

Les caloporteurs sels fondus Mise en œuvre dans les réacteurs rapides





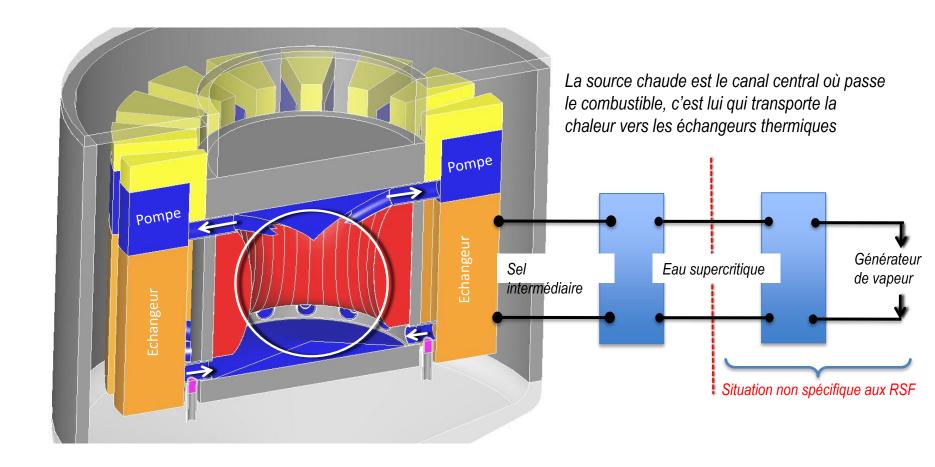








1 - ... les caloporteurs et leurs circuits dans les réacteurs à neutrons rapides, à partir de la paroi des sources chaudes, jusqu'au dispositif de conversion d'énergie calorifique en travail et de la source froide inclus.



Bloc Dégazeur - Pompe - Echangeur :

maintenu à 700°C en régime permanent

→ La non résolution entrainerait un repli sur des

modes de fonctionnement moins performants

Matériau résistant aux fluorures et

Bien que tout reste à faire (ensemble du concept non achevé, choix non fixés, données manquantes, procédés et matériels à tester, dimensionnement...), la quantité de travail à fournir n'est pas un verrou en soi.

Fiabilité de l'ensemble du système de vidange

≈ idem barres de contrôle

Efficacité du système de dégazage et d'extraction de particules métalliques liée au procédé lui-même et à la qualité du design de l'écoulement en amont Pompe Pompe Sel intermédiaire

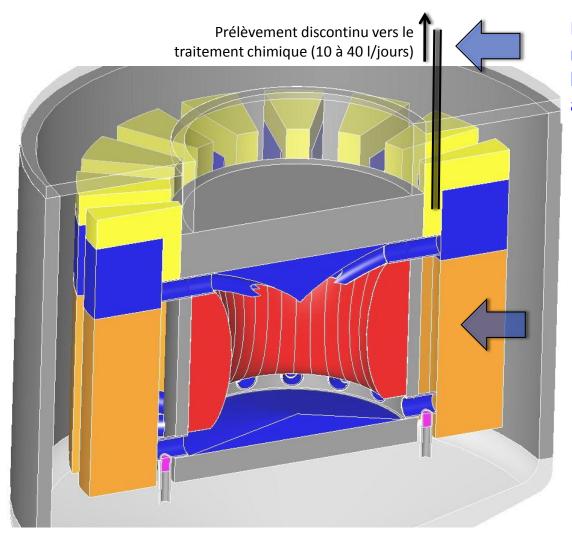
Quelles sont les limites scientifiques ou techniques qui peuvent dégrader les performances du concept ?

→ Une efficacité limitée entrainerait des remplacements matériels plus fréquents

Matériau fonctionnant à plus basse température mais plus haute pression avec d'un côté un sel et de l'autre l'eau

→ Abandon de la solution eau supercritique pour retourner aux Fluoroborates ?

Il existe aussi des difficultés dues au manque de connaissance sur la physico-chimie des mélanges salins :

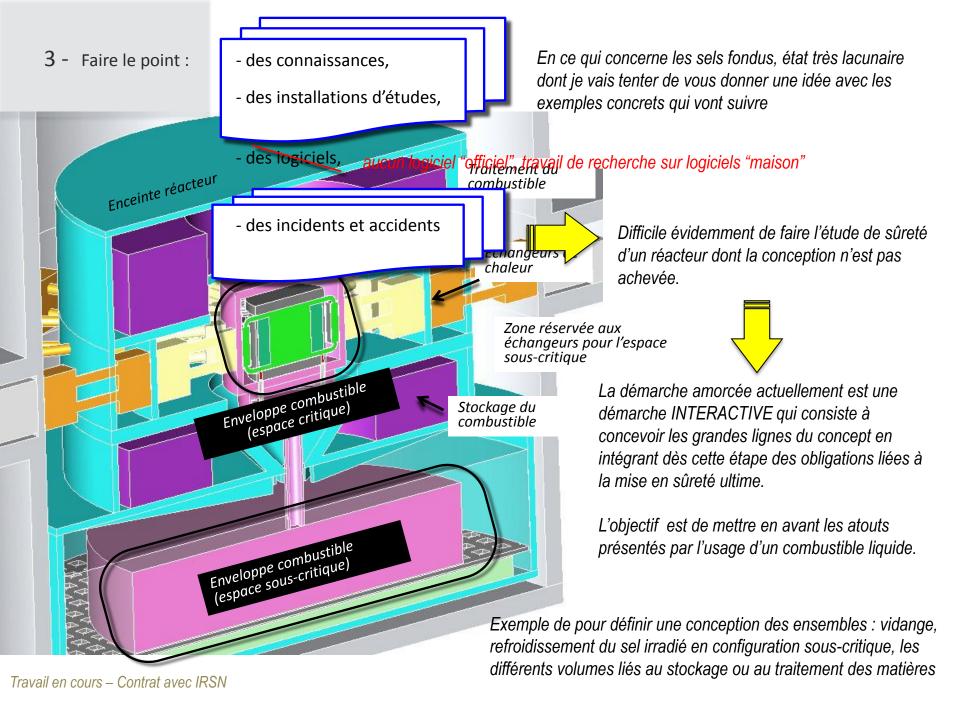


Des inconnues relatives à l'efficacité du retraitement en terme d'extraction des lanthanides, du zirconium et des alcalins ou alcalino-terreux

→ La non résolution entrainerait une baisse de la régénération à long terme (≈ 50 à 100 ans) ou pourrait géner le retraitement

Des inconnues en terme de conditions de solidification locale en paroi "froide" lorsqu'on approche les limites de solubilité de certains composants du liquide.

- → suivant les résultats des études, restrictions de la gamme de conditions de fonctionnement (composition, température)
- → impact sur la gestion des incidents/accidents



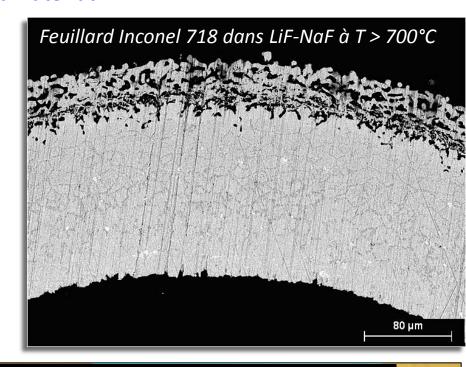
côté corrosion et matériau

- des connaissances

En général les questions sur les problèmes de corrosion viennent spontanément quand on parle de sel fondu. Il faut dire qu'avec un alliage non adapté et des conditions d'utilisation pas bien contrôlées, le résultats est spectaculaire

Les fluorures fondus sont des liquides ioniques qui sont de bons solvants des sels métalliques et des oxydes. Il n'a pas de passivation possible par formation d'une couche d'oxyde (pompage du chrome)

On y retrouve de manière générale les mêmes types de mécanismes de corrosion qu'en solution aqueuse : corrosion uniforme, par piqûre, intergranulaire ou caverneuse





Les contaminations par des fluorures peu stables (fluorures FeF₂ ou NiF₂) peuvent conduire à une oxydation du chrome des alliages :

$$NiF_2 + Cr \rightarrow Ni + CrF_2$$

Les métaux présentant plusieurs valences (Fe^{2+,} Fe³⁺) créent aussi des phénomènes de corrosion supplémentaire

Le seul moyen de contrôler tous ces phénomènes est de :

- utiliser un haut degré de pureté des sels et éliminer les traces d'eau et d'oxygène. Le traitement de purification préliminaire peut se faire par réaction avec le difluorure d'ammonium NH₄HF₂ à 400°C - 450°C ou par balayage avec H₂/HF.
- conserver le mieux possible cette pureté en évitant le contact avec l'atmosphère
- fixer le potentiel chimique du système grâce à un couple couple rédox M^{x+}/M^{y+} bien choisi en fonction du sel et des alliages en contact.

250 heures d'exposition sous 25 MPa à 740°C dans un mélange LiF-BeF $_2$ -ThF $_4$ (75-5-20 mole%) auquel ont été ajoutées deux moles de UF $_4$ et des traces de Cr_3Te_4

Dans le cas d'un sel combustible, le couple adéquat est U⁴⁺/U³⁺, comme l'avaient montré les travaux d'Oak Ridge dans les années 60 lors de la construction du MSRE + alliages bases Nickel

Maintenir un rapport U^{4+}/U^{3+} convenable permet aussi de boquer les effets de fragilisation par le Tellure.

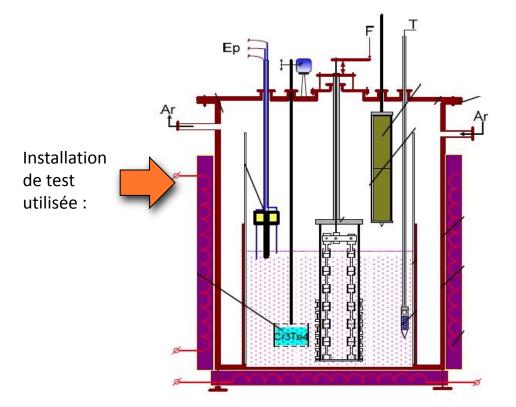
 $U^{4+}/U^{3+} = 100$ $U^{4+}/U^{3+} = 500$ HN80M- VI (Mo-12, Cr-7.6, Nb-1.5) (Mo-13, Cr-6.8, Al-1.1, Ti-0.9) HN80MTY (Mo-9.4, Cr-7.0, Ti-1.7, W-5.5) HN80MTW (Cr-5.7, Ti-0.17, W-25.2) EM-721 enlargement ×50

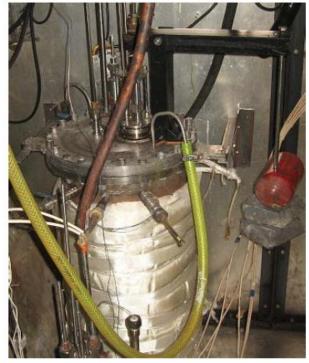
Les études ont été reprises par les chercheurs Russes sur différents aciers à base Nickel :

> Proceedings of ICAPP '12 Chicago, USA, June 24-28, 2012

Victor Ignatiev et al.

National Research Center – Kurchatov Institute, Moscow, RF
Institute of High Temperature Electrochemisty, Ekaterinburg, RF
Institute of Technical Physics, Snezhinsk, RF





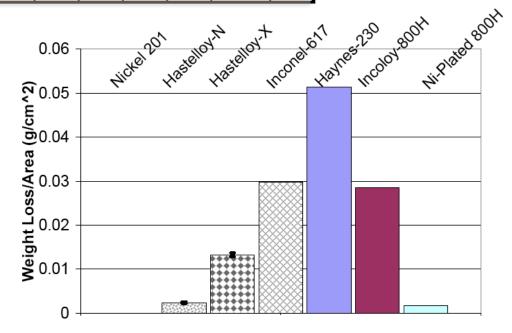
Sans Uranium, pour des mélanges basés sur LiF-BeF₂ (sel envisagé pour la fusion) le contrôle repose sur le couple B⁰/Be²⁺.

Pour des composants dont la surface externe n'est pas en présence d'une atmosphère oxydante (inertage ou plaque d'échangeur entre deux sels), on pourrait passer à des alliages sans chrome.

Table 4.1 Nominal composition of alloys (in wt.%) under investigation in the UW molten salt research program for use in F based salts.

Alloy	Cr	Мо	w	Al	Ti	Fe	C	Co	Ni	Mn	Nb	Zr
Inconel-617	22.1	9.58		1.05	0.4	1.09	.08	12.4	52.9	.06		
Haynes-230	22.5	1.2	14.1	0.3		1.8	0.1	0.3	59	0.5		
Hastelloy-N	6.31	16.1	0.06	<.01	<.01	4.03	.03	.15	72.2	0.53		<.01
Hastelloy-X	21.3	8.8	0.4			19.3	.06	1.4	47.5	.54		
Nb-1Zr											99.05	0.95
Incoloy-800H	20.4			0.5	0.6	42.3	.07		31.6	0.8		
Ni-201					.02	.05	.02	.02	99.4	.19		

Epoque du mSRE



LiF-NaF-KF 800° Weight loss of each alloy after 500 hour static corrosion test from [55].



Hastelloy N issu des études d'OakRidge, validé à 700°C pour le MSRE n'est plus produit actuellement



En France, premiers pas vers des alliages Ni-W-Cr EM-721

... évidemment loin du compte lorsqu'on connaît la durée des études pour la mise sur le marché d'un nouvel alliage



- des connaissances

côté sel... mais sans parler du retraitement chimique

Pour les autres caloporteurs il s'agit d'une phase ou d'un mélange bien déterminé (sodium, Plomb, eutectique Pb-Bi, gaz) certes avec leurs impuretés. Dans le cas des fluorures, on s'adresse à d'assez larges domaines de compositions des mélanges en fonction des caractéristiques recherchées ou des problèmes rencontrés... et des objectifs de chacun.

Acquis de tout ce qui s'est fait dans les années 50 à 70, avec de nombreux mélanges comportant en général du BeF₂. Le gros des informations actuelles repose sur les résultats de cette époque.

Etudes et mesures de propriétés actuellement :

- → en France travaux amont sur description par calcul ab initio (C. Simon, Chimie Paris)
- → à ITU- Karlsruhe (aspects thermodynamique, diagramme de phase, propriétés physiques)



 \rightarrow en Russie mesure de propriétés physiques (cond. thermique, viscosité), solubilité (PuF₄)...



Manques importants : - Nulle part reprise des études des propriétés spectroscopiques qui sont pourtant essentielles pour les effets radiatifs, le suivi du sel ou l'inspection - Aucune étude sur la solidification



Technologie de construction et de contrôle

- pouvoir assembler et isoler les circuits

- contrôler les écoulements

- faire circuler le sel

- instrumentation

Privilégier le tout soudé, si joint, il doit être inerté. Possibilité d'utiliser la solidification.

Pas de différence avec les problèmes de thermo-hydraulique des autres caloporteurs

Pompage mécanique exclusivement

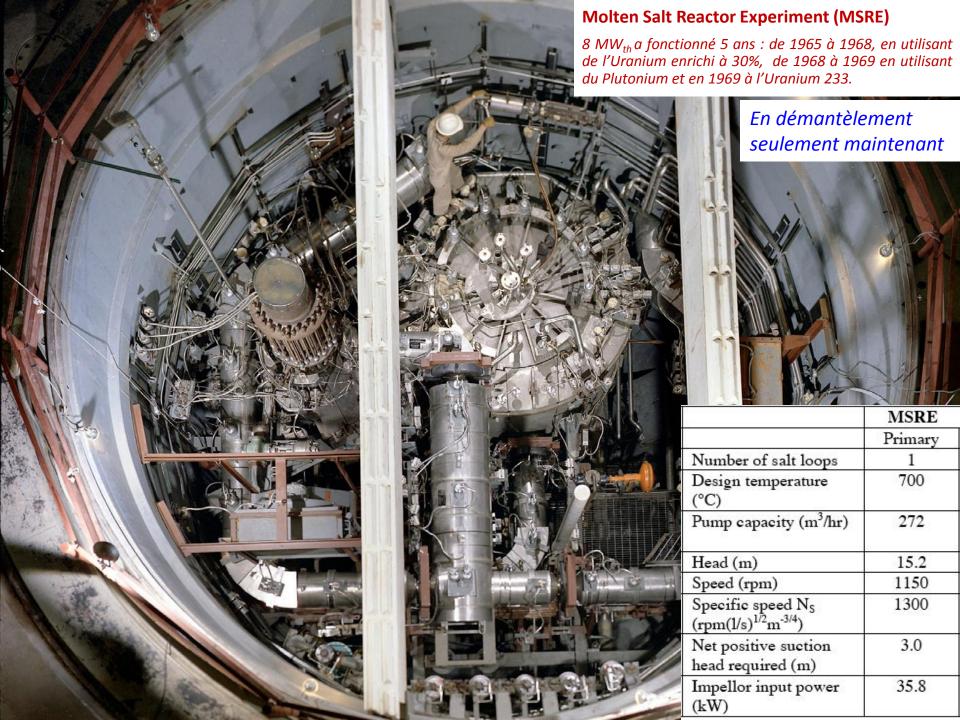
Principes semblables à l'instrumentation « classique », cependant les choix de matériau pour la construction seront différents et le développement est à reprendre en fonction des propriétés physiques des sels.

Procédés

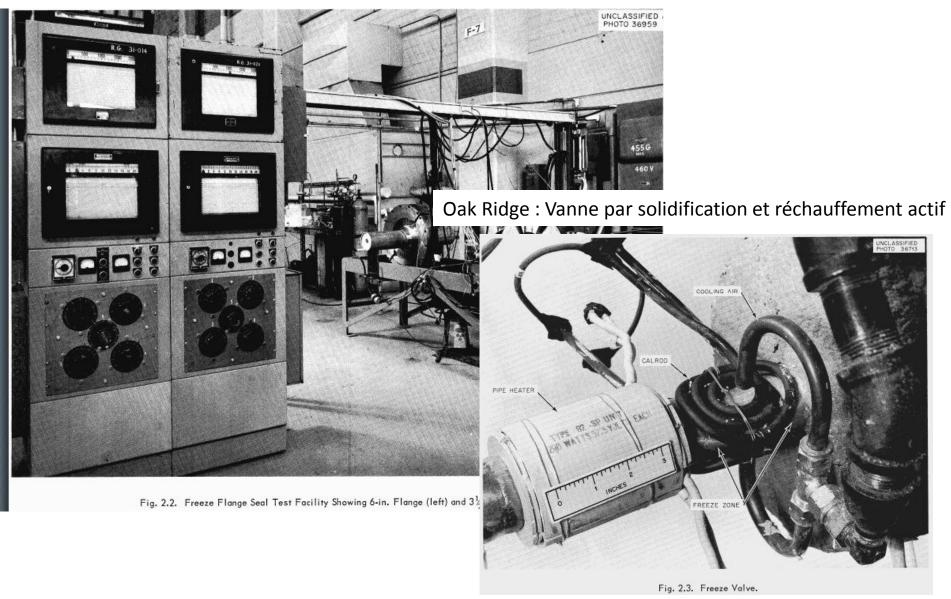
- garder le sel propre (au sens gaz dissout ou particules en suspension)

------> Pas de filtres, travaux sur le bullage en ligne (≈flottation)

Illustrations basées sur des travaux passés ou actuels ou bien nos propres travaux

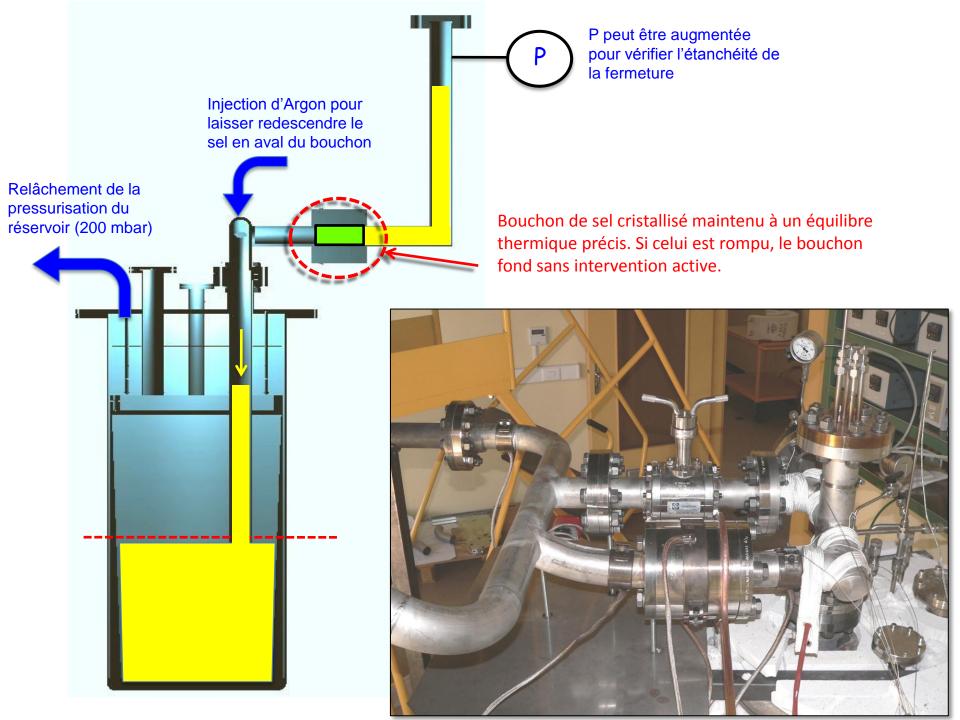


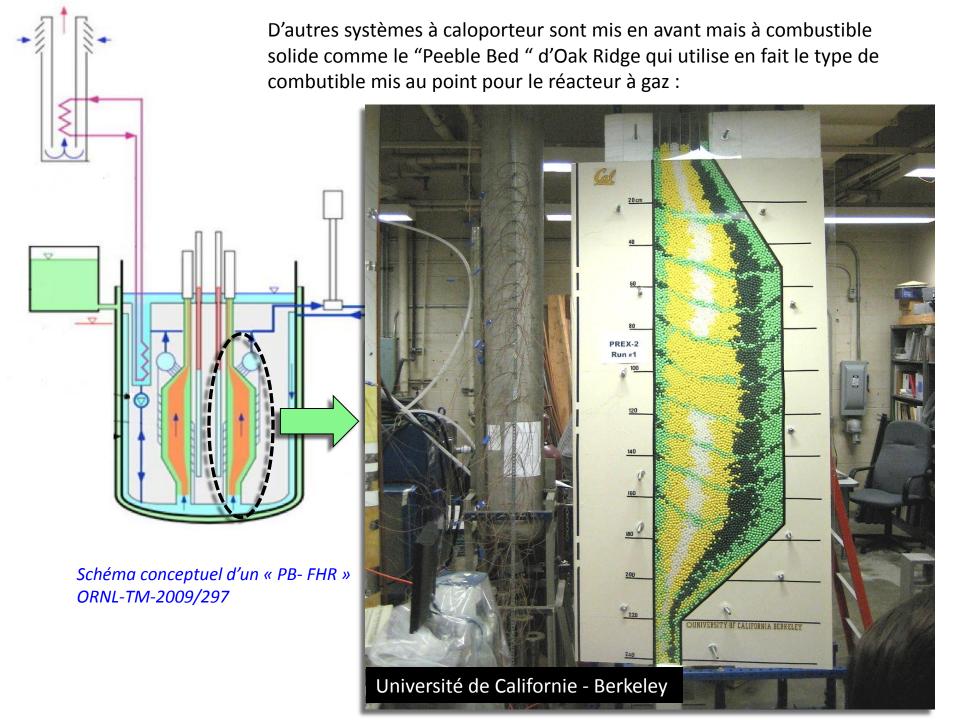
Oak Ridge banc de test des brides refroidies du MSRE

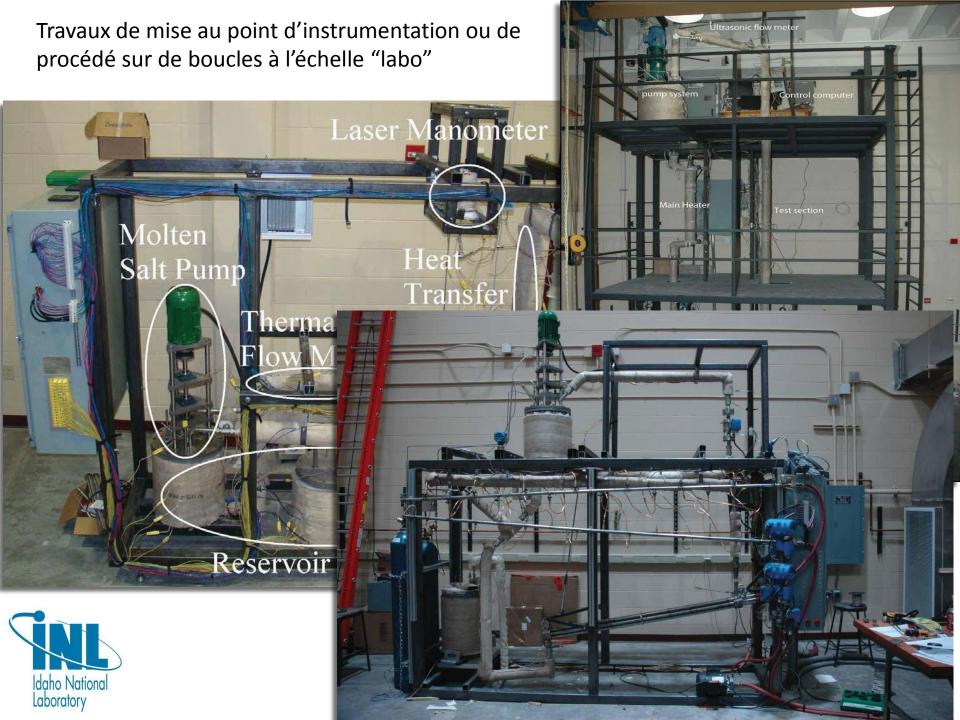




Système de bouchon <u>"froid" passif</u> développé auLPSC





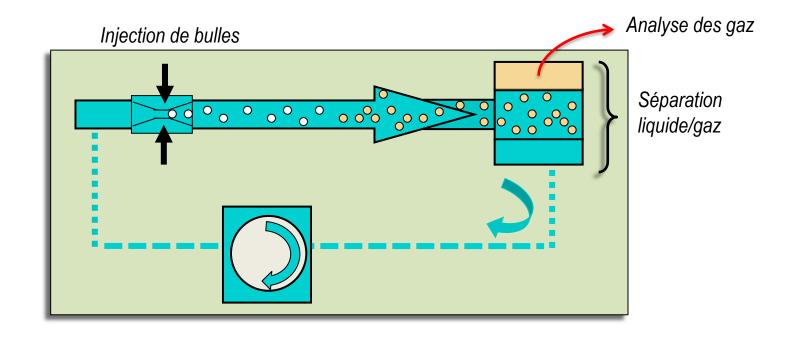


Oak Ridge : mise en évidence de la nécessité du bullage pour nettoyer le sel de ses gaz de fission dissous et des particules en suspension

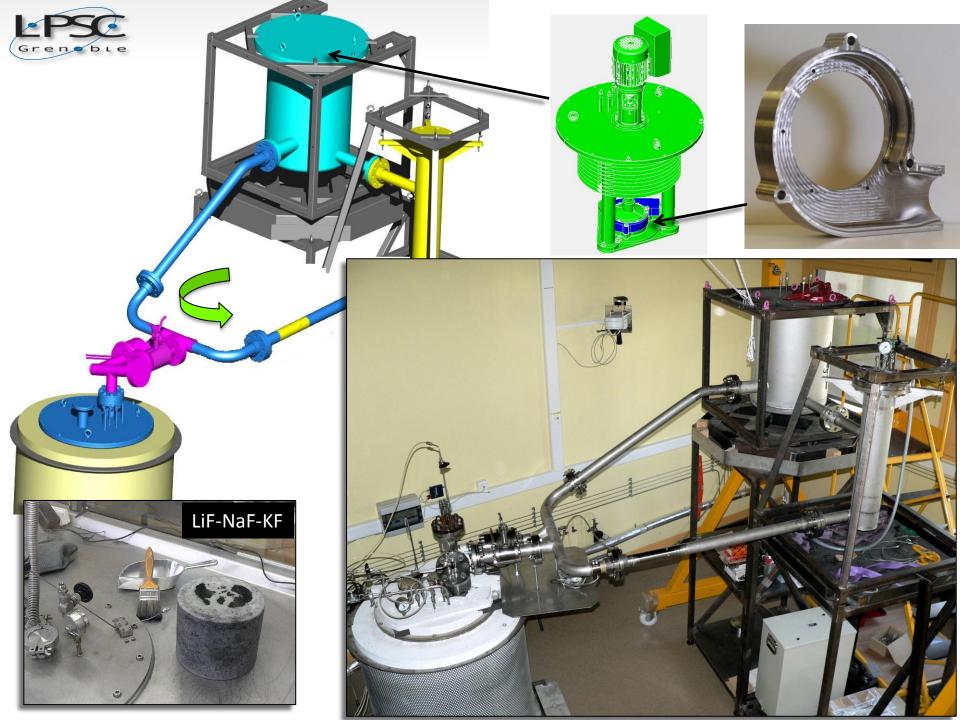
→ introduction de l'idée de le faire « en ligne » en créant une arrivée de bulles de gaz au niveau d'un venturi et de faire ensuite une séparation liquide/gaz toujours en ligne.

Reprise des ces études en les adaptant au concept du MSFR :

→ Projet FFFER (Forced Fluoride Flow for Experiment Research) au LPSC







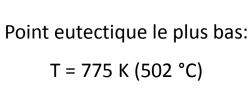
Conclusion

- Les fluorures sont bien adaptés aux hautes températures et à l'irradiation mais leur emploi nécessite un contrôle chimique pour limiter la corrosion par les impuretés ou les produits de fission. Les études des matériaux (notamment les propriétés mécaniques) doivent donc être menées en mettant en œeuvre ce contrôle
- Des études scientifiques et des réalisations techniques sont nécessaires pour bien évaluer correctement les performances et les risques (sûreté nucléaire)
- L'expérience historique a montré qu'il n'y a probablement pas de vrai verrou mais que l'exploitation sur le très long terme sans remplacement des pièces métalliques utilisées à haute température (> 700°C) n'est pas garantie
 - Pour progresser sur ces systèmes caloporteurs il faut reconstituer des compétences et s'appuyer sur une collaboration internationale





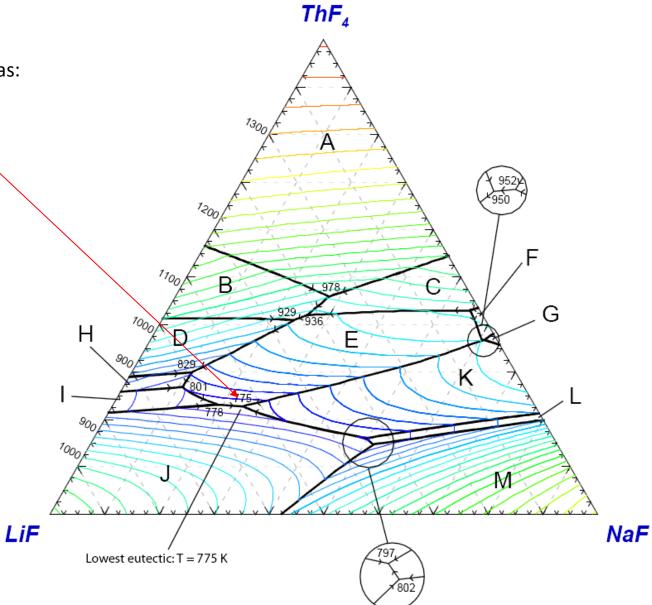
ThEC 2010, London, UK



x (ThF₄) = 0.221x (UF₄) = 0.0255

x (LiF) = 0.521

x (NaF) = 0.23



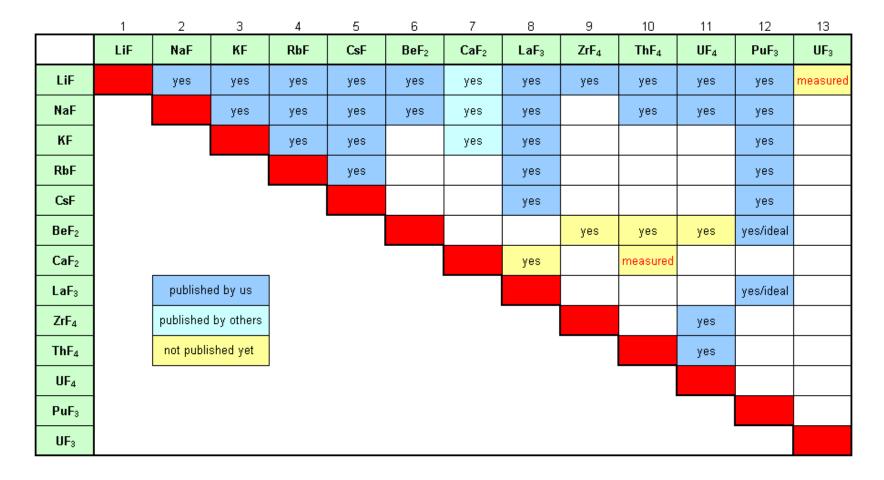


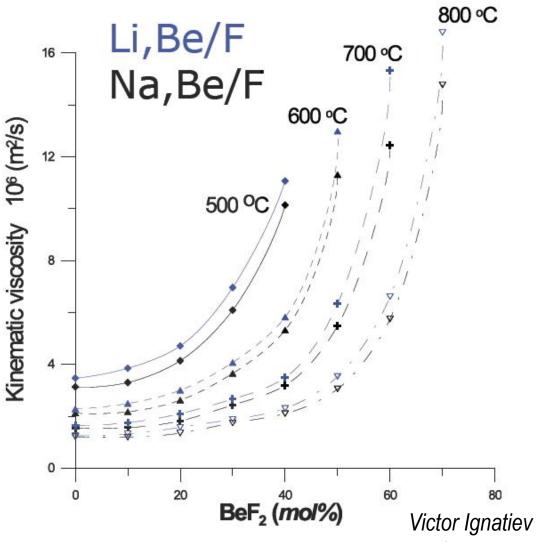


ThEC 2010, London, UK

Base de données pour les fluorures fondus developpée à ITU – Karlsruhe (2002-2010) 38 systèmes binaires mis à jour









Victor Ignatiev
NRC - Kurchatov Institute, Moscow
Mikhail Kormilitsyn
JSC RIAR, Dimitrovgrad