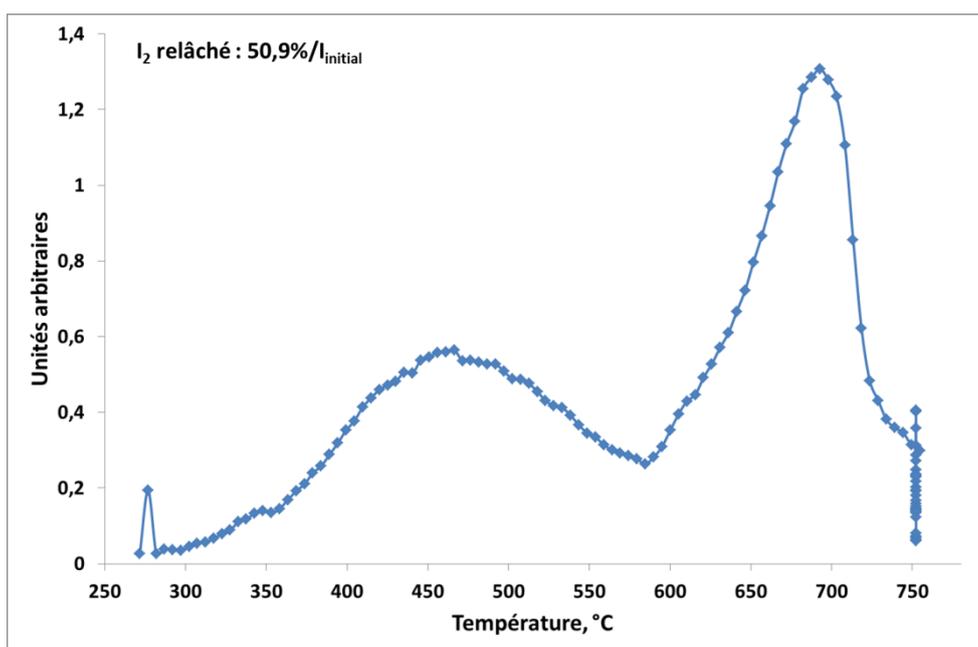


Figure 132. Cinétique de relâchement et de transport d'iode moléculaire obtenus par IBB-CEAS pendant la re-vaporisation d'un dépôt d'AgI sous air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) à 750°C

L'analyse XPS du coupon issu de l'essai RIGolo « mesure intégrale » a confirmé la présence d'Ag (2,1% at.) et des traces d'I (<<0,1% at.) sur la surface (Tableau 40). La quantité résiduelle d'iode indique une re-vaporisation importante, en adéquation avec la quantité collectée (51%) après l'essai RIGolo « mesure intégrale ». L'analyse du pic Ag 3d ne permet de conclure quant à la spéciation précise de l'argent (AgI et/ou une autre espèce contenant de l'Ag, comme Ag₂O, ...) en raison d'effet de charge mal compensé et aussi du faible

déplacement chimique dans le cas de l'argent. D'autres éléments constitutifs de la surface d'acier 304L sont également détectés : le Mn (9,6% at.), le Cr (13,5% at.) et le Fe (6,1% at.).

L'analyse par ToF-SIMS du dépôt re-vaporisé sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau a permis de constater la diminution du signal des ions $^{107}\text{Ag}^+$ et $^{109}\text{Ag}^+$ suivant la profondeur analysée (Figure 133). Par contre, la recherche des fragments ioniques pouvant suggérer la forme chimique de l'argent résiduel n'a pas été conclusive suite aux nombreuses interférences isobariques dues à la présence de deux isotopes d'argent.

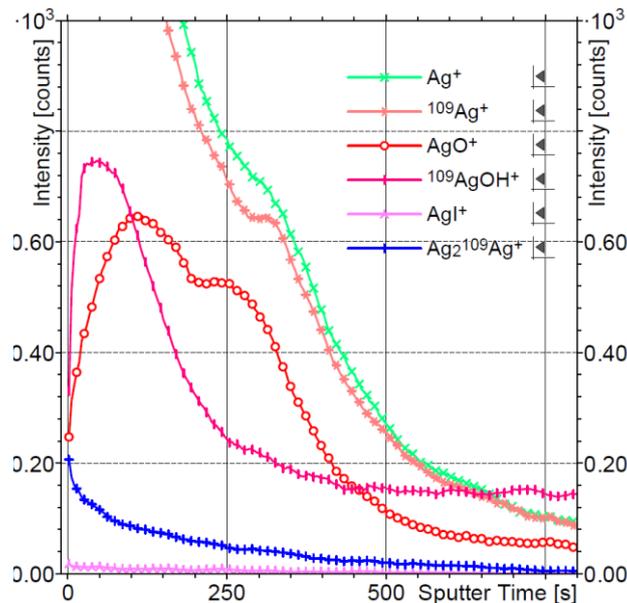


Figure 133. Profils ToF-SIMS en profondeur des fragments ioniques contenant d'Ag d'un coupon re-vaporisé sous air/vapeur d'eau à 750°C

2.3. Conclusions

L'étude de la re-vaporisation de dépôts d'iodure d'argent AgI dans différentes conditions d'atmosphère a révélé des tendances similaires au cas de dépôts de CsI : un relâchement important d'iode sous forme moléculaire en présence d'air. Cependant, la cinétique de relâchement est dépendante de la composition atmosphérique : un seul pic de relâchement d'I₂ est mis en évidence dans le cas de la re-vaporisation sous air synthétique (qui débute à 550°C), alors que sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau le relâchement a lieu en deux étapes (lente entre 350 et 580°C et rapide en-dessus de 580°C).

D'un point de vue quantitatif, les résultats expérimentaux sont difficiles à interpréter, du fait que le bilan de masse ne soit pas équilibré (de manière générale, une moindre quantité de matière est collectée après l'essai de re-vaporisation comparée à la quantité initiale de dépôt). Deux explications peuvent alors être proposées :

- Faible taux de vaporisation d'AgI depuis la surface du coupon (la quantité résiduelle d'Ag et d'I sur la surface des coupons est inconnue car les coupons n'ont pas été analysés par ICP-MS/ICP-AES) ;
- Insolubilité d'AgI et des composés d'argent dans les solvants utilisés communément au laboratoire. En effet, l'AgI n'est soluble que dans des cyanures ou acide iodhydrique (HI) à chaud ; les oxydes d'argent sont solubles dans l'acide nitrique (HNO₃).

Les analyses de surface par XPS et ToF-SIMS ont mis en évidence la présence de l'argent et de l'iode sur la surface du coupon après re-vaporisation, ce qui conforte l'hypothèse d'une re-vaporisation partielle d'iode.

Chapitre VI : Discussion

Dans ce chapitre nous allons discuter des aspects théoriques concernant le phénomène de re-vaporisation de dépôts de PFs depuis la surface du circuit primaire d'un REP en situation accidentelle grave. Les résultats présentés aux Chapitres IV et V mènent à la conclusion qu'il existe potentiellement plusieurs mécanismes de re-vaporisation de CsI et d'AgI en fonction des différents paramètres expérimentaux, tels que la température, la composition de l'atmosphère de re-vaporisation et la nature du substrat. Sur la base des observations expérimentales, ces mécanismes peuvent être schématisés selon différents processus comme suit pour le cas de CsI :

- Le CsI, sous forme d'aérosols tels que décrits au Chapitre IV section 1.2, se trouve initialement sur la surface oxydée du coupon 304L (pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau), composée d'une couche fine riche en Mn suivie d'une couche riche en Cr_2O_3 , (Figure 134). Les résultats des essais de re-vaporisation des dépôts de CsI « HT » et « condensation » obtenus dans le banc RIGolo, présentant une cinétique de relâchement d' I_2 similaire à celle des essais de re-vaporisation de dépôts d'aérosols de CsI, les dépôts « HT » et « condensation » ne seront pas considérés dans cette partie ;

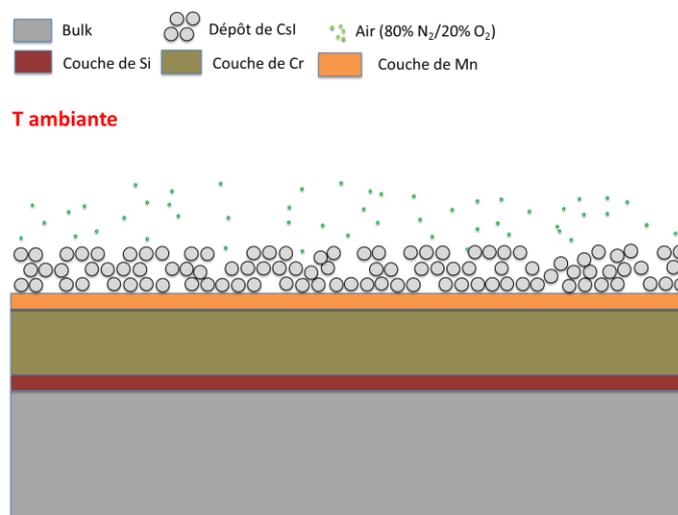


Figure 134. Schéma du dépôt d'aérosols de CsI sur coupon 304L pré-oxydé (échelles non représentatives)

- Dans le cas de la re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau, le dépôt de CsI est relâché sous forme de CsI, probablement par re-vaporisation directe de ce composé (Figure 135) ;

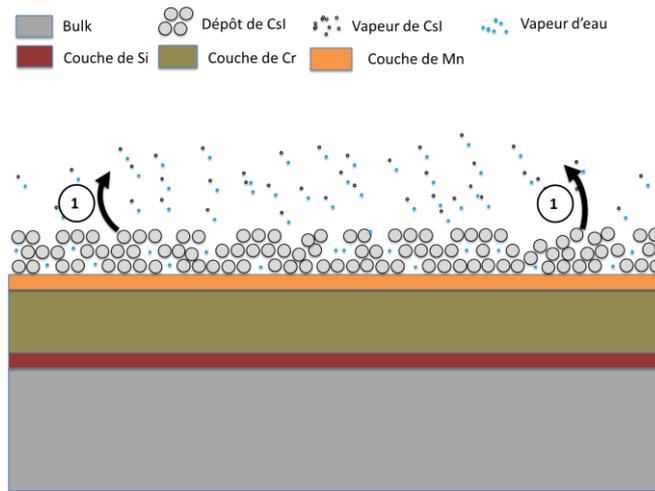


Figure 135. Schéma de re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau d'un dépôt de CsI depuis la surface oxydée d'un coupon 304L : re-vaporisation directe $\text{CsI(s)} \rightarrow \text{CsI(g)}$ ①

- Dans le cas de la re-vaporisation sous air, l'iode est re-vaporisé principalement sous forme d'iode moléculaire. Ainsi, un premier relâchement d' I_2 se produit à $T < 550^\circ\text{C}$ (823K), tel que observé dans le cas de la re-vaporisation de dépôt de CsI (aérosols ou obtenus par condensation de vapeurs). Cette observation pourrait être expliquée par les phénomènes suivants : (1) existence d'une instabilité thermique du CsI sous air associée à une réaction en phase hétérogène (aérosols CsI – air) conduisant à la formation d'une faible quantité d'iode moléculaire (Figure 136), comme observé dans les essais de re-vaporisation à partir du substrat d'or (Chapitre IV section 1.3.5) ; (2) une interaction entre le dépôt de CsI et la surface oxydée de l'acier conduisant à la formation de composés de types $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et Cs_2CrO_4 , ainsi que de I_2 (Figure 137), comme observé dans l'essai de re-vaporisation à partir d'un coupon d'acier oxydé avec un cycle thermique tronqué (Chapitre IV section 1.3.3.3) ;

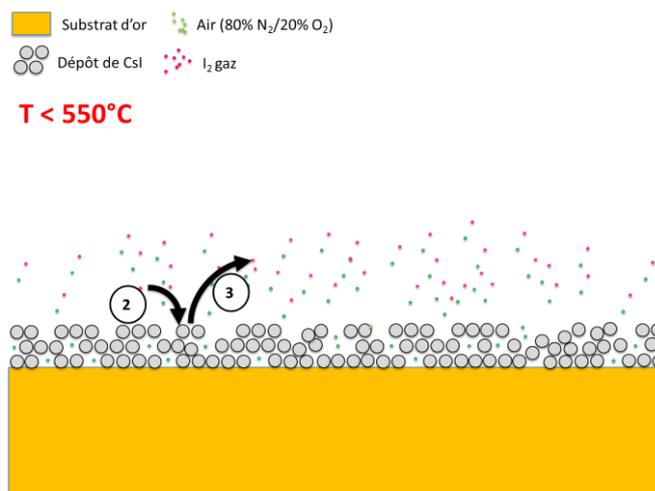


Figure 136. Schéma de formation d'iode moléculaire suite à la réaction en phase hétérogène (aérosol - gaz) : re-vaporisation à partir d'un substrat inerte (or) : réaction du CsI avec l'air ② associée à la formation d' I_2 ③

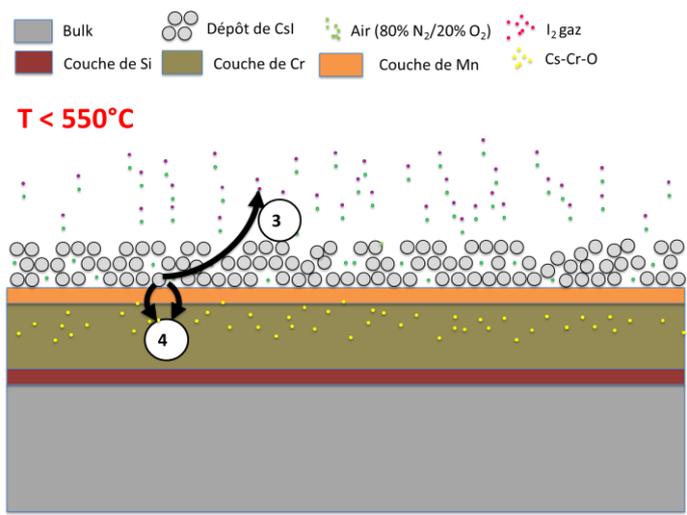


Figure 137. Schéma de formation d'iode moléculaire suite à l'interaction entre le CsI et Cr_2O_3 : réaction entre CsI et Cr_2O_3 en présence d' O_2 (4), et formation d' I_2 (3)

- Un second relâchement, plus important, d'iode moléculaire à $T > 550^\circ\text{C}$ (823K) ; au-dessus de cette température, il semblerait que le CsI commence à se re-vaporiser et la réaction entre le CsI et l'air se produit alors en phase gazeuse homogène (Figure 138).

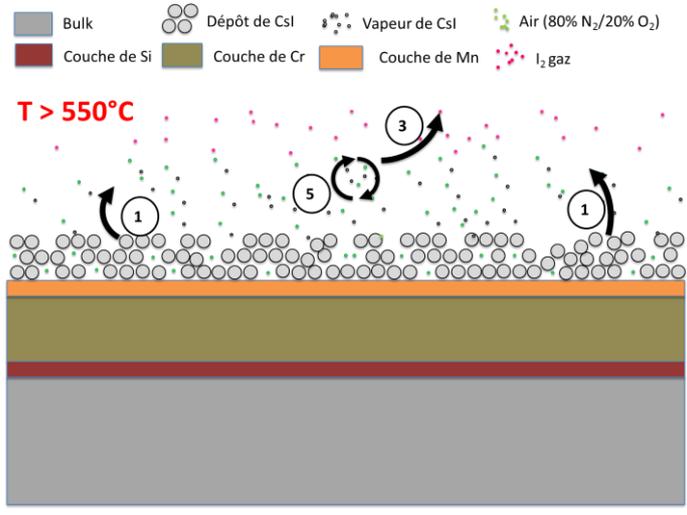


Figure 138. Schéma de formation d'iode moléculaire à $T > 550^\circ\text{C}$: re-vaporisation de CsI (1), réaction entre le CsI et l'air en phase gaz homogène (5) et formation d' I_2 (3)

Concernant les dépôts mixtes CsI/ Cs_2MoO_4 , et en se basant sur les résultats de re-vaporisation de dites dépôts réalisés dans la thermobalance (voir Chapitre V section 1.2) nous pouvons considérer que le dépôt se re-vaporise, selon les de conditions opératoires, suivant le même mécanisme que le CsI, et ceci dans la gamme de température 300-750°C (573-1023 K).

Dans le cas de la re-vaporisation des dépôts d'AgI, il est estimé que la formation d'iode moléculaire est régie par un mécanisme correspondant à une réaction hétérogène entre les aérosols d'AgI et le gaz porteur, comme représenté schématiquement sur la Figure 138. Cette hypothèse est notamment argumenté par la faible volatilité d'AgI (voir Chapitre II section 1.3). Une réactivité avec la surface peut également être exclue, car les analyses de surface réalisées au cours de ce travail par XPS et ToF-SIMS n'ont apporté aucune information dans ce sens.

Les objectifs de cette discussion sont donc :

- L'identification des voies réactionnelles globales qui sont thermodynamiquement favorables à la formation d'iode moléculaire gazeux dans les conditions expérimentales des essais réalisés ;
- La comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation numérique avec le logiciel SOPHAEROS du code de calcul ASTEC des essais de re-vaporisation.

1. Evaluation de la formation d'iode moléculaire à partir des équilibres thermodynamiques

Dans cette partie sont discutés les résultats des calculs thermodynamiques concernant la formation d'iode moléculaire gazeux (I_2) suite à la re-vaporisation de dépôts d'iodure de césium (CsI) et d'iodure d'argent (AgI) depuis différents types de substrats, ainsi que dans différentes conditions de température et de composition de l'atmosphère gazeuse.

Les calculs thermochimiques ont été réalisés avec le logiciel COACH version 3.4. Il est lié à une base de données thermodynamiques (THERMOCOMP) contenant plus de 5000 composés et il permet de calculer les propriétés thermochimiques des éléments, des composés ainsi que des réactions (ΔH° , ΔG° , ΔS° , etc.). Des valeurs de $\Delta_f H^\circ$ des certains composés dans cette base de données ont été comparées avec les données expérimentales disponibles dans la littérature et il a été constaté une bonne cohérence entre les valeurs.

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont été réalisés avec le logiciel GEMINI2 version 3.51 par minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système chimique considéré. Les états de matières prises en compte par le logiciel sont : le gaz parfait, l'état condensé et les solutions liquides. Les données de sortie des calculs comprennent les noms, la composition et la fraction de chaque état de la matière, l'activité chimique des composés ainsi que la pression partielle des espèces gazeuses. Les deux logiciels (COACH et GEMINI 2) font partie du progiciel ThermoSuite ([87] et [88]).

Le choix des données d'entrée a été fait en faveur des espèces chimiques (et non pas des éléments) et de leur masse. Trois paramètres ont été considérés :

- On a d'abord considéré comme espèces représentatives des substrats mis en œuvre dans le cadre de cette étude, les espèces chimiques suivantes : l'or à l'état solide, et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 à l'état solide ; les autres phases identifiées dans la couche d'oxyde présentes en surface des coupons d'alliage (304L, 316L et Inconel 600) n'ont pas été considérées (MnO , Fe_2O_3 , etc.) car seules des interactions entre le CsI et le Cr_2O_3 ont été mises en évidence lors des résultats d'analyses de surface réalisées sur des coupons re-vaporisés en présence d'air ;
- Pour le dépôt, CsI à l'état solide et AgI à l'état solide ont été pris en compte ;
- L'atmosphère : argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) et air synthétique (% vol. N_2/O_2 80/20).

Pour chaque espèce sélectionnée, les masses qui ont été retenues pour réaliser les calculs d'équilibre thermodynamique figurent dans le Tableau 43.

Tableau 43. Liste et quantités des espèces chimiques renseignées dans le logiciel GEMINI 2

Espèce		Quantité, mg	
Substrat	Au (solide)	5,00	
	Cr_2O_3 (solide)	0,63	
Dépôt de PFs	CsI (solide)	2,00	
	AgI (solide)	1,00	
Atmosphère de re-vaporisation	Argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30)	Ar	11,0
		H_2O (g)	2,12
	Air synthétique	N_2	4,34
		O_2	2,50

Concernant le substrat, la quantité d'or a été choisie de manière arbitraire car cette espèce est chimiquement inerte dans la gamme de température considérée (573-1023K). La valeur de la masse de Cr_2O_3 a été estimée en supposant une couche homogène de Cr_2O_3 de 1 μm d'épaisseur, et de 1,2 cm^2 de surface, avec une densité de 5,22 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, données représentatives de nos échantillons.

Concernant le dépôt des PFs, les quantités choisies sont également cohérentes avec celles obtenues expérimentalement.

Concernant l'atmosphère de re-vaporisation, les quantités de gaz ont été estimées en supposant un volume constant dans la zone isotherme du four RIGolo, à savoir environ 9,4 ml. Les calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés dans la gamme de température 573-1023 K avec un pas de 50 K.

1.1. Etude du système {Cr-Cs-H-I-O} sous vapeur d'eau

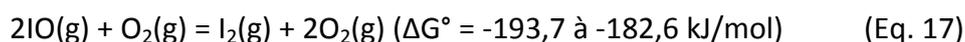
Le premier calcul à l'équilibre thermodynamique a été réalisé pour le système {Cr-Cs-H-I-O} comprenant 63 espèces, et dans les conditions d'atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

Le résultat montre que de manière générale, le CsI ne se dissocie pas dans la gamme de température 573-1023 K. A 1023 K, moins de 7% de la quantité initiale de CsI se dissocie pour former du CsOH(g), I(g), HI(g), HOI(g), Cs₂CrO₄(g), I₂(g), etc. Ce résultat est en bonne cohérence avec nos observations expérimentales (voir Chapitre IV section 1.3.3.2 et annexe 4.1.2). En effet, aucune présence d'I₂ n'a été mise en évidence, et le ratio massique Cs/I mesuré par ICP-MS après lixiviation des différentes parties du banc RIGolo est proche de 1, ce qui dénote la présence de CsI. Cependant, dans la phase aqueuse du premier bulleur biphasique ce ratio chute à 0,76, et dans le troisième bulleur contenant la solution de NaOH 0,1M, une large majorité l'iode est détecté (Cs/I = 0,01, voir annexe 4.1.2), ce qui pourrait être expliqué par la dissociation de la molécule de CsI prédite par le calcul.

1.2. Etude du système {Au-Cs-I-O}

Par la suite, il a été décidé d'étudier la formation d'iode moléculaire dans une atmosphère contenant de l'oxygène moléculaire pur. Le système chimique considéré est le {Au-Cs-I-O}. L'objectif était plus précisément de déterminer l'influence de l'oxygène O₂ présent dans l'air sur le relâchement d'I₂(g) dans un système où les interactions avec la surface sont minimisées au possible (substrat inerte par rapport au dépôt). Ainsi, le système {Au-Cs-I-O} comprend 34 composés.

Le résultat du calcul montre que dans la gamme de température 573-873 K le Cs et l'I restent majoritairement sous forme CsI, sans aucune trace d'iode à l'état gazeux. A 973 K et 1023 K le CsI passe en phase gaz, ainsi que son dimère Cs₂I₂. D'autres composés à base de Cs existent à l'équilibre thermodynamique à ces températures : CsO(g), Cs₂O₂(g). Des traces de I(g) (2,2 – 7,3.10⁻⁶ mg) existent aussi, mais pas d'iode moléculaire. Bien que les réactions 16 et 17 soient thermodynamiquement favorables dans la gamme de température 573-1023 K (calculs COACH), l'espèce O(g) n'est pas prédite à l'équilibre thermodynamique.



¹⁰ (c) – état condensé (solide) ; (g) – état gazeux

Un calcul à l'équilibre thermodynamique a également été réalisé avec le système chimique {I, O} dans la gamme de température 298 – 473K (température qui correspond à celle de la partie aval du dispositif RIGolo). Les espèces initiales considérées sont l' $O_2(g)$ et le $I(g)$. Les résultats des calculs montrent que dans cette gamme de température, l'iode existe exclusivement sous forme $I_2(g)$. Il est possible que $I(g)$ soit transporté dans le tube réactionnel du RIGolo pour former $I_2(g)$ à plus basse température.

1.3. Etude du système {Au-Cs-I-N-O}

Dans la continuation de l'étude, il a été décidé d'élargir le domaine et d'inclure l'azote dans le calcul. Ainsi, le système {Au-Cs-I-N-O} comprenant 49 espèces a été caractérisé.

Le résultat du calcul GEMINI à l'équilibre thermodynamique montre que le Cs et l'I sont principalement sous forme CsI solide. Parmi les espèces gazeuses, on remarque la présence d' $I_2(g)$ dans la gamme 573 et 673 K (respectivement $2,1 \cdot 10^{-5}$ mg et $1,4 \cdot 10^{-8}$ mg). Cependant, à plus haute température, cette espèce n'est plus présente. A 773 K et au-delà, l'iode en phase gazeuse est principalement représenté par $I(g)$ ($4,8 - 9,0 \cdot 10^{-9}$ mg) et $CsI(g)$ ($4,5 \cdot 10^{-7}$ à $3,0 \cdot 10^{-4}$ mg).

D'autre part, il semble que la présence de l'azote facilite la formation d'iode moléculaire dans la gamme de température 573 et 673 K. Cependant, les calculs (logiciel COACH) des ΔG° des réactions possibles (plus de 20 réactions ont été testées) entre le CsI et les oxydes d'azote, (NO , N_2O et NO_2), espèces susceptibles d'être présentes dans l'air et qui pourraient conduire à la formation d' I_2 dans la gamme de température considérée (573-1023 K), ont donné des valeurs de ΔG° positives.

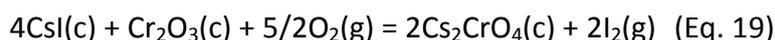
1.4. Etude du système {Cr-Cs-I-N-O}

Comme déjà mentionné, deux voies réactionnelles sont possibles pour la formation d'iode moléculaire sous air à $T < 550^\circ C$ et ont été identifiées expérimentalement : (1) l'instabilité thermique de CsI, réaction hétérogène solide-gaz, et (2) l'interaction du dépôt de CsI avec le Cr_2O_3 présent dans la couche d'oxyde du coupon 304L pré-oxydé. Ainsi, un calcul à l'équilibre thermodynamique a été réalisé avec GEMINI 2 sur le système {Cr-Cs-I-N-O} qui contient 65 espèces chimiques.

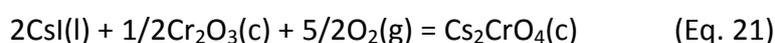
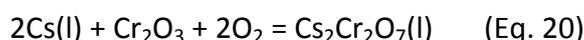
Le résultat montre qu'à 573 K l'équilibre thermodynamique se caractérise par la complète dissociation de $CsI(c)$ pour finalement former $Cs_2Cr_2O_7(c)$ et plusieurs espèces iodées gazeuses : $I_2(g)$ (majoritaire), $I(g)$ et $I_2O(g)$. A 673 K, l'espèce $IO(g)$ est également présente dans le système à l'équilibre thermodynamique. Jusqu'à 850 K, la forme majoritaire du césium est le $Cs_2Cr_2O_7(c)$. Au-delà de cette température, nous ne disposons pas de données thermodynamiques de cette espèce, et la forme majoritaire de Cs est alors le

$\text{Cs}_2\text{CrO}_4(\text{c})$. A partir de 873 K, le CsI et son dimère Cs_2I_2 existent aussi à l'équilibre en phase gaz.

Le calcul des ΔG° des réactions des réactions montre des valeurs comprises entre -126kJ/mol et -98kJ/mol dans la gamme de température 550-850 K (Eq. 18) et -156kJ/mol et -89kJ/mol dans la gamme 550-1023 K (Eq. 19).



Comme il a déjà été mentionné au Chapitre II section 4.1, la formation de $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et Cs_2CrO_4 a préalablement été étudiée par Sasaki *et al.* ([42] et [43]).



Les réactions 20 et 21 présentent des ΔG° de -641kJ/mol et -637kJ/mol respectivement à 923 K.

Bien que les calculs thermodynamiques prédisent le relâchement d'iode sous forme moléculaire, résultat en cohérence avec les observations expérimentales, il existe cependant des différences. Plus particulièrement, les résultats expérimentaux ont révélé que seulement une fraction minoritaire de Cs (20-30% du Cs initial) a interagit avec la surface pour former des composés Cs-Cr-O. Plusieurs explications sont alors possibles :

- La morphologie des dépôts (particules de taille micrométrique et leurs agglomérats) suggère un contact faible entre le CsI et la surface oxydée de l'acier ;
- Les expériences ne sont pas réalisées dans des conditions d'équilibre thermodynamique (gradient de température, balayage en gaz,...).

En conclusion, il semble que le logiciel GEMINI 2 privilégie le mécanisme de formation de l'iode moléculaire via la réaction entre le CsI et la surface du substrat composée de Cr_2O_3 . Cette possibilité est attendue car la réaction est thermodynamiquement favorable, comparée aux calculs réalisés avec les autres systèmes chimiques ne contenant pas de chrome.

1.5. Etude du système {Ag-Cr-H-I-N-O}

Les aspects théoriques de la re-vaporisation de dépôts d'AgI à partir d'une surface composé de Cr_2O_3 dans différentes conditions d'atmosphère ont également fait objet de calculs à l'équilibre thermodynamique. Tout comme pour le CsI , trois compositions d'atmosphère ont été testées : dioxygène (100%), air synthétique (% vol. 20/80 O_2/N_2) et

vapeur d'eau (100%). Ainsi, le système {Ag-Cr-I-N-O} comprend 54 espèces tandis que le système {Ag-Cr-H-I-O} comprend 47 espèces.

Du fait des similarités observées, les résultats des calculs sont présentés ici globalement. Ainsi, de manière générale, il a été constaté que :

- La forme la plus stable de l'argent et de l'iode est l'AgI(c), et ceci quelle que soit la température et la composition de l'atmosphère gazeuse ; même à la température la plus élevée des expériences réalisées (750°C, 1023 K), les calculs thermodynamiques prédisent que, pour une atmosphère gazeuse composé d'oxygène moléculaire pur, d'air synthétique ou de vapeur d'eau, les fractions d'AgI(c) initial restant sous cette forme chimique sont respectivement 89%, 90% et 93%;
- Néanmoins, des traces de I₂(g) (4,6 – 6,9.10⁻⁷ mg) et d'autres espèces iodées gazeuses sont prédites à l'équilibre thermodynamique au-delà de 773 K, et ceci quelle que soit la nature de l'atmosphère gazeuse.

1.6. Conclusions

Si les calculs à l'équilibre thermodynamique démontrent que la formation d'I₂(g) à partir de CsI est particulièrement favorisée en présence d'O₂ et de Cr₂O₃, ce n'est plus le cas en l'absence de Cr₂O₃. En effet, la présence d'O₂ seul ne suffit pas à former de l'iode moléculaire. La présence de composés azotés semble être nécessaire ; plus précisément les oxydes d'azote qui sont présents à l'état de trace dans l'air pourraient avoir un rôle non négligeable dans la formation d'I₂.

D'un point de vue quantitatif, les résultats des calculs ne sont pas cohérents avec les observations expérimentales. Plus particulièrement, à 573 K, et après les calculs thermodynamiques sur le système {Cr-Cs-I-N-O}, la totalité de l'iode devrait déjà être relâché sous forme I₂. De plus, dans tous les systèmes étudiés, la quantité d'I₂ qui est prédite à l'équilibre diminue avec la température. Or les résultats expérimentaux montrent des tendances opposées : un faible relâchement d'I₂ à partir de 673 K et un relâchement plus important à partir de 823 K (essais RIGolo couplé à l'IBB-CEAS, voir Chapitre IV section 1.3.3). Des explications possibles à ces différences de résultats peuvent être avancées :

- La morphologie des dépôts (particules et agglomérats de particules de tailles micrométriques) implique une interaction limitée entre le CsI et la surface oxydée de l'acier 304L ;
- Dans le cas expériences, les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas atteintes à cause du gradient de température, balayage en gaz, etc.

Les conclusions mentionnées ci-dessus sont valables aussi, de manière généralisée, pour la re-vaporisation de dépôts d'AgI. Néanmoins, il existe des différences. Plus particulièrement, aucune interaction entre le dépôt d'AgI et la surface en Cr_2O_3 n'a été mise en évidence, ni expérimentalement, ni via les calculs d'équilibre thermodynamique. De plus, l'existence d'iode moléculaire à l'équilibre ne semble possible qu'en présence d'oxygène pur.

De plus, les calculs réalisés dans le cadre de ce travail n'ont pas permis d'identifier l'espèce oxydante responsable de la formation de l'iode moléculaire. Une étude plus approfondie dans ce sens serait nécessaire.

2. Modélisation de la chimie et du transport dans le banc expérimental RIGolo par le logiciel SOPHAEROS

Une deuxième partie de calculs a été consacrée à la simulation numérique des essais réalisés dans le banc expérimental RIGolo à l'aide du logiciel SOPHAEROS du code de calcul ASTEC v2.1.1 ([90]). Les essais visés sont la re-vaporisation de dépôts de Csl dans différentes conditions d'atmosphère. Deux types de calculs ont été réalisés : à l'équilibre thermodynamiques (en utilisant la base de données MDB [91]) et avec la prise en compte de la cinétique de réaction du système {H-I-O}. Le système chimique {H-I-O} comprend 12 espèces (I, I₂, HI, HOI, IO, H₂, H, H₂O, HO₂, OH, O, O₂) et 41 réactions chimiques réversibles dont 21 impliquant les espèces iodées (Tableau 44).

Tableau 44. Réactions en phase gazeuse impliquant l'iode, l'oxygène, l'hydrogène et M (molécules de collision) et constantes de vitesse de réaction directes ([89])

Réaction	$k_{\text{direct}} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou } \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Source
$\text{I} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{H}$	$241 \cdot \text{T}^{1,93} \cdot \exp(-137300/\text{RT})$	Théorique
$\text{I} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{OH}$	$30,7 \cdot \text{T}^{2,26} \cdot \exp(-184700/\text{RT})$	Théorique
$\text{I} + \text{HI} \rightleftharpoons \text{H} + \text{I}_2$	$577,9 \cdot \text{T}^{1,72} \cdot \exp(-164200/\text{RT})$	Théorique
$\text{I} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{O}$	$282,9 \cdot \text{T}^{1,70} \cdot \exp(-127700/\text{RT})$	Théorique
$\text{I}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{H}$	$12,0 \cdot \text{T}^{1,90} \cdot \exp(12000/\text{RT})$	Théorique
$\text{H}_2 + \text{IO} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{H}$	$7,2 \cdot 10^{-7} \cdot \text{T}^{3,98} \cdot \exp(-44400/\text{RT})$	Théorique
$\text{OH} + \text{I} \rightleftharpoons \text{IO} + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^8 \cdot \exp(-267500/\text{RT})$	Analogie chlore
$\text{HO}_2 + \text{I} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{O}_2$	$9,0 \cdot 10^6 \cdot \exp(-9060/\text{RT})$	Littérature
$\text{HO}_2 + \text{I} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{IO}$	$2,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-137300/\text{RT})$	Littérature
$\text{I} + \text{HOI} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{IO}$	$2,2 \cdot \text{T}^{2,29} \cdot \exp(-119400/\text{RT})$	Théorique
$\text{O} + \text{IO} \rightleftharpoons \text{I} + \text{O}_2$	$8,4 \cdot 10^7$	Littérature
$\text{HO}_2 + \text{IO} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{O}_2$	$8,4 \cdot 10^6 \cdot \exp(4490/\text{RT})$	Littérature
$\text{OH} + \text{IO} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{O}$	$7,2 \cdot 10^{-12} \cdot \text{T}^{5,18} \cdot \exp(-11900/\text{RT})$	Théorique
$\text{OH} + \text{HI} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{H}$	$9,0 \cdot 10^{-1} \cdot \text{T}^{2,28} \cdot \exp(-103600/\text{RT})$	Théorique
$\text{OH} + \text{HOI} \rightleftharpoons \text{IO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^{-9} \cdot \text{T}^{4,41} \cdot \exp(19900/\text{RT})$	Théorique
$\text{O} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I} + \text{IO}$	$8,4 \cdot 10^7$	Littérature
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{HI}$	$1,9 \cdot 10^8 \cdot \exp(-171000/\text{RT})$	Littérature
$\text{HOI} + \text{H} \rightleftharpoons \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \cdot 10^2 \cdot \text{T}^{1,55} \cdot \exp(-13100/\text{RT})$	Théorique
$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{M}$	$200 \cdot \exp(4780/\text{RT})$	Littérature
$\text{I} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{M}$	$2 \cdot 10^9 \cdot \text{T}^{-1,87}$	Littérature
$\text{I} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{M}$	10^3	Estimation

L'objectif de cette étude est de vérifier la capacité de cet outil de simulation à correctement prendre en compte la re-vaporisation de dépôts de CsI en termes de spéciation chimique et de quantité de matière re-vaporisée et transportée. Pour cela, deux types de dépôts de CsI ont été considérés : aérosols et par condensation de vapeur.

Une partie du banc RIGolo a été modélisée par SOPHAEROS, et plus particulièrement la zone en aval du tube alumine (encadrement violet pointillé sur la Figure 139). Cette partie du banc a été discrétisée en 32 volumes élémentaires en fonction de la température. Le dépôt de CsI (sous forme condensé ou aérosols) se situe dans le premier de ces 32 volumes élémentaires.

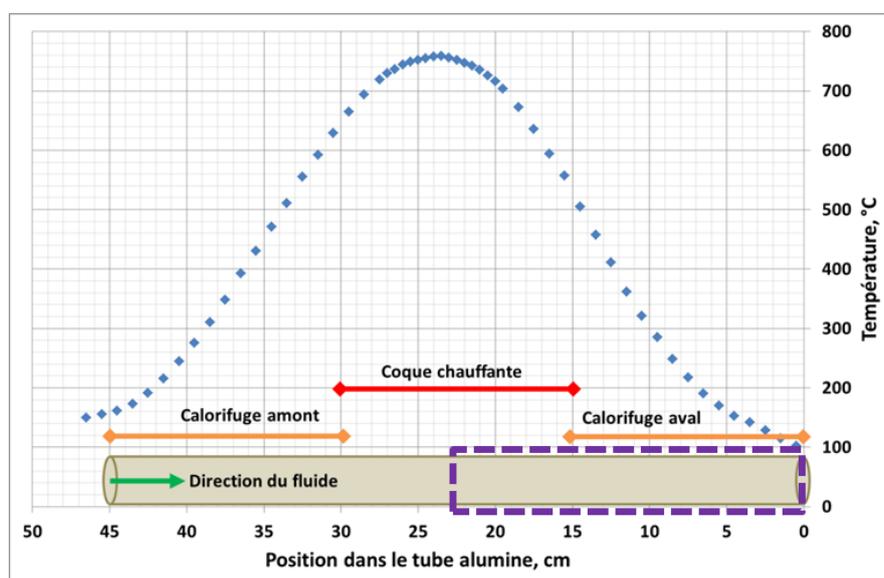


Figure 139. Schématisation en différentes zones du tube réactionnel du banc RIGolo et son profil thermique ; la zone violette correspond à la partie du tube scindée en 32 volumes élémentaires et modélisée par le logiciel SOPHAEROS

Les paramètres de simulation retenus pour l'étude sont les suivants :

- Montée en température jusqu'à 1023 K avec un gradient de 5 K/min ;
- Trois conditions d'atmosphère : air synthétique, argon/vapeur d'eau (% vol. 70/30) et air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) ;
- Le débit total de gaz porteur est fixé à 200 ml/min ;
- La quantité initiale de CsI est fixée à 2,14 mg (quantité représentative des essais RIGolo, voir Chapitre IV) ;
- Le dépôt est modélisé considérant un solide positionné dans le premier volume élémentaire.

2.1. Résultats des simulations des essais RIGolo

Les résultats des simulations avec le logiciel SOPHAEROS des essais de re-vaporisation de dépôts de CsI dans différentes conditions d'atmosphère, et réalisés sur le banc expérimental RIGolo en configuration « mesure intégrale », peuvent être résumés comme suit :

- Le calcul à l'équilibre thermodynamique et le calcul avec la prise en compte des cinétiques de réactions du système {H-I-O} donnent des résultats très similaires en terme de quantité de matière re-vaporisée et spéciation chimique des espèces re-vaporisées ;
- La totalité du dépôt est re-vaporisé à la fin de la simulation ;
- La nature du dépôt (aérosols ou par condensation) n'influence pas la quantité re-vaporisée de Cs et d'I ;
- L'iode est relâché très majoritairement sous forme d'aérosols (CsI, Cs₂I₂) ; la quantité d'iode relâché sous forme gazeuse est négligeable.

Le logiciel SOPHAEROS permet également de calculer la quantité de matière transportée et redéposée le long du tube réactionnel. Les résultats concernant le dépôt de Cs et d'I dans le tube réactionnel en fin de simulation, ainsi que la température de début de relâchement¹¹ sont présentés dans le Tableau 45.

Tableau 45. Température de début de relâchement et quantités de Cs et d'I redéposés dans le tube réactionnel ; simulation numérique avec et sans prise en compte de la cinétique

		% dans le tube alumine/ quantité totale		Température de début de relâchement, °C
		Cs	I	
Calcul à l'équilibre thermodynamique	Air synthétique	34	34	428
	Vapeur d'eau	13	13	453
	Air/vapeur d'eau	18	18	428
Calcul avec prise en compte de la cinétique	Air synthétique	37	37	403
	Vapeur d'eau	16	16	453
	Air/vapeur d'eau	22	22	428
Expérimental	Air synthétique	52-154	7-8	410-431
	Vapeur d'eau	60	52	448-471
	Air/vapeur d'eau	28-40	23-25	461-471

¹¹ La température de début de relâchement est choisie quand la quantité de matière dans le 1^{er} volume diminue de plus de 0,1% par rapport à la quantité initiale.

2.2. Conclusions

Les résultats des simulations numériques des essais de re-vaporisation de dépôts de CsI dans différentes conditions d'atmosphère, tels que réalisés dans le banc expérimental RIGolo en configuration « mesure intégrale », ont mis en évidence certaines cohérences, mais aussi de différences par rapport aux résultats expérimentaux.

D'abord, la température à laquelle le relâchement commence à être significatif est globalement bien reproduite par le modèle pour toutes les conditions expérimentales testées, en sachant que les valeurs expérimentales considérées sont celles qui ont été déterminées par analyse thermogravimétrique.

De plus, la totalité des dépôts est re-vaporisée en fin de simulation, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales qui n'impliquent pas une interaction entre le dépôt et la surface du substrat, notamment comme dans le cas de la re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau et/ou la re-vaporisation à partir d'un substrat inerte.

D'un point de vue spéciation chimique, tous les calculs prédisent un relâchement d'iode majoritairement sous forme CsI. Le relâchement d'iode en phase gazeuse (HI, I₂) est négligeable, la plus grande quantité étant formée dans le cas d'une re-vaporisation sous air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) ; dans ces conditions, 0,3% de la quantité initiale d'iode est relâché sous forme gazeuse. Ces résultats peuvent avoir plusieurs explications :

- Le logiciel SOPHAEROS ne prend pas en compte les réactions en phase hétérogène (solide-gaz), mais seulement les réactions en phase homogène (gaz-gaz) sont considérées ;
- L'interaction entre le dépôt et la surface n'est pas prise en compte dans les calculs ;
- Même si le schéma cinétique du système {H-I-O} a été validé sous certaines conditions expérimentales, il n'en reste pas moins que des incertitudes existent toujours quant aux constantes de réactions utilisées.

Autrement dit, le dépôt de CsI va se « re-vaporiser » et ensuite la vapeur de CsI va interagir en phase gaz avec les molécules présentes dans le mélange gazeux de l'atmosphère (O₂, N₂, H₂O).

D'un point de vue quantitatif, les tendances sont inversées. Ainsi, la plus grande quantité de Cs et d'I redéposés dans le tube réactionnel est prédite après la re-vaporisation sous air synthétique. D'après les calculs, sous argon/vapeur d'eau et air/vapeur d'eau, les quantités de Cs et d'I redéposés dans le tube réactionnel sont 2-3 fois moins importantes. Cependant, les résultats expérimentaux montrent que les quantités de Cs et d'I redéposés dans le tube réactionnel décroissent dans l'ordre suivant des atmosphères gazeuses, à savoir

le mélange argon/vapeur d'eau, puis le mélange air/vapeur d'eau et finalement l'air synthétique.

Il a également été constaté que, de manière générale, pour une atmosphère donnée, le calcul à l'équilibre thermodynamique et le calcul qui prend en compte la cinétique de réactions du système chimique {H-I-O} donnent les mêmes résultats en terme de quantité et de nature des espèces re-vaporisés. Par ailleurs, la nature du dépôt (condensé ou aérosols) n'a pas influence sur la quantité de matière re-vaporisée, ni sur la spéciation des espèces relâchées.

3. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons essayé de comprendre et d'interpréter les différents mécanismes globaux à l'origine de la re-vaporisation de dépôts de Csl et d'AgI, et plus particulièrement ceux expliquant la formation d'iode moléculaire. Pour cela l'étude a été menée en prenant en considération les différents paramètres susceptibles de jouer un rôle significatif : nature du substrat, type de dépôt, température et composition de l'atmosphère. Deux approches ont été considérées : des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés avec les logiciels GEMINI 2 et COACH, et des simulations numériques prenant en compte ou non la cinétique avec le logiciel SOPHAEROS. Les calculs avec GEMINI 2 et COACH avaient pour objectif de proposer un chemin réactionnel qui pouvait conduire à la formation d'iode moléculaire. La simulation numérique avec SOPHAEROS avait pour objectif de modéliser les essais réalisés dans le banc expérimental RIGolo en configuration « mesure intégrale ».

Les calculs thermodynamiques avec COACH et GEMINI 2 ont montré que la formation de $I_2(g)$ à partir de Csl est thermodynamiquement favorable en présence de Cr_2O_3 et O_2 . Cependant, les résultats expérimentaux suggèrent, en plus de ce mécanisme, un autre mécanisme de formation d' I_2 , à savoir une réaction homogène en phase gazeuse entre le Csl(g) et un oxydant présent dans l'air à haute température. Les calculs à l'équilibre thermodynamique ont montré que la présence d' O_2 , en tant qu'oxydant, n'était pas suffisante pour permettre la formation de l'iode moléculaire. Des calculs à l'équilibre thermodynamique en présence d' O_2 et N_2 ont mis en évidence la formation d' I_2 , mais en très faible quantité et à plus haute température, suggérant ainsi une interaction entre le Csl et des composés azotés du type NO_x , présents à l'état de traces dans l'air. Ce résultat est cohérent avec la littérature ([57]), mais n'est pas cohérent avec nos propres résultats expérimentaux. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce désaccord : (1) d'un point de vue expérimental, les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas atteintes dans le réacteur, (2) la formation d'iode moléculaire n'est pas régie que par la thermodynamique, des effets cinétiques doivent être pris en compte.

Les simulations numériques des essais RIGolo avec le logiciel SOPHAEROS du code intégral ASTEC ont donné des résultats qui, généralement, ne sont pas non plus cohérents avec nos observations expérimentales, ni en termes de spéciation des espèces re-vaporisées, ni d'un point de vue quantité redéposée dans le tube réactionnel. Plus précisément, le calcul prédit un relâchement d'iode et de césium majoritairement sous forme Csl. De plus, les quantités de césium et d'iode déposés dans le tube réactionnel ne sont pas cohérentes avec les quantités déterminées expérimentalement.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié expérimentalement la possible re-vaporisation de dépôts de produits de fission (CsI, AgI, Cs₂MoO₄) depuis la surface du circuit primaire d'un REP en cas d'accident grave. Ce phénomène a déjà été observé par ailleurs durant les essais Phébus-PF ([25]) et VERDON ([18]) et a certainement contribué aux rejets différés dans l'accident de Fukushima. Bien que plusieurs programmes de recherches se soient attachés à étudier ce phénomène ([27], [30], [47], [53], [54] et [55]), il existe encore de nombreuses incertitudes quant à la compréhension et la quantification de ce phénomène, notamment en ce qui concerne la re-vaporisation de l'iode et du césium. Ainsi, ce travail avait pour objectifs de comprendre les mécanismes de re-vaporisation et d'identifier les espèces re-vaporisées (avec une attention toute particulière portée sur l'iode). Pour cela, nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur les aspects suivants :

- Les températures de re-vaporisation ;
- La nature et la quantité des espèces re-vaporisées ;
- La nature et la quantité des espèces restant piégées à la surface.

Afin de répondre aux objectifs initialement fixés, l'étude à caractère paramétrique a pris en compte la nature et l'état de surface du substrat, la nature et le type de dépôts, la composition de l'atmosphère, ainsi que le régime de température du cycle thermique tout en veillant à être aussi représentatif que possible des conditions d'accident grave. Les dispositifs expérimentaux ainsi que la multiplicité des techniques d'analyse mises en œuvre ont permis de disposer d'une vision globale de tous les aspects du phénomène de re-vaporisation.

Une première conclusion importante résultant de ce travail, est qu'aucune influence significative sur la re-vaporisation de césium et d'iode à partir de dépôts de CsI n'a été observée en fonction de la nature et de l'état du substrat métallique (304L, 316L, Inconel 600), ainsi que du gradient thermique de re-vaporisation (1, 2, 5 ou 10°C/min). En revanche, la composition de l'atmosphère de re-vaporisation joue un rôle important dans le processus de re-vaporisation de CsI, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Ainsi, il a été constaté que l'iode transporté à 150°C jusqu'aux pièges sélectifs (bulleur biphasique toluène/eau acidifiée) se présente sous forme moléculaire (I₂) dans le cas d'une atmosphère contenant de l'air (60 à 80% de la quantité d'iode initiale sous air pur, et 20 à 30% sous un mélange air/vapeur d'eau). Le césium est lui partiellement retenu sur la surface oxydée, composée notamment de Cr₂O₃, du coupon métallique (20-30% de la quantité initiale) et tend à former des oxydes mixtes Cs-Cr-O (Cs₂Cr₂O₇ et Cs₂CrO₄), le reste étant relâché sous forme CsO et/ou CsOH. Dans le cas d'une re-vaporisation sous vapeur d'eau pure, les

résultats expérimentaux suggèrent plutôt un relâchement intégral d'iode et de césium sous forme CsI en lien avec la pression de saturation de ce composé. La présence de molybdate de césium dans les dépôts mixtes CsI/Cs₂MoO₄ ne semble pas avoir une influence significative sur le relâchement d'iode et de césium, Cs₂MoO₄ apparaissant inerte dans nos conditions d'étude.

La re-vaporisation de dépôts d'AgI a également été étudiée afin de compléter notre étude. Bien que de la formation d'iode moléculaire soit mise en évidence dans des conditions d'atmosphère contenant de l'air, des incertitudes importantes demeurent quant à la quantité de matière re-vaporisée (Ag et/ou AgI), du fait des propriétés physico-chimiques de l'AgI, qui est une espèce très peu volatile, et de surcroît insoluble dans les acides courants, même très concentrés.

Un autre résultat important obtenu est le suivi de la cinétique de relâchement d'iode sous forme moléculaire grâce à l'utilisation de l'IBB-CEAS, technique spectroscopique permettant la mesure en ligne de faibles quantités d'I₂(g). Les essais de re-vaporisation de dépôts de CsI réalisés dans différentes conditions expérimentales (en termes de surface métallique oxydée et/ou inerte, et de cycles thermiques) ont menés à la conclusion que plusieurs mécanismes de relâchement d'iode moléculaire en fonction de la température pouvaient avoir lieu :

- Entre 400 et 550°C, le relâchement d'iode moléculaire est particulièrement lent. Deux phénomènes pourraient expliquer ce faible relâchement : (1) une interaction entre le CsI et le Cr₂O₃ en présence d'O₂ conduisant à la formation de Cs₂Cr₂O₇ et Cs₂CrO₄ et de d'I₂(g); (2) une réaction hétérogène entre le dépôt de CsI et la phase gazeuse environnante ;
- Au-dessus de 550°C, le relâchement d'iode moléculaire est beaucoup plus rapide. Une possible explication serait la vaporisation de CsI depuis la surface du substrat (acier ou or) suivie d'une réactivité en phase homogène (gaz-gaz) avec l'un des constituants du gaz porteur (N₂/O₂), conduisant à la formation d'espèces iodées gazeuses détectées sous formes I₂ en sortie du banc expérimental.

Concernant AgI, les essais de mesure en ligne du relâchement d'iode moléculaire dans le cas de la re-vaporisation sous air ont mis en évidence un seul pic de relâchement, qui débute à 550°C. En revanche, dans le cas de la re-vaporisation sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau, la re-vaporisation d'I₂ a lieu en deux étapes : une première étape lente entre 350-580°C, suivie par une seconde étape rapide au-dessus de 580°C.

Dans l'objectif d'identifier les voies réactionnelles globales qui peuvent conduire à la formation d'iode moléculaire dans les conditions expérimentales des essais réalisés, des

calculs à l'équilibre thermodynamique ont été effectués avec les logiciels COACH et GEMINI 2. Les résultats des calculs montrent que la formation d'I₂ suite à la réaction entre le CsI et le Cr₂O₃ en présence d'O₂ est favorable thermodynamiquement avec des ΔG° de réactions compris entre -89 et -156 kJ/mol dans la gamme de température des essais réalisés (300-750°C). En absence de Cr₂O₃, l'interaction entre le CsI et O₂ pour former I₂ n'est pas favorable thermodynamiquement. Les résultats des calculs indiquent que la présence de composés azotés (de type NO et N₂O, présents à l'état de traces dans l'air) est nécessaire pour former de l'I₂(g). D'un point de vue quantitatif, les résultats des calculs à l'équilibre thermodynamique ne sont pas cohérents avec les observations expérimentales (prédiction d'une très faible quantité d'espèces iodées gazeuses dissociées de Cs). Cette différence peut être expliquée par la morphologie des dépôts (particules et agglomérats de particules, de taille micrométrique), qui présentent un contact très limité entre le CsI et la surface. De plus, les essais n'ont pas été réalisés dans des conditions d'équilibre thermodynamique.

Des simulations numériques des essais réalisés avec le banc expérimental RIGolo ont été faites avec le logiciel SOPHAEROS du code de calcul ASTEC. L'objectif était ici de vérifier la capacité de cet outil à prendre en compte correctement le phénomène de re-vaporisation de dépôts de CsI. Bien que certains résultats de simulations soient cohérents avec les observations expérimentales, telles que la température de début de re-vaporisation, les résultats des simulations ne recoupent pas les résultats expérimentaux, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. En effet, l'interaction entre le dépôt et la surface, ainsi que les réactions hétérogènes solide – gaz ne sont pas prises en compte à ce jour par SOPHAEROS.

Afin de consolider les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, plusieurs pistes sont envisageables. Premièrement, des essais de re-vaporisation complémentaires dans le banc expérimental RIGolo en configuration « mesure intégrale » de dépôts de CsI sur surface inerte (or) avec un cycle thermique limité à 550°C pourraient apporter des réponses pour une meilleure compréhension des mécanismes de re-vaporisation de CsI et de sa décomposition à basse température. Aussi, afin d'avoir une vision plus complète sur l'influence de la présence du Cs₂MoO₄ sur le relâchement de CsI, il serait intéressant d'effectuer des essais RIGolo dans les deux configurations. Dans l'objectif d'être aussi représentatif que possible des conditions d'un accident grave, des essais de re-vaporisation de dépôts de CsI en présence de bore sous forme d'acide borique H₃BO₃ seraient également envisageables. En effet, le bore est reconnu pour avoir une influence sur la spéciation du césium et de l'iode à haute température ([22] et [47]).

Finalement, il est également important de continuer de manière complémentaire, le travail théorique (modélisation thermodynamique et cinétique) afin d'identifier les mécanismes responsables de la formation d'iode moléculaire lors des processus de re-

vaporisation (des mécanismes réactionnels possibles ont été proposés dans le cadre de travail de doctorat de H. HIJAZI [91]). Dans ce sens, la recherche d'une espèce oxydante qui pourrait expliquer la formation d'I₂ à partir d'un dépôt de CsI sur substrat inerte en présence d'air doit être poursuivie.

Annexes

1. Etude de l'homogénéité des dépôts d'iodure de césium

Des études antérieures concernant la génération de dépôts de CsI par impaction d'aérosols sur des coupons métalliques ont montré une homogénéité de la quantité déposée par rapport au positionnement des coupons dans le boîtier de marquage du générateur d'aérosols AGK 2000 modifié ([30]).

Cependant, les premiers essais de re-vaporisation en thermobalance et les analyses ICP-MS ont révélé dans certains cas des écarts de masse très importants entre les deux méthodes. Il a été donc décidé de refaire les tests d'homogénéité, mais dans les conditions réelles des essais de dépôt ($[CsI]=240$ g/l et temps d'exposition 3 h).

Quelques tests ont été faits avec un positionnement aléatoire des 8 coupons quartz (SiO_2) de dimensions identiques aux coupons métalliques (8x15x1,5 mm). L'analyse ICP-MS des coupons issus de ces tests a révélé un écart systématique de 0,15-0,20 mg (écart-type relatif 10-22%) quelques soient les masses déposées.

Ensuite il a été décidé de faire des tests avec un positionnement privilégié des coupons (Figure 140).

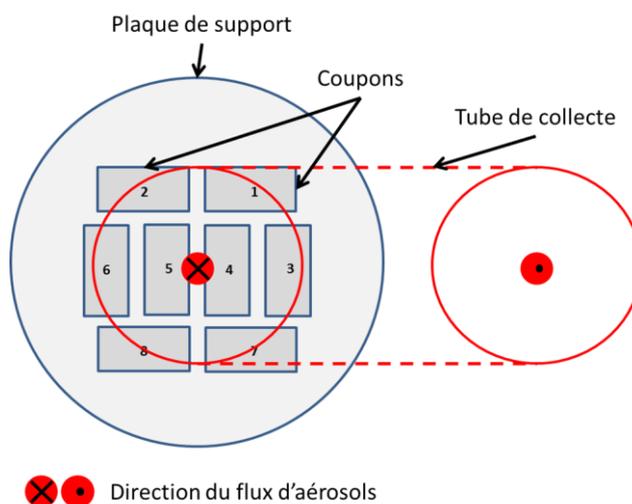


Figure 140. Test d'homogénéité du dépôt d'aérosols de CsI avec positionnement privilégié des coupons au centre de la plaque de support

L'analyse ICP-MS a montré que les coupons 1, 3 et 7 ont une quantité déposée plus faible par rapport aux autres, d'environ 0,2 mg. Suite à ce résultat il a été décidé de faire un test avec le positionnement des coupons tel que présenté sur la Figure 141.

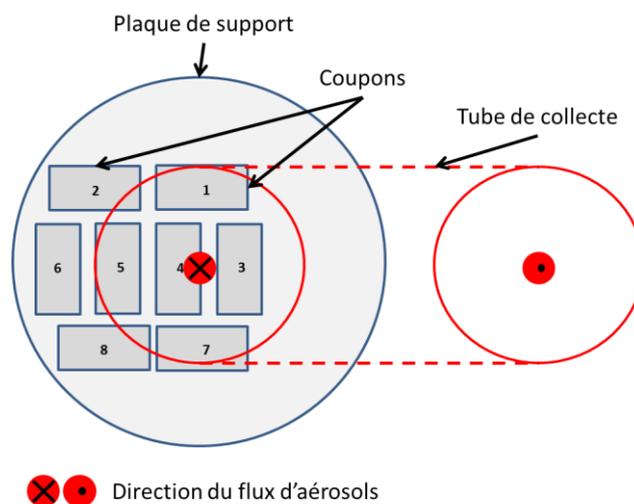


Figure 141. Test d'homogénéité du dépôt d'aérosols de CsI avec positionnement privilégié des coupons au centre et à la périphérie de la plaque de support

L'analyse ICP-MS a révélé une masse moyenne déposée de 1,18 mg de CsI (écart-type relatif 6,4%). D'autres dépôts sur des coupons 304L ont été réalisés. La perte de masse observée en thermobalance était très proche de la valeur mesurée par ICP-MS.

L'explication de ce phénomène est que le flux d'aérosols sortant du tube de collecte n'est pas perpendiculaire (flèches vertes pointillées), mais très probablement le flux arrive sous un angle (flèches rouges pleines), ce qui crée un volume « mort » (en jaune) dans lequel la concentration en aérosols est plus faible (Figure 142). De ce fait, la quantité de CsI déposée dans cette région est moindre.

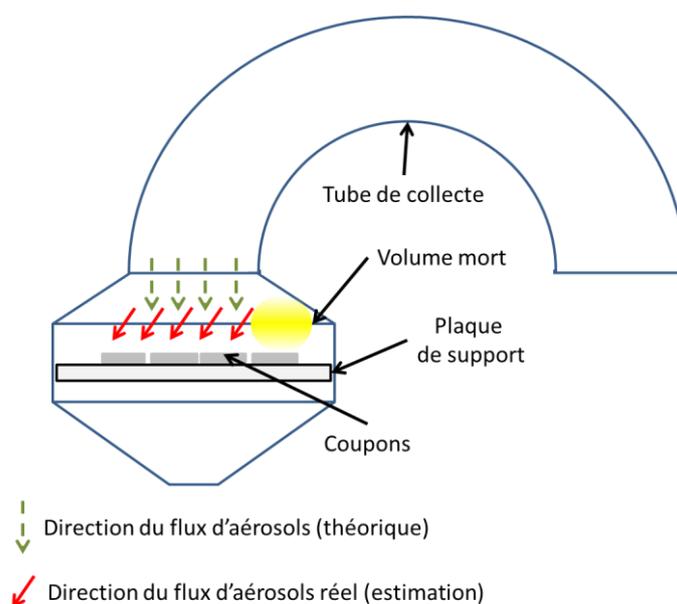


Figure 142. Direction du flux d'aérosols théorique vs. réel (estimation)

2. Etude de la contamination d'échantillons métalliques

Le problème de la contamination des échantillons a été détecté assez rapidement lors de ce travail expérimental. Il s'agit particulièrement de la contamination des coupons par du césium, même pour des coupons non-exposés.

Ces échantillons ont été analysés par XPS afin d'établir leur composition de surface. Sur les coupons ayant servi de blancs pour les essais de re-vaporisation, entre 1,4 – 3,2% at. de Cs a été détecté en surface. Bien que des mesures rigoureuses de précaution aient été prises (utilisation d'un chemisage alumine propre pour les essais), il semble que le Cs déposé dans d'autres zones de la thermobalance se soit remobilisé et redéposé sur les coupons. Sur les coupons qui ont subi le traitement d'oxydation uniquement, la quantité de Cs est de 0,4 – 0,7% at. Cette contamination pourrait venir du porte-échantillon en alumine, qui a été très probablement utilisé pendant l'essai de dépôt de CsI « à chaud » dans le banc GAEC en mars 2015. Même si le porte-échantillon a été nettoyé après l'essai, il semble qu'une quantité de Cs soit restée à la surface et ait pu être relâchée systématiquement à haute température pendant les essais d'oxydation.

En termes de masse, ces contaminations sont infimes (de l'ordre du microgramme) et l'impact sur le bilan de masse après re-vaporisation est négligeable. Cependant, en termes de composition chimique de la surface, les analyses XPS peuvent être biaisées par cette contamination. Cela concerne notamment les coupons re-vaporisés sous vapeur d'eau (relâchement quasi-total du Cs) et les coupons d'or re-vaporisés sous air, ce qui rendra difficile la quantification du Cs par XPS (voir Chapitre IV section 1.3.3.2 et 1.3.5). Il y aura donc potentiellement une contamination en Cs pouvant représenter en surface une quantité de l'ordre de 3% en concentration atomique.

Par la suite, un nouveau porte-échantillon devra être réalisé afin d'oxyder les coupons dans des conditions propres (porte-échantillon et tube réactionnel en alumine non-contaminés). Cela permettra de réaliser des spectres XPS qui serviront de référence. Concernant la contamination dans la thermobalance, il est nécessaire de prendre contact avec le fournisseur afin de discuter des différentes options de nettoyage de l'appareil.

3. Spécifications des appareils UV-Visible

Les analyses UV-Vis ont été réalisées dans un appareil Shimadzu UV-1800, dont les caractéristiques sont spécifiées dans le Tableau suivant.

Wavelength range	190 to 1100nm
Spectral bandwidth	1nm (190 to 1100nm)
Wavelength display	0.1-nm increments
Wavelength setting	0.1-nm increments (1-nm increments when setting scanning range)
Wavelength accuracy	±0.1nm at 656.1nm D2 ±0.3nm (190 to 1100nm)
Wavelength repeatability	±0.1nm
Stray light	less than 0.02% NaI at 220nm, NaNO ₂ at 340nm
	less than 1.0% KCl at 198nm
Photometric system	Double Beam
Photometric range	Absorbance: -4 to 4 Abs Transmittance: 0% to 400%
Photometric accuracy	±0.002 Abs (0.5Abs)
	±0.004 Abs (1.0Abs)
	±0.006 Abs (2.0Abs)
Photometric repeatability	less than ±0.001 Abs (0.5Abs)
	less than ±0.001 Abs (1Abs)
	less than ±0.003 Abs (2.0Abs)
Baseline stability	less than 0.0003 Abs/H at 700nm (one hour after light source turned ON)
Baseline flatness	within ±0.0006 Abs (190 to 1100nm,one hour after light source turned ON)
Noise level	Within 0.00005 Abs RMS value (at 700nm)

4. Bilans de masse des essais RIGolo

Dans cette partie sont présentés les bilans de masse globaux des essais de re-vaporisation de dépôts de PFs dans le banc expérimental RIGolo en configuration « mesure intégrale ». Enjoy !

4.1. Re-vaporisation de dépôts de CsI obtenus par impaction d'aérosols

4.1.1. Re-vaporisation sous air comprimé

Les premiers essais de re-vaporisation de dépôts de CsI dans le banc RIGolo ont été réalisés dans une atmosphère contenant de l'air comprimé. Il s'agit de l'air prélevé dans l'environnement, qui est purifié, déshumidifié et dégraissé. Il est ensuite distribué via un réseau de gaz classique, à l'aide des compresseurs.

Tableau 46. Bilan de masse du premier essai de re-vaporisation sous air comprimé dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

	RIGolo 1 06/04/2016				
nombre des coupons	2				
masse déposée, mg	4,32 (2x2,16)		4,06 (2x2,03)		
Partie du montage	Iode		Césium		
	masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}	
tube alumine	0,318	7,4	0,632	15,6	
porte-échantillon	0,021	0,5	1,082	26,7	
coupon 304L	0,027	0,6	0,162	4,0	
coupon 304L 2	0,028	0,6	0,156	3,9	
bride aval	0,046	1,1	0,010	0,2	
tuyaux aval	0,053	1,2	0,064	1,6	
bulleur 1 φ aq	0,104	2,4	0,050	1,2	
bulleur 1 φ org	3,362	77,8	n.c.	n.c.	
tête bulleur 1 φ aq	0,518	12,0	0,028	0,7	
tête bulleur 1 φ org	0,287	6,6	n.c.	n.c.	
bulleur 2 φ aq	0,048	1,1	0,044	1,1	
bulleur 2 φ org	0,034	0,8	n.c.	n.c.	
tête bulleur 2 φ aq	<LD	<LD	<LD	<LD	
tête bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
filtre quartz	0,021	0,5	0,019	0,5	
bulleur 3	0,020	0,5	0,002	0,0	
	somme	4,886	113,1	2,249	55,4

Dans ce premier essai, un dépôt brun a été observé dans la tête du premier bulleur biphasique. De ce fait il a été d'abord rincé au toluène. La solution de rinçage a été récupérée et analysée par UV-Vis. Ensuite la tête de bulleur a été nettoyée au NaOH 0,1M. La même procédure a été appliquée à la tête du deuxième bulleur.

Tableau 47. Bilan de masse du deuxième essai de re-vaporisation sous air comprimé dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

		RIGolo 2 13/04/2016			
masse déposée, mg		2,16		2,03	
Partie du montage	Iode		Césium		
	masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}	
tube alumine	0,151	7,0	0,368	18,1	
porte-échantillon	0,017	0,8	2,130	104,9	
coupon 304L	0,015	0,7	0,089	4,4	
bride aval	0,008	0,4	0,001	0,1	
tuyaux aval	0,017	0,8	0,020	1,0	
bulleur 1 φ aq	0,109	5,0	0,021	1,0	
bulleur 1 φ org	1,745	80,8	n.c.	n.c.	
tête bulleur 1 φ aq	0,360	16,7	0,010	0,5	
tête bulleur 1 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
bulleur 2 φ aq	0,018	0,8	0,012	0,6	
bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
tête bulleur 2 φ aq	0,008	0,4	0,005	0,3	
tête bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
filtre quartz	0,014	0,6	0,008	0,4	
bulleur 3	0,016	0,8	0,001	0,1	
	somme	2,477	114,7	2,666	131,3

A partir de ce deuxième essai, un seul coupon 304L a été utilisé.

4.1.2. Re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau

A partir de cet essai, compte tenu de la rétention très importante du césium sur cette partie, le porte-échantillon n'a plus été utilisé.

Tableau 48. Bilan de masse de l'essai de re-vaporisation sous argon/vapeur d'eau dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

		RIGolo 4 27/04/2016			
masse déposée, mg		2,16		2,03	
Partie du montage		Iode		Césium	
		masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}
tube alumine		1,067	49,4	1,136	56,0
coupon 304L		0,003	0,1	0,065	3,2
bride aval		0,007	0,3	0,004	0,2
tuyaux aval		0,126	5,8	0,131	6,5
bulleur 1 φ aq		0,245	11,3	0,187	9,2
bulleur 1 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
partie supérieure du bulleur 1		0,076	3,5	0,070	3,4
tête bulleur 1 φ aq		0,144	6,7	0,127	6,3
tête bulleur 1 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
bulleur 2 φ aq		0,028	1,3	0,025	1,2
bulleur 2 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
partie supérieure du bulleur 2		0,011	0,5	0,003	0,1
tête bulleur 2 φ aq		0,017	0,8	0,017	0,8
tête bulleur 2 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
filtre quartz		0,136	6,3	0,132	6,5
bulleur 3		0,186	8,6	0,002	0,1
	somme	2,046	94,7	1,899	93,5

4.1.3. Re-vaporisation sous atmosphère mixte air/vapeur d'eau

A partir de cet essai, les têtes de bulleurs n'étaient plus rincées au toluène car aucun dépôt n'était plus observé. Aussi, le filtre PTFE et le porte-filtre métallique sont désormais analysés séparément.

Après la vidange du premier bulleur biphasique, un dépôt a été observé sur les parois du bulleur. Il a été nettoyé au NaOH 0,1M et la solution, appelée « rinçage B1 », a été analysée en ICP-MS.

Tableau 49. Bilan de masse de l'essai de re-vaporisation sous air/vapeur d'eau (% vol. 50/50) dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

		RIGolo 5 13/10/2016			
masse déposée, mg		2,34		2,44	
Partie du montage		Iode		Césium	
		masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}
tube alumine		0,665	28,4	0,898	36,8
coupon 304L		0,000	0,0	0,134	5,5
bride amont		0,006	0,2	0,006	0,3
bride aval		0,011	0,5	0,014	0,6
tuyaux aval		0,077	3,3	0,082	3,4
bulleur 1 φ aq		0,529	22,6	0,597	24,5
bulleur 1 φ org		0,558	23,9	n.c.	n.c.
tête bulleur 1 φ aq		0,056	2,4	0,058	2,4
tête bulleur 1 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
bulleur 2 φ aq		0,041	1,8	0,055	2,3
bulleur 2 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
tête bulleur 2 φ aq		0,005	0,2	0,006	0,2
tête bulleur 2 φ org		n.d.	n.d.	n.c.	n.c.
porte-filtre		0,030	1,3	0,032	1,3
filtre PTFE		0,144	6,1	0,152	6,2
rinçage B1		0,006	0,3	0,006	0,3
bulleur 3		0,002	0,1	0,004	0,2
	somme	2,131	91,1	2,044	83,8

Tableau 50. Bilan de masse de l'essai de re-vaporisation sous air/vapeur d'eau (% vol. 3/97) dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

		RIGolo 7 09/11/2016			
masse déposée, mg		1,88		2,03	
Partie du montage	Iode		Césium		
	masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}	
tube alumine	0,397	21,1	0,574	28,3	
coupon A231	<LD	<LD	0,031	1,5	
bride amont	<LD	<LD	0,000	0,0	
bride aval	0,016	0,8	0,010	0,5	
ligne amont B1	0,173	9,2	0,174	8,6	
ligne aval B2	<LD	<LD	0,000	0,0	
bulleur 1 φ aq	0,583	31,0	0,619	30,5	
bulleur 1 φ org	0,432	23,0	n.c.	n.c.	
tête bulleur 1 φ aq	0,031	1,7	0,023	1,2	
tête bulleur 1 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
bulleur 2 φ aq	<LD	<LD	0,004	0,2	
bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
tête bulleur 2 φ aq	<LD	<LD	<LD	<LD	
tête bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
porte-filtre	<LD	<LD	<LD	<LD	
filtre PTFE	<LD	<LD	<LD	<LD	
rinçage B1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
bulleur 3	<LD	<LD	0,006	0,3	
	somme	1,631	86,8	1,443	71,1

Tableau 51. Bilan de masse de l'essai de re-vaporisation sous air/vapeur d'eau (% vol. 20/80) dans le banc RIGolo d'un dépôt de CsI à partir d'un coupon 304L pré-oxydé sous argon/vapeur d'eau

		RIGolo 8 15/11/2016			
masse déposée, mg		1,43		1,44	
Partie du montage	Iode		Césium		
	masse, mg	% m _{ini}	masse, mg	% m _{ini}	
tube alumine	0,363	25,3	0,577	40,0	
coupon A262	<LD	<LD	0,111	7,7	
bride amont	<LD	<LD	<LD	<LD	
bride aval	0,029	2,1	0,020	1,4	
ligne amont B1	0,092	6,4	0,097	6,7	
ligne aval B2	0,008	0,5	0,010	0,7	
bulleur 1 φ aq	0,363	25,3	0,405	28,1	
bulleur 1 φ org	0,420	29,3	n.c.	n.c.	
tête bulleur 1 φ aq	<LD	<LD	0,003	0,2	
tête bulleur 1 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
bulleur 2 φ aq	<LD	<LD	0,010	0,7	
bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
tête bulleur 2 φ aq	0,001	0,1	0,002	0,1	
tête bulleur 2 φ org	n.d.	n.d.	n.c.	n.c.	
porte-filtre	0,003	0,2	0,004	0,3	
filtre PTFE	<LD	<LD	<LD	<LD	
bulleur 3	<LD	<LD	<LD	<LD	
	somme	1,278	89,2	1,239	85,8

5. Calcul de la profondeur du profil ToF-SIMS

L'épaisseur des couches d'oxyde formée lors de l'oxydation des coupons métalliques peut être mesurée expérimentalement par profilométrie. En absence de cette technique, l'épaisseur peut être calculée à l'aide la formule :

$$e = v \times t \quad (\text{Eq. 22})$$

avec e l'épaisseur, v la vitesse d'érosion et t le temps d'érosion (sputtering time). La vitesse d'érosion est liée aux paramètres d'analyse via la relation suivante

$$v = \frac{I \times Y}{D \times S} \quad (\text{Eq. 23})$$

avec I l'intensité du faisceau d'ions d'érosion (O_2^+ dans notre cas) mesurée en ions/s

Y – le rendement d'ionisation d'un élément donné à un angle d'incidence de 45°

D – la densité du corps monoatomique, composé de l'élément d'intérêt, en at.cm^{-3}

et S – la surface d'érosion, en m^2

Les rendements d'ionisation, données par le logiciel SurfaceLab, sont présentés dans le Tableau 52.

Tableau 52. Rendements d'ionisation à 45° en fonction de l'énergie du faisceau d'érosion et les densités pour Mn, Cr, Fe, Ag et Cs (données issues du logiciel SurfaceLab)

Elément	Rendement d'ionisation en fonction de l'énergie du faisceau de O_2^+ (à 45°)		Densité, at.cm^{-3}
	2 keV	1 keV	
Mn	5,36	3,83	$8,18.10^{22}$
Cr	3,51	2,45	$8,33.10^{22}$
Fe	2,81	1,95	$8,50.10^{22}$
Ag	7,34	5,14	$5,85.10^{22}$
Cs	29,98	22,61	$9,05.10^{21}$

6. Résultats des calculs à l'équilibre thermodynamique

6.1. Système {Cr-Cs-H-I-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
CR	.42858440E-03
CS	.10230977E-02
H	.36031267E-03
I	.97690226E-03
O	.30575029E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR203(C)	.626400E-03	.107143E+00
CS1I1(C)	.199984E-02	.342064E+00
CR1CS204(C)	.385864E-09	.660003E-07

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
H201(G)	.999997E+00	.322000E-02	.999997E+00
H2(G)	.163908E-07	.590582E-11	.163908E-07
CS1I1(G)	.247358E-05	.114867E-06	.247358E-05
CS2I2(G)	.448728E-06	.416758E-07	.448728E-06
CS1H101(G)	.100091E-07	.268193E-09	.100091E-07
I1(G)	.148226E-07	.336215E-09	.148226E-07
H1I1(G)	.351101E-08	.802712E-10	.351101E-08

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.95561E-14	.42858E-03	.92876E-22
CS CS1(C)	.00000E+00	.10230E-02	.80270E-07	.10231E-02	.54220E-15
H H2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.36031E-03	.36031E-03	.12803E-03
I I2	.00000E+00	.97683E-03	.76902E-07	.97690E-03	.40569E-05
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.28597E-02	.30575E-02	.87378E-06
TOTAL	.00000E+00	.26262E-02	.32202E-02	.58464E-02	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.44921E+00	.55079E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.95677E-03	-.56976E-02	-.6654400882892E-02	
ACCURACY (mol)		.36E-12			
GAS VOLUME (L)		.113394E-01			
DATAFILE		O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs			

Figure 143. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Cs-Cr-H-I-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
CR	.42858440E-03
CS	.10230977E-02
H	.36031267E-03
I	.97690226E-03
O	.30575029E-02

EQUILIBRIUM					
SUBSTANCE(S)		weight/g	weight fraction		
CR203(C)		.626400E-03	.107143E+00		
CS1I1(C)		.186620E-02	.319204E+00		

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction		
H201(G)	.997716E+00	.321997E-02	.997716E+00		
CS1H101(G)	.101206E-04	.271799E-06	.101206E-04		
H2(G)	.439125E-05	.158583E-08	.439125E-05		
CS1I1(G)	.165401E-02	.769833E-04	.165401E-02		
CS2I2(G)	.605345E-03	.563495E-04	.605345E-03		
I1(G)	.866669E-05	.197030E-06	.866669E-05		
H1I1(G)	.141505E-05	.324255E-07	.141505E-05		
H1I101(G)	.233512E-07	.602017E-09	.233512E-07		
CR1CS204(G)	.839202E-08	.573998E-09	.839202E-08		
I2(G)	.164780E-07	.749226E-09	.164780E-07		
H101(G)	.518234E-08	.157894E-10	.518234E-08		

BALANCE (weight/g)					
References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.77514E-10	.42858E-03	.49298E-15
CS CS1(G)	.00000E+00	.95465E-03	.68448E-04	.10231E-02	.35647E-10
H H2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.36031E-03	.36031E-03	.20955E-02
I I2	.00000E+00	.91155E-03	.65357E-04	.97690E-03	.12837E-03
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.28597E-02	.30575E-02	.38996E-04
TOTAL	.00000E+00	.24926E-02	.33538E-02	.58464E-02	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.42635E+00	.57365E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.65321E-03	-.40364E-02	-.4689641632471E-02	
ACCURACY (mol)		.36E-12			
GAS VOLUME (L)		.150402E-01			
DATAFILE		O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs			

Figure 144. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Cs-Cr-H-I-O}

6.2. Système {Au-Cs-I-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AU	.30000000E+00
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
O	.22857000E-01

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
AU1	.218181E+00	.671621E+00
CS1I1(C)	.199937E-02	.615463E-02
AU1(C)	.818192E-01	.251862E+00

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
O2(G)	.999997E+00	.228570E-01	.999997E+00
CS1I1(G)	.247349E-05	.459042E-06	.247349E-05
CS2I2(G)	.448245E-06	.166374E-06	.448245E-06

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AU AU1(C)	.00000E+00	.30000E+00	.13250E-18	.30000E+00	.10000E+01
CS CS1(C)	.00000E+00	.10228E-02	.32004E-06	.10231E-02	.20194E-11
I I2	.00000E+00	.97660E-03	.30549E-06	.97690E-03	.10893E-08
O O2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.22857E-01	.22857E-01	.10000E+01
TOTAL	.00000E+00	.30200E+00	.22858E-01	.32486E+00	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.92964E+00	.70362E-01		
DG/RT	.00000E+00	-.36605E-03	-.11662E-06	-.3661632194762E-03	
ACCURACY (mol)		.19E-11			
GAS VOLUME (L)		.453171E-01			
DATAFILE		O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs			

Figure 145. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Au-Cs-I-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AU	.3000000E+00
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
O	.22857000E-01

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
AU1	.218181E+00	.671621E+00
CS1I1(C)	.146714E-02	.451626E-02
AU1(C)	.818192E-01	.251862E+00

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
O2(G)	.997741E+00	.228570E-01	.997741E+00
CS202(G)	.282646E-07	.602627E-08	.282646E-07
CS1I1(G)	.165401E-02	.307652E-03	.165401E-02
CS2I2(G)	.605345E-03	.225193E-03	.605345E-03
I1(G)	.812610E-07	.738287E-08	.812610E-07
CS101(G)	.151839E-07	.161867E-08	.151839E-07
CS201(G)	.286048E-08	.577116E-09	.286048E-08
CS1(G)	.380219E-08	.361779E-09	.380219E-08

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AU AU1(C)	.00000E+00	.30000E+00	.13988E-12	.30000E+00	.10000E+01
CS CS1(G)	.00000E+00	.75051E-03	.27258E-03	.10231E-02	.38022E-08
I I2	.00000E+00	.71663E-03	.26028E-03	.97690E-03	.12035E-05
O O2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.22857E-01	.22857E-01	.99887E+00
TOTAL	.00000E+00	.30147E+00	.23390E-01	.32486E+00	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.92800E+00	.72000E-01		
DG/RT	.00000E+00	-.18645E-03	-.69335E-04	-.2557865803709E-03	
ACCURACY (mol)	.19E-11				
GAS VOLUME (L)	.601061E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 146. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Au-Cs-I-O}

6.3. Système {Au-Cs-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AU	.30000000E+00
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
N	.15600000E-01
O	.48000000E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
AU1	.218590E+00	.678010E+00
CS1I1(C)	.199936E-02	.620150E-02
CS1N103(C)	.139736E-07	.433424E-07
AU1(C)	.814096E-01	.252511E+00

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.787789E+00	.156000E-01	.787789E+00
O2(G)	.212205E+00	.479997E-02	.212205E+00
CS1I1(G)	.247359E-05	.454286E-06	.247359E-05
N101(G)	.143744E-05	.304893E-07	.143744E-05
N102(G)	.598778E-06	.194726E-07	.598778E-06
CS2I2(G)	.446370E-06	.163956E-06	.446370E-06
I1(G)	.100028E-06	.897313E-08	.100028E-06

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AU AU1(C)	.00000E+00	.30000E+00	.13102E-18	.30000E+00	.10000E+01
CS CS1(C)	.00000E+00	.10228E-02	.31626E-06	.10231E-02	.80347E-16
I I2	.00000E+00	.97659E-03	.31109E-06	.97690E-03	.27377E-04
N N2(G)	.00000E+00	.10042E-08	.15600E-01	.15600E-01	.88758E+00
O O2(G)	.00000E+00	.34411E-08	.48000E-02	.48000E-02	.46066E+00
TOTAL	.00000E+00	.30200E+00	.20401E-01	.32240E+00	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.93672E+00	.63277E-01		
DG/RT	.00000E+00	-.36605E-03	-.36548E-03	-.7315284968740E-03	
ACCURACY (mol)	.18E-11				
GAS VOLUME (L)	.448460E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 147. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Au-Cs-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AU	.30000000E+00
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
N	.15600000E-01
O	.48000000E-02

EQUILIBRIUM			
SUBSTANCE(S)		weight/g	weight fraction
AU1		.218590E+00	.678010E+00
CS1I1(C)		.147268E-02	.456788E-02
AU1(C)		.814096E-01	.252511E+00

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.785990E+00	.155995E-01	.785990E+00
O2(G)	.211704E+00	.479945E-02	.211704E+00
CS2O2(G)	.141499E-07	.298552E-08	.141499E-07
CS1I1(G)	.165401E-02	.304454E-03	.165401E-02
CS2I2(G)	.605347E-03	.222852E-03	.605347E-03
N1O1(G)	.445693E-04	.947489E-06	.445693E-04
N1O2(G)	.200780E-05	.654425E-07	.200780E-05
I1(G)	.529033E-07	.475649E-08	.529033E-07
CS1O1(G)	.107433E-07	.113338E-08	.107433E-07
N2O1(G)	.300076E-08	.935705E-10	.300076E-08
CS2O1(G)	.310881E-08	.620696E-09	.310881E-08
CS1(G)	.584028E-08	.549925E-09	.584028E-08

BALANCE (weight/g)						
References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity	
AU AU1(C)	.00000E+00	.30000E+00	.13822E-12	.30000E+00	.10000E+01	
CS CS1(G)	.00000E+00	.75335E-03	.26975E-03	.10231E-02	.58403E-08	
I I2	.00000E+00	.71933E-03	.25757E-03	.97690E-03	.78354E-06	
N N2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.15600E-01	.15600E-01	.88656E+00	
O O2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.48000E-02	.48000E-02	.46011E+00	
TOTAL	.00000E+00	.30147E+00	.20927E-01	.32240E+00		
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.93509E+00	.64911E-01			
DG/RT	.00000E+00	-.18716E-03	-.43401E-03	-.6211665322476E-03		
ACCURACY (mol)	.18E-11					
GAS VOLUME (L)	.594812E-01					

Figure 148. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Au-Cs-I-N-O}

6.4. Système {Cr-Cs-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
CR	.42858440E-03
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
N	.15600000E-01
O	.49978156E-02

EQUILIBRIUM			
SUBSTANCE(S)		weight/g	weight fraction
CR2CS207(C)		.185443E-02	.805350E-01
CR203(C)		.413918E-04	.179758E-02
GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.791999E+00	.156000E-01	.791999E+00
O2(G)	.202391E+00	.455364E-02	.202391E+00
I2(G)	.534052E-02	.953065E-03	.534052E-02
I1(G)	.267023E-03	.238264E-04	.267023E-03
N101(G)	.140754E-05	.296964E-07	.140754E-05
N102(G)	.572791E-06	.185285E-07	.572791E-06
I201(G)2	.520487E-07	.987409E-08	.520487E-07
I101(G)	.160045E-07	.160812E-08	.160045E-07

BALANCE (weight/g)						
References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity	
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.32757E-15	.42858E-03	.25140E-30	
CS CS1(C)	.00000E+00	.10231E-02	.27511E-10	.10231E-02	.35818E-23	
I I2	.00000E+00	.00000E+00	.97690E-03	.97690E-03	.73083E-01	
N N2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.15600E-01	.15600E-01	.88994E+00	
O O2(G)	.00000E+00	.44414E-03	.45537E-02	.49978E-02	.44988E+00	
TOTAL	.00000E+00	.18958E-02	.21131E-01	.23026E-01		
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.82333E-01	.91767E+00			
DG/RT	.00000E+00	-.10185E-02	-.37734E-03	-.1395862353307E-02		
ACCURACY (mol)	.91E-12					
GAS VOLUME (L)	.446076E-01					
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs					

Figure 149. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Cr-Cs-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
CR	.42858440E-03
CS	.10230977E-02
I	.97690226E-03
N	.15600000E-01
O	.49978156E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR1CS2O4(C)	.146692E-02	.637062E-01
CR2O3(C)	.334415E-03	.145231E-01

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.787263E+00	.155995E-01	.787263E+00
O2(G)	.205257E+00	.464577E-02	.205257E+00
I2(G)	.344872E-02	.619141E-03	.344872E-02
I1(G)	.396528E-02	.355939E-03	.396528E-02
N1O1(G)	.439209E-04	.932195E-06	.439209E-04
CS1I1(G)	.191687E-04	.352268E-05	.191687E-04
N1O2(G)	.194850E-05	.634069E-07	.194850E-05
I1O1(G)	.579427E-06	.585689E-07	.579427E-06
I2O1(G)2	.190836E-06	.364199E-07	.190836E-06
CR1CS2O4(G)	.783521E-07	.211601E-07	.783521E-07
CS2I2(G)	.813060E-07	.298836E-07	.813060E-07
I1N1O1(G)	.718621E-08	.797585E-09	.718621E-08
I1O2(G)2	.521108E-08	.585714E-09	.521108E-08
N2O1(G)	.295950E-08	.921348E-10	.295950E-08
I2O1(G)1	.281118E-08	.536498E-09	.281118E-08

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.28819E-08	.42858E-03	.39367E-21
CS CS1(G)	.00000E+00	.10213E-02	.18320E-05	.10231E-02	.90303E-15
I I2	.00000E+00	.00000E+00	.97690E-03	.97690E-03	.58729E-01
N N2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.15600E-01	.15600E-01	.88728E+00
O O2(G)	.00000E+00	.35149E-03	.46463E-02	.49978E-02	.45305E+00
TOTAL	.00000E+00	.18013E-02	.21225E-01	.23026E-01	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.78229E-01	.92177E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.68983E-03	-.38543E-03	-.1075258832738E-02	
ACCURACY (mol)		.91E-12			

Figure 150. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Cr-Cs-I-N-O}

6.5. Système {Ag-Cr-H-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AG	.45945854E-03
CR	.42858440E-03
I	.54054146E-03
N	.15600000E-01
O	.49978156E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR2O3(C)	.626400E-03	.284386E-01
AG1I1(C)	.999763E-03	.453893E-01
AG1	.367119E-07	.166672E-05

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.787791E+00	.156000E-01	.787791E+00
O2(G)	.212206E+00	.479997E-02	.212206E+00
N1O1(G)	.143737E-05	.304878E-07	.143737E-05
AG1I1(G)	.943336E-06	.156553E-06	.943336E-06
N1O2(G)	.598866E-06	.194754E-07	.598866E-06
I1(G)	.452798E-06	.406188E-07	.452798E-06
I2(G)	.152865E-07	.274258E-08	.152865E-07

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AG AG1(C)	.00000E+00	.45939E-03	.71929E-07	.45946E-03	.10000E+01
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.16166E-16	.42858E-03	.24263E-30
I I2	.00000E+00	.54041E-03	.12790E-06	.54054E-03	.12365E-03
N N2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.15600E-01	.15600E-01	.88758E+00
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.48000E-02	.49978E-02	.46066E+00
TOTAL	.00000E+00	.16262E-02	.20400E-01	.22026E-01	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.73830E-01	.92617E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.62896E-03	-.36538E-03	-.9943303329975E-03	
ACCURACY (mol)	.90E-12				
GAS VOLUME (L)	.448459E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 151. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Ag-Cr-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AG	.45945854E-03
CR	.42858440E-03
I	.54054146E-03
N	.15600000E-01
O	.49978156E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR2O3(C)	.626400E-03	.284386E-01
AG1I1(C)	.897368E-03	.407406E-01
AG1	.721619E-05	.327616E-03
AG1(C)	.348407E-05	.158177E-03

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
N2(G)	.787286E+00	.155995E-01	.787286E+00
O2(G)	.212053E+00	.479945E-02	.212053E+00
I1(G)	.132533E-03	.118963E-04	.132533E-03
AG1I1(G)	.477793E-03	.793413E-04	.477793E-03
N1O1(G)	.446425E-04	.947482E-06	.446425E-04
I2(G)	.385265E-05	.691637E-06	.385265E-05
N1O2(G)	.201180E-05	.654648E-07	.201180E-05
I1O1(G)	.196844E-07	.198966E-08	.196844E-07
AG1(G)	.130183E-07	.993255E-09	.130183E-07
N2O1(G)	.300818E-08	.936476E-10	.300818E-08

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AG AG1(C)	.00000E+00	.42300E-03	.36455E-04	.45946E-03	.10000E+01
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.33994E-12	.42858E-03	.38417E-21
I I2	.00000E+00	.48506E-03	.55477E-04	.54054E-03	.19629E-02
N N2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.15600E-01	.15600E-01	.88729E+00
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.48000E-02	.49978E-02	.46049E+00
TOTAL	.00000E+00	.15345E-02	.20492E-01	.22026E-01	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.69665E-01	.93034E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.43987E-03	-.36856E-03	-.8084210960834E-03	
ACCURACY (mol)	.90E-12				
GAS VOLUME (L)	.593833E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 152. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Ag-Cr-I-N-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 773.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AG	.45945854E-03
CR	.42858440E-03
H	.95735250E-03
I	.54054146E-03
O	.77960187E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR2O3(C)	.626400E-03	.615206E-01
AG1I1(C)	.999838E-03	.981970E-01
AG1	.262689E-07	.257995E-05

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
H2O1(G)	.999999E+00	.855556E-02	.999999E+00
H1I1O1(G)	.144103E-07	.984865E-09	.144103E-07
AG1I1(G)	.943330E-06	.105176E-06	.943330E-06
I1(G)	.451803E-06	.272291E-07	.451803E-06
H1I1(G)	.187915E-07	.114151E-08	.187915E-07
I2(G)	.152865E-07	.184255E-08	.152865E-07

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AG AG1(C)	.00000E+00	.45941E-03	.48324E-07	.45946E-03	.10000E+01
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.52394E-23	.42858E-03	.50296E-24
H H2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.95735E-03	.95735E-03	.22482E-04
I I2	.00000E+00	.54045E-03	.87830E-07	.54054E-03	.12365E-03
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.75982E-02	.77960E-02	.28334E-04
TOTAL	.00000E+00	.16263E-02	.85557E-02	.10182E-01	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.15972E+00	.84028E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.62896E-03	-.15139E-01	-.1576752088610E-01	
ACCURACY (mol)	.91E-12				
GAS VOLUME (L)	.301289E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 153. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 773 K du système {Ag-Cr-H-I-O}

ISOTHERMAL AND ISOBARIC CALCULATION

T/K : 1023.15 p/atm : .100000E+01

INITIAL AMOUNT	WEIGHT/g
AG	.45945854E-03
CR	.42858440E-03
H	.95735250E-03
I	.54054146E-03
O	.77960187E-02

EQUILIBRIUM

SUBSTANCE(S)	weight/g	weight fraction
CR2O3(C)	.626400E-03	.615206E-01
AG1I1(C)	.930355E-03	.913729E-01
AG1	.506388E-05	.497339E-03
AG1(C)	.244355E-05	.239988E-03

GAS	pressure (atm)	weight/g	volumic fraction
H2O1(G)	.999379E+00	.855553E-02	.999379E+00
I1(G)	.132532E-03	.799231E-05	.132532E-03
H1I1(G)	.452862E-05	.275266E-06	.452862E-05
AG1I1(G)	.477793E-03	.533042E-04	.477793E-03
I2(G)	.385259E-05	.464658E-06	.385259E-05
H1I1O1(G)	.170840E-05	.116832E-06	.170840E-05
O2(G)	.794925E-06	.120875E-07	.794925E-06
H2(G)	.192183E-06	.184101E-09	.192183E-06
H1O1(G)	.247990E-07	.200422E-09	.247990E-07
AG1(G)	.130184E-07	.667305E-09	.130184E-07

BALANCE (weight/g)

References	Solution(s)	Substance(s)	Gas	Total	Activity
AG AG1(C)	.00000E+00	.43497E-03	.24492E-04	.45946E-03	.10000E+01
CR CR1(C)	.00000E+00	.42858E-03	.19501E-16	.42858E-03	.45101E-17
H H2(G)	.00000E+00	.00000E+00	.95735E-03	.95735E-03	.43864E-03
I I2	.00000E+00	.50290E-03	.37646E-04	.54054E-03	.19629E-02
O O2(G)	.00000E+00	.19782E-03	.75982E-02	.77960E-02	.89148E-03
TOTAL	.00000E+00	.15643E-02	.86177E-02	.10182E-01	
WEIGHT FRACTION	.00000E+00	.15363E+00	.84637E+00		
DG/RT	.00000E+00	-.44074E-03	-.10681E-01	-.1112144793978E-01	
ACCURACY (mol)	.91E-12				
GAS VOLUME (L)	.398957E-01				
DATAFILE	O:\SEREX\L2EC\PROGRAMMES_EXP_L2EC\MIRE_Revap\06_calculs				

Figure 154. Résultat de calcul à l'équilibre thermodynamique avec GEMINI 2 à 1023 K du système {Ag-Cr-H-I-O}

Références

- [1] *Nuclear Power Reactors in the World*, Reference Data Series No. 2. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2017.
Disponible sur : http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/RDS_2-6_web.pdf
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur_%C3%A0_eau_pressuris%C3%A9#/media/File:Centrale_nucl%C3%A9aire_REP.png
- [3] KLEYKAMP, H., The chemical state of the fission products in oxide fuels, *Journal of Nuclear Materials*, 1945, vol. 131, p. 221-246.
- [4] *Le cycle du combustible nucléaire*, Collection Génie Atomique, coordinateur PATARIN L., imprimé en France, EDP Sciences, 2002, ISBN : 2-86883-620-8
- [5] *Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance : Etat des connaissances*, coordinateur JACQUEMAIN D., imprimé en France, EDP Sciences, 2013 ISBN : 978-2-7598-0972-1
- [6] *INES, Echelle internationale des évènements nucléaires et radiologiques*, brochure d'information, Agence Internationale de l'énergie atomique
Disponible sur : https://www.iaea.org/sites/default/files/ines_fr.pdf (consulté le 01/08/2017)
- [7] SHORT COURSE ON SEVERE ACCIDENT PHENOMENOLOGY, London Imperial College, 2013, Early In-vessel Core Degradation, présenté par FICHOT F.
- [8] SHORT COURSE ON SEVERE ACCIDENT PHENOMENOLOGY, London Imperial College, 2013, Late In-Vessel phase, présenté par MIASSOEDOV A.
- [9] PONTILLON, Y., *et al.*, Behaviour of fission products under severe accident conditions: The VERCORS experimental programme – part 1: General description of the programme – part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products – part 3: Release of low-volatile fission products and actinides, *Nuclear Engineering and Design*, 2010, vol. 240, n° 7, p. 1843-1852
- [10] *Nuclear Safety in Light Water Reactors : Severe Accident Phenomenology*, First edition 2012, 1st ed. SEHGAL, B. R., Oxford, UK : Academic Press, ISBN: 978-0-12-388446-6, 2012, p. 463.
- [11] INT. CONF. NUCLEAR ENERGY FOR NEW EUROPE, The Phébus Fission Product and Source Term International Programme par CLEMENT B., Bled, Slovenia, 2005

- [12] ALBRECHT, H., *et al.*, Release of Fission and Activation Products during Light Water Reactor Core Meltdown, *Nuclear Technology*, 1979, vol 46, p. 559-565.
- [13] LORENTZ, R.A., OSBORNE, M.F., A summary of ORNL Fission Product release tests with recommended release rates and diffusion coefficients, ORNL/TM-12801 – NUREG/CR-6261, 1995
- [14] COX, D.S., *et al.*, Fission Product releases from UO₂ in air and inert conditions at 1700-2350K: analysis of the MCE-1 experiment, ANS-ITM on the safety of thermal reactors, Portland, USA, 1991
- [15] ANS WATER REACTOR FUEL PERFORMANCE MEETING, VEGA; an experimental study of radionuclides release from fuel under severe accident conditions, présenté par KUDO, T., Kyoto, Octobre 2005
- [16] DUCROS, G., *et al.*, Fission Product release under severe accidental conditions; general presentation of the program and synthesis of VERCORS 1 to 6 results, *Nuclear Engineering and Design*, 2001, vol. 208, n° 2, p. 191-203.
- [17] GALLAIS-DURING, A., *et al.*, Performance and first results of fission product release and transport provided by the VERDON facility, *Nuclear Engineering and Design*, 2014, vol. 277, p.117-123
- [18] GALLAIS-DURING, A., *et al.*, Overview of the VERDON-ISTP Program and main insights from the VERDON-2 air ingress test, *Annals of Nuclear Energy*, 2017, vol. 101, p. 109-117.
- [19] STULL, D., Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, vol. 39, n° 4, p. 517-540.
- [20] BUCKLE, E.R., *et al.*, Caesium iodide aerosol nucleation studies, A. Technology, Editor. 1990, United Kingdom Atomic Energy Authority. p. 1-16.
- [21] LACOUE-NEGRE, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave – Etude de mélanges CsI/MoO₃ sous vapeur d'eau*, in Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
- [22] GOUELLO, M., *Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave*, in Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production. 2012, Université de Grenoble : Grenoble.

- [23] NEA Group of Experts, Short overview on the definitions and significance of the late phase fission product aerosol/vapour source, OCDE/NEA, NEA/CSNI/R(94)30, 1994.
- [24] NORDMANN, F., PINARD LEGRY, G., Chimie de l'eau et corrosion dans les REP, *Techniques de l'ingénieur*, doc. BN3750
- [25] HASTE, T., *et al.*, Transport and deposition in the Phébus FP circuit, *Annals of Nuclear Energy*, 2013, vol. 61, p. 102-121.
- [26] LE MAROIS, G., MEGNIN, M., Compte rendu d'essai Programme DEVAP Essais mono-source Rapport final, CEA Grenoble, 1993, diffusion restreinte.
- [27] ANDERSON, A.B., *et al.*, Revaporisation Tests on Samples from Phébus Fission Products: Final report, AEA-Technology, AEAT/R/NS/0124 – issue 2, accessibilité restreinte, 2000
- [28] ELRICK, R.M., *et al.*, Reaction Between Some Cesium-Iodine Compounds and the Reactor Materials 304 Stainless Steel, Inconel 600 and Silver; Volume I Cesium Hydroxide Reactions, Sandia National Laboratories, NUREG/CR-3197/1 of 3, 1984
- [29] SALLACH, R.A., *et al.*, Reaction Between Some Cesium-Iodine Compounds and the Reactor Materials 304 Stainless Steel, Inconel 600 and Silver; Volume II: Cesium Iodide Reactions, Sandia National Laboratories, NUREG/CR-3197/2 of 3, 1986
- [30] BERT, J., GREGOIRE, A.C., Etude expérimentale de la revaporisation de dépôts de produits de fission, IRSN, rapport n°PLEIADE PSN-RES/SEREX/2014-00827, 2014.
- [31] ALLEN, T., *et al.*, Materials challenges for nuclear systems, *Materials Today*, 2010, vol 13, n° 12, ISSN: 13697021.
- [32] TAPPING, R.L., *et al.*, The Composition and Morphology of Oxide Films Formed on Type 304 Stainless Steel in Lithiated High Temperature Water, *Corrosion Science*, 1986, vol. 26, p. 563-576.
- [33] STELLWAG, B., The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water, *Corrosion Science*, 1998, vol. 40, p. 337-370.
- [34] BAUCH, R., *et al.*, Investigations on oxide formed in high-temperature water on austenitic steel, *Journal of Nuclear Materials*, 1980, vol. 92, p. 334-344.
- [35] DA CUNHA BELO, M., *et al.*, Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment, *Corrosion Science*, 1998, vol 40, p. 447-463.

- [36] FRANCIS, J.M., WHITLOW, W.H., The morphology of oxide film growth on AISI type 304 stainless steel in high temperature water at 300° and 350°C, *Journal of Nuclear Materials*, 1966, vol. 20, p.1-10.
- [37] MAMEDE, A.S., *et al.*, Multitechnique characterisation of 304L surface states oxidized at high temperature in steam and air atmospheres, *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, p. 510-519.
- [38] ALLEN, G.C., *et al.*, Surface Studies of the Interaction of Cesium Hydroxide Vapor with 304 Stainless Steel, *Oxidation of Metals*, 1987, vol.28, Nos. ½.
- [39] *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition 2003-2004, editor-in-chief LIDE, D.R., CRC Press, 2003, ISBN : 9780849304842.
- [40] DI LEMMA, F.G., *et al.*, Experimental investigation of the influence of Mo contained in stainless steel on Cs chemisorption behavior, *Journal of Nuclear Materials*, 2017, vol. 484, p. 174-182.
- [41] DI LEMMA, F.G., *et al.*, Surface analyses of cesium hydroxide chemisorbed onto type 304 stainless steel, *Nuclear Engineering and Design*, 2016, vol. 305, p. 411-420.
- [42] SASAKI, K., *et al.*, Microstructure Analysis for Chemical Interaction between Cesium and SUS316 Steel in Fast Breeder Reactor Application, *Journal of Energy and Power Engineering*, 2013, vol. 7, p. 716-725
- [43] SASAKI, K., *et al.*, Cesium corrosion process in Fe-Cr steel, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 441, p. 315-323.
- [44] HIDAKA, A., *et al.*, Experimental and Analytical Study of the Behavior of Caesium Iodide Aerosol/Vapor Deposition onto Inner Surface of Pipe Wall under Severe Accident Conditions, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1995, vol. 32, p. 1047-1053.
- [45] HASHIMOTO, K., *et al.*, Enhancement of Csl Aerosol Size in Superheated steam in reactor Piping under Severe Accidents, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1996, vol. 33, p. 1047-1053.
- [46] MARUYAMA, Y., *et al.*, Vapor Condensation and Thermophoretic Aerosol Deposition of Cesium Iodide in Horizontal Thermal Gradient Pipes, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1999, vol. 36, p. 433-442.
- [47] SHIBAZAKI, H., *et al.*, Revaporization of a Csl aerosol in a horizontal straight pipe in a severe accident condition, *Nuclear Technology*, 2001, vol. 134, p. 62-70.

- [48] HIDAKA, A., *et al.*, Deposition of cesium iodide particles in bends and sections of vertical pipe under severe accident conditions, *Journal of Aerosol Science*, 2000, vol. 31, p. 1045-1059.
- [49] TIETZE, S., *et al.*, Adsorption and revaporisation studies of thin iodine oxide and CsI aerosols deposits from containment surface materials in LWRs, NKS-285, ISBN 978-87-7893-360-7, 2013.
- [50] MARTINET, L., Etude de la distribution granulométrique des aérosols de CsI générés par l'AGK2000, IRSN, rapport N° PLEIADE PSN-RES/SERES/2017-00460, 2017.
- [51] MARTINET, L., Rapport de qualification "Génération d'aérosols tracés à l'iode 131 déposés sur coupon", IRSN, rapport n° PLEIADE PSN-RES/SEREX/201-00205, 2014.
- [52] HASTE, T., *et al.*, Synthesis of the Phébus FP programme experimental results, IRSN, rapport n° PSN-RES/SAG/2012-00018, 2012.
- [53] BOTTOMLEY, P.D.W., *et al.*, Fission Product and Actinide Release from the Debris Bed Test Phebus FPT4: Synthesis of the Post Test Analyses and of the Revaporisation Testing of the Plenum Samples, *Nuclear Engineering and Technology*, 2005, vol. 38 n° 2 special issue on ICAPP '05.
- [54] BOTTOMLEY, P.D.W., *et al.*, Revaporisation of fission product deposits in the primary circuit and its impact on accident source term, *Annals of Nuclear Energy*, 2014, vol. 74, p. 208-223.
- [55] KNEBEL, K., *et al.*, An experimental device to study the revaporisation behavior of fission product deposits under severe accident conditions, *Progress in Nuclear Energy*, 2014, vol. 72, p. 77-82.
- [56] BERDONOSOV, S.S., SITOVA, M.A., Chemical Forms of Iodine Occurring at Evaporation and Condensation of Cesium Iodide in Air, *Radiochemistry*, 1997, vol. 39, n° 4, p. 341-342.
- [57] BERDONOSOV, S.S., BARONOV, S.B., Interaction of cesium Iodide with an Air Flow at High Temperatures, *Radiochemistry*, 1999, vol. 41, n° 5, p. 459-460.
- [58] KULYUKHIN, S.A., *et al.*, Oxidative Hydrolysis in Water Vapor – Air Phase of CsI Radioaerosols Produced by CsI Sublimation from Metallic Surface, *Radiochemistry*, 2004, vol. 46, n° 1, p. 63-66.

- [59] POWERS, D.A., Technical Issues Associated with Air Ingression During Core Degradation, Disponible sur : http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/016/32016788.pdf?r=1
- [60] VIRETTO, A., Re-vaporisation de dépôts de produits de fissions (Cs, Ag, I) depuis la surface du circuit primaire, Rapport Licence Professionnelle, IUT Lyon 1, 2017.
- [61] JOHANSSON, O., *et al.*, Quantitative IBBCEAS measurements of I₂ in the presence of aerosols, *Applied Physics B*, 2014, vol. 114, p. 421-432.
- [62] WIRTH, E., *et al.*, Thermogravimétrie, *Techniques de l'Ingénieur*, doc. P1260 v3, 2014.
- [63] SHIRLEY, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709-4714.
- [64] BIESINGER, M.C., *et al.*, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730.
- [65] NUNS, N., discussion personnelle, UCCS UMR CNRS 8181, juillet 2015.
- [66] RUSTE, J., Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Techniques de l'Ingénieur*, doc. P865 v3, 2013.
- [67] BOT-ROBIN, F., MONCHALIN, N., BOUCAULT, K., Procédure générale d'utilisation du spectromètre d'émission atomique à couplage plasma (ICP-AES), IRSN, procédure PSN/SEREX-L2EC-PRO-18
- [68] BOURDON, L., Développement, optimisation, et validation des méthodes de dosage de l'argent, cadmium, indium et molybdène par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES, Rapport de stage, IUT Montpellier, 2013.
- [69] BENESI, H.A., HILDEBRAND, J.H., A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 1949, vol. 71, n° 8, p. 2703-2707.
- [70] FIEDLER, S.E., *et al.*, Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 371, p. 284-294.
- [71] COMBRADE, P., VAILLANT, F., Corrosion des alliages de nickel et des aciers inoxydables en milieu REP pollués ou confinés, *Techniques de l'ingénieur*, doc. BN3756

- [72] TOXNET, *Toxicology Data Network*, U.S. National Library of Medicine
Disponible sur :
<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+7553-56-2> (consulté le 28/08/2017)
- [73] GOUELLO, M., *et al.*, Analysis of the iodine gas phase produced by interaction of CsI and MoO₃ vapours in flowing steam, *Nuclear Engineering and Design*, 2013, vol. 263, p. 462-472.
- [74] KALILAINEN, J. *et al.*, Chemical reactions of fission product deposits and iodine transport in primary circuit conditions, *Nuclear Engineering and Design*, 2014, vol. 267, p. 140-147.
- [75] GREGOIRE, A.-C., *et al.*, Studies on the role of molybdenum on iodine transport in the RCS in nuclear severe accident conditions, *Annals of Nuclear Energy*, 2015, vol. 78, p. 117-129.
- [76] CsI(pure) Cesium Iodide Scintillation Material, fiche de données, Saint Gobain Crystals
Disponible sur :
http://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/csi-pure-material-data-sheet_69770.pdf
- [77] GRÉGOIRE, A.-C., MUTELLE, H., Experimental study of the [B, Cs, I, O, H] and [Mo, Cs, I, O, H] systems in the primary circuit of a PWR in conditions representative of a severe accident, Proceedings of International Conference on Nuclear Energy for New Europe. Nuclear Society of Slovenia, Ljubljana, Slovenia, ISBN 978-961-6207-35-5, 5–7 September (2012).
- [78] VIRETTO, A., Mise en place d'un protocole expérimental pour la génération de dépôts mixtes d'aérosols, Rapport de stage, IUT Montpellier-Sète, 2016.
- [79] *FUKUSHIMA IN 2016: PROGRESS FROM RESEARCH*, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, disponible sur :
<http://www.irsn.fr/EN/publications/thematic-safety/fukushima/fukushima-2016/Pages/Fukushima-in-2016-progress-from-research.aspx>
(consulté le 15/10/2017)
- [80] CHEYNET, B., DEVAP : Etude thermochimique de l'interaction entre gaz et alliages métalliques, CEA, rapport CR Thermodata 185/BC – 06/05/1992.
- [81] DUC, T. M., Analyse de surface par ESCA – Principe et instrumentation, *Techniques de l'Ingénieur*, doc. P2625.

- [82] DARQUE-CERETI, E., *et al.*, Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS – Principes et appareillages, *Techniques de l'Ingénieur*, doc. P2618v4.
- [83] *Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)*, L'Institut Rayonnement-Matière de Saclay (Iramis),
Disponible sur :
http://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348
(consulté le 10/06/2017)
- [84] *ICP-AES*, glasswarechemical.com, disponible sur :
<http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/inductively-coupled-plasma-icp/attachment/icp-aes/> (consulté le 10/06/2017)
- [85] BAHRINI, C., *et al.*, Incoherent Broad-Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy for sensitive and rapid molecular iodine detection in the presence of aerosols and steam, article soumis dans *Optics & Laser Technology*
- [86] *WebBook de Chimie NIST, SRD 69*, National Institute of Standards and Technology, disponible sur :
<http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C7783962&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>
(consulté le 10/08/2017)
- [87] *THERMODYNAMIC PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES CHEMOINFORMATICS, THERMODATA*, disponible sur : <http://thermodata.online.fr/index.html> (consulté le 15/08/2017)
- [88] CHEYNET, B., *et al.*, ThermoSuite, *Calphad*, 2002, vol. 26 (2), p. 167-174.
- [89] GRÉGOIRE, A.-C., *et al.*, Study of iodine kinetics in thermal conditions of a RCS in nuclear severe accident, *Annals of Nuclear Energy*, 2017, vol. 101, p. 69-82.
- [90] COUSIN, F., *et al.*, New capabilities of simulating fission product transport in circuits with ASTEC/SOPHAEROS v.1.3., *Nuclear Engineering and Design*, 2008, vol. 238 (9), p. 2430-2438.
- [91] BARRACHIN, M., COUSIN, F., MDB: a databank of material properties for water cooled reactors. 2007, Institut de radioprotection et de Sûreté Nucléaire: Saint-Paul-lez-Durance, p. 1-594.
- [92] HIJAZI, H., *Réactivité chimique des aérosols d'iode en conditions accidentelles dans un réacteur nucléaire*, in Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement. Soutenance prévue le 16/11/2017, Université de Lille 1 Sciences et Technologies: Lille.

Evaluation de rejets moyen-terme en situation accidentelle grave d'un Réacteur à Eau Pressurisée : étude expérimentale de la re-vaporisation de dépôts de produits de fission (Cs, I)

En cas d'accident grave sur un Réacteur à Eau Pressurisée, l'évaluation de la quantité d'iode susceptible d'être rejetée dans l'environnement revêt une grande importance du fait de la radiotoxicité et de la volatilité de cet élément. Ainsi, une connaissance de tous les phénomènes physico-chimiques se produisant est nécessaire. Ce travail s'est focalisé sur la re-vaporisation, jusqu'à 750°C, de dépôts des PFs contenant de l'iode, particulièrement le CsI et l'AgI, depuis la surface du circuit primaire composée d'acier 304L, 316L et Inconel 600 partiellement oxydés. Les résultats ont montré une influence significative de la composition de l'atmosphère sur les quantités et les formes chimiques de césium et d'iode re-vaporisés. Ainsi, sous vapeur d'eau l'iode et le césium se re-vaporisent intégralement depuis la surface métallique, sous forme de CsI. En présence d'air, l'iode est relâché intégralement, sous forme d'I₂(g) majoritairement, tandis que le césium est partiellement retenu à la surface sous forme de chromate de césium, résultant de l'interaction entre le césium et l'oxyde de chrome (III) de la couche d'oxyde. L'utilisation de la technique de spectroscopie optique en ligne IBB-CEAS a permis d'établir la cinétique de relâchement d'I₂(g), celle-ci présentant deux pics de relâchement, indiquant l'existence de plusieurs mécanismes conduisant à la formation de cette espèce. Un résultat similaire a été observé pour la re-vaporisation d'AgI en présence d'air. Finalement, des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été entrepris afin d'identifier les voies réactionnelles principales pouvant conduire à la formation d'I₂(g) lors de la re-vaporisation de CsI en présence d'air.

Assessment of medium-term radioactive releases in case of a severe nuclear accident on a Pressurized Water Reactor: experimental study of fission products re-vaporisation from deposits (Cs, I)

In case of a severe nuclear accident on a Pressurized Water Reactor, radioactive fission products can be released in the environment and represent a hazard for the human. In order to better predict the progress of the accident and the release of fission products with the use of dedicated simulation tools, the knowledge of all physicochemical phenomena is necessary. This research is focused on the re-vaporisation, up to 750°C, of iodine-containing fission products' deposits, particularly CsI and AgI, from the surface of the primary circuit, composed of partially oxidized 304L, 316L steels and Inconel 600 alloy. The results have revealed a strong influence of the re-vaporisation atmosphere composition on the quantities and the chemical species nature of re-vaporized caesium and iodine. In steam atmosphere, iodine and caesium are released integrally from the surface, mainly as CsI. In presence of air, iodine is released integrally, mainly as I₂(g), whereas caesium is partially retained on the surface of the steel as caesium chromate, resulting from the interaction between caesium and chromium (III) oxide present in the oxide layer. The use of an online optical spectroscopic technique such as IBB-CEAS allowed to follow the I₂(g) re-vaporisation kinetics. The latter exhibits two release peaks, suggesting several mechanisms leading to I₂(g) formation. A similar result has been observed during the re-vaporisation of AgI in presence of air. Finally, thermodynamic equilibrium computations have been performed in order to identify the main reaction pathways leading to the formation of gaseous molecular iodine in presence of air.