HAL
open science

Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène

Matthieu Rivollier

To cite this version:

Matthieu Rivollier. Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène. Autre. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLC019 . tel-01533606

HAL Id: tel-01533606

https://theses.hal.science/tel-01533606

Submitted on 6 Jun 2017

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.

NNT : 2017SACLC019

THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À
CENTRALESUPÉLEC

ÉCOLE DOCTORALE N°579
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences

Spécialité de doctorat : Science des matériaux

Par

Matthieu Rivollier

Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène

Thèse présentée et soutenue à Châtenay-Malabry, le mardi 21 mars.

Composition du Jury :

M. Fiqiri Hodaj	Professeur, Grenoble INP	Président
M. Dominique Mangelinck	Directeur de recherche CNRS, IMN2P Marseille	Rapporteur
M. Stéphane Mathieu	Professeur, Université de Lorraine Nancy	Rapporteur
Mme Fanny Balbaud-Célérier	Ingénieure-chercheure, CEA Saclay	Examinatrice
M. Christian Latgé	Ingénieur-chercheur, CEA Cadarache	Examinateur
Mme Marie-Laurence Giorgi	Professeure, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay	Directrice de thèse
M. Jean-Louis Courouau	Ingénieur-chercheur, CEA Saclay	Encadrant de thèse

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène

Mots clés : Corrosion, sodium, acier austénitique, métal liquide.

Résumé : La France prévoit de construire des réacteurs nucléaires de 4e génération. Ils utiliseraient du sodium liquide comme fluide caloporteur et seraient construits en acier austénitique 316L(N). Afin de garantir un fonctionnement optimal, la tenue de cet acier doit être vérifiée. Pour cela, la corrosion de l'acier 316L(N) par le sodium liquide doit être bien connue.

La littérature montre que plusieurs phénomènes de corrosion sont possibles. Pour chacun de ces phénomènes, l'influence de la présence d'oxygène dans le sodium est grande. Nous avons donc étudié la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène.

Les données thermodynamiques permettent de montrer que la formation de chromite de sodium est possible sur les aciers austénitiques immergés dans le sodium contenant de l'ordre de 10 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pour des températures inférieures à 650 °C (conditions réacteurs).

L'étude expérimentale montre que la chromite de sodium se forme à 650 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. À cette même concentration et à 550 °C, la chromite de sodium est observée avec certitude uniquement pour les longues durées d'immersion (> 5000 h). Les résultats à 450 °C sont moins évidents. Par ailleurs, l'acier est appauvri en chrome dans toutes les conditions étudiées.

Ces résultats suggèrent que la chromite de sodium se dissout dans le sodium au fur et à mesure de sa formation. Des modèles de formation de la chromite de sodium, approchéelimitée par la diffusion du chrome dans l'acier (en volume et aux joints de grains) et de dissolution, supposée limitée par le transport dans le métal liquide ont permis de montrer que la formation et la dissolution simultanée de la chromite de sodium est un mécanisme possible pour expliquer nos résultats.

Title: Austenitic steel corrosion by oxygen-containing liquid sodium

Keywords: Corrosion, sodium, austenitic steel, liquid metal.

Abstract: France is planning to construct the 4th generation of nuclear reactors. They will use liquid sodium as heat transfer fluid and will be made of 316L(N) austenitic steel as structural materials. To guarantee optimal operation on the long term, the behavior of this steel must be verified. This is why corrosion phenomena of 316L(N) steel by liquid sodium have to be well-understood.

Literature points out that several corrosion phenomena are possible. Dissolved oxygen in sodium definitely influences each of the corrosion phenomenon. Therefore, the austenitic steel corrosion in oxygen-containing sodium is proposed in this study.

Thermodynamics data point out that sodium chromite formation on 316L(N) steel is possible in sodium containing roughly 10 $\mu g.g^{-1}$ of oxygen for temperature lower than 650 °C (reactor operating conditions).

The experimental study shows that sodium chromite is formed at 650 °C in the sodium containing 200 $\mu g.g^{-1}$ of oxygen. At the same concentration and at 550 °C, sodium chromite is clearly observed only for long immersion time (> 5000 h). Results at 450 °C are more difficult to interpret. Furthermore, the steel is depleted in chromium in all cases.

The results suggest the sodium chromite is dissolved in the sodium at the same time it is formed. Modelling of sodium chromite formation - approached by chromium diffusion in steel (in grain and grain boundaries -, and dissolution - assessed by transport in liquid metal - show that simultaneous formation and dissolution of sodium chromite is a possible mechanism able to explain our results.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement l'encadrement de ma thèse, aussi bien Jean-Louis Courouau que Marie-Laurence Giorgi. La confiance, la bienveillance et l'autonomie, que vous m'avez accordées, furent immenses, je vous en suis très reconnaissant.

Marie, tu as appuyé, éclairé et aidé à rendre plus rigoureux les choix de développement de mon travail. Tu as aussi assuré un climat propice à un bon travail, je t'en suis très reconnaissant.

Jean-Louis, à l'origine de ce projet de thèse, ton accueil a été chaleureux. Ton engagement entier a permis bien des discussions et bon nombre de développement d'idées, j'ai beaucoup apprécié ce mode de travail.

Je tiens à remercier les membres du jury. Fiqiri Hodaj pour avoir présidé le jury, Dominique Mangelinck et Stéphane Mathieu pour votre travail de rapporteur, ainsi que Fanny Balbaud-Célérier et Christian Latgé pour votre intervention en qualité d'examinateurs. Cela a été un plaisir de discuter avec vous pendant la soutenance.

Ce projet de thèse s'inscrit dans la recherche concernant les matériaux de structure des réacteurs RNR-Na. Ainsi, je voulais remercier les acteurs de ses projets : Lætitia Nicolas, Céline Cabet, Raphaël Robin, Valérie Grabon et Martine Blat.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers les collègues grâce à qui ce travail a été possible. Ainsi, je remercie vivement Véronique Lorentz d'avoir participé à toutes les manips. Nous ne pouvons compter le nombre d'ouverture des pots CorroNa que nous avons fait ensemble. Si bien que très vite, notre synchronisation était telle que le seul bruit dans le labo provenait du thermo-cryostat, dont les caprices ont provoqué des nuits blanches chez certains ! Nous avons aussi régulièrement rincé nos échantillons à l'éthanol, le matériel à l'eau et, rien qu'une fois, les deux en même temps. Nous avons aussi été voisins de bureau pendant trois ans, je te prie de m'en excuser.

Merci à Patrick Bonnaillie et Thierry Dufrenoy pour les observations et formations à l'observation MEB. Je remercie également Nathalie Ruscassier et Bassem Barkia pour les dernières observations réalisées.

Un grand merci à Michel Tabarant pour les heures d'analyse SDL passées ensemble. Ce travail repose en grande partie sur ces nombreuses analyses, je t'en remercie vivement ; j'ai énormément apprécié travailler avec toi. Je remercie aussi Cécile Blanc. Les analyses DRX ne donnant jamais le résultat attendu et encore moins un résultat facile d'interprétation, elles n'ont pas eu raison de ton intérêt pour le sujet

Merci à François Jomard, dont les journées d'analyses SIMS m'ont aussi permis des escapades versaillaises.

Je remercie également Karine Rousseau et Ludovic Couturier, du SermaTech à Grenoble pour les analyses MET.

Merci à toutes les personnes qui par leur discussions scientifiques m'ont permis d'avancer sur le sujet. Ainsi, je remercie (entre autres) Thierry Auger, Laure Martinelli, Catherine Guerre, Fabien Rouillard, Loïc Marchetti, Benoît Gwinner, Nathalie Gruet, Sophie Bosonnet, Franz Martin et Stéphane Perrin.

Je remercie l'ensemble de mes collègues du LECNA pour leurs coups de main ponctuels ou réguliers. Mylène, Anthony, Jonathan, pour qui les ouvertures et fermetures des ronds de gants n'ont aucun secret ; Olivier, Brigitte, Kévin, Sidonie, Gervaise, Carole-Anne et Nelly, qui connaissent les moindres recoins et astuces à disposition du LECNA ; vous avez tous été de solides soutiens. Je remercie également Stéphanie pour ton aide sur la sécurité, mon petit doigt me dit que l'eau et l'éthanol ne seront plus mélangés si tu es à proximité. Bien entendu, les doctorants du LECNA ont été de précieux collègues. Aussi, qu'ils aient terminé avant, Virginie, Marie-C., Alexis ; qu'ils aient été au même stade d'avancement, Marie, Stéphane ; ou qu'ils aient encore du temps à passer au LECNA, Barbara, Marie R. ; nous nous en saurons bien tirés.

Merci également aux collègues du LGPM : John, Jing et Na, avec qui j'ai partagé mon bureau de fin de thèse. Merci également à Quentin, dont j'ai pris le bureau ensuite, Magali, Hervé, Nathalie, Floran, Catherine et Pin, qui viennent compléter le petit groupe du midi.

Je remercie aussi vivement mes amis. Magali, d'une thèse à l'autre, nous partageons beaucoup ; Camille, dont la proximité de nos soutenances est un de ces hasards les plus heureux mais logique dans nos cheminements personnels ; François, dont la présence en fin de thèse a été un soutien important. Je remercie également tous ceux avec qui j'ai partagé la maison : Patricio, Damien et Jessica, Antøine, Asmaâ, Romain, Adrien et Lucie, Jean-Christophe, Benjamin, le militaire inconnu d'une nuit, Julie, Matteo et Marjorie, et Nicolò. Des soirées FIP radio et des poèmes frivoles, on ne peut qu'être idiots devant Rose qu'on cajole.

Je remercie également ma famille. Ceux qui ont pu venir comme ceux qui n'ont pas pu venir. Votre présence a été importante à chaque instant de ces dernières années, je pense beaucoup à *Thierry*, *François* et *mamie*. Je souhaite à chacun de connaître des personnes pouvant leur apporter autant qu'ils m'ont apporté. Leur triste départ se console par ce qu'ils ont été pour moi philosophiquement, spirituellement et humainement, de l'émerveillement à l'éveil.

Table des matières

Remerciements.....i
Table des matières iii
Introduction 1
1. Contexte industriel, scientifique et technique 3
1.1. Réacteurs de 4e génération : les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium 3
1.2. Conséquences de la corrosion dans les RNR-Na..... 6
1.3. Définition de la corrosion..... 7
1.4. Moyens disponibles 7
2. Description de la corrosion des métaux et alliages par le sodium liquide 9
2.1. Phénomènes de corrosion par les métaux liquides et identification des mécanismes associés 9
2.2. Mécanismes et cinétiques des phénomènes de corrosion 15
2.3. Phénomènes de corrosion par le sodium liquide.....27
2.4. Mécanismes et étapes cinétiquement déterminantes de la corrosion par le sodium liquide 38
2.5. Conclusions.....41
3. Équilibres physico-chimiques entre un acier 316L(N) et le sodium liquide 43
3.1. Activité des éléments d'alliages et phases possibles.....45
3.2. Équilibres des éléments d'alliage avec le sodium liquide.....48
3.3. Équilibres des éléments d'alliage avec le sodium liquide en présence d'oxygène.....52
3.4. Conclusions.....60
4. Matériau, méthodes, conditions et moyens de caractérisations.....61
4.1. Matériau testé et sodium utilisé 61
4.2. Dispositif d'essais d'immersion : l'installation CORRONa.....66
4.3. Conditions d'immersion des échantillons 73
4.4. Moyens de caractérisation.....78
4.5. Conclusions.....86
5. Résultats expérimentaux de corrosion dans le sodium liquide contenant de l'oxygène 87
5.1. Corrosion dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C.....87
5.2. Effet de la température sur la corrosion dans le sodium 108
5.3. Évolution de la composition du chrome dans l'acier 316L(N) immergé dans le sodium liquide 120
5.4. Conclusions générales 130

6. Mécanismes de formation et de dissolution de la chromite de sodium sur l'acier 316L(N) .. 131

6.1. Localisation de la réaction d'oxydation 133
6.2. Étude de la diffusion en phase solide 137
6.3. Modélisation des mécanismes compétitifs de la croissance et de la dissolution de la chromite de sodium 165
6.4. Conclusions 178

Conclusions et perspectives 179

Conclusions 179
Perspectives 181

7. Références 183
8. Listes 193

8.1. Listes des tableaux 193
8.2. Listes des figures 195

9. Annexes A1

9.1. Chapitre 2 « Description de la corrosion des métaux et alliages par le sodium liquide » A1
9.2. Chapitre 3 « Équilibres physico-chimiques entre un acier 316L(N) et le sodium liquide »A2
9.3. Chapitre 4 « Matériau, méthodes, conditions et moyens de caractérisation » A14
9.4. Chapitre 5 « Résultats expérimentaux de corrosion dans le sodium liquide contenant de l'oxygène » A21
9.5. Chapitre 6 « Mécanismes de formation et de dissolution de la chromite de sodium sur l'acier 316L(N) » A44

Introduction

Pierre taillée, pierre polie, cuivre, bronze, fer… jusqu'au silicium, les âges de l'humanité sont jalonnés par la capacité à produire et transformer les matériaux. Et, au fil du temps, cette maîtrise de la matière a requis l'apport d'une énergie de plus en plus grande pour passer du minerai au matériau.

Dans un mouvement inverse, nos premières leçons sur les principes de la physique sont formelles, tout système tend à rejoindre son état de plus faible énergie. La corrosion est un de ces phénomènes qui tendent à amener les métaux et leur environnement à un état de plus faible énergie. Et les métaux redeviennent minerais, inexorablement. Les études de corrosion ont deux objectifs principaux : connaître l'état le plus stable d'un matériau dans un environnement donné et évaluer la durée nécessaire pour atteindre cet état.

Face aux besoins croissants, les modes de production de l'énergie se sont diversifiés et les centrales nucléaires sont venues occuper une place importante. Le développement d'une nouvelle génération de réacteur est envisagé pour la France. Ces nouvelles centrales contiendraient du sodium liquide en contact avec des alliages métalliques.

L'étude présentée ici décrit les travaux de recherche sur la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide contenant de l'oxygène.

Le premier chapitre présente le contexte lié à l'étude. Il vise à appréhender les problématiques technologiques liées à la corrosion dans le domaine de l'énergie nucléaire et à dégager les questions scientifiques pour y répondre.

Le deuxième chapitre dresse l'état de l'art des résultats antérieurs à notre étude dans les cas similaires. Ce chapitre nous permettra d'aborder les modèles que nous utiliserons par la suite et de voir les résultats principaux de la bibliographie afin de nous situer par rapport à ces résultats.

Le troisième chapitre caractérise l'état que doit atteindre le matériau dans les environnements d'intérêt. Pour cela, les équilibres physico-chimiques sont développés afin de préciser les produits de corrosion possibles, leur état physique et leur quantité.

Le chapitre quatre détaille les conditions expérimentales de l'étude. Le matériau est décrit. Les méthodes et les conditions expérimentales sont exposées et les techniques de caractérisations utilisées sont énumérées.

Les résultats obtenus par les expériences réalisées sont présentés dans le cinquième chapitre. Ce chapitre permet d'exposer les phénomènes de corrosion observés expérimentalement.

Les mécanismes nécessaires à la réalisation des phénomènes de corrosion caractérisés précédemment sont décrits dans un dernier chapitre. L'objectif est alors de produire un modèle prédictif des phénomènes de corrosion observés.

1. Contexte industriel, scientifique et technique

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte industriel de cette étude et d'en dégager les problématiques scientifiques. Ce travail est intégré dans la recherche et développement des réacteurs nucléaires de 4e génération et s'intéresse en particulier aux conséquences que pourrait avoir la corrosion des matériaux constituant du réacteur.

La partie 1.1 présente les réacteurs nucléaires de 4e génération. La partie suivante (1.2) définit les enjeux liés à la corrosion dans le domaine du nucléaire. Nous proposons ensuite une définition de la corrosion (partie 1.3), sur laquelle nous nous basons pour dresser les objectifs de ce travail. Enfin, une dernière partie (1.4) présente brièvement le contexte du déroulement de cette étude.

1.1. Réacteurs de 4e génération : les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium

Afin de construire des réacteurs de 4e génération, la France a décidé de développer les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (« RNR-Na »). La recherche et le développement de ces réacteurs sont menés par le CEA (commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives). Ce type de réacteur a fait l'objet d'un premier développement dans le monde durant la deuxième moitié du XXe siècle avec en France la construction et l'exploitation du réacteur expérimental « Rapsodie » puis du réacteur prototype « Phénix » et du réacteur tête de série « Superphénix ». Une seconde phase de recherche et développement est lancée avec pour objectif la construction, durant la première moitié du XXIe siècle, d'un prototype de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium « ASTRID ».

Ce concept de réacteur est basé sur l'utilisation de fluides caloporteurs ne ralentissant pas les neutrons et notamment les métaux liquides. Le métal liquide permet de maximiser l'utilisation de la ressource en uranium. En effet, dans ces conditions, la transmutation de l'uranium 238 en plutonium 239 est possible. De plus, des températures élevées peuvent être atteintes avec le métal liquide, ce qui permet d'augmenter le rendement de conversion d'énergie.

Les critères pour la construction d'une 4e génération des réacteurs nucléaires sont aussi l'amélioration de la sûreté des réacteurs, une meilleure résistance à la prolifération nucléaire et une minimisation des déchets. Les critères prévoient aussi une maîtrise des coûts de conception, de construction et d'exploitation, tout en considérant qu'une durée de vie de 60 ans doit être atteinte afin que ces réacteurs soient économiquement acceptables.

Dans ce type de réacteur, schématisé sur la figure 1.1, le cœur produit de l'énergie thermique dans la cuve primaire du réacteur. Des circuits secondaires sont utilisés pour transporter cette énergie de la cuve aux circuits du « système de conversion d'énergie » (SCE). Les circuits du SCE transforment l'énergie thermique en énergie mécanique puis électrique.

La température du cœur peut atteindre localement 650 °C, tandis que celle des structures de la cuve peut atteindre 550 °C. Pour atteindre de telles températures à la pression atmosphérique, le fluide utilisé est du sodium sous forme métallique. Les circuits secondaires utilisent ce même métal liquide. Le fluide du circuit du SCE n'est pas encore choisi. À ce jour, le SCE de référence pour les études est basé sur un

cycle de Brayton avec de l'azote pur. Néanmoins il existe une solution alternative basée sur le cycle de Rankine, bien connu et couramment utilisé, avec de la vapeur d'eau (la figure 1.1 représente le cas où la vapeur d'eau a été choisie).

Les matériaux envisagés pour les différents éléments du réacteur sont des aciers austénitiques. En particulier, le matériau de la cuve primaire, des circuits secondaires et des échangeurs de chaleur est l'acier austénitique 316L(N).

Cette configuration impose que des parties de la structure des cuves et des circuits en acier 316L(N) soient exposées au sodium liquide à des températures pouvant atteindre 550 °C. Il en résulte des phénomènes de corrosion à la surface des aciers exposée au sodium liquide. La partie suivante apporte une définition à la corrosion.

Le sodium liquide peut contenir des impuretés. L'impureté principale que nous considérerons est l'oxygène. Il est présent dans le sodium à l'état de traces en raison notamment d'opérations de manutention telles que le changement de combustibles [Guidez, 2013 ; Monographie DEN, 2014]. L'oxygène est connu pour avoir une forte influence sur les cinétiques de corrosion. L'oxygène peut aussi cristalliser avec le sodium sous forme d'oxyde de sodium Na_2O dans les sections rétrécies et refroidies et occasionner des pertes de débits voire des bouchages. C'est pourquoi des unités de purification du sodium sont installées. Ces unités de purification sont appelées « pièges froids » en raison de leur principe de fonctionnement : il s'agit d'une dérivation du circuit principal où le sodium circule dans une section refroidie. La température est contrôlée en continu afin que les impuretés cristallisent sur les surfaces métalliques du garnissage du piège froid. Le sodium est donc contenu dans des circuits fermés, étanches et purifiés en continu.

La composition du sodium est mesurée par des « indicateurs de bouchage » situés en dérivation des pièges froids. Dans ces systèmes, le sodium circule dans une section permettant une perte de charge constante et est refroidi de manière contrôlée jusqu'au passage au travers d'une pastille perforée de plusieurs orifices générant ainsi une petite section de passage. Si des impuretés, oxygène et/ou hydrogène, sont présentes, elles cristallisent sous forme d'oxyde Na_2O et/ou d'hydrure de sodium NaH et bouchent partiellement la section de passage, générant ainsi une diminution du débit. Le débit est mesuré en fonction de la température imposée. La lecture des courbes dites de « bouchage » permettent d'identifier la température de bouchage, la température de débouchage ainsi que la durée de réduction du débit, ces trois données permettant alors d'estimer la concentration des impuretés notamment de celle ayant la température de saturation la plus élevée. L'utilisation sur une boucle expérimentale d'abaques spécifiques à un système donné pour analyser le temps de réduction du débit a permis de mieux estimer la concentration en impuretés

Les pièges froids permettent d'imposer une concentration en oxygène inférieure à environ 3 $\mu g.g^{-1}$ (d'après les indicateurs de bouchage) en fonctionnement nominal. Les retours d'expériences montrent que des pollutions à 15 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le primaire et à 200 $\mu g.g^{-1}$ dans le secondaire ont pu être atteintes lors d'incidents de fonctionnement (entrée d'air et entrée d'eau).

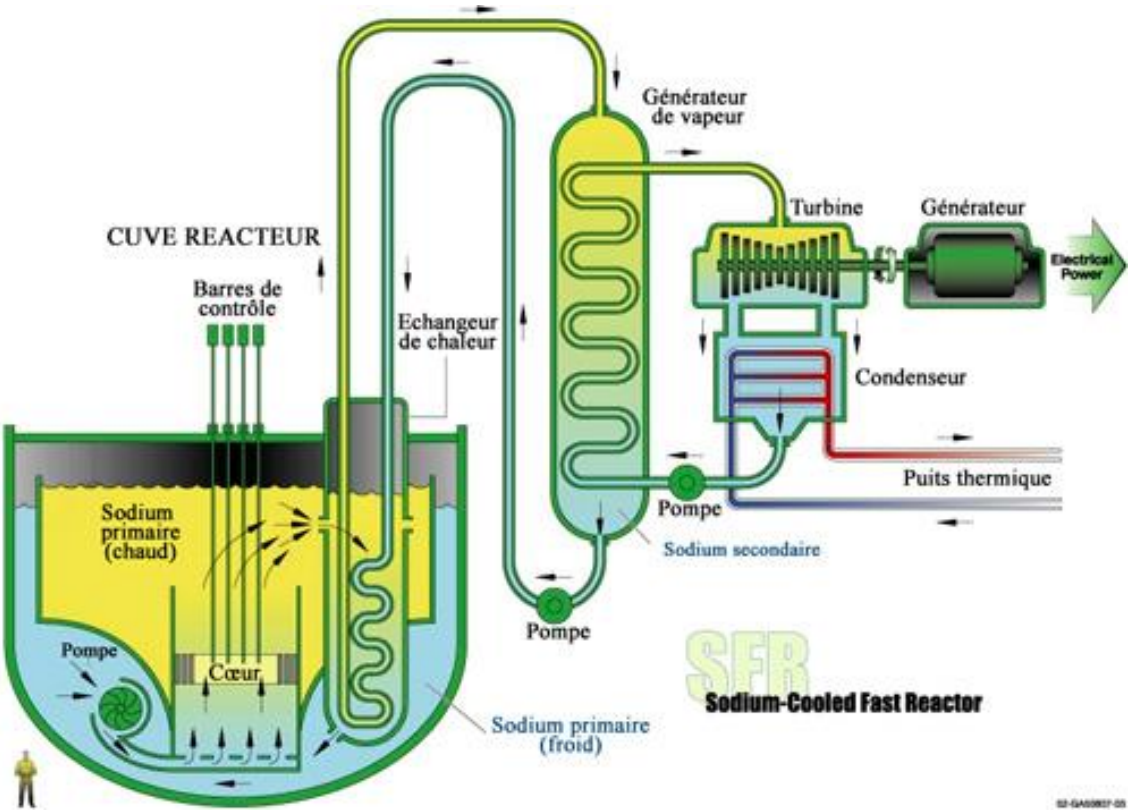

Figure 1.1 – Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium [Monographie DEN, 2014].

1.2. Conséquences de la corrosion dans les RNR-Na

La corrosion dans les RNR-Na implique deux changements. D'une part les matériaux évoluent et leurs propriétés peuvent s'en trouver modifiées. D'autre part, la corrosion peut produire des produits de corrosion modifiant la composition chimique du sodium.

Les conséquences sur les matériaux sont souvent décrites comme réduites. Il apparaît que la corrosion n'est pas dimensionnante dans les études sur les matériaux de structure du réacteur [Guidez, 2013 ; Monographie DEN, 2014]. Néanmoins, la durée de vie plus longue et les exigences accrues de sûreté nécessitent une compréhension fine du comportement des matériaux en corrosion. De même, l'effet de la corrosion n'est pas tranché sur les composants les plus fins dont l'épaisseur est de 350 à 550 µm, tels que les gaines de combustibles si leur durée de fonctionnement était augmentée de manière significative (supérieure à 4 à 8 ans).

De plus, la corrosion peut être une source de pollution pour le sodium. Deux conséquences de la pollution du sodium sont connues. La première est le risque d'accumulation dans une zone de produits de corrosion dissous ou en suspension dans le sodium. Cette accumulation pourrait obstruer une canalisation et réduire le débit du fluide.

La seconde conséquence est l'activation radioactive des éléments des impuretés dissoutes ou en suspension dans le sodium. En effet, ces éléments peuvent être activés ou transmutés en radioéléments (par exemple le Fe en ^{54}Mn) lors du passage dans le cœur du réacteur. Ils peuvent ensuite se déposer dans des zones précises. Ces zones de dépôts radioactifs rendent ensuite les opérations de maintenance plus compliquées, en rendant nécessaire la mise en œuvre de procédés de lavage du sodium résiduel puis de décontamination : générant ainsi un délai important, afin que le taux de radiations diminue, retardant ainsi les interventions humaines.

1.3. Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie comme la mise en équilibre physico-chimique entre deux phases. Souvent une phase est un matériau solide et l'autre est un environnement fluide (gaz ou liquide). Il apparaît ainsi plusieurs notions différentes : l'équilibre physico-chimique vers lequel le système tend et la notion de durée nécessaire à atteindre cet équilibre.

Il est possible de définir la corrosion comme un ensemble de phénomènes amenant à l'équilibre entre un matériau et le milieu dans lequel il évolue. Il faut donc répondre aux questions suivantes :

Quels sont les équilibres physico-chimiques possibles à l'interface entre le milieu et le matériau ? Dans le cadre de cette étude, ce seront les équilibres prenant en compte la présence d'oxygène dans le sodium.

Quelles sont les étapes nécessaires pour atteindre un équilibre donné ?

Quelles sont les conséquences de ces processus sur le matériau et sur le milieu ?

Et finalement, a-t-on une description assez précise des processus physico-chimiques pour prédire le comportement d'un matériau et les modifications de son environnement sur de grandes périodes ?

L'objectif sera de décrire la corrosion par le sodium contenant de l'oxygène, en particulier la nature des produits de corrosion ainsi que la cinétique de formation de ces produits. Pour cela, une première approche bibliographique nous permettra d'identifier des phénomènes de corrosion et leur modélisation mathématique (chapitre 2). Puis l'étude des équilibres physico-chimiques entre le sodium et l'acier 316L(N) nous permettra de déterminer les produits de corrosion possibles (chapitre 3). L'étude expérimentale, présentée dans le chapitre 4, nous permettra de vérifier les prédictions des chapitres 2 et 3 (chapitre 5) et de proposer des éléments sur les mécanismes de formation des produits de corrosion. Enfin, une dernière partie proposera une vérification des mécanismes de corrosion et une modélisation des cinétiques associées (chapitre 6).

1.4. Moyens disponibles

Le travail de cette thèse s'est principalement déroulé au laboratoire d'étude de la corrosion non-aqueuse (LECNA), dépendant du service de corrosion et du comportement des matériaux dans leur environnement (SCCME) au sein du département de physico-chimie (DPC) de la direction de l'énergie nucléaire (DEN) du CEA. Le laboratoire abrite l'installation CORRONa. Cette installation permet de réaliser des essais de corrosion en sodium statique contenu dans un creuset en molybdène. Ce travail est principalement expérimental.

Cette thèse a été dirigée au laboratoire de génie des procédés et matériaux (LGPM) de CentraleSupélec (École Centrale de Paris).

2. Description de la corrosion des métaux et alliages par le sodium liquide

Notre étude concerne la corrosion à haute température d'un acier austénitique par du sodium liquide, qui est sous forme métallique.

Dans une première partie (2.1), l'étude bibliographique présentera la description générale des phénomènes de corrosion d'alliages solides métalliques par les métaux liquides. Dans la deuxième partie (2.2), une description précise des mécanismes de corrosion permettra de donner les lois de comportement cinétique associées.

Puis nous nous intéresserons aux cas particuliers des aciers dans le sodium. Les dernières parties préciseront les phénomènes de dissolution et d'oxydation ainsi que leur cinétique (2.3). Enfin, nous verrons les mécanismes de corrosion tels qu'ils sont décrits dans la littérature (2.4).

2.1. Phénomènes de corrosion par les métaux liquides et identification des mécanismes associés

[Tortorelli, 1987] a décrit la corrosion d'alliages métalliques par les métaux liquides. Les principaux phénomènes qu'il donne sont le transfert de masse résultant de la dissolution (2.1.1), les réactions avec des interstitiels et des impuretés (2.1.2) et la formation de solutions solides et/ou de composés intermétalliques ('alloying') (2.1.3).

2.1.1. Dissolution et transfert de masse

Dissolution d'un métal solide pur dans un métal liquide

La dissolution d'éléments est le phénomène majoritairement observé lors de la corrosion par les métaux liquides. Lorsqu'il s'agit d'un métal solide pur, on considère généralement que la densité de flux de dissolution est proportionnelle à l'écart entre la solubilité et la concentration dans le métal liquide de l'élément dissous.

Dans le cas de la dissolution isotherme, la densité de flux de dissolution d'une espèce M est donnée par la loi d'ordre 1 au niveau de l'interface [Tortorelli, 1987] :

$$J_M^{diss} = k_M^{diss} \cdot \left(c_M^{ML,sat} - c_M^{ML}\right) \tag{2.1}$$

où J_M^{diss} est la densité de flux de dissolution de M (en mol.m^{-2}.s^{-1}), k_M^{diss} est la constante globale de dissolution de M (en m.s^{-1}) qui dépend notamment de la température et de la vitesse de circulation du métal liquide et $c_M^{ML,sat}$ et c_M^{ML} sont respectivement la solubilité et la concentration de M dans le métal liquide (exprimées en mol.m^{-3}).

Dans cette équation, la solubilité est la concentration de M dans le liquide en équilibre avec l'élément M pur dans son état de référence. La solubilité dépend de la température. Les cinétiques de dissolution peuvent ainsi être très différentes au sein même d'un système s'il est anisotherme : dans certaines zones, la solubilité peut être supérieure à la concentration de l'espèce dans le métal liquide ce qui conduit à la

dissolution du matériau ; à l'inverse, dans d'autres zones, la concentration peut être supérieure à la solubilité, ce qui va conduire au dépôt ou à la précipitation de l'espèce en sursaturation. Dans cette description, comme la solubilité est une fonction croissante de la température, la dissolution a lieu en zone chaude et la précipitation a lieu en zone froide. Ce mécanisme est couramment appelé « transfert de masse ».

Dissolution d'un alliage solide dans un métal liquide

Dans le cas d'un alliage, pour décrire localement la force motrice de la dissolution, on définit la concentration en M dans le métal liquide à l'équilibre avec l'alliage solide contenant M.

L'équation (2.1) devient pour un alliage solide :

$$J_M^{diss} = k_M^{diss} \cdot \left(c_M^{ML,eq} - c_M^{ML}\right) \tag{2.2}$$

où $c_M^{ML,eq}$ est la concentration de M dans le métal liquide en équilibre avec le matériau et c_M^{ML} est la concentration de M dans le métal liquide. La grandeur $c_M^{ML,eq}$ est accessible par un calcul thermodynamique.

En contact avec le métal liquide, un matériau peut également s'enrichir en un élément si la concentration de cet élément dans le métal liquide est supérieure à sa concentration dans le métal liquide en équilibre avec le matériau.

Le phénomène de « transfert de masse », évoqué précédemment pour des variations de température, peut également provenir de la différence de nature des matériaux en contact avec le métal liquide. En effet, dans une section isotherme, où deux matériaux différents seraient exposés au métal liquide, il est possible que les concentrations d'un élément dans le liquide en équilibre avec les deux matériaux soient différentes[1]. Le métal liquide est alors le vecteur qui permet de transférer l'élément entre les deux matériaux.

Modèle global du transfert de masse

[Zhang *et al.*, 2008 ; Zhang *et al.*, 2010] proposent un modèle pour décrire les effets de la dissolution dans un circuit anisotherme. Les données de départ du modèle sont les descriptions cinétiques des mécanismes de dissolution. En plus des mécanismes proposés par [Tortorelli, 1987], [Zhang *et al.*, 2010] ajoute la diffusion en phase solide de l'élément dissous depuis le cœur jusqu'à la surface du matériau lorsque la dissolution préférentielle d'un élément d'alliage a lieu. Les étapes de transport élémentaires sont données sur la figure 2.1. Pour la précipitation, les mêmes mécanismes se produisent mais dans le sens inverse : transport dans le métal liquide jusqu'à la surface de l'alliage, réaction de précipitation ou d'adsorption à la surface, puis diffusion à l'intérieur de l'alliage.

À chaque interface, les trois mécanismes en série sont nécessaires. En régime continu, les flux de ces mécanismes sont égaux à la surface du métal et le mécanisme le plus lent impose la cinétique de dissolution (mécanisme cinétiquement déterminant).

[1] Cette différence de potentiels chimiques s'explique soit par une différence de teneur de l'élément, soit par une différence de structure du matériau, soit par les deux.

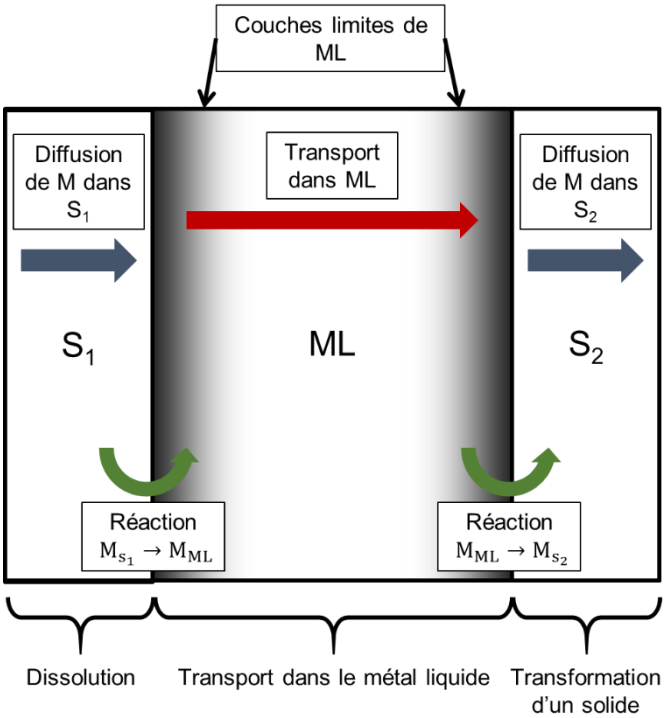

Figure 2.1 – Schéma des mécanismes de transfert de matière entre deux solides (S_1 et S_2) dans le métal liquide (ML)

2.1.2. Réactions impliquant des impuretés et/ou des interstitiels

L'alliage métallique est susceptible de contenir des éléments en insertion dans sa maille cristalline en faible teneur (interstitiels) et le métal liquide peut également contenir des éléments dissous en faible quantité (impuretés). Ces interstitiels et impuretés peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion lorsque l'alliage solide est en contact avec le métal liquide. [Tortorelli, 1987] présente deux phénomènes de corrosion assistée par des interstitiels et impuretés. Le premier passe par la formation d'un composé intermédiaire contenant l'élément interstitiel ou l'impureté. Le second repose sur le transfert de l'élément sous sa forme élémentaire.

Formation d'un composé contenant interstitiels et/ou impuretés

[Tortorelli, 1987] donne des exemples où les impuretés et interstitiels peuvent amener à des réactions avec les éléments d'alliage et le métal liquide.

Dans le cas du fer exposé au sodium contenant de l'oxygène, la formation de $(Na_2O)_2FeO$ (ou Na_4FeO_3) solide est possible, ce composé peut aussi participer à l'augmentation de la concentration en fer dans le sodium liquide en équilibre avec le solide.

De la même manière, [Tortorelli, 1987] donne l'exemple du chrome exposé au sodium contenant de l'oxygène, qui amène à la formation d'un solide : la chromite de sodium ($NaCrO_2$).

Le dernier exemple donné par [Tortorelli, 1987] est celui du chrome exposé au lithium, le système contenant de l'azote. L'azote est une impureté du lithium ou provient d'un alliage contenant du chrome et de l'azote. Le composé Li_9CrN_5 peut alors se former aux joints de grain de l'alliage, mais aussi augmenter la « solubilité apparente » du chrome dans le lithium (c'est-à-dire sa concentration dans le lithium en équilibre avec l'alliage contenant le chrome).

Parfois, la présence d'impuretés peut amener à la formation d'une couche compacte, comme dans le cas de l'oxygène dans l'eutectique plomb-bismuth [Martinelli *et al.*, 2008]. Lorsque des aciers sont exposés à ce milieu, une couche d'oxydes peut se former et ralentir la dissolution des éléments de l'alliage dans le plomb-bismuth. Ce phénomène, proche de la passivation, se retrouve dans beaucoup d'exemples de matériaux exposés à des environnements corrosifs.

Les mécanismes aboutissant à la formation d'une nouvelle phase solide à partir d'une impureté dans le métal liquide et d'un élément de l'alliage solide, sont la diffusion de l'impureté dans le métal liquide, la diffusion de l'élément métallique dans l'alliage, le transport d'un ou des deux éléments dans la nouvelle phase et la réaction de formation de la nouvelle phase. [Dybkov 1986 ; Wagner, 1952] proposent des modèles pour décrire l'évolution de l'épaisseur d'une couche de surface lorsque la cinétique est déterminée par le transport dans la phase en cours de formation, un oxyde pour [Wagner, 1952].

Sinon, lorsque que la cinétique de croissance d'une couche est déterminée par le transport d'un élément dans l'alliage, [Wagner, 1952] propose un modèle puis le développe en considérant des interfaces mobiles dans le cas d'une oxydation interne [Wagner, 1959, Rapp, 1965]. [Dybkov, 1986] modélise cette cinétique dans le cas où la couche formée se dissout ou s'évapore.

Le schéma de la figure 2.2 propose un récapitulatif des mécanismes nécessaires à la formation d'une phase ϕ à partir d'un élément d'alliage M et d'une impureté i présente dans le métal liquide. L'identification de l'interface de réaction est alors nécessaire pour déterminer quelle espèce diffuse dans la phase ϕ.

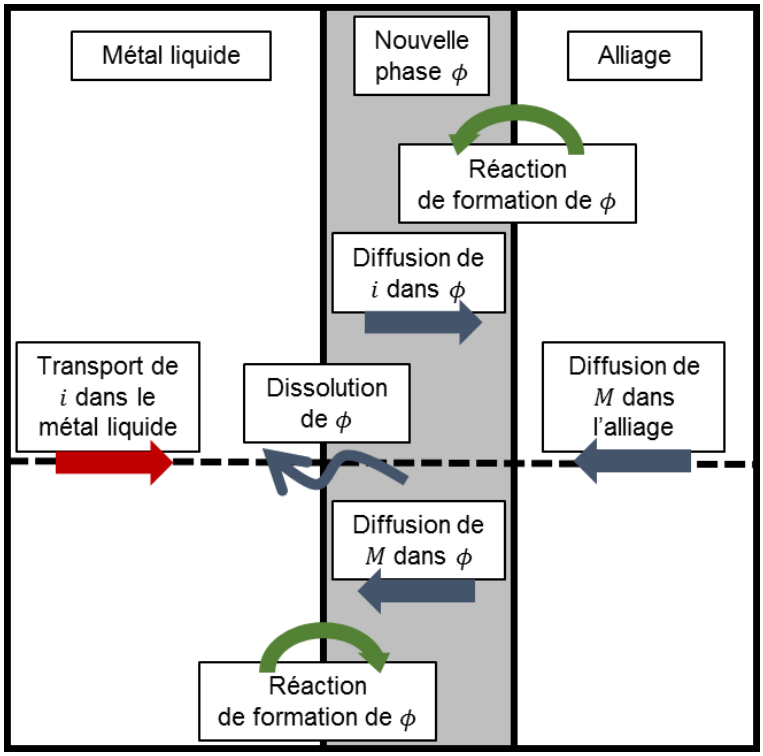

Figure 2.2 – Schéma des mécanismes de formation et dissolution d'une phase ϕ à partir d'une impureté i dans le métal liquide et d'un élément M de l'alliage

Transfert d'un élément sous sa forme élémentaire

Le second phénomène de corrosion dû aux interstitiels et impuretés [Tortorelli, 1987] repose sur leur transfert de masse sous forme atomique. De par sa température et les phases dans lesquelles sont dissous les interstitiels, une phase peut être en excès ou en défaut d'un interstitiel par rapport à l'ensemble du système. Il est possible de réutiliser l'équation (2.2), où $c_i^{ML,eq}$ est alors fonction de la température et de la phase avec laquelle le métal liquide est en contact et c_i^{ML} est fonction des phases et de leurs températures en amont dans le cas d'un circuit, i désigne l'élément interstitiel ou l'impureté. Les mécanismes en jeu sont proches des précédents, sans la formation d'une nouvelle phase solide, sans la diffusion d'élément d'alliage, mais avec la diffusion de l'impureté dans l'alliage ; son mécanisme de transfert est similaire à celui de la dissolution, schématisé sur la figure 2.1.

2.1.3. Formation de composés intermétalliques et de solutions solides

La corrosion par les métaux liquides peut également consister en la formation de solutions solides ou de composés intermétalliques contenant le métal liquide (« alloying », en anglais). [Tortorelli, 1987] estime que ce phénomène est très rare, mais qu'il peut être catastrophique pour les matériaux et qu'en conséquence il doit être correctement vérifié. Les mécanismes nécessaires à ces phénomènes sont proches de ceux résultant de la réaction avec une impureté ou un élément interstitiel, excepté que le transport dans le liquide n'est pas nécessaire, puisque c'est le métal liquide lui-même qui réagit.

Dans le cas de la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide, cette formation de composés intermétalliques ou de solutions solides n'a pas lieu. En effet, la solubilité du sodium dans l'alliage est très faible, voire nulle. De plus, aucune phase intermétallique contenant du sodium et un élément d'alliage n'est connue.

2.2. Mécanismes et cinétiques des phénomènes de corrosion

Les phénomènes de corrosion nécessitent la mise en place de mécanismes de transport de la matière. Les mécanismes identifiés dans la partie précédente sont les réactions chimiques de formation et de dissolution (2.2.1), le transport de matière dans le métal liquide (2.2.2) (qu'il soit de la surface des solides vers le cœur du liquide ou du cœur du liquide vers la surface des solides), la diffusion à travers les phases formées entre le métal liquide et l'alliage étudié (2.2.3.1) et la diffusion dans l'alliage jusqu'à sa surface (2.2.3.2) et (2.2.3.3).

2.2.1. Réactions chimiques de formation et de dissolution

D'après [Anno *et al.*, 1971], la réaction chimique est la rupture de la liaison métallique avec l'alliage et la formation d'une nouvelle liaison. Elle peut être une liaison métallique lorsqu'il s'agit de la dissolution dans le métal liquide ou une liaison ionique lorsqu'il s'agit de la formation d'un oxyde.

Modèle local à l'interface

[Balbaud-Célérier *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2010] considèrent que la réaction de dissolution résulte de l'équilibre statistique entre la réaction dans un sens (par exemple la dissolution) et la réaction dans l'autre sens (par exemple la précipitation). En considérant que la cinétique de dissolution est proportionnelle à la concentration de l'élément M dans l'alliage à sa surface et que la cinétique de précipitation est proportionnelle à la concentration de l'élément dissous dans le métal liquide, il vient l'équation suivante :

$$J_M^{diss} = k_{diss} \cdot c_{M,s}^{alliage} - k_{prec} \cdot c_{M,s}^{ML} \tag{2.3}$$

où J_M^{diss} est la densité de flux totale de dissolution de M, k_{diss} est la constante cinétique de dissolution, $c_{M,s}^{alliage}$ est la concentration de M dans l'alliage à l'interface, k_{prec} est la constante cinétique de précipitation et $c_{M,s}^{ML}$ est la concentration de M dans le métal liquide à l'interface.

À l'équilibre, la densité de flux totale de dissolution J_M^{diss} est nulle et la concentration de M dans le métal liquide correspond à l'équilibre avec la concentration en M dans l'alliage définie précédemment, c'est-à-dire $c_{M,s}^{ML} = c_M^{ML,eq}$. Il vient alors :

$$k_{diss} \cdot c_{M,s}^{alliage} = k_{prec} \cdot c_M^{ML,eq} \tag{2.4}$$

Ainsi, on obtient l'équation (2.5) :

$$J_M^{diss} = k_{prec} \cdot \left(c_M^{ML,eq} - c_{M,s}^{ML}\right) \tag{2.5}$$

En considérant la 1er loi de Fick dans le métal liquide :

$$J_{M,s}^{diss,ML} = -D_M^{ML} \cdot \frac{\mathrm{d}c_M^{ML}(z)}{\mathrm{d}z} \tag{2.6}$$

avec $J_{M,s}^{diss,ML}$ la densité de flux de M à l'interface, D_M^{ML} la diffusivité ($m^2.s^{-1}$) de M dans le métal liquide et z l'axe orthogonal à la surface.

En supposant que D_M^{ML} est indépendant de c_M^{Ml} le profil de concentration de M est linéaire dans la couche limite du métal liquide d'épaisseur δ_{ML}, on obtient :

$$J_{M,s}^{diss} = D_M^{ML} \cdot \frac{c_{M,s}^{ML} - c_M^{ML}}{\delta_{ML}} \tag{2.7}$$

D'autre part, en considérant que le régime statique est atteint, c'est-à-dire $J_{M,s}^{diss,ML} = J_M^{diss}$, on obtient

$$J_M^{diss} = \frac{k_{prec}}{1 + \frac{k_{prec}\ \delta_{ML}}{D_M^{ML}}} \cdot (c_M^{ML,eq} - c_M^{ML}) \tag{2.8}$$

On retrouve ainsi la loi de dissolution proposée par [Tortorelli, 1987] :

$$J_M^{diss} = k_M^{diss} \cdot \left(c_M^{ML,eq} - c_M^{ML}\right) \tag{2.2}$$

En considérant :

$$k_M^{diss} = \frac{k_{prec}}{1 + \frac{k_{prec}\ \delta_{ML}}{D_M^{ML}}} \tag{2.9}$$

Modèle global (cinétique et diffusion dans le métal liquide)

[Dybkov, 1986] propose d'autres modèles pour décrire une réaction. Un premier modèle décrit la réaction de formation ou de dissolution d'une phase entre deux métaux purs :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta e}{\mathrm{d}t} = k_0 \tag{2.10}$$

où k_0 est une constante et Δe est la variation d'épaisseur dans le temps et peut être assimilée à un flux de formation ou de dissolution. Contrairement au modèle précédent, ce modèle est une loi cinétique d'ordre 0 et ne considère pas l'influence des écarts des concentrations à l'équilibre et réelle dans le métal liquide.

Le second modèle proposé par [Dybkov, 1986] concerne la réaction de dissolution d'une phase.

$$\frac{\mathrm{d}\Delta e}{\mathrm{d}t} = -\Delta\dot{e}_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{2.11}$$

où Δe est la variation d'épaisseur de la phase qui se dissout dans le temps, $\Delta\dot{e}_0$ et τ sont des constantes dépendant de la géométrie du système, des paramètres thermodynamiques (concentration à l'équilibre) et des paramètres structuraux des phases et éléments en jeu (annexe 9.1). En considérant que le système est fermé, il est possible de démontrer (annexe 9.1), que cette cinétique est semblable à celle de [Tortorelli, 1987 ; Balbaud-Célérier *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2010].

Pour résumer, si la concentration de l'élément dissous dans le métal liquide est constante, alors le flux de dissolution sera constant dans le temps (équation (2.2)). En revanche, si le système est fermé et si la dissolution participe à l'augmentation de la concentration de l'élément dissous dans le métal liquide, alors le flux de dissolution dû à la réaction chimique sera une exponentielle amortie dans le temps.

Pour résumer, si la concentration de l'élément dissous dans le métal liquide est constante, alors le flux de dissolution sera constant dans le temps. En revanche, si le système est fermé et si la dissolution

participe à l'augmentation sensible de la concentration de l'élément dissous dans le métal liquide, alors le flux de dissolution dû à la réaction chimique sera une exponentielle amortie dans le temps.

Le rapport surface corrodée sur volume de sodium apparaît aussi comme un paramètre important d'un point de vue cinétique. En effet, si ce rapport est élevé, la concentration en élément dissous dans le métal liquide augmentera plus rapidement que dans le cas inverse.

2.2.2. Transport dans le métal liquide

Coefficient de transfert de matière à l'interface métal solide / métal liquide

Le transport dans les métaux liquides est régi par la diffusion et la convection. Ainsi la densité de flux de M dans un métal liquide peut être une densité de flux par convection $\overrightarrow{J_M^{conv,ML}}$ et une densité de flux par diffusion $\overrightarrow{J_M^{diff,ML}}$. Les deux composantes s'expriment de la manière suivante :

• La densité de flux de M régie par la diffusion dans le métal liquide a la forme (équation de Nernst-Einstein) :

$$\overrightarrow{J_M^{diff,ML}} = -\frac{c_M^{ML} \cdot D_M^{ML}}{RT} \vec{\nabla} \mu_M \tag{2.12}$$

avec c_M^{ML}, D_M^{ML} et μ_M, la concentration (mol.m^{-3}), la diffusivité (m^2.s^{-1}) et le potentiel chimique (J.mol^{-1}) de M dans le métal liquide respectivement. R et T sont la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}) et la température (K). $\vec{\nabla}$ est l'opérateur « nabla »[2].

Si la solution de M dans le métal liquide est idéale ou diluée, on obtient la première équation de Fick à partir de l'équation (2.10) :

$$\overrightarrow{J_M^{diff,ML}} = -D_M^{ML} \vec{\nabla} c_M^{ML} \tag{2.13}$$

• La contribution de la convection s'écrit :

$$\overrightarrow{J_M^{conv,ML}} = c_M^{ML} \cdot \overrightarrow{V_{ML}} \tag{2.14}$$

où $\overrightarrow{V_{ML}}$ est la vitesse de déplacement du métal liquide en m.s^{-1}.

Au sein du métal liquide, la densité de flux de diffusion est généralement négligeable devant la densité de flux de convection. En revanche, en contact avec une surface solide immobile, le métal liquide présente une vitesse nulle et il faut estimer une densité de flux de diffusion – convection. On utilise généralement une loi phénoménologique, qui suppose que le transfert de matière suivant z dans une couche d'épaisseur δ_{ML} est quasiment diffusif c'est-à-dire que le profil de concentration est linéaire

[2] L'opérateur « nabla » ($\vec{\nabla}$) est défini, pour tout $u \in \mathbb{R}$:

$$\vec{\nabla}(u) = \begin{pmatrix} \partial u/\partial x \\ \partial u/\partial y \\ \partial u/\partial z \end{pmatrix}$$

[Taine, 2008]. z est la direction orthogonale à l'interface entre l'alliage et le métal liquide. Au-delà de cette distance, la concentration de M est constante dans le métal liquide.

La première loi de Fick permet alors d'obtenir [Taine, 2008 ; Tortorelli, 1987 ; Balbaud-Célérier *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2008 ; Zhang *et al.*, 2010] :

$$\overrightarrow{J_M^{diff,ML}} \cdot \overrightarrow{u_z} = D_M^{ML} \cdot \frac{c_{M,int}^{ML} - c_M^{ML}}{\delta_{ML}} = h \cdot \left(c_{M,int}^{ML} - c_M^{ML}\right) \tag{2.15}$$

avec $c_{M,int}^{ML}$ la concentration de M dans le métal liquide à l'interface, c_M^{ML} la concentration de M dans le métal liquide au-delà de δ_{ML}, $\overrightarrow{u_z}$ le vecteur unitaire de la direction orthogonale à la surface du solide et h le coefficient de transfert de M dans le métal liquide, tel que $h = \frac{D_M^{ML}}{\delta_{ML}}$. h et δ_{ML} dépendent du régime d'écoulement du métal liquide (laminaire ou turbulent), de la nature du fluide et de la géométrie du système. Ils peuvent être estimés par des corrélations reliant les nombres adimensionnels de Schmidt, Reynolds et Sherwood. Ces nombres sont définis tels que :

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu_{ML}}{D_M^{ML}} \tag{2.16}$$

où ν_{ML} est la viscosité cinématique du métal liquide ($m^2.s^{-1}$) et D_M^{ML} est la diffusivité de M dans le métal liquide.

$$\mathrm{Re}_l = l \cdot \frac{V_{ML}}{\nu_{ML}} \tag{2.17}$$

où l est la longueur de la surface dans le sens de l'écoulement du métal liquide (en m) et V_{ML} est la vitesse de circulation du métal liquide (en $m.s^{-1}$).

$$\mathrm{Sh} = \frac{k_M^{diss} \cdot l}{D_M^{ML}} \tag{2.18}$$

L'utilisation des nombres adimensionnels nécessite la détermination de la diffusivité de M dans le métal liquide.

Diffusivité de M dans le métal liquide

[Guiraldenq, 1994] propose d'utiliser l'équation de Stokes-Einstein pour évaluer le coefficient de diffusion d'un élément dans un liquide :

$$D_M^{ML} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_M \cdot \eta_{ML}} \tag{2.19}$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), η_{ML} la viscosité dynamique du métal liquide et r_M le rayon atomique de M.

2.2.3. Diffusion à l'état solide

Un élément M, présent dans l'alliage métallique ou dans le métal liquide, diffuse vers la surface de réaction où il réagit pour se dissoudre ou pour former une nouvelle phase. Un gradient de concentration en M s'établit alors dans l'alliage métallique (2.2.3.2 et 2.2.3.3). Lorsqu'une nouvelle phase se forme, l'élément M peut réagir sur l'interface côté alliage ou côté métal liquide. Dans ce dernier cas, l'élément M diffuse dans la phase en cours de formation (2.2.3.1). Dans cette partie, nous ne décrivons pas les mécanismes de diffusion de manière exhaustive. Nous présentons uniquement les lois que nous utiliserons par la suite.

2.2.3.1. Diffusion dans une phase en cours de formation

Comme précédemment, en supposant que les concentrations sont constantes aux limites de la phase formée ϕ entre l'alliage solide et le métal liquide (c'est-à-dire à l'interface avec l'alliage et à l'interface avec le métal liquide, figure 2.3), la densité de flux de diffusion de M à travers la phase ϕ, $J_M^{diff,\phi}$, s'exprime [Dybkov, 1986], d'après la 1ère loi de Fick, par :

$$J_M^{diff,\phi} = D_M^{\phi} \cdot \frac{c_{M,1}^{\phi} - c_{M,2}^{\phi}}{e_{\phi}} \tag{2.20}$$

avec e_{ϕ} l'épaisseur de la phase ϕ, $c_{M,1}^{\phi}$ et $c_{M,2}^{\phi}$ les concentrations de l'élément M dans ϕ à l'interface 1 entre ϕ et le métal liquide et 2 entre ϕ et l'alliage solide. En toute rigueur, cette expression n'est valable que pour une solution solide idéale ou diluée.

Si la cinétique de réaction de formation de ϕ est grande devant la vitesse de diffusion à l'état solide (contrôle diffusionnel), il est possible de relier la densité de flux de diffusion de M à l'épaisseur de ϕ créée en posant $J_M^{diff,\phi} = -c_{M,1}^{\phi} \cdot \frac{\mathrm{d}e_{\phi}}{\mathrm{d}t}$ si on suppose que la nouvelle phase se forme à l'interface 1.

Ainsi, il vient la loi parabolique simple :

$$e_{\phi}(t) = \sqrt{2 \cdot k_p \cdot t} \tag{2.21}$$

k_p est la constante parabolique, en $m^2.s^{-1}$, et s'exprime par :

$$k_p = D_M^{\phi} \cdot \frac{c_{M,2}^{\phi} - c_{M,1}^{\phi}}{c_{M,1}^{\phi}} \tag{2.22}$$

La figure 2.3 représente schématiquement la variation de concentration d'un élément M de l'alliage formant une nouvelle phase ϕ à l'interface avec le métal liquide.

$c_{M,1}^{\phi}$ et $c_{M,2}^{\phi}$ sont alors donnés par l'équilibre thermodynamique de la phase ϕ avec, respectivement, le métal liquide et l'acier.

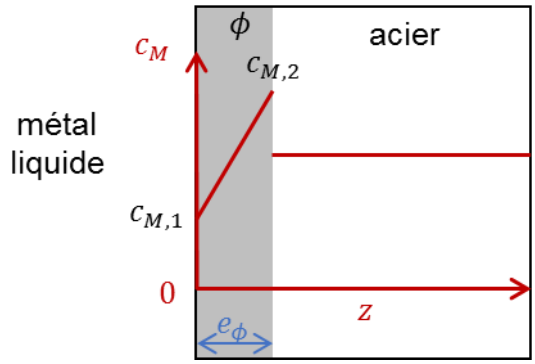

Figure 2.3 – Schéma du profil de concentration d'un élément de l'alliage formant une phase ϕ, d'épaisseur e_ϕ, à l'interface avec le métal liquide.

2.2.3.2. Diffusion dans un alliage supposé homogène

Dans le cas où un phénomène de corrosion nécessite la diffusion d'un élément M d'un alliage (dissolution préférentielle ou oxydation par exemple), la 2nde loi de Fick permet de connaître le profil de concentration de l'élément M dans l'alliage. Si la diffusion ne dépend que d'une dimension dans la direction z perpendiculaire à la surface de l'alliage solide et si D_M, le coefficient de diffusion de M dans l'alliage, est constant :

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = -\frac{\partial J_M^{diff,all}}{\partial z} = D_M \cdot \frac{\partial^2 c_M}{\partial z^2} \tag{2.23}$$

où $J_M^{diff,all}$ est la densité de flux de diffusion de M dans l'alliage et c_M est la concentration de M.

Cas général d'une réaction d'oxydation à la surface de l'alliage métallique

Dans le cas de la formation d'un oxyde externe sur un solide semi-infini dont l'interface se déplace vers l'intérieur du matériau et a pour position z : $\Delta z_s = \sqrt{2 \cdot k_c \cdot t}$, si la composition de M à l'interface, $x_{M,s}$, est constante, et si le coefficient de diffusion de M dans l'alliage, D_M, est constant et en considérant que la composition de M initiale de l'alliage est $x_{M,0}$, [Wagner, 1952] propose la solution suivante pour décrire, $x_M(z,t)$, la fraction atomique dans l'alliage de l'élément M à la position z et au temps t, $x_M(z,t)$:

$$x_M(z,t) = x_{M,s} + \left(x_{M,0} - x_{M,s}\right) \cdot \left(\frac{\operatorname{erf}\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D_M \cdot t}} - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{k_c}{2 \cdot D_M}}}{1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{k_c}{2 \cdot D_M}}} \right) \tag{2.24}$$

$\operatorname{erf}(u)$ est la fonction d'erreur[3] de la variable u. k_c est la constante de corrosion (en $m^2.s^{-1}$).

[3] La fonction d'erreur est définie pour $u \in \mathbb{R}$:

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-t^2)\, dt$$

[Wagner, 1959, Rapp, 1965] complètent ce modèle dans le cas où l'oxydation est interne et que sa cinétique est déterminée par la diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde. Dance ce cas, l'interface entre l'oxyde et l'alliage, ainsi que le front d'oxydation sont mobiles.

Cas où l'interface alliage / environnement ne se déplace pas

Lorsque $k_c = 0$ (équation (2.24)), on retrouve la loi de diffusion donnée par [Crank, 1975 ; Philibert, 1985 ; Mehrer, 2007] :

$$c_M(z,t) = c_{M,s} + \left(c_{M,0} - c_{M,s}\right) \cdot \mathrm{erf}\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D_M \cdot t}} \tag{2.25}$$

On notera que [Wagner, 1952] décrit la loi à partir des fractions molaires tandis que [Crank, 1975 ; Philibert, 1985 ; Mehrer, 2007] décrivent la loi à partir des concentrations. Les deux sont équivalents si la masse volumique de l'alliage est constante, ou peu modifiée.

La figure 2.4 représente la variation de concentration d'un élément M de l'interface avec le métal liquide jusqu'au cœur du matériau, où la concentration initiale est $c_{M,0}$.

La densité de flux de M à la surface s'écrit :

$$\left|J_{M,s}^{diff,all}\right| = \left|D_M \left(\frac{\partial c_M}{\partial z}\right)_{z=0}\right| = \sqrt{\frac{D_M}{\pi \cdot t}} \cdot \left(c_{M,0} - c_{M,s}\right) \tag{2.26}$$

où $J_{M,s}^{diff,all}$ est la densité de flux de diffusion de M à la surface de l'alliage.

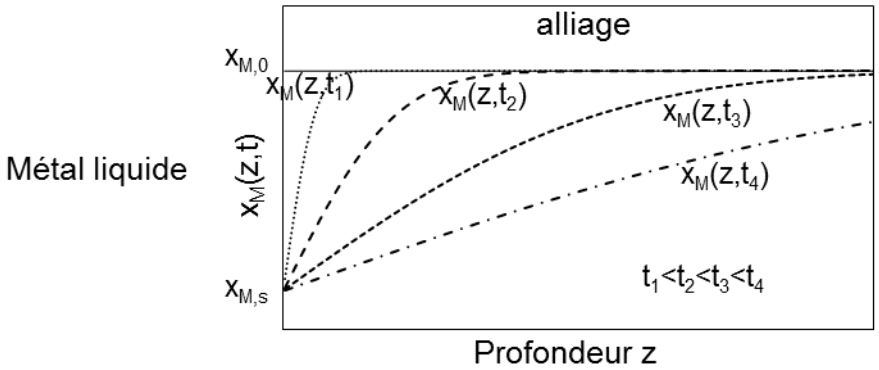

Figure 2.4 – Schéma de la variation de concentration d'un élément diffusant dans un alliage semi-infini (à droite) vers l'interface avec le métal liquide (à gauche).

2.2.3.3. Rôle des joints de grains

2.2.3.3.1. Profil de concentration autour d'un joint de grains

Localement, les alliages présentent des hétérogénéités, par exemple des joints de grains. Or la diffusion d'une espèce peut être plus rapide dans les joints de grains que dans les grains. Les profils de concentration dépendent alors de deux dimensions, z la distance depuis la surface du matériau et y la distance selon une direction orthogonale au joint de grains (figure 2.5).

Pour un joint de grains isolé, l'équation de [Fisher, 1951] permet de calculer la concentration en M qui diffuse depuis la surface vers le cœur du matériau :

$$c_M^{Fisher}(y,z,t) = c_{M,s}^{Fisher} \cdot \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \cdot \left(1 - \mathrm{erf}\frac{y}{2 \cdot \sqrt{D_{M,v} \cdot t}}\right) \qquad (2.27)$$

avec $\eta = \frac{z}{\sqrt{D_{M,v} \cdot t}}$ et $\beta = \frac{s\delta D_{M,jg}}{2 \cdot D_{M,v}\sqrt{D_{M,v} \cdot t}}$, $|y| > \delta/2$.

où s est le coefficient de ségrégation aux joints de grains et δ est l'épaisseur du joint de grains. s est le rapport de la concentration de M dans le joint de grains sur la concentration dans le grain, à proximité du joint de grains $s = \frac{c_M\left(|y| < \frac{\delta}{2}, z, t\right)}{c_M(|y| = \frac{\delta}{2}, z, t)} = \frac{c_M^{jg}}{c_M}$, il permet de quantifier une discontinuité de concentration aux limites du joint de grains. β est appelé paramètre de Le Claire. L'équation de [Fisher, 1951] repose sur les hypothèses suivantes : la concentration de M à la surface du matériau, $c_{M,s}^{Fisher}$, est constante et le coefficient de diffusion de M en volume, $D_{M,v}$, est très inférieur au coefficient de diffusion de M dans les joints de grains, $D_{M,jg}$. Ce dernier critère[4] est vérifié si $\beta > 10^2$ selon [Guiraldenq, 1994]. Cette loi néglige la contribution de la diffusion dans le volume à partir de la surface du matériau.

[4] Calculer un critère tel que $D_{M,v} \ll D_{M,jg}$ pose un problème théorique et pratique. La littérature donne des mesures de $\delta D_{M,jg}$ en $m^3.s^{-1}$ et de $D_{M,v}$ en $m^2.s^{-1}$. δ est définie comme la largeur du joint de grains, ce qui permet ensuite de calculer $D_{M,jg}$ et de le comparer avec $D_{M,v}$, mais ceci pose un problème théorique. En effet, un joint de grains est une interface. Il est donc compliqué d'en définir la largeur. En pratique, les auteurs calculent $\delta D_{M,jg}$, puis choisissent arbitrairement δ entre 1 et 10 nm, et finalement donnent $D_{M,jg}$. C'est pourquoi le critère $\beta > 10^2$ pose moins de problèmes théorique et pratique à utiliser.

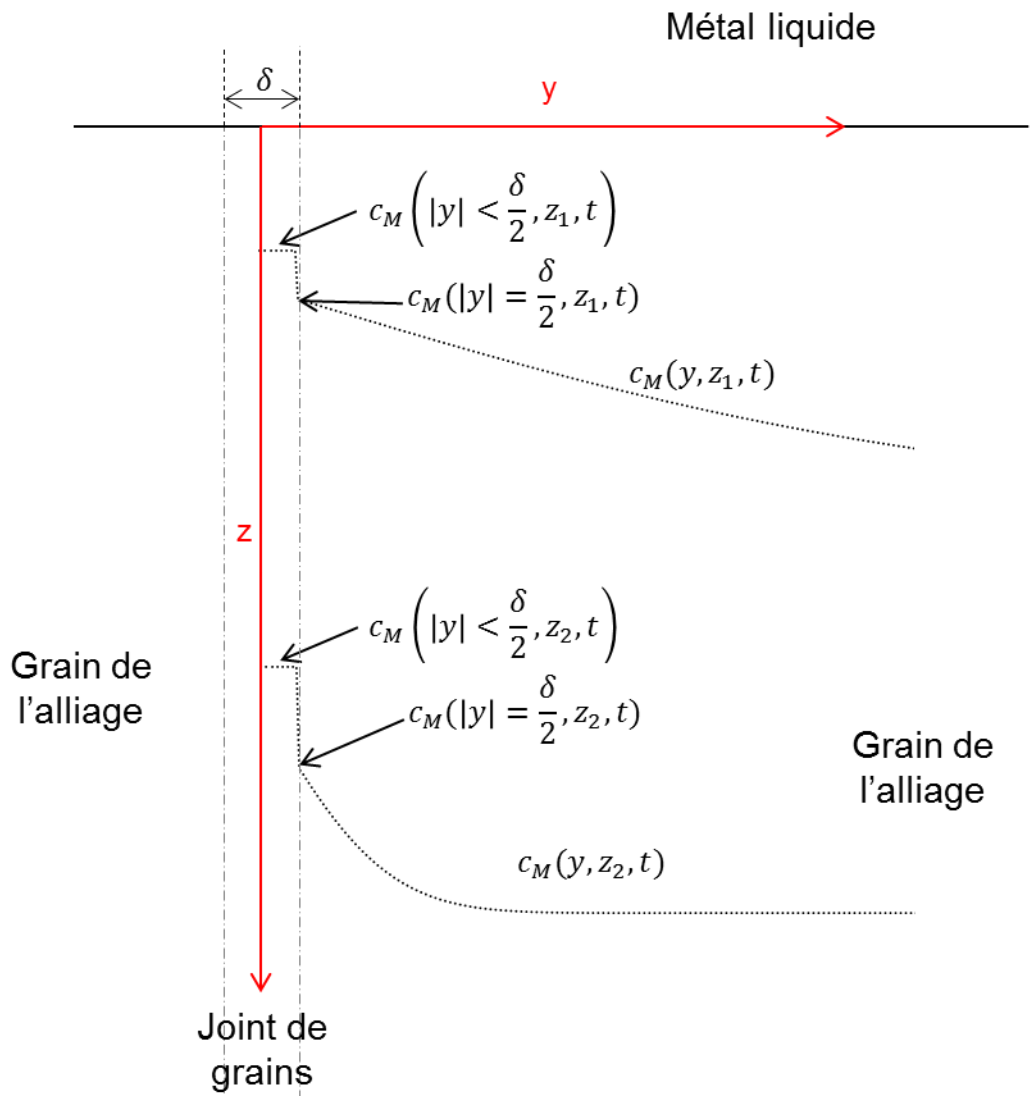

Figure 2.5 – Schéma des concentrations de M autour d'un joint de grains isolé. M diffuse de l'extérieur vers le cœur du matériau.

L'équation (2.27) décrit la diffusion d'un élément de la surface vers le cœur du matériau. Lorsqu'il s'agit du départ préférentiel d'un élément (comme dans le cas d'une dissolution ou de la formation d'un oxyde de surface), cet élément diffuse de l'intérieur du matériau vers sa surface. L'équation qui permet de calculer la concentration dans le matériau en fonction de z et de y est obtenue en effectuant le changement de variables suivants :

$$c_M^{Fisher}(y,z,t) = c_{M,0} - c_M(y,z,t) \tag{2.28}$$

et :

$$c_{M,s}^{Fisher} = c_{M,0} - c_{M,s} \tag{2.29}$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$c_M(y,z,t) = c_{M,0} + (c_{M,s} - c_{M,0}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\frac{y}{2 \cdot \sqrt{D_{M,v} \cdot t}}\right) \quad (2.30)$$

La figure 2.6 représente schématiquement les courbes d'iso-concentration c_M d'un élément M diffusant préférentiellement aux joints de grains, depuis le cœur du matériau vers l'interface avec un milieu différent en $z = 0$.

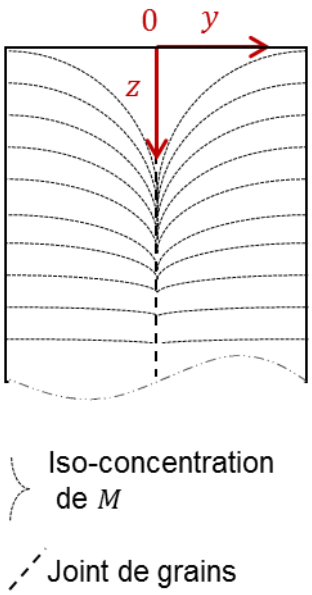

Figure 2.6 – Schéma représentant les courbes d'iso-concentration c_M d'un élément diffusant préférentiellement aux joints de grain (en pointillés), depuis le cœur du matériau (semi-inifni à droite), jusqu'à l'interface (à gauche).

2.2.3.3.1. Concentration moyenne en fonction de la profondeur dans un matériau polycristallin

Les mesures de diffusion aux joints de grains utilisent généralement des radiotraceurs déposés en couche mince à la surface du matériau étudié. Après un recuit de diffusion, le matériau est découpé en tranches fines parallèlement à sa surface et on mesure la radioactivité de chaque tranche. Par cette méthode, on obtient finalement la concentration moyenne de l'élément qui diffuse en fonction de la profondeur dans le matériau. Ce profil de concentration moyenne dépend de la diffusion en volume et de la diffusion aux joints de grains de l'alliage. Un traitement mathématique permet d'extraire les coefficients de diffusion de cette mesure à partir du profil théorique exact ou de solutions analytiques approchées comme celles proposées par [Le Claire, 1963 ; Kaur *et al.*, 1995, Mehrer, 2007].

Lorsque un élément M diffuse depuis la surface vers le cœur d'un matériau, la concentration de M étant constante à la surface, le produit triple $s\delta D_{M,jg}$ est donné par la relation suivante [Le Claire, 1963 ; Kaur *et al.*, 1995, Mehrer, 2007] :

$$s\delta D_{M,jg} = 1{,}322 \cdot \sqrt{\frac{D_{M,v}}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln c_M^{Mehrer}}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3} \tag{2.31}$$

où c_M^{Mehrer} est la concentration moyenne de M à une profondeur z à partir de la surface du matériau ($z = 0$). Ce modèle est valable si le paramètre de Le Claire, β, est supérieur à 10 et si le paramètre $\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_{M,v} \cdot t}}$ est inférieur à 0,1.

L'évolution du logarithme de la concentration moyenne de l'élément qui diffuse en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur présente deux parties : une première partie sous la surface qui dépend de la diffusion en volume et une seconde partie plus en profondeur sous la forme d'une droite décrite par l'équation (2.31), dont l'évolution est schématiquement représentée sur la Figure 2.7. L'équation (2.31) nécessite de connaître le coefficient de diffusion en volume $D_{M,v}$. Il peut être déterminé en utilisant le début du profil, où la concentration peut être décrite par les équations de la diffusion dans un solide homogène.

Comme précédemment (2.2.3.3.1), ce modèle décrit la diffusion d'un élément M, de la surface vers le cœur d'un polycristal ne contenant pas M initialement. En considérant que la concentration intiale de M est $c_{M,0}$ non nulle, un changement de variable équivalent au précédent (équation (2.29)) permet d'obtenir l'équation :

$$s\delta D_{M,jg} = 1{,}322 \cdot \sqrt{\frac{D_{M,v}}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln \Delta c_M(z,t)}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3} \tag{2.32}$$

où $\Delta c_M(z,t)$ est la différence de concentrations de M à l'instant initial et à la profondeur z à l'instant t :

$$\Delta c_M(z,t) = c_{M,0} - c_M(z,t) \tag{2.33}$$

[Ostwal *et al.*, 2004] réalisent ce même changement de variable pour ce modèle.

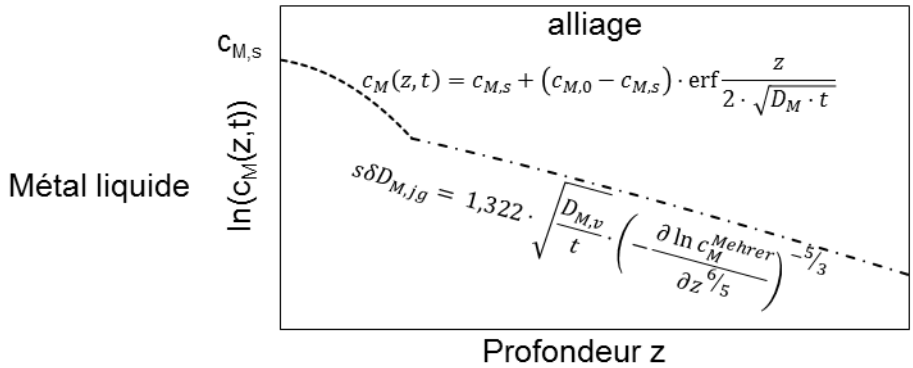

Figure 2.7 – Schéma de l'évolution, en fonction de la profondeur, de la concentration moyenne d'un élément M diffusant de l'extérieur vers le cœur du matériau.

2.2.3.4. Description des coefficients de diffusion

La loi d'Arrhenius permet de décrire les variations de chacun des types coefficients de diffusion en phase solide ($D_{M,v}$, $D_{M,jg}$) en fonction de la température :

$$D_M = D_{M,0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_M^{diff}}{RT}\right) \tag{2.34}$$

où $D_{M,0}$ est un facteur pré-exponentiel, Q_M^{diff} est l'énergie d'activation (J.mol^{-1}, constante), R est la constante des gaz parfaits, et T est la température en K.

2.3. Phénomènes de corrosion par le sodium liquide

De nombreuses observations de la corrosion par le sodium liquide dans des circuits anisothermes (ou des boucles, selon les différents termes utilisés) ont été réalisées. Ces systèmes sont généralement équipés de pièges froids, qui permettent de contrôler la chimie du sodium en continu et en particulier de maintenir une teneur en oxygène connue. Généralement, l'oxygène est maintenu à la teneur la plus basse possible, entre 1 et 3 $\mu g.g^{-1}$. La plupart des boucles dans la littérature sont construites en AISI 316, un acier austénitique contenant 16 à 18 mass.% de chrome, 10 à 12 mass.% de nickel, 2 mass.% de molybdène et de l'ordre de 1 mass.% de manganèse. Le principal phénomène observé est le transfert de masse, c'est-à-dire la dissolution en zone chaude et la précipitation en zone froide (2.3.1). En présence d'oxygène dans le sodium, de l'oxydation est observée couramment (2.3.2).

2.3.1. Dissolution par le sodium liquide

Lorsque des alliages métalliques sont immergés dans le sodium liquide contenant peu d'oxygène ($w_{O,ppm}^{Na} < 10\ \mu g.g^{-1}$), plusieurs phénomènes sont observés [Baqué, 1980].

Le premier phénomène correspond au mouillage réactif des aciers austénitiques par le sodium liquide, c'est-à-dire à la désorption de l'oxygène et de l'humidité en surface puis à la réduction des oxydes superficiels natifs [Paumel, 2008]. Ce phénomène nécessite moins de 24 h lorsque la température est supérieure à 370 °C et seulement quelques heures à 550 °C [Hodkin *et al.*, 1973].

Puis, deux régimes de dissolution sont observés [Weeks *et al.*, 1973 ; Baqué, 1980; Suzuki *et al.*, 1986 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012 ; Yoshida *et al.*, 2012]. Le premier est appelé régime initial de dissolution et peut durer entre quelques centaines d'heures à quelques milliers d'heures [Baqué, 1980] (2.3.1.1 et 2.3.1.2). Le second régime de corrosion, appelé régime continu de dissolution (2.3.1.3 et 2.3.1.4), commence après le régime initial de dissolution. Ces deux régimes de dissolution sont bien illustrés par [Suzuki *et al.*, 1986], qui observent une perte de masse rapide des échantillons pendant 2000 h environ puis une perte de masse constante et plus faible.

2.3.1.1. Phénomènes observés durant le régime initial de dissolution

Tout d'abord, durant le régime initial, lorsque la concentration en oxygène est faible ($< 10\ \mu g.g^{-1}$), la dissolution préférentielle du chrome, du manganèse et du nickel est observée. L'oxydation du silicium semble aussi possible [Weeks *et al.*, 1973] pour une concentration de l'ordre de 6 à 7 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium [Rademakers *et al.*, 1981]. [Suzuki *et al.*, 1986] observent que la concentration en chrome diminue de 18,2 mass.% à 9,4 mass.%, la concentration en nickel diminue de 12,8 mass.% à 5,5 mass.% et les concentrations en molybdène et en fer augmentent, respectivement, de 3,1 à 5,8 mass.% et de 63,7 à 78,7 mass.%. Pour [Baqué, 1980] et [Kolster, 1975], la concentration de nickel atteint 1 à 2 mass.% et celle du chrome 6 à 8 mass.% ; ils ne précisent pas comment évoluent les concentrations de fer et de molybdène.

Ces dissolutions mènent à la formation d'une couche de ferrite en surface des matériaux, d'une épaisseur de l'ordre de 10 µm [Weeks *et al.*, 1973 ; Kolster, 1975 ; Baqué, 1980; Suzuki *et al.*, 1986 ;

Gnanasekaran *et al.*, 2012 ; Yoshida *et al.*, 2012]. Pour [Kolster, 1975 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012], la ferrite se forme aussi en profondeur aux joints de grains de l'austénite. Les concentrations en chrome et nickel dans la ferrite, présente dans les joints de grains de l'austénite, sont supérieures aux concentrations de la ferrite en surface [Kolster, 1975].

Pour les aciers contenant du molybdène, il se forme une phase discontinue en surface, riche en molybdène [Baqué, 1980]. Selon [Kolster, 1975], il pourrait s'agir de Fe_7Mo_6 ou de carbures M_6C au-delà de 650 °C, où M désigne différents éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Ni, Mo). Les carbures M_6C sont riches en fer et en molybdène. Par exemple, [Thorley *et al.*, 1968] montrent qu'il s'agit de Fe_4Mo_2C. La présence de ces nodules semble réduire la vitesse de dissolution [Baqué, 1980].

2.3.1.2. Paramètres influents et modélisation cinétique du régime initial de dissolution

Durant le régime initial de dissolution, plusieurs paramètres peuvent influencer la cinétique de corrosion. La concentration en oxygène dans le sodium est l'un des paramètres les plus importants avec la température. L'effet de la vitesse de circulation est parfois décrit. Les effets de ces paramètres sur la cinétique de dissolution ainsi qu'une loi empirique seront décrits ci-dessous.

Effets de l'oxygène dissous dans le sodium

Pour de faibles concentrations en oxygène, inférieures à 7 $\mu g.g^{-1}$ selon [Kolster, 1975] et à 3 $\mu g.g^{-1}$ selon [Baqué, 1980], le régime initial de dissolution amène à la formation d'une couche de ferrite en surface des aciers austénitiques ainsi qu'aux joints de grains de l'austénite [Kolster, 1975 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012]. Plus la concentration en oxygène est forte, moins la formation de ferrite est marquée aux joints de grains de l'austénite [Kolster, 1975]. Pour expliquer ce comportement, [Kolster, 1975] considère que la dissolution du nickel est indépendante de la concentration d'oxygène et que la dissolution du fer et du chrome est une fonction croissante de la concentration d'oxygène. Ainsi, à faible concentration, seul le nickel est dissous, ce qui mène à la formation de ferrite en surface et dans les joints de grains. À plus forte concentration en oxygène, le nickel se dissout à la même vitesse qu'à faible concentration, mais le fer et le chrome se dissolvent également notablement. La dissolution de l'acier est alors plus homogène. La profondeur constatée de formation de ferrite est donc plus faible (puisque l'acier se dissout complétement en surface).

Durant le régime initial de dissolution et à très faible concentration en oxygène (inférieure à 3 $\mu g.g^{-1}$), [Baqué, 1980] décrit une dépendance linéaire de la vitesse de dissolution avec la concentration en oxygène. La loi complète est donnée dans l'équation (2.37).

Effet de la température

[Yoshida *et al.*, 2012] décrit l'effet de la température. Il estime que, globalement, la corrosion par le sodium liquide est un phénomène thermiquement activé et peut donc modéliser l'effet de la température par une loi d'Arrhenius :

$$R_C = A_C \cdot \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \tag{2.35}$$

où R_C est la vitesse de dissolution (en µm.an^{-1}), A_C est une constante, Q_C est l'énergie d'activation de la corrosion, R est la constante des gaz parfaits et vaut 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} et T est la température en K.

Cette modélisation est aussi utilisée pour le régime continu de dissolution.

Effet de la vitesse de circulation du sodium

[Baqué, 1980] propose un modèle décrivant la cinétique de dissolution de l'acier durant les 9000 premières heures d'exposition (environ 1 an). Dans ce modèle, il estime que la cinétique de dissolution initiale dépend de la vitesse de circulation du sodium par une loi puissance :

$$R_C = K \cdot V_{Na}^{0,435} \tag{2.36}$$

avec K une constante et V entre 2 et 10 m.s^{-1}.

Loi cinétique empirique de dissolution durant le régime initial de corrosion

La seule loi empirique, à notre connaissance, du régime initial de dissolution est proposée par [Baqué, 1980]. Cette loi est valable pendant la 1ère année (~9000 h) d'exposition des matériaux au sodium. La vitesse de circulation du sodium doit être comprise entre 2 et 10 m.s^{-1}, la teneur en oxygène est inférieure à 3 µg.g^{-1}, la température du point chaud est entre 544 et 720 °C. Le modèle est valable pour des aciers austénitiques contenant du molybdène (type AISI 316) :

$$\Delta m = 7{,}8 \cdot V_{Na}^{0,435} \cdot w_{O,ppm}^{Na} \cdot \exp\left(-\frac{150{,}5}{\theta - 544}\right) \tag{2.37}$$

où Δm est la perte de masse en mg.dm^{-2} au bout d'un an, $w_{O,ppm}^{Na}$ est la fraction massique de l'oxygène dans le sodium, exprimée en µg.g^{-1} (ou partie par million massique) et θ est la température en °C.

La loi (2.37) considère un phénomène thermiquement activé à partir de 544 °C, c'est-à-dire qu'en-dessous de cette température, le phénomène ne se produit pas. En effet, [Baqué, 1980] n'observe pas de dissolution en-dessous de 544 °C.

2.3.1.3. Phénomènes observés durant le régime continu de dissolution

D'après [Weeks *et al.*, 1973] et [Baqué, 1980], après le régime initial de dissolution, les aciers austénitiques sont dissous de manière homogène.

Pour [Weeks *et al.*, 1973], la dissolution des aciers austénitiques est contrôlée par la dissolution du fer. Les autres éléments sont alors dissous à une vitesse permettant une dissolution homogène.

[Baqué, 1980] propose un processus similaire qu'il nomme « corrosion stœchiométrique », où la vitesse de dissolution d'un élément est proportionnelle à celle du matériau et le facteur de proportionnalité correspond à sa fraction massique dans l'alliage.

2.3.1.4. Paramètres influents et modélisations cinétiques empiriques du régime continu de dissolution

Les études du régime continu de dissolution, menées dans des circuits anisothermes ou isothermes, se sont intéressées à l'influence des paramètres opératoires liés au sodium (temps de corrosion, concentration en oxygène, température, vitesse de circulation du sodium, position dans le circuit), à l'influence du matériau immergé dans le sodium (éléments d'alliage de l'acier austénitique), du matériau de structure du circuit et de l'irradiation. Ce paragraphe finit par la présentation des lois cinétiques de dissolution proposées pour le régime continu.

Évolution en fonction du temps

Pour tous les auteurs, la vitesse de dissolution est constante durant le régime continu de dissolution.

Effets de la concentration en oxygène

Pendant le régime continu, il semblerait que l'oxygène favorise la dissolution homogène du matériau. En effet, [Weeks *et al.*, 1973] pensent que le fer est favorablement dissous par l'oxygène par l'intermédiaire de la formation d'un oxyde mixte sodium-fer (Na_4FeO_3), cet oxyde étant soluble dans le sodium. Comme les autres éléments se dissolvent dans une proportion stœchiométrique au fer [Weeks *et al.*, 1973], il en résulte une dissolution homogène accélérée du matériau.

[Thorley *et al.*, 1973 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012 ; Yoshida *et al.*, 2012] proposent une loi décrivant la dépendance de la vitesse de dissolution en fonction de la concentration en oxygène :

$$\log R_C = K + n \cdot \log w_{O,ppm}^{Na} \tag{2.38}$$

où R_C est la vitesse de dissolution (en µm.an^{-1}), K une constante, $w_{O,ppm}^{Na}$ la fraction massique de l'oxygène dans le sodium (en µg.g^{-1}) et comprise entre 5 et 200 µg.g^{-1} [Thorley *et al.*, 1973 ; Yoshida *et al.*, 2012]. Enfin, n est une constante comprise entre 0,8 et 1,5 pour les aciers austénitiques. Pour le fer, le chrome et le nickel purs, n vaut respectivement 2, 1 et 0 (la valeur 0 pour le nickel témoigne bien de l'indépendance de la dissolution du nickel vis-à-vis de la concentration en oxygène).

Effet de la température

Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 2.3.1.2), la dissolution est thermiquement activée [Yoshida *et al.*, 2012] et sa vitesse se modélise par une loi d'Arrhenius.

Effet de la vitesse de circulation du sodium

Plusieurs lois de dissolution en régime continu sont observées en fonction de la vitesse de circulation du sodium. Pour une vitesse de circulation du sodium entre 0 et 3 à 7 m.s^{-1}, la cinétique de dissolution est linéaire en fonction de la vitesse de circulation [Thorley *et al.*, 1967 ; Weeks *et al.*, 1973 ; Thorley *et al.*, 1973 ; Keeton *et al.*, 1980 ; Suzuki *et al.*, 1990]. Puis, à partir de la vitesse limite

précédente (comprise entre 3 et 7 m.s^{-1}), la vitesse de circulation du sodium n'a pas d'effet sur la cinétique de dissolution des matériaux.

Effet de la position : l'effet d'aval

Le long d'une section isotherme chaude, la dissolution du matériau est plus importante en entrée qu'en sortie. En connaissant la vitesse de dissolution en début de section isotherme, [Suzuki *et al.*, 1986] et [Gnanasekaran *et al.*, 2012] proposent de décrire la vitesse de dissolution en chaque point de la section en utilisant la formule suivante :

$$\log R_C = \log R_{C,0} - k \cdot \frac{L}{D_h} \tag{2.39}$$

où R_C est la vitesse de dissolution en mm.an^{-1} à la position L dans la section isotherme ($L = 0$ correspond au début de la section, dans le sens de circulation du sodium), $R_{C,0}$ est la vitesse de dissolution en début de section isotherme, D_h est le diamètre hydraulique de la section et k est appelé le coefficient linéaire d'aval ('downstream linear coefficient'). Suzuki *et al.* donnent deux valeurs de k à 700 °C : 0,0019 dans [Suzuki *et al.*, 1986] et 0,0018 dans [Suzuki *et al.*, 1988].

L'effet d'aval s'explique par la diminution de la force motrice de dissolution : en effet, il s'agit de l'écart entre la concentration de l'élément dissous dans le sodium liquide et sa concentration dans le sodium à l'équilibre avec le matériau. Cet écart diminue lorsque le sodium s'enrichit en cet élément.

Effet des éléments d'alliage des matériaux immergés dans le sodium

À l'exception du molybdène, les variations de vitesse de dissolution en fonction des éléments d'alliage ne sont pas discutées dans la littérature.

Le molybdène forme une phase à l'interface avec le sodium, qui serait constituée de carbures M_6C [Kolster, 1975 ; Thorley *et al.*, 1968] ou d'intermétalliques Fe_7Mo_6 [Kolster, 1975]. Selon [Baqué, 1980], la formation de ces phases réduit la vitesse de dissolution des éléments en formant une barrière à l'interface. C'est pourquoi les lois de corrosion sont valables pour des aciers austénitiques contenant du molybdène. Un acier austénitique de composition proche, mais ne contenant pas de molybdène, n'obéit pas aux mêmes lois de corrosion (par exemple, les alliages de type 304 ont un comportement très différent des alliages de type 316).

Effet de la composition du matériau de structure des boucles

[Kolster *et al.*, 1984] ont construit une boucle en molybdène et exposé des échantillons au sodium liquide. Cela leur permet d'observer plus précisément les effets de l'oxygène. Ainsi, en-dessous de 6 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium, le taux d'oxygène a un faible effet sur la vitesse de corrosion du fer, la vitesse de dissolution de l'acier est alors indépendante du taux d'oxygène. À partir de 6 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium, la dissolution du fer et de l'acier est une fonction croissante du taux d'oxygène.

La présence de chrome dans le matériau de structure du circuit permet de tamponner l'oxygène présent dans le sodium avec la formation d'un complexe Na-Cr-O et de ralentir la vitesse de corrosion du fer. En effet, dans ces conditions, un complexe Na-Cr-O est présent sous forme dissoute dans le sodium. Sa présence a pour effet de diminuer le potentiel chimique de l'oxygène, ce qui permet de ralentir la corrosion du fer.

[Weeks *et al.*, 1973 ; Thorley *et al.*, 1973 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012 ; Yoshida *et al.*, 2012] observent un effet monotone du taux d'oxygène sur la vitesse de corrosion, quel que soit ce taux d'oxygène.

Effet de l'irradiation

[Brissoneau, 2012] et [Anno *et al.*, 1971] comparent les vitesses de corrosion mesurées sur des installations nucléaires, où l'irradiation est présente, aux lois de corrosion mesurées en laboratoire sans irradiation. Les vitesses de corrosion sur les installations nucléaires sont plus importantes. La différence est attribuée aux effets de l'irradiation et, en particulier, à la création de lacunes dans le matériau qui accélérerait la diffusion des éléments.

Lois cinétiques de dissolution au point chaud d'un circuit en régime continu

Des modèles, plus nombreux que pour le régime initial de dissolution, sont proposés pour le régime continu de dissolution. Ces lois cinétiques décrivent la dissolution des aciers austénitiques dans le sodium. Elles sont données pour la zone considérée comme la plus affectée par la corrosion, c'est-à-dire le point le plus chaud du circuit. Elles prennent en compte l'effet de l'oxygène et de la température mais ne prennent pas en compte l'effet d'aval, du fait qu'elles décrivent le point le plus affecté par la corrosion. La loi la plus couramment utilisée, appelée « modèle de Thorley », du nom de son auteur [Thorley *et al.*, 1967][5], a été reportée à plusieurs reprises [Thorley *et al.*, 1973 ; Weeks *et al., 1973*] :

$$\log R_C = 6{,}84 + 1{,}5 \cdot \log w_{O,ppm}^{Na} - \frac{75000}{\ln 10 \cdot RT} \tag{2.40}$$

où R_C est la cinétique de dissolution du métal en µm.an^{-1} et $w_{O,ppm}^{Na}$ est la teneur massique en oxygène exprimée en µg.g^{-1}, comprise entre 5 et 200 µg.g^{-1}. La vitesse d'écoulement du métal liquide est $V_{Na} = 7{,}6$ m.s^{-1} pour cette loi.

---

[5] La loi donnée par [Thorley et al., 1967] est valable pour $w_{O,ppm}^{Na} \in [10\ ;25]$ µg.g^{-1} et s'écrit :

$$R_C = 2{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{17500}{RT}\right)$$

R_C est en cm.s^{-1}. L'énergie d'activation est de 17500 en unité de RT. L'unité de R n'est pas donnée.

Dans [Thorley et al., 1973], la loi devient :

$$\log R_C = 2{,}44 + 1{,}5 \cdot \log w_{O,ppm}^{Na} - \frac{18000}{2{,}3 \cdot 2} \cdot \frac{1}{T}$$

avec R_c en millipouces par an, et $2{,}3 \approx \ln 10$.

Il semblerait donc que $R = 2$ ce qui signifierait qu'il est exprimé en calories par mole par Kelvin. En effet, $R =$ 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} $\approx$ 2 cal.mol^{-1}.K^{-1}. En conséquence, l'énergie d'activation est 17,5 ($\approx$ 18) kcal.mol^{-1} soit environ 75 kJ.mol^{-1}.

Dans une section isotherme chaude, [Suzuki *et al.*, 1989] proposent de considérer l'effet d'aval, comme décrit précédemment en ajoutant le terme $k \cdot \frac{L}{D_h}$(équation (2.39)), avec V_{Na} = 4 m.s^{-1} :

$$\log R_C = 4{,}11 + 1{,}5 \cdot \log w_{O,ppm}^{Na} - \frac{74826}{\ln 10 \cdot RT} - 0{,}0018 \cdot \frac{L}{D_h} \quad (2.41)$$

avec R_C en µm.an^{-1}.

[Suzuki *et al.*, 1990] proposent aussi un autre modèle, à partir d'observations réalisées avec une concentration d'oxygène de l'ordre de 1 à 2 µg.g^{-1} et pour V_{Na} = 4 m.s^{-1} :

$$\log R_C = 6{,}98 - \frac{112{,}3 \cdot 10^3}{\ln 10 \cdot RT} \quad (2.42)$$

avec R_c en µm.an^{-1}.

Une autre loi, proposée par [Asayama *et al.*, 2001] et [Yoshida *et al.*, 2012], est donnée pour une concentration en oxygène comprise en 5 et 25 µg.g^{-1} et pour une température comprise entre 400 et 650 °C. Le critère sur la vitesse de circulation du sodium n'est pas précisé.

$$\log R_C = 3{,}85 + 1{,}5 \cdot \log w_{O,ppm}^{Na} - \frac{75000}{\ln 10 \cdot RT} \quad (2.43)$$

R_c en µm.an^{-1}. On notera que la vitesse de corrosion est de 3 ordres de grandeur différents des lois précédentes, alors que l'énergie d'activation et l'exposant de la concentration en oxygène sont identiques.

[Kolster, 1980] propose un modèle prenant en compte deux phénomènes, l'un indépendant de la concentration en oxygène, l'autre en dépendant. Pour décrire la vitesse de corrosion, il arrive ainsi à deux énergies d'activation :

$$R_m = 1{,}2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{203000}{RT}\right) + 3{,}8 \cdot 10^2 \cdot w_{O,ppm}^{Na} \cdot \exp\left(-\frac{58600}{RT}\right) \quad (2.44)$$

R_m est la cinétique de diminution de masse par unité de surface en mg.cm^{-2}.an^{-1}. On notera que cette vitesse permet de calculer une perte de masse et non une épaisseur dissoute comme les lois précédentes. La première contribution de cette équation est due au départ préférentiel de certains éléments. [Brissonneau, 2012] considère qu'il s'agit principalement du nickel. La seconde contribution est la corrosion généralisée de l'alliage, sur laquelle l'oxygène a un effet.

Finalement, les lois considérant un seul phénomène global sont de la même forme et donnent le même facteur d'influence pour l'effet de l'oxygène, ce qui tend à confirmer les résultats. En revanche, l'énergie d'activation thermique est proche de 75 kJ.mol^{-1} pour [Thorley *et al.*, 1973 ; Weeks *et al.*, *1973* ; Suzuki *et al.*, 1988 ; Suzuki *et al.*, 1989 ; Asayama *et al.*, 2001] et de 112,3 kJ.mol^{-1} pour [Suzuki *et al.*, 1990].

Pour la loi de [Kolster, 1980] qui considère deux phénomènes, deux énergies d'activation sont mises en avant : 203 kJ.mol^{-1} pour le départ préférentiel du nickel et 59 kJ.mol^{-1} pour le phénomène dépendant de l'oxygène.

Enfin, il est remarquable que la loi de Thorley s'applique pour une large plage de concentrations d'oxygène, de 5 à 200 $\mu g.g^{-1}$.

Le tableau 2.1 compare les valeurs obtenues en utilisant les lois précédentes en considérant une température de 550 °C avec une concentration en oxygène de 2 $\mu g.g^{-1}$. La loi de Kolster est donnée initialement en masse dissoute par unité de surface. La perte de masse est convertie en épaisseur, en supposant que la perte de masse implique seulement une perte d'épaisseur homogène. La masse volumique de l'acier est de 8000 $kg.m^{-3}$.

Les lois de [Suzuki *et al.*, 1989] et [Suzuki *et al.*, 1990] sont assez proches. [Asayama *et al.*, 2001 ; Yoshida *et al.*, 2012] donnent une vitesse de dissolution deux fois inférieure à celles de Suzuki *et al.*. La loi de [Kolster, 1980] donne une épaisseur dissoute encore plus faible. Dans l'ensemble, ces quatre dernières lois donnent le même ordre de grandeur d'épaisseur dissoute. Seule la loi de [Thorley *et al.*, 1967] donne un résultat de trois ordres de grandeurs supérieurs aux autres. Ce résultat surprenant et très élevé semble indiquer un problème d'unité dans la loi initiale.

Tableau 2.1 – Valeurs obtenues avec les différentes lois de corrosion à 550 °C avec 2 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium.

Loi utilisée	[Thorley *et al.*, 1967]	[Suzuki *et al.*, 1989]	[Suzuki *et al.*, 1990]	[Asayama *et al.*, 2001] et [Yoshida *et al.*, 2012]	[Kolster, 1980]	
					En masse par unité de surface	En épaisseur
Valeurs obtenues	340 $\mu m.an^{-1}$	0,65 $\mu m.an^{-1}$	0,71 $\mu m.an^{-1}$	0,34 $\mu m.an^{-1}$	0,16 $mg.cm^{-2}.an^{-1}$	0,20 $\mu m.an^{-1}$

2.3.2. Oxydation dans le sodium liquide

Nous considérerons dans cette partie que l'oxydation correspond à la formation d'un oxyde solide.

Plusieurs auteurs s'intéressent plus spécifiquement à l'effet de l'oxygène dans le sodium sur la corrosion des aciers austénitiques. Du fait qu'ils contiennent de l'ordre de 18 mass.% de chrome, la formation de chromite de sodium ($NaCrO_2$) est régulièrement observée [Thorley *et al.*, 1968 ; Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980] lorsque la concentration en oxygène dans le sodium est suffisante (supérieure à 15 $\mu g.g^{-1}$ selon [Kolster, 1975 ; Cavell *et al.*, 1980 (1)]).

[Rademakers *et al.*, 1981] observent la formation d'un composé Na-Si-O en profondeur dans le matériau. Ils évoquent de l'oxydation interne aux joints de grains de l'acier. Mais ce dernier phénomène est peu rapporté dans la littérature, et ne sera pas plus détaillé dans cette partie.

2.3.2.1. Observation de l'oxydation du chrome dans le sodium liquide

Dans cette partie, nous allons décrire qualitativement les phénomènes liés à la formation de chromite de sodium à la surface d'un acier austénitique ou ferrito-martensitique immergé dans du sodium liquide contenant de l'oxygène dissous.

Nature et morphologie de la couche d'oxyde $NaCrO_2$

Plusieurs auteurs s'intéressent à la chromite de sodium formée sur la surface des échantillons. [Kolster, 1975] identifie, par diffraction des rayons X (DRX), la chromite de sodium sur des échantillons d'AISI 316 situés en zone froide d'un circuit. Les cristaux de chromite de sodium sont de type rhomboédrique basé sur des axes hexagonaux dont les paramètres de maille sont $a = 3{,}02$ Å et $c = 15{,}9$ Å. Il observe que les cristaux sont préférentiellement orientés selon un axe parallèle à la direction (0001) de la maille. En effet, les pics de diffraction des directions (0003) et (0006) sont relativement plus intenses que les autres directions. [Cavell *et al.*, 1980 (1)] réalisent la même observation pour des échantillons d'AISI 316 immergés dans du sodium statique à différentes températures et différentes concentrations d'oxygène, contenu dans un creuset en AISI 316.

[Kolster, 1975 ; Rademakers *et al.*, 1981] observent la chromite de sodium par microscopie électronique à balayage. Les cristaux de chromite de sodium présentent une forme tétraédrique.

Appauvrissement en chrome de l'alliage

Plusieurs auteurs notent l'appauvrissement en chrome des alliages sous l'oxyde, qu'ils soient ferrito-martensitiques [Crouch, 1980 ; Rademakers *et al.*, 1981] ou austénitiques [Crouch, 1980]. Le phénomène est semblable au régime initial de dissolution où une dissolution préférentielle du chrome est observée. Dans le cas de l'oxydation, une couche d'oxyde contenant du chrome est formée au-dessus du métal.

Corrosion intergranulaire

[Zebroski *et al.*, 1967] et [Crouch *et al.*, 1978] observent de la corrosion intergranulaire sur des aciers austénitiques (type AISI 316) et ferrito-martensitiques (9Cr1Mo) respectivement, en présence d'oxygène. [Crouch *et al.*, 1978] observent aussi un appauvrissement général en chrome sous la surface avec, cependant, des enrichissements locaux en sodium et en oxygène aux joints de grains.

2.3.2.2. Paramètres influents de l'oxydation du chrome

Dans cette partie, nous allons décrire les paramètres qui influencent la formation de chromite de sodium décrite précédemment.

Effet de la concentration en Cr dans l'alliage

La concentration minimale en chrome dans l'alliage (qu'il soit ferritique ou austénitique) nécessaire pour former de la chromite de sodium est de l'ordre de 4 mass.% [Cavell *et al.*, 1980 (1) ; Cavell *et al.*, 1980 (2) ; Nicholas *et al.*, 1980 ; Rademakers *et al.*, 1981 ; Kolster *et al.*, 1984]. Cependant, il semblerait que cette valeur dépende fortement de la nature et de la quantité des carbures présents [Gnanasekaran *et al.*, 1986]. En effet, la présence de carbures de chrome diminue le potentiel chimique du chrome dans l'alliage et augmente donc le seuil nécessaire à la formation de chromite de sodium.

Évolution en fonction du temps

[Crouch *et al.*, 1978] trouvent que la vitesse de croissance de l'oxyde $NaCrO_2$, sur un acier ferrito-martensitique dans du sodium liquide statique à 650 °C contenant 25 µg.g^{-1} d'oxygène, suit une loi de puissance en fonction du temps :

$$e = K \cdot t^{0,4} \tag{2.45}$$

avec e l'épaisseur d'oxyde, K une constante.

Dans le sodium en écoulement, pour des aciers ferrito-martensitiques (9Cr1Mo) et austénitiques (Fe18Cr8Ni), l'oxyde présente une phase de croissance initiale avant d'atteindre une épaisseur constante [Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980]. Cette épaisseur constante est expliquée par la dissolution ou l'écaillage simultané de l'oxyde. [Crouch, 1980] pense aussi que le matériau peut se dissoudre au travers de l'oxyde d'épaisseur constante.

[Cavell *et al.*, 1980 (1)] considèrent que la croissance de la chromite de sodium sur les aciers austénitiques est parabolique, d'après une cinétique de croissance mesurée par DRX sur des échantillons d'AISI 316 immergés dans du sodium liquide statique à 600 °C contenant 23 µg.g^{-1} d'oxygène. En effet, leurs mesures vérifient la relation suivante :

$$I_{DRX} = \sqrt{k_p \cdot t} \tag{2.46}$$

où I_{DRX} est l'intensité du pic de diffraction de la direction (0003) de la chromite de sodium (sans unité), k_p une constante parabolique (en h^{-1}) et t le temps d'immersion (en h). En supposant que l'intensité du pic diffraction est une fonction linéaire de l'épaisseur d'oxyde, [Cavell *et al.*, 1980 (1)] établissent que la croissance de l'oxyde est parabolique, avec une constante de croissance $k_p = 5.10^{-3}\ \mathrm{h}^{-1}$. [Cavell *et al.*, 1980 (1)] établissent une autre constante parabolique à 675 °C : $k_p \in [1,5\ ;2,5] \cdot 10^{-2}\ \mathrm{h}^{-1}$, la précision de cette valeur est très faible d'après les auteurs (4 points sont utilisés et donnent deux coefficients différents : 1,5.10^{-2} et 2,5.10^{-2} h^{-1}).

[Courouau *et al.*, 2012 ; Courouau *et al.*, 2013] proposent une cinétique de croissance de la chromite de sodium sur des alliages 316L(N) et 15-15Ti (15 mass.% Cr, 15 mass.% Ni + Ti), immergés dans le sodium à 550 °C contenant 40 µg.g^{-1} d'oxyde sur des durées maximales de 5000 h. L'épaisseur d'oxyde est mesurée en utilisant des profils élémentaires réalisés par spectroscopie à décharge luminescente (SDL

ou GDOES). Pour les deux alliages, l'épaisseur de chromite de sodium en fonction du temps suit une loi parabolique :

$$e_{NaCrO_2} = e_{NaCrO_2,0} + \sqrt{k_p \cdot t} \tag{2.47}$$

où e_{NaCrO_2} et $e_{NaCrO_2,0}$ sont respectivement l'épaisseur de chromite de sodium, en µm, à chaque instant et initialement, k_p est la constante parabolique en µm^2.h^{-1} et t est le temps en h^{-1}. Le paramètre $e_{NaCrO_2,0}$ est utilisé pour s'affranchir des cinétiques différentes durant la phase initiale de mise en régime permanent de l'oxydation.

Dans le cas de l'acier austénitique 316L(N), $e_{NaCrO_2,0}$ et k_p valent respectivement -0,873 µm et 1,3.10^{-3} µm^2.h^{-1}. Pour l'alliage 15-15Ti, e_0 et k_p valent respectivement 0,069 µm et 1,2.10^{-4} µm^2.h^{-1}. La valeur négative de $e_{NaCrO_2,0}$, pour l'alliage 316L(N), pourrait indiquer un temps d'incubation avant la croissance de l'oxyde, tandis que la valeur positive, pour l'alliage 15-15Ti, pourrait indiquer une cinétique de croissance initiale très élevée.

La loi de croissance de l'oxyde proposée par [Cavell *et al.*, 1980 (1)] ne permet pas de donner une épaisseur puisqu'elle donne une intensité de DRX. La loi de [Courouau *et al.*, 2012 ; Courouau *et al.*, 2013] pour l'acier 316L(N) indique que la croissance, à 550 °C, commence à partir de 586 h (épaisseur d'oxyde nulle). Après 1000 h, l'épaisseur est de 0,26 µm ; après 3000 h, l'épaisseur est supérieure à 1 µm et après 5000 h, l'épaisseur est de 1,7 µm à 550 °C.

Influence de la température

En supposant que la constante parabolique obéisse à une loi d'Arrhenius,

$$k_p = k_{p_0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_{k_p}}{RT}\right) \tag{2.48}$$

où k_{p_0} est un coefficient pré-exponentiel et Q_{k_p} est l'énergie d'activation de la constante parabolique k_p, [Cavell *et al.*, 1980 (1)] déduisent, à partir de leurs mesures, que l'énergie d'activation de l'oxydation est de l'ordre de 150 kJ.mol^{-1}. À notre connaissance, aucun autre auteur ne donne de loi quantitative de croissance de la chromite de sodium en fonction de la température.

Influence de la concentration en oxygène

Pour des aciers ferrito-martensitiques (9Cr1Mo et 12Cr1MoV), [Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980] voient un effet de la concentration d'oxygène dans le sodium. En effet, la cinétique de croissance est plus rapide lorsque le sodium contient plus d'oxygène. Ils expliquent cette accélération par une accélération de la germination des oxydes en surface. De plus, après un écaillage, la couche d'oxyde croît à la même vitesse que précédemment, ils interprètent que l'apport d'oxygène détermine la croissance de la couche d'oxyde.

L'influence de la concentration en oxygène sur la croissance de la chromite de sodium sur des aciers austénitiques n'a pas été étudiée.

2.4. Mécanismes et étapes cinétiquement déterminantes de la corrosion par le sodium liquide

Les principaux phénomènes de corrosion, mis en évidence dans les études expérimentales, sont la dissolution d'un ou des éléments du matériau (régime initial et régime continu) et l'oxydation du chrome (2.3). Les paramètres opératoires qui influencent cette corrosion sont la température, la concentration d'oxygène, la vitesse de circulation du sodium et la position dans la boucle de circulation du sodium

Dans la partie 2.2, nous avons pu voir les mécanismes de la corrosion d'un métal solide dans un métal liquide. Ces mécanismes en série sont une réaction chimique (dissolution, formation d'un complexe ou d'un composé tel qu'un oxyde), le transport dans le métal liquide et la diffusion en phase solide. La dissolution du matériau ou la formation d'un oxyde nécessitent plusieurs étapes en série et l'une des étapes peut être limitante et déterminer la cinétique. Le comportement en fonction des paramètres devrait pouvoir nous indiquer quel mécanisme détermine la cinétique du phénomène étudié.

[Suzuki *et al.*, 1990] proposent de comparer l'influence du temps et l'énergie d'activation mesurée des phénomènes aux grandeurs théoriques des mécanismes.

2.4.1. Réactions chimiques

Nous avons pu voir que les mécanismes de corrosion dans le sodium mettaient en jeu diverses réactions chimiques.

Tout d'abord, les réactions de dissolution mettent en jeu l'espèce dissoute, souvent le nickel, le fer ou le chrome :

$$\mathrm{M}_{\mathrm{alliage}} \leftrightarrow \mathrm{M}_{\mathrm{dissous}} \tag{2.49}$$

avec M un élément d'alliage (chrome, fer ou nickel).

L'oxygène a une influence sur la dissolution du chrome et du fer (2.3.1.4). Ainsi, la réaction nécessite de faire intervenir l'oxygène et le composé formé :

$$\mathrm{M}_{\mathrm{alliage}} + x \cdot \mathrm{Na} + \frac{y}{2} \cdot \mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{Na}_x\mathrm{MO}_y \tag{2.50}$$

ou

$$\mathrm{M}_{\mathrm{alliage}} + y \cdot \mathrm{Na}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{Na}_x\mathrm{MO}_y + (2y - x) \cdot \mathrm{Na} \tag{2.51}$$

puis

$$\mathrm{Na}_x\mathrm{MO}_y \leftrightarrow \mathrm{Na}_x\mathrm{MO}_{y\,\mathrm{dissous}} \tag{2.52}$$

Il est possible que plusieurs des réactions précédentes aient lieu simultanément.

Pour savoir quelles sont les réactions qui sont possibles lors de la corrosion d'un métal solide dans le sodium, il faut déterminer l'énergie de Gibbs associées aux réactions de dissolution et de formation d'oxydes. Ce sera l'objet du chapitre 3 de thermodynamique.

2.4.2. Transport dans le métal liquide

Lors de la corrosion, le transport dans le métal liquide intervient pour les espèces dissoutes depuis la surface de l'alliage. Ces espèces peuvent être du chrome, du fer, du nickel, du ferrate de sodium (Na_4FeO_3) et de la chromite de sodium ($NaCrO_2$). Ce mécanisme intervient aussi pour l'apport des réactifs, typiquement le transport de l'oxygène vers la surface de l'alliage.

Régime initial de dissolution

[Baqué, 1980] a mis en évidence expérimentalement un effet de la circulation du sodium sur la cinétique de dissolution lors du régime initial de dissolution (équation (2.37)). Cependant, à notre connaissance, ce mécanisme n'est pas étudié précisément dans la littérature pour la corrosion par le sodium liquide. Cette observation irait dans le sens d'une cinétique de dissolution limitée par le transport dans le métal liquide.

Cependant, le modèle de [Baqué, 1980] décrit une dissolution thermiquement activée (équation (2.37)), à partir de 544 °C, alors que les études théoriques de transport dans une phase liquide prévoient plutôt un comportement proportionnel à une puissance de la température lorsque le transport dans le métal liquide détermine la cinétique de dissolution (équation (2.19)).

Régime continu de dissolution

Le transport de matière, que ce soit les éléments dissous, les composés dissous ou les éléments nécessaires à une réaction (par exemple l'oxygène lors de la formation de $NaCrO_2$ ou de Na_4FeO_3) ne semble pas être l'étape cinétiquement déterminante. En effet, les lois empiriques de corrosion sont indépendantes de la vitesse de circulation du sodium (paragraphe 2.3.1.4) et suivent une loi d'Arrhenius, alors que le paragraphe 2.2.2 a mis en évidence que la densité de flux de transport dans un métal liquide est proportionnel à une puissance de T, ce qui n'est pas un mécanisme thermiquement activé.

Formation de la chromite de sodium

Lors de la formation de la chromite de sodium, [Crouch *et al.*, 1978] observent que plus la teneur en oxygène est élevée, plus la chromite de sodium se forme rapidement sur des échantillons d'aciers ferrito-martensitiques 9Cr1Mo, sans préciser quel mécanisme contrôle la croissance (transport de l'oxygène dans le sodium ou dans la chromite de sodium).

2.4.3. Diffusion à l'état solide

Régime continu de dissolution

Dans le cas de la dissolution, [Suzuki *et al.*, 1990] excluent que la diffusion en phase solide limite la cinétique de dissolution, parce qu'ils mesurent un flux de dissolution constant en fonction du temps. Au contraire, [Baqué, 1980] et [Zhang *et al.*, 2008] proposent des modèles dont la cinétique est basée sur la

diffusion du nickel [Baqué, 1980] et du fer [Zhang *et al.*, 2008] dans la couche de ferrite, d'épaisseur constante, formée à l'interface entre le sodium et l'austénite. Avec une épaisseur constante, le flux de nickel ou de fer est constant, ce qui expliquerait une vitesse de dissolution constante.

Enfin, [Kolster, 1980] propose un modèle compatible avec une limitation diffusionnelle à l'état solide (équation (2.44)), avec deux contributions (mises en évidence par deux énergies d'activation). L'une est le départ préférentiel de certains éléments, la seconde serait due à la diffusion du nickel dans l'alliage et la couche de ferrite formée en surface de l'austénite [Brissonneau, 2012].

Oxydation

La diffusion en phase solide du chrome dans l'alliage austénitique AISI 316 pourrait être le mécanisme cinétiquement déterminant de la formation de la chromite de sodium selon [Cavell *et al.*, 1980 (1)]. En effet, ils observent que la cinétique de croissance semble parabolique (équation (2.46)) avec une constante cinétique dont l'énergie d'activation est proche de celle de l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains. En effet, l'énergie d'activation mesurée par [Cavell *et al.*, 1980 (1)] est de 150 kJ.mol^{-1} (c'est un ordre de grandeur mesuré avec deux points dont un très imprécis, d'après l'auteur lui-même). Cette énergie d'activation correspond à l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la diffusion du chrome aux joints de grains mesurée par [Smith, 1975 (1)].

À l'opposé, [Crouch *et al.*, 1978] n'excluent pas que le transport de l'oxygène (dans le sodium ou la chromite de sodium) puisse être le mécanisme cinétiquement déterminant de la croissance de l'oxyde sur des échantillons de 9Cr1Mo.

2.4.4. Conclusions sur les mécanismes déterminant les cinétiques de corrosion

Régime continu de dissolution

[Suzuki *et al.*, 1990] n'arrivent pas à déterminer, à partir d'une énergie d'activation, quel est le mécanisme déterminant la cinétique de dissolution. Expérimentalement, ils obtiennent une énergie d'activation de 112,3 kJ.mol^{-1}, qui ne correspond à aucune des énergies d'activation des réactions connues. Cependant, tous les autres auteurs trouvent une énergie d'activation d'environ 75 kJ.mol^{-1}, ce qui correspond à l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du nickel. Cette explication est peu satisfaisante puisque la dissolution du nickel devrait être indépendante de l'oxygène. Or les lois de dissolution dépendent toutes de la teneur en oxygène.

Oxydation du chrome dans le sodium liquide

[Cavell *et al.*, 1980] proposent, à partir d'une cinétique et d'une énergie d'activation, que la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion du chrome aux joints de grains. Cependant, la faible précision de leur mesure d'énergie d'activation laisse un doute assez fort aux auteurs.

2.5. Conclusions

La première partie 2.1 a présenté les phénomènes possibles de corrosion dans les métaux liquides. Nous avons vu que les principaux phénomènes de corrosion de aciers par les métaux liquides sont d'une part la dissolution qui peut entraîner le transfert de masse, d'autre part des réactions chimiques avec les impuretés présentes dans le métal liquide telle que l'oxygène.

Les différents phénomènes de corrosion impliquent la mise en place de mécanismes de transport de la matière. Ces mécanismes sont décrits dans la partie 2.2, ils sont la diffusion en phase solide, la réaction chimique à l'interface et le transport dans le métal liquide. À partir de ces mécanismes théoriques, nous avons pu mettre en évidence l'influence du temps sur les cinétiques de dissolution ou d'oxydation (cinétique constante dans le temps, cinétique parabolique, ou en exponentielle amortie), de la température (loi puissance ou mécanisme thermiquement activé) et de la vitesse de circulation du sodium (loi puissance ou sans influence).

Dans le cas de la corrosion par le sodium dans la partie 2.3, la littérature met en avant plusieurs phénomènes de corrosion. Tout d'abord, avec ou sans oxygène, la dissolution des matériaux est observée. Deux régimes de dissolution sont observés. Le régime initial de dissolution, où le départ préférentiel du nickel, du chrome et du manganèse est observée, mène à la formation d'une couche de ferrite à la surface des échantillons austénitiques. Puis le régime continu de dissolution est observé. Durant ce régime l'acier est uniformément dissous, c'est-à-dire que chacun des éléments est dissous à la même vitesse. L'épaisseur de ferrite reste constante durant cette période. Plusieurs auteurs proposent des modèles empiriques de dissolution des aciers, en particulier pendant le régime continue de dissolution. Ces lois suivent l'expression d'Arrhenius en fonction de la température, elles sont indépendantes de la vitesse de circulation du sodium et elles dépendent de la concentration en oxygène dans le sodium.

Lorsque l'oxygène est présent, la formation d'oxyde est aussi possible.

Quelques auteurs décrivent les mécanismes en jeu, leurs travaux sont présentés dans la partie (2.4). Ils comparent des modèles empiriques de la dissolution des aciers austénitiques dans le sodium liquide et les comparent aux mécanismes théoriques possibles. À partir du comportement dans le temps et par rapport à la température, les auteurs tentent de trouver le mécanisme cinétiquement déterminant.

Tous les phénomènes décrits (régime initial et régime continu de dissolution, oxydation) semblent thermiquement activés. La dissolution pendant le régime continu pourrait être limitée par la dissolution du nickel, mais ce mécanisme n'explique pas l'influence de l'oxygène. L'oxydation du chrome dans les alliages de type AISI 316 semble être limitée par la diffusion du chrome dans l'alliage et plus particulièrement aux joints de grains de l'alliage. Cependant, les observations ne sont pas complètes et leurs quantifications sont peu satisfaisantes.

La plupart des auteurs ont étudiés la corrosion des aciers austénitiques par le sodium dans des boucles ou des pots construits en AISI 316. Les boucles de sodium permettent d'étudier la dissolution tandis que les pots, dans lesquels le sodium est relativement vite saturé en produit de corrosion soluble, permettent d'étudier l'oxydation. Un auteur [Kolster *et al.*, 1984] a étudié la corrosion dans une boucle construite entièrement en molybdène, il estime qu'un complexe Na-Cr-O peut être dissous dans le sodium et peut participer à la corrosion des aciers austénitiques. Notre dispositif, un pot en molybdène, est original par rapport aux dispositifs décrits dans la littérature. Ainsi nous nous proposons d'étudier un peu plus

précisément les mécanismes d'oxydation, et nous pourrons comparer nos résultats à ceux obtenus dans la littérature avec un pot en AISI 316 ou une boucle en molybdène. Nous étudierons trois températures la corrosion dans du sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450, 550 et 650 °C, et dans du sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C. Enfin, pour observer les effets de la dissolution, nous nous placerons dans le cas où les rapports surface corrodée sur volume de sodium sont faibles afin de ne pas saturer rapidement le sodium en éléments dissous.

Afin de prédire les phénomènes possibles de corrosion, les équilibres thermodynamiques de l'acier avec le sodium liquide seront décrits. Pour cela nous décrirons les forces motrices de dissolution en nous intéressant à la solubilité des éléments de l'acier dans le sodium. Puis nous décrirons les forces motrices de l'oxydation en décrivant les énergies de Gibbs des réactions des oxydes. Enfin, nous verrons comment l'oxygène peut influencer la solubilité d'un élément.

3. Équilibres physico-chimiques entre un acier 316L(N) et le sodium liquide

La corrosion a été définie précédemment comme l'ensemble des phénomènes aboutissant à la mise en équilibre physico-chimique entre deux phases. Pour les études de corrosion à haute température, les équilibres physico-chimiques sont décrits par les modèles thermochimiques, basés sur la thermodynamique. Ces modèles, décrits par Gibbs [Gibbs, Le Chatelier, 1899], sont fondés sur la notion de potentiel chimique d'un composé. Le potentiel chimique est une grandeur relative, toujours définie par rapport à un potentiel chimique de référence du composé qu'il faut préciser. Cet état est appelé état standard de référence (corps pur stable). L'écart à ce potentiel standard est décrit par l'activité du composé.

Ainsi, pour décrire une réaction chimique telle que :

$$\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \xrightarrow{\Delta G} \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D \tag{3.1}$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce i et ΔG l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) de la réaction, il faut considérer la même réaction chimique dans son état standard :

$$\nu_A \cdot A_{ref} + \nu_B \cdot B_{ref} \xrightarrow{\Delta G^0} \nu_C \cdot C_{ref} + \nu_D \cdot D_{ref} \tag{3.2}$$

avec i_{ref}, l'espèce i dans son état standard et ΔG^0 l'enthalpie libre de la réaction dans son état standard.

Le passage des réactifs de l'état réel à l'état standard se fait en considérant la réaction suivante :

$$\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \xrightarrow{\Delta G_1} \nu_A \cdot A_{ref} + \nu_B \cdot B_{ref} \tag{3.3}$$

De même, le passage des produits de l'état standard à l'état réel se fait en considérant la réaction suivante :

$$\nu_C \cdot C_{ref} + \nu_D \cdot D_{ref} \xrightarrow{\Delta G_2} \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D \tag{3.4}$$

Comme l'enthalpie libre est une fonction d'état, les enthalpies libres des réactions vérifient :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G^0 \tag{3.5}$$

De plus, par définition :

$$\Delta G_1 = \nu_A \cdot (\mu_A^0 - \mu_A) + \nu_B \cdot (\mu_B^0 - \mu_B) \tag{3.6}$$

et

$$\Delta G_2 = \nu_C \cdot (\mu_C - \mu_C^0) + \nu_D \cdot (\mu_D - \mu_D^0) \tag{3.7}$$

où μ_i et μ_i^0 sont respectivement les potentiels chimiques de i dans son état réel et standard.

Puis, en définissant l'activité d'un composé (sans unité) telle que :

$$RT \cdot \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0 \tag{3.8}$$

avec R la constante des gaz parfaits, $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en K.

Finalement, on obtient la loi d'action de masse :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_B^{\nu_B} \cdot a_A^{\nu_A}}\right) \tag{3.9}$$

Dans son état standard, l'enthalpie libre de réaction doit vérifier :

$$\Delta G^0 = \nu_C \cdot \Delta G_{f,C}^0 + \nu_D \cdot \Delta G_{f,D}^0 - \nu_A \cdot \Delta G_{f,A}^0 - \nu_B \cdot \Delta G_{f,B}^0 \tag{3.10}$$

avec $\Delta G_{f,i}^{0}$ l'enthalpie libre de formation, ou énergie de Gibbs, du composé i.

Si i est un corps pur dans son état standard, alors $\Delta G_{f,i}^{0} = 0$.

Enfin, à l'équilibre, $\Delta G = 0$. La formule suivante est ainsi obtenue :

$$K_r = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_B^{\nu_B} \cdot a_A^{\nu_A}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \tag{3.11}$$

K_r est appelé constante de réaction.

Dans le cas d'une réaction avec des éléments de l'alliage 316L(N), il est nécessaire d'évaluer les activités des éléments dans l'alliage, par rapport aux éléments purs.

Dans un premier temps, les activités des éléments composant l'alliage seront calculées. Ensuite, les carbures possiblement formés seront étudiés. Ces deux premières études seront réalisées à l'aide de la méthode CALPHAD, utilisée par le logiciel ThermoCalc.

Puis l'équilibre du matériau dans du sodium liquide sera décrit en deux étapes : tout d'abord, les équilibres binaires entre le sodium et les éléments de l'alliage et les équilibres ternaires entre l'oxygène, le sodium (contenant cet oxygène) et les éléments de l'alliage. Ces deux études seront réalisées en utilisant des modèles analytiques.

Afin de simplifier les calculs, la composition de l'alliage sera restreinte aux éléments et teneurs présentés dans le tableau 3.1. De plus, on considérera qu'initialement le matériau est uniquement austénitique.

Tableau 3.1 – Composition utilisée de l'alliage 316L(N) pour calculer les équilibres thermochimiques.

Élément	Composition ($w_{M,\%}$) (% massique)	Composition ($x_{M,\%}$) (% atomique)
Fe	Bal. = 65,5	Bal. = 65,3
Cr	17,9	19,1
Ni	12,1	11,4
Mo	2,35	1,36
Mn	1,72	1,74
C	0,012	0,056
Si	0,45	0,89

3.1. Activité des éléments d'alliages et phases possibles

Activités des éléments d'addition dans l'austénite

Afin de calculer l'activité des éléments d'alliage, la méthode CALPHAD est utilisée avec le logiciel « ThermoCalc » (version 2015b) et la base de données « TCFE8 : Steels/Fe-Alloys v8.0 ». Pour le premier calcul, une phase austénitique seule est prise en compte et le résultat obtenu est l'activité de chaque élément dans la phase austénitique (cubique à faces centrées). La composition de l'acier utilisée est donnée dans le tableau 3.1. Le calcul est réalisé en fonction de la température.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.1 pour Fe, Cr, Mo, Ni et Mn. L'activité des éléments est définie par rapport à leur état standard, à savoir une phase cubique centrée pour le fer, le chrome et le molybdène ; cubique à faces centrées pour le nickel ; et plusieurs phases sur le domaine de température étudié pour le manganèse. Pour comparaison, l'activité calculée avec la loi de Raoult est présentée en pointillés. La loi de Raoult définit l'activité d'un élément dans une solution idéale et conduit à une activité indépendante de la température (équation (3.12)).

$$a_M = x_M \tag{3.12}$$

avec x_M la fraction molaire de M dans l'alliage.

Il apparaît que les activités du chrome, du molybdène et du fer (dans une moindre mesure) sont supérieures à ce que prévoit la loi de Raoult. Cela s'explique par le fait que l'alliage 316L(N) est un alliage austénitique, c'est-à-dire de structure cubique à faces centrées, alors que les états standards de ces éléments sont des phases cubiques centrées. De plus, l'activité de ces trois éléments (chrome, fer, molybdène) décroît avec la température, ce qui peut s'expliquer par la modification du paramètre de maille avec la température et par l'augmentation de leur solubilité dans l'austénite avec la température. Le chrome et le molybdène ont une structure à faces cubique centrées dans leur état de référence aux températures d'intérêts.

L'activité du nickel croît avec la température, mais reste très inférieure à la valeur donnée par la loi de Raoult.

De même, l'activité du manganèse est croissante avec la température et inférieure à la valeur donnée par la loi de Raoult. Cependant, le manganèse présente un comportement plus compliqué que les autres éléments considérés. En effet, il présente trois états standard différents : en dessous de 600 °C (873 K), sa phase la plus stable est une phase de lave C14, entre 600 °C et 620 °C (893 K), sa phase la plus stable est hexagonale compacte, et à partir de 620 °C, sa phase la plus stable est cubique à faces centrées.

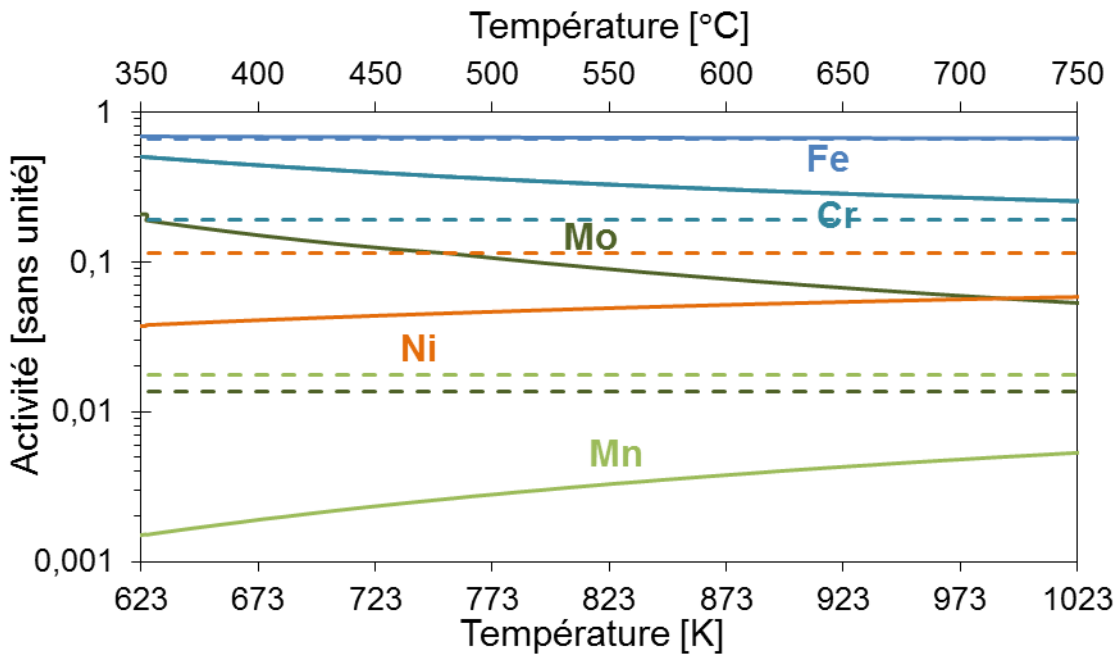

Figure 3.1 – Activité des éléments de l'alliage 316L(N) en fonction de la température. Résultats de la simulation par ThermoCalc en traits continus. Loi de Raoult en traits pointillés.

Formation de carbures

Le même calcul est réalisé en prenant en compte la formation possible de carbures ($M_{23}C_6$, M_3C_2, M_5C_2, M_6C, M_7C_3, où M peut être différents éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Ni et Mo). Aucun effet significatif n'est visible sur l'activité des éléments, bien que la possibilité de former des carbures soit possible thermodynamiquement.

Les carbures stables dans l'austénite choisie (composition dans le tableau 3.1), donnés par le calcul thermodynamique, sont de type M_6C jusqu'à 615 °C (888 K) et de type $M_{23}C_6$, à partir de 650 °C (923 K), à des fractions molaires maximales de 0,004 et de 0,002, respectivement pour M_6C et $M_{23}C_6$ (figure 3.2).

La composition des carbures est donnée en annexe 9.2.1en fonction de la température. Les carbures M_6C contiennent principalement du molybdène et du fer, tandis que les carbures $M_{23}C_6$ contiennent principalement du chrome et du molybdène. L'annexe 9.2.1 montre aussi qu'un enrichissement en chrome ou en carbone favorisent la formation de carbures $M_{23}C_6$ par rapport aux carbures M_6C.

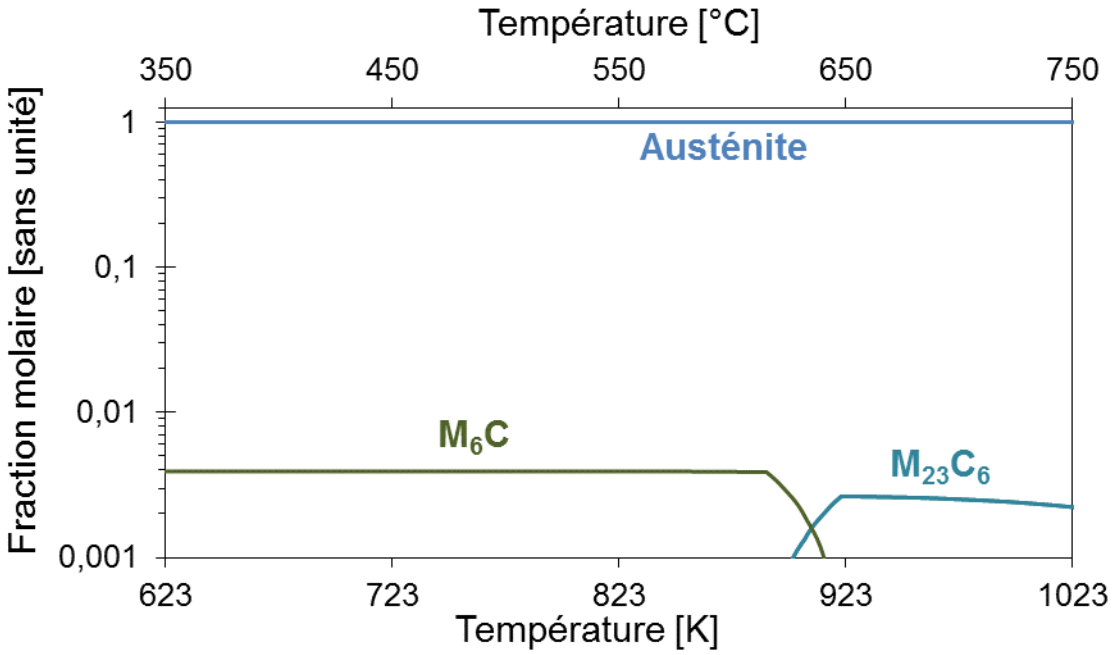

Figure 3.2 – Carbures possiblement formés dans le matériau initial en fonction de la température.

3.2. Équilibres des éléments d'alliage avec le sodium liquide

Afin de mieux comprendre l'évolution d'un matériau dans son environnement, il est nécessaire de connaître les composés qui se forment à l'équilibre entre ce matériau et son environnement. Ainsi, dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux équilibres entre le sodium liquide et les éléments d'alliage pris dans leur état standard (présents dans l'acier austénitique ou en impuretés dans le sodium liquide), puis nous nous intéresserons aux équilibres entre le sodium liquide et l'alliage 316L(N).

3.2.1. Solubilité des éléments métalliques purs dans le sodium liquide

La solubilité d'un élément se définit comme la concentration d'équilibre entre cet élément dissous dans le sodium liquide et une phase différente (solide, gazeuse). Cette phase, appelée « phase d'équilibre », peut être un intermétallique avec le sodium ou un solide pur (élément dans son état de référence). Dans le cas des interactions entre le sodium et les éléments métalliques de l'acier (Cr, Mn, Fe, Ni, Mo), la littérature n'explicite pas la phase d'équilibre de l'élément métallique. En l'absence de phase intermétallique connue entre le sodium et ces éléments métalliques, nous considérons que les phases en équilibre sont le sodium liquide et l'élément métallique pur dans son état standard. Pour le carbone, il est parfois décrit que la phase d'équilibre est Na_2C_2 [Mathews *et al.*, 1987], alors qu'elle est moins stable que l'état standard du carbone, le graphite.

La solubilité est exprimée en microgrammes de l'élément par gramme de sodium ($\mu g.g^{-1}$, partie par million massique, ppm mass.).

Pour l'oxygène, il existe plusieurs lois de solubilité. Elles donnent le même ordre de grandeur de solubilité et ne seront donc pas évoquées. Les lois choisies pour ce travail sont les lois qui permettent d'obtenir un système cohérent : par exemple, si une loi de solubilité est utilisée pour obtenir d'autres grandeurs (énergie de Gibbs, calcul de concentration à partir de la température de saturation ou d'autres solubilités), alors c'est cette loi qui sera donnée.

Les lois de solubilité utilisées pour le carbone, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel et le molybdène sont données par [Borgstedt *et al.*, 1987], [Singer *et al.*, 1969], [Stanaway *et al.*, 1982], [Stanaway *et al.*, 1980], [Awasthi *et al.*, 1983] et [Borgstedt *et al.*, 1987] respectivement. Elles sont regroupées dans le tableau 3.2 et tracées sur la figure 3.3.

Tableau 3.2 – Lois de solubilité dans le sodium liquide.

Éléments i	Références	$w_{M,ppm}^{Na,sat}$, en µg.g^{-1}, T en K	Domaines de température
C	[Borgstedt *et al.*, 1987]	$\log w_{C,ppm}^{Na,sat} = 7{,}646 - \frac{5970}{T}$	Non précisé
Cr	[Singer *et al.*, 1969]	$\log w_{Cr,ppm}^{Na,sat} = 9{,}35 - \frac{9010}{T}$	636-980 °C
Mn	[Stanaway *et al.*, 1982]	$\log w_{Mn,ppm}^{Na,sat} = 2{,}325 - \frac{2017}{T}$	350-750 °C
Fe	[Stanaway *et al.*, 1980]	$\log w_{Fe,ppm}^{Na,sat} = 4{,}720 - \frac{4116}{T}$	385-724 °C
Ni	[Awasthi *et al.*, 1983]	$\log w_{Ni,ppm}^{Na,sat} = 2{,}07 - \frac{1570}{T}$	300-890 °C
Mo	[Borgstedt *et al.*, 1987]	$\log w_{MO,ppm}^{Na,sat} = 2{,}738 - \frac{2200}{T}$	247-447 °C

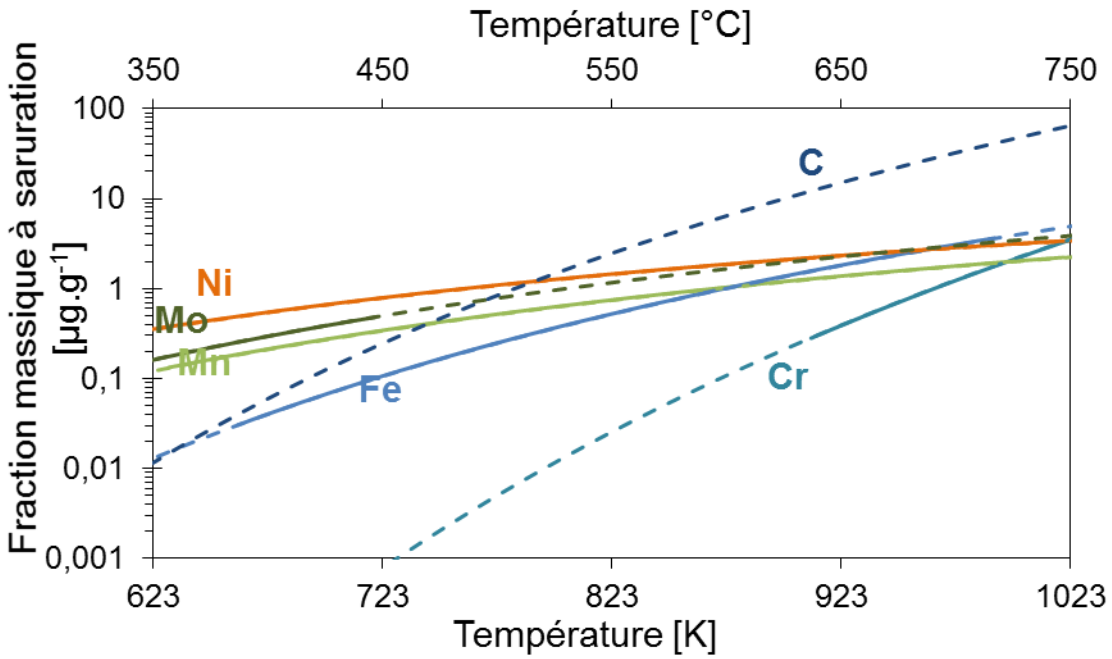

Figure 3.3 – Solubilité massique des éléments d'alliage en fonction de la température. Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins (domaine de température où la mesure est disponible).

3.2.2. Solubilité des éléments métalliques, en solution dans l'alliage 316L(N), dans le sodium liquide

Pour une meilleure compréhension des équilibres thermochimiques, il est nécessaire de considérer que les éléments sont présents dans un alliage. Pour cela, on a supposé que les éléments de l'alliage n'interagissent pas entre eux et qu'il ne se forme pas de composés ternaires contenant deux éléments d'alliage et le sodium. Ainsi, le problème est simplifié : à l'équilibre, le potentiel chimique de l'élément dans l'acier austénitique (calculé dans le paragraphe 3.1) est égal au potentiel chimique de cet élément dans le sodium liquide.

La réaction de dissolution s'écrit :

$$\mathrm{M}_{316\mathrm{L(N)}} \leftrightarrow \mathrm{M}_{\mathrm{Na}} \tag{3.13}$$

avec M un élément de l'alliage. M_ϕ signifie que l'élément M est présent sous forme dissoute dans la phase ϕ. À l'équilibre, $a_M^{Na} = a_M^{316L(N)} = a_M$.

Par définition, si M est dans l'état standard (corps pur stable), la réaction de solubilité s'écrit :

$$\mathrm{M}_{\mathrm{ref}} \leftrightarrow \mathrm{M}_{\mathrm{Na}} \tag{3.14}$$

et à l'équilibre, $x_M^{Na} = s_M^{Na}$ (solubilité exprimée en fraction molaire) et $a_M = 1$.

Dans le cas de l'alliage en contact avec le sodium liquide, on peut écrire :

$$a_M = \gamma_M \cdot x_M^{Na} \tag{3.15}$$

avec γ_M le coefficient d'activité de M, constant en fonction de x_M^{Na} et x_M^{Na} la fraction molaire de M dans le sodium liquide.

Si on suppose que le soluté M obéit à la loi de Henry, le coefficient d'activité est constant en fonction de la composition et égal à la constante de Henry. Or, dans le sodium liquide en équilibre avec M dans son état standard, il vient $\gamma_M = \frac{1}{s_M^{Na}}$. On en déduit donc que $a_M = \frac{x_M^{Na}}{s_M^{Na}}$ pour l'équilibre alliage / sodium liquide.

De plus, $x_M^{Na} = \frac{n(M)}{n(M)+n(Na)}$, avec $n(i)$ le nombre de moles de i dans le sodium liquide. Or $n(i) = \frac{m(i)}{M(i)}$, avec $m(i)$ la masse de i et $M(i)$ la masse molaire de i, et en supposant que $n(M) \ll n(Na)$ jusqu'à la saturation, il vient que :

$$a_M = \frac{x_M^{Na}}{s_M^{Na}} = \frac{w_M^{Na}}{w_M^{Na,sat}} \tag{3.16}$$

Il apparaît ainsi que :

$$w_M^{Na} = a_M \cdot w_M^{Na,sat} \tag{3.17}$$

Ainsi, à l'équilibre, la concentration d'équilibre d'un élément est différente de la solubilité de l'élément. En utilisant les données sur l'activité des éléments dans l'alliage 316L(N) (figure 3.1) et les données sur la solubilité des éléments dans le sodium (figure 3.3), il est possible d'obtenir la figure 3.4 qui donne la composition du sodium en équilibre avec l'acier 316L(N).

La figure 3.4 met en évidence que l'élément le plus favorablement dissous est le fer à partir de 450 °C environ. Le nickel, le plus soluble quand il est pur, semble être moins dissous lorsqu'il est présent sous

forme d'alliage 316L(N). Quant au chrome, sa solubilité, et par conséquent sa concentration à l'équilibre, est mal connue en-dessous de 636 °C. Sa solubilité est fortement dépendante de la température. De par sa faible activité, la concentration d'équilibre du manganèse est faible dans le sodium. Le molybdène peut être relativement bien dissous.

Awasthi *et al.* [Awasthi *et al.*, 1983] rapportent que la solubilité du chrome dépend aussi de la teneur en oxygène. Stanaway *et al.* [Stanaway *et al.*, 1980] observent le même phénomène pour le fer et le manganèse. L'influence de l'oxygène sur la concentration à l'équilibre du fer dissous dans le sodium sera quantifiée dans le paragraphe 3.3.3.

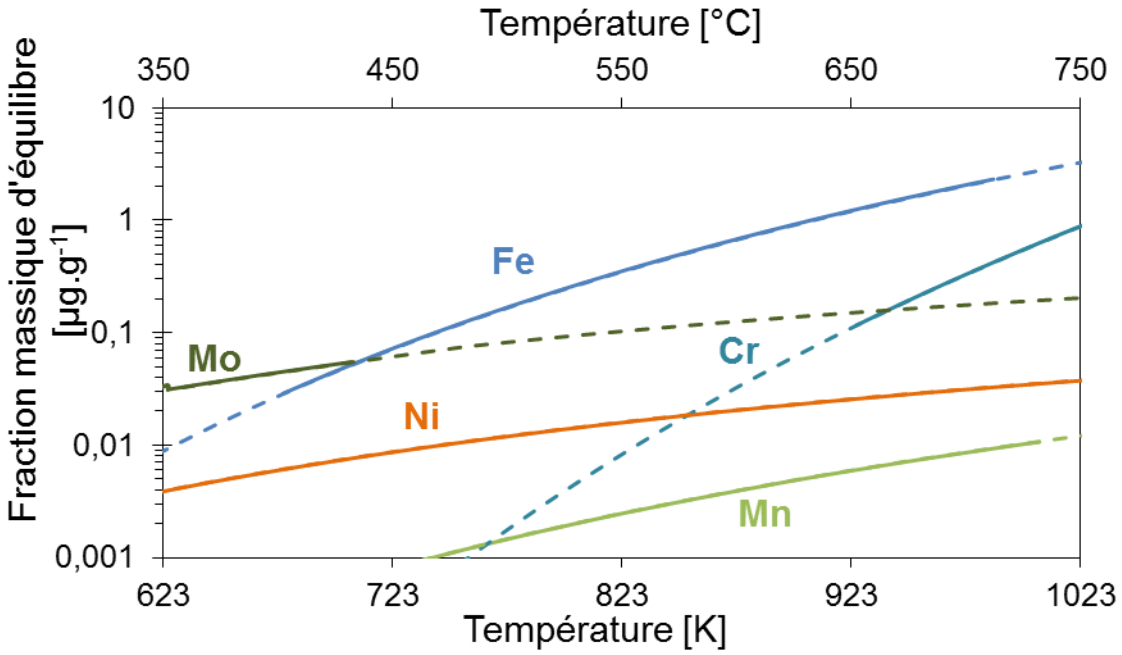

Figure 3.4 – Fraction massique dans le sodium en équilibre avec l'acier 316L(N) en fonction de la température. Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins.

3.3. Équilibres des éléments d'alliage avec le sodium liquide en présence d'oxygène

Certains auteurs ont mesuré un effet de l'oxygène sur la solubilité des éléments purs dans le sodium [Awasthi *et al.*, 1980 ; Awasthi *et al.*, 1983].

Afin de prendre en compte l'effet de l'oxygène sur la solubilité des éléments purs, nous proposons de considérer les phases d'équilibre qui contiennent de l'oxygène, c'est-à-dire au lieu de considérer un élément pur comme dans les paragraphes précédents, nous introduisons un composé ternaire Na-M-O, avec M un élément métallique de l'alliage. À partir des données thermochimiques, nous allons donc déterminer les composés Na-M-O qui pourraient être formés, puis, à partir des données bibliographiques complètes, nous calculerons la solubilité du fer. Par manque de données, la détermination de la solubilité n'a pu être menée que pour le fer.

Pour déterminer les composés solides qui peuvent être formés, deux diagrammes d'Ellingham sont construits : un premier qui représente le potentiel chimique de l'oxygène en fonction de la température des oxydes simples et mixtes pour les éléments dans leur état standard (paragraphe 3.3.1) ; un second diagramme qui donne la concentration d'oxygène d'équilibre dans le sodium liquide en fonction de la température des mêmes composés pour les éléments dans leur état réel, c'est-à-dire dans l'alliage 316L(N) (paragraphe 3.3.2).

Pour déterminer les solubilités d'oxydes mixtes, un modèle analytique est développé en annexe.

Dans le cas général, l'équation de formation d'un composé ternaire, ou oxyde mixte, peut s'écrire :

$$\frac{y}{2} \cdot O_2 + x \cdot Na + M \leftrightarrow Na_x MO_y \tag{3.18}$$

avec M l'élément considéré, x et y des entiers positifs. Dans le cas d'un oxyde simple (composé binaire), x est nul.

À l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Gibbs qui accompagne la transformation (3.18) est égale à zéro :

$$\begin{aligned} 0 = \Delta G^0_{f,Na_xMO_y} &+ \frac{y}{2}\left(\mu^0_{O_2} - \mu_{O_2}\right) + x\left(\mu^0_{Na} - \mu_{Na}\right) + \left(\mu^0_M - \mu_M\right) \\ &+ \left(\mu_{Na_xMO_y} - \mu^0_{Na_xMO_y}\right) \end{aligned} \tag{3.19}$$

avec μ_i le potentiel chimique du composé i dans le sodium liquide pour O_2 et Na, et dans l'acier pour M ; μ^0_i le potentiel chimique de i pris dans son état standard ; $\Delta G^0_{f,i}$ l'enthalpie libre de formation, ou énergie de Gibbs de formation, du composé i.

Or,

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \cdot \ln a_i \tag{3.20}$$

Le sodium étant presque pur, on considère que $a_{Na} = 1$. Pour les éléments dans leur état standard (O_2 pur gazeux à la pression standard $P°$= 1 atm = 1,013 bar, Na pur liquide, M pur solide stable), par convention $\mu^0_i = 0 = \mu^0_M = \mu^0_{Na} = \mu^0_{O_2}$.

Finalement,

$$\mu_{O_2} = \frac{2}{y} \cdot \left(\Delta G^0_{f,Na_xMO_y} + RT \cdot \ln \frac{a_{Na_xMO_y}}{a_M} \right) \tag{3.21}$$

3.3.1. Diagramme d'Ellingham pour les éléments purs

Dans ce paragraphe, on considère la formation de l'oxyde mixte de sodium à partir des éléments purs pris dans leur état standard. Il vient $a_M = 1$. Si les oxydes solides formés sont purs également, il vient $a_{Na_xMO_y} = 1$.

Ainsi :

$$\mu_{O_2} = \frac{2}{y} \cdot \Delta G^0_{f,Na_xMO_y} \tag{3.22}$$

De plus, dans le diagramme d'Ellingham, il est possible de faire apparaître les isobares d'oxygène ainsi que les iso-concentrations de l'oxygène dans le sodium, en écrivant les égalités suivantes :

$$\mu_{O_2} = RT \cdot \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \tag{3.23}$$

et

$$\mu_{O_2} = 2 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} + 2 \cdot RT \cdot \ln \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \tag{3.24}$$

Ces égalités sont démontrées dans le cadre ci-dessous.

Remarque sur la forme de l'oxygène dans le sodium

Les auteurs se posent régulièrement la question de la forme prédominante de l'oxygène dans les métaux liquides. Ils proposent que l'oxygène soit sous forme de gaz dissous ($O_{2,dissous}$), d'atomes dissous ($O_{dissous}$), d'oxyde de sodium dissous ($Na_2O_{dissous}$) ou solvaté ($(Na\text{-}O)_{dissous}$), d'ions ($O^{2-}_{dissous}$).

Lorsqu'on s'intéresse aux équilibres thermodynamiques, toutes ces formes doivent amener à des potentiels chimiques de l'oxygène dans le sodium liquide égaux. Afin de donner des équivalences aux diagrammes utilisés pour les gaz, nous ferons apparaître les isobares d'oxygène et les iso-concentrations d'oxygène.

Calcul des équivalences entre le potentiel chimique de l'oxygène, les isobares et les iso-concentrations d'oxygène dans le sodium.

Le calcul des *isobares d'oxygène* en équilibre avec le sodium se réalise en écrivant l'équation (3.8) pour le dioxygène :

$$RT \cdot \ln a_{O_2} = \mu_{O_2} - \mu^0_{O_2} \tag{3.25}$$

On considère que $\mu^0_{O_2} = 0$, et que $a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$

Avec $P^\circ = 1$ atm. ≈ 1 bar.

Le calcul des *iso-concentrations d'oxygène* dissous dans le sodium dans le diagramme d'Ellingham se fait en considérant l'équilibre suivant :

$$4 \cdot \mathrm{Na} + \mathrm{O_2} \leftrightarrow 2 \cdot \mathrm{Na_2O} \tag{3.26}$$

Pour cet équilibre, il vient

$$0 = 2\,\Delta G^0_{f,Na_2O} + \left(\mu^0_{O_2} - \mu_{O_2}\right) + 4\,\left(\mu^0_{Na} - \mu_{Na}\right) + 2\left(\mu_{Na_2O} - \mu^0_{Na_2O}\right) \tag{3.27}$$

En utilisant l'équation (3.8) appliquée à l'oxyde de sodium Na_2O :

$$RT \cdot \ln a_{Na_2O} = \mu_{Na_2O} - \mu^0_{Na_2O} \tag{3.28}$$

avec

$$\mu_{Na} = \mu^0_{Na} \tag{3.29}$$

et $\mu^0_{Na_2O} = 0$, il vient :

$$\mu_{O_2} = 2 \cdot \left(\Delta G^0_{f,Na_2O} + RT \cdot \ln a_{Na_2O}\right) \tag{3.30}$$

Pour l'oxyde de sodium, Na_2O et en utilisant la loi de Henry (coefficient d'activité de Na_2O dans le sodium liquide supposé constant), il vient (équation (3.16))

$$a_{Na_2O} = \frac{x^{Na}_{Na_2O}}{s^{Na}_{Na_2O}} \tag{3.31}$$

avec $x^{Na}_{Na_2O}$ et $s^{Na}_{Na_2O}$ les fractions molaires de Na_2O dans le sodium et à saturation dans le sodium liquide. Or, si l'oxygène dans le sodium liquide est présent uniquement sous forme de Na_2O, $x^{Na}_{Na_2O} = x^{Na}_O$ et $s^{Na}_{Na_2O} = s^{Na}_O$, puis par un calcul équivalent à l'équation (3.16) :

$$a_{Na_2O} = \frac{w^{Na}_O}{w^{Na,sat}_O} \tag{3.32}$$

avec w^{Na}_O la teneur en oxygène dans le sodium liquide, exprimée en µg d'oxygène par g de sodium et $w^{Na,sat}_O$ la solubilité de l'oxygène dans le sodium, en $\mu g.g^{-1}$.

La solubilité de l'oxygène dans le sodium est donnée, pour une température comprise entre 130 et 550 °C, par [Noden, 1973] :

$$\log w^{Na,sat}_O = 6{,}2571 - \frac{2444{,}5}{T} \tag{3.33}$$

$w^{Na,sat}_O$ est exprimé en $\mu g.g^{-1}$ et T est exprimé en K.

Il faut noter que, dans la littérature, les auteurs parlent d'activité de l'oxygène, a_O. Cependant, ils considèrent que, lorsque l'oxygène arrive à saturation, le solide formé est l'oxyde de sodium Na_2O. C'est pourquoi, il nous semble plus rigoureux de parler d'activité de l'oxyde de sodium, a_{Na_2O}, dans le sodium liquide. Cela ne change pas la forme de l'expression de l'activité, comme cela est démontré ci-dessus.

Pour utiliser l'équation (3.22), il faut définir les composés qui peuvent se former. Les oxydes simples considérés sont Cr_2O_3 et MnO. Les oxydes mixtes, ou composés ternaires, considérés sont $NaCrO_2$, $NaMnO_2$, Na_2FeO_2, Na_4FeO_3, $NaFeO_2$, Na_2NiO_2 et Na_4MoO_5. En annexe, sont donnés les valeurs et diagrammes pour le zirconium et le nickel (ZrO_2, Na_2ZrO_3 et Na_2NiO_2). Pour les oxydes mixtes

contenant du fer, l'état d'oxydation du fer est +II ou +III. De même, l'état d'oxydation du manganèse dans l'oxyde $NaMnO_2$ est +III alors qu'il est de +II dans l'oxyde MnO.

Pour tracer le diagramme d'Ellingham, il faut les données d'enthalpie libre de formation des oxydes. Il existe plusieurs jeux de données pour les enthalpies libres de formation de $NaCrO_2$ ([Gnanasekaran *et al.*, 1986], [Bhat *et al.*, 1988 (1)], [Rajendra Pillai *et al.*, 1995], [Venugopal *et al.*, 1987], [Shaiu *et al.*, 1977]) et Na_4FeO_3 ([Shaiu *et al.*, 1977], [Bhat *et al.*, 1988 (2)]). Or, il s'agit des composés les plus importants afin de déterminer correctement l'équilibre thermodynamique.

[Shaiu *et al.*, 1977] donnent aussi les valeurs pour les composés $NaFeO_2$ et Na_2FeO_2. Nous retiendrons les valeurs qu'ils proposent pour $NaCrO_2$ et Na_4FeO_3, parce qu'elles sont données pour une large plage de températures et que beaucoup de composés sont décrits dans cet article, ce qui permet d'obtenir un système cohérent.

Pour les autres éléments (manganèse, nickel et molybdène), nous connaissons seulement l'article [Bhat *et al.*, 1988 (1)], même si aucune plage de températures n'est précisée et si certaines valeurs sont renvoyées à des articles à paraître « to be published » introuvables par la suite.

Les données utilisées sont résumées dans le tableau 3.3

Tableau 3.3 – Enthalpies libres de formation des oxydes étudiés.

Composé Na_xMO_y	Références	$\Delta G^0_{f,Na_xMO_y}$ en kJ/mol, T en K	Domaine de températures
Na_2O	[Fredrickson *et al.*, 1973]	$-421{,}5 + 0{,}1414 \cdot T$	227-1027 °C
$NaCrO_2$	[Shaiu *et al.*, 1977]	$-874{,}6 + 0{,}20921 \cdot T$	427-827 °C
Cr_2O_3	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-1109{,}9 + 0{,}2472 \cdot T$	Non précisé
$NaMnO_2$	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-780{,}8 + 0{,}1663 \cdot T$	Non précisé
MnO	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-778{,}08 + 0{,}1532 \cdot T$	Non précisé
Na_2FeO_2	[Shaiu *et al.*, 1977]	$-777 + 0.20795 \cdot T$	427-827 °C
Na_4FeO_3	[Shaiu *et al.*, 1977]	$-1214{,}17 + 0{,}34269 \cdot T$	427-827 °C
$NaFeO_2$	[Shaiu *et al.*, 1977]	$-701{,}7 + 0{,}18945 \cdot T$	427-827 °C
Na_2NiO_2	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-640{,}4 + 0{,}2217 \cdot T$	Non précisé
Na_4MoO_5	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-1907{,}2 + 0{,}4361 \cdot T$	Non précisé

La figure 3.5 donne le diagramme d'Ellingham $\mu_{O_2} = f(T)$ pour les composés présents dans le tableau 3.3. Pour qu'un composé puisse se former, il faut que le potentiel chimique de l'oxygène dans le sodium liquide soit supérieur au potentiel chimique d'équilibre (équation (3.22), série de droites). De plus, le sodium est métallique pour un potentiel chimique de l'oxygène inférieur au potentiel chimique

de l'oxygène correspondant à l'équilibre avec Na_2O. Pour les potentiels chimiques de l'oxygène supérieur à cet équilibre, le sodium est sous forme prédominante d'oxyde Na_2O. Cette zone est grisée sur la figure 3.5.

Ainsi, seuls les oxydes suivants peuvent se former :

La chromite de sodium $NaCrO_2$, l'oxyde de manganèse MnO, l'oxyde mixte de manganèse et de sodium $NaMnO_2$, l'oxyde mixte de fer et de sodium Na_4FeO_3, parfois appelé ferrate de sodium ou ferrite de sodium, sur tout le domaine de température présenté ici.

L'oxyde mixte de molybdène et de sodium Na_4MoO_5, peut être formé à partir de 480 °C environ.

La chromine Cr_2O_3 peut être formée à partir de 600 °C environ.

Un autre oxyde mixte de fer et de sodium, Na_2FeO_2, peut être formé à partir de 610 °C environ.

L'oxyde mixte de fer et de sodium $NaFeO_2$ ne peut pas se former lorsque le sodium est métallique. Les oxydes de nickel n'apparaissent pas sur ce graphe. En effet, il faut des potentiels chimiques d'oxygène très élevés pour les former. Il est visible sur le graphe de la figure 9.5 en annexe 9.2.2.

Les iso-concentrations indiquent à quelle concentration en oxygène peuvent se former les oxydes décrits. Ainsi, il apparaît que, sur le domaine de température étudié, les oxydes MnO et $NaMnO_2$ ne peuvent se former qu'à partir d'une teneur massique en oxygène de l'ordre de 100 $\mu g.g^{-1}$. Na_4MoO_5 semble pouvoir se former dans le sodium liquide contenant 1000 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à partir de 475 °C environ. Na_4FeO_3 ne peut se former que pour des concentrations en oxygène variant autour de 1000 $\mu g.g^{-1}$. Enfin, $NaCrO_2$ peut se former à plus basse teneur en oxygène. Ainsi, à 400 °C, 0,2 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène suffisent, alors qu'à 700 °C, il faut 10 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

Enfin, les isobares d'oxygènes indiquent un ordre de grandeur de la pression partielle d'oxygène d'équilibre avec les oxydes. Le domaine étudié varie entre une pression partielle de 10^{-56} et 10^{-30} bar. Par exemple, à 700 °C, $NaCrO_2$ peut se former à 10 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène environ, ce qui correspond à une pression partielle d'oxygène de 10^{-36} bar.

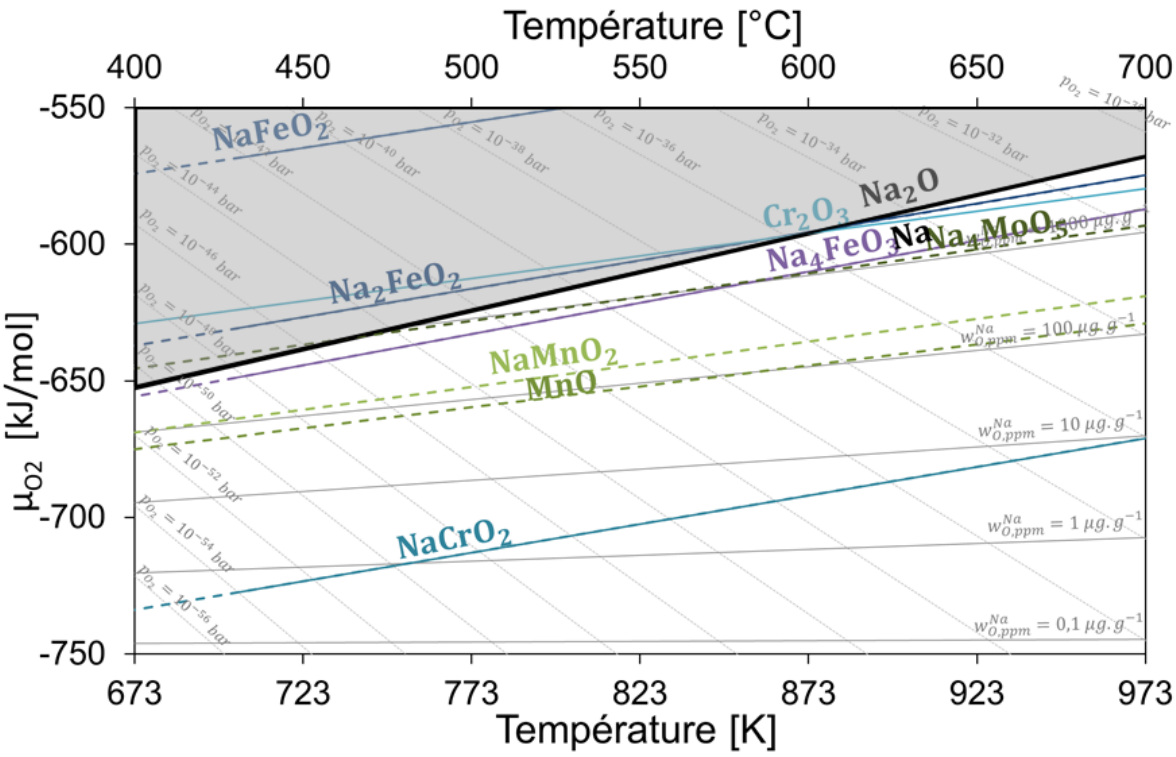

Figure 3.5 – Diagramme d'Ellingham des éléments composant l'alliage 316L(N). Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins ou domaines de températures incertains, zone grisée : sodium sous forme d'oxyde Na_2O.

3.3.2. Diagramme d'Ellingham pour les éléments pris dans l'alliage 316L(N)

Dans cette partie, on considère que les éléments sont en solution dans l'alliage 316L(N). Pour ce calcul, on ne considère que les oxydes mixtes contenant du sodium ($NaCrO_2$, $NaMnO_2$, Na_2FeO_2, Na_4FeO_3). Les oxydes simples contenant seulement des éléments de l'alliage (Cr_2O_3, MnO) ne sont pas considérés. La description des activités des éléments dans l'alliage est nécessaire dans cette approche.

L'objet de cette partie est de tracer un diagramme d'Ellingham, faisant apparaître la concentration en oxygène à l'équilibre avec l'oxyde mixte contenant un élément en solution dans l'alliage. Le diagramme que l'on veut construire est $w_O^{Na,sat} = f(T)$.

Ainsi, d'une part (équations (3.30) et (3.32)) :

$$\mu_{O_2} = 2 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} + 2 \cdot RT \cdot \ln \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \tag{3.34}$$

et d'autre part (équation (3.21)) :

$$\mu_{O_2} = \frac{2}{y} \cdot \left(\Delta G^0_{f,Na_xMO_y} + RT \cdot \ln \frac{a_{Na_xMO_y}}{a_M} \right) \tag{3.21}$$

Il vient :

$$w_O^{Na,eq} = w_O^{Na,sat} \cdot \left(\frac{a_{Na_xMO_y}}{a_M}\right)^{1/y} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0_{f,Na_xMO_y} - y \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O}}{y \cdot RT}\right) \quad (3.35)$$

En considérant que l'oxyde solide est pur, $a_{Na_xMO_y} = 1$, alors il vient :

$$w_O^{Na,eq} = w_O^{Na,sat} \cdot \left(\frac{1}{a_M}\right)^{1/y} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0_{f,Na_xMO_y} - y \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O}}{y \cdot RT}\right) \quad (3.36)$$

La figure 3.6 présente la concentration d'oxygène dans le sodium liquide (sous forme de Na_2O) à l'équilibre avec les différents oxydes supposés solides, en fonction de la température (équation (3.36)).

Le domaine au-dessus de la courbe de Na_2O n'existe pas. En effet, dans un système contenant, par exemple, 1000 µg.g^{-1} d'oxygène et à 450 °C, le sodium liquide contient la valeur à saturation d'oxygène (750 µg.g^{-1}) et les 1000 – 750 = 250 µg.g^{-1} d'oxygène restant sont contenus dans l'oxyde solide. Le domaine d'extrapolation des données est très large. Ceci est dû à un manque de données sur la solubilité de l'oxygène et de l'oxyde considéré dans un grand domaine de températures.

La prise en compte des activités des éléments de l'alliage montre que la chromite de sodium pourra toujours se former, alors que les oxydes de fer, de molybdène et de manganèse ne peuvent se former que dans les conditions très riches en oxygène.

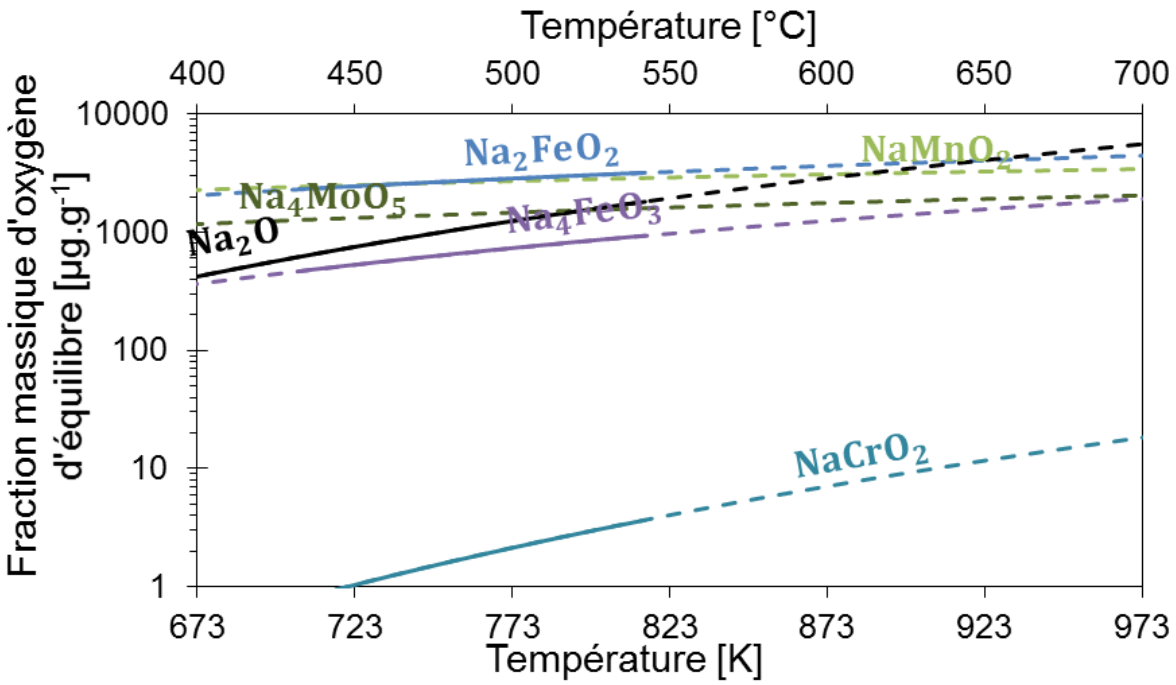

Figure 3.6 – Diagramme d'Ellingham des éléments composant l'alliage 316L(N), en prenant en compte l'activité des éléments dans l'alliage. Courbes en traits pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins, ou domaines où les données sont incertaines.

3.3.3. Solubilité des oxydes

Jusqu'à présent, dans les calculs thermodynamiques, nous avons considéré que les oxydes formés étaient solides. Ils sont en réalité dissous partiellement dans le sodium. Pour aller plus loin dans l'analyse, il faudrait prendre en compte l'activité des oxydes dans le sodium (équation (3.21)). Plusieurs auteurs estiment que l'oxygène peut avoir un effet sur la solubilité de certains éléments, tels que le chrome [Borgstedt *et al.*, 1987], le manganèse [Stanaway *et al.*, 1980 ; Stanaway *et al.*, 1982] ou encore le fer [Singer *et al.*, 1969 ; Stanaway *et al.*, 1980 ; Weeks *et al.*, 1973]. Mais les données précises n'existent pas pour la plupart des éléments sauf pour le fer.

[Stanaway *et al.*, 1980] ont étudié plus précisément le fer et les données nous ont permis de proposer un modèle de solubilité de l'oxyde mixte de fer-sodium Na_4FeO_3. Le calcul est décrit en annexe 9.2.3 et permet d'obtenir la loi suivante :

$$\log w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat} = 6{,}8856 - \frac{3974{,}4}{T} \tag{3.37}$$

pour T compris entre 688 K (415 °C) et 1048 K (775 °C) et $w_{O,ppm}^{Na}$ compris entre 125 et 385 µg.g^{-1}. $w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat}$ est la solubilité exprimée en fraction massique du fer dans le sodium sous forme de Na_4FeO_3 dissous, exprimées en µg de fer par g de sodium.

Afin de connaître la concentration totale de fer dissous dans le sodium, il faut alors prendre en compte deux contributions : celle du Fe dissous et celle de Na_4FeO_3 dissous dans le sodium. Pour connaître la seconde contribution, on peut d'abord calculer l'activité à l'équilibre de Na_4FeO_3 (inférieure à 1 lorsque l'oxyde Na_4FeO_3 ne peut pas être formé). Le calcul de cette activité est possible en prenant en compte la concentration d'oxygène dans le sodium et les enthalpies libres de formation de Na_4FeO_3 et de Na_2O. L'activité de Na_4FeO_3 est à prendre en compte ensuite lors de l'utilisation de l'équation (3.37). Tous les calculs sont décrits en annexe 9.2.3.4.

3.4. Conclusions

L'analyse thermodynamique a permis de comparer les limites de solubilité des éléments et des composés en fonction de la température, ce qui apporte une indication sur les phénomènes possibles de corrosion / dissolution.

Dans du sodium liquide sans oxygène ou contenant une faible teneur en oxygène, nous pouvons voir que le manganèse, le fer, le molybdène et le nickel sont dissous préférentiellement (figure 3.3). Quand ces éléments sont en solution solide dans un alliage 316 L(N), les éléments dissous sont préférentiellement le fer, le molybdène et le chrome (figure 3.4). Ces résultats de la thermodynamique sont en contradiction avec les principaux résultats de la bibliographie. En effet, la dissolution préférentielle du nickel est souvent observée durant le régime initial de dissolution (le départ du nickel mène à la formation d'une couche de ferrite), alors que l'étude thermodynamique montre que le nickel est moins soluble dans le sodium que le fer.

Lorsque de l'oxygène est présent dans le sodium, des oxydes mixtes contenant les métaux et le sodium sont stables et peuvent donc se former. Par exemple, pour un alliage 316L(N), la formation de Na_4FeO_3 est possible lorsque le sodium contient plus de 300 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, alors que la formation de $NaCrO_2$ est possible pour des concentrations en oxygène beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10 $\mu g.g^{-1}$ (figure 3.5 et figure 3.6). Les oxydes Na_4MoO_5 et $NaMnO_2$ ne se forment qu'à plus fortes teneurs en oxygène (figure 3.6). Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies et d'après les données thermodynamiques de la littérature (56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C et 200 $\mu g.g^{-1}$ à 550 et 650 °C), le seul oxyde qui devrait se former est la chromite de sodium $NaCrO_2$.

Pour la dissolution, il faut prendre en compte la dissolution du métal proprement dit et éventuellement la formation d'un oxyde qui se solubilise dans le sodium liquide. Par exemple, pour le fer, le composé Na_4FeO_3 se dissout dans le sodium et sa présence modifie de manière importante la concentration d'équilibre du fer dans le sodium liquide (paragraphe 3.3.3 et annexe 9.2.3). Il participe donc notablement au départ du fer de l'alliage.

Pour le chrome, il est possible que la chromite de sodium, ou qu'un complexe Na-Cr-O [Kolster *et al.*, 1984], se dissolve également dans le sodium liquide, ce qui aurait pour effet d'augmenter la dissolution du Cr.

Dans les conditions expérimentales que nous avons étudiées (dans du sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450, 550 et 650 °C, et dans du sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C), la formation de chromite de sodium est donc possible. L'étude expérimentale propose d'étudier l'oxydation du chrome et la formation de la chromite et de vérifier la possibilité de la dissolution d'un composé Na-Cr-O.

Le chapitre 4 présente le matériau étudié, les méthodes et les conditions expérimentales et les moyens de caractérisations que nous avons utilisés.

4. Matériau, méthodes, conditions et moyens de caractérisations

4.1. Matériau testé et sodium utilisé

4.1.1. Élaboration

Le matériau étudié est l'alliage 316L(N), ou X2CrNiMo17-12-2, référencé comme la tôle K46-02 dans le laboratoire, issue de la tôle élaborée par ArcelorMittal (code 42357-022, coulée A0366) d'une épaisseur de 60 mm. Sa composition, donnée par le fabricant, a été remesurée par spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES, « inductively coupled plasma optical emission spectrometry » pour tous les éléments sauf pour le carbone, évalué par spectrométrie de décharge luminescente (SDL). La composition est donnée dans le tableau 4.1, ainsi que les spécifications du code de construction pour ce type de réacteur, le RCC-MR (« règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires RNR »).

Après la coulée et le laminage, les tôles de 35 mm d'épaisseur ont subi un traitement thermique à 1100 °C pendant 35 minutes puis une hypertrempe à l'eau afin d'obtenir uniquement de l'austénite avec une teneur minimale de carbures et de ferrite.

Tableau 4.1 – Composition de l'alliage 316L(N) étudié.

Élément	Spécifications RCC-MR (% massique)	Certificat de la coulée (% massique)	Teneurs mesurées (% massique)	Teneurs calculées (% atomique)*	Concentrations calculées ($mol.m^{-3}$)**
Fe	Base		Base = 65,4	Base = 65,2	93 700
Cr	17 à 18	17,3	17,9	19,2	27 500
Ni	12 à 12,5	12,21	12,1	11,5	16 500
Mo	2,3 à 2,7	2,39	2,35	1,36	1 960
Mn	1,6 à 2	1,72	1,72	1,74	2 500
C	Max. 0,03	0,023	0,012	0,0556	80
Si	Max. 0,5	0,21	0,45	0,892	1 280
N	0,06 à 0,08	0,066	Non-mesuré		
P	Max. 0,03	0,021	0,034	0,0611	88
S	Max. 0,015	0	0,025	0,0434	62
Ti			0,0015	0,00174	2,5
Al			0,0025	0,00516	7,4
Cu	Max. 1	0,15	0,0025	0,00219	3
Co	Max. 0,2	0,04	0,0008	0,00076	1
B	Max. 0,002	0,0005			

* : résultats obtenus en calculant, pour chaque élément M :

$$x_M^{316L(N)} = \frac{\frac{w_M^{316L(N)}}{M_M}}{\sum_i \frac{w_i^{316L(N)}}{M_i}} \tag{4.1}$$

où $x_M^{316L(N)}$ est la fraction atomique de M dans l'alliage 316L(N), $w_M^{316L(N)}$ est la fraction massique de M dans l'alliage 316L(N) et M_M est la masse molaire de M. Enfin, i désigne tous les éléments présents dans l'alliage.

** : cette concentration est obtenue en réalisant le calcul suivant :

$$c_M^{316L(N)} = \frac{w_M^{316L(N)}}{M_M} \cdot \rho_{316L(N)} \tag{4.2}$$

où $c_M^{316L(N)}$ est la concentration en mol.m^{-3}. $\rho_{316L(N)}$ est la masse volumique de l'acier 316L(N), elle vaut 8.10^3 kg.m^{-3}.

4.1.2. Microstructure

La tôle étudiée a été caractérisée complétement au laboratoire MSSMAT (UMR CNRS / CentraleSupélec) par [Barkia ; 2016].

Par analyse de diffraction des électrons rétrodiffusés dans un microscope électronique à balayage (EBSD « Electron backscatter diffraction »), [Barkia ; 2016] a mesuré une taille de grains d'austénite de 130 ± 30 µm sans prendre en compte les macles et de 63 ± 10 µm en prenant en compte les macles. Cette taille de grains a été observée sur une surface parallèle à celles qui ont été immergées pendant les essais de corrosion dans ce travail.

De notre côté, nous avons obtenu une taille de grains de 41 ± 2 µm en prenant en compte les macles. La mesure a été effectuée, après révélation électrolytique à l'acide oxalique (10 vol.%, 0,5 A.cm^{-2}, une à trois minutes), par microscopie optique (microscope GX51, fabriqué par Olympus) puis en utilisant la méthode des interceptes (voir description ci-dessous). La figure 4.1 montre une micrographie de la surface révélée d'un échantillon.

Nous remarquons ainsi une différence importante entre les résultats de [Barkia ; 2016] et les nôtres. Les incertitudes de mesures sont importantes par les deux méthodes mais n'expliquent pas l'écart observé. Il est donc possible que la taille des grains de la tôle soit peu homogène.

Méthode des interceptes

La méthode des interceptes nécessitent des micrographies où l'échelle est connue. Des segments sont tracés et mesurés en longueurs. Le nombre de croisements (ou « interceptes ») de ces segments avec des macles ou des joints de grains est compté. La taille des grains est alors donnée par la fraction de la longueur du segment sur le nombre d'interceptes moins un.

La méthode a été appliquée sur trois micrographies prises sur des zones et avec des grandissements différents. Sur chaque micrographie, cinq segments dans le sens de la largeur et cinq segments dans le sens de la hauteur de l'image ont été réalisés puis caractérisés.

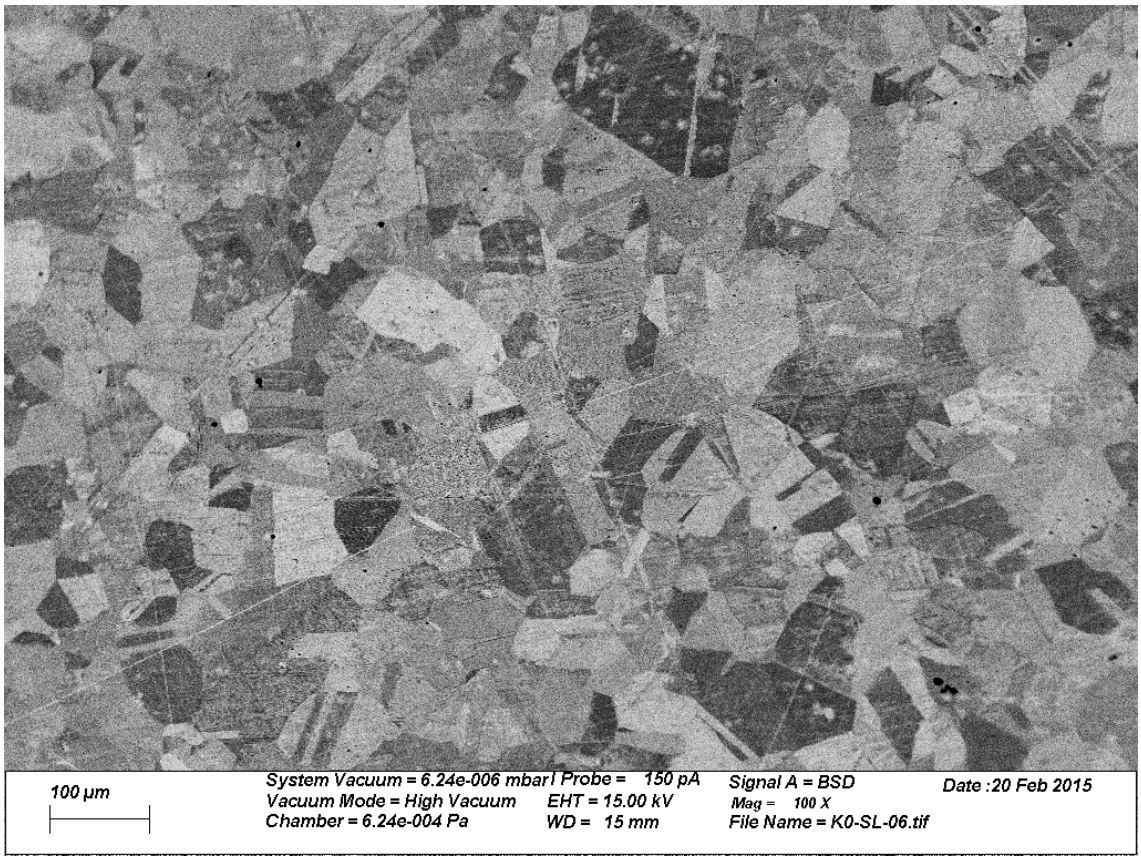

Figure 4.1 – Micrographie d'un échantillon poli puis révélé.

[Barkia ; 2016] n'a pas observé de texturation de l'alliage, c'est-à-dire que les orientations cristallines des grains sont équiprobablement dispersées.

4.1.3. Préparation des échantillons

Les échantillons de 316L(N) ont une forme de parallélépipède régulier mesurant 30 mm de longueur, 20 mm de largeur et 1,5 mm d'épaisseur avant polissage. Un trou de 1 mm de diamètre, pour passer un fil de molybdène et accrocher l'échantillon au porte-échantillons, est placé à 3 mm du bord et centré sur la largeur. La figure 4.2 donne un schéma des échantillons utilisés pour les essais de corrosion.

Les échantillons sont polis sur les deux faces principales avec la gamme suivante : papier SiC 1200 puis 2000 pendant 2 minutes avec une force de 50 N par échantillon. Pour certains échantillons, la gamme de polissage a commencé avec un papier SiC 800. Ensuite, des polissages avec des solutions de suspension diamantée (9 µm, 6 µm, 3 µm et enfin 1 µm) sont réalisés pendant 2 minutes avec une force de 30 N par échantillon. Les quatre tranches des échantillons sont polis manuellement avec un papier SiC 1200.

Les papiers SiC et les solutions de suspension diamantée « Diapro » sont fournis par Struers.

Les échantillons sont ensuite dégraissés dans un bécher rempli d'éthanol, placé dans un bac à ultrasons pendant au moins 5 minutes. Puis, ils sont accrochés à un fil en molybdène et suspendus à un porte-échantillon en acier 304L. Un exemple d'assemblage est montré sur la photographie de la figure 4.3, sur laquelle on peut deviner les fils de molybdène. Le porte-échantillon est placé au-dessus du bain de sodium liquide et n'est donc pas en contact direct avec le sodium liquide.

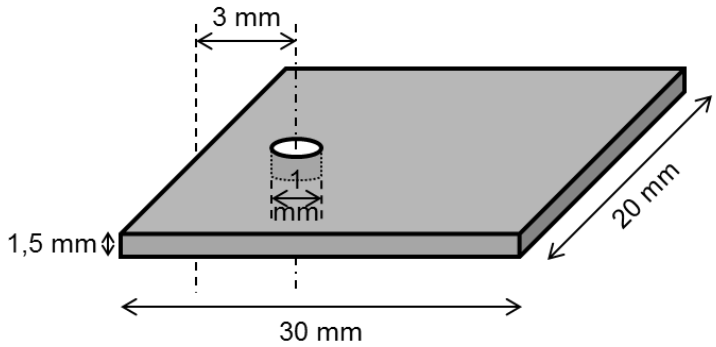

Figure 4.2 – Schéma des échantillons utilisés pour les essais de corrosion (échelle non-respectée).

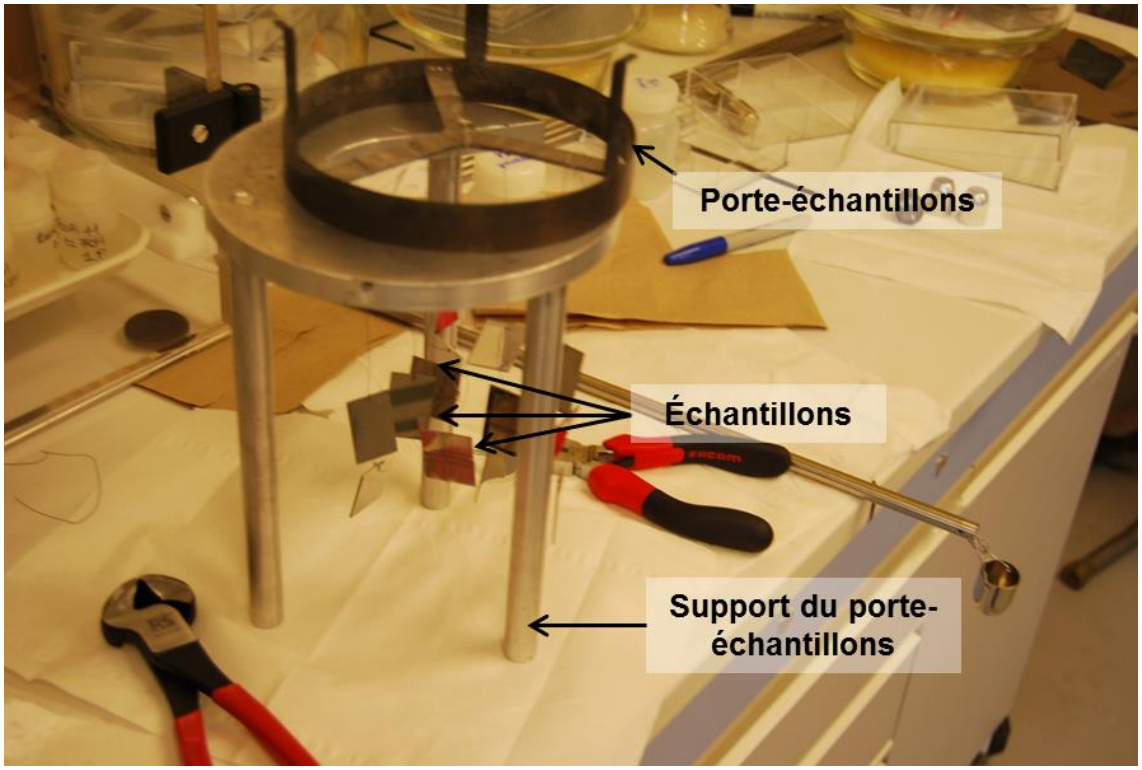

Figure 4.3 – Photographie du montage des échantillons sur le porte-échantillons.

4.1.4. Propriétés du sodium

Le sodium utilisé pour les essais de corrosion est fourni par Métaux Spéciaux SA (nuance extra raffinée). Le sodium est pur à plus de 99,95 mass.% (n °CAS : 7440-23-5) et contient moins de 2 µg.g^{-1} de calcium, de l'ordre de 4 µg.g^{-1} de chlore, de l'ordre de 1 µg.g^{-1} de fer et de l'ordre de 4 µg.g^{-1} de potassium d'après le fournisseur.

Le sodium métallique a une température de fusion proche de 98,0 ± 0,1 °C [Sobolev, 2012], une température d'ébullition de 882 ± 2 °C et une masse molaire de 22,99 g.mol^{-1} [ptable, 2016].

L'équation (4.3) donne la masse volumique du sodium en fonction de la température à pression atmosphérique [Sobolev, 2012]:

$$\rho_{Na} = 927 - 0{,}235 \cdot (T - 371) \tag{4.3}$$

avec ρ_{Na} en kg.m^{-3} et T en K.

La viscosité dynamique du sodium est donnée par l'équation (4.4) à pression atmosphérique [Sobolev, 2012]:

$$\eta_{Na} = 8{,}44 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{6500}{RT}\right) \tag{4.4}$$

avec η_{Na} en Pa.s, R en J.mol^{-1}.K^{-1}, T en K.

4.2. Dispositif d'essais d'immersion : l'installation CORRONa

4.2.1. Description de l'installation

Les essais de corrosion sont réalisés dans les pots d'essai CORRONa [Courouau *et al.*, 2011] où 2,3 ± 0,1 kg de sodium sont contenus dans un creuset en molybdène de 147 mm de diamètre interne et sur une hauteur d'environ 147 mm (à 110 °C). Le creuset est placé au fond d'un puits thermique chauffé par un four. L'ouverture du puits thermique, appelée tape, est placée dans une boîte à gants, la rendant accessible pour les opérations de manutention. L'atmosphère de la boîte à gants est de l'argon purifié en continu, contenant moins de 5 vpm d'O_2 et moins de 10 vpm d'H_2O (vpm : volume par million). Le creuset est en molybdène renforcé par dispersion d'oxyde. Il contient entre 0,5 et 0,7 mass.% de lanthane (La) et 0,125 mass.% d'oxygène sous forme d'oxydes nanométriques de lanthane (La_2O_3).

Durant les essais de corrosion, le puits thermique est fermé ce qui permet de limiter le volume d'argon en contact avec le sodium et de fonctionner dans un réacteur fermé ne pouvant être pollué par l'extérieur (que ce soit l'atmosphère de la boîte à gants ou l'atmosphère naturelle). Ainsi, l'atmosphère du sodium peut être mise en surpression par rapport à la boîte à gants (entre 0,05 bar et 1 bar relatif), elle-même en très légère surpression par rapport à l'atmosphère (15 à 30 mm de colonne d'eau, soit 0,0015 à 0,003 bar relatif environ).

La température du sodium est suivie en permanence grâce à un thermocouple placé dans un doigt-de-gant en molybdène. Le doigt de gant traverse la tape, puis un condenseur à reflux de vapeurs de sodium et plonge enfin jusqu'à quelques millimètres du fond du creuset contenant le sodium.

Les échantillons sont accrochés au porte-échantillons grâce à des fils en molybdène. Ce porte-échantillons est accroché au bord supérieur du creuset et n'est pas immergé dans le sodium liquide.

La section supérieure du système est refroidie afin de condenser les vapeurs de sodium dans le condenseur, mais aussi pour garantir l'intégrité des joints d'étanchéité du puits thermique.

La figure 4.4 montre un schéma récapitulant la description de l'installation Corrona. La figure 4.5 donne une photographie permettant de voir l'installation CorroNa en fonctionnement, et la photographie de la figure 4.6 montre l'installation lorsqu'elle est ouverte entre deux essais de corrosion.

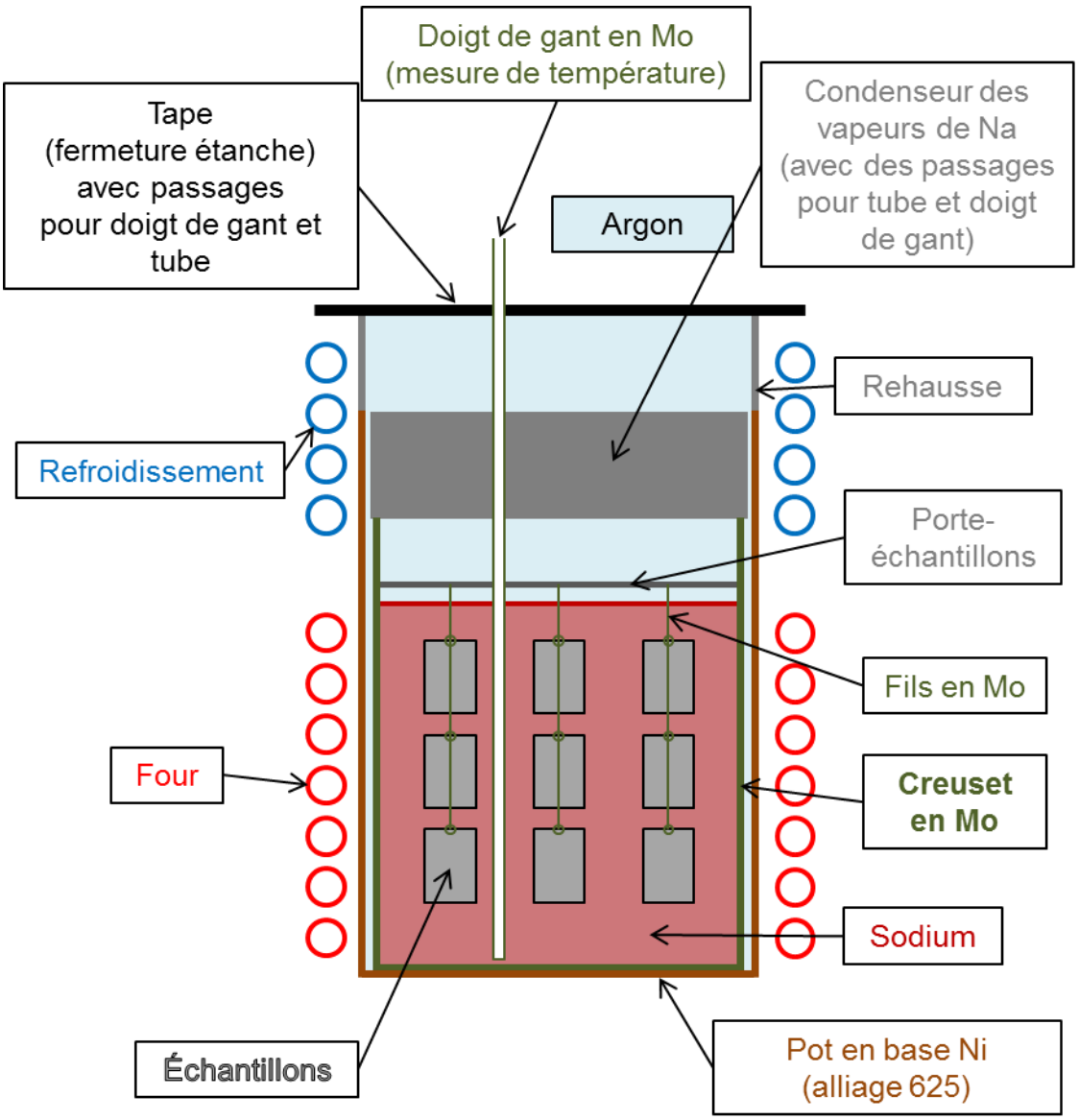

Figure 4.4 – Schéma d'un pot d'essais CORRONa.

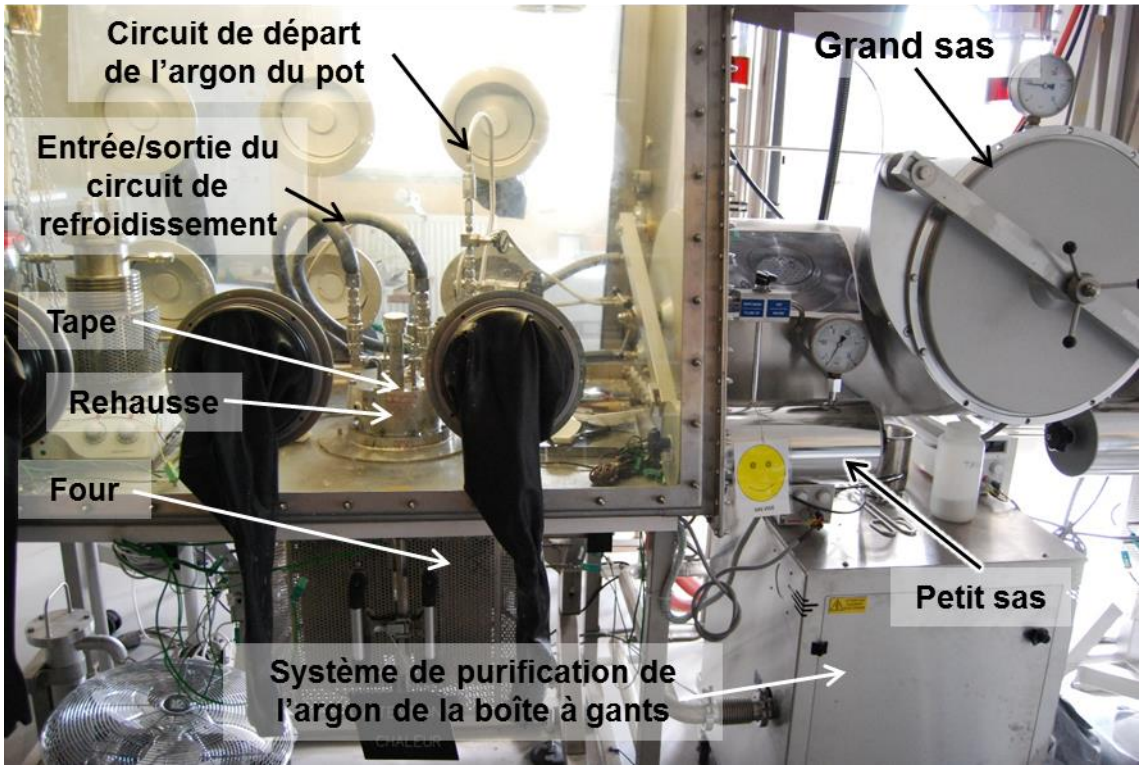

Figure 4.5 – Photographie de la boîte à gants en fonctionnement lors d'un essai de corrosion.

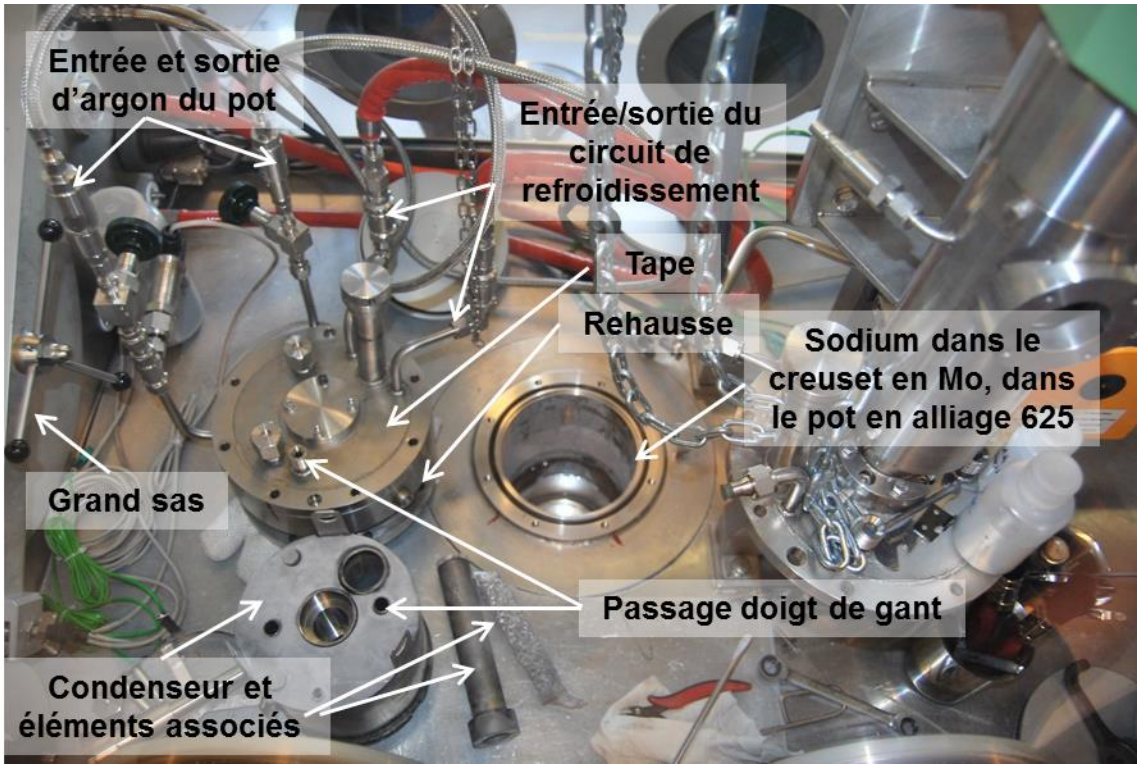

Figure 4.6 – Photographie en contre-plongée de la boîte à gants lors d'une ouverture entre deux essais de corrosion.

4.2.2. Protocole des essais de corrosion

Préparation du sodium

Deux lingots de 1,4 kg de sodium, contenus dans une boîte métallique scellée, sont introduits dans la boîte à gants. Les oxydes formés sur les parois externes des lingots sont retirés, puis le sodium est fondu dans le creuset en molybdène à environ 110-120 °C. Les oxydes de sodium sont écrémés après la fusion du sodium. L'opération est renouvelée après un maintien de trois jours à 110 °C. Le niveau de sodium est ensuite ajusté à une hauteur de 147 mm (à 110 °C) depuis le fond du creuset en molybdène. Après ajustement du niveau du sodium, la masse du sodium est évaluée à 2,3 ± 0,1 kg, soit 100 ± 4 moles.

Purification par piégeage de l'oxygène par le zirconium

Une feuille de zirconium est ensuite introduite dans le sodium. Le sodium est chauffé à 650 °C pendant environ 3 jours. Cette étape permet de purifier le sodium en piégeant l'oxygène par formation d'oxydes de zirconium. Le sodium est ensuite refroidi à 120 °C environ pour retirer la feuille de Zr. Nous estimons que la teneur en oxygène est inférieure à 1 $\mu g.g^{-1}$ d'après l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène dissous et les oxydes de zirconium (voir l'annexe 9.2.2 du chapitre précédent). Ces conditions et cette estimation sont également justifiées par des séries de tests et d'observations réalisées dans le laboratoire.

Ajustement de la teneur en oxygène dans le sodium

Enfin, la concentration de l'oxygène est ajustée afin d'obtenir une concentration connue. Pour ajuster sa concentration, l'oxygène est ajouté de deux façons différentes selon les essais.

La première façon consiste à peser de l'oxyde de sodium (n °CAS : 1313-59-3, fourni par Alfa Aesar), et d'ajouter une masse connue de cet oxyde au sodium liquide. Cette technique permet d'ajouter une quantité connue précisément d'oxygène dans le sodium. Comme l'oxyde de sodium se présente sous forme de poudre à grains millimétriques, et qu'il est sensible à l'humidité de l'air, il n'est possible que de se rapprocher d'une concentration voulue. Les compositions obtenues par cette technique sont de 56 ± 2 $\mu g.g^{-1}$ en visant 50 $\mu g.g^{-1}$, et 189, 198 et 200 ± 8 $\mu g.g^{-1}$ en visant 200 $\mu g.g^{-1}$. L'incertitude provient de la masse totale de sodium présent dans le pot.

La seconde façon consiste à faire buller un mélange gazeux d'argon et d'oxygène (8 vol.% d'oxygène). La quantité d'oxygène ajoutée au gaz est calculée à partir du volume et de la perte de pression de la bouteille contenant le mélange. Cette méthode a été mise en place pour des conditions très particulières. Nous n'avions pas d'expérience de cette méthode et en conséquence les teneurs obtenues sont bien moins précises que précédemment. En effet, nous avons obtenu des teneurs estimées à 200 ± 20 $\mu g.g^{-1}$ et 280 ± 20 $\mu g.g^{-1}$. L'incertitude s'explique par l'indication des manomètres utilisés sur les bouteilles de gaz.

Ce protocole permet de bien contrôler la teneur en oxygène. Il semblerait aussi que le fer et le carbone soient partiellement piégés par le zirconium. Le comportement des autres éléments est plus difficile à prévoir.

Déroulement des essais de corrosion

Lors des essais de corrosion, les échantillons de 316L(N) sont immergés dans le sodium à 110 °C. La tape est fermée et le four est mis en chauffe. La température du sodium est ensuite fixée à 450 °C, 550 °C ou 650 °C selon les essais. La montée en température se fait à environ 2 °C/min, ce qui donne au maximum 4 h pour atteindre la température (650 °C). Nous considérons qu'une période de corrosion commence lorsque la température du sodium atteint 97 % de la valeur de la température désirée en °C. La température est ensuite maintenue à ± 2 °C pendant des durées comprises entre 122 h et 2400 h.

À la fin de la période de corrosion, le four est arrêté, jusqu'à ce que le sodium atteigne la température de 110 °C. L'essai est considéré arrêté lorsque la température passe en-dessous de 97 % de la température désirée. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de -0,5 °C/min.

Après ouverture de la tape, un ou plusieurs échantillons sont retirés. La tape est refermée et la période suivante est lancée, et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les échantillons soient retirés. Par conséquent, les échantillons immergés le plus longtemps sont aussi ceux qui ont subi le plus grand nombre de montées et descentes en température.

Lavage des échantillons après l'immersion dans le sodium

Lorsqu'un échantillon est retiré du sodium, il est immergé dans l'éthanol pendant une à deux heures afin de retirer le sodium métallique restant. L'échantillon est ensuite rincé plusieurs fois à l'éthanol puis séché et les diverses caractérisations sont réalisées. Entre chaque caractérisation, les échantillons sont stockés en dessiccateur sous vide primaire.

Les conditions et méthodes propres à chacun des essais sont précisées dans la partie 4.3.

Mesure éventuelle de la teneur en oxygène en fin d'essai de corrosion

La teneur en oxygène du sodium est parfois mesurée à la fin de certains essais. Pour cela, une fois tous les échantillons sortis du sodium, une feuille de zirconium est immergée et un protocole similaire à la purification est réalisé : le sodium est porté à 650 °C pendant 3 jours puis la feuille est retirée après descente en température. La prise de masse indique alors la masse d'oxygène présent dans le sodium au début de cette étape, en supposant que seulement l'oxygène participe à la prise de masse et que tout l'oxygène est consommé.

Un graphe représentant le cycle thermique d'un essai à 550 °C est donné sur la figure 4.7 où l'ordonnée fait apparaître la température, en degré Celsius, et l'abscisse donne la durée totale, en heure, depuis la fusion du sodium. Sur cet exemple, différentes étapes sont réalisées : un maintien de décantation du sodium à 120 °C pendant 72 h (trois jours), puis une purification à l'aide de zirconium à 650 °C pendant 72 h, puis une phase d'attente de 24 h, puis des périodes de corrosion de 250, 500 et 1000 h à 550 °C entrecoupées de deux phases d'attente à 120 °C d'une durée respective de 48 h et 30 h, après les périodes de corrosion, une phase d'attente de 40 h à 120 °C et enfin une mesure de la teneur finale en oxygène réalisée à l'aide d'une feuille de zirconium pendant 72 h. Toutes les rampes de température sont

de 2 °C/min durant les phases de montée en température et de -0,5 °C/min durant les phases de descente en température.

Dans la description précise des essais, les durées des périodes de corrosion seront précisées. Il sera précisé aussi les variations à ce protocole, la réalisation ou non de la mesure finale de la teneur en oxygène et la technique utilisée pour ajouter l'oxygène dans le sodium (poudre de Na_2O ou bullage d'un mélange de gaz Ar + 8 vol.% O_2).

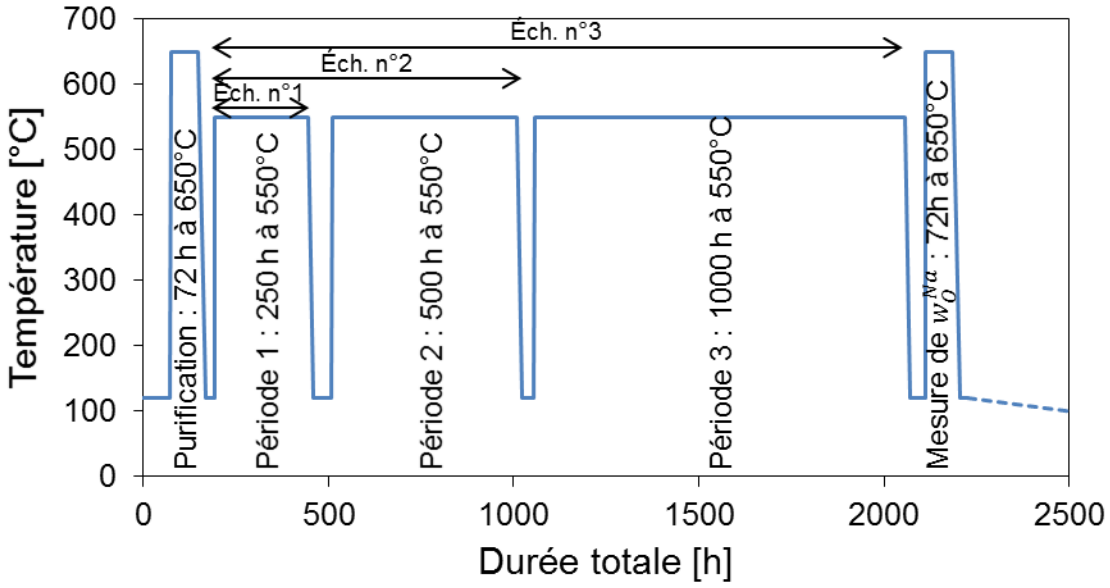

Figure 4.7 – Représentation des variations de températures durant un essai complet de corrosion. La mesure de la teneur en oxygène n'est pas systhématiquement appliquée, la durée des phases transitoires, à 120 °C, peut varier de 20 h à 72 h. Les rampes de températures sont de 2 °C/min et de -0,5 °C/min.

4.2.3. Mouvement du sodium dû à la convection naturelle dans le creuset

La circulation du sodium dans une configuration dite « statique », comme celle de l'installation Corrona, est due à la convection naturelle. Le moteur de la circulation lors de la convection naturelle est la différence de masse volumique du sodium due à une différence de température. En considérant que le métal liquide ne présente aucune viscosité, [Huetz *et al.*, 1990] propose une vitesse de circulation du fluide V_{Na} telle que :

$$V_{Na} = \sqrt{2 \cdot g \cdot \beta_{Na} \cdot \Delta T \cdot h} \tag{4.5}$$

où h est la hauteur du dispositif, en m, g est l'accélération de pesanteur, g = 9,81 m.s^{-2} et β_{Na} est le coefficient de dilatation volumique du sodium, tel que $\beta_{Na} = \frac{1}{\rho_{Na}} \cdot \frac{\partial \rho_{Na}}{\partial T}$, en K^{-1}. (calculé avec l'équation (4.3). Cette équation néglige la viscosité du sodium liquide, ce qui permet d'obtenir les vitesses de circulation par excès du métal liquide.

Dans l'installation Corrona, la mesure expérimentale de température ne peut être réalisée que sur un seul axe vertical : le doigt de gant contenant le thermocouple ne peut pas être déplacé latéralement. Ce thermocouple n'a pas permis de mettre en évidence une différence de température entre le haut et le bas du sodium liquide. Il semblerait donc que la différence de température recherchée soit inférieure à la précision des thermocouples utilisés, c'est-à-dire inférieure à 10 °C. Afin d'évaluer la vitesse de circulation du sodium, nous considérons trois valeurs d'écart de température : 0,1 °C, 1 °C et 10 °C. Les valeurs sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Valeurs de la vitesse de circulation du sodium dans le creuset pour les différentes températures et les différentes hypothèses sur l'écart de température maximal du sodium.

V_{Na} [m. s^{-1}] $= \sqrt{2 \cdot g \cdot \beta_{Na} \cdot \Delta T \cdot h}$		Température		
		450 °C	550 °C	650 °C
Écart de température	0,1 °C	$9{,}0.10^{-3}$	$9{,}2.10^{-3}$	$9{,}3.10^{-3}$
	1 °C	$2{,}9.10^{-2}$	$2{,}9.10^{-2}$	$2{,}9.10^{-2}$
	10 °C	$9{,}0.10^{-2}$	$9{,}2.10^{-2}$	$9{,}3.10^{-2}$

Les valeurs de vitesse de circulation du sodium sont faibles. L'écoulement est probablement laminaire dans le sodium (nous n'avons pas trouvé de corrélations donnant la valeur limite du nombre de Grashof entre les régimes laminaire et turbulent dans notre configuration géométrique avec des métaux liquides).

Les échantillons immergés dans le sodium liquide sont donc en contact avec du métal liquide qui circule à une vitesse V_{Na} que l'on peut supposer parallèle à la surface des échantillons. Il s'agit d'un cas de convection forcée (qui sera discuté dans le paragraphe 0)

4.3. Conditions d'immersion des échantillons

Nous appellerons essai de corrosion une campagne de mesures dédiée à l'observation ou la vérification d'un ou plusieurs phénomènes de corrosion. Pour chaque essai de corrosion, plusieurs échantillons sont immergés dans le sodium liquide. Du sodium neuf est systématiquement utilisé.

Un premier essai, dit « essai paramétrique », a été réalisé pour mettre en évidence les effets de la température et des états de surface des échantillons (paragraphe 4.3.1). Les températures étaient de 650 et 450 °C, avec une teneur en oxygène de l'ordre de 200 $\mu g.g^{-1}$.

Un deuxième essai, appelé « essai avec traceur isotopique de l'oxygène », a été réalisé afin d'identifier l'interface de réaction avec l'oxygène (paragraphe 4.3.2). Il a aussi permis d'obtenir des informations sur les phénomènes de corrosion à 550 °C et avec une teneur en oxygène de l'ordre de 200 $\mu g.g^{-1}$.

Ensuite, un troisième essai, appelé « essai cinétique de longue durée à 450 °C », a été réalisé à 450 °C et 56 µg d'oxygène par g de sodium (paragraphe 4.3.3). Cet essai a été réalisé afin d'obtenir des données de corrosion sur une longue période (3486 h) et de comparer l'effet de l'oxygène avec le premier essai. En effet, avec 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, l'activité de Na_2O dans le sodium est de 0,075, du même ordre de grandeur que les activités de Na_2O à 550 °C et 650 °C (respectivement 0,1 et 0,05). Cette activité est de 0,26 avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium. Le calcul des activités de Na_2O est réalisé en considérant une loi de Henry avec une loi de solubilité de l'oxygène de Noden (eq. (3.33), page 54, [Noden, 1973]).

Puis un quatrième essai, dit « essai sur l'effet de la microstructure », a été réalisé à 550 °C avec du sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (paragraphe 4.3.4). Pour cet essai, la microstructure de l'alliage 316L(N) a été modifiée afin d'obtenir différentes tailles de grains et de voir s'il y a un effet sur les cinétiques de corrosion.

Enfin, un dernier essai (« essai cinétique de longue durée à 550 °C ») a été réalisé à 550 °C avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (paragraphe 4.3.5). Ce dernier essai fournit des données pour des temps longs de corrosion (jusqu'à 7704 h).

Les parties suivantes détaillent les conditions spécifiques de chaque essai, chaque échantillon et chaque période de corrosion.

Les essais sont présentés dans l'ordre chronologique de réalisation.

4.3.1. Essai paramétrique

L'objectif de cet essai était d'observer les phénomènes de corrosion à 650 et 450 °C dans du sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (189 $\pm$ 8 $\mu g.g^{-1}$ exactement). L'oxygène a été ajouté en utilisant de l'oxyde de sodium Na_2O. Les rampes de température étaient de 0,5 °C/min en montée et de -0,5 °C/min en descente.

Afin de connaître la teneur en carbone, des coupons de nickel pur et d'alliage fer/manganèse (Fe-20 mass.% Mn) ont été immergés en même temps que les autres échantillons. En supposant que le carbone se met à l'équilibre entre le coupon et le sodium, il est théoriquement possible de connaître la teneur en carbone du sodium.

Cependant, une forte dissolution du manganèse a été constatée. Le manganèse dissous a ensuite en partie précipité sur les autres échantillons, créant ainsi un *artefact* chimique. De plus, la mesure du carbone n'a pas été possible, du fait d'un matériau trop modifié.

Trois états de surface, obtenus par différents grades de polissage finaux, ont été testés. Ces grades finaux de polissage sont le papier SiC 1200, le papier SiC 4000 et la solution de suspension diamantée de 1 µm.

Trois séquences ont été réalisées à chaque température. À 650 °C, les durées totales d'immersion sont de 122 h, 250 h, 249 h, toutes trois réalisées en une seule période et 499 h, réalisée en deux périodes de 250 h et 249 h.

À 450 °C, les durées totales d'immersion sont de 250 h, réalisée en une seule période, 500 h , réalisée en deux périodes de 250 h, et 1640 h réalisée en une seule période.

Le détail et la chronologie d'immersion de tous les échantillons de cet essai sont donnés en annexe 9.3.1.1.

4.3.2. Essai avec traceur isotopique de l'oxygène

L'utilisation de différents isotopes de l'oxygène permet d'identifier les lieux de réaction d'oxydation une fois qu'une première couche d'oxyde est formée.

Cet essai a été conçu à partir des connaissances accumulées lors d'essais précédents, réalisés au laboratoire. Les systèmes choisis ici ont en effet abouti à la formation d'une couche d'oxyde épaisse (~1 µm), dense et continue lors des campagnes précédentes [Courouau *et al.*, 2012 ; Courouau *et al.*, 2013].

Le sodium a été purifié à l'aide d'une feuille de zirconium à 650 °C pendant 90 h.

Après la purification, quatre échantillons (A, B, C et D) ont été immergés dans le sodium à 110 °C. Le sodium est chauffé à 400 °C. On fait buller à cette température un mélange d'argon et d'oxygène naturel[6] (Ar-8 vol.%O_2) à travers le sodium liquide afin d'y dissoudre de l'oxygène. À partir de la perte de pression de la bouteille utilisée et en supposant que tout l'oxygène du gaz passé dans le sodium a été effectivement dissous, la teneur en oxygène du sodium est estimée à 200 ± 20 µg.g^{-1}. Cette étape dure 2 à 3 h. Puis le sodium est porté à 550 °C pendant 500 h. L'hypothèse de calcul est justifiée par des mesures ponctuelles de la teneur en oxygène dans le flux gazeux de sortie, à l'aide d'une sonde électrochimique à oxygène de type Zirox (référence air, zircone 750 °C).

À la fin de la séquence, après la descente en température, les quatre échantillons sont retirés du sodium. L'un est lavé et les trois autres sont stockés dans un flacon en plastique, fermé, étanche et placé dans la boîte à gants, pour être utilisés durant les séquences suivantes. Le sodium est alors purifié à l'aide d'une seconde feuille de Zr. La prise de masse totale du zirconium permet d'estimer la teneur en oxygène à la fin de la séquence précédente, en supposant que tout l'oxygène a été consommé par le zirconium et que l'oxygène est le seul élément qui contribue à la prise de masse du zirconium. Ainsi, la teneur obtenue

[6]On entend par oxygène naturel, l'oxygène dont l'isotopie correspond aux abondances naturelles des isotopes de l'oxygène. L'oxygène naturel est composé de 99,757 at.% d'^{16}O, 0,038 at.% d'^{17}O et de 0,205 at.% d'^{18}O [ptable, 2016].

à la fin de la période précédente est 130 ± 6 $\mu g.g^{-1}$ (incertitude calculée à partir de l'incertitude de la masse de sodium).

Puis un nouvel échantillon (E) est immergé et porté à 400 °C. On fait buller un mélange d'argon + 8 vol.% oxygène à travers le sodium liquide. Ce second bullage est constitué de l'isotope 18 de l'oxygène. Une concentration équivalente en masse à 280 ± 20 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium a été obtenue (cette valeur est calculée en considérant qu'il s'agit d'oxygène naturel, c'est-à-dire que si le nombre de moles d'oxygène 16 ou 18 est le même, le résultat de concentration en masse sera le même en choisissant cette concentration équivalente d'oxygène 16).

La température est portée à 550 °C pendant 354 h. Après la descente en température, l'échantillon est sorti du sodium.

Puis les échantillons D, C et B sont immergés successivement pendant une période de 960 h, 500 h et 100 h respectivement. Pendant ces périodes, la température est de 550 °C. Ces derniers échantillons avaient été immergés pendant 500 h durant la première séquence avec de l'oxygène 16. Ils ont donc été respectivement immergés sur des durées totales de 1460 h (échantillon D), 1000 h (échantillon C) et 600 h (échantillon B).

Finalement, l'échantillon F est immergé dans le sodium à 550 °C pendant 500 h.

Une dernière période est réalisée avec une feuille de zirconium à 650 °C pendant 90 h afin de mesurer la teneur en oxygène a posteriori. Cette mesure indique qu'il y avait 194 ± 8 $\mu g.g^{-1}$ (incertitude calculée à partir de l'incertitude de la masse de sodium).

Les conditions expérimentales n'ont pas permis d'obtenir exactement la même concentration pour les deux séquences. En effet, la séquence en ^{16}O contient, d'après la méthode d'ajout, 200 ± 20 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène alors que la séquence en ^{18}O en contient 280 ± 20. La différence de concentration en oxygène entre les deux séquences était non voulue et est une conséquence directe de la difficulté expérimentale liée à la réalisation d'essais en milieu sodium liquide en boîte à gants. Cette différence de concentration est supposée négligeable sur les résultats obtenus, en première approximation.

La figure 4.8 représente les variations de température dans le temps pour cet essai. On retrouve la phase initiale de purification, la phase de purification intermédiaires et la mesure finale de la teneur en oxygène à 650 °C. Les ajouts d'oxygène à 400 °C et les immersions à 550 °C des échantillons sont aussi visibles. L'annexe 9.3.1.2 détaille les périodes successives vues par chaque échantillon.

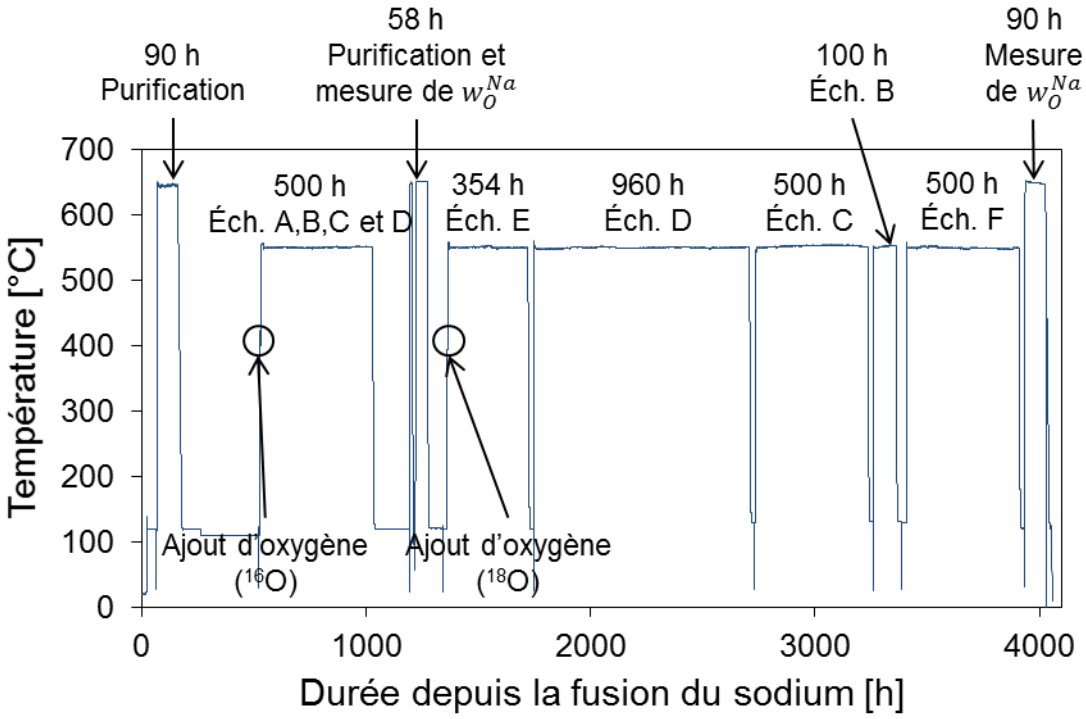

Figure 4.8 – Évolution de la température durant l'essai avec traceurs isotopiques de l'oxygène. Les différentes phases et les échantillons présents dans le sodium sont indiqués.

4.3.3. Essai cinétique de longue durée à 450 °C avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène

L'objectif de cet essai était d'observer les phénomènes de corrosion à 450 °C dans du sodium contenant 56 ± 2 µg.g^{-1} d'oxygène et de les comparer à l'essai à 450 °C et 200 µg.g^{-1} d'oxygène (essai paramétrique). La teneur de 56 µg.g^{-1} permet d'avoir une activité de Na_2O dans le sodium proche de celle obtenue avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium à 550 et 650 °C.

Après purification avec une feuille de zirconium, l'oxygène a été ajouté en utilisant de l'oxyde de sodium Na_2O.

Trois échantillons ont tout d'abord été immergés (K01 à K03). Puis, l'essai a été prolongé à partir du début de la troisième séquence avec cinq autres échantillons (K04 à K08). Les durées totales d'immersion ont été de 239, 433, 600, 785, 1577, 2204, 2886 et 3486 h.

Le détail des périodes d'immersion des échantillons est donné en annexe 9.3.1.3.

4.3.4. Essai sur l'effet de la microstructure à 550 °C

Cet essai a été réalisé à 550 °C avec du sodium à 200 ± 8 µg.g^{-1} en oxygène ajoutés avec de l'oxyde de sodium Na_2O.

Durant cet essai, de nombreux échantillons ont été immergés dans le sodium. L'objectif était de voir un effet éventuel de la microstructure de l'alliage en modifiant la taille des grains et un effet des montées

et descentes en température. Le grand nombre d'échantillons avait aussi pour but de saturer le sodium liquide avec d'éventuels produits de dissolution (éléments ou composés).

Différents traitements thermomécaniques (décrits en annexe 9.3.1.4) ont permis d'obtenir les tailles de grains suivantes à partir des échantillons non traités (taille de grains initiale de 41±2 µm) : 57 ± 6 µm, 47 ± 3 µm (traitement thermique uniquement), 43 ± 2 µm, 35 ± 2 µm et deux autres tailles de grains non-mesurables mais *a priori* inférieures à 35 µm (traitement thermomécanique). Enfin, des échantillons ont seulement été laminés avec un taux de réduction de 50 %.

Pour chaque microstructure, trois échantillons ont été immergés pendant, respectivement, 242 h en une seule période, 584 h en deux périodes de 242 h et 342 h et 1276 h en trois périodes de 242, 342 et 692 h.

Deux autres échantillons ont été immergés pendant 239 h, en une seule période et 578 h en deux périodes de 239 h et 339 h. À l'aide d'un dispositif spécial, ces échantillons ont été immergés et retirés du sodium à 550 °C. Ces durées sont identiques aux durées d'immersion des autres essais (242 h et 584 h) de cette campagne. Les différences de durée d'immersion de 3 et 6 h sont dues à l'étape de montée en température jusqu'à 550 °C. L'immersion et l'extraction à la température nominale de l'essai sont réalisées afin de voir un effet éventuel de la montée et de la descente en température.

Les détails des traitements thermiques des autres échantillons et de leurs conditions d'immersion dans le sodium liquide sont donnés en annexe 9.3.1.4.

4.3.5. Essai cinétique de longue durée à 550 °C

L'objectif de cet essai est d'obtenir des temps d'immersion longs (supérieurs à 5000 h) dans du sodium à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Des points intermédiaires ont aussi été obtenus.

Le sodium a été initialement purifié grâce à un piège de zirconium porté à 650 °C, puis de l'oxygène a été ajouté avec de la poudre d'oxyde de sodium (Na_2O). La concentration obtenue est de 198 ± 8 $\mu g.g^{-1}$.

Neuf échantillons ont été immergés dans le sodium, puis retirés un à un après des périodes de 242 h, 342 h, 692 h, 648 h, 471 h, 435 h, 1012 h, 1462 h et 2400 h, ce qui correspond à des durées totales de 242 h, 584 h, 1276 h, 1924 h, 2395 h, 2830 h, 3842 h, 5304 h et enfin de 7704 h.

Un tableau en annexe 9.3.1.5 présente les échantillons et les périodes durant lesquelles ils ont été immergés.

4.4. Moyens de caractérisation

Les caractérisations décrites ici ont permis d'identifier et de caractériser les mécanismes de corrosion.

Ainsi, l'évolution des masses des échantillons a été mesurée. Puis les produits de corrosion et les interfaces ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). La composition élémentaire des solides et leur évolution depuis la surface vers le cœur des matériaux ont été caractérisées par spectroscopie à décharges luminescentes (SDL), parfois appelée par son acronyme anglais GD-OES pour « glow discharge optical emission spectrometry ». Afin de caractériser les différents isotopes de l'oxygène, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a été utilisée. Enfin, des échantillons ont pu être caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET), afin d'étudier des morphologies fines et d'obtenir des profils élémentaires locaux.

Les paragraphes suivants détaillent les appareils utilisés, les équipements additionnels, les méthodes de préparation des échantillons, si nécessaire et les diverses astuces utilisées.

4.4.1. Prise de masse

Appareil utilisé

Les masses des échantillons ont été pesées avec une balance Mettler Toledo modèle AT20, avec une incertitude de l'ordre de 13 µg pour des échantillons d'environ 6 g (masse approximative des échantillons utilisés).

Pour les échantillons avec une masse plus importante (par exemple les feuilles de zirconium utilisées pour purifier le sodium et mesurer la concentration en oxygène), la balance Mettler Toledo, modèle XP205, a été utilisée.

Préparation

Après une période de corrosion, un échantillon est retiré du sodium, puis extrait de la boîte à gants à température ambiante (le sodium est alors solide). Quelques secondes après la sortie de la boîte à gants, l'échantillon est immergé dans de l'éthanol pur afin de retirer le sodium métallique restant. La réaction produit un dégagement de gaz (hydrogène) et de l'éthanoate de sodium (C_2H_5ONa). Après environ 1 h d'immersion dans l'éthanol, l'échantillon est rincé avec de l'éthanol neuf. L'éthanol utilisé est de l'éthanol absolu fourni par Carlo Erba (n °CAS : 64-17-5).

L'échantillon est ensuite séché et déposé une à deux heures en salle des balances afin d'équilibrer la température de l'échantillon et de l'atmosphère (à 20 °C) avant la pesée.

Méthode de diminution des incertitudes

Les échantillons ont été pesés deux fois et si un écart supérieur à l'incertitude de la balance a été remarqué, l'échantillon a été pesé une troisième fois.

Chaque échantillon est pesé une nouvelle fois quelques semaines plus tard, après stockage sous vide primaire et un rinçage à l'éthanol. Aucun écart significatif n'a été remarqué lors de cette dernière pesée.

4.4.2. Microscopies électroniques à balayage

Afin de déterminer la morphologie des produits de corrosion et des surfaces des échantillons, des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées.

Appareils utilisés et équipements supplémentaires

Les observations des surfaces ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG), modèle Gumini ultra 55 fabriqué par Zeiss. Cet appareil permet d'utiliser des basses tensions d'accélération des électrons et d'augmenter la résolution des images. Cet appareil est aussi équipé d'un analyseur EDS (modèle AXS Flash detector 4010, fabriqué par Bruker). La tension d'accélération utilisée pour analyser les échantillons est d'au moins 15 kV.

L'appareil LEO 1460VP, fabriqué par Zeiss, a aussi été utilisé (MEB-LEO). Il est équipé d'un analyseur EDS SAMX DXP-X10P. Cet appareil est équipé d'un canon thermo-ionique avec un filament de tungstène. Il a été utilisé pour des plus grandes tensions d'accélération des électrons (jusqu'à 30 kV).

Enfin, un dernier MEB a été utilisé. Il s'agit d'un appareil 1525 Léo, construit par Zeiss. Il est aussi équipé d'un analyseur EDS.

Les analyses par EDS ont été réalisées en vérifiant l'énergie du pic du cuivre. En revanche, aucun étalonnage systématique n'a été effectué. Les analyses ne permettent donc de connaître que la composition relative des surfaces analysées.

Astuces

Afin d'obtenir des informations sur les différences d'épaisseurs des couches de surface lorsque celles-ci sont très fines, des observations à différentes tensions d'accélération ont été réalisées. En effet, lorsque la tension d'accélération est plus forte, les électrons interagissent plus en profondeur et l'information est obtenue pour une profondeur plus importante. L'information peut être l'analyse des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires ou des photons X. Les analyses en faisant varier la tension d'accélération ont été réalisées sur le MEB-LEO. Les tensions d'accélération ont varié entre 15 et 30 kV.

Le tableau 4.3 donne les ordres de grandeur des profondeurs d'interaction entre les électrons et la matière pour la chromite de sodium et le fer en utilisant la formule empirique de Castaing [Castaing, 1960] :

$$z = \frac{0{,}033}{\rho_\phi} \cdot \frac{A}{Z} \cdot E_0^{1,7} \tag{4.6}$$

où z est la profondeur d'interaction en mm, ρ_ϕ la masse volumique de la phase analysée en kg.m^{-3}, Z et A sont respectivement le nombre atomique et la masse atomique de la phase analysée et E_0 est la tension d'accélération des électrons (en kV).

Tableau 4.3 – Profondeurs analysées par EDS sur la chromite de sodium et l'acier (le fer) selon la tension d'accélération des électrons.

Phase	ρ_ϕ (kg.m^{-3})	A	Z	Tension d'accélération des électrons E_0 (kV)		
				2	15	30
$NaCrO_2$ [PDF, 2012]	$4{,}36.10^3$	107	51	51 nm	1,6 µm	5,2 µm
Austénite ≈ Fe [ptable, 2016]	$7{,}8.10^3$	56	26	30 nm	0,91 µm	3,0 µm

NB : il s'agit des profondeurs d'analyse par EDS, lors de l'imagerie des électrons rétrodiffusés ou des électrons secondaires, les profondeurs caractérisées sont très inférieures.

Coupes

Quelques observations en coupe des échantillons ont été réalisées avec le MEB-FEG. Cependant, la préparation de ces échantillons s'est révélée délicate et rarement satisfaisante du fait de la finesse des couches de surface, malgré les différents protocoles essayés (enrobage à chaud, enrobage à froid, enrobage après avoir réalisé un dépôt par pulvérisation plasma d'or puis un dépôt électrolytique de nickel).

4.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer les phases présentes à la surface des échantillons.

Appareil utilisé et base de données consultée

La diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil « D8 discover device » construit par Bruker.

La comparaison des mesures a été faite grâce au logiciel Diffras.EVA (version 3.2), en utilisant la base de données PDF-2/Release 2012 RDB.

Configuration

La cathode en cuivre produit un rayon incident. Le monochromateur permet d'obtenir une longueur d'onde de 1,5406 Å.

Les mesures ont été réalisées en configuration θ-2θ et en incidence rasante de 5, 2 et 1°. La configuration sera précisée pour chaque résultat.

4.4.4. Spectroscopie à décharge luminescente

La spectroscopie à décharge luminescente a été utilisée afin d'obtenir des profils de concentrations élémentaires des échantillons depuis la surface vers l'intérieur des échantillons.

L'analyse des échantillons est basée sur l'émission d'un photon après la désexcitation des éléments ionisés et / ou excités dans un plasma d'argon. Ces atomes proviennent de la pulvérisation cathodique induite par le plasma d'argon. La longueur d'onde émise dépend de la nature des éléments et l'intensité dépend de la concentration et de la nature de l'élément. Les limites de détection et la résolution en concentration dépend donc de l'élément, de l'intensité de la raie caractéristique analysée et des interférences possibles avec les autres éléments. Les longueurs d'ondes utilisées sont données en annexe 9.3.2.

Pour chaque échantillon, au moins deux cratères ont été réalisés.

Appareil utilisé et configuration

L'appareil, construit par Horiba Scientific, est du modèle « GD profiler 2 ». Il a été utilisé en mode radio-fréquence avec une puissance de 30 W. Au début de l'analyse, la pression est de 800 Pa au niveau de la surface analysée.

La surface analysée est un disque de 4 mm de diamètre. Le résultat obtenu donne la teneur atomique exprimée en at.% pour chaque élément en fonction d'un temps de pulvérisation. La calibration en concentration est réalisée en utilisant des échantillons standards certifiés. Les échantillons standards sont aussi utiles à la calibration permettant de traduire le temps d'analyse en profondeur d'échantillon pulvérisé avec une résolution de l'ordre du nm. La vitesse de pulvérisation est donc fonction de la nature des couches et n'est pas constante au cours de l'analyse. Une fois l'analyse effectuée, la profondeur du cratère est mesurée pour vérifier la profondeur quantifiée mais aussi la bonne uniformité de la pulvérisation.

Caractérisation de la profondeur des cratères

La profondeur des cratères est systématiquement mesurée par un profilomètre construit par Mahr, de modèle MarSurf SD26 sur un diamètre du disque laissé par l'analyse.

Afin de cartographier des différences de profondeurs éventuelles, quelques mesures ont été effectuées avec le profilomètre optique « contour GT » construit par Bruker. Cet appareil permet de cartographier l'ensemble d'un cratère SDL. Un exemple de cratère est donné sur la figure 4.9.

La surface de référence (moyenne de profondeur nulle) est prise sur l'extérieur du cratère. La cartographie montre que les bords du cratère sont au-dessus de la surface de l'échantillon. Il s'agit d'un dépôt des résidus de la pulvérisation de l'alliage. Près des bords, le cratère est concave sur une zone réduite (zone verte). Puis une couronne où la profondeur est maximale est visible (bleue). Enfin, en se rapprochant du centre, le cratère est moins profond et semble convexe. De même, des inhomogénéités de profondeur de cratère sont visibles sur l'ensemble de la cartographie. Ces inhomogénéités semblent correspondre à des grains dont la pulvérisation a été plus rapide.

Afin de mieux juger des différences de profondeur, la figure 4.10 donne un profil de profondeur (en µm) le long d'un diamètre du cratère (en mm). On retrouve le bord extérieur du cratère avec un dépôt atteignant une hauteur de 10 µm au-dessus de la surface. L'aspect concave du bord intérieur est visible sur 0,4 mm. L'aspect convexe est aussi visible au centre du cratère. Entre les lignes moyennes de chaque zone, une différence de profondeur de 2 à 3 µm est visible, pour un cratère d'une profondeur maximale moyenne de 9 µm. Enfin, par rapport à la ligne de base, des écarts ponctuels de 5 µm sont aussi observés.

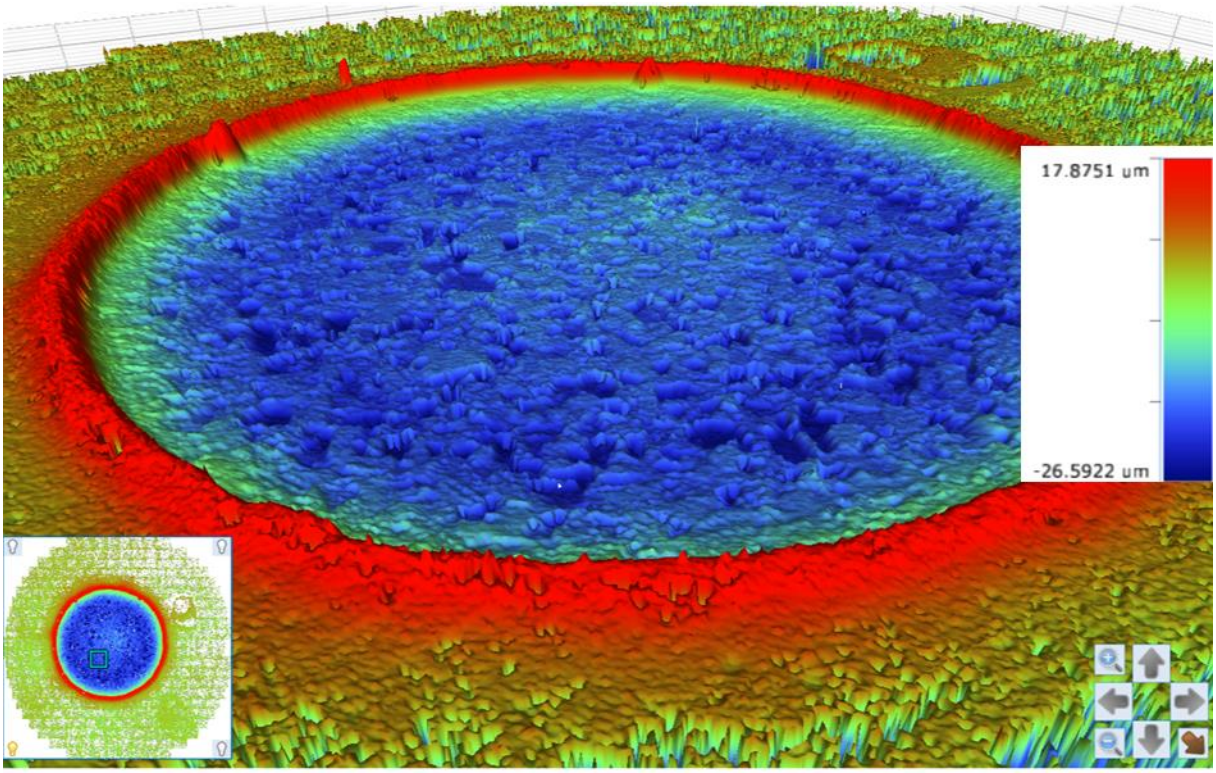

Figure 4.9 – Cartographie de la profondeur d'un cratère SDL en vue 3D. Le diamètre du cratère est de 4 mm.

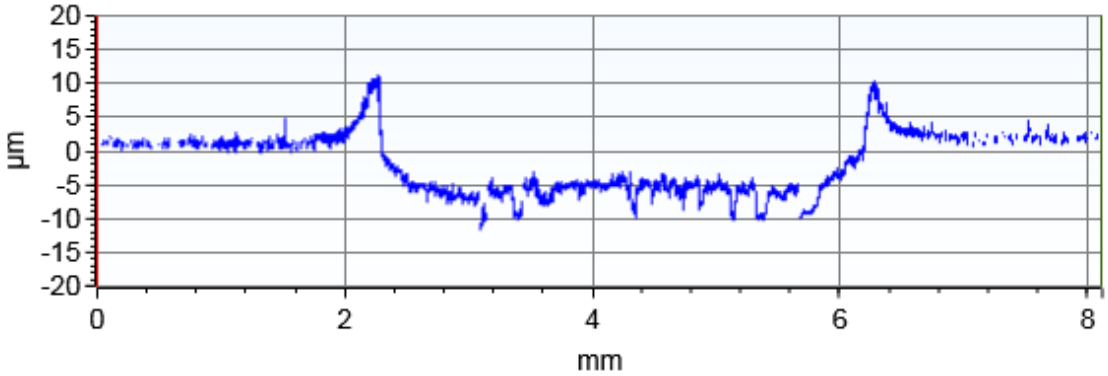

Figure 4.10 – Profil de profondeur d'un cratère SDL le long d'un diamètre du cratère.

4.4.5. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

L'analyse par SIMS a été utilisée pour caractériser les échantillons immergés dans le sodium contenant de l'oxygène marqué ^{18}O. Un faisceau d'ions, dit primaires, est utilisé pour pulvériser les atomes à la surface de l'échantillon. Quelques atomes sont ionisés puis analysés par un spectromètre de masse. Le spectromètre de masse est composé d'une cage de Faraday et d'un multiplicateur d'électrons. Il permet de mesurer le rapport de la masse sur la charge des ions.

Appareil utilisé et configuration

L'appareil SIMS utilisé est le modèle IMS7f construit par Cameca.

Plusieurs faisceaux incidents ont été utilisés successivement : tout d'abord des ions césium Cs^+ pour analyser les isotopes de l'oxygène puis des ions oxygène O_2^+ pour analyser les éléments métalliques et en particulier le sodium.

L'énergie du faisceau incident était de 15 keV et l'énergie des ions secondaires était de 5 keV. Seuls les ions secondaires négatifs ont été analysés.

Les cratères d'analyse de forme carrée mesurent 150 µm de côté. Les éléments sont cartographiés et l'image obtenue est composée de 128 pixels dans chaque direction.

Vitesse de pulvérisation

La profondeur d'analyse est mesurée avec l'appareil « contour GT » construit par Bruker, utilisé pour les cratères SDL. Une mesure de la profondeur moyenne est obtenue à partir de la durée d'analyse et de la mesure de profondeur finale, et en supposant une vitesse de pulvérisation constante, de 1,039 $nm.s^{-1}$ la profondeur peut être connue à chaque instant de l'analyse pour les mesures réalisées avec un faisceau primaire de Cs^+.

4.4.6. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser localement des échantillons en coupe. En effet, cette technique permet de mettre en évidence des structures différentes des matériaux et d'observer des changements de nature de phase.

Couplé à de l'analyse EDS, le MET permet d'obtenir des profils chimiques locaux.

Appareils utilisés

L'appareil utilisé est un appareil Osiris de Tecnai équipé d'un détecteur EDS construit par ChemiSTEM et d'un détecteur EELS.

L'EELS ou spectroscopie des pertes d'énergie ('electron energy loss spectroscopy' en anglais) est une technique de caractérisation élémentaire. Cette technique a l'avantage de pouvoir caractériser les éléments légers tels que le carbone, ce que l'EDS ne permet pas.

Des observations complémentaires ont été réalisées sur un appareil « TITAN G2 », construit par FEI, équipé d'un détecteur EDS.

Configurations

Le MET a été utilisé en configuration dite « microscopie à balayage électronique en transmission » (STEM pour 'scanning transmission electron microscopy') permettant d'obtenir des images en champs sombres (HAADF pour 'high annular dark field') et des images en champs clairs ('bright field'). Les analyses EDS ne peuvent être réalisées que dans ces configurations.

Préparation

L'observation et l'analyse par MET nécessitent des lames minces de quelques nanomètres d'épaisseur. Les lames ont été obtenues par découpe et amincissement avec une sonde ionique focalisée (FIB, pour 'focused ion beam'). L'appareil utilisé est un FIB Strata 400S construit par FEI.

Les lames ont été déposées sur des grilles en molybdène, ce qui réduit la qualité de la caractérisation de cet élément par EDS.

4.4.7. Récapitulatif des caractérisations réalisées pour les différents essais et échantillons

Les différentes caractérisations réalisées ont été décrites dans les paragraphes précédents. Toutes les caractérisations n'ont pas été utilisées pour tous les essais. Le tableau 4.4 récapitule synthétiquement les caractérisations réalisées pour chaque essai.

La prise de masse est connue pour tous les échantillons. De même, les observations de surface par MEB ont été réalisées pour tous les échantillons.

La DRX a été réalisée sur quelques échantillons semblant être représentatifs des comportements observés ainsi que sur les échantillons ayant des comportements très différents.

La SDL a été appliquée pour tous les essais, excepté l'essai cinétique de longue durée à 550 °C.

Le SIMS a été mis en œuvre uniquement pour l'essai avec des traceurs isotopiques de l'oxygène.

Enfin, les caractérisations par MET, STEM et STEM-EDS n'ont été réalisées que sur trois échantillons. Le premier échantillon, issu de l'essai paramétrique, a été immergé pendant 250 h à 650 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (échantillon MH751). Le deuxième échantillon, testé dans l'essai avec des traceurs isotopiques de l'oxygène, a été immergé pendant 1460 h dans le sodium à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (échantillon D). Enfin, le troisième échantillon a été immergé pendant 3486 h durant l'essai cinétique de longue durée à 450 °C avec 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

Tableau 4.4 – Récapitulatif des caractérisations réalisées sur les échantillons testés dans les essais de corrosion.

Nom de l'essai	Conditions		Prise de masse et MEB de surface	MEB coupe	DRX	SDL	SIMS	MET
	Température et teneur en oxygène	Durées testées (en h)						
Essai paramétrique	T=650 °C w_O^{Na}=200 µg.g^{-1}	122, 250, 500	Tous	250 h, 500 h	250 h, 500 h	Tous	Aucun	250 h
	T=450 °C w_O^{Na}=200 µg.g^{-1}	250, 500, 1671	Tous	*1641 h (échec de préparation)*	Aucun	Tous	Aucun	Aucun
Essai avec traceur isotopique de l'oxygène	T=550 °C w_O^{Na}=200 µg.g^{-1}	354, 500, 600, 1000, 1460	Tous	*1000 h, 1460 h (échecs de préparations)*	Tous	Tous	Tous	1460 h
Essai cinétique de longue durée	T=450 °C w_O^{Na}=56 µg.g^{-1}	239, 433, 600, 785, 1577, 2204, 2886, 3486	Tous	Aucun	239 h, 1577 h, 2204 h, 2886 h, 3486 h	Tous	Aucun	3486 h
Essai sur l'effet de la microstructure	T=550 °C w_O^{Na}=200 µg.g^{-1}	242, 584, 1276	Tous	Aucun	Aucun	Tous	Aucun	Aucun
Essai cinétique de longue durée	T=550 °C w_O^{Na}=200 µg.g^{-1}	242, 584, 1276, 1924, 2395, 2830, 3842, 5304, 7704	Tous	Aucun	5304 h	Aucun	Aucun	Aucun

4.5. Conclusions

Un ensemble de procédures, de protocoles et de savoir-faire expérimentaux, ainsi qu'un ensemble d'outils de caractérisation des couches de surface, ont ainsi été utilisés pour réaliser des essais en sodium liquide dans un pot de l'installation CORRONa dans des conditions aussi contrôlées que possible. En particulier, le protocole mis en place pour le contrôle de la chimie du sodium permet de maîtriser et de connaître la teneur en oxygène du sodium. Ainsi des essais avec différentes teneurs en oxygène ont pu être réalisés à différentes températures, sur des durées totales allant de 122 h à 7704 h avec des périodes comprises entre 100 et 2400 h.

Pour chaque échantillon, l'évolution des masses a été mesurée et des observations de surface ont été réalisées avec un MEB. La DRX a été appliquée sur des échantillons issus de tous les essais de corrosion, sauf ceux issus de l'essai à 450 °C, contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Tous les échantillons, exceptés ceux de l'essai de cinétique de longue durée à 550 °C, ont été caractérisés par SDL. Enfin, le SIMS a été utilisé uniquement sur les échantillons de l'essai avec traceur isotopique de l'oxygène.

Finalement, les caractérisations MET, après découpes avec un FIB, ont été réalisées sur trois échantillons. Le premier a été immergé pendant 250 h dans le sodium à 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Le deuxième a été immergé dans l'essai avec traceur isotopique de l'oxygène pendant 1460 h (500 h dans le sodium avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène et 960 h avec 280 $\mu g.g^{-1}$). Le troisième a été immergé dans le sodium à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 3486 h.

Les résultats de ces essais et caractérisations sont présentés dans le chapitre suivant.

5. Résultats expérimentaux de corrosion dans le sodium liquide contenant de l'oxygène

Après immersion dans le sodium liquide, les échantillons d'acier austénitique 316L(N) sont caractérisés par des techniques complémentaires, qui ont permis de mettre en évidence différents phénomènes de corrosion.

Nous verrons, dans un premier temps, le comportement de l'acier dans le sodium à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (partie 5.1).

Ensuite, l'effet de la température sera décrit (partie 5.2), avec la présentation des résultats obtenus dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C, puis dans le sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C. Pour ces conditions, l'activité de l'oxyde de sodium dissous dans le sodium liquide est comparable. En effet, d'après les données thermodynamiques présentées dans le chapitre 3, l'activité de Na_2O est de 0,1 dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C, de 0,05 dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C et de 0,075 dans le sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C.

Les résultats amèneront à s'intéresser plus précisément à l'évolution de la teneur en chrome dans l'acier (partie 5.3).

Afin de mettre en évidence un effet de l'oxygène, nous avons considéré les deux essais réalisés à 450 °C. Le premier contient 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, soit une activité de Na_2O de 0,26 ; le second essai contient 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, soit une activité de 0,075 [Noden, 1973]. Les résultats de l'essai dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène diffèrent peu des résultats de l'essai dans le sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène ; ces résultats sont donnés en annexe 9.4.4.

5.1. Corrosion dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C

Dans cette partie, nous verrons les phénomènes de corrosion observés sur les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

Nous montrerons tout d'abord les résultats obtenus sur un échantillon immergé pendant 1460 h (paragraphe 5.1.1). Ces résultats sont représentatifs de l'ensemble des caractérisations réalisées sur des échantillons immergés dans le sodium liquide. Les légères différences liées à des durées d'immersion différentes seront données dans un second paragraphe (5.1.2).

5.1.1. Exemple représentatif de la corrosion dans le sodium liquide en présence d'oxygène

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent un échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Les observations réalisées sont représentatives de la corrosion de l'ensemble des échantillons immergés dans le sodium à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

Les caractérisations apportant des informations globales sur l'évolution du matériau seront présentées dans un premier temps. Il s'agit des pesées, des résultats de la diffraction par rayons X et des profils élémentaires obtenus sur une large zone par SDL. Puis les observations de la surface des échantillons, réalisées par MEB, seront décrites.

Enfin, les observations locales de l'intérieur du matériau seront présentées. Il s'agit des analyses par SIMS depuis la surface vers le cœur des échantillons et des observations de sections transverses par MET. Les observations par MEB depuis la surface en utilisant différentes tensions d'accélération des électrons apporteront aussi des informations sur les phénomènes se produisant sous la surface.

5.1.1.1. Évolution globale du matériau pendant la corrosion

Prise de masse

Pour l'échantillon immergé pendant 1460 h, la prise de masse est de 3,5 $mg.dm^{-2}$. En supposant que seule la formation de chromite de sodium est à l'origine de la prise de masse, cela correspond à une épaisseur de chromite de sodium de 0,16 µm (la masse volumique de la chromite de sodium est ρ_{NaCrO_2} = 4,36.10^3 $kg.m^{-3}$ [PDF, 2012]).

Modifications des compositions élémentaires du matériau

Les profils élémentaires depuis la surface vers l'intérieur du matériau d'un échantillon immergé dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 1460 h sont réalisés en utilisant la SDL. Comme pour l'ensemble des échantillons, deux profils ont été réalisés par cette technique sur cet échantillon. Les résultats d'un profil sont présentés sur la figure 5.1, le second profil étant très similaire. Cette figure représente la composition du solide en fonction de la profondeur d'analyse. Les éléments présentés dans cette analyse sont le carbone, l'oxygène, le sodium, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel et le molybdène.

L'abscisse '0 µm' correspond à l'interface et l'analyse est présentée jusqu'à 5 µm sous la surface de l'alliage 316L(N). L'ordonnée, en at.%, est présentée en échelle logarithmique pour les éléments analysés.

À proximité de la surface et jusqu'à 0,75 µm, les compositions en oxygène, sodium et chrome sont élevées, de l'ordre de, respectivement, 30 at.%, 50 at.% et 11 at.%, et sont décroissantes avec la profondeur d'analyse. La composition en chrome atteint un maximum local de l'ordre de 12 at.% à une profondeur de 0,3 µm. Le carbone présente également un maximum de composition d'environ 2,7 at.% à l'interface (profondeur = 0 µm).

Entre 0,3 et 1,2 µm, les teneurs en oxygène et sodium décroissent. La teneur en chrome atteint un minimum local à 0,75 µm de profondeur. Entre la surface et 0,75 µm de profondeur la composition du molybdène atteint un maximum local à 0,65 µm. Dans cette zone, la composition du carbone diminue mais reste élevée.

De même, entre 0,65 et 1,2 µm, la composition en molybdène décroît et atteint approximativement la composition de l'alliage. La teneur en chrome augmente pour atteindre la composition de l'alliage vers 2,5 µm, alors que les compositions en sodium et en oxygène décroissent. L'oxygène atteint un palier à

5 at.% avec un signal très bruité. Ce palier correspond vraisemblablement à la limite de résolution de l'oxygène en SDL[7].

La composition du sodium présente plusieurs étapes dans sa diminution avec la profondeur. Après une forte diminution entre 0,4 µm et 1,2 µm, cette composition marque un second palier pour décroître à nouveau fortement à partir de 1,8 µm jusqu'à environ 2,8 µm. La composition en sodium décroît alors linéairement jusqu'à la fin du profil.

Les teneurs en fer et en nickel sont faibles à proximité de la surface, puis augmentent rapidement jusqu'à 1 µm. La composition en nickel atteint alors un maximum légèrement supérieur à la composition initiale de l'alliage, alors que la composition en fer continue de croître plus lentement pour atteindre la composition initiale de l'alliage vers 2,5 µm.

Enfin, le chrome, dont on a vu les variations en début de profil, présente une composition plus faible que celle de l'alliage entre 0,75 µm et 2,5 µm. La position du minimum local de la composition du chrome sera considérée comme une position de référence pour qualifier l'évolution du matériau dans le temps. Les variations du chrome seront plus largement étudiées dans la partie 5.3.

En résumé, à proximité de la surface, une zone riche en oxygène, sodium et chrome est observée. Lorsque la profondeur d'analyse augmente, une zone riche en molybdène est visible. Pour ces deux zones, la composition de carbone est relativement élevée. Lorsque la profondeur d'analyse augmente encore, une zone appauvrie en chrome est observée.

La zone riche en oxygène, sodium et chrome pourrait correspondre à de la chromite de sodium et la zone riche en molybdène et carbone pourrait correspondre à des carbures de type M_6C, riches en molybdène. Une 3ème zone peut être décrite comme le métal affecté par la corrosion, où le chrome et le fer sont à des plus faibles teneurs que dans le cœur de l'alliage et où le sodium est présent en quantité non négligeable. Au-delà de cette zone, on peut considérer que le métal est peu affecté. Les profils de carbone et de sodium peuvent s'expliquer par un cratère d'analyse qui n'est pas homogène en profondeur.

La nature des phases formées est déterminée par DRX. Les résultats font l'objet du paragraphe suivant.

[7] Le plasma de la SDL est obtenu avec de l'argon en circulation et peut contenir de l'oxygène en impureté.

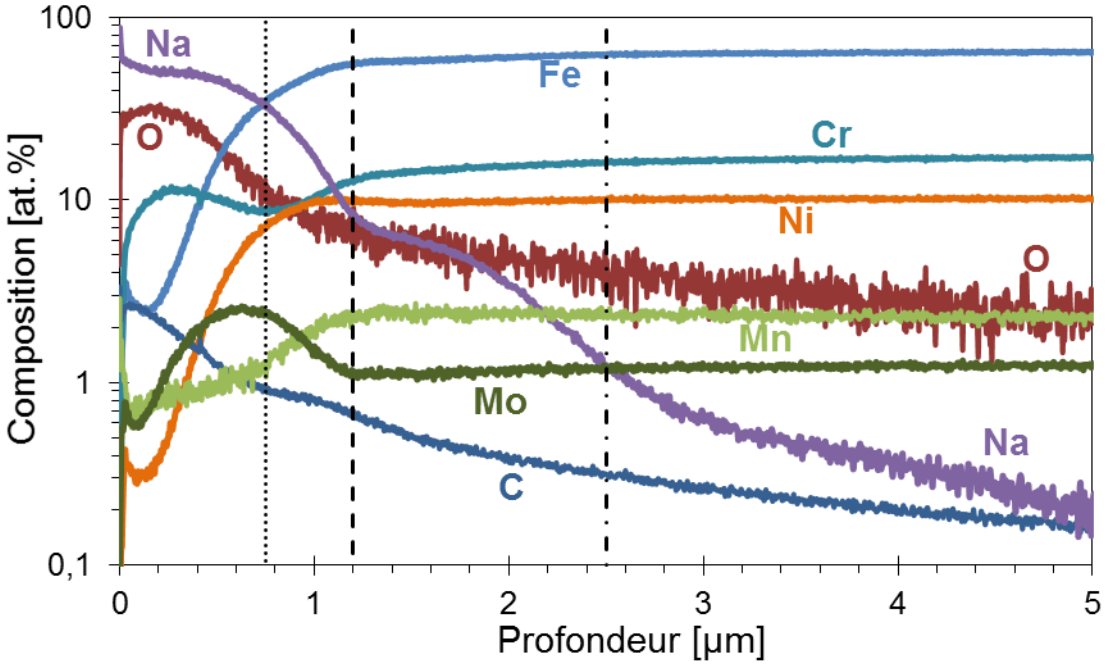

Figure 5.1 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Nature des phases formées

Le diffractogramme de l'échantillon immergé pendant 1460 h (figure 5.2) est représentatif des phases identifiées sur les échantillons immergés pendant moins de 4000 h dans les mêmes conditions de teneurs en oxygène (200 µg.g^{-1}) et de température (550 °C). Le diffractogramme ne montre que la partie mesurée pour des angles 2θ compris entre 10 et 60°. Les angles inférieurs n'ont pas été mesurés et les angles supérieurs confirment les observations entre 10 et 60°. En effet, les phases qui diffractent aux angles supérieurs à 60° montrent également des pics entre 10 et 60°. Par ailleurs, pour les angles supérieurs, les pics de diffraction sont théoriquement et expérimentalement moins intenses et plus difficilement visibles.

L'analyse permet de montrer la présence d'austénite, matériau du substrat, et la formation de carbures de type M_6C, indexés ici avec la fiche correspondant à Fe_3Mo_3C. Les autres carbures de type M_6C proposés par la base de données « PDF-2/Release 2012 RDB » contiennent ~3 atomes de molybdène pour 1 atome de carbone, les ~3 atomes restants étant du nickel, du fer et / ou du manganèse. Ils donnent des résultats proches des pics expérimentaux mais légèrement moins satisfaisants.

Enfin, les résultats expérimentaux montrent deux bosses centrées sur 16,2° et 21,5°. La première pourrait correspondre à un pic très élargi de la chromite de sodium. Cependant, le pic serait décalé par rapport au pic théorique et les pics des plans cristallins de la même famille n'apparaissent pas. En effet, les plans (0003) diffractent à 16,65° et les plans (0006) diffractent à 33,64°. Ce second pic n'est pas visible expérimentalement.

Nous n'avons pas trouvé d'explications pour la seconde bosse, centrée sur 21,5°.

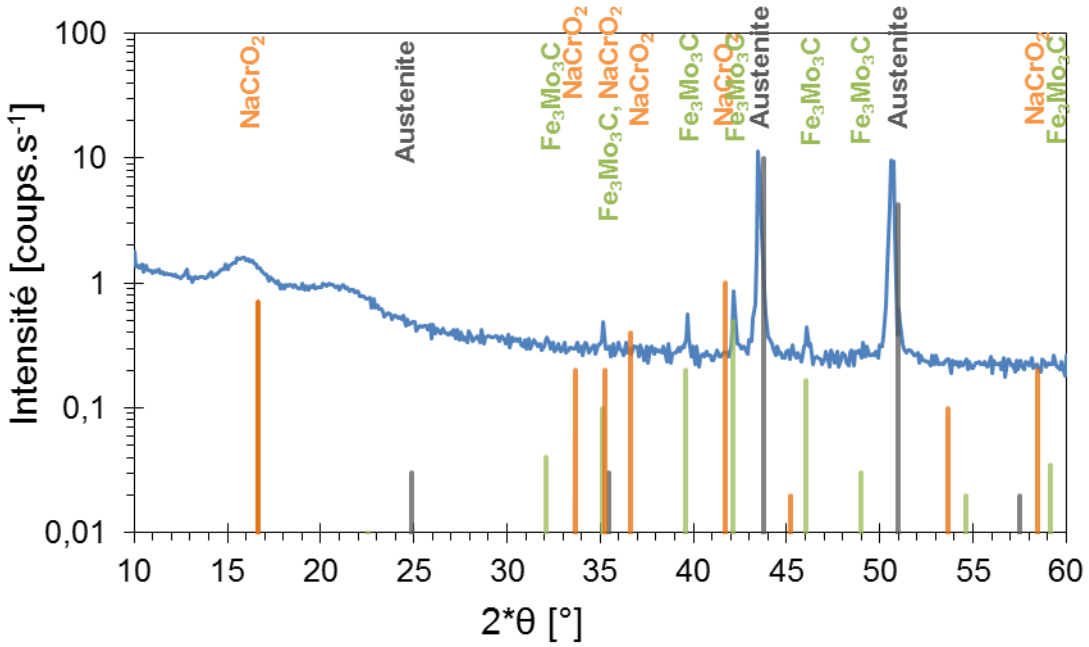

Figure 5.2 – Diffractogramme de l'échantillon immergé dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C pendant 1460 h, mesures effectuées en configuration θ-2θ. Comparaison avec les diffractogrammes théoriques de la chromite de sodium (orange), des carbures Fe_3Mo_3C (vert) et de l'austénite (gris).

5.1.1.2. Oxydation et carburation externe

Les surfaces des échantillons sont observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence les phases formées à l'interface entre le sodium et l'alliage.

Un premier résultat est présenté sur la figure 5.3. La surface semble peu homogène : des zones sombres et des zones claires sont visibles en électrons secondaires. Les zones sont délimitées par des joints de grains et des joints de macles émergeants à la surface (figure 4.1). Des agrandissements de ces zones sont présentés sur la figure 5.4 (zone sombre à gauche et zone claire à droite). Sur les deux zones, des cristaux d'une largeur d'une centaine de nanomètres sont présents. Ils présentent une forme de tétraèdre, comme [Kolster, 1975] l'a décrit pour des cristaux de chromite de sodium. Sur les deux zones, les cristaux sont semblables par leur taille et leur forme. Mais la densité de population des cristaux est plus élevée sur la zone sombre que sur la zone claire. Les zones de différentes densités semblent délimitées par des joints de grains et / ou des macles de l'acier.

Une caractérisation élémentaire par EDS d'une zone claire est donnée sur la figure 5.5. L'image principale est réalisée en électrons secondaires. L'image en bas à droite, réalisée en électrons rétrodiffusés, correspond au cadre tracé sur l'image principale. L'échelle est identique sur cette image et sur les cartographies élémentaires qui montrent de haut en bas puis de gauche à droite, le nickel, le fer, le molybdène, l'oxygène, le sodium et le chrome. Sur ces cartographies élémentaires en nuances de gris, plus une zone est claire, plus elle est riche en élément analysé.

Les cristaux présents sur la surface de l'acier sont riches en oxygène, sodium et chrome et semblent donc être de la chromite de sodium $NaCrO_2$. Les signaux du fer et du nickel correspondent à la contribution de l'acier austénitique sous-jacent.

Sur l'image en électrons rétrodiffusés (contraste chimique), des petits précipités très clairs apparaissent. Ces précipités sont riches en molybdène et ne contiennent pas de chrome, ni de sodium ni d'oxygène. Il pourrait s'agir de carbures de type M_6C, où M est pour moitié du molybdène et pour moitié du manganèse ou plus probablement du fer ou du nickel, mais il est difficile de le mettre en évidence étant donnée la présence de l'acier austénitique sous-jacent. Le carbone ne peut pas être analysé par EDS.

En résumé, les observations montrent clairement la formation de phases à la surface de l'alliage. Ces phases seraient de la chromite de sodium, $NaCrO_2$, et des carbures de molybdène, M_6C, pouvant contenir du manganèse, du fer ou du nickel (déjà analysées par DRX, figure 5.2).

La chromite de sodium n'a pas été observée en DRX, alors qu'elle apparaît en SDL et sur les observations MEB EDS. Une explication probable est qu'elle est trop fine pour être caractérisée par DRX.

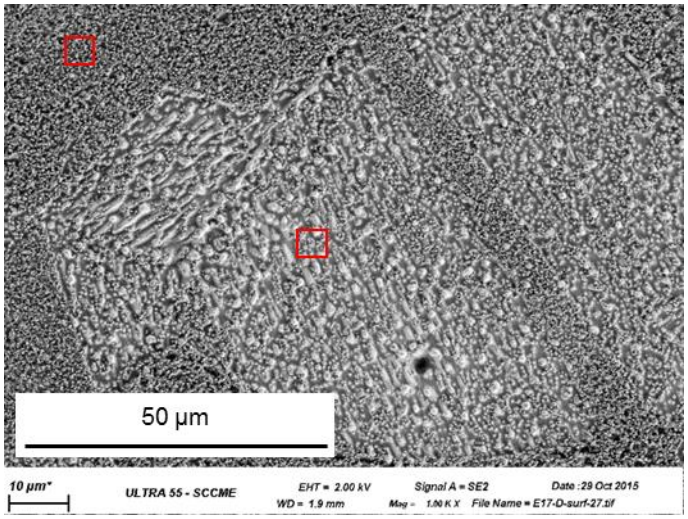

Figure 5.3 – Surface de l'acier exposée pendant 1460 h au sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (MEB, électrons secondaires).

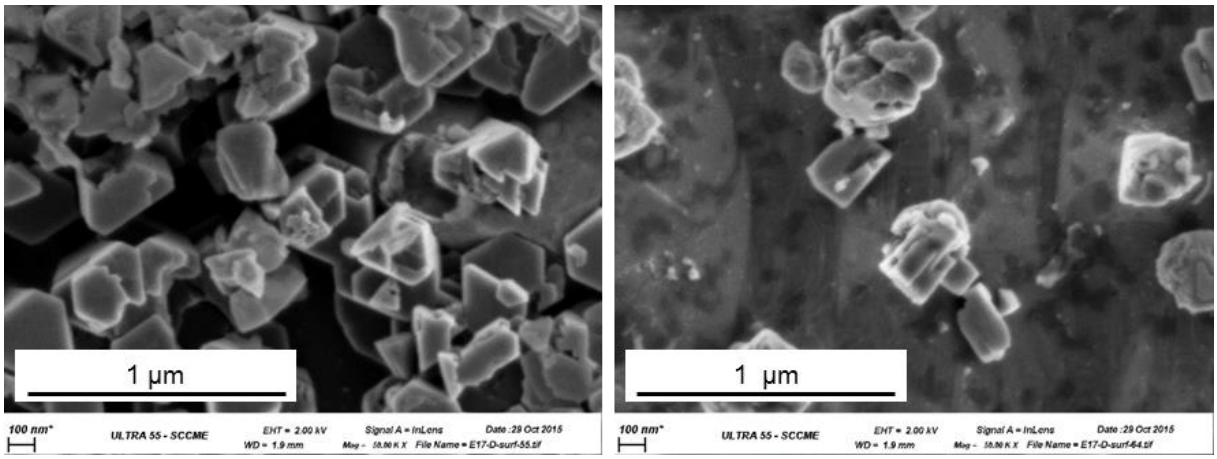

Figure 5.4 – Observations MEB (électrons secondaires dans la colonne) de la zone sombre (à gauche) et de la zone claire (à droite) de l'échantillon immergé pendant 1640 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (figure 5.3).

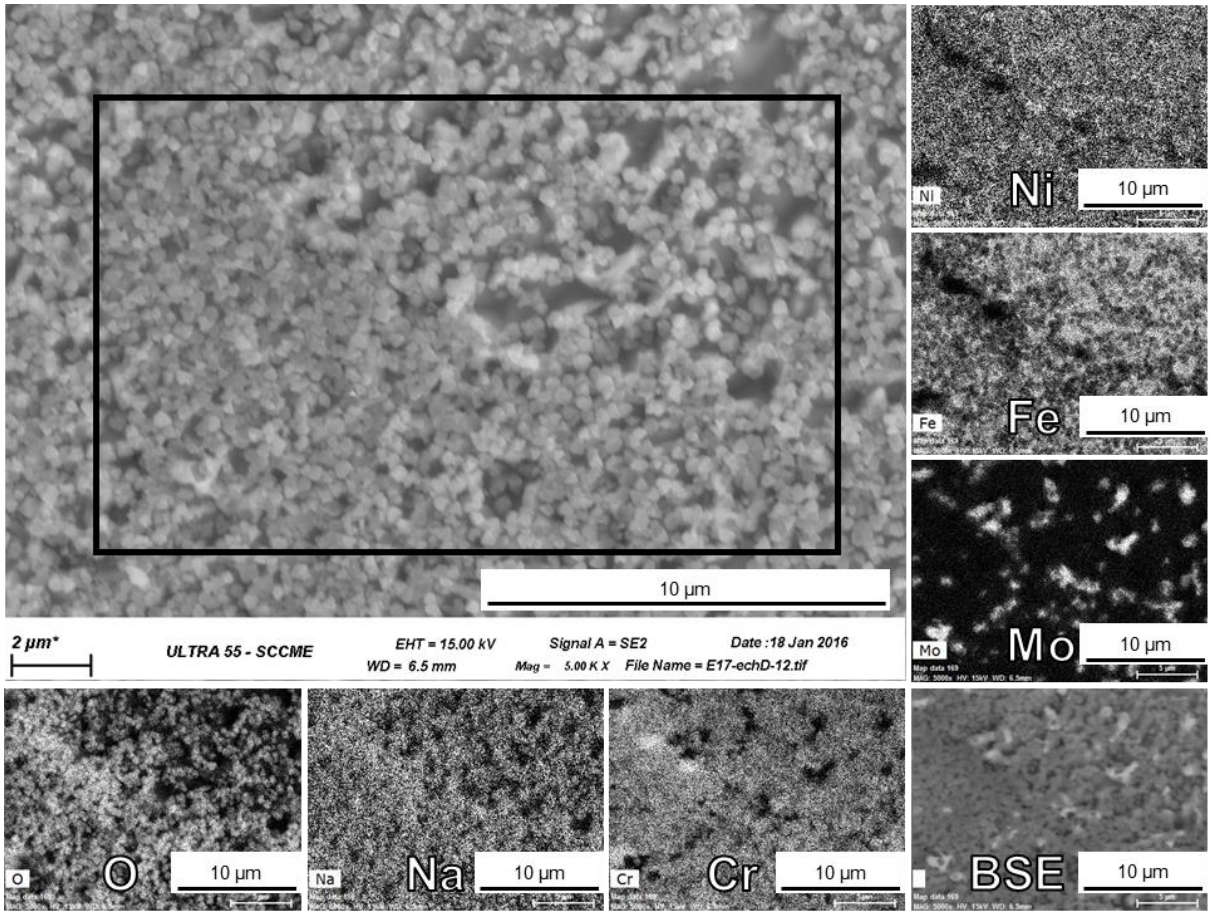

Figure 5.5 – Observations MEB (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) et cartographies élémentaires par EDS de la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.1.1.3. Oxydation et carburation interne

5.1.1.3.1. Caractérisation à partir de la surface

Carburation interne

La figure 5.6 montre des images en électrons rétrodiffusés de deux zones similaires de la surface de l'échantillon étudié. Les électrons incidents sont accélérés à une tension de 15 kV (à gauche) et de 2 kV (à droite). Une plus grande tension d'accélération des électrons a pour effet d'augmenter la profondeur d'analyse. Ici, l'analyse, réalisée avec la plus forte tension d'accélération, montre des cristaux très clairs, que l'on a déjà identifiés à des carbures de molybdène M_6C (figure 5.5). Ces carbures ne sont pas visibles avec un faisceau incident accéléré à 2 kV, ce qui indique que les carbures se situent sous une première couche, qui semble être de la chromite de sodium d'après les analyses déjà présentées (SDL, figure 5.1 et EDS, figure 5.5).

De plus, la population de ces carbures semble être plus importante à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. En effet, des lignes, qui correspondent à la géométrie et à la taille des joints de grains, se détachent.

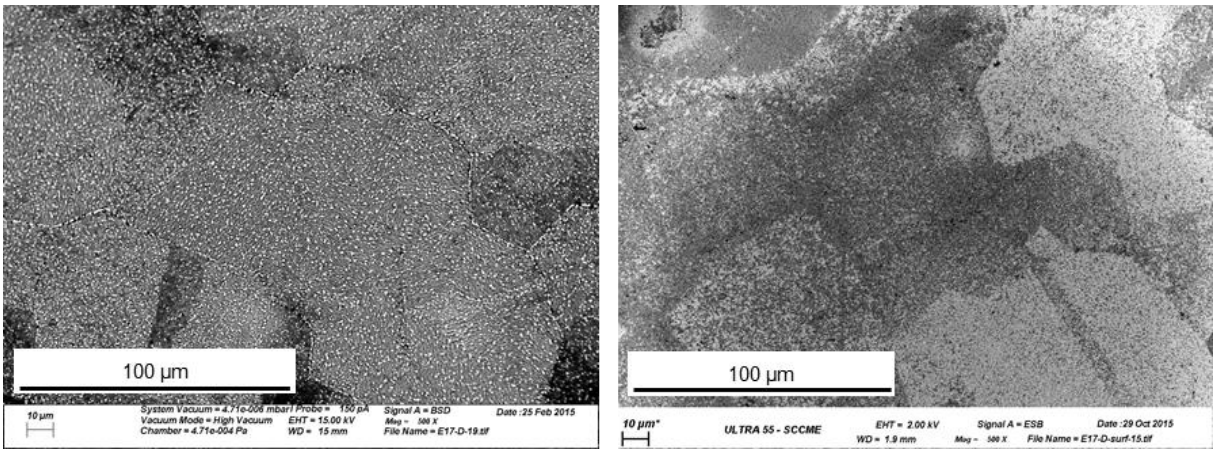

Figure 5.6 – Observations MEB des électrons rétrodiffusés par une surface exposée au sodium liquide pendant 1460 h à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène sous un faisceau accéléré par une tension de 15 kV (à gauche) et 2 kV (à droite).

Oxydation interne

Le SIMS permet d'analyser certains éléments sur des plans parallèles à la surface à différentes profondeurs. Cette technique apporte des informations sur l'évolution des concentrations des éléments en présence dans le matériau.

Par exemple, la répartition de l'isotope 18 de l'oxygène est présentée sur la figure 5.7 à différentes profondeurs (0,017 ; 0,2 ; 0,56 et 1,62 µm) depuis la surface d'un échantillon, qui a été immergé dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 1460 h (500 h avec ^{16}O et 960 h avec ^{18}O). Les images sont composées de 128 pixels dans les deux directions, pour une largeur réelle de

150 µm. Sur les cartographies, plus la couleur est chaude (jaune, orange, rouge), plus la concentration en ^{18}O est importante. À l'inverse, plus la couleur est froide (bleue, noire), plus la concentration en ^{18}O est faible.

À faible profondeur dans l'échantillon (17 nm), l'oxygène est très présent, avec une répartition homogène. Cette homogénéité diminue avec la profondeur d'analyse : des zones moins riches en oxygène apparaissent à 0,2 µm et s'étendent lorsque la profondeur atteint 0,56 µm. Enfin, les zones riches en oxygène se situent uniquement dans les joints de grains de l'alliage à une profondeur de 1,62 µm.

Un comportement semblable est observé pour le sodium (figure 5.8) : le sodium est analysé sur toute la surface à faible profondeur (profondeur de 0,09 µm) ; il est présent seulement aux joints de grains plus en profondeur dans le matériau (profondeur de 1,5 µm) et sa concentration diminue avec la profondeur d'analyse (profondeur de 5,5 µm) pour devenir presque indétectable (profondeur de 9,4 µm). Ces observations sont compatibles avec les analyses SDL où de la chromite de sodium est observée en surface. Puis une diminution progressive des concentrations de sodium et d'oxygène est observée dans la matrice jusqu'à leur limite de détection.

Les mesures SIMS, réalisées pour le chrome, montrent pour certains profils des enrichissements locaux aux joints de grains, mais cette observation est difficilement exploitable en raison des limitations de la technique. En effet, la spectroscopie de masse est sensible aux variations de plusieurs ordres de grandeurs de concentration, comme c'est le cas pour le sodium et l'oxygène, et peu sensible aux variations de concentration lorsqu'elles sont inférieures à un ordre de grandeur, comme c'est le cas pour le chrome.

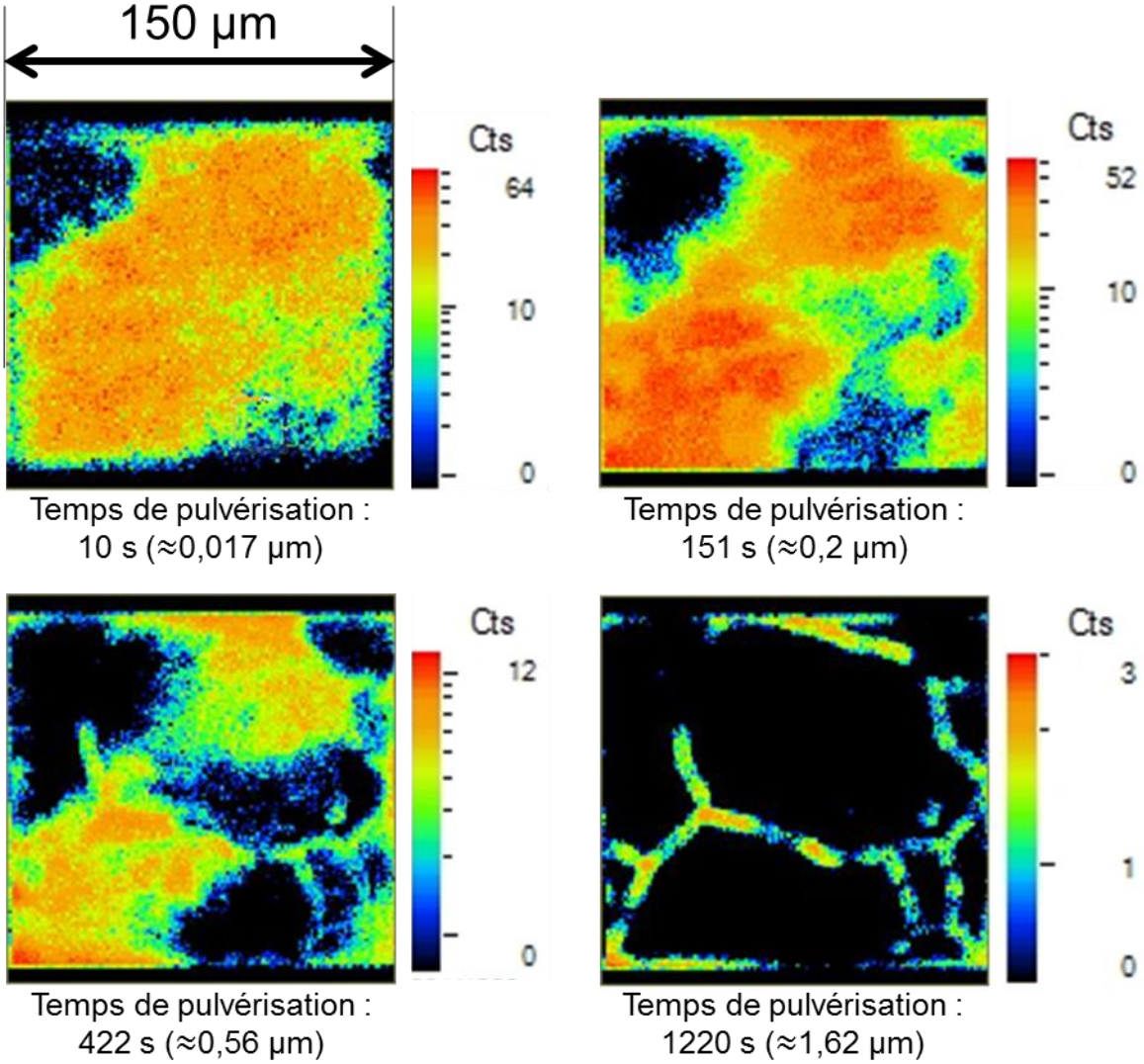

Figure 5.7 – Cartographies SIMS de ^{18}O sur des plans parallèles à la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

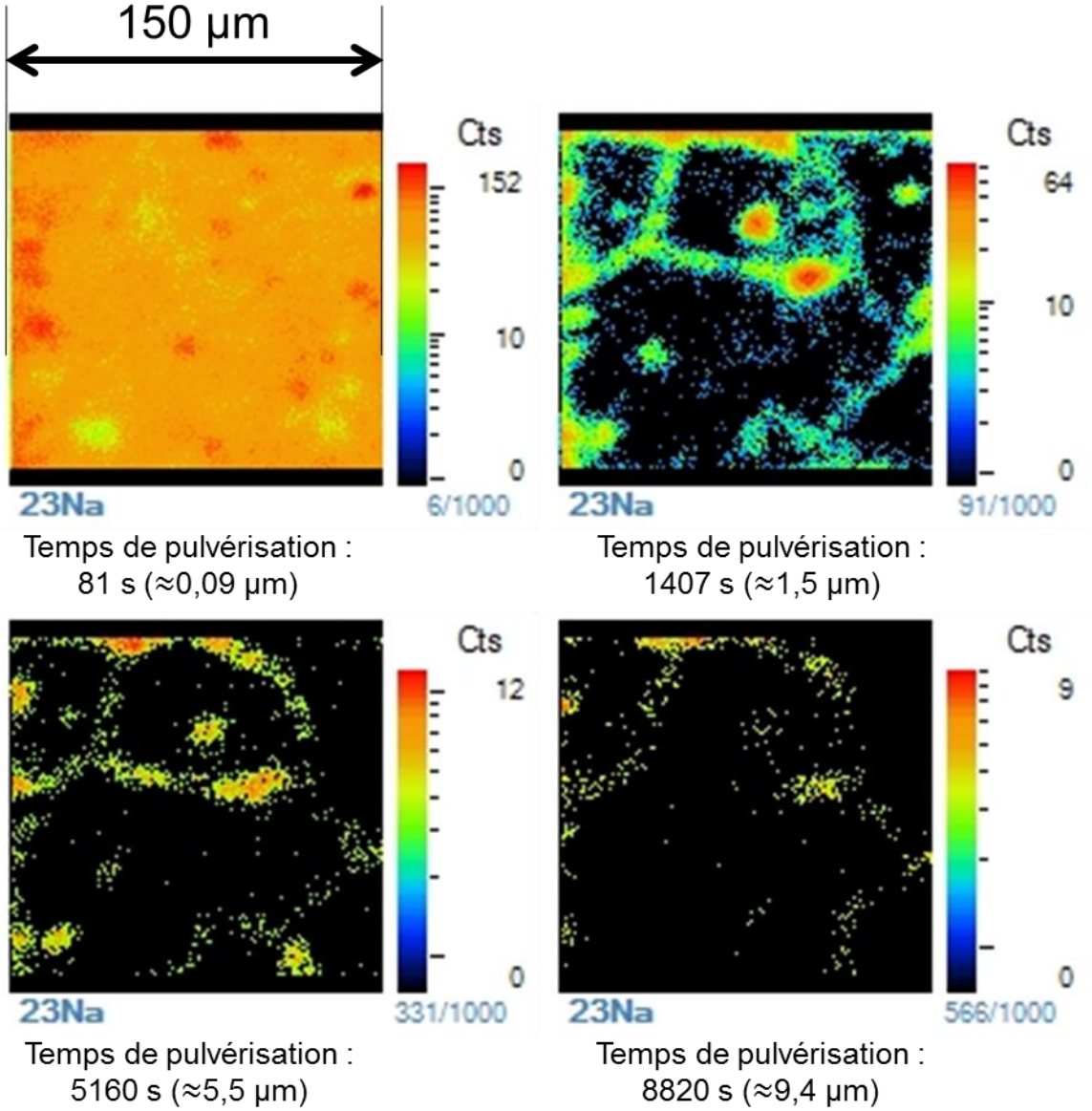

Figure 5.8 – Cartographies SIMS de ^{23}Na sur des plans parallèles à la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.1.1.3.2. Observations en coupe transverse

La caractérisation en coupe transverse d'un échantillon exposé au sodium est présentée sur la figure 5.9, avec l'image de l'ensemble de la lame découpée par FIB obtenue par STEM HAADF à gauche. Une zone, repérée par un rectangle sur cette image, analysée par EDS, est donnée à la même échelle que les cartographies élémentaires. De gauche à droite et de haut en bas de la figure, on retrouve ainsi cette image agrandie, la cartographie du chrome, du nickel, du sodium, du fer, de l'oxygène et du molybdène. La surface exposée au sodium est située en haut des images.

Observation de la surface exposée au sodium

À la surface exposée au sodium, des cristaux sont formés sous le dépôt de tungstène et à droite du joint de grains. Ces cristaux sont riches en chrome, sodium et oxygène. Il s'agit très probablement de la chromite de sodium.

La phase formée à gauche du joint de grains est riche en molybdène et en fer. En revanche, elle ne contient pas de chrome, ni de nickel, ni des autres éléments venant de l'environnement (sodium, oxygène). L'analyse EDS ne permet pas l'analyse du carbone. Mais cette phase est très probablement un carbure M_6C, qui prend racine dans le joint de grains.

Au-dessus de ce carbure, il est possible de remarquer une zone contenant de l'oxygène, du sodium et du fer. Il pourrait d'agir d'un oxyde mixte de sodium et de fer.

Zone agrandie en haut du joint de grains

La zone agrandie montre la présence de deux phases le long du joint de grains, l'une à proximité immédiate de la surface et l'autre à environ 200 nm sous la surface.

La phase à proximité immédiate de la surface, riche en molybdène et en fer, est la racine du carbure M_6C décrit précédemment.

La phase, située à 200 nm sous la surface, d'une longueur de l'ordre de 1 µm, est riche en chrome et oxygène. Le sodium est aussi présent dans cette phase. Il s'agit vraisemblablement de la chromite de sodium, de même que certains cristaux précédemment identifiés sur la surface. La chromite semble s'étendre jusqu'à 1,5 µm sous la surface sur cet exemple.

Observation le long du joint de grains, depuis la surface vers l'intérieur de l'alliage

En direction du cœur de l'alliage, on remarque dans le joint de grains la présence d'une phase très sombre. Son analyse par EDS a montré qu'elle était riche en silicium et contenait de l'oxygène.

Puis, plus en profondeur dans le joint de grains, des phases plus claires sont visibles. La caractérisation élémentaire de ces phases n'a pas été possible. Enfin, bien plus en profondeur, le joint de grains rejoint un autre joint de grains pour former un joint triple.

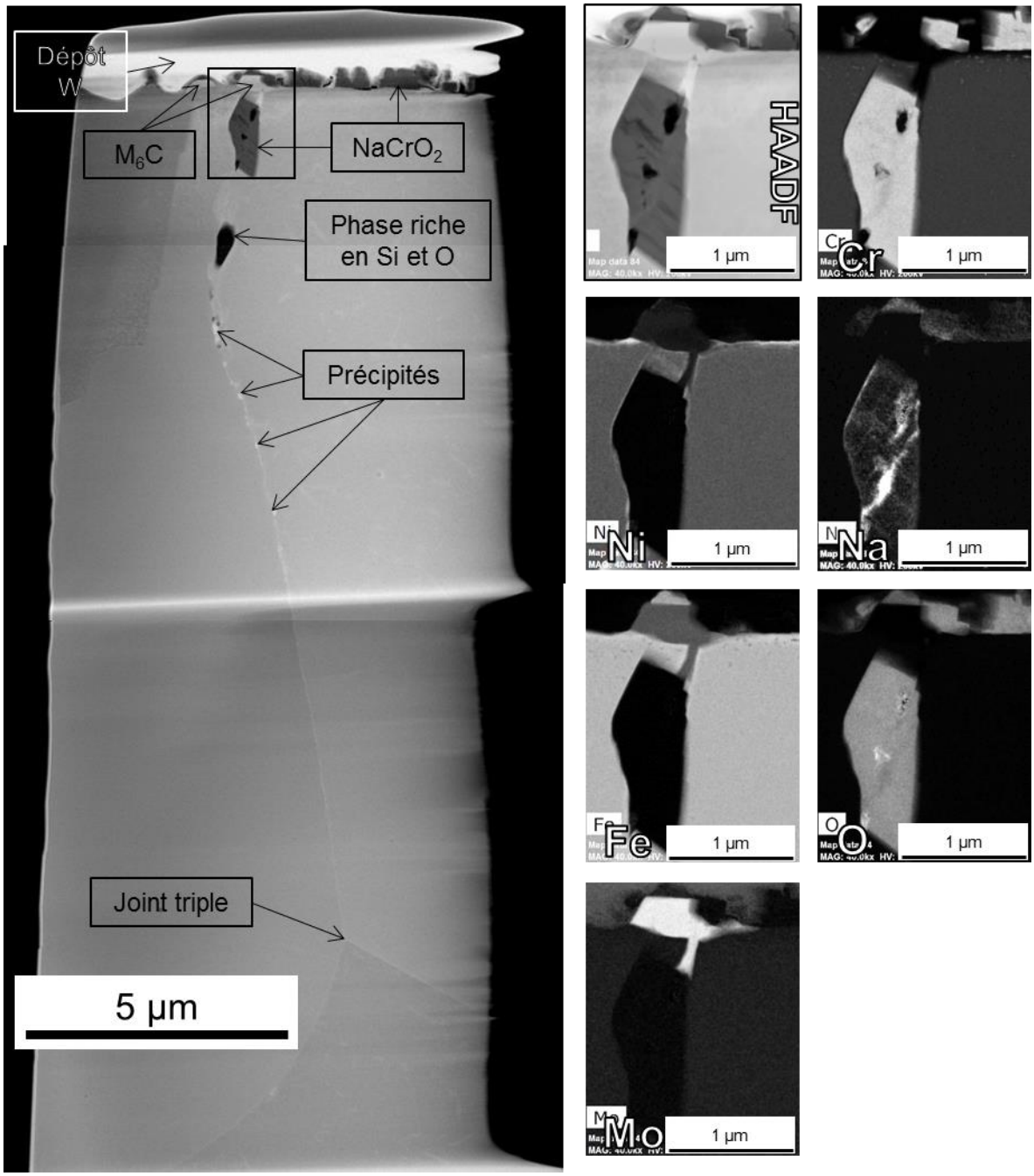

Figure 5.9 – Observations STEM (HAADF) et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.1.1.3.3. Conclusions sur l'oxydation et la carburation interne

Les caractérisations réalisées montrent la présence d'oxygène, de chrome et de sodium, correspondant très probablement à de la chromite de sodium, à la surface de l'échantillon (figure 5.5, MEB) et dans les joints de grains (figure 5.7 et figure 5.8, SIMS et figure 5.9, STEM EDS).

De plus, ces observations montrent que des carbures M_6C riches en molybdène et en fer se forment à la surface (figure 5.6, MEB) et à l'aplomb des joints de grains de l'alliage (figure 5.9, STEM EDS).

Enfin, une phase riche en oxygène, sodium et fer a été détectée en STEM EDS. Les données thermodynamiques ont montré que cette phase n'est pas stable dans les conditions stationnaires de corrosion de même que durant les transitoires de montée et descente en température (figure 3.6) d'après les données thermodynamiques utilisées. Son origine n'a pas d'explication.

5.1.1.4. Résumé des observations réalisées sur l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène

Les observations présentées ci-dessus ont montré que différentes phases sont formées à l'interface entre le sodium et l'alliage 316L(N).

Des carbures, riches en molybdène, de type M_6C, sont identifiés par DRX. Les observations des surfaces par MEB et des sections transverses par STEM permettent de localiser ces carbures sous la chromite de sodium, lorsqu'elle est présente, et préférentiellement à l'aplomb des joints de grains.

De la chromite de sodium se forme également à l'interface entre le métal liquide et l'alliage. En effet, les observations MEB et STEM, ainsi que les profils élémentaires obtenus par SDL, montrent que la surface de l'acier corrodé est enrichie en oxygène, sodium et chrome. Les analyses SIMS confirment que l'oxygène et le sodium sont présents à une forte concentration à la surface.

Cette chromite de sodium se forme préférentiellement aux joints de grains. Les observations transverses par STEM montrent que l'oxyde peut être présent jusqu'à une profondeur de 1,5 µm. Les analyses par SIMS confirment cet ordre de grandeur. Les mesures par SDL montrent aussi que le sodium et l'oxygène sont présents en quantité à cette profondeur.

En supposant que la prise de masse des échantillons est uniquement due à l'oxydation et que l'oxyde est dense et compact, cela représente une épaisseur de 0,16 µm. Cet ordre de grandeur est compatible avec les observations réalisées, bien qu'un peu faible.

5.1.2. Effet de la durée d'immersion

À 550 °C, plusieurs durées d'immersion, de 242 h à 7704 h, ont été réalisées par périodes allant de 100 h à 2400 h. Ce paragraphe présente l'influence de ces différentes durées d'immersion sur les résultats obtenus.

Nous verrons que certains comportements évoluent avec la durée d'immersion. Cependant, comme un petit nombre de durées d'immersion différentes ont été testées (le dispositif de corrosion ne permet pas de tester un grand nombre d'échantillon), les durées d'immersion correspondant à un changement de comportement ne peuvent pas être déterminées précisément.

5.1.2.1. Évolution globale du matériau

La figure 5.10 présente la prise de masse par unité de surface en fonction de la durée d'immersion pour l'ensemble des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} à 550 °C. Les prises de masse des échantillons varient peu pour les durées d'immersion inférieures ou égales à 3842 h, puis augmentent fortement jusqu'à 5304 h et plus lentement jusqu'à 7704 h.

Cette forte augmentation de la masse de l'échantillon immergé pendant 5304 h peut être attribuée à la formation de chromite de sodium en plus grande quantité. En effet, la chromite de sodium a été clairement détectée par DRX, comme le montre la figure 5.11 qui compare les diffractogrammes obtenus pour les échantillons immergés pendant 1460 h (déjà présenté sur la figure 5.2) et 5304 h. La bosse centrée sur $2\theta = 16{,}2°$ (présente après 1460 h d'immersion) est remplacée sur le diffractogramme obtenu sur l'échantillon immergé pendant 5304 h par un pic bien défini de la chromite de sodium. Les carbures de molybdène, de type M_6C, sont aussi analysés. Des pics de diffraction supplémentaires, à $2\theta = 12{,}5°$; 22,8°et 37,8°, apparaissent et ne sont pas expliqués.

Les profondeurs d'oxydation caractéristiques, estimées en SDL, changent avec la durée d'immersion des échantillons. Dans notre travail, la profondeur d'oxydation est estimée par la profondeur correspondant à la composition minimale du chrome. Comme le montre la figure 5.12, cette profondeur augmente avec la durée d'immersion.

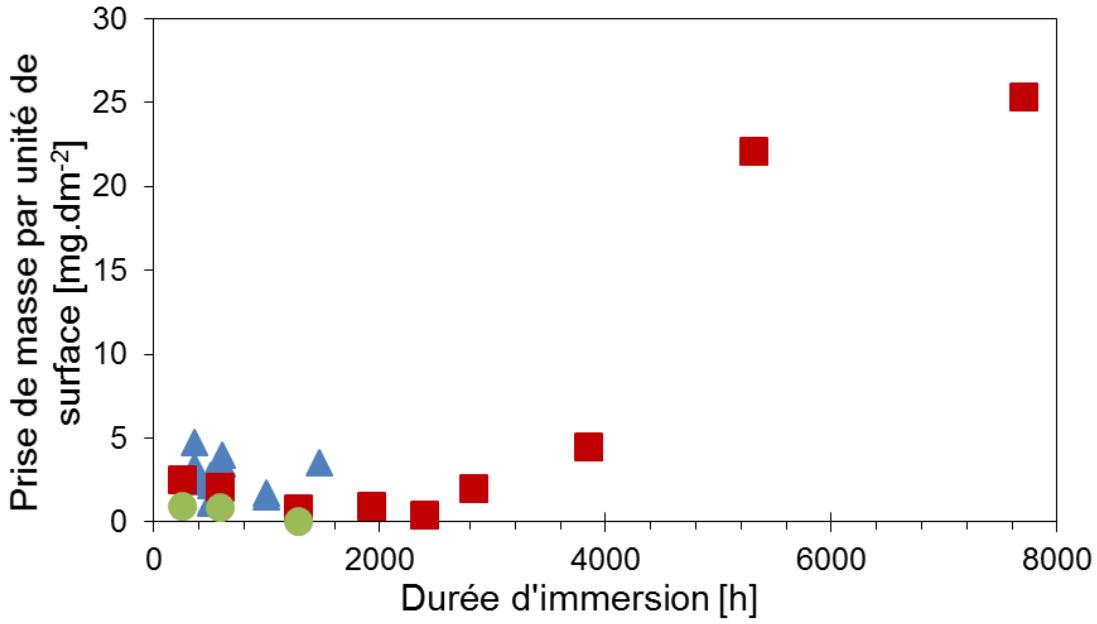

Figure 5.10 – Prises de masse par unité de surface en fonction de la durée d'immersion des échantillons immergés dans le sodium à 550 °C, contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

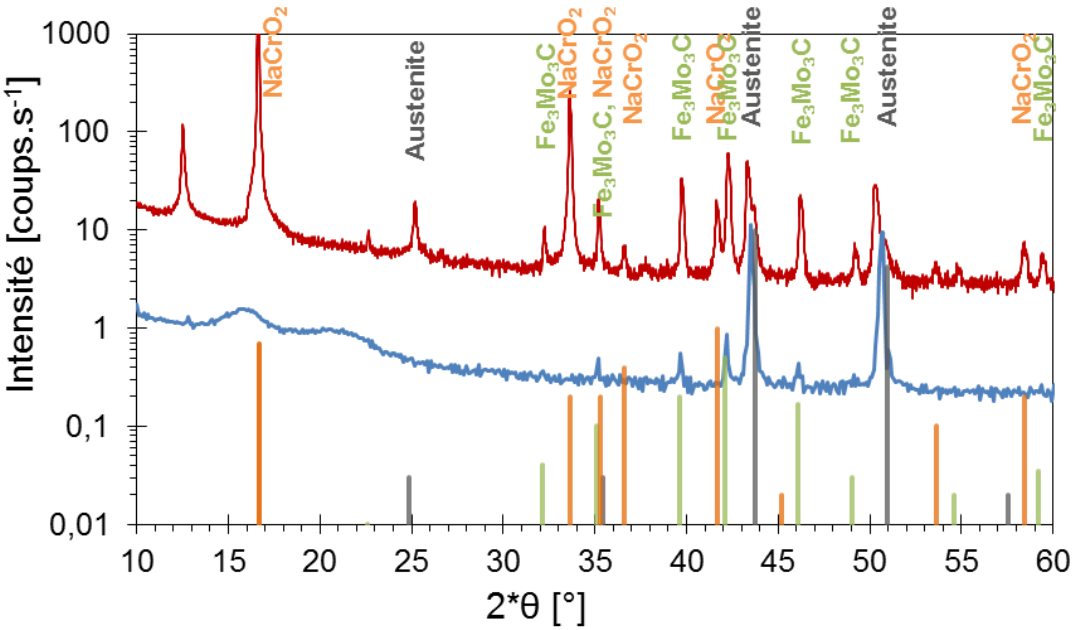

Figure 5.11 – Diffractogrammes d'échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C pendant 1460 h (ligne continue bleue) et 5304 h (ligne continue rouge, avec un facteur multiplicatif de 10 sur les ordonnées), mesures effectuées en configuration θ-2θ.
Comparaison avec les diffractogrammes théoriques de la chromite de sodium (orange), des carbures Fe_3Mo_3C (vert) et de l'austénite (gris).

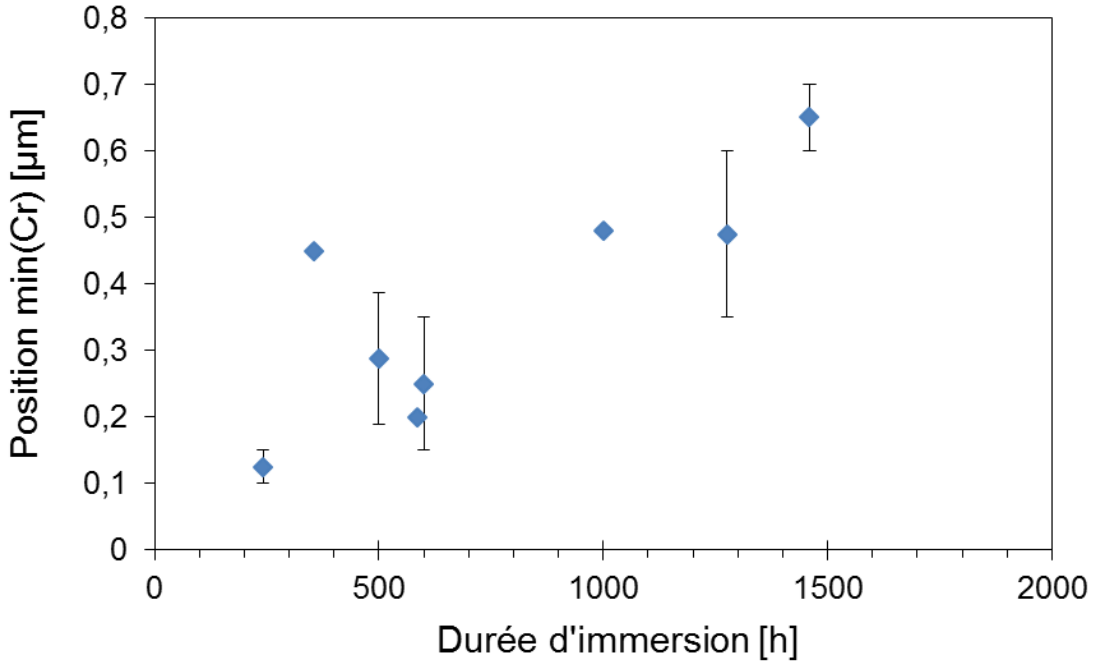

Figure 5.12 – Évolution de la position de la composition minimale en chrome en fonction de la durée d'immersion pour les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.1.2.2. Oxydation et carburation externe

La figure 5.13 regroupe des micrographies, à grandissement identique, des surfaces exposées au sodium liquide pendant 242 h, 500 h, 1276 h, 1924 h, 2395 h et 5304 h. L'acier est entièrement recouvert de cristaux pour toutes les durées d'immersion.

Pour les échantillons immergés pendant une durée inférieure ou égale à 2395 h, la densité surfacique de ces cristaux varie d'une zone à l'autre de l'échantillon. À partir de 1276 h d'immersion, les zones de densité surfacique de cristaux constante sont délimitées par des grains de l'alliage. Certains grains sont recouverts de petits cristaux de chromite de sodium. D'autres grains sont recouverts de cristaux de plus grande taille qui seraient des carbures de molybdène M_6C d'après les observations des contrastes chimiques (électrons rétrodiffusés). La même observation est réalisée à 1000 h d'immersion (observation non montrée ici).

Enfin, pour la durée d'immersion de 5304 h, les différentes zones ne sont plus visibles et la surface semble uniformément recouverte de cristaux de chromite de sodium. Les carbures de molybdène sont aussi présents. La figure 5.14, à plus fort grandissement, montrent deux populations de cristaux, probablement constitués de chromite de sodium : des cristaux, d'une dizaine de micromètres et de plus petits cristaux, d'une centaine de nanomètres, dont la forme tétraédrique et les dimensions rappellent les cristaux observés pour les durées d'immersion plus courtes. Les cristaux de grande taille, présents uniquement pour la durée d'immersion étudiée la plus longue, seraient à l'origine des pics de diffraction de la chromite de sodium.

On note aussi la présence d'un précipité à la surface de l'échantillon immergé pendant 242 h. Sa composition n'a pas été identifiée et ce type de cristal n'est pas observé pour les durées d'immersion plus longues.

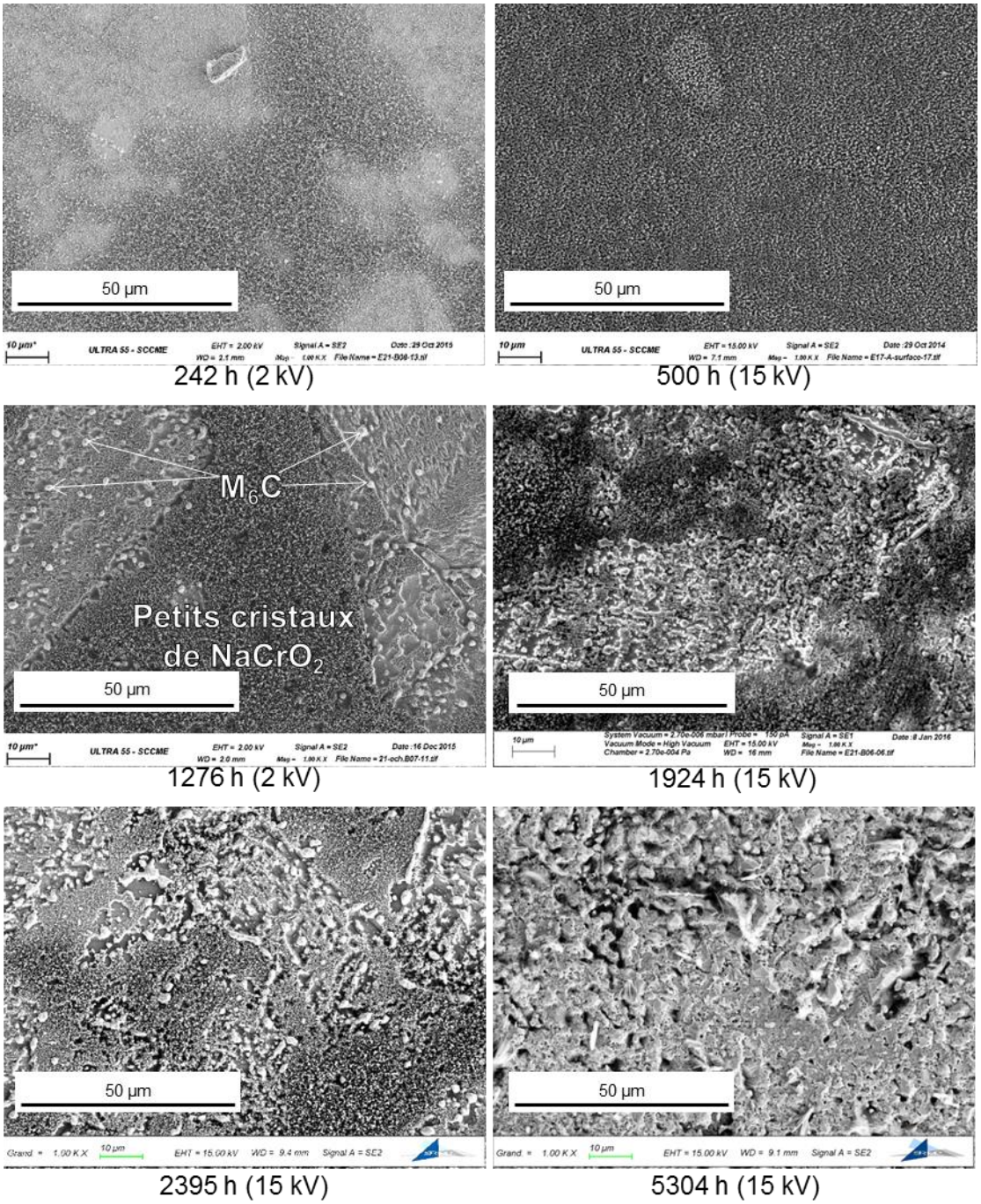

Figure 5.13 – Observations MEB (électrons secondaires) des surfaces exposées au sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pour différentes durées d'immersion.

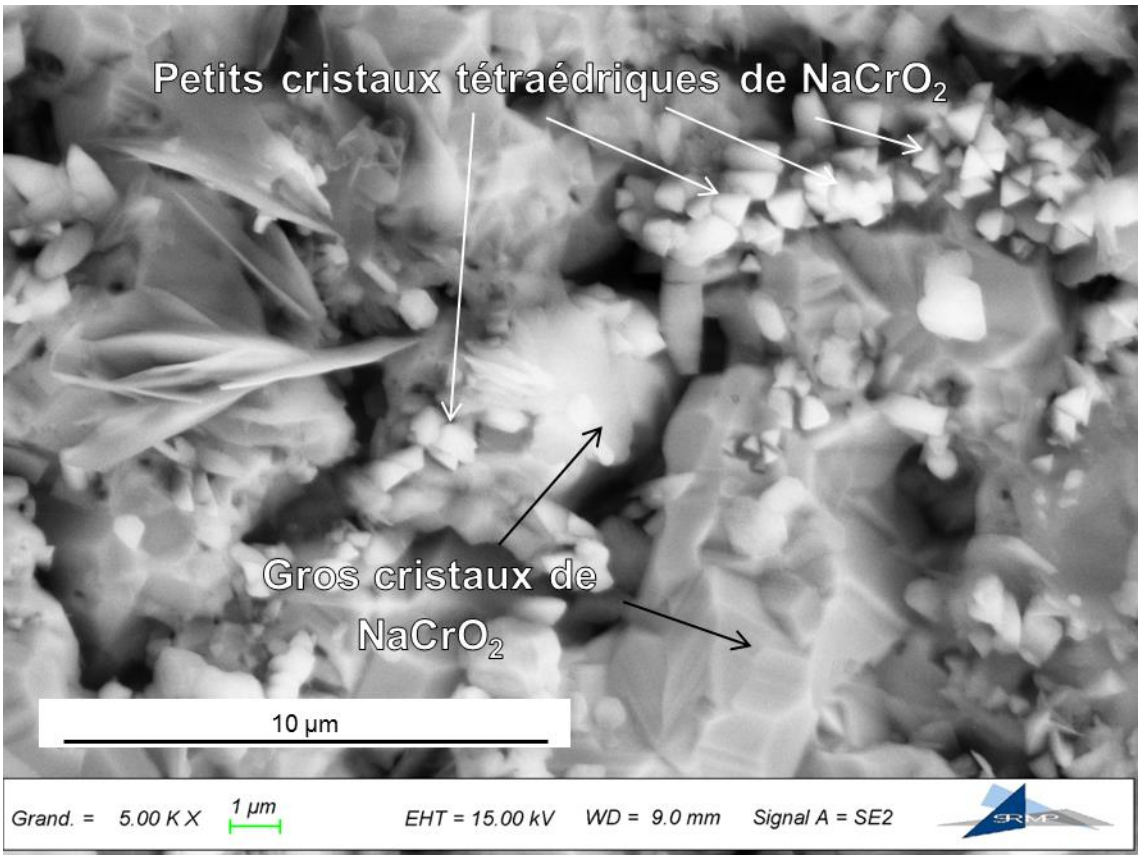

Figure 5.14 – Observation MEB (électrons secondaires, tension d'accélération : 15 kV) d'une surface exposée au sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 5304 h à 550 °C.

5.1.2.3. Carburation interne

La mise en évidence de la carburation interne est réalisée en utilisant une tension d'accélération des électrons élevée (30 kV) dans le MEB. Les résultats, obtenus en électrons rétrodiffusés, sont donnés sur la figure 5.15, qui montre trois surfaces exposées pendant 242 h, 584 h et 1924 h au sodium liquide.

Les phases les plus claires sont probablement des carbures de molybdène M_6C, formés préférentiellement aux joints de grains de l'alliage pour les durées d'immersion courtes (242 h et 584 h). À 584 h, le nombre de carbures de molybdène y semble plus élevé qu'à 242 h. À partir de 1000 h (figure 5.15, figure 5.6), les carbures sont aussi formés sur les grains de l'alliage.

La comparaison avec les tensions d'accélération plus faibles (figure 5.13) montre que ces carbures sont recouverts d'une couche de chromite de sodium.

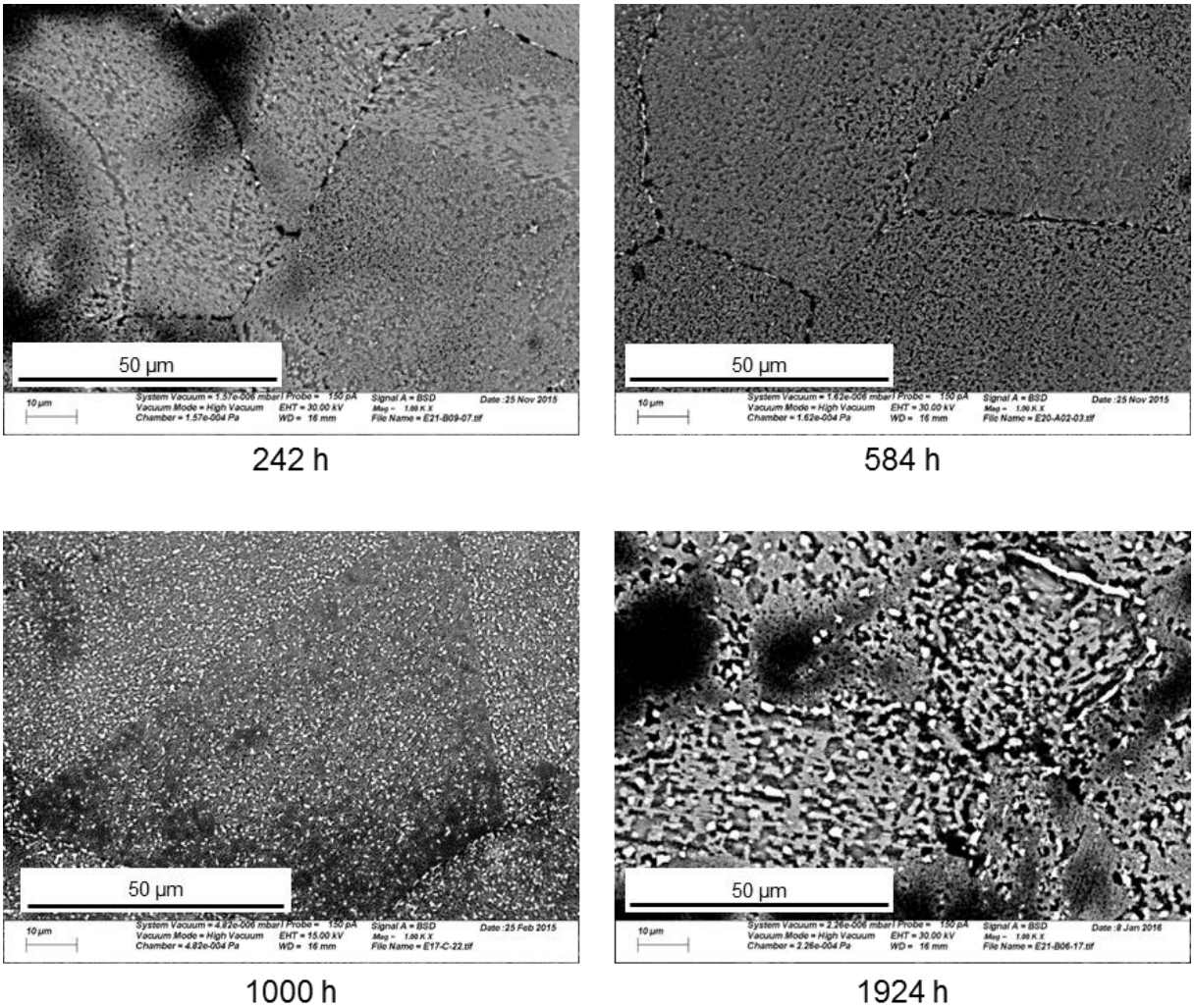

Figure 5.15 – Observations MEB (tension d'accélération supérieure à 15 kV), imagerie en électrons rétrodiffusés, des surfaces d'échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.1.3. Bilan des observations des aciers 316L(N) immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène

Lors de l'immersion dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, il se forme sur l'acier 316L(N) de la chromite de sodium et des carbures de molybdène pour toutes les durées d'immersion que nous avons étudiées (figure 5.2, figure 5.5 et figure 5.11). Les carbures de molybdène sont toujours recouverts d'une couche de chromite de sodium (figure 5.1, figure 5.6, figure 5.13 et figure 5.15). La chromite de sodium est formée par l'oxydation sélective du chrome de l'acier avec l'oxygène dissous dans le sodium liquide. Ce sera l'objet de la partie 5.3. La formation des carbures de molybdène s'explique par la présence de carbone dans le sodium et semble aussi favorisée par l'appauvrissement en chrome à la surface, d'après la figure 9.4 en annexe 9.2.1. La concentration de carbone dans le sodium est difficile à estimer dans notre configuration.

Pour les durées d'immersion les plus courtes, la chromite de sodium est sous forme de cristaux d'une centaine de nanomètres de longueur. La densité surfacique des cristaux de chromite de sodium varie d'un grain à l'autre, peut-être en raison de différences d'orientation cristalline (figure 5.3, figure 5.13). Pour les durées d'immersion les plus longues, l'oxyde se présente sous forme de cristaux dont la distribution de taille est bimodale (une centaine de nanomètres ou plusieurs dizaines de micromètres, figure 5.14). Les petits cristaux sont situés au-dessus des plus grands cristaux, ce qui pourrait signifier que les plus petits cristaux précipitent lors du refroidissement. Pour écarter cette possibilité, des échantillons, plongés et retirés à chaud, ont été caractérisés. Ces caractérisations ont montré que les petits cristaux sont présents pour les durées courtes d'immersion (voir annexe 9.4.1, figure 9.11 et figure 9.12), ce qui exclut la possibilité de leur précipitation lors du refroidissement. Ils se forment donc bien dans le sodium liquide à 550 °C.

Les expériences montrent également le rôle prépondérant des joints de grains dans la corrosion. Les carbures de molybdène se forment tout d'abord aux joints de grains de l'acier avant de germer sur les grains (figure 5.15). La chromite de sodium est analysée dans les joints de grains jusqu'à des profondeurs de l'ordre de quelques micromètres (figure 5.7, figure 5.8, figure 5.9).

La prise de masse des échantillons est faible pour les durées d'immersion courtes (figure 5.10) et peut être associée à la carburation et l'oxydation du matériau. La quantité de carbures est alors suffisante pour donner des pics de diffraction en DRX, contrairement à la chromite de sodium présente en trop faible quantité pour diffracter (figure 5.2). La prise de masse plus importante pour les durées d'immersion plus longues peut s'expliquer par la formation des plus gros cristaux de chromite de sodium (figure 5.10, figure 5.14). La DRX permet alors de mettre en évidence la chromite de sodium, présente en plus grande quantité (figure 5.11).

Pour expliquer la faible présence d'oxydes pour les courtes durées d'immersion, on peut penser que l'oxyde se dissout au fur et à mesure de sa formation. La dissolution de l'oxyde deviendrait plus lente que sa formation pour des durées de l'ordre de 5000 h dans les conditions étudiées. Ces mécanismes seront explorés dans la partie 6 de ce manuscrit.

Des essais ont aussi été réalisés à différentes températures. Les principaux résultats sont présentés dans la partie suivante.

5.2. Effet de la température sur la corrosion dans le sodium

Les parties précédentes ont décrit les résultats obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Pour évaluer l'influence de la température, des essais ont été réalisés dans du sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène et dans du sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. L'activité de Na_2O est équivalente dans ces trois conditions, d'après la loi de solubilité de Noden (page 54, [Noden, 1973]). En effet, avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium, l'activité de Na_2O est de 0,1 à 550 °C et de 0,05 à 650 °C. Avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène, son activité est de 0,075 à 450 °C.

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus pour les trois températures.

5.2.1. Nature des phases formées

La figure 5.16 montre un diffractogramme obtenu sur un échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Les caractérisations montrent la présence de chromite de sodium et de carbures de molybdène de type M_6C (comme pour l'échantillon immergé pendant 5304 h dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, figure 5.11).

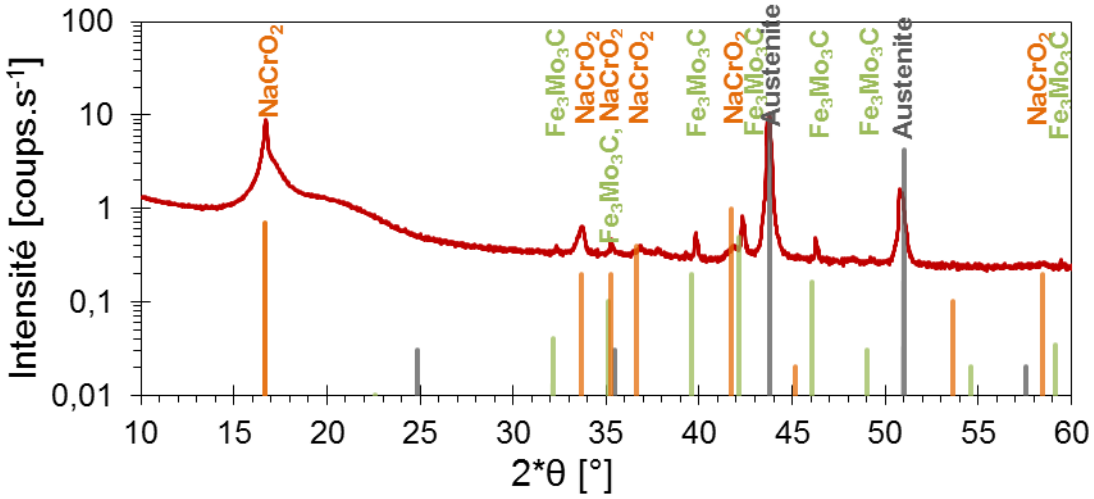

Figure 5.16 – Diffractogramme d'un échantillon (poli avec un papier SiC 1200) immergé dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C pendant 250 h, mesure effectuée en configuration θ-2θ. Comparaison avec les diffractogrammes théoriques de la chromite de sodium (orange), des carbures Fe_3Mo_3C (vert) et de l'austénite (gris).

Les profils élémentaires des échantillons immergés dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène sont obtenus par SDL. Un exemple est donné sur la figure 9.13 en annexe 9.4.2.1.

Les échantillons immergés dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène montrent des profils élémentaires très similaires à ceux obtenus avec les échantillons immergés dans le sodium à

550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (figure 5.1). Une zone riche en oxygène, sodium et chrome est présente en surface de l'acier, au-dessus d'une zone enrichie en molybdène. À cette profondeur, la composition en chrome atteint un minimum. Plus en profondeur encore, les compositions du fer, du chrome, du nickel et du molybdène augmentent jusqu'à atteindre leur composition nominale de l'alliage. La principale différence entre les essais à 650 et 550 °C réside dans les profondeurs caractéristiques des variations de compositions élémentaires (figure 5.23).

Les profils SDL et la DRX montrent la formation de chromite de sodium et de carbures de molybdène M_6C à 650 °C pour toutes les durées d'immersion testées.

Ces techniques de caractérisations ont aussi été utilisées pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

La figure 5.17 présente les diffractogrammes obtenus pour des échantillons immergés dans le sodium liquide à 450 °C pendant 239 h et 3486 h. Les deux analyses montrent l'austénite qui constitue le matériau et un pic qui correspond à la ferrite (les mesures réalisées jusqu'à $2\theta = 120°$ confirment ce pic).

Les produits de corrosion comme la chromite de sodium et les carbures de molybdène ne sont pas détectés par DRX.

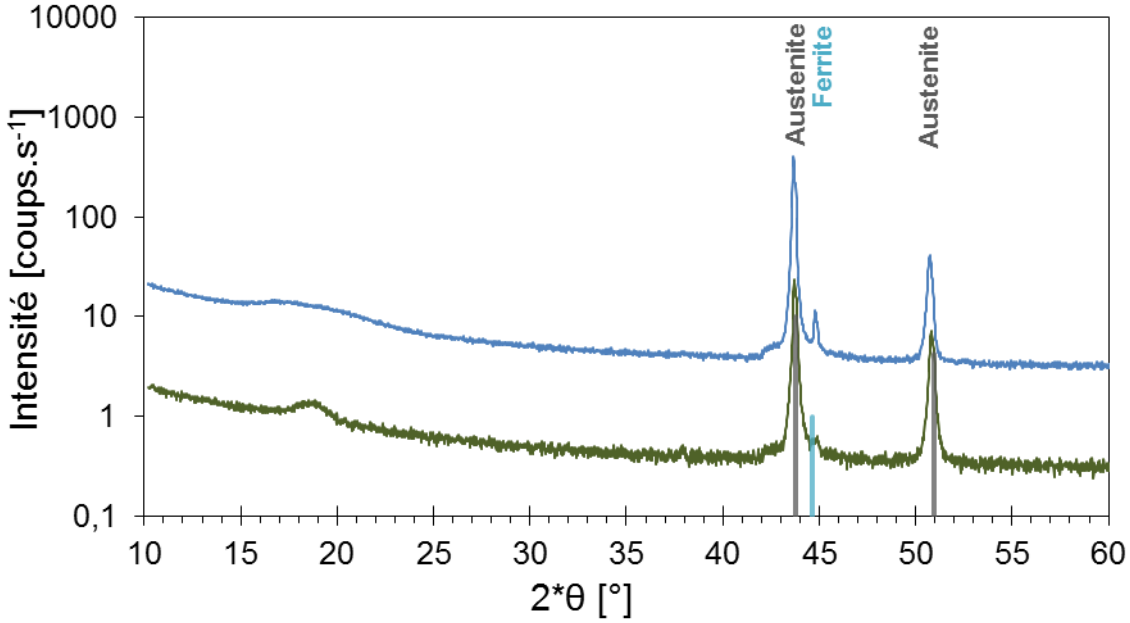

Figure 5.17 – Diffractogrammes d'un échantillon immergé dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C pendant 239 h (ligne continue verte) et pendant 3486 h (ligne continue bleue, intensité multipliée par 10). Mesures effectuées en configuration θ-2θ.

La figure 5.18 présente les profils élémentaires de composition, obtenus par SDL, pour l'échantillon immergé pendant 2886 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. Cette figure est représentative des profils obtenus pour les autres échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C. L'extrême surface est enrichie en sodium, chrome, fer et molybdène jusqu'à une profondeur de 20 nm (la composition du nickel est inférieure à 0,1 at.% et n'apparaît pas sur la figure). La présence en surface du chrome, du fer et du molybdène peut expliquer le pic de ferrite en DRX.

Les profils élémentaires plus en profondeur de ce même échantillon (figure 5.19) montre un appauvrissement en chrome, manganèse, fer, nickel et molybdène jusqu'à environ 0,6 µm. Jusqu'à cette profondeur, l'échantillon est enrichi en carbone, oxygène et sodium. On remarque qu'à partir d'une profondeur de 0,21 µm, la composition du carbone, de l'oxygène et du sodium décroît plus rapidement. Cette décroissance plus importante est concomitante avec un changement de comportement de l'accroissement de la composition en chrome.

Contrairement aux essais aux autres températures, aucune zone riche en oxygène, sodium et chrome, pouvant correspondre à la chromite de sodium, n'est observée. De même, les carbures M_6C ne sont pas observés en SDL. De plus, aux autres températures, nous avions considéré la position du minimum de composition du chrome comme une position de référence. Cette position ne peut pas être déterminée à 450 °C.

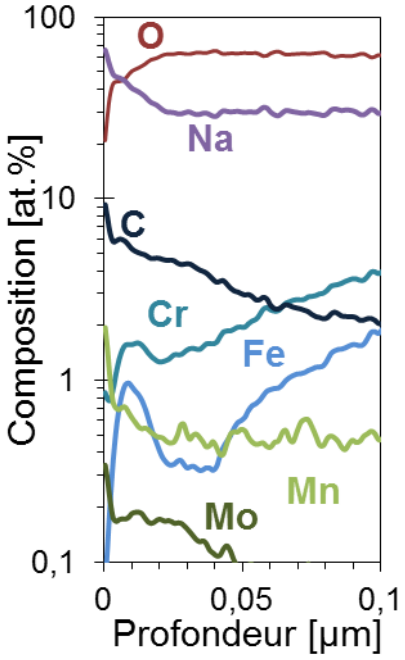

Figure 5.18 – Profils élémentaires obtenus par SDL sur les 100 premiers nanomètres d'un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 2886 h à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

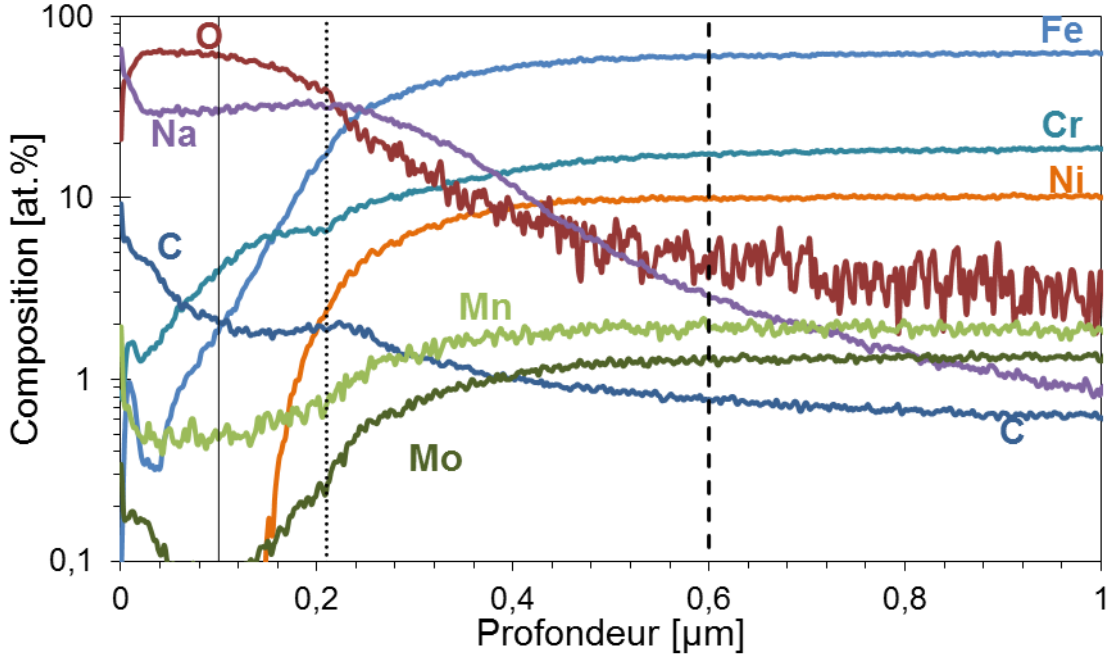

Figure 5.19 – Profils élémentaires obtenus par SDL sur le premier micromètre d'un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 2886 h à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d 'oxygène.

Conclusions

La SDL et la DRX mettent en évidence la formation de chromite de sodium et de carbures de molybdène à 650 °C sur un acier austénitique en contact avec du sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Ces résultats sont similaires à 550 °C pour les durées d'immersion les plus longues.

La chromite de sodium est présente pour les mêmes conditions dans les essais de [Cavell *et al.*, 1980 (1)].

[Thorley *et al.*, 1968] ont aussi identifié des carbures M_6C à la surface des échantillons. Pour eux, il s'agit de carbures Fe_2Mo_4C alors que nous considérons qu'il s'agit de carbures Fe_3Mo_3C, pouvant contenir du manganèse et du nickel. Notre étude thermodynamique a montré que des carbures de cette nature pouvait se former et contenait pour moitié du molybdène, les autres éléments pouvant être du manganèse, du fer et / ou du nickel (figure 9.1 et figure 9.2 en annexe). Nos résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec [Thorley *et al.*, 1968] et les calculs thermodynamiques. Cependant, il reste un doute sur la stœchiométrie exacte de cette phase. En effet, tout comme [Thorley *et al.*, 1968], nous n'avons pas les données expérimentales nécessaires pour préciser la stœchiométrie du carbure.

Dans le sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène, aucune de ces phases n'a été observée. De la ferrite est détectée. La présence de cette ferrite est difficilement explicable, même si *a priori* elle est en accord avec les résultats de la littérature sur le régime initial de dissolution qui mène à la formation de ferrite [Weeks *et al.*, 1973 ; Kolster, 1975 ; Baqué, 1980 ; Suzuki *et al.*, 1986 ; Gnanasekaran *et al.*, 2012 ; Yoshida *et al.*, 2012].

La SDL met aussi en avant un appauvrissement en chrome sous la surface de l'alliage. Un appauvrissement similaire a été constaté par [Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980] pour les aciers ferritiques. De même, [Cavell *et al.*, 1980 (1)] ont observé l'appauvrissement en chrome d'un acier AISI 316 lors de la formation de chromite de sodium.

5.2.2. Carburation et oxydation externe

La carburation et l'oxydation n'étant pas observées dans le sodium liquide contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C, les observations des surfaces ne sont pas détaillées dans ce paragraphe. Elles sont disponibles en annexe 9.4.3.1. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus sur les échantillons immergés dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C.

La figure 5.20 montre la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 250 h. La surface est couverte entièrement de cristaux tétraédriques, d'une centaine de nanomètres de dimension caractéristique.

En plus de ces cristaux de chromite de sodium, on peut voir des zones en forme de disque comme le montre la figure 5.21. Sur cette image en électrons rétrodiffusés pour rendre compte du contraste chimique, des zones carrées sont repérées par les chiffres 1 et 2. Ces zones correspondent aux spectres EDS donnés sur la figure 5.22. Ces analyses montrent que la zone 1 est riche en oxygène, sodium et chrome. Il s'agit très probablement de la chromite de sodium. La zone 2 en forme de disque, plus claire en contraste chimique, est riche en molybdène et relativement pauvre en oxygène et sodium. Il s'agit très probablement de l'alliage non oxydé recouvert de précipités de carbures de molybdène M_6C avec l'oxyde présent en faible quantité.

À 650 °C, les surfaces des échantillons sont recouvertes de cristaux de chromite de sodium dont la densité de population est beaucoup plus homogène qu'à 550 °C (figure 5.3, figure 5.4 et figure 5.13). De même à 650 °C, des carbures de molybdène M_6C sont présents. Ces précipités sont localisés dans des zones circulaires, contrairement à 550 °C où ils sont distribués soit aux joints de grains, soit sur la surface des grains.

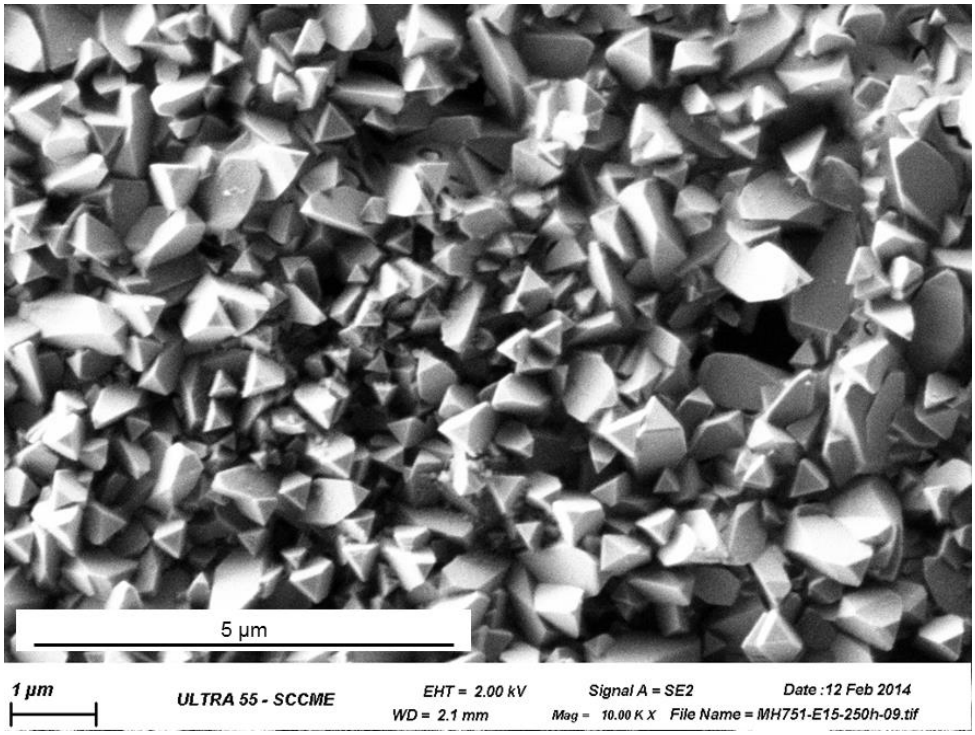

Figure 5.20 – Observation MEB (tension d'accélération : 2 kV) en électrons secondaires d'une surface exposée pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

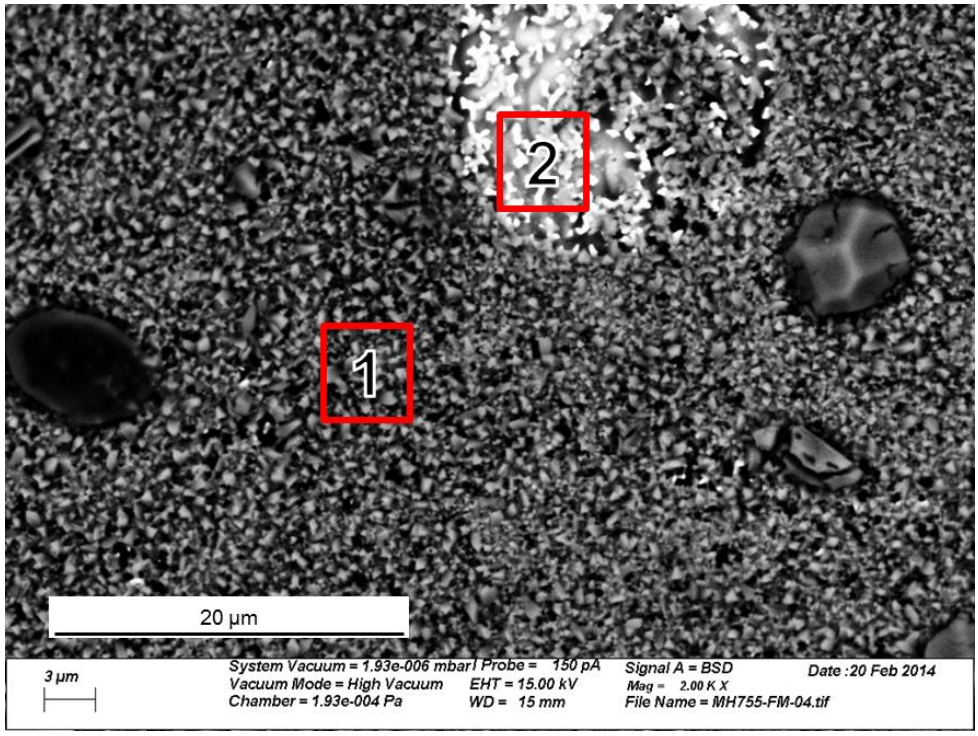

Figure 5.21 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli jusqu'à 1 µm, immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.
(tension d'accélération : 15 kV)

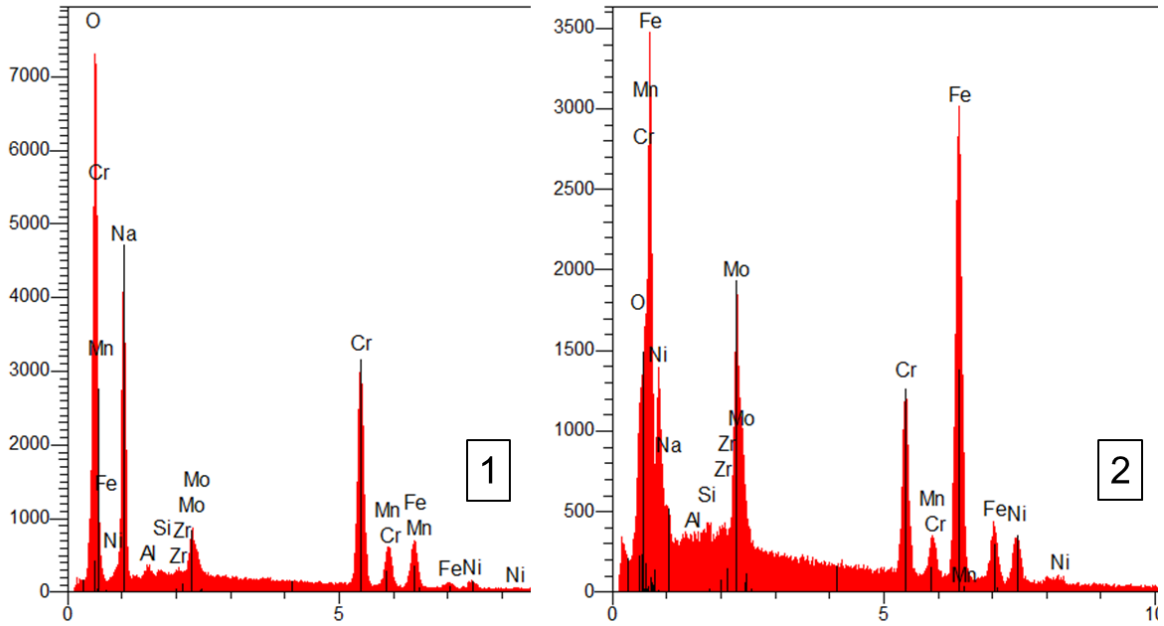

Figure 5.22 - Spectres EDS des zones 1 et 2 analysées sur la figure 5.21.

5.2.3. Carburation et oxydation interne

Les résultats présentés ici sont ceux de l'essai dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. Les résultats pour l'essai à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène sont donnés en annexe 9.4.3 (les résultats montrent peu d'oxydation et de carburation et sont délicats à interpréter).

5.2.3.1. Profondeur d'oxydation

Les profils élémentaires obtenus par SDL montrent que la principale différence entre les essais à 650 et 550 °C réside dans les profondeurs caractéristiques des variations de compositions élémentaires. Afin d'en rendre compte, la profondeur du minimum de composition du chrome est tracée en fonction de la durée d'immersion pour chacun des essais sur la figure 5.23. Cette profondeur est environ trois fois supérieure pour les échantillons immergés à 650 °C par rapport aux échantillons immergés à 550 °C.

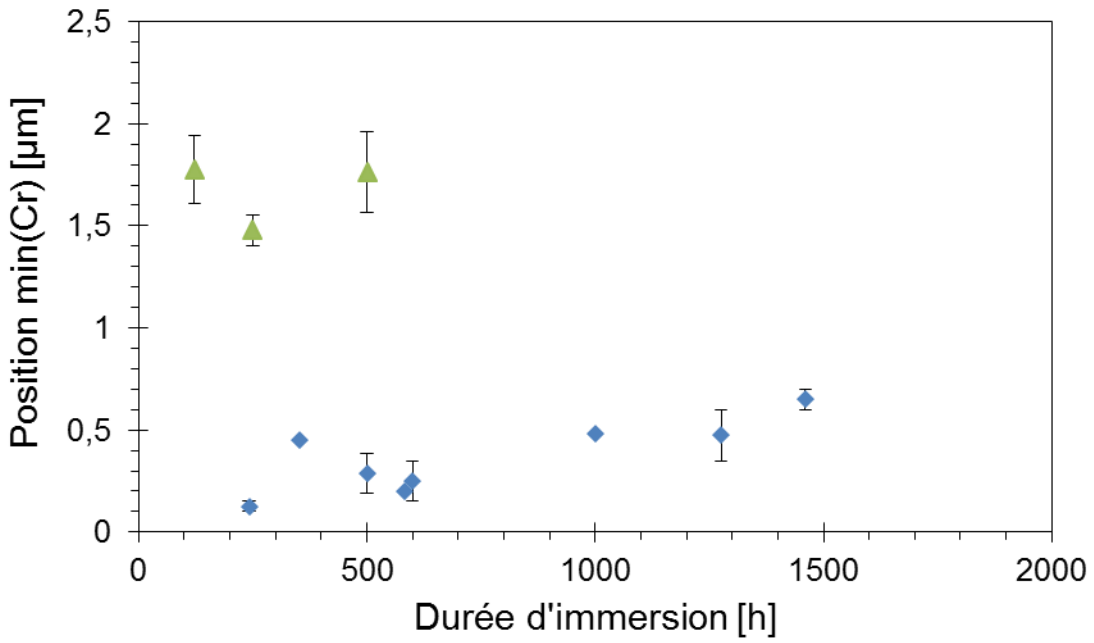

Figure 5.23 – Évolution de la position du minium local de la composition du chrome pour les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C (losange) et 650 °C (triangle) contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.2.3.2. Rôle des joints de grains et formation de cavités

La figure 5.24 présente l'image MEB de la coupe transverse d'un échantillon poli avec un papier abrasif SiC 1200 puis immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. La surface exposée au sodium est située en haut de l'image. La couche supérieure grise sous l'enrobage (qui apparaît en noir) est la chromite de sodium. Entre l'oxyde discontinu et l'alliage, se trouvent des cavités noires et des précipités blancs, qui sont certainement des carbures M_6C riches en molybdène et en fer.

Un joint de grains est également présent au centre de l'image. L'oxyde est présent dans ce joint de grains ainsi qu'une cavité sous l'oxyde.

La formation de cavités peut s'expliquer par le départ du chrome pour former de la chromite de sodium mais aussi par le départ du fer par dissolution. Les lacunes laissées par le départ de ces éléments peuvent ensuite coalescer et former des cavités. Ces cavités sont probablement remplies de sodium métallique, comme le montre le profil de concentration du sodium en SDL (figure 9.13, annexe 9.4.2.1). L'absence de sodium dans les cavités lors de l'observation des sections transverses s'explique par la forte réactivité du sodium avec les solvants utilisés pour la préparation des sections transverses.

En complément de cette caractérisation, une observation STEM est réalisée. Des résultats semblables sont obtenus. Ils sont présentés en annexe 9.4.2.3.

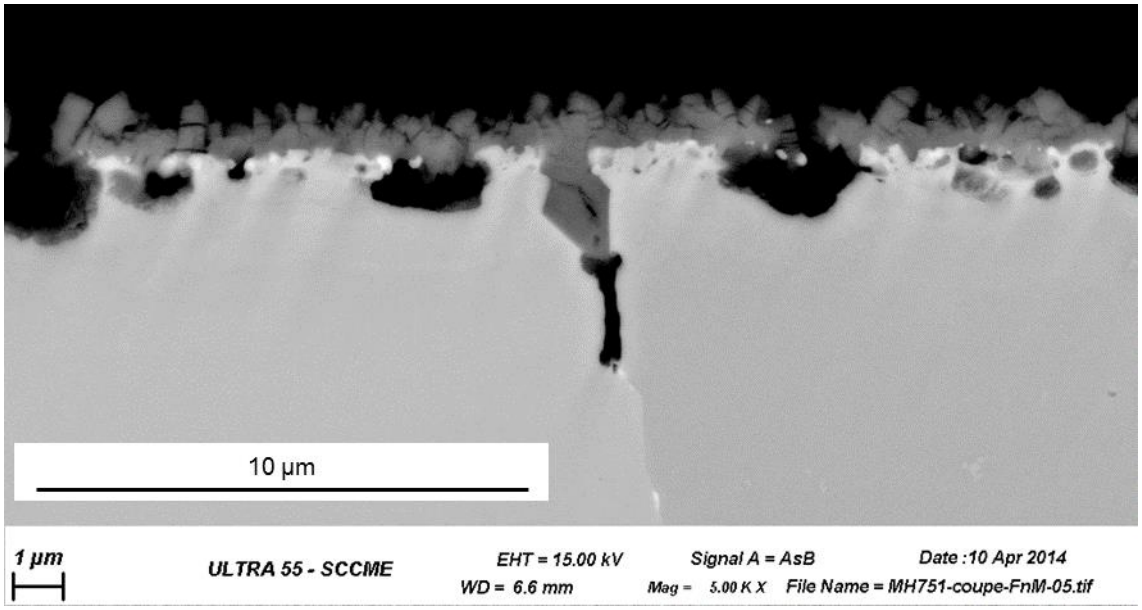

Figure 5.24 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon poli avec du papier abrasif SiC1200, puis immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

5.2.4. Compétition entre l'oxydation / carburation et la dissolution de l'alliage

Les résultats précédents mettent en avant la carburation et l'oxydation des matériaux dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C et 650 °C.

La compétition entre oxydation / carburation et dissolution est visible lorsque l'évolution de la masse des échantillons est tracée en fonction de la durée d'immersion. La figure 5.25 montre cette évolution pour les essais réalisés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C et 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C (essai de longue durée, figure 5.10). Nous avons vu que la masse des échantillons de l'essai à 550 °C augmentaient pour toutes les durées d'immersion et que cette prise de masse devenait bien plus importante à partir de 5304 h d'immersion. Un résultat similaire est obtenu pour les échantillons immergés à 450 °C où la prise de masse devient plus importante à partir de 2204 h. À partir de cette durée d'immersion, la prise de masse semble linéaire. Enfin, à 650 °C, une prise de masse est obtenue à 122 h d'immersion, puis une perte de masse est mesurée à partir de 250 h d'immersion.

La prise de masse à 450 °C n'est pas expliquée. En effet, nous n'avons pas observé nettement d'oxydation ou de carburation. La formation de ferrite, détectée par DRX, n'explique pas la prise de masse et en particulier à partir de 2204 h d'immersion. En effet, l'augmentation de la quantité de ferrite n'est pas corrélée avec la prise de masse (annexe 9.4.3.3).

À 550 °C, la carburation et l'oxydation sont observées à toutes les durées d'immersion. Nous avons aussi vu que la densité surfacique des cristaux de chromite de sodium augmentait avec la durée d'immersion et que leur taille caractéristique devenait plus élevée après 5304 h de corrosion, durée correspondant à une plus forte prise de masse.

Enfin, à 650 °C, nous avons observé de l'oxydation, de la carburation et de la dissolution à toutes les durées d'immersion. L'oxydation et la carburation expliquent la prise de masse initiale, puis la dissolution explique la perte de masse à partir de 250 h d'immersion.

Nous avons aussi vu la formation de cavités pour les échantillons immergés dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Cependant, la formation des cavités n'est pas suffisante pour expliquer la dissolution. En effet, les cavités peuvent s'expliquer par l'oxydation. Le calcul d'ordre de grandeur suivant propose de calculer l'épaisseur d'oxyde due à la formation des cavités. Toutes les hypothèses nécessaires à ce calcul maximisent l'épaisseur d'oxyde.

En considérant que la cavité est due au seul départ du chrome et que tout le chrome participe à la formation d'un oxyde, le volume d'oxyde formé, $\mathbb{V}_{NaCrO_2}$, a pour expression :

$$\mathbb{V}_{NaCrO_2} = \mathbb{V}_{cavité} \cdot \frac{\rho_{Cr}}{\rho_{NaCrO_2}} \cdot \frac{M_{NaCrO_2}}{M_{Cr}} \tag{5.1}$$

où $\mathbb{V}_{cavité}$ est le volume d'une cavité, ρ_{Cr} et ρ_{NaCrO_2} sont respectivement les masses volumiques du chrome et de la chromite de sodium et valent respectivement 7150 et 4360 kg.m^{-3}, [ptable, 2016 ; PDF, 2012], M_{Cr} et M_{NaCrO_2} sont les masses molaires respectives du chrome et de la chromite de sodium et valent respectivement 52 et 107 g.mol^{-1} [ptable, 2016].

Dans une première approximation, les cavités sont considérées sphériques. Le volume est donc $\mathbb{V}_{cavité} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{cavité}^3$, avec $d_{cavité}$ le diamètre d'une cavité. Le diamètre d'une cavité est d'environ 2,4 ± 0,3 µm (à partir des trois cavités visibles sur la figure 5.24, celle du joint de grains est exclue).

Ce calcul permet d'aboutir à un volume de chromite de sodium, $\mathbb{V}_{NaCrO_2}$, de 26 µm^3 par cavité formée.

De plus, en considérant que la coupe transverse (figure 5.24) est représentative de toute la surface, on observe trois cavités sur une distance de 23 µm, il y a donc une cavité tous les $\frac{23}{3-1} = 11{,}5$ µm. En supposant que cette distance est vraie dans les deux directions, il y a donc une cavité par (11,5·11,5) µm^2= 132,25 µm^2 ≈ 130 µm^2. Nous appelons cette grandeur « surface occupée par une cavité », $\mathbb{S}_{cavité}$.

L'épaisseur d'oxyde formé est le rapport du volume d'oxyde formé par cavité, $\mathbb{V}_{NaCrO_2}$, par la surface occupée par une cavité, $\mathbb{S}_{cavité}$ en considérant seulement les cavités est donc :

$$e_{NaCrO_2} = \frac{\mathbb{V}_{NaCrO_2}}{\mathbb{S}_{cavité}} \tag{5.2}$$

Il vient e_{NaCrO_2} = 0,2 µm. Dans ces conditions nous avons observé une épaisseur de chromite de sodium d'environ 1 µm.

La formation des cavités ne permet pas d'expliquer seule l'oxydation.

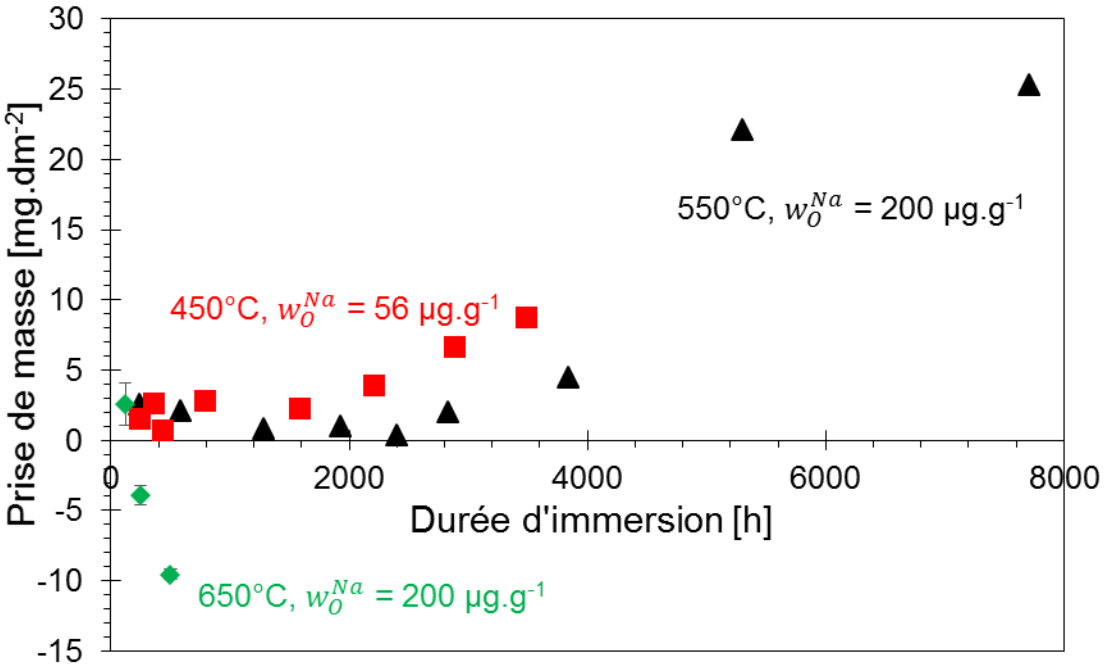

Figure 5.25 – Évolution de la masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion. Conditions des essais (température, concentration en oxygène) : Triangles : (550 °C, 200 µg.g^{-1}), Losanges : (650 °C, 200 µg.g^{-1}), Carrés : (450 °C, 56 µg.g^{-1}).

5.2.5. Conclusions sur l'effet de la température pour des activités d'oxyde de sodium comparables.

Les résultats obtenus à 550 et 650 °C montrent que les échantillons s'oxydent pour former de la chromite de sodium. La chromite de sodium est présente pour toutes les durées d'immersion testées à 650 °C (de 122 à 500 h). À 550 °C, la chromite de sodium est présente à toutes les durées d'immersion, même si elle n'est visible en DRX que pour la durée mesurée la plus longue (5304 h). Enfin, à 450 °C, une légère oxydation est probable (figure 5.25) même si on atteint dans ce cas les limites des moyens de caractérisation. [Cavell *et al.*, 1980 (1)] observent de la chromite de sodium en DRX sur des échantillons immergés dans le sodium contenant 5 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C et plus. La densité surfacique des oxydes varie d'un grain à l'autre de l'alliage (peut-être en lien avec leur orientation) et dans les joints de grains où la germination et la croissance des oxydes sont favorisées. La couche d'oxyde est moins homogène à 550 °C (figure 5.13) qu'à 650 °C (figure 5.20 et figure 5.21). L'oxydation interne des échantillons a lieu dans les joints de grains (figure 5.9 à 550 °C et figure 5.24 à 650 °C). À 650 °C, on observe également des cavités sous la couche de chromite et dans les joints de grains. Les profils élémentaires obtenus par SDL suggèrent que ces cavités sont remplies de sodium. À plus basse température, les essais n'ont pas mis en évidence de cavités.

L'oxydation s'explique par l'oxygène présent dans le sodium. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 (« Équilibres physico-chimiques entre un acier 316L(N) et le sodium liquide ») que l'oxydation du chrome en chromite de sodium était possible dans toutes les conditions testées (figure 5.6). Ainsi, les résultats à 550 et 650 °C sont en bon accord avec l'étude thermodynamique. Les résultats à 550 °C montrent que l'oxyde est peu présent à la surface des échantillons pour les durées d'immersion les plus courtes. Ce résultat pourrait s'expliquer par la dissolution de l'oxyde dans le sodium. Ce mécanisme pourrait expliquer l'absence (ou la très faible présence) de chromite de sodium sur les échantillons immergés dans le sodium à 450 °C, alors qu'elle devrait être théoriquement présente.

À 550 et 650 °C, on observe également la formation de carbures de molybdène M_6C contenant du fer. Il reste un doute sur la stœchiométrie exacte de ces carbures. En effet, tout comme [Thorley *et al.*, 1968], nous n'avons pas les données expérimentales nécessaires pour préciser cette stœchiométrie. À 450 °C, aucun indice ne montre la formation de carbures.

La formation de carbures de molybdène M_6C provient de la présence de carbone dans le sodium. Dans la configuration que nous avons utilisée, nous ne disposons d'aucun moyen pour mesurer ou imposer la concentration de carbone dans le sodium. Elle peut être maximisée par la loi de solubilité du carbone dans le sodium [Borgstedt *et al.*, 1987] donnée dans le tableau 3.2. D'après cette loi, la solubilité du carbone est de 2,5 $\mu g.g^{-1}$ à 550 °C, de 15 $\mu g.g^{-1}$ à 650 °C et de 0,24 $\mu g.g^{-1}$ à 450 °C

En plus de l'oxydation et de la carburation, les résultats à 650 °C mettent en évidence la dissolution de l'alliage par la formation de cavités observables sous l'oxyde et par la perte de masse des échantillons (figure 5.24 et figure 5.25). La dissolution s'explique par la solubilité des éléments plus élevée à 650 °C qu'aux autres températures (figure 5.4).

Enfin, toutes les conditions étudiées ont mis en avant la formation d'une couche appauvrie en chrome sous la surface de l'alliage (figure 5.1, figure 5.19 et figure 5.23). Cet appauvrissement en chrome a aussi été constaté dans la littérature pour les aciers ferritiques [Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980] et pour un acier AISI 316 [Cavell *et al.*, 1980 (1)].

Les essais et caractérisations permettant de mieux comprendre et d'approfondir ce mécanisme sont réunis dans le paragraphe 5.3, notamment en fonction de la température, de la durée d'immersion et de la teneur en oxygène dans le sodium. En effet, si le départ du chrome est limité par la diffusion du chrome dans l'austénite, alors l'épaisseur appauvrie en chrome doit augmenter avec la durée d'immersion à une température donnée et avec la température à une durée d'immersion donnée. Elle doit aussi être indépendante de la teneur en oxygène dissous. Par ailleurs, aux températures étudiées, le flux de diffusion est généralement plus important aux joints de grains de l'alliage. Nous avons donc attaché une importance particulière aux profils de concentration en chrome près des joints de grains, où l'appauvrissement en chrome de la matrice doit être plus important.

5.3. Évolution de la composition du chrome dans l'acier 316L(N) immergé dans le sodium liquide

Nous avons vu que l'acier 316L(N), immergé dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène de 450 à 650 °C et contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C, est appauvri en chrome, comme l'ont observé [Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980 ; Cavell *et al.*, 1980 (1) ; Cavell *et al.*, 1980 (2)], dans le sodium statique ou dynamique.

[Cavell *et al.*, 1980 (1)] attribuent cet appauvrissement à la diffusion du chrome dans l'alliage, qui vient s'oxyder en chromite de sodium à la surface de l'acier. En effet, en plus de l'appauvrissement en Cr, ils observent que la quantité de chromite de sodium formée suit une loi parabolique de croissance et est thermiquement activée. L'énergie d'activation, calculée à partir de deux températures (600 et 675 °C), est égale à celle de la diffusion du chrome dans les joints de grains de l'alliage donnée par [Smith, 1975]. À ces températures, la diffusion du chrome a principalement lieu aux joints de grains [Smith, 1975], ce qui semble cohérent avec les observations de [Cavell *et al.*, 1980 (1)].

Nous nous proposons d'évaluer si ce mécanisme est compatible avec nos observations. Pour cela, nous allons vérifier qualitativement si la composition du chrome suit un profil de diffusion depuis l'intérieur de l'alliage vers la surface (une vérification quantitative sera réalisée dans le chapitre 6). Ainsi, la composition globale en chrome de l'alliage doit être plus faible à proximité de la surface et l'épaisseur appauvrie doit augmenter avec la durée d'immersion des échantillons à une température donnée. De plus, aux températures de l'étude, la diffusion doit être plus rapide dans les joints de grains, ce qui implique 1) que la composition en chrome des joints de grains et à proximité doit être plus faible que celle de l'alliage initial ; et 2) que les échantillons dont la microstructure est plus fine doivent être plus appauvris en chrome. Nous vérifierons ces deux points en utilisant les caractérisations locales pour le premier point et les profils SDL réalisés pour les échantillons dont la microstructure a été modifiée pour le second point.

5.3.1. Appauvrissement global en chrome des aciers immergés dans le sodium liquide contenant de l'oxygène

Nous avons vu précédemment que la matrice métallique des échantillons était appauvrie en chrome dans les différentes conditions testées (dans le sodium à 450, 550 et 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène et à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène).

Les quatre figures suivantes (figure 5.26 à figure 5.29) permettent de montrer l'évolution de l'appauvrissement en chrome avec la durée d'immersion pour chacune des conditions de température et de teneur en oxygène testées. La composition est tracée en fonction de la profondeur dans la matrice. Pour chaque profil, l'abscisse '0' correspond à la position de l'interface métal / oxyde, que nous avons positionnée à la composition minimale du chrome (cette position varie avec la durée d'immersion, figure 5.23). Les profils sont obtenus en faisant la moyenne de deux profils SDL, réalisés dans les mêmes conditions l'un après l'autre, l'incertitude des mesures étant donnée en composition et en profondeur.

La figure 5.26 montre la composition en chrome mesurée par SDL de l'alliage après 354, 1000 et 1460 h d'immersion dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. La figure 5.27 donne les profils obtenus après 122, 250 et 500 h d'immersion dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. À 550 °C, les trois profils sont contenus dans les barres d'incertitude. Cependant, les moyennes semblent indiquer que l'épaisseur appauvrie en chrome est de plus en plus grande lorsque la durée d'immersion augmente. À 650 °C, les trois profils présentent la même tendance. Ils sont bien distincts, la différence entre les trois profils étant supérieure à l'incertitude sur chacun des profils.

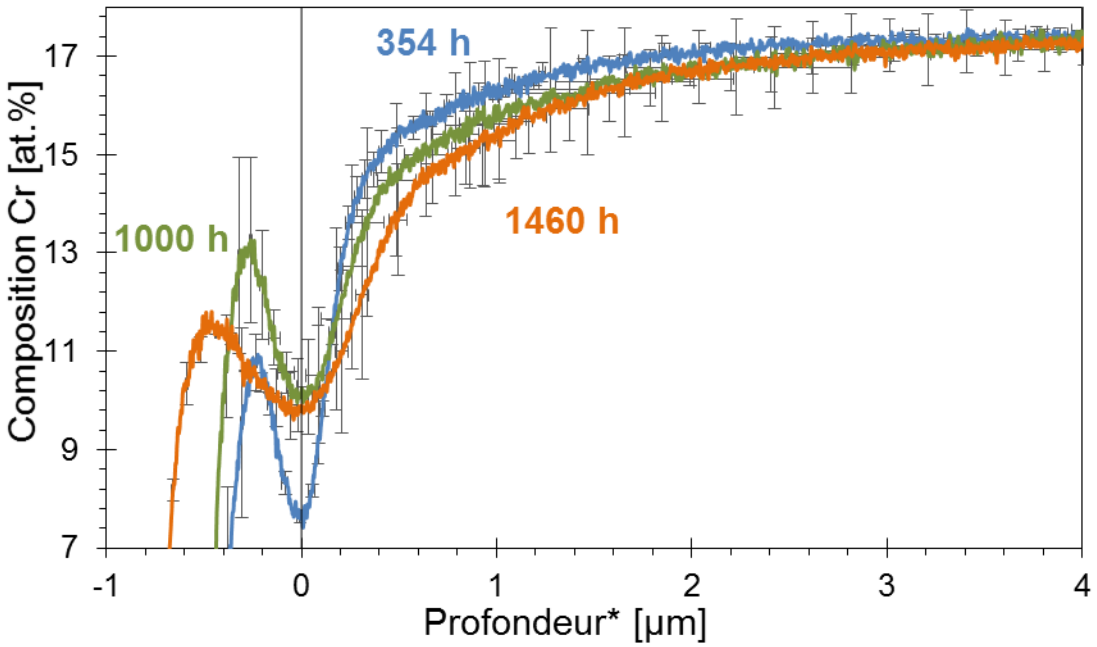

Figure 5.26 – Profils SDL du chrome après 354, 1000 et 1460 h d'immersion dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

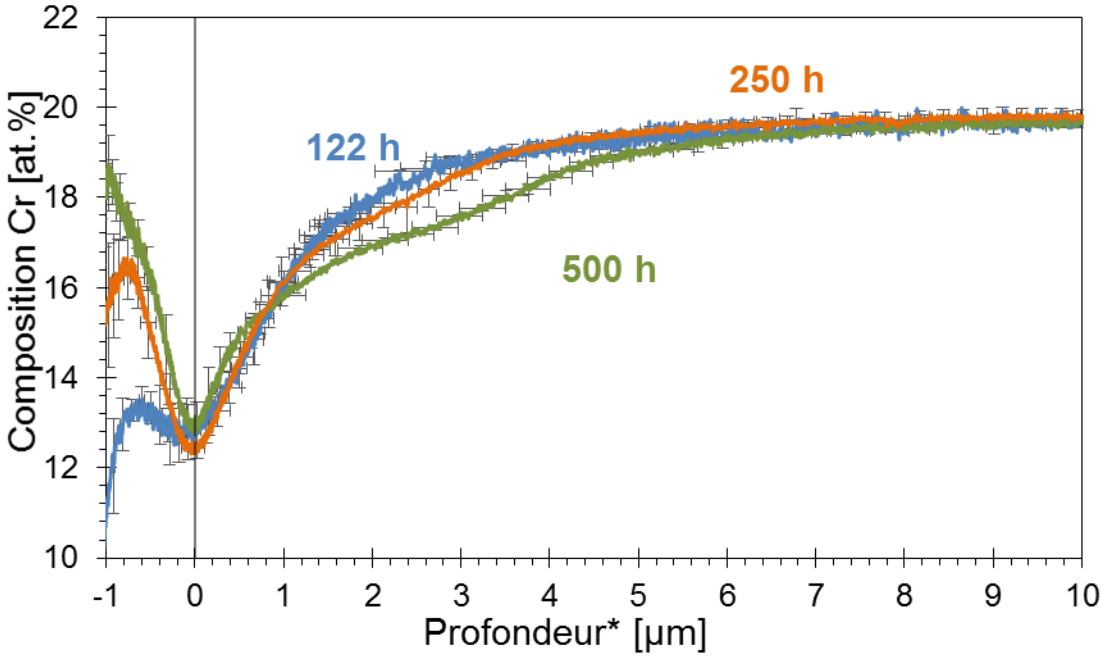

Figure 5.27 – Profils SDL du chrome après 122, 250 et 500 h d'immersion dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Les profils obtenus à 450 °C sont donnés sur la figure 5.28 pour les échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène et sur la figure 5.29 pour ceux immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. À cette température, le positionnement de l'interface entre la matrice de l'acier et l'oxyde est plus délicat qu'à 550 et 650 °C. En effet, le minimum local de la composition du chrome n'est plus présent (excepté après 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène et 1671 h avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène). L'interface a donc été placée à une rupture de pente du profil du chrome en fonction de la profondeur. Dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène, les différents profils présentent un appauvrissement en chrome mais sont tous contenus dans les barres d'incertitude alors qu'avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène l'appauvrissement en chrome est de plus en plus important lorsque la durée d'immersion augmente, avec un décalage vers de plus grandes profondeurs.

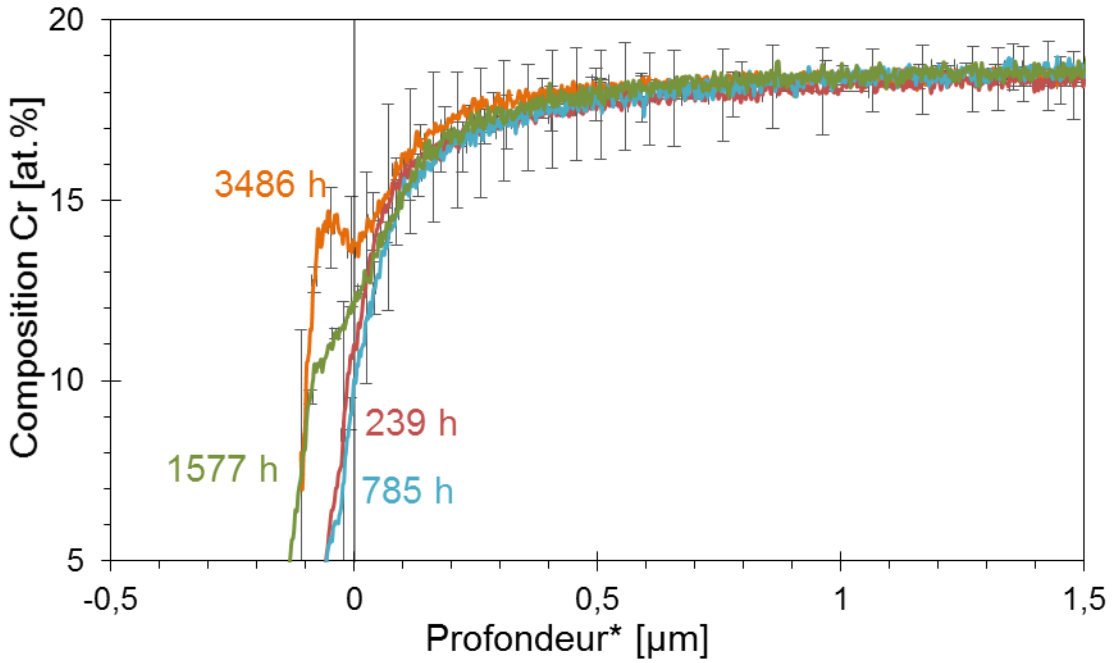

Figure 5.28 – Profils SDL du chrome après 239, 785, 1577 et 3486 h d'immersion dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

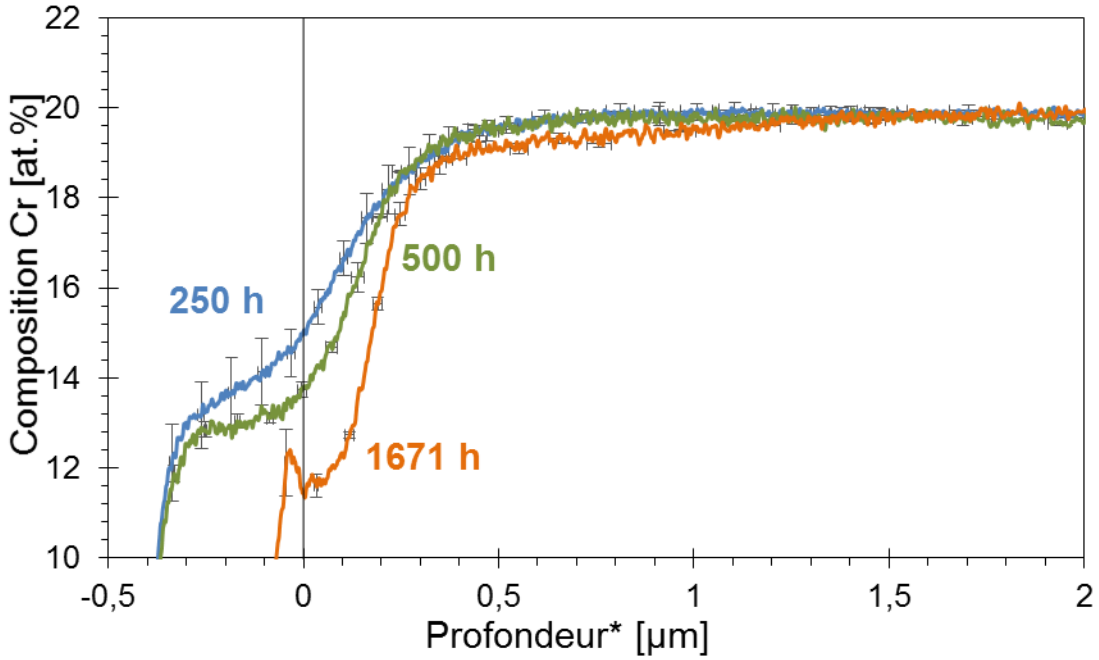

Figure 5.29 – Profils SDL du chrome après 250, 500, 1671 h d'immersion dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Remarque sur l'effet de la température

Les résultats présentés montrent que plus la température est élevée, plus l'épaisseur d'alliage appauvrie en chrome est importante. Ainsi, la position où la composition du chrome devient constante et égale à la composition initiale de l'alliage est à une profondeur de 1,5 µm après 1671 h d'immersion à 450 °C, 4 µm environ après 1460 h d'immersion à 550 °C, 8 µm après 500 h d'immersion à 650 °C.

Conclusions

L'épaisseur de la zone appauvrie en chrome augmente avec la durée d'immersion à 550 °C et 650 °C. À 450 °C, cet appauvrissement en chrome n'est pas le même dans les deux essais réalisés. En effet, avec 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, les profils de chrome sont très proches pour les différentes durées d'immersion, alors qu'avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, la zone appauvrie s'accroît avec la durée d'immersion. Les échantillons à 450 °C sont difficilement caractérisables. En effet, les effets de la diffusion sont minces à cette température et les durées d'immersion trop courtes ne permettent pas de mettre en évidence une différence de comportement d'un échantillon à l'autre.

5.3.2. Appauvrissement local en chrome autour des joints de grains

Dans un polycristal, les diffusivités sont généralement plus élevées dans les joints de grains que dans les grains. Dans nos essais de corrosion par le sodium liquide, cette différence de diffusivités se manifeste par la formation plus importante d'oxydes à l'aplomb des joints de grains de l'acier, mise en évidence par les caractérisations des surfaces (SIMS, figure 5.7 et figure 5.8, MEB à différentes tensions d'accélération des électrons, figure 5.6 et figure 5.15) et des sections transverses (MEB, figure 5.24 et STEM, figure 5.9).

Les caractérisations des coupes transverses par STEM permettent d'obtenir des profils de compositions locales lorsque le STEM est couplé à un analyseur EDS. Les figure 5.30, figure 5.31 et figure 5.32 correspondent respectivement à des lames minces extraites d'échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C pendant 1460 h, et à 650 °C pendant 250 h et dans le sodium liquide contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 450 °C pendant 3486 h.

Les profils de chrome autour des joints de grains, notés « mX », sont reportés de la figure 5.33 à la figure 5.35 (dans l'ordre 550 °C, 650 °C et 450 °C). Ces graphes présentent la composition en chrome de l'acier en fonction de la position d'analyse le long du profil. La coordonnée y est choisie nulle sur le joint de grains analysé, le grain de gauche correspond aux positions négatives et le grain de droite aux positions positives. Pour chaque profil, la coordonnée z est la parcourue dans le joint de grains.

Pour l'échantillon immergé à 550 °C, cinq profils sont obtenus dans la matrice le long du joint de grains (profils m1 à m5) et reportés sur la figure 5.33. Pour l'échantillon immergé à 650 °C, quatre profils sont obtenus dans la matrice le long du joint de grains (m1 à m4) et reportés sur la figure 5.34. Enfin, trois profils sont obtenus dans la matrice le long du joint de grains de la lame de l'échantillon immergé à 450 °C (m1 à m3) et reportés sur la figure 5.35.

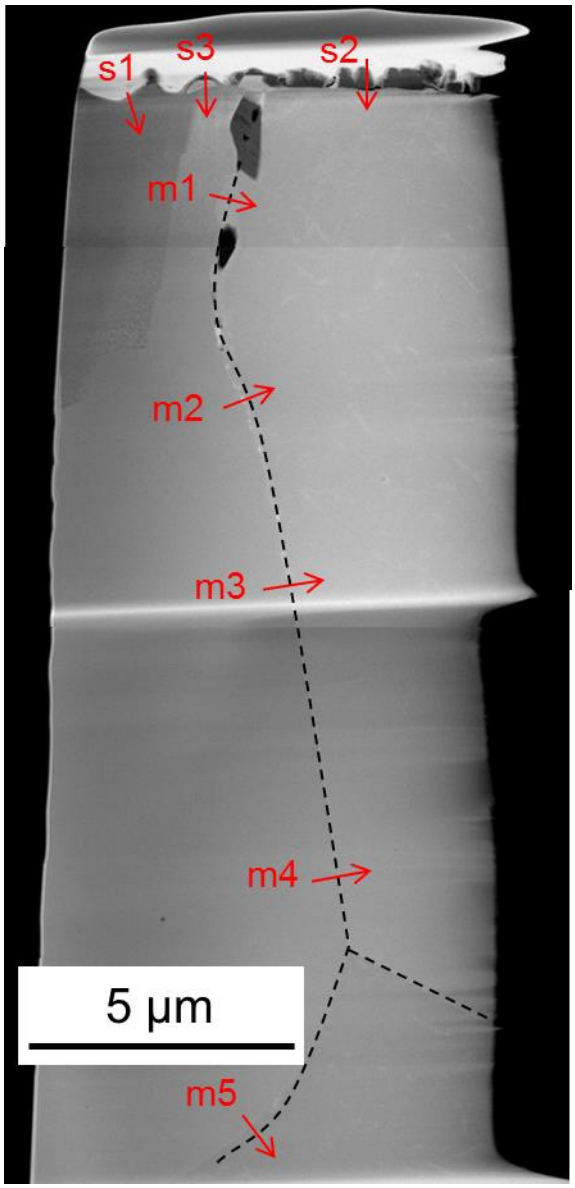

Figure 5.30 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

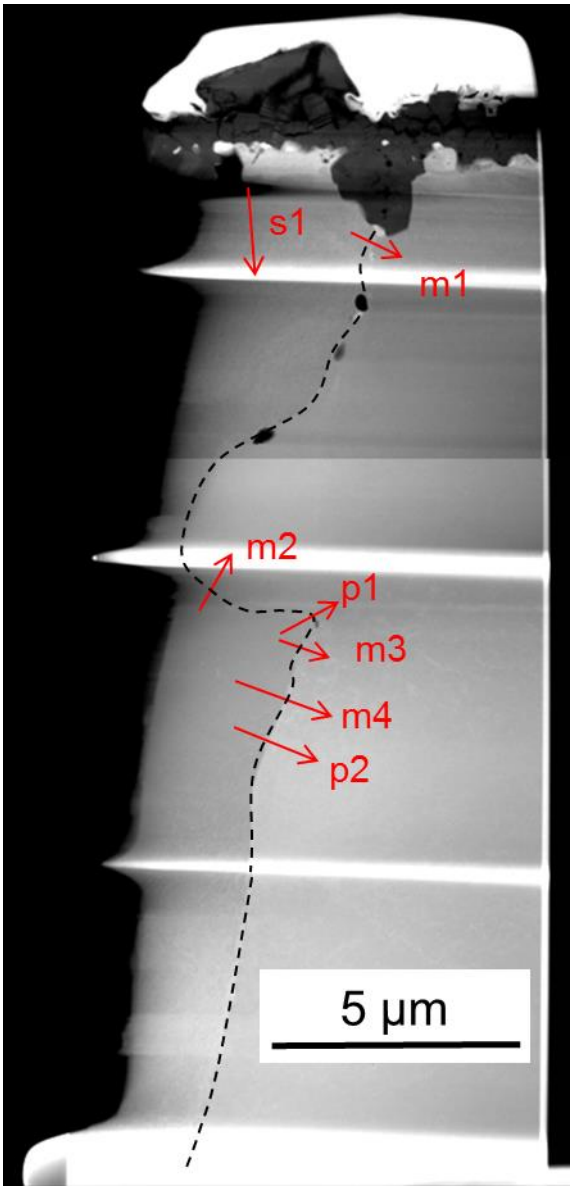

Figure 5.31 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.

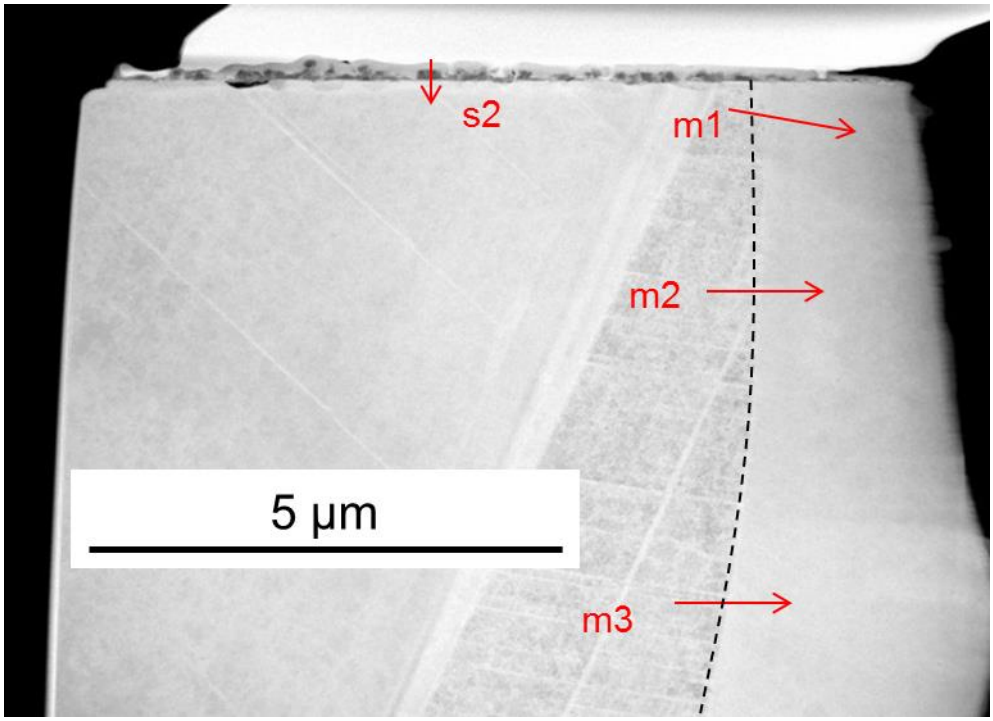

Figure 5.32 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

Les profils orthogonaux à la surface de l'acier et les profils autour de carbures présents dans les joints de grains sont donnés respectivement en annexe 9.4.5.1 et 9.4.5.2.

Composition locale en chrome autour d'un joint de grains d'un échantillon immergé à 550 °C

À 550 °C (figure 5.33), plus le profil de chrome est mesuré à proximité de la surface de l'acier, plus la composition du chrome dans le joint de grains est faible. En effet, l'appauvrissement en chrome est de plus en plus important dans le joint de grains au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface (de m5 à m1). Le profil réalisé à la position la plus profonde dans le matériau (m5) montre que la composition du chrome est constante le long des positions analysées.

Pour les profils m1 à m4, les abords des grains sont appauvris en chrome. La variation de la composition du chrome aux abords du joint de grains est continue. Cette zone de variation de composition est de plus en plus étroite autour du joint de grains lorsque la profondeur de la mesure augmente. Cette zone appauvrie en chrome autour du joint de grains présente une forte asymétrie. En effet, le profil m1 montre bien que le grain de droite (positions positives) est appauvri en chrome sur environ 400 nm après le joint de grains, alors que le grain de gauche est appauvri sur 60 nm environ. Cette observation se renouvelle sur les profils m2 et m3, avec des grandeurs caractéristiques moins importantes. L'asymétrie de l'évolution de la composition autour du joint de grains est moins visible sur le profil m4.

L'asymétrie des profils aux abords du joint de grains peut s'expliquer par une orientation différente de chacun des grains. L'orientation du grain de droite pourrait permettre une diffusion plus rapide du chrome et donc un appauvrissement en chrome plus important.

Composition locale en chrome autour d'un joint de grains d'un échantillon immergé à 650 °C

À 650 °C (figure 5.34), les profils de composition du chrome sont obtenus sur une profondeur et une longueur moins importantes qu'à 550 °C. En effet, le profil m1 est obtenu à proximité de la surface de l'échantillon, les profils m2 à m4 sont très proches les uns des autres à une profondeur de l'ordre de 6 µm. Aucun profil n'a été mesuré suffisamment loin de la surface pour montrer une composition constante en chrome. De plus, les profils m1 à m3, mesurés sur une longueur trop faible, n'atteignent pas la composition en chrome de l'alliage loin du joint de grains.

Tout de même, on remarque que le profil m1, proche de la surface, est le plus appauvri en chrome. En effet, sa composition minimale est plus faible que celle des autres profils m2 à m4. Comme à 550 °C, la zone appauvrie en chrome autour du joint de grains est plus large pour le profil réalisé à proximité de la surface.

Dans le grain de droite (positions positives), le profil m1 montre deux pics de composition, qui pourraient correspondre à des précipités riches en chrome.

Dans le grain de gauche (positions négatives), les profils m2, m3 et m4 sont très proches les uns des autres. Les profils m3 et m4 semblent être symétriques dans les deux grains, contrairement au profil m2 qui montre que le grain de droite est appauvri en chrome sur une plus large zone que le grain de gauche.

Composition locale en chrome autour d'un joint de grains d'un échantillon immergé à 450 °C

Les profils autour du joint de grains à 450 °C sont donnés sur la figure 5.35.

Seul le profil m1 à proximité de la surface montre un appauvrissement en chrome dans le joint de grains à 450 °C. Les autres profils montrent un léger enrichissement, qui peut être attribué soit à la ségrégation du chrome aux joints de grains, soit à la présence d'un précipité riche en chrome.

Le profil de chrome m1 montre des variations de la composition du chrome symétrique sur les deux grains analysés. Cependant, dans le grain de gauche, des variations importantes de la composition du chrome sont visibles. L'observation STEM HAADF (figure 5.32) montre que cette zone pourrait coïncider avec d'autres défauts de la matrice de l'acier. Ces défauts pourraient expliquer les variations de la composition de ce côté du joint de grains.

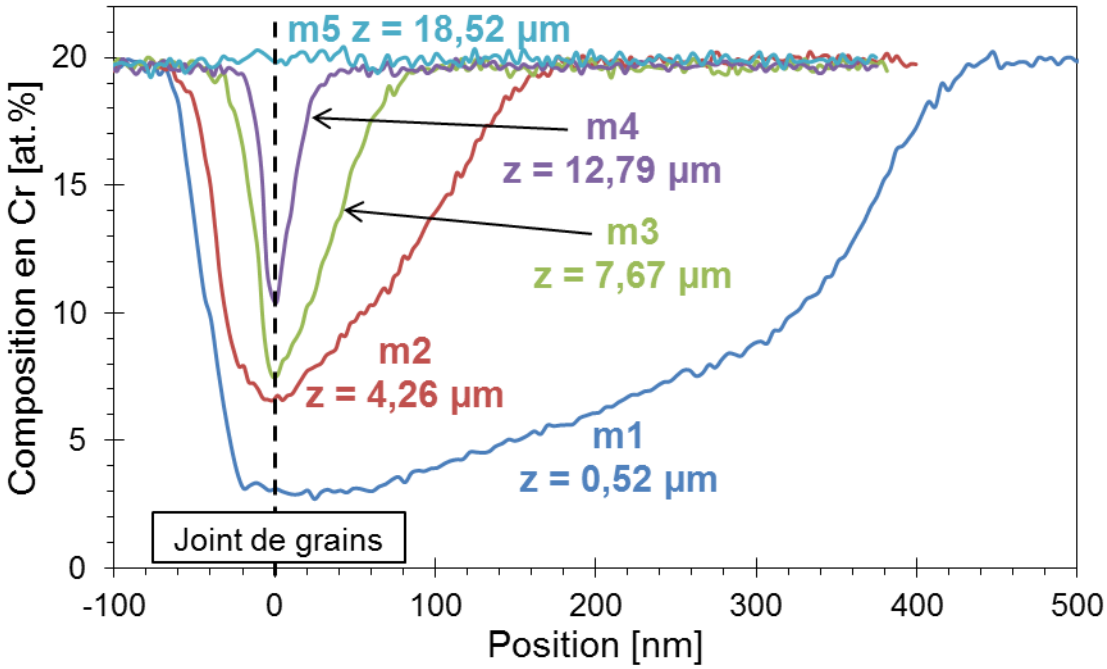

Figure 5.33 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.30, échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

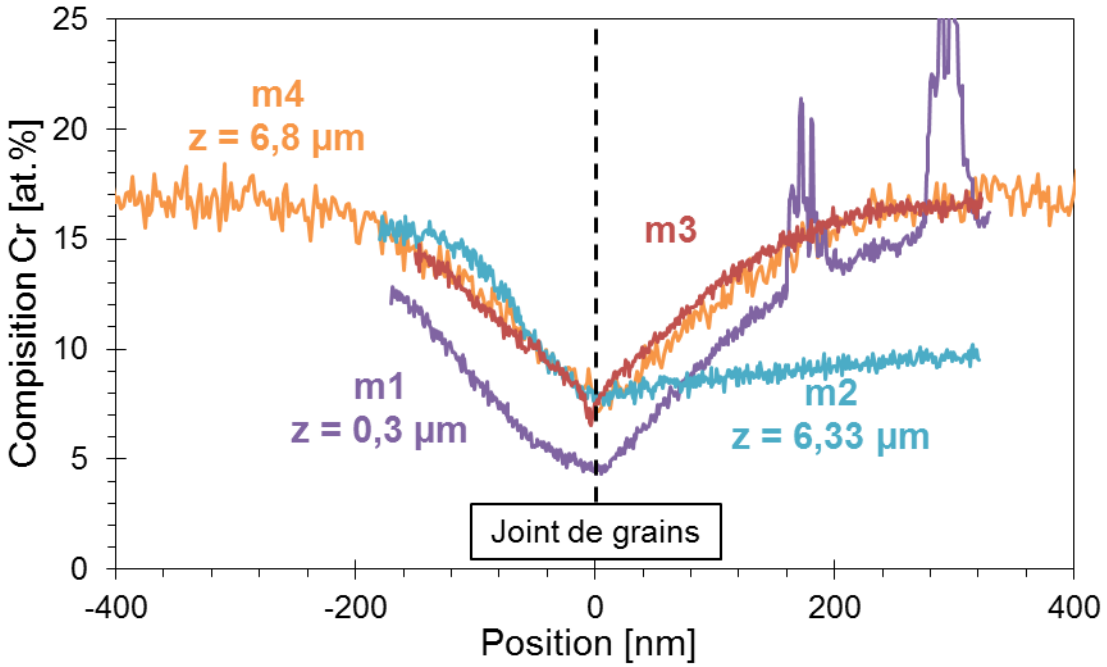

Figure 5.34 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.

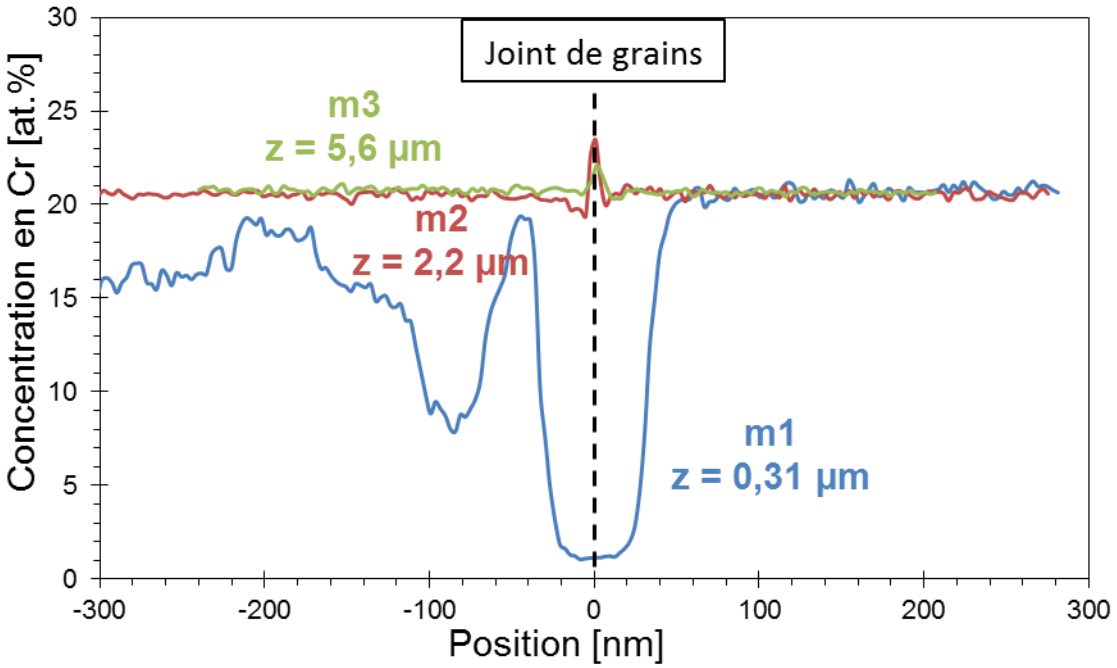

Figure 5.35 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.32, échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

Les caractérisations montrent que les joints de grains et les zones autour des joints de grains sont appauvris en chrome. Les grains émergeant à la surface de l'acier sont aussi appauvris en chrome (annexe 9.4.5.1). Enfin, l'appauvrissement en chrome des joints de grains semble peu influencé par la présence de précipités.

5.3.3. Conclusions sur le comportement du chrome dans l'alliage

L'analyse des profils de chrome globaux montrent que plus la durée d'immersion augmente, plus l'échantillon est appauvri en chrome. Les profils locaux montrent que l'appauvrissement en chrome est plus important dans les joints de grains et dans les zones autour des joints de grains que dans le cœur des grains.

L'influence de la densité de défauts métallurgiques a aussi été testée. L'annexe 9.4.6 montre que lorsque la densité de joints de grains augmente, l'appauvrissement en chrome est plus marqué.

Ces différents comportements de la composition du chrome sont cohérents avec l'hypothèse que la cinétique de départ du chrome est déterminée par la diffusion du chrome dans l'acier et plus particulièrement dans les joints de grains.

5.4. Conclusions générales

Par la suite (chapitre 6), nous allons surtout nous intéresser à la formation de chromite de sodium et à sa dissolution. On peut résumer ici rapidement les résultats marquants obtenus pour la chromite de sodium et le chrome et introduire la suite du manuscrit.

À 550 °C, les résultats montrent que la chromite de sodium se forme sur un acier austénitique immergé dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. La chromite de sodium est peu présente pour les temps les plus courts et devient plus présente pour les durées d'immersion les plus longues. Un appauvrissement en chrome est également visible pour toutes les durées d'immersion.

Pour expliquer ces résultats, nous proposons que la chromite de sodium se forme à la surface de l'alliage, ainsi qu'aux joints de grains, puis qu'elle se dissout. La dissolution ralentit puis s'arrête, lorsque le sodium se rapproche et atteint la saturation en chromite de sodium. C'est alors que la chromite de sodium est visible sous forme de cristaux à la surface de l'alliage.

Les observations à 650 °C montrent clairement que les échantillons s'oxydent, se dissolvent et se carburent. Le mécanisme de formation/dissolution de la chromite de sodium est aussi envisageable. Dans ce cas, la formation de l'oxyde serait plus rapide que sa dissolution.

À 450 °C, des profils d'appauvrissement en chrome de l'alliage sont observés. En supposant à nouveau le mécanisme de formation/dissolution de la chromite de sodium, le départ du chrome de l'acier s'expliquerait par son oxydation.

Ainsi, la force motrice de départ du chrome serait son oxydation en chromite de sodium. Le mécanisme de formation/dissolution de l'oxyde expliquerait pourquoi la chromite de sodium n'est pas visible aux durées courtes d'immersion. Enfin, la cinétique de départ du chrome est qualitativement cohérente avec un mécanisme de diffusion en phase solide. Ces mécanismes vont être confrontés à des modèles pour tester leur validité par la suite.

6. Mécanismes de formation et de dissolution de la chromite de sodium sur l'acier 316L(N)

Expérimentalement, nous avons observé quatre phénomènes de corrosion : l'oxydation, la carburation, la formation de ferrite et la dissolution. L'objectif de notre travail étant focalisé sur l'influence de l'oxygène, nous nous intéresserons plus particulièrement aux mécanismes d'oxydation, bien que les autres phénomènes ne soient pas négligeables.

L'objectif de ce travail est de comprendre le mécanisme déterminant la cinétique d'oxydation du chrome contenu dans l'acier 316L(N) lorsqu'il est immergé dans le sodium liquide contenant de l'oxygène. L'oxydation du chrome et la formation de chromite de sodium ont été mises en évidence dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C et 650 °C. Les résultats sont plus incertains à 450 °C pour du sodium contenant 56 ou 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Par ailleurs, nous avons vu que la chromite de sodium peut se dissoudre dans le sodium.

Les mécanismes expliquant l'oxydation sont la réaction d'oxydation du chrome, le transport de l'oxygène dans le sodium liquide jusqu'à la surface du matériau et les mécanismes de diffusion en phase solide.

Pour préciser ces mécanismes, il faut différencier deux cas : le cas où la réaction d'oxydation a lieu à l'interface oxyde / acier et le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / sodium.

Mécanismes lorsque la réaction d'oxydation a lieu à l'interface oxyde / acier (cas 1)

Pour que la chromite de sodium se forme à l'interface oxyde / acier, il faut que les réactifs soient transportés jusqu'à cette interface. Ainsi, l'oxygène doit être transporté dans le sodium puis se dissoudre dans l'oxyde dans lequel il doit diffuser jusqu'à l'interface de réaction oxyde / acier. Le sodium doit également se dissoudre dans l'oxyde puis diffuser jusqu'à l'interface de réaction. Enfin, le chrome doit diffuser dans l'acier puis réagir avec le sodium et l'oxygène dissous dans l'oxyde pour former l'oxyde.

L'oxyde peut aussi être poreux et les porosités peuvent être remplies de sodium. Les réactifs (l'oxygène sous forme de Na_2O dissous) peuvent alors être transportés par le métal liquide.

Mécanismes lorsque la réaction d'oxydation a lieu à l'interface oxyde / sodium (cas 2)

Comme précédemment, pour former l'oxyde à l'interface oxyde / sodium, le chrome doit diffuser dans l'alliage puis se dissoudre dans l'oxyde et enfin diffuser dans l'oxyde. L'oxygène doit être transporté dans le sodium puis réagir avec le chrome dissous dans l'oxyde et le sodium pour former l'oxyde. Dans le cas d'un oxyde poreux où les porosités sont remplies de sodium, le chrome est transporté par le métal liquide.

Ces différents mécanismes sont représentés schématiquement sur la figure 6.1, où les flèches droites indiquent des mécanismes de transport de matière (diffusion en phase solide, diffusion et convection dans le liquide), et les flèches courbes indiquent les réactions chimiques. Les deux cas sont différenciés dans l'ordre présenté dans les deux paragraphes précédents (cas 1 en haut et cas 2 en bas de la figure 6.1). Un

troisième cas est possible en considérant que l'oxyde se forme sur les deux interfaces en même temps avec une vitesse du même ordre de grandeur. Il faut alors combiner l'ensemble des mécanismes de transport décrits précédemment.

Nous remarquons ainsi qu'il est nécessaire d'identifier l'interface de réaction afin de réduire les mécanismes possibles pouvant déterminer la cinétique d'oxydation. Cela fera l'objet de la première partie. La deuxième partie traitera de la diffusion du chrome dans l'alliage, mécanisme commun à tous les cas présentés.

Enfin, la dernière partie proposera un modèle cinétique prenant en compte la dissolution de l'oxyde.

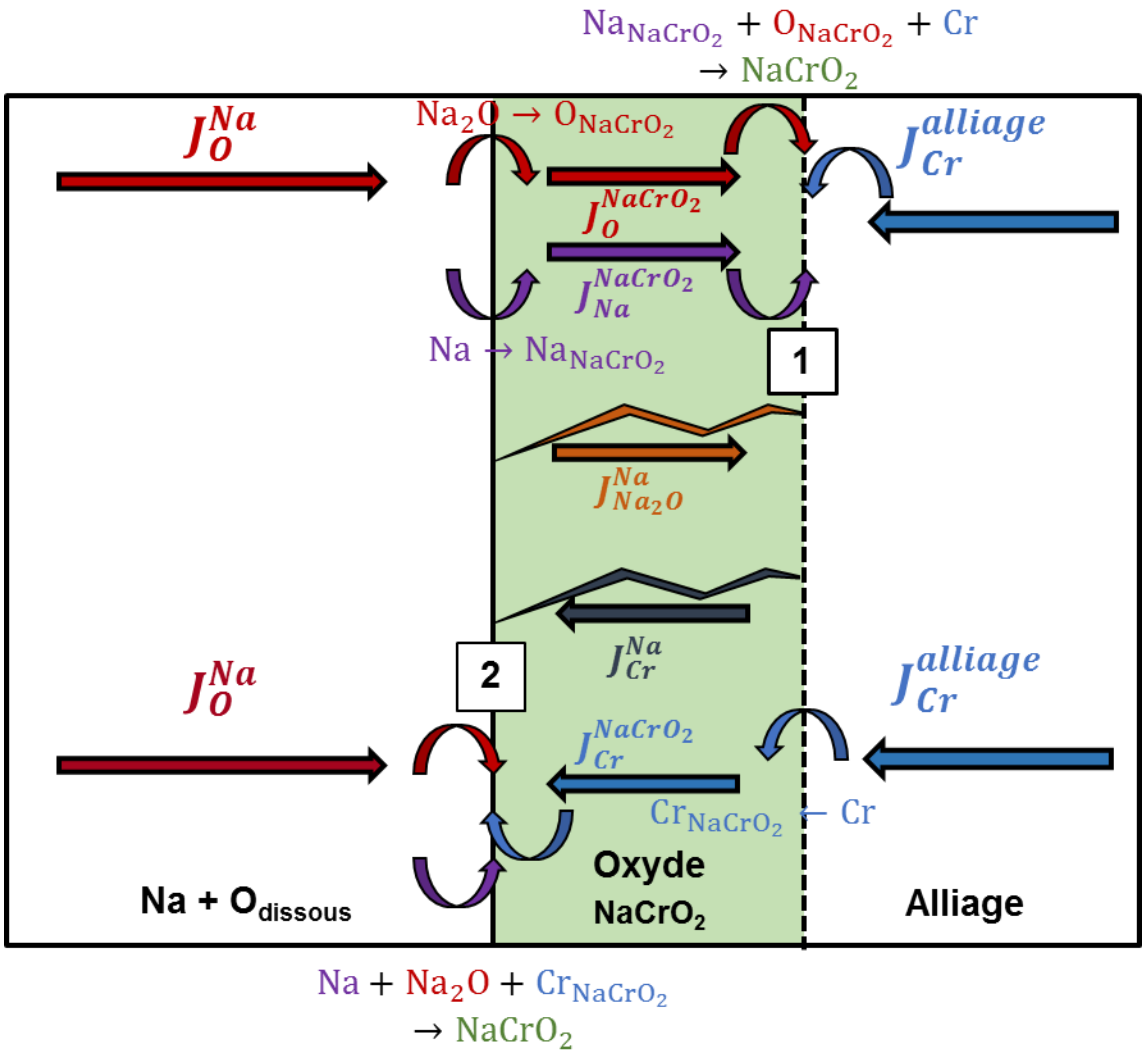

Figure 6.1 – Schéma des mécanismes expliquant la formation de chromite de sodium (oxyde), dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / alliage (cas 1) et dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / sodium (cas 2).

6.1. Localisation de la réaction d'oxydation

Afin de déterminer l'interface de réaction, nous avons réalisé un essai avec des traceurs isotopiques de l'oxygène (^{16}O et ^{18}O) (§ 4.3.2). Cet essai va permettre de préciser les lieux précis de la réaction d'oxydation et *in fine* de proposer une hypothèse de mécanisme d'oxydation.

6.1.1. Méthodes

L'essai a été réalisé en deux séquences à 550 °C. La première dans du sodium contenant 201,5 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène naturel[6 (p.74)], c'est-à-dire principalement de l'isotope 16 de l'oxygène. Cette séquence a duré 500 h. Puis une seconde séquence a été réalisée avec du sodium contenant 278 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène marqué, c'est-à-dire en utilisant l'isotope 18 de l'oxygène (la concentration en $\mu g.g^{-1}$ est donnée en équivalent ^{16}O). Cette séquence a duré de 100 h à 960 h pour les échantillons déjà immergés durant la première séquence.

La caractérisation permettant d'identifier la localisation des différents isotopes de l'oxygène est la technique SIMS. En effet, cette technique permet de caractériser les éléments par leur masse atomique, donc de différencier les isotopes 16 et 18 de l'oxygène, en fonction de la profondeur.

6.1.2. Résultats de l'essai avec traceurs isotopiques

Les résultats ont, en partie, été présentés dans le chapitre précédent à la partie 5.1.1.3.1.

Afin de montrer où la réaction d'oxydation se produit, il est intéressant d'obtenir des profils d'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène en fonction de la profondeur. L'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène est calculée comme le rapport $\frac{I(^{18}O)}{I(^{16}O)+I(^{18}O)}$, avec $I(^{A}O)$ l'intensité mesurée en SIMS de l'isotope A de l'oxygène. On suppose que le rapport des intensités est égal aux rapports des concentrations. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement sur l'échantillon immergé dans le sodium contenant uniquement de l'oxygène naturel (99,795 % d'^{16}O et 0,205 % d'^{18}O).

Des profils d'abondance relative ont été extraits à partir des cartographies réalisées par SIMS sur des petites zones situées dans des grains et des joints de grains. Ces petites zones pour l'échantillon immergé pendant 500 h dans le sodium contenant l'isotope 16 de l'oxygène puis pendant 960 h dans le sodium contenant l'isotope 18 de l'oxygène sont montrées sur la figure 6.2 pour deux profondeurs d'érosion. Les profils sont obtenus en fonction de la profondeur d'analyse, c'est-à-dire dans la direction orthogonale aux cartographies présentées sur la figure 6.2.

La figure 6.3 donne les profils précédemment décrits pour les échantillons immergés pendant 500 h dans le sodium contenant l'isotope 16 de l'oxygène puis pendant 100 h, 500 h ou 960 h dans le sodium contenant l'isotope 18 de l'oxygène. Les profils font apparaître l'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène en fonction de la profondeur d'érosion depuis la surface exposée au sodium.

Les profils extraits dans un grain montrent un enrichissement en isotope 18 de l'oxygène en début de profil jusqu'à 0,1 µm de profondeur. Cet enrichissement s'accroît avec la durée de la seconde séquence et se déplace vers l'intérieur du matériau. On note aussi l'enrichissement en ^{18}O dans une seconde zone,

située entre 0,1 et 0,3 µm. En effet, l'abondance relative en ^{18}O augmente avec la durée de l'exposition au sodium contenant de l'^{18}O (palier de plus en plus riche en ^{18}O). Enfin, au-delà de 0,3 µm, le signal devient bruité. Ce bruit s'explique par la diminution des signaux bruts. En effet, ces zones sont globalement pauvres en oxygène, comme le montre la figure 6.4, qui donne la somme des signaux d'^{16}O et d'^{18}O en fonction de la profondeur.

Les profils extraits dans et aux alentours d'un joint de grains montrent la même évolution de l'enrichissement en ^{18}O que précédemment : un pic d'^{18}O jusqu'à 0,3 µm puis une zone où l'^{18}O s'enrichit fortement. Cet enrichissement commence dans la même zone pour tous les temps d'exposition au sodium contenant l'^{18}O et se prolonge plus en profondeur lorsque la durée de la seconde séquence (avec ^{18}O) augmente.

Les résultats des analyses SIMS ont montré que les zones riches en oxygène sont aussi riches en sodium. Nous avons supposé qu'il s'agissait de la chromite de sodium (§5.1.1.3.1, figure 5.8). Nous supposons donc que l'oxygène est présent sous forme d'oxyde dans les échantillons.

Les profils de la somme des intensités des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, figure 6.4, extraits sur les joints de grains montrent que les échantillons contiennent de l'oxygène sur une profondeur plus importante que sur les profils extraits sur les grains, ce qui confirme l'observation d'oxydation préférentielle aux joints de grains.

De plus, l'oxyde présent aux joints de grains de l'alliage montre l'abondance relative en ^{18}O la plus élevée, proche de l'abondance mesurée sur les échantillons immergés uniquement dans le sodium contenant ^{18}O (E et F, figure 4.8 et annexe 9.5.1). L'oxygène 18 étant présent en quantité non négligeable seulement dans la seconde séquence, l'oxyde le contenant est formé durant cette période. Ainsi, l'oxyde présent en profondeur dans les joints de grains a été formé pendant la seconde période, alors que l'oxyde en surface contenant moins d'oxygène 18 a pu être formé avant, pendant la première période.

L'abondance non nulle en oxygène 18 de l'oxyde de surface formé durant la première période peut s'expliquer soit par un échange statistique d'oxygène avec le sodium, soit par la dissolution progressive de cet oxyde, soit par le transport de l'oxygène 18 du milieu vers la surface de l'acier.

De plus, pour les différentes durées d'immersion pendant la seconde période avec de l'^{18}O, les caractérisations montrent que l'enrichissement en ^{18}O augment avec la durée d'immersion. Cette évolution confirme que l'oxyde se forme en profondeur avec l'oxygène 18, alors présent dans le sodium.

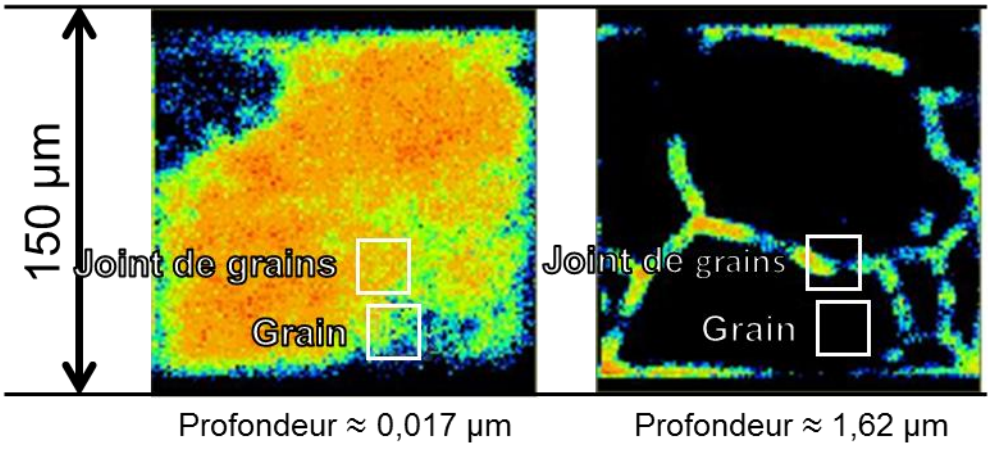

Figure 6.2 – Cartographie de l'isotope 18 de l'oxygène pour l'échantillon pendant 500 h dans le sodium contenant l'isotope 16 de l'oxygène puis pendant 960 h dans le sodium contenant l'isotope 18 de l'oxygène, pour deux profondeurs d'érosion (figure 5.7 pour des profondeurs supplémentaires).

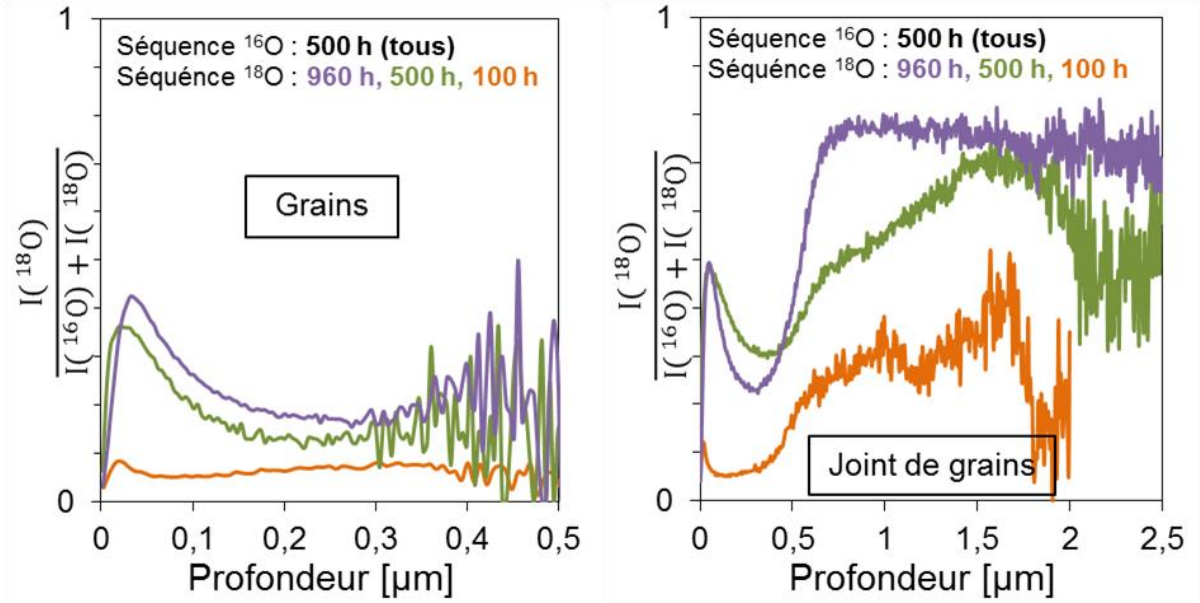

Figure 6.3 – Profils d'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).

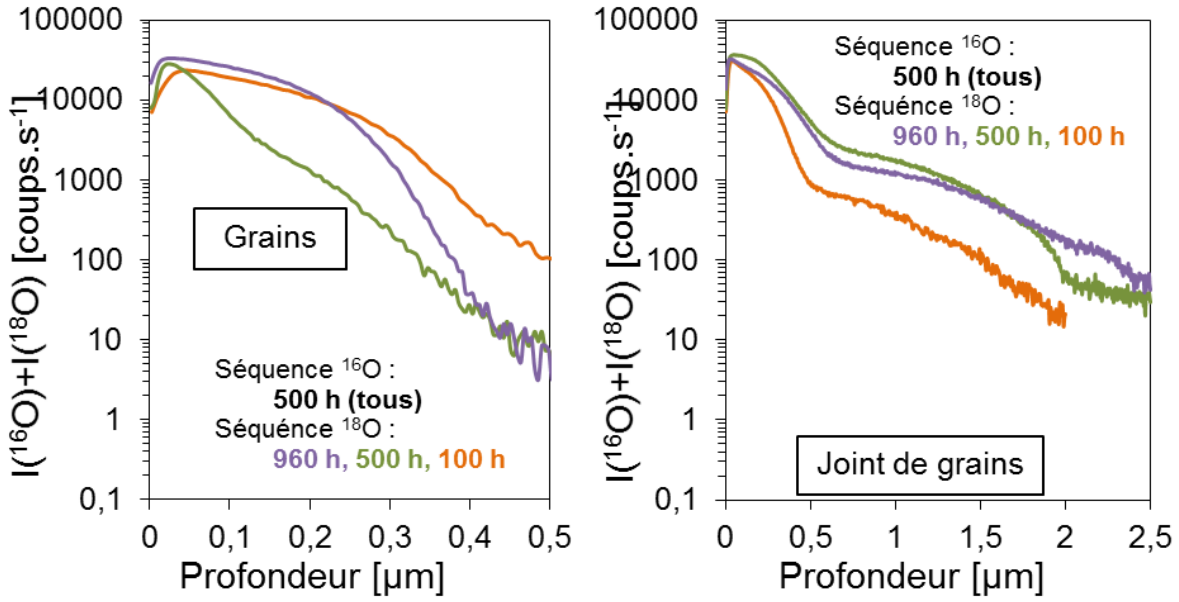

Figure 6.4 – Profils de la somme des intensités des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).

6.1.3. Conclusion

Les résultats montrent que la réaction d'oxydation a lieu sous la couche d'oxyde et en profondeur dans les joints de grains. L'interface de réaction est donc située sous la couche d'oxyde en cours de formation. Ce résultat implique que l'oxygène et le sodium sont transportés à travers la couche d'oxyde et que le chrome diffuse dans l'alliage jusqu'à l'interface de réaction pour former la chromite de sodium.

La formation de chromite de sodium peut donc être limitée par le transport de l'oxygène et du sodium dans la chromite (diffusion ou transport par du sodium liquide si l'oxyde est poreux), par la diffusion du chrome dans l'acier et / ou par la réaction d'oxydation à l'interface acier / chromite. L'étude du transport de l'oxygène et du sodium à travers la couche d'oxyde est rendue complexe dans notre cas du fait que la couche d'oxyde est très fine et peut-être poreuse. De plus, les techniques de caractérisation utilisée ici (SDL et STEM EDS) ne permettent pas de mesurer précisément les variations de compositions en sodium et en oxygène des couches d'oxydes. En revanche, un appauvrissement de la concentration du chrome à la surface des alliages a été mesuré systématiquement. C'est pourquoi, dans la partie qui suit, nous allons voir si cet appauvrissement en chrome est compatible avec l'hypothèse d'une oxydation limitée par la diffusion du chrome dans l'acier.

6.2. Étude de la diffusion en phase solide

Nous venons de montrer que la réaction d'oxydation a principalement lieu dans les joints de grains. Nous supposons que la cinétique de réaction est rapide. Dans ce cas, la formation de la chromite de sodium peut être limitée soit par le transport de l'oxygène ou du sodium dans la couche de chromite en cours de formation, soit par la diffusion du chrome dans l'alliage, comme le montre la figure 6.5 qui correspond au cas 1 de la figure 6.1.

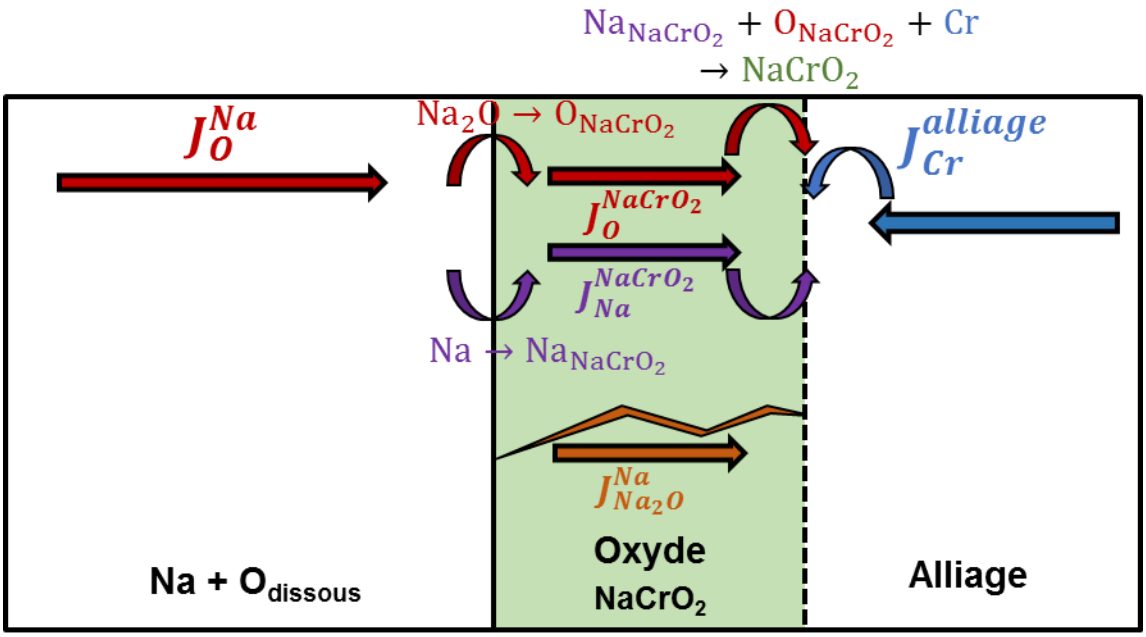

Figure 6.5 – Schéma des mécanismes expliquant la formation de chromite de sodium (oxyde), dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / alliage.

Les caractérisations présentées dans le chapitre précédent montrent des variations de composition de l'oxygène et du sodium dans l'oxyde (figure 5.1, figure 9.13, figure 5.18, figure 5.19, figure 9.25, et figure 9.26). Cependant, du fait de la finesse de l'oxyde et de son inhomogénéité en épaisseur, on ne pourra pas utiliser les profils de concentration en sodium et oxygène pour déterminer des coefficients de diffusion dans l'oxyde. Par ailleurs, [Borgstedt, 2008] estime que la chromite de sodium n'est pas un oxyde protecteur, c'est-à-dire que le transport de l'oxygène et du sodium n'est pas l'étape cinétiquement limitante de l'oxydation.

En revanche, les profils élémentaires réalisés sur une large zone analysée par SDL (section de 4 mm de diamètre) ou plus localement par STEM et EDS (section de l'ordre d'une dizaine de nanomètres de diamètre) ont montré que tous les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant de l'oxygène étaient appauvris en chrome dans les grains et les joints de grains de l'alliage.

Le transport du chrome dans l'acier se fait par diffusion en phase solide. Si ce mécanisme est l'étape cinétiquement déterminante du départ du chrome de l'alliage, alors sa concentration à l'interface alliage / chromite de sodium est constante et égale à la concentration d'équilibre avec l'oxyde. La

composition en chrome à l'interface doit donc être constante dans le temps. Dans ce cas, les équations décrivant la concentration en fonction de la position par rapport à cette interface et de la durée d'immersion ont été présentées dans le deuxième chapitre (§ 2.2.3).

Nous considérerons ici que l'alliage est polycristallin et que deux mécanismes de diffusion régissent le transport du chrome : le premier est la diffusion dans les grains de l'alliage et le second est la diffusion dans les joints de grains. À partir des profils SDL, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion correspondant à ces deux mécanismes. Ce sera l'objet des deux premières parties. Puis la troisième partie présentera l'analyse des caractérisations locales réalisées par STEM et EDS.

6.2.1. Évaluation des coefficients de diffusion du chrome dans l'alliage austénitique considéré homogène à partir de profils unidimensionnels

Les profils de chrome obtenus par SDL montrent un appauvrissement de chrome sous l'interface, c'est-à-dire sous l'éventuelle couche d'oxyde et sous les carbures M_6C lorsqu'ils sont présents (figure 5.26 à figure 5.29).

Nous avons comparé ces profils expérimentaux de concentration du chrome dans l'alliage avec le profil théorique de diffusion, donné par l'équation (2.25) (paragraphe 2.2.3.2), en fonction de la profondeur et du temps [Crank, 1975 ; Philibert, 1985]. Pour cela, nous supposons dans un premier temps que la composition est constante à l'interface, que le solide est semi-infini, que la composition à l'infini est égale à la composition initiale en chrome de l'acier et que le coefficient de diffusion ne varie pas en fonction de la composition locale en chrome au cours du temps. Dans le cas du chrome, l'équation s'écrit :

$$x_{Cr}^{alliage}(z,t) = x_{Cr,s}^{alliage} + \left(x_{Cr,0}^{alliage} - x_{Cr,s}^{alliage}\right) \cdot \mathrm{erf}\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D_{Cr}^{alliage} \cdot t}} \tag{6.1}$$

où $x_{Cr}^{alliage}(z,t)$ est la composition en chrome dans l'alliage, exprimée en at.%, à la profondeur z et à la durée d'immersion t, $x_{Cr,s}^{alliage}$ et $x_{Cr,0}^{alliage}$ sont respectivement la composition en chrome, en at.%, à l'interface oxyde / alliage et initiale dans l'alliage et $D_{Cr}^{alliage}$ est le coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage. Ce coefficient de diffusion prend en compte la diffusion dans les grains et dans les joints de grains pour un matériau polycristallin. Le passage de concentration à fraction molaire dans l'équation (6.1) se fait en considérant que le rapport de la masse volumique sur la masse molaire, $\rho_{alliage}/M_{alliage}$, est constant.

6.2.1.1. Méthode

L'objectif des calculs est de déterminer le coefficient de diffusion à partir des profils expérimentaux de Cr obtenus par SDL en utilisant l'équation (6.1).

Pour cela, nous plaçons tout d'abord l'interface oxyde / alliage en $z = 0$. Nous considérons que cette interface se situe à la position où la composition du chrome est à un minimum local lorsqu'il existe (c'est-à-dire pour les échantillons immergés dans le sodium à 550 et 650 °C, figure 5.26 et figure 5.27). À 450 °C, on n'observe généralement pas de minimum local de chrome mais la composition de chrome augmente lentement puis plus fortement (figure 5.28 et figure 5.29). Dans ce cas, nous avons choisi de placer l'interface oxyde / alliage à la rupture de pente. Mathématiquement, dans l'équation (6.1), $z = z_{SDL}(t) - z_s$, avec $z_{SDL}(t)$ la profondeur d'analyse en SDL et z_s la position de l'interface.

En même temps que le positionnement de l'interface, la composition initiale de l'alliage en chrome est déterminée en prenant la composition du chrome aux plus grandes profondeurs analysées par SDL. Cette dernière valeur peut varier légèrement d'une caractérisation à l'autre. Cette différence s'explique par le fait que les caractérisations n'ont pas toutes été réalisées en même temps et que l'étalonnage a pu être légèrement différent d'une session de caractérisation à l'autre.

Les profils théoriques de diffusion du chrome sont ensuite superposés aux profils expérimentaux en ajustant la composition en chrome à l'interface et le coefficient de diffusion. Les grandeurs sont ajustées de manière à ce que l'écart entre les courbes expérimentales et calculées soit le plus faible possible à proximité de l'interface (différence appréciée visuellement à partir de la superposition des courbes).

La figure 6.6 donne un exemple de comparaison des profils de diffusion calculés et des profils élémentaires mesurés pour chaque température. Les données expérimentales et les paramètres ajustés pour ces profils sont présentés dans le tableau 6.1. Le graphique donne la fraction molaire de Cr en fonction de la profondeur dans l'alliage. Les compositions calculées sont représentées par une ligne discontinue et les compositions expérimentales sont représentées par une ligne continue. La position des interfaces est également donnée par une ligne verticale. Le graphique présente les résultats pour une expérience à 450 °C en vert, à 550 °C en bleu et à 650 °C en rouge.

L'ajustement entre les courbes théoriques et expérimentales concorde bien sous l'interface oxyde / alliage. La composition calculée à l'interface est légèrement inférieure à la composition mesurée expérimentalement (de l'ordre de 0,5 à 1 at.%). Un écart entre profils expérimentaux et calculés est visible plus en profondeur avant la composition nominale de l'alliage : ce point sera discuté plus tard.

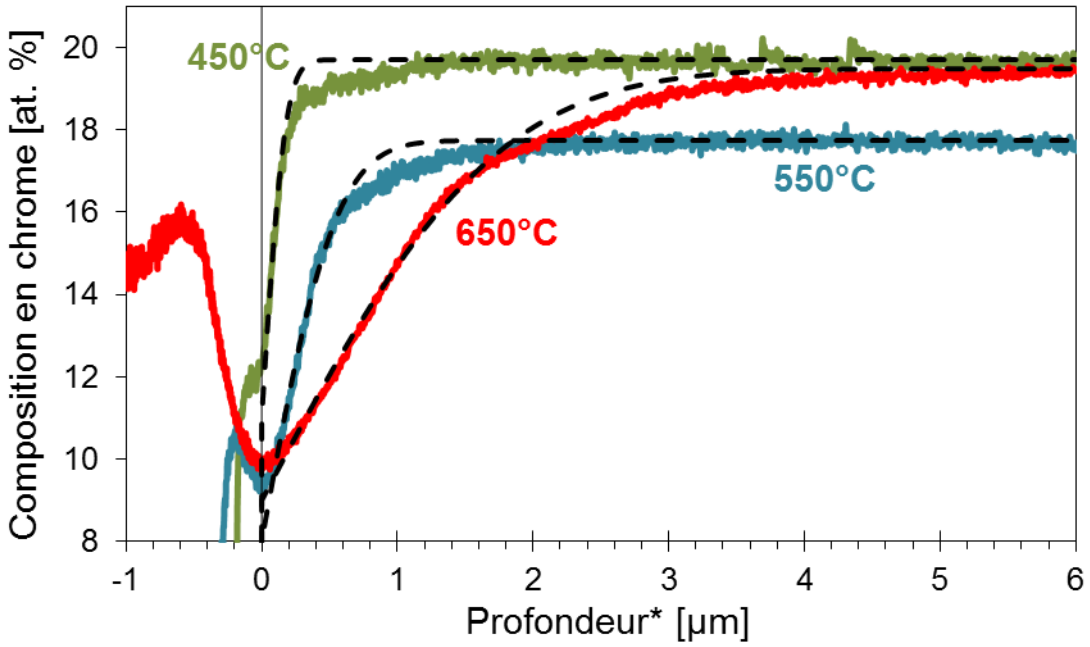

Figure 6.6 – Exemple d'ajustement de profils de diffusion sur des profils expérimentaux, détails des conditions opératoires et des paramètres utilisés dans le tableau 6.1 ci-dessous.

Tableau 6.1 – Conditions d'immersion et paramètres utilisés pour l'ajustement de l'équation (6.1) de diffusion du chrome sur des profils expérimentaux présentés sur la figure 6.6.

Température	Durée d'immersion	w_O^{Na}	z_s	$x_{Cr,s}^{alliage}$	$x_{Cr,0}^{alliage}$	$D_{Cr}^{alliage}$
450 °C	1671 h	200 µg.g^{-1}	0,2 µm	11 at.%	19,7 at.%	1,5.10^{-21} m^2.s^{-1}
550 °C	500 h	200 µg.g^{-1}	0,35 µm	8 at.%	17,75 at.%	5.10^{-20} m^2.s^{-1}
650 °C	250 h	200 µg.g^{-1}	1,58 µm	9 at.%	19,5 at.%	1.10^{-18} m^2.s^{-1}

L'ajustement a été réalisé sur 81 profils SDL répartis selon les conditions d'immersion suivantes :

- 24 profils obtenus sur des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C (quelques exemples, figure 6.7),
- 16 profils obtenus sur des échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C (quelques exemples, figure 6.8),
- 16 profils obtenus sur des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C (quelques exemples, figure 6.9),

et

- 25 profils obtenus sur des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C (quelques exemples, figure 6.10).

6.2.1.2. Résultats des ajustements

Les figures 6.7 à 6.10 comparent les courbes expérimentales et les courbes calculées pour 12 cas : quatre conditions opératoires (450 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène, 450 °C, 56 µg.g^{-1} d'oxygène, 550 °C et 650 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène respectivement) et trois durées d'immersion pour chacune. Ces figures sont similaires à la figure 6.6. Dans tous les cas, les ajustements réalisés sont voisins des courbes expérimentales pour les premières centaines de nm sous l'interface oxyde / alliage (200 nm à 450 °C, 500 nm à 550 °C, 1 µm à 650 °C). Un décalage apparaît pour les profondeurs plus importantes, les courbes expérimentales montrant un appauvrissement en chrome plus important que les profils calculés. Les deux profils finissent par atteindre la composition nominale de l'acier aux profondeurs les plus grandes.

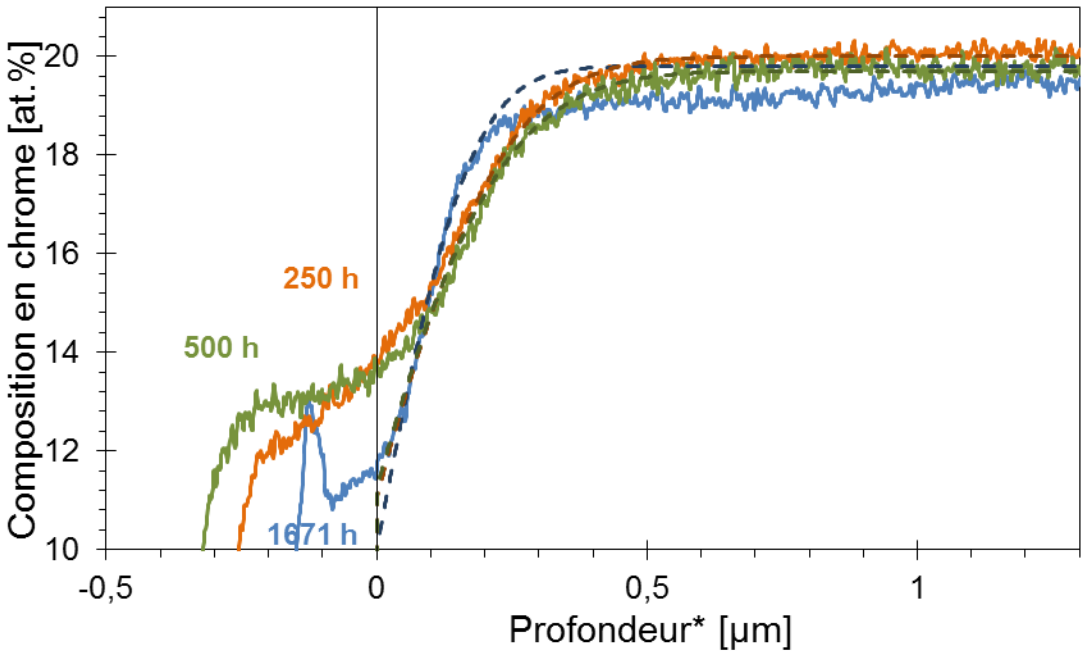

Figure 6.7 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

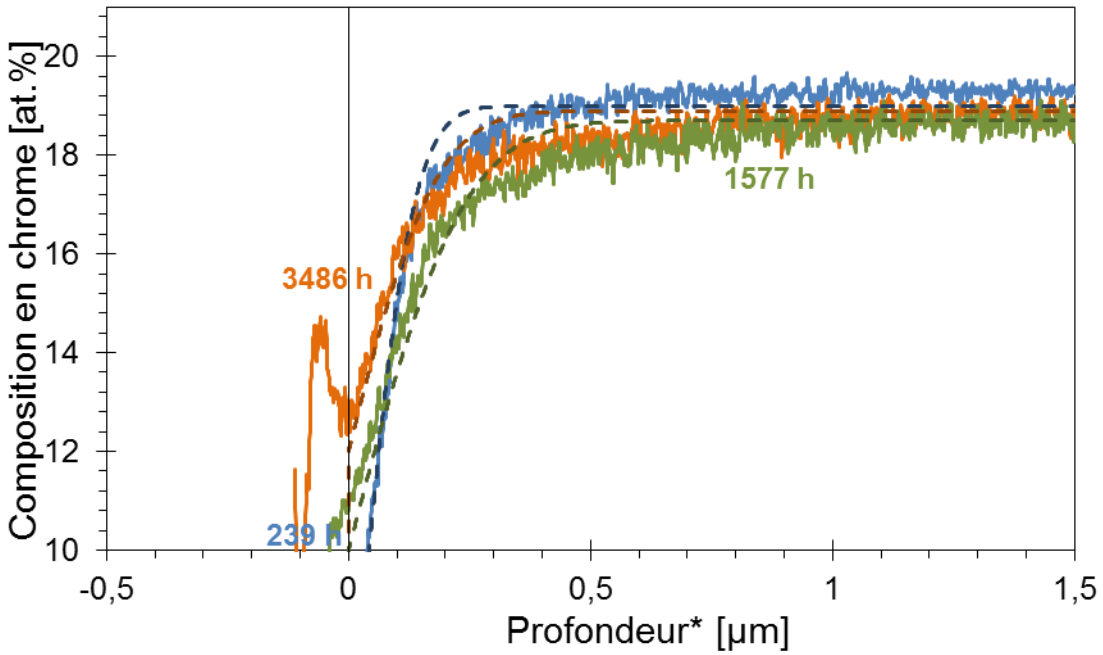

Figure 6.8 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

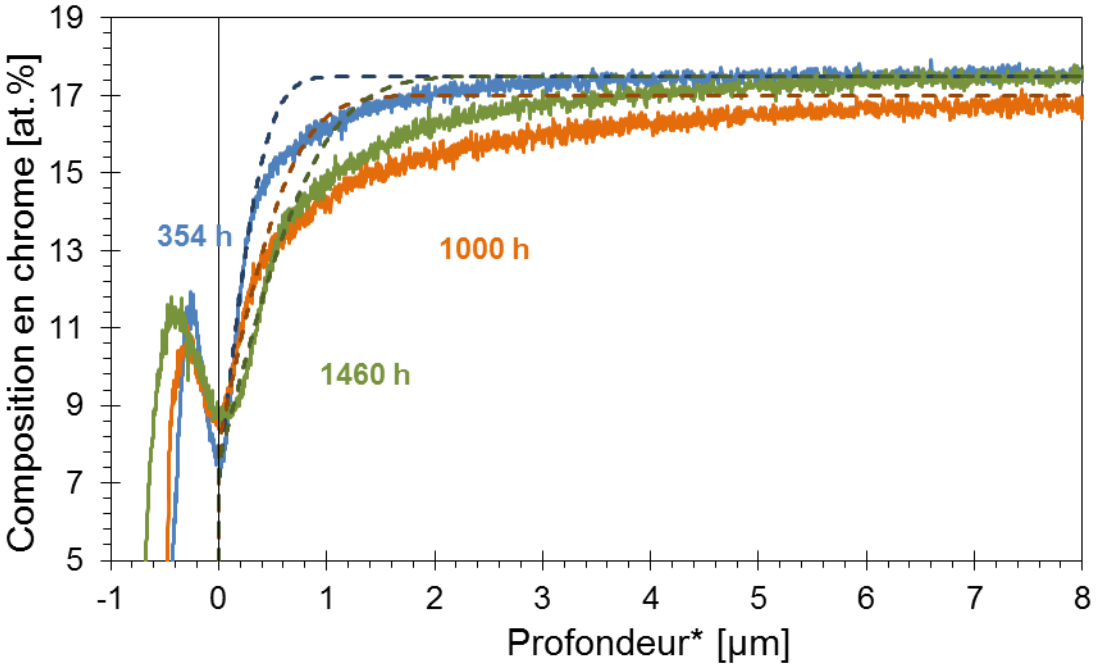

Figure 6.9 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

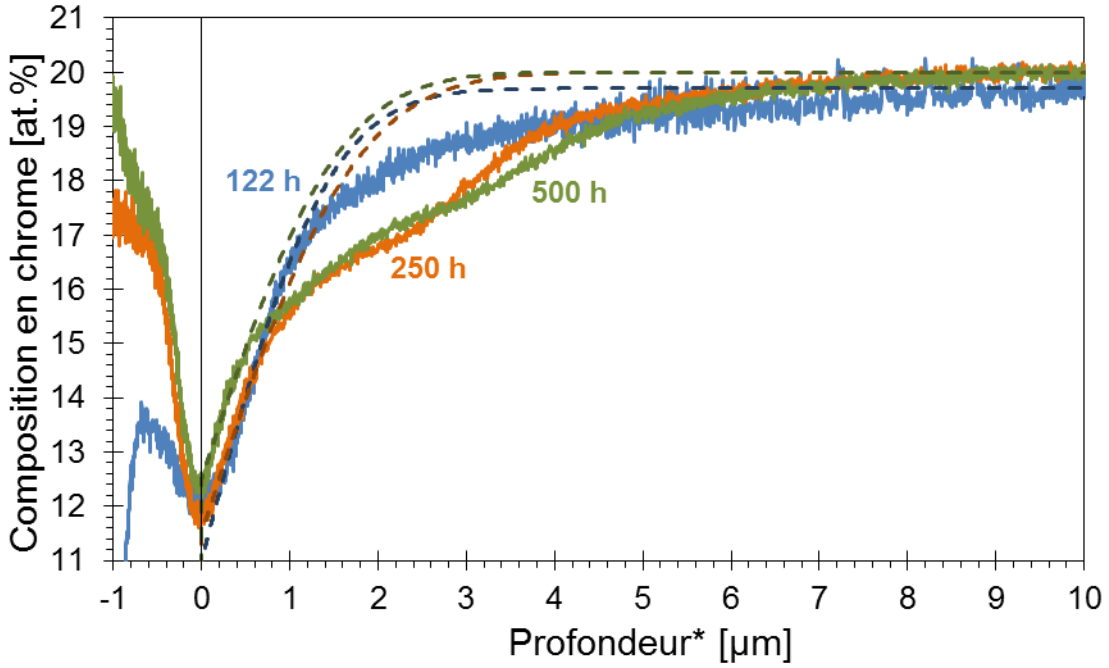

Figure 6.10 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.

Les ajustements du profil théorique sur les profils expérimentaux de composition du chrome permettent de calculer le coefficient de diffusion du chrome dans l'acier et la composition en chrome à l'interface (tableau 6.2).

Tableau 6.2 – Coefficients de diffusion et compositions de surface calculés à partir des profils expérimentaux

Conditions opératoires	$\log\left(D_{Cr}^{alliage}[m^2.s^{-1}]\right)$	$x_{Cr,s}^{alliage}$ [at.%]
450 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène	-19,4 ± 0,1	7,5 ± 0,5
450 °C, 56 µg.g^{-1} d'oxygène	-20,4 ± 0,1	7,1 ± 0,8
550 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène	-19,6 ± 0,1	9,5 ± 0,7
650 °C, 200 µg.g^{-1} d'oxygène	-18,01 ± 0,03	10,2 ± 0,4

Lorsque l'activité de Na_2O dans le sodium varie peu (mesures à 450 °C avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène et à 550 °C, 650 °C avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène), une variation du coefficient de diffusion d'environ un ordre de grandeur est observée pour 100 °C de différence. Les coefficients de diffusion calculés pour les profils expérimentaux à 450 °C varient d'un ordre de grandeur suivant la concentration d'oxygène du sodium. Même si ces calculs à 450 °C sont à prendre avec précaution (du fait du positionnement incertain de l'interface oxyde / acier), cette différence pourrait s'expliquer par la dissolution du fer. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3 que la dissolution du fer augmente en présence d'oxygène (équation (3.37)). Cette augmentation de dissolution du fer pourrait amener soit à une perte d'épaisseur du matériau qui

n'est pas prise en compte dans le modèle utilisé, soit à l'injection de lacunes dans le matériau due au départ du fer et par conséquent à une accélération de la diffusion du chrome par saut de lacunes.

La composition à la surface en chrome est peu éloignée des mesures, elle est comprise entre 7 et 12 at.%. Elle augmente avec la température. Elle est identique à 450 °C pour les deux concentrations d'oxygène (variation contenue dans l'incertitude).

Les résultats obtenus doivent vérifier les hypothèses nécessaires à leur calcul. Ainsi, la composition en chrome à l'interface oxyde / acier et le coefficient de diffusion du chrome dans l'austénite doivent être constants en fonction de la durée d'immersion.

L'incertitude des données calculées de composition en chrome à l'interface oxyde / acier est inférieure à ± 10 % (tableau 6.2). Cette variation est du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale et, à partir de nos mesures, il n'est pas possible de savoir s'il existe une variation de cette composition. La variation du coefficient de diffusion est de l'ordre de ± 20 % par condition opératoire. À partir de nos mesures, il n'est pas possible de mettre en évidence une variation de coefficient de diffusion en fonction du temps. L'annexe 9.5.2 donne plus de détails sur ces vérifications. Finalement, la méthode semble adaptée pour décrire l'appauvrissement en chrome à proximité de la surface de l'alliage à 550 °C et 650 °C et un peu plus discutable à 450 °C (positionnement incertain de l'interface oxyde / acier).

Pour valider ce modèle d'appauvrissement en chrome de l'acier 316L(N), nous allons comparer les coefficients de diffusion calculés avec ceux disponibles dans la littérature. Nous comparerons également la composition de surface en chrome aux valeurs disponibles dans la littérature et à la composition théorique estimée à partir des données thermodynamiques (paragraphe 6.2.1.3).

6.2.1.3. Comparaison des résultats avec les valeurs théoriques et issues de la littérature

Comparaison des coefficients de diffusion calculés aux données disponibles de la littérature

Des valeurs de coefficient de diffusion du chrome dans des aciers austénitiques se trouvent dans la littérature. En particulier, [Smith, 1975 (1)] donne des coefficients de diffusion du chrome en volume et aux joints de grains dans un alliage AISI 316, très proche de l'acier austénitique 316L(N) que nous étudions[8], cette référence est souvent reprise par d'autres études utilisant la diffusion du chrome dans un alliage austénitique. L'équation suivante permet de déterminer le coefficient de diffusion en volume en fonction de la température, mesuré par [Smith, 1975 (1)] :

$$D_{Cr,v} = 6{,}3\begin{pmatrix}+8{,}7\\-4{,}0\end{pmatrix}\cdot 10^{-6}\cdot \exp\left(-\frac{243(\pm 3)\cdot 10^{3}}{RT}\right) \qquad (6.2)$$

[8] L'acier AISI 316 étudié par [Smith, 1975 (1)] est austénitique, il contient 16,8 mass.% de chrome, 11,6 mass.% de nickel, 2,55 mass.% de molybdène, 1,64 mass.% de manganèse, 0,04 mass.% de carbone et 0,50 mass.% de silicium, d'après [Smith, 1975 (1)]. Ces valeurs sont assez proches de celle de l'acier que nous étudions.

avec $D_{Cr,v}$ en $m^2.s^{-1}$ et R la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$. T est exprimée en K et est compris entre 1023 K (750 °C) et 1473 K (1200 °C). Nous extrapolerons la loi de [Smith, 1975 (1)] aux températures que nous étudions.

Pour mesurer le coefficient de diffusion du chrome dans l'acier AISI 316, [Smith, 1975 (1)] a fait diffuser un isotope du chrome dans l'acier AISI 316 à partir de la surface, puis a considéré le profil de chrome à proximité de la surface. Son approche est similaire à celle que nous avons utilisée pour calculer les coefficients de diffusion. En effet, nous avons réalisé les ajustements sur la zone que [Smith, 1975 (1)] utilise pour calculer le coefficient de diffusion en volume du chrome. Donc la grandeur que nous calculons est comparable aux coefficients de diffusion en volume de [Smith, 1975 (1)].

La comparaison entre les coefficients de diffusion calculés à partir des profils de composition en Cr et les coefficients de diffusion en volume donnés par l'équation (6.2) est présentée sur la figure 6.11. Pour chaque condition expérimentale (température, concentration en oxygène), seule la moyenne géométrique des valeurs calculées à toutes les durées d'immersion est donnée. L'incertitude est aussi reportée, mais elle est très faible devant l'échelle utilisée. Le graphe donne le logarithme décimal de la moyenne géométrique des coefficients de diffusion calculée dans chaque condition en fonction de l'inverse de la température. L'équivalent en degré Celsius est donné sur la figure pour les trois températures étudiées. Les valeurs chiffrées sont aussi données dans le tableau 6.3.

Les valeurs moyennes obtenues à 550 °C et 650 °C par notre calcul sont légèrement supérieures à ce que prévoit la littérature dans le cas de la diffusion en volume. À 450 °C, les coefficients de diffusion calculés sont supérieurs à ce que prévoit la littérature, en particulier pour les échantillons immergés dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

On note cependant que l'énergie d'activation entre 550 °C et 650 °C semble la même pour les coefficients de diffusion calculés et ceux de [Smith, 1975 (1)].

Pour expliquer les écarts observés, il est possible d'avancer dans un premier temps que les mesures réalisées par [Smith, 1975 (1)] se font dans le cas où du chrome diffuse depuis l'extérieur de l'acier vers l'intérieur, alors que dans notre cas, le chrome part de l'acier. Son départ amène à la formation de lacunes, dont la présence peut expliquer une accélération de la diffusion du chrome. De plus, la comparaison est réalisée sur des valeurs extrapolées des lois données par [Smith, 1975 (1)]. Dans un second article [Smith, 1975 (2)] suggère qu'à plus basse température, les mécanismes de diffusion peuvent être modifiés et que la contribution des dislocations devient plus importante. La contribution des dislocations sur les profils de composition intervient alors dans les mêmes zones que la contribution des grains, c'est-à-dire à proximité de la surface [Smith, 1975 (2)].

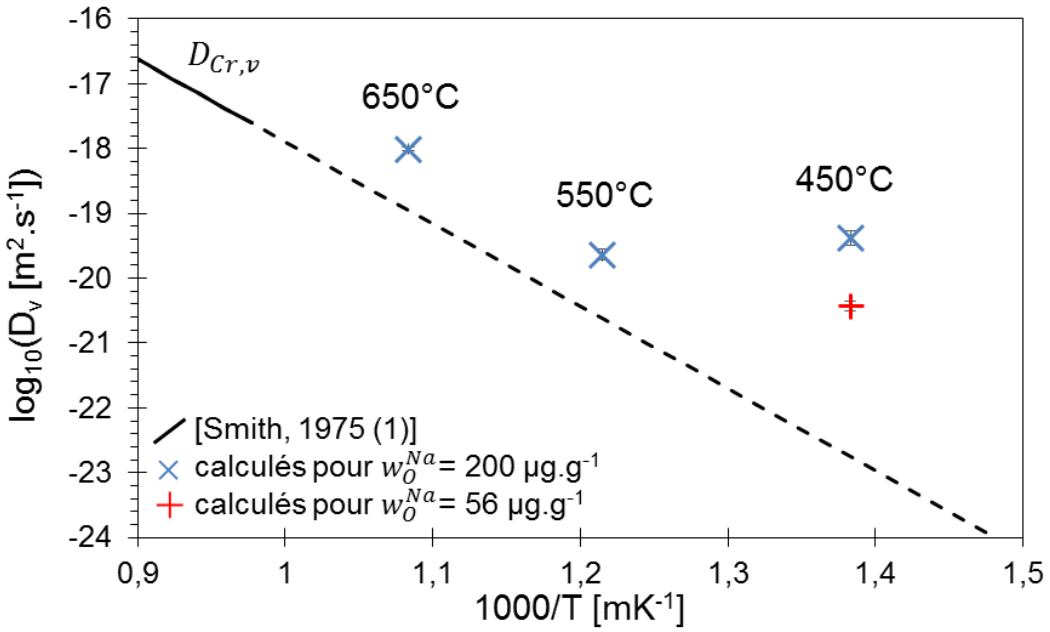

Figure 6.11 – Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion calculés à partir de profils expérimentaux comparés aux valeurs de la littérature [Smith, 1975 (1)].
En ligne continue, la valeur donnée par [Smith, 1975 (1)], en ligne pointillée la valeur extrapolée à un domaine de températures plus large.

Tableau 6.3 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion calculés et valeurs extrapolées à partir de [Smith, 1975 (1)].

Conditions T [°C], $w_{O,ppm}^{Na}$ µg.g^{-1}]	450 °C, 200 µg.g^{-1}	450 °C, 56 µg.g^{-1}	550 °C, 200 µg.g^{-1}	650 °C, 200 µg.g^{-1}
$\log(D_{Cr,v}[m^2.s^{-1}])$ calculé	-19,4 ± 0,1	-20,4 ± 0,1	-19,6 ± 0,1	-18,01 ± 0,03
$\log(D_{Cr,v}[m^2.s^{-1}])$ [Smith, 1975 (1)]	-22,8 ± 0,7	-22,8 ± 0,7	-20,6 ± 0,6	-19,0 ± 0,6

Comparaison de la composition de surface du chrome calculée avec la composition théorique estimée à partir des données thermodynamiques et les valeurs disponibles dans la littérature

Nous avons tenté de comparer la composition de surface du chrome calculée avec les valeurs disponibles dans la littérature et la composition théorique estimée à partir des données thermodynamiques. Le détail est donné en annexe 9.5.3.

La comparaison avec la composition théorique estimée à partir des données thermodynamiques est insatisfaisante. En effet, les compositions estimées sont environ deux ordres de grandeurs inférieurs aux compositions du chrome calculées.

En revanche, les données disponibles dans la littérature sont en meilleur accord, l'ordre de grandeur est le même.

6.2.1.4. Conclusions

Nous avons ajusté l'équation de diffusion (équation (6.1)) immédiatement sous la surface de l'acier. Nous avons vu que les calculs mènent à des coefficients de diffusion du chrome satisfaisants avec les hypothèses nécessaires pour utiliser le modèle de diffusion proposé. Ces résultats sont satisfaisants à 550 °C et 650 °C et un peu moins satisfaisants à 450 °C.

Ce modèle permet de décrire l'évolution de la composition en chrome immédiatement sous la surface de l'alliage mais n'explique pas l'évolution de la composition en chrome plus en profondeur. Pour expliquer ces évolutions plus en profondeur, nous proposons d'utiliser un second modèle de diffusion qui prend en compte la diffusion dans les joints de grains.

6.2.2. Évaluation des coefficients de diffusion du chrome dans les joints de grains de l'alliage austénitique à partir de profils unidimensionnels

Un alliage polycristallin est composé de grains et de joints de grains. Plusieurs auteurs proposent des modélisations pour calculer les variations de concentration moyenne d'un élément M de l'alliage, dues à la diffusion dans les joints de grains.

Dans le cas où M est un élément dont la concentration est constante à la surface du matériau et qu'il diffuse de l'intérieur vers l'extérieur du matériau, un changement de variable à partir de l'équation proposée par [Le Claire, 1963 ; Kaur *et al.*, 1995, Mehrer, 2007] permet d'aboutir à l'équation (2.32) présenté dans le chapitre 2. Cette équation s'applique au chrome dans l'alliage 316L(N) pendant sa corrosion dans le sodium liquide puisqu'il diffuse vers la surface de l'acier où il s'oxyde en chromite de sodium et que l'on peut supposer que la concentration en chrome à l'interface acier / chromite est constante (paragraphe 6.2.1.2) :

$$s\delta D_{Cr,jg} = 1{,}322 \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr,v}}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln \Delta x_{Cr}(z,t)}{\partial z^{6/5}}\right)^{-5/3} \tag{6.3}$$

où s est le facteur de ségrégation aux joints de grains[9], $\delta D_{Cr,jg}$ est le produit de la largeur du joint de grains et du coefficient de diffusion du chrome dans les joints de grains de l'alliage. Enfin, $\Delta x_{Cr}(z,t)$ est la différence de composition entre la composition initiale de l'alliage et la composition moyenne de Cr à la profondeur z et au temps t, c'est-à-dire $\Delta x_{Cr}(z,t) = x_{Cr,0} - x_{Cr}(z,t)$.

Cette équation est vérifiée lorsque la diffusion est dans le régime cinétique de type B selon la classification de Harrison [Mehrer, 2007], c'est-à-dire lorsque $s\delta \ll \sqrt{D_{Cr,v}t} \ll \phi_g$, avec ϕ_g la taille de grain en m. En pratique, [Mehrer, 2007] considère que ce régime est vérifié lorsque le critère $\alpha = \frac{s\delta}{2\cdot\sqrt{D_{Cr,v}\cdot t}}$ est inférieur à 0,1. De la même manière, pour que cette équation soit vérifiée, il faut que le paramètre de Le Claire $\beta \approx \frac{s\delta D_{Cr,jg}}{2\cdot D_{Cr,v}\cdot\sqrt{D_{Cr,v}\cdot t}}$, soit suffisamment grand, en pratique supérieur à 10 [Mehrer, 2007].

6.2.2.1. Méthode suivie

Afin d'estimer le coefficient de diffusion aux joints de grains, les courbes calculées de diffusion sont ajustées sur la zone des profils expérimentaux où seule la diffusion aux joints de grains pilote la teneur en chrome. Cela correspond aux zones où le logarithme de $\Delta x_{Cr}(z,t)$ est proportionnel à la puissance 6/5 de la profondeur. Comme nous l'avons vu précédemment, nous supposons que ces zones sont situées en profondeur, avant que la composition n'atteigne la composition initiale. La zone située juste sous la surface permet d'évaluer le coefficient de diffusion en volume, en utilisant l'équation (6.1), ce qui

[9] Le coefficient de ségrégation s mesure la différence de concentrations en Cr à l'interface entre le grain et le joint de grains à l'équilibre thermodynamique, en supposant que la ségrégation suit la loi de Henry. Il s'exprime par : $s = \frac{x_{Cr}^{jg}}{x_{Cr}^{grain}}$

correspond aux ajustements réalisés dans le paragraphe 6.2.1. Ainsi, pour chaque profil calculé, la valeur utilisée pour le coefficient de diffusion en volume est celui obtenu précédemment. Puis le produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ est calculé en utilisant l'équation (6.3) à partir de la pente de la droite obtenue lorsque l'on trace le logarithme de $\Delta x_{Cr}(z,t)$ en fonction de $z^{6/5}$.

La figure 6.12 et la figure 6.13 présentent un exemple d'ajustement réalisé avec un profil SDL du chrome d'un échantillon immergé pendant 1276 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Le premier graphique donne la composition en chrome en fonction de la profondeur, l'interface est choisie en utilisant le même critère que précédemment (c'est-à-dire à un minimum de la composition du chrome ou une rupture de pente, § 6.2.1). Le second graphique donne la différence entre la composition initiale et les compositions mesurées en échelle logarithmique en fonction de la profondeur à la puissance 6/5. Ce second graphique permet de montrer la linéarité de la seconde partie du profil dans cette représentation. La différence de composition apparaît bruitée lorsque sa valeur atteint environ 0,1 at.%, il s'agit de la résolution de la technique SDL dans ce domaine de composition du chrome. Les résultats expérimentaux en mauve sont comparés aux profils de concentration en Cr calculés (en rouge avec l'équation (6.1)et en bleu avec l'équation (6.3)).

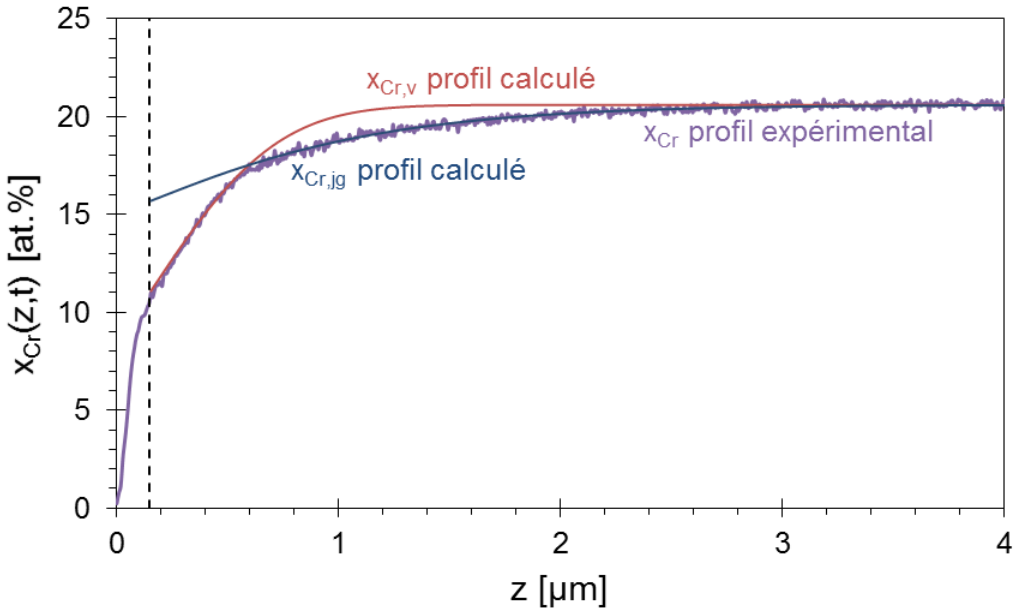

Figure 6.12 – Composition en chrome en fonction de la profondeur pour un échantillon immergé pendant 1276 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Mesure SDL (en mauve), ajustements effectués pour déterminer le coefficient de diffusion en volume (en rouge) et aux joints de grains (en bleu). Ligne pointillée : position choisie de l'interface alliage / oxyde.

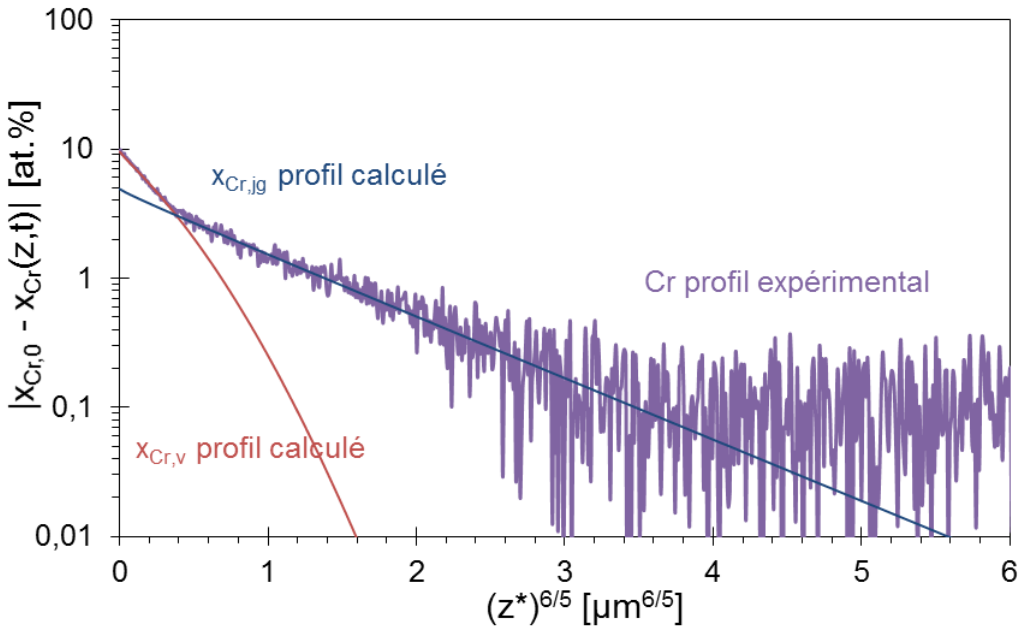

Figure 6.13 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t, en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 1276 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

6.2.2.2. Résultats des ajustements

Des exemples d'ajustements et de calculs de $s\delta D_{Cr,jg}$ sont donnés dans les figures 6.13 à 6.16 pour des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 (figure 6.14) et 56 µg.g^{-1} (figure 6.15) d'oxygène à 450 °C, dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C (figure 6.16) et à 550 °C (figure 6.13). Pour les quatre graphes, la valeur absolue de la différence entre la composition initiale de l'alliage et la composition moyenne à un instant t et à une profondeur z est représentée en échelle logarithmique en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur. Les résultats expérimentaux en mauve sont comparés aux profils de concentration en Cr calculés (en rouge avec l'équation (6.1) et en bleu avec l'équation (6.3)). Pour chaque exemple, l'utilisation des deux modèles (diffusion en volume à la surface et diffusion aux joints de grains) permet de bien reproduire l'évolution de la concentration en Cr en fonction de la profondeur dans le matériau.

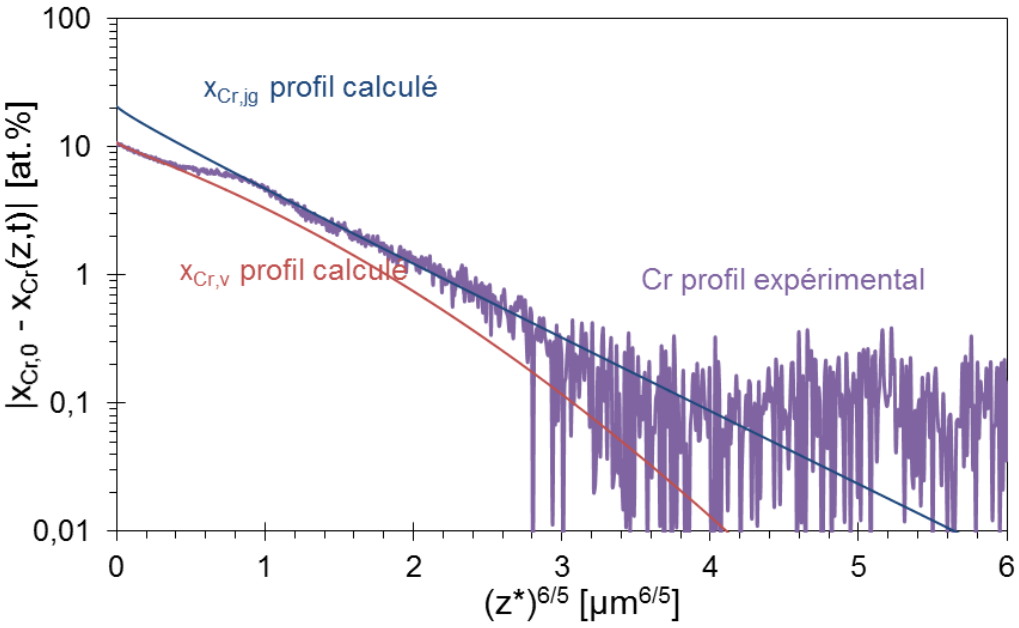

Figure 6.14 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur *z* au temps *t* , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

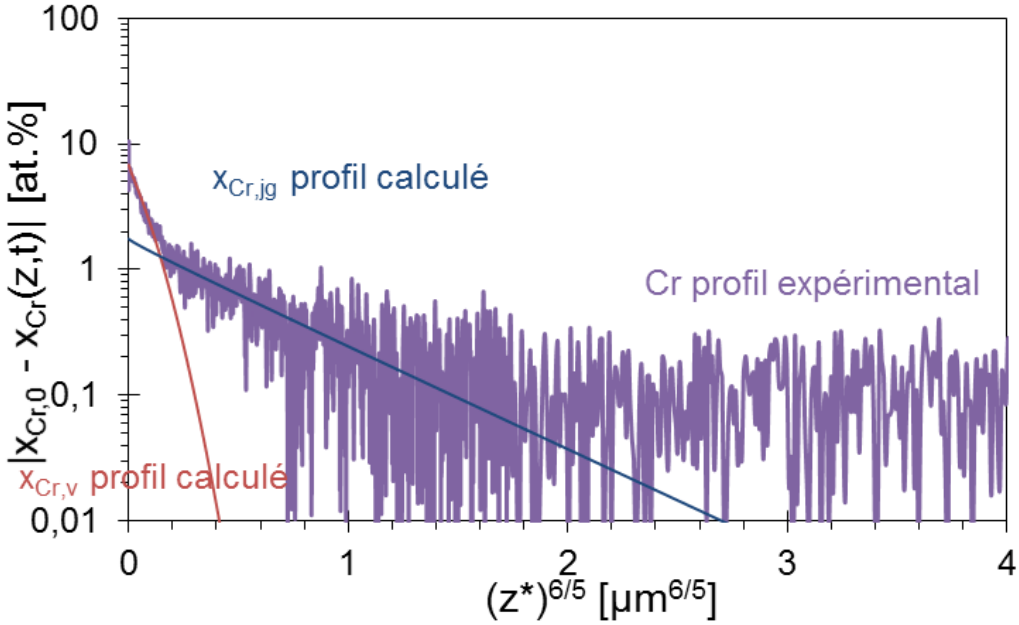

Figure 6.15 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur *z* au temps *t* , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

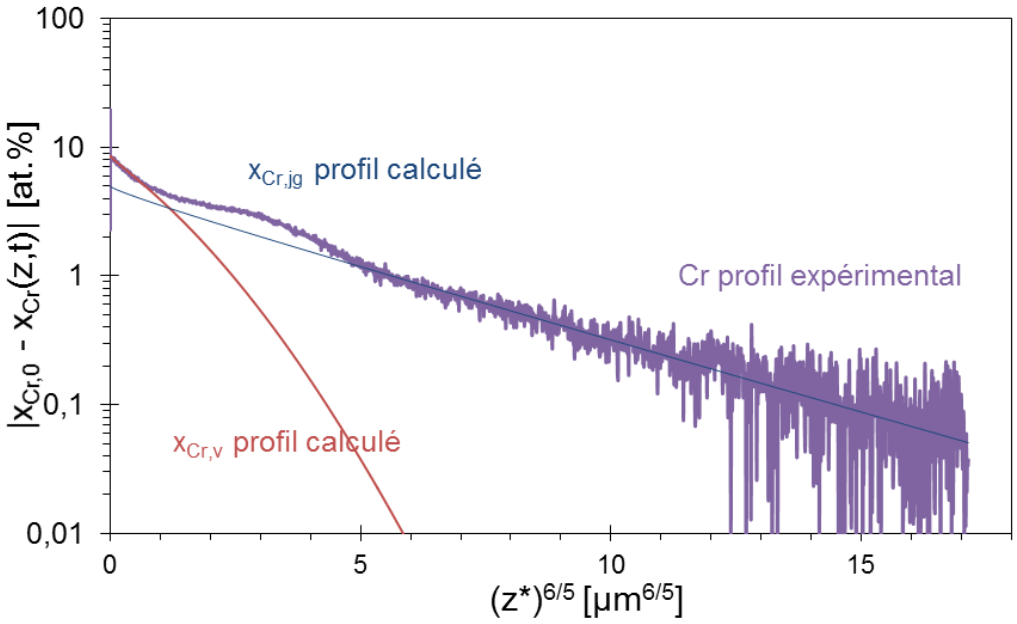

Figure 6.16 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t, en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Comme précédemment, cette méthode est appliquée pour 24 profils de chrome obtenus sur les échantillons testés à 450 °C avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium, 16 profils à 450 °C avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène, 16 profils à 550 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène et 25 profils à 650 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. La moyenne et l'incertitude pour le $\log(s\delta D_{Cr,v}\ [m^2.s^{-1}])$ dans chaque condition sont donnés dans le tableau 6.4.

Tout d'abord, on peut remarquer que les coefficients de diffusion calculés pour les essais menés à 450 °C dans le sodium contenant 200 et 56 µg.g^{-1} d'oxygène sont voisins et donc cohérents.

Une augmentation du coefficient de diffusion est observée lorsque la température augmente de 450 °C à 650 °C.

Tableau 6.4 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion aux joints de grains calculés.

Conditions : T [°C], $w_{O,ppm}^{Na}$ µg.g^{-1}]	450 °C, 200 µg.g^{-1}	450 °C, 56 µg.g^{-1}	550 °C, 200 µg.g^{-1}	650 °C, 200 µg.g^{-1}
$\log(s\delta D_{Cr,v}\ [m^2.s^{-1}])$ calculé	-25,3 ± 0,2	-25,6 ± 0,2	-24,7 ± 0,1	-22,7 ± 0,1

L'utilisation de l'équation (6.3) nécessite de vérifier que le paramètre α est inférieur à 0,1 et que le paramètre de Le Claire β est supérieur à 10. De même, les coefficients de diffusion aux joints doivent être constants. Ces vérifications sont présentées en détail dans l'annexe 9.5.4. En résumé, pour tous les

profils de concentration en Cr, $\alpha < 0{,}1$ et le critère $\beta > 10$ est le plus souvent vérifié. Les valeurs de coefficients de diffusion dans les joints de grains ne permettant pas de vérifier $\beta > 10$ (principalement à 450 °C) sont écartées pour la suite de l'étude.

Pour calculer le produit triple (coefficient de ségrégation, largeur des joints de grains et coefficient de diffusion aux joints de grains de l'alliage), nous utilisons une différence de compositions. La précision du calcul de ce produit dépend donc directement de la précision de la mesure de composition. Le calcul d'incertitude sur le produit triple, due à l'incertitude de la mesure de la composition initiale, est donné en annexe 9.5.5. Le calcul montre qu'il s'agit de la principale source d'erreur dans le résultat du produit triple.

6.2.2.3. Comparaison des résultats obtenus avec la littérature

Les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains de l'austénite sont rassemblés sur la figure 6.17 où ils sont comparés aux valeurs du coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains d'un acier AISI 316données par l'équation suivante [Smith, 1975 (1)] :

$$s\delta D_{Cr,jg} = 1{,}5\begin{pmatrix}+9{,}1\\-0{,}3\end{pmatrix} \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{191 \pm 16 \cdot 10^3}{RT}\right) \tag{6.4}$$

avec $s\delta D_{Cr,jg}$ en $m^3.s^{-1}$, R en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T en K compris entre 923 K (650 °C) et 1273 K (1000 °C).

L'ensemble des résultats expérimentaux est en bon accord avec l'équation (6.4). En effet, à chaque température, le coefficient moyen calculé est compris dans l'intervalle d'incertitude du coefficient donné par [Smith, 1975 (1)] (tableau 6.5).

Tableau 6.5 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion aux joints de grains calculés et valeurs extrapolées à partir de [Smith, 1975 (1)] pour $\beta \geq 10$.

Conditions : T [°C], $w_{O,ppm}^{Na}$ [µg.g^{-1}]	450 °C, 200 µg.g^{-1}	450 °C, 56 µg.g^{-1}	550 °C, 200 µg.g^{-1}	650 °C, 200 µg.g^{-1}
$\log(s\delta D_{Cr,jg}[m^3.s^{-1}])$ calculé	-25,6 ± 0,1	-25,5 ± 0,2	-24,6 ± 0,2	-22,5 ± 0,2
$\log(s\delta D_{Cr,jg}[m^3.s^{-1}])$ [Smith, 1975 (1)]	-26 ± 2	-26 ± 2	-24± 2	-23 ± 2

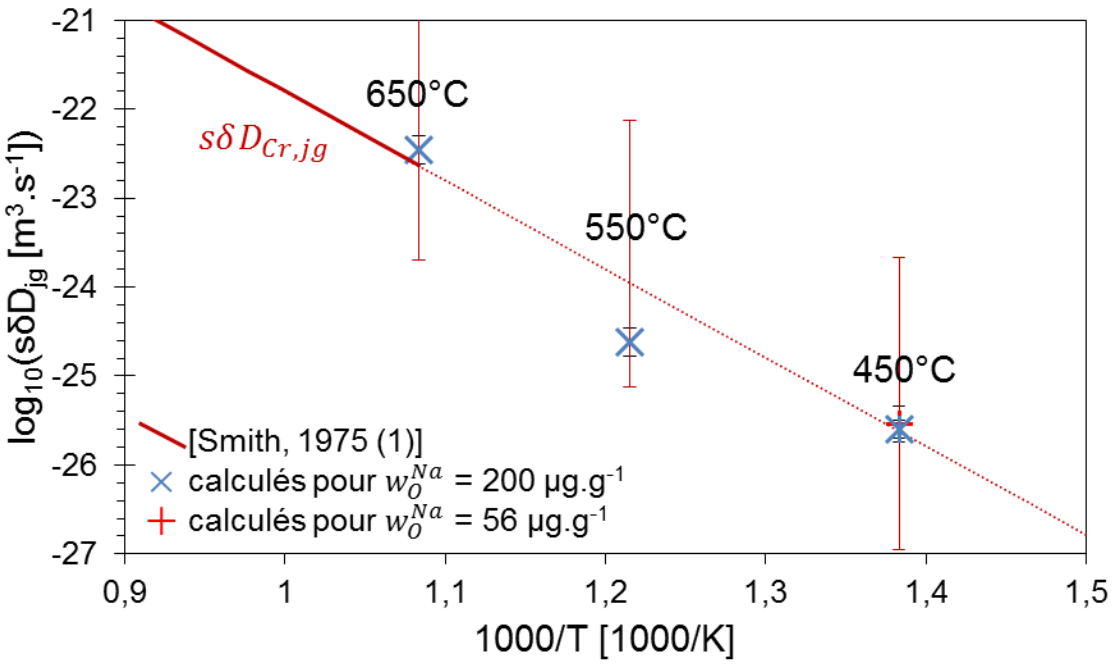

Figure 6.17 - Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion aux joints de grains évalués dans notre travail, comparés aux valeurs de la littérature [Smith, 1975 (1)].
En ligne rouge continue, la valeur donnée par [Smith, 1975 (1)] ; en ligne rouge pointillée, la valeur extrapolée à un domaine de températures plus large.

6.2.2.4. Conclusions

Après avoir adapté le modèle de diffusion aux joints de grains proposés par [Le Claire, 1963 ; Kaur *et al.*, 1995, Mehrer, 2007], nous avons obtenus l'équation (6.3). Cette équation a été utilisée pour calculer le produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ à partir des profils expérimentaux et des valeurs précédemment calculées du coefficient de diffusion du chrome en volume dans l'alliage.

Les valeurs obtenues du produit triple sont comparées à celles disponibles dans la littérature [Smith, 1975 (1)]. Ces valeurs sont cohérentes, puisque les valeurs extrapolées à partir de [Smith, 1975 (1)]à notre température encadrent les valeurs que nous avons calculées à partir des profils expérimentaux.

Nous avons vu, dans le chapitre 5 sur les résultats expérimentaux, que des caractérisations locales permettaient d'obtenir des profils locaux du chrome. Ces profils peuvent-être utilisés pour calculer les coefficients de diffusion du chrome en volume et aux joints de grains de l'acier.

6.2.3. Évaluations des coefficients de diffusion à partir de profils locaux

Dans le cadre de la diffusion dans un solide polycristallin, il existe des modèles [Fisher, 1951 ; Kaur *et al.*, 1995] donnant la variation de concentration dans la direction orthogonale à la surface (z) et dans une direction parallèle à la surface (y). Dans le cas idéal, les joints de grains caractérisés sont

parallèles à la direction z (orthogonale à la surface) et la normale du plan du joint de grains correspond à l'axe y.

Nous avons vu que [Fisher, 1951] propose un modèle pour décrire les variations de composition autour d'un joint de grains isolé dans le cas où les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains sont constants, la concentration en surface est constante et le coefficient de diffusion aux joints de grains est bien supérieur au coefficient de diffusion en volume. De plus, la diffusion en volume depuis la surface est négligée et la position (y, z) est en dehors et éloignée du joint de grains ($|y| \gg \delta/2$).

Dans ce cas, la composition locale est décrite par l'équation :

$$x_{Cr}(y,z,t) = x_{Cr,0} + (x_{Cr,s} - x_{Cr,0}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \cdot \left(1 - \mathrm{erf}\frac{y}{2 \cdot \sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}\right) \quad (6.5)$$

avec $\eta = \frac{z}{\sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}$ et $\beta = \frac{s \cdot \delta D_{Cr,jg}}{2 \cdot D_{Cr,v}\sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}$. Le critère $D_{Cr,jg} \gg D_{Cr,v}$ est alors équivalent à $\beta > 100$. Une fois les coefficients de diffusion déterminés, il faut vérifier ce critère.

6.2.3.1. Méthode suivie

Afin d'évaluer à partir de mesures locales les coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains et en volume de l'alliage 316L(N), nous avons réalisés des profils EDS par STEM sur les lames caractérisées précédemment.

Positionnement et origines des axes y et z

Comme le montre la figure 5.30, la figure 5.31 ou la figure 5.32, le joint de grains n'est pas orthogonal à la surface contrairement au cas idéal. Il faut donc considérer différemment les coordonnées y et z. Pour cela, nous considérons que la distance z est la distance parcourue dans le joint de grains et que la distance y est la distance la plus courte du point considéré par rapport aux joints de grains. Ainsi, la direction z est toujours tangente au joint de grains et la direction y est, à chaque position, orthogonale aux joints de grains. Le repère choisi ainsi est représenté sur la figure 6.18. En pratique, la position (y, z) d'un point est mesurée à partir de l'image STEM ou MET.

De plus, l'origine de l'axe z est choisie telle que la position soit dans le métal pour tout $z > 0$. Ainsi, l'interface entre l'oxyde et le métal est située en $z = 0$. Ce choix semble pertinent car nous avons montré que la réaction a lieu à l'interface oxyde / métal (partie 6.1). Ainsi l'équilibre thermodynamique entre l'acier et le sodium liquide est vérifié en ce point, si on considère que la réaction de formation de l'oxyde et que les transports du sodium et de l'oxygène dans l'oxyde sont très rapides par rapport à la diffusion du chrome dans l'alliage. Par conséquent, la concentration en chrome est théoriquement constante en ce point, ce qui est une des conditions pour l'application du modèle de Fisher.

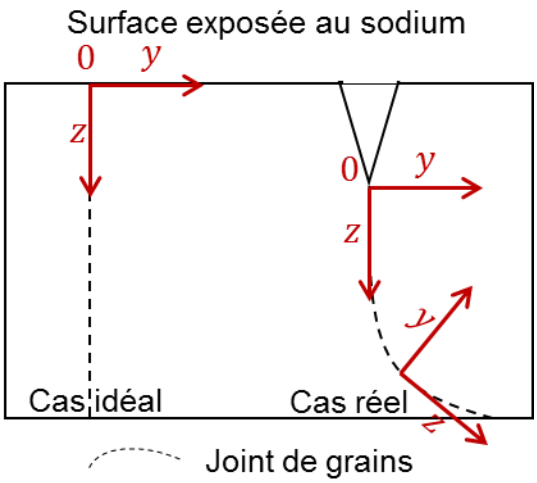

Figure 6.18 – Repère utilisé pour l'ajustement de l'équation (6.5).

Caractérisations STEM-EDX

Les caractérisations utilisées pour évaluer les coefficients de diffusion du chrome dans les joints de grains et dans le volume de l'alliage sont une série de profils élémentaires du chrome dans la direction orthogonale aux joints de grains. Ces séries de profils STEM-EDX ont été réalisés sur trois échantillons. Le premier, et le mieux caractérisé de cette manière, est l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (figure 5.30, figure 6.19). Le deuxième échantillon a été immergé dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 250 h (figure 5.31). Enfin, le troisième échantillon a été immergé dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 3486 h à 450 °C (figure 5.32). Cependant, pour l'échantillon immergé à 450 °C, seulement deux profils de chrome sont exploitables. En effet, très rapidement sous la surface de l'échantillon, la concentration du chrome est constante aux alentours du joint de grains caractérisé.

La figure 6.19 montre une vue STEM large de la lame de l'échantillon immergé dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène durant 1460 h. Les flèches rouges, numérotées de 1 à 5, indiquent la position et la direction des différents profils EDX réalisés. Les profils ainsi obtenus sont donnés sur figure 6.20 (reprise de la figure 5.33) et le numéro des profils est identique sur les deux figures. La figure 6.20 donne la composition en chrome, en at.%, en fonction de la position de la mesure. Cette position correspond à la coordonnée y décrite précédemment (figure 6.18), c'est-à-dire qu'elle est orthogonale au joint de grains et que la position $y = 0$ est située sur le joint de grains.

La figure 6.20 montre que les profils peuvent être asymétriques autour du joint de grains. Cette dissymétrie est probablement due à une orientation différente des grains d'austénite. La figure montre aussi qu'il n'y a pas de variation de la composition en Cr sur le profil n°5, ce qui permet de justifier un coefficient de ségrégation s égal à 1.

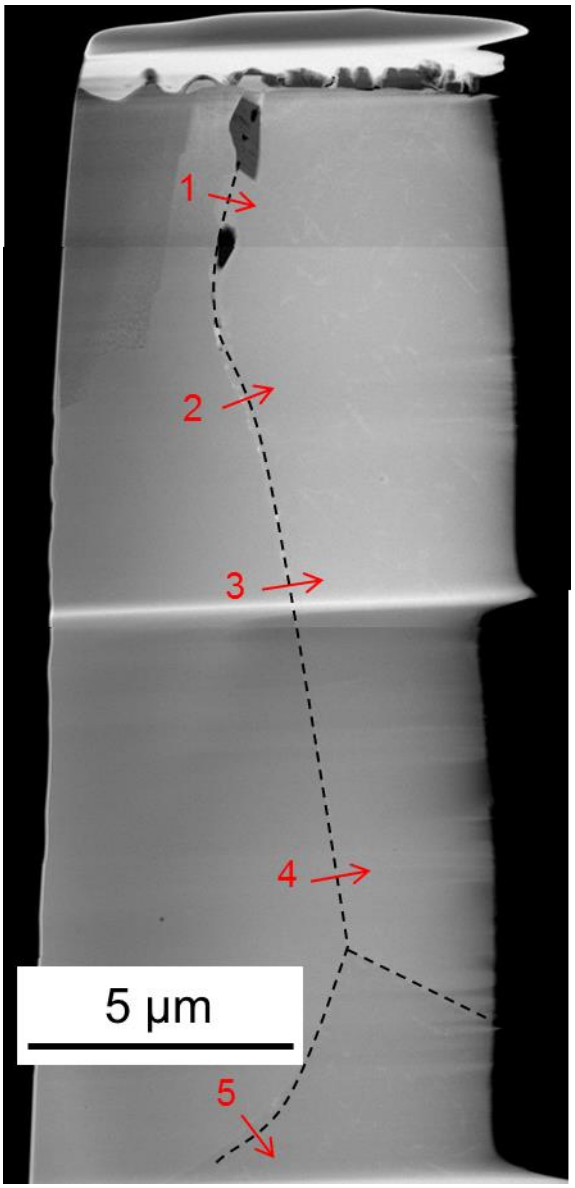

Figure 6.19 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

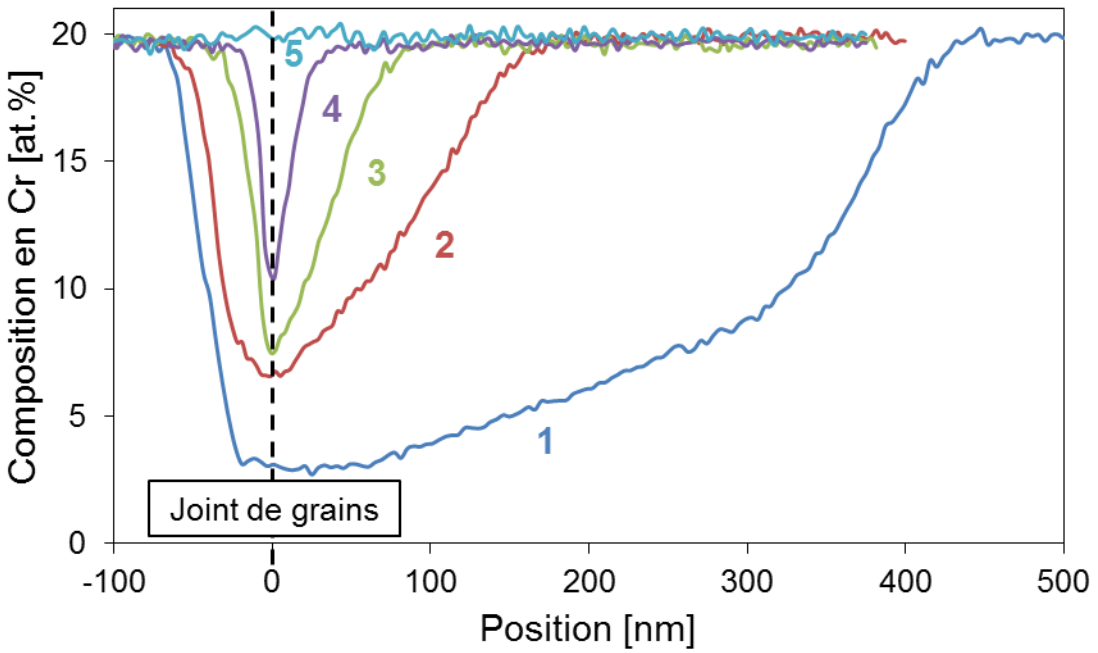

Figure 6.20 – Profils EDS du chrome sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

Évaluation du rapport $\eta/\left(z.\beta^{1/2}\right)$

L'évaluation des coefficients de diffusion se fait ensuite en deux temps. Le premier permet de déterminer le rapport $\eta/\left(z.\beta^{1/2}\right)$, en ajustant ce terme sur l'ensemble des points tels que $y = 0$, c'est-à-dire dans le joint de grains. Ce qui revient à considérer l'équation suivante :

$$x_{Cr,jg}(y = 0, z, t) = x_{Cr,0} + (x_{Cr,s} - x_{Cr,0}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{\beta^{1/2}}\right) \tag{6.6}$$

où $x_{Cr,jg}$ est la composition en chrome dans le joint de grains. Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\ln \frac{x_{Cr,jg} - x_{Cr,0}}{x_{Cr,s} - x_{Cr,0}} = -\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \cdot \frac{\eta}{z.\beta^{1/2}} \cdot z \tag{6.7}$$

La figure 6.21 donne le graphe $\ln \frac{x_{Cr,jg} - x_{Cr,0}}{x_{Cr,s} - x_{Cr,0}}$ en fonction de z, ainsi que la courbe obtenue en réalisant la régression linéaire passant par (0 ; 0). Les points utilisés sont issus des profils 1, 2, 3 et 4 de la figure 6.20 (le point 5 n'est pas conservé puisqu'il se situe après le joint triple) obtenus sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. La régression linéaire permet d'obtenir le paramètre suivant :

$$-\frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot \frac{\eta}{z.\beta^{1/2}} = -0{,}065 \pm 0{,}004\ \mu\text{m}^{-1} \tag{6.8}$$

ou encore $\frac{\eta}{\left(z.\beta^{1/2}\right)} = \sqrt{2} \cdot \frac{(D_v t)^{1/4}}{(\delta D_{jg} t)^{1/2}} = (86 \pm 5).10^3\ \text{m}^{-1}$.

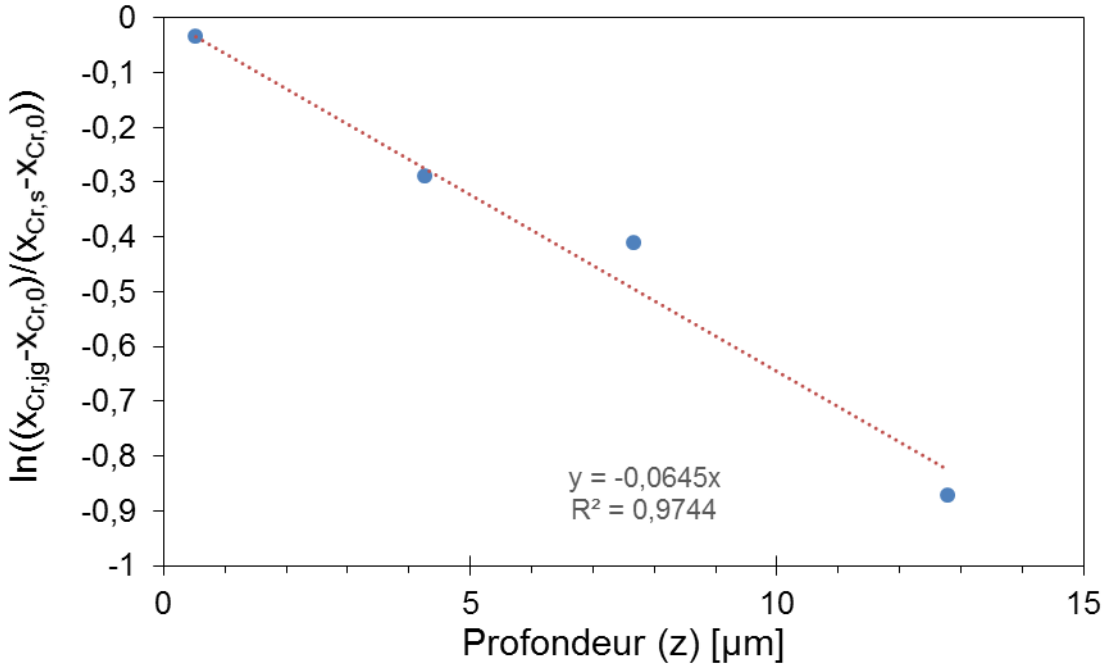

Figure 6.21 – Composition en chrome du joint de grains, de la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C, en fonction de la distance parcourue dans le joint de grains.
Points : données expérimentales obtenues sur les profils de la figure 6.20, ligne pointillée : régression linéaire.

Détermination du coefficient de diffusion en volume et déduction du coefficient de diffusion aux joints de grains

Une fois le paramètre $\eta/\left(z.\beta^{1/2}\right)$ connu, en fixant la profondeur z, il est possible d'ajuster l'équation (6.5) sur les profils locaux. Du fait de l'asymétrie des profils parfois observés, deux coefficients de diffusion en volume peuvent être obtenus. Dans l'exemple utilisé dans cette partie, le modèle permet un bon ajustement pour le grain situé à gauche sur l'image de la figure 6.19. La figure 6.22 présente l'ajustement réalisé sur ce grain. Elle est composée des quatre profils de chrome et présente en vert la mesure expérimentale et en bleu le comportement théorique en prenant l'équation (6.5), le paramètre ajusté précédemment (équation (6.8)), et $D_{Cr,v} = 2.10^{-23}\ \mathrm{m^2.s^{-1}}$.

Il est alors possible d'en déduire $\delta D_{Cr,jg} = 4{,}8.10^{-25}\ \mathrm{m^3.s^{-1}}$ et de vérifier que $\beta = 1{,}2.10^6 > 100$.

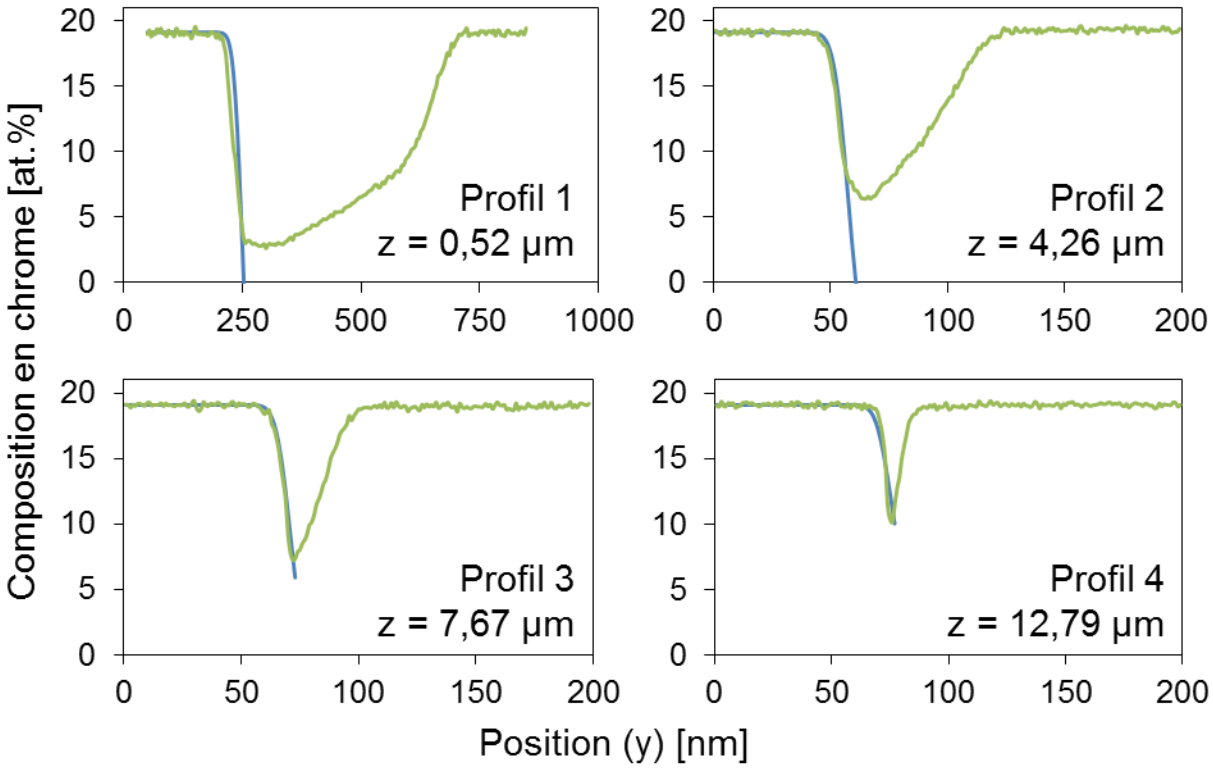

Figure 6.22 – Profils locaux de chrome mesurés et simulés à partir de l'équation (6.5). Profils expérimentaux en vert, profils simulés en bleu.

Cette méthode est ensuite appliquée à chaque grain de la lame MET (grain de droite et grain de gauche), pour les trois échantillons caractérisés par cette méthode.

6.2.3.2. Résultats obtenus

La méthode est appliquée sur les trois lames caractérisées et permet d'obtenir les résultats présentés dans le tableau 6.6. Pour l'échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C, le résultat est obtenu avec un unique profil de chrome et est donc à interpréter avec précaution. Quatre profils de chrome ont été utilisés pour l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. Enfin, l'échantillon à 650 °C est resté pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène et trois profils de chrome ont été utilisés. Pour les deux grains de chacun des trois échantillons, le critère $\beta > 100$ est bien respecté.

Tableau 6.6 – Coefficients de diffusion obtenus à partir des caractérisations locales.

Température [°C]	$\frac{\eta}{z.\beta^{1/2}}$ [m^{-1}]	$D_{Cr,v}$ gauche [m^2.s^{-1}]	$D_{Cr,v}$ droite [m^2.s^{-1}]	$\delta D_{Cr,jg}$ gauche [m^3.s^{-1}]	$\delta D_{Cr,jg}$ droite [m^3.s^{-1}]	β gauche	β droite
450 °C	225.10^3	1.10^{-23}	4.10^{-24}	$3,5.10^{-26}$	2.10^{-26}	157.10^3	393.10^3
550 °C	$(86 \pm 5).10^{-3}$	2.10^{-23}	2.10^{-22}	$4,8.10^{-25}$	$1,5.10^{-24}$	$1,2.10^6$	$1,2.10^5$
650 °C	$(43 \pm 3).10^{-3}$	2.10^{-21}	2.10^{-21}	$4,6.10^{-23}$	$4,6.10^{-23}$	274.10^3	274.10^3

6.2.4. Synthèse des résultats obtenus avec les différentes modélisations de la diffusion dans un alliage polycristallin et conclusion sur l'étude de la diffusion

La figure 6.23 et la figure 6.24 présentent le logarithme décimal des coefficients de diffusion, respectivement, en volume et aux joints de grains, du chrome dans l'alliage 316L(N) en fonction de l'inverse de la température. Les valeurs présentées sont les moyennes des valeurs obtenues à 650 et 550 °C dans du sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène et à 450 °C dans du sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

Les valeurs des coefficients de diffusion en volume calculées à partir des caractérisations locales sont de deux à trois ordres de grandeurs inférieures à celles calculées à partir de mesures globales. Les deux encadrent les valeurs proposées par [Smith, 1975 (1)]. Les valeurs des coefficients de diffusion aux joints de grains calculées à partir des mesures locales et des mesures globales sont du même ordre de grandeur pour les trois températures et les deux concentrations en oxygène dans le sodium. Les valeurs sont aussi cohérentes avec les valeurs proposées dans la littérature.

Le tableau 6.7 récapitule les valeurs numériques obtenues.

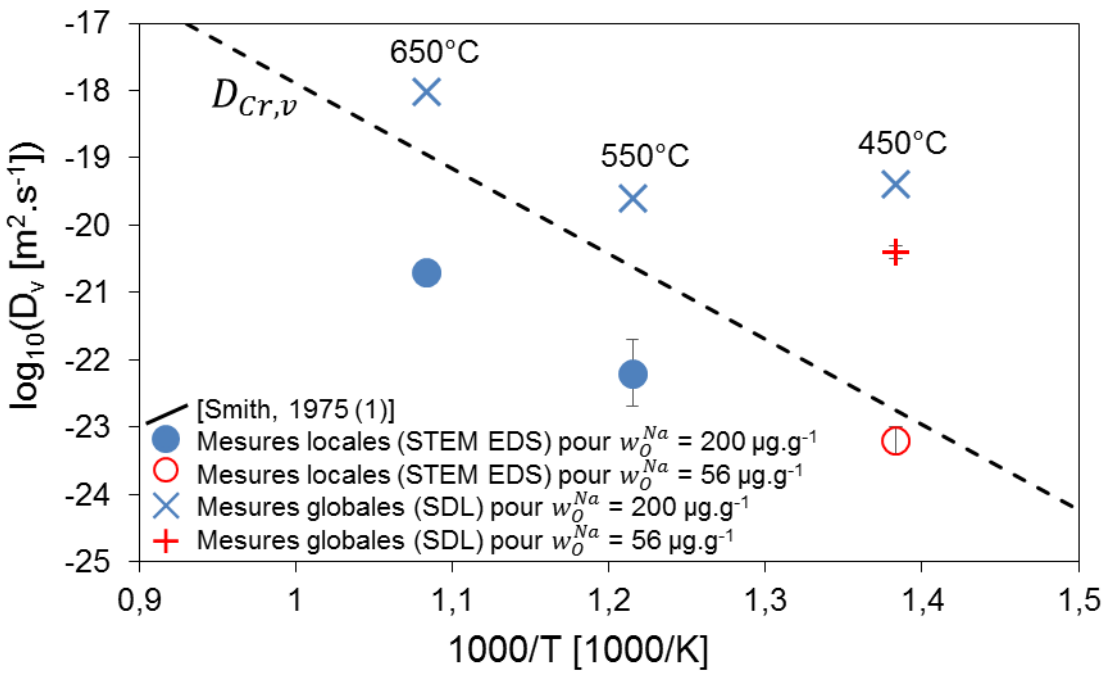

Figure 6.23 – Moyennes géométriques des coefficients de diffusion du chrome en volume en fonction de l'inverse de la température, comparées aux valeurs proposées par [Smith, 1975 (1)].

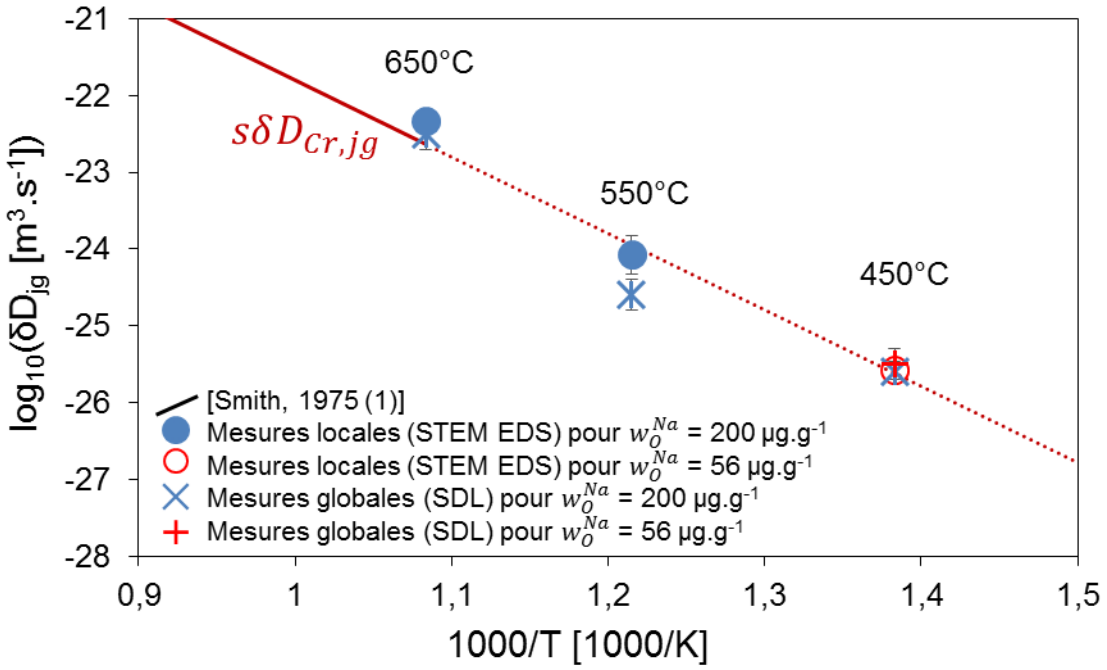

Figure 6.24 – Moyennes géométriques des coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains en fonction de l'inverse de la température, comparées aux valeurs proposées par [Smith, 1975 (1)]

Tableau 6.7 – Valeurs numériques des moyennes géométriques des coefficients de diffusion calculés.

Conditions		T = 650 °C w_O^{Na}= 200 µg.g^{-1} t= 250 h	T=550 °C w_O^{Na}= 200 µg.g^{-1} t= 1460 h	T=450 °C w_O^{Na}= 200 µg.g^{-1}	T=450 °C w_O^{Na}= 56 µg.g^{-1} t= 3486 h
Coefficients de diffusion	Caractérisation				
$D_{Cr,v}$ (m^2.s^{-1})	Globales (SDL)	(9,7 ± 0,6) .10^{-19}	(2,5 ± 0,7) .10^{-20}	(4 ± 1) .10^{-20}	(4 ± 2) .10^{-21}
	Locale (STEM EDS)	2 * .10^{-21}	(6 ± 6) .10^{-23}	Non caractérisé par STEM EDS	(6 ± 4) .10^{-24}
$\delta D_{Cr,jg}$ (m^3.s^{-1})	Globales (SDL)	(3 ± 2 .10^{-23}	(2,5 ± 1,5) .10^{-25}	2,5 ± 0,6 .10^{-26}	(3 ± 2) . 10^{-26}
	Locale (STEM EDS)	5 * .10^{-23}	(8 ± 5) .10^{-25}	Non caractérisé par STEM EDS	(2,5 ± 0,7) .10^{-26}

* : l'incertitude ne peut pas être donnée car seulement deux mesures ont été réalisées et ont donné le même résultat.

Commentaires sur les écarts des coefficients de diffusion en volume calculés

Les calculs des coefficients de diffusion en volume donnent des résultats de deux à trois ordres de grandeur différents selon qu'ils soient calculés à partir des caractérisations locales ou des caractérisations globales. Le coefficient de diffusion en volume calculé à partir des caractérisations globales est issu d'ajustement à proximité immédiate de l'interface. En conséquence, ce coefficient de diffusion en volume prend en compte tous les phénomènes de diffusion à proximité de l'interface, la diffusion en volume dans les grains ou aux joints de grains, l'influence de la présence de dislocations résultant d'un écrouissage de surface [Smith, 1975 (2)] ou l'influence de la présence de lacunes (voir ci-dessous).

Le coefficient de diffusion en volume calculé à partir des profils locaux est obtenu à partir d'ajustement en profondeur dans l'alliage. En effet, la loi de composition (équation (6.5)) utilisée pour les ajustements locaux exige, d'après les hypothèses utilisées pour les obtenir, que les points décrits soient suffisamment loin de l'interface. Ce coefficient étant obtenu sur un grain, il semble décrire ce qui se passe dans un seul grain.

Comparaison des coefficients de diffusion en volume avec la littérature

Nous venons de voir que les coefficients de diffusion en volume calculés n'ont pas exactement la même signification s'ils sont calculés à partir d'une approche moyenne (ou globale) ou d'une approche locale (composition en (y,z)).

Pour calculer les coefficients de diffusion, [Smith, 1975 (1)] utilise des caractérisations globales sur des échantillons d'AISI 316. Après préparation des échantillons, une solution de chlorure chromique contenant du ^{51}Cr radioactif est déposée sur les échantillons. Les traitements thermiques de diffusion ont

lieu ensuite. Ce cas de diffusion correspond à une source instantanée et une diffusion de l'extérieur vers l'intérieur du matériau. Après les traitements thermiques de diffusion, les échantillons sont polis par tranche de 6 µm environ et les résidus de polissage sont analysés par spectroscopie γ. Les courbes d'activités spécifiques en fonction de la profondeur sont ensuite utilisées pour calculer les coefficients de diffusion. Le coefficient de diffusion en volume est calculé à proximité de la surface en ajustant la solution des équations de Fick dans le cas d'une source instantanée de diffusion au contact d'un échantillon semi-infini, puis le coefficient de diffusion aux joints de grains est calculé en profondeur dans le matériau en ajustant la solution de Le Claire dans le cas d'une source instantanée de diffusion.

Dans notre cas, le chrome diffuse de l'intérieur vers l'extérieur du matériau où il est consommé pour former de la chromite de sodium. Des lacunes sont créées suite au départ du chrome. Elles sont principalement présentes là où la composition en chrome est la plus faible, c'est-à-dire à l'interface.

Or la diffusion dans un solide s'explique par le saut des atomes de lacune en lacune [Mehrer, 2007]. En augmentant la concentration de lacunes, la diffusion est facilitée, ce qui augmente le coefficient de diffusion apparent. En résumé, la diffusion de l'intérieur vers l'extérieur du matériau a pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion, en particulier à proximité de l'interface, ce qui peut expliquer en partie pourquoi le coefficient de diffusion en volume que nous calculons, à partir des caractérisations globales, est supérieur à celui de [Smith, 1975 (1)].

Commentaires et comparaison des coefficients de diffusion aux joints de grains

Les coefficients de de diffusion aux joints de grains que nous calculons, en utilisant les caractérisations locales (STEM EDS) et globales (SDL) sont très proches de ceux donnés par l'extrapolation de [Smith, 1975 (1)].

Tout d'abord, la méthode employée par [Smith, 1975 (1)] pour mesurer les coefficients de diffusion aux joints de grains est semblable à celle que nous avons utilisée à partir des profils globaux (SDL). Cela peut expliquer la similitude des résultats.

Les coefficients calculés à partir des profils locaux (STEM EDS) sont obtenus à des profondeurs similaires à la méthode par SDL. De plus, les deux modèles utilisés sont développés spécifiquement pour décrire la diffusion aux joints de grains. Ils décrivent donc bien les mêmes phénomènes (contrairement aux coefficients de diffusion en volume calculé par une méthode globale qui décrit l'ensemble des phénomènes proches de la surface).

Ainsi, les deux coefficients de diffusion aux joints de grains calculés à partir des deux caractérisations doivent être égaux, ce qui est vérifié dans ce travail.

6.3. Modélisation des mécanismes compétitifs de la croissance et de la dissolution de la chromite de sodium

Limitations par la réaction ou par la diffusion

Nous avons vu que la formation de chromite a principalement lieu à la surface de l'alliage métallique et dans les joints de grains (partie 6.1). Si la cinétique de réaction est rapide, la formation de la chromite de sodium peut être limitée par le transport de l'oxygène ou du sodium dans la couche de chromite de sodium en cours de formation ou par la diffusion du chrome dans l'alliage. Un appauvrissement en chrome est systématiquement observé dans l'acier pour les expériences de corrosion dans le sodium liquide présentées ici. Cet appauvrissement est plus important lorsque la température ou la durée d'immersion augmentent et à proximité des joints de grains. L'analyse quantitative des profils de concentration de chrome a permis de calculer des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains du chrome dans l'austénite, en bon accord avec les données disponibles dans la littérature (partie 6.2). Par ailleurs, la concentration en chrome dans l'acier à l'interface avec la chromite de sodium est constante (dans l'incertitude des mesures). L'ensemble de ces résultats semblent montrer que la réaction de formation de chromite est rapide devant la diffusion dans l'acier austénitique.

Nos mesures n'ont pas permis d'évaluer le transport d'oxygène ou de sodium dans la couche de chromite. Certains auteurs comme [Borgstedt, 2008] estiment que la chromite de sodium n'est pas un oxyde protecteur, c'est-à-dire que le transport de l'oxygène et du sodium n'est pas l'étape limitante de l'oxydation. Dans nos expériences, on peut penser que c'est bien le cas, au moins pendant les premiers centaines d'heures de corrosion où la couche d'oxyde reste très fine.

Dissolution du chrome ou de la chromite de sodium ?

Deux réactions peuvent être à l'origine de la diffusion du chrome : la dissolution ou l'oxydation du chrome. Les résultats de la littérature et les calculs d'équilibre thermodynamique prévoient bien que l'oxydation du chrome en chromite de sodium est possible (figure 3.6) dans toutes les conditions de l'étude expérimentale. Les données thermodynamiques sont moins précises pour décrire la dissolution du chrome. En effet, la force motrice de dissolution du chrome est liée à la solubilité du chrome dans le sodium et cette grandeur est mal connue entre 450 et 650 °C (figure 3.4). Les extrapolations à ces températures de la solubilité du chrome mesurées à plus haute température montrent que la dissolution du chrome semble moins importante que celle du fer. Ainsi la force motrice de la diffusion du chrome dans l'alliage semble bien la formation de chromite de sodium.

Les résultats expérimentaux confirment l'oxydation dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C pour toutes les durées d'immersion et à 550 °C pour les durées d'immersion les plus longues (supérieures ou égales à 5304 h). Dans les autres conditions (200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C, pour les durées d'immersion inférieures ou égales à 3842 h et à 450 °C, avec 200 ou 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, pour toutes les durées d'immersion), la chromite de sodium est observée en couche très fine à la surface de l'acier. Cette épaisseur ne correspond pas à l'épaisseur attendue, si on l'estime à partir des densités de flux de diffusion du chrome obtenues avec les profils de concentration en Cr dans l'acier (annexe 9.5.7).

Aussi, nous devons proposer un mécanisme pour expliquer ces observations *a priori* paradoxales, mécanisme qui passe par la dissolution de la chromite de sodium au fur et à mesure de sa formation.

Phénomène similaire de dissolution d'oxyde

Un phénomène similaire, présenté dans la littérature, semble avoir lieu pour le fer. La dissolution du fer dans le sodium semble dépendre de l'activité d'oxygène dans le sodium [Thorley *et al.*, 1967 ; Thorley *et al.*, 1973 ; Suzuki *et al.*, 1989 ; Asayama *et al.*, 2001 ; Yoshida *et al.*, 2012]. Pour l'expliquer, [Weeks *et al.*, 1973] propose un effet catalytique de l'oxygène sur la dissolution du fer par la formation d'un intermédiaire réactionnel Na_4FeO_3 dissous dans le sodium. À partir des données de [Stanaway *et al.* 1980], nous avons pu calculer une solubilité de Na_4FeO_3 dans le sodium (figure 9.10, équation (3.37)), ce qui nous a permis de confirmer l'effet catalytique de l'oxygène sur la dissolution : l'oxyde Na_4FeO_3 dissous vient en effet s'ajouter au Fe dissous. Selon les conditions de température et de concentration en oxygène dans le sodium, la contribution de Na_4FeO_3 dissous peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de Fe dissous (paragraphe 3.3.3 et annexe 9.2.3).

Un phénomène similaire pourrait se produire avec la chromite de sodium. En effet, la chromite de sodium qui se forme pourrait également se dissoudre. Cette dissolution expliquerait pourquoi la chromite de sodium est peu présente dans certaines conditions. Il faudrait alors considérer de la chromite de sodium dissoute dans le sodium.

Dissolution et solubilité d'oxyde

Cette notion de solubilité d'oxyde dans le sodium liquide est peu présente dans les interprétations de la littérature. Dans les études de formation de chromite de sodium, les conditions opératoires choisies peuvent permettre une oxydation du chrome en chromite de sodium en même temps que sa dissolution, mais, dans ces essais, la saturation en chromite de sodium dissoute dans le sodium est probablement atteinte plus rapidement, en raison d'un nombre d'échantillons immergés en même temps dans le sodium plus élevé que nous (comparé au volume de métal liquide). En effet, [Courouau *et al.*, 2012 ; Courouau *et al.*, 2013] immergent un grand nombre d'échantillons contenant du chrome (aciers 316L(N), 15-15Ti, 9Cr1MoV) dans du sodium statique. De même, [Cavell *et al.*, 1980 (1)&(2)] étudient des échantillons de différents matériaux contenant du chrome (acier AISI 316, six aciers modèles contenant entre 2 et 36 mass.% de chrome et deux autres aciers Fe-Ni ne contenant pas de chrome). Les échantillons sont immergés dans le sodium statique contenu dans un creuset en acier AISI 316. Enfin, [Kolster, 1975 ; Crouch *et al.*, 1978 ; Crouch, 1980 ; Rademakers *et al,* 1981] étudient l'oxydation d'aciers (AISI 316, 9Cr1Mo) dans du sodium dynamique dans une boucle en acier AISI 316. Toutes ces études montrent la formation de chromite de sodium sur les échantillons d'AISI 316 ou de 316L(N).

Cette hypothèse de solubilité de la chromite de sodium peut être retrouvée dans la littérature dans des conditions où peu de chrome était présent en contact du sodium (que ce soit les structures ou le nombre d'échantillons). Par exemple, [Kolster *et al.*, 1984] étudient la corrosion -et l'oxydation des aciers AISI 316 dans une boucle construite entièrement en molybdène. Dans certaines conditions de température et de concentration en oxygène (700 °C, 21 $\mu g.g^{-1}$), ils n'observent pas de chromite de

sodium. Ils en concluent qu'elle se dissout et que la saturation en chromite de sodium n'est pas atteinte dans ces conditions. Ils estiment que la chromite de sodium peut se dissoudre sous forme d'ions chromites (CrO_2^-) et / ou un complexe Na-Cr-O. Cependant, ils ne quantifient pas la solubilité de la chromite de sodium.

Compétition entre la formation et la dissolution de l'oxyde

La croissance de l'oxyde à la surface des échantillons résulterait donc de la formation et de la dissolution simultanée de la chromite de sodium. En effet, pour que la croissance de l'oxyde soit possible, il est nécessaire que la cinétique d'oxydation soit plus rapide que la cinétique de dissolution.

Ainsi, durant nos essais dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C, la chromite de sodium se forme en couche épaisse à tous les durées d'immersion (partie 5.2, figure 5.16, figure 5.20, figure 5.24 et annexe 9.4.2, figure 9.13), ce qui indique selon notre hypothèse que sa formation est plus rapide que sa dissolution.

À 550 °C et avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium, l'oxyde est observé en couche fine et aux joints de grains (§ 5.1.1, figure 5.3 à figure 5.5 et figure 5.7 à figure 5.9) pour les durées de corrosion inférieures à 4000 h. Pour les durées plus longues d'immersion, l'oxyde est probablement plus épais puisqu'il est analysé en DRX et que la prise de masse des échantillons augmentent fortement à partir de 5304 h (§ 5.1.2, figure 5.10 et figure 5.11). D'après notre hypothèse, pour les durées d'immersion inférieures à 5304 h, l'oxydation ne serait pas plus rapide que la dissolution, contrairement aux durées d'immersion supérieures ou égales à 5304 h, où l'oxydation deviendrait plus rapide que la dissolution.

Enfin, à 450 °C, l'oxydation du chrome est possible selon l'étude thermodynamique (chapitre 3) alors que la chromite de sodium n'est pas observée pour les deux concentrations d'oxygène et toutes les durées d'immersion testées (partie 5.2, figure 5.17 à figure 5.19 et annexes 9.4.3 et 9.4.4). La cinétique de formation de la chromite de sodium ne serait pas plus rapide que sa cinétique de dissolution. Nous observons un accroissement de la prise de masse des échantillons à partir de 1577 h (figure 5.25). En supposant que cette prise de masse soit liée à la croissance de l'oxyde, on pourrait supposer qu'à partir de 1577 h, la dissolution devienne moins rapide que l'oxydation à 450 °C.

Pour comprendre pourquoi les cinétiques de formation et de dissolution de la chromite de sodium peuvent s'inverser, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes de formation et de dissolution de l'oxyde.

Mécanismes de dissolution

Les mécanismes nécessaires à la dissolution de la chromite de sodium sont sa formation puis sa dissolution. La cinétique de dissolution est alors soit celle de la formation de l'oxyde, soit celle de la dissolution de l'oxyde. Cette dernière est limitée par le transport de la chromite de sodium dans le sodium liquide et / ou par la réaction chimique de dissolution. Dans le cas d'une cinétique de dissolution d'ordre 1, en tenant compte du transport de l'élément dissous, nous avons vu que l'épaisseur dissoute en fonction du temps diminue en suivant une exponentielle amortie (§ 2.2.1, équation (2.11)) dans un système fermé. Nous adopterons ce formalisme pour décrire la cinétique de dissolution.

Le mécanisme de compétition entre la formation et la dissolution de chromite de sodium que nous proposons d'évaluer se déroule en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, la chromite de sodium formée se dissout presque entièrement c'est-à-dire que la réaction de dissolution et le transport de la chromite dans le sodium liquide sont très rapides devant la formation de chromite de sodium, probablement limitée par la diffusion du Cr dans l'acier. Au fur et à mesure de la dissolution de la chromite, la concentration en chromite de sodium augmente dans le sodium liquide et la force motrice de sa dissolution diminue. Dans le sodium statique, la dissolution de la chromite de sodium est probablement limitée par le transport de la chromite de sodium dans le sodium liquide, ce que nous avons choisi de modéliser par la loi en exponentielle amortie dans le temps évoquée précédemment (équation (2.11)). Ce mécanisme expliquerait la présence de chromite de sodium solide sur les échantillons pour les durées les plus longues d'immersion à 550 °C et à 450 °C.

Le mécanisme proposé est synthétisé sur la figure 6.25, où le premier cas correspond aux conditions où la chromite de sodium n'est pas observée, c'est-à-dire lorsque sa dissolution est aussi rapide que sa formation.

Le second cas correspond aux conditions où la chromite de sodium est formée, c'est-à-dire le cas où la densité du flux de dissolution de la chromite de sodium dans le sodium devient inférieure à la densité de flux de sa formation en raison de l'enrichissement progressif du sodium liquide en chromite de sodium.

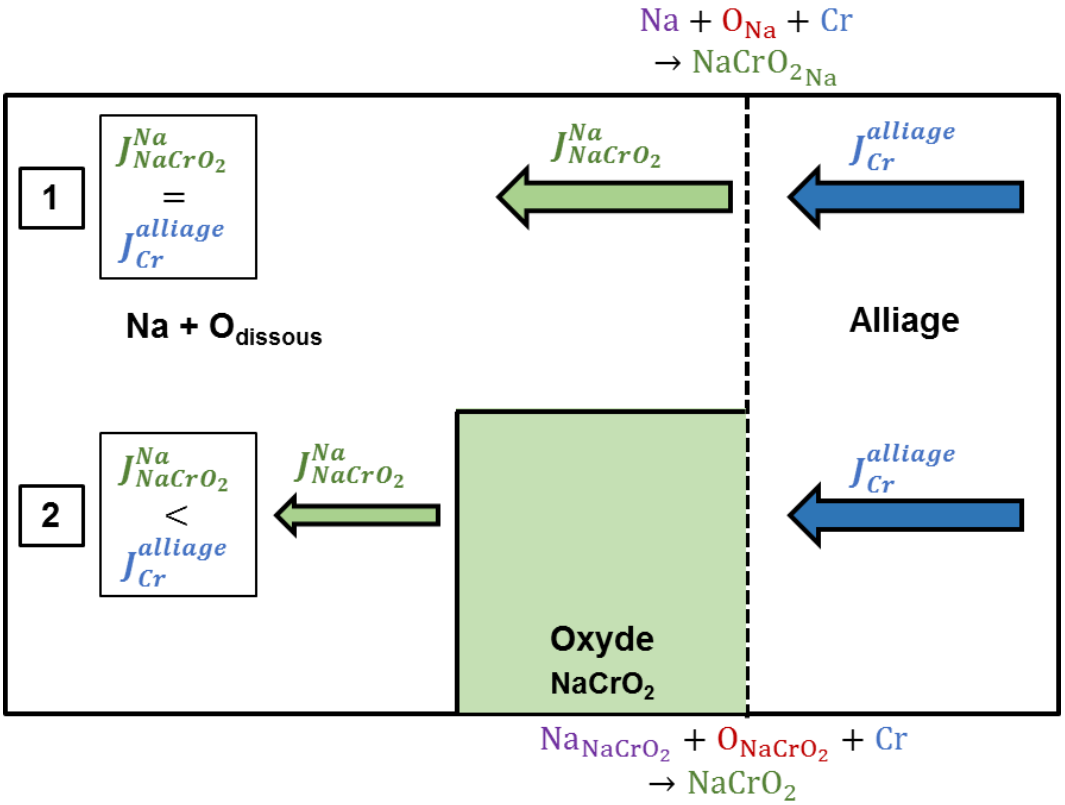

Figure 6.25 – Schéma du mécanisme de formation et de dissolution simultanée de la chromite de sodium.

Pour vérifier cette hypothèse de mécanisme de dissolution, nous proposons de comparer les densités de flux de formation et de dissolution de la chromite de sodium, afin de déterminer quel phénomène est le plus lent aux différents instants de l'immersion des échantillons dans le sodium.

Expressions des densités de flux d'oxydation et de dissolution

Nous avons vu que l'oxydation dépend de la densité de flux de diffusion en phase solide du chrome dans l'acier. Cette densité de flux est donnée par l'équation (2.26), reproduite ci-dessous dans le cas du chrome :

$$J_{Cr,s}^{diff,all} = -\sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi \cdot t}} \cdot (c_{Cr,0} - c_{Cr,s}) \tag{6.9}$$

$J_{Cr,s}^{diff,all}$ est la densité de flux de diffusion du chrome à la surface de l'alliage, D_{Cr} est le coefficient de diffusion du chrome dans l'acier et $c_{Cr,0}$ et $c_{Cr,s}$ sont respectivement les concentrations en chrome initiale dans l'acier et à la surface de l'acier.
Cette équation peut s'écrire :

$$J_{Cr,s}^{diff,all} = -\sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi \cdot t}} \cdot \frac{\rho_{316L(N)}}{M_{Cr}} \cdot \left(w_{Cr,0}^{316L(N)} - w_{Cr,s}^{316L(N)}\right) \tag{6.10}$$

où $\rho_{316L(N)}$ est la masse volumique de l'acier, M_{Cr} est la masse molaire du chrome, $w_{Cr,0}^{316L(N)}$ et $w_{Cr,s}^{316L(N)}$ sont respectivement les fractions massiques de chrome initiale dans l'acier et à la surface de l'acier.

Le flux de dissolution dans un système fermé est exprimé par les équations (2.11) (§ 2.2.2) et (9.4) (annexe 9.1) :

$$J_{NaCrO_2}^{diss} = k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot c_{NaCrO_2}^{Na,eq} \cdot \exp\left(-k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}} \cdot t\right) \tag{6.11}$$

où $J_{NaCrO_2}^{diss}$ est la densité de flux de dissolution de la chromite de sodium, $k_{NaCrO_2}^{diss}$ est la constante de dissolution de la chromite de sodium, $c_{NaCrO_2}^{Na,eq}$ est la concentration en chromite de sodium à l'équilibre dans le sodium, $\mathbb{S}_r$ est la surface de réaction et $\mathbb{V}_{Na}$ est le volume de sodium.

Nous remarquons que toutes les données nécessaires à l'utilisation de l'équation (6.10) sont connues, tandis qu'il manque des données pour utiliser l'équation (6.11), en particulier la constante de dissolution ($k_{NaCrO_2}^{diss}$) et la concentration de chromite de sodium à l'équilibre dans le sodium liquide ($c_{NaCrO_2}^{Na,eq}$). La détermination de la constante de la dissolution de la chromite de sodium ($k_{NaCrO_2}^{diss}$) et de la concentration de chromite de sodium à l'équilibre ($c_{NaCrO_2}^{Na,eq}$) est proposée dans les paragraphes 0 et 6.3.2.

6.3.1. Cinétique de dissolution de la chromite de sodium

En supposant que la dissolution est limitée par le transport dans le métal liquide, nous pouvons y évaluer les transferts de matière afin d'aboutir à la constante de transfert de la chromite de sodium, qui est égale à $k_{NaCrO_2}^{diss}$.

Il s'agit donc de transferts de matière par diffusion / convection dans le métal liquide. Les corrélations que l'on trouve pour évaluer les coefficients de transfert sont très nombreuses dans le domaine du transfert thermique. L'analogie entre transferts de matière et transferts thermiques permettent de choisir et d'utiliser ces corrélations.

Le nombre de Prandtl (Pr) en transfert thermique est équivalent au nombre de Schmidt (Sc), qui a pour expression dans le cas de la chromite de sodium :

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu_{Na}}{D_{NaCrO_2}^{Na}} \tag{6.12}$$

où ν_{Na} est la viscosité cinématique du sodium ($m^2.s^{-1}$) et $D_{NaCrO_2}^{Na}$ est la diffusivité de la chromite de sodium dans le sodium liquide (en $m^2.s^{-1}$).

Le nombre de Reynolds (Re), qui caractérise les écoulements dans le système, s'exprime par :

$$\mathrm{Re}_l = l \cdot \frac{V_{Na}}{\nu_{Na}} \tag{6.13}$$

où l est la longueur de l'échantillon dans le sens de l'écoulement du sodium (en m) et V_{Na} est la vitesse de circulation du sodium (en $m.s^{-1}$). La vitesse de circulation du sodium est due à la convection naturelle imposée par la configuration du pot. Les vitesses de circulation du sodium sont estimées dans le paragraphe 4.2.3.

Le nombre de Nusselt (Nu) en transfert thermique est équivalent au nombre de Sherwood (Sh) en transfert de matière. Le nombre de Sherwood s'écrit :

$$\mathrm{Sh}_l = \frac{k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot l}{D_{NaCrO_2}^{Na}} \tag{6.14}$$

Dans le cas du transfert thermique, des corrélations permettent de lier les nombres adimensionnels de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl. Les corrélations sont de la forme :

$$\mathrm{Nu}_l = a \cdot \mathrm{Re}_l{}^b \cdot \mathrm{Pr}^c \tag{6.15}$$

avec a, b et c des coefficients dépendant de la géométrie du système, du régime d'écoulement et de la valeur du nombre de Prandtl. En considérant les équivalences précédentes, on peut en déduire que :

$$\mathrm{Sh}_l = a \cdot \mathrm{Re}_l{}^b \cdot \mathrm{Sc}^c \tag{6.16}$$

Les coefficients (a,b,c) sont les mêmes que l'on décrive des transferts thermiques ou de matière (pour la même géométrie, le même Re et valeur de Sh identique au Pr).

Pour déterminer la constante de dissolution de la chromite de sodium, $k_{NaCrO_2}^{diss}$, les nombres adimensionnels précédents (équations (6.12) à (6.14)) font appel aux paramètres suivants :

- la viscosité cinématique ν_{Na}. Cette grandeur est connue en considérant que $\nu_{Na} = \frac{\eta_{Na}}{\rho_{Na}}$ dont les expressions en fonction de la température sont données par les équations (4.3) et (4.4),
- la vitesse de circulation du sodium V_{Na}, donnée dans le tableau 4.2,

- la longueur de l'échantillon dans le sens de circulation du sodium, c'est-à-dire l = 30.10^{-3} m,
- les coefficients a, b et c. Ils dépendent de la géométrie du problème, du régime d'écoulement et du phénomène principal du transfert de masse (ici convection forcée),

et

- de la diffusivité de la chromite de sodium dans le sodium $D_{NaCrO_2}^{Na}$. Elle peut être évaluée à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_{NaCrO_2}^{Na} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_{NaCrO_2} \cdot \eta_{Na}} \tag{6.17}$$

où r_{NaCrO_2} est le rayon de la particule de chromite de sodium (en m) et η_{Na} est la viscosité dynamique du sodium (en Pa.s).

Finalement, il reste à déterminer r_{NaCrO_2} et les coefficients a, b et c.

La taille de la particule de chromite de sodium est déterminée en considérant le rayon d'une molécule de chromite de sodium à partir de la masse volumique de la chromite de sodium (4360 kg.m^{-3}) :

$$r_{NaCrO_2} = \left(\frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{M_{NaCrO_2}}{\rho_{NaCrO_2} \cdot \mathcal{N}_A}\right)^{1/3} = 213 \cdot 10^{-12} \text{ m} \tag{6.18}$$

où M_{NaCrO_2} est la masse molaire de la chromite de sodium, $M_{NaCrO_2} = M_{Na} + M_{Cr} + 2 \cdot M_O$ = 23+52+2·16 = 107 g.mol^{-1} et $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro, $\mathcal{N}_A$ = 6,02.10^{23} mol^{-1}.

Les coefficients sont donnés par les corrélations de [Taine *et al.*, 2008]. Du point de vue de l'écoulement, les échantillons sont des plaques planes verticales en contact avec du sodium liquide en mouvement ascendant ou descendant (situation de convection forcée externe) selon la position dans le cylindre.

Tout d'abord, il faut déterminer si l'écoulement est laminaire ou turbulent. Dans cette configuration de convection forcée externe pour une plaque plane, un écoulement est laminaire si $\mathrm{Re}_l < 3.10^5$. Dans notre cas, les valeurs de Re_l sont données dans le tableau 6.8.

Tableau 6.8 – Valeurs du nombre de Reynolds à proximité des échantillons pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset

$\mathrm{Re}_l = l \cdot \frac{V_{Na}}{\nu_{Na}}$		Température		
		450 °C	550 °C	650 °C
Vitesse de circulation V_{Na}	9.10^{-3} m.s^{-1}	916	1015	1093
	9,3.10^{-2} m.s^{-1}	9465	10500	11300

Avec les valeurs estimées de vitesse de circulation du sodium, il apparaît que notre système est en régime d'écoulement laminaire à proximité des échantillons.

Puis, selon les valeurs du nombre de Prandtl, équivalent au nombre de Schmidt dans notre cas, trois ensembles de valeurs sont possibles pour les coefficients a, b et c. Le nombre de Schmidt se calcule

(équation (6.12)) à partir de la diffusivité de la chromite, elle-même donnée par l'équation (6.17). Les valeurs de la diffusivité de la chromite de sodium et du nombre de Schmidt sont données dans le tableau 6.9 pour les différentes températures étudiées.

Tableau 6.9 – Valeurs de la diffusivité et du nombre de Schmidt de la chromite de sodium pour les différentes températures.

Température	450 °C	550 °C	650 °C
$D_{NaCrO_2}^{Na}\ [\mathrm{m^2.s^{-1}}] = \dfrac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_{NaCr\,O_2} \cdot \eta_{Na}}$	10.10^{-9}	$1{,}3.10^{-8}$	$1{,}6.10^{-8}$
$\mathrm{Sc} = \dfrac{\nu_{Na}}{D_{NaCrO_2}^{Na}}$	30	21	15

Dans le cas du transfert thermique, pour une plaque plane dans un écoulement laminaire parallèle au plan de la plaque, [Taine *et al.*, 2008] proposent la corrélation suivante pour $\mathrm{Pr} > 10$:

$$\mathrm{Nu}_l = 0{,}678 \cdot \mathrm{Re}_l^{1/2} \cdot \mathrm{Pr}^{1/3} \tag{6.19}$$

En utilisant l'analogie transfert de matière / transfert de chaleur, et en remarquant que $\mathrm{Sc} > 10$ (Sc est équivalent à Pr), nous pouvons considérer que :

$$\mathrm{Sh}_l = 0{,}678 \cdot \mathrm{Re}_l{}^{1/2} \cdot \mathrm{Sc}^{1/3} \tag{6.20}$$

ce qui permet d'obtenir les valeurs du tableau 6.10 pour le nombre de Sherwood.

Tableau 6.10 – Valeurs du nombre de Sherwood à proximité des échantillons pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset.

$\mathrm{Sh} = 0{,}678 \cdot \mathrm{Re}_l{}^{1/2} \cdot \mathrm{Sc}^{1/3}$		Température		
		450 °C	550 °C	650 °C
Vitesse de circulation V_{Na}	9.10^{-3} m.s^{-1}	63	59	56
	$9{,}3.10^{-2}$ m.s^{-1}	204	190	179

Enfin, nous avons vu que :

$$k_{NaCrO_2}^{diss} = \mathrm{Sh} \cdot \frac{D_{NaCrO_2}^{Na}}{l} \tag{6.21}$$

ce qui permet d'obtenir le tableau suivant pour les valeurs de constante de dissolution.

Tableau 6.11 – Valeurs de la constante de dissolution de la chromite de sodium pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset.

$k_{NaCrO_2}^{diss}[\mathrm{m.s^{-1}}] = \mathrm{Sh} \cdot \frac{D_{NaCrO_2}^{Na}}{l}$		Température		
		450 °C	550 °C	650 °C
Vitesse de circulation V_{Na}	9.10^{-3} m.s^{-1}	$2,1.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$3,0.10^{-5}$
	$9,3.10^{-2}$ m.s^{-1}	$6,8.10^{-5}$	$8,2.10^{-5}$	$9,6.10^{-5}$

On remarque que l'influence de la température est faible par rapport à celle de la vitesse du fluide.

6.3.2. Détermination de la concentration de chromite de sodium dissoute à l'équilibre

Nous ne disposons pas de donnée directe pour déterminer cette concentration. En effet, les données de la littérature sont trop insuffisantes pour établir un modèle similaire à celui utilisé dans le cas du fer et de Na_4FeO_3 (§ 3.3.3 et annexe 9.2.3). De plus, la concentration en chrome dans le sodium n'est pas accessible expérimentalement dans notre configuration. En effet, le sodium ne peut être prélevé qu'à « froid » (120 °C) et les éléments dissous peuvent être en sursaturation et précipiter sur les parois du creuset. Les prélèvements de sodium pourraient ne pas être représentatifs du sodium liquide à haute température.

Pour évaluer la concentration de chromite dans le sodium, nous allons utiliser les résultats expérimentaux obtenus dans les conditions où l'absence puis la présence d'oxyde ont été observées. Nous supposons alors que la densité de flux d'oxydation est égale à la densité de flux de diffusion du chrome dans l'acier. Cette densité de flux est aussi celle de la dissolution de la chromite de sodium, tant que l'oxyde n'est pas caractérisé en grande quantité à la surface des échantillons. Dans une première approximation, nous considérons que la quantité dissoute de chromite de sodium, à l'instant où elle commence à être observée sous forme solide à la surface des échantillons, correspond à la concentration à l'équilibre de la chromite de sodium dissoute dans le sodium.

Nous supposons que la durée à laquelle des prises de masses significatives sont observées correspond à la durée à laquelle la densité de flux de dissolution de la chromite devient inférieure à celle de la diffusion du chrome. Ce changement de comportement est observé pour l'essai de longue durée à 550 °C avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 5304 h (figure 5.10) et peut-être pour l'essai à 450 °C dans du sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 2204 h (figure 5.25).

À partir de cette durée, il suffit de considérer la densité de flux de diffusion du chrome dans l'acier pour déterminer la quantité de chromite de sodium dissoute à la durée du changement de comportement.

Les détails des calculs permettant d'aboutir à une teneur en chromite de sodium dans le sodium liquide, exprimée en microgrammes de chrome par gramme de sodium, sont donnés en annexe 9.5.6. Le calcul est réalisé en prenant en compte le nombre d'échantillons immergés en même temps.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6.12. Le calcul utilise les coefficients de diffusion et les concentrations à l'interface calculés à partir des caractérisations globales (§ 6.2.1 et § 6.2.2).

Tableau 6.12 – Valeurs de la concentration de la chromite de sodium dissoute dans le sodium à l'équilibre

	Température	
	450 °C	550 °C
$w_{Cr(NaCrO_2)_{dissous}}^{Na,eq}$ en µg(Cr).g^{-1}	0,3 ± 0,3	1,1 ± 1,0
$c_{NaCrO_2}^{Na,eq}$ en mol.m^{-3}	(5 ± 5).10^{-3}	(18 ± 16).10^{-3}

calculée avec l'équation (9.33) avec une masse de sodium de 2,3 kg.

6.3.3. Modèle de flux de formation et de dissolution de la chromite de sodium

Nous avons vu que la densité de flux de dissolution de la chromite de sodium s'écrivait :

$$J_{NaCrO_2}^{diss} = k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot c_{NaCrO_2}^{Na,eq} \cdot \exp\left(-k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}} \cdot t\right) \tag{6.22}$$

Par ailleurs, en supposant que la formation de l'oxyde est limitée par la diffusion du chrome dans l'acier 316L(N), la densité de flux de formation de chromite de sodium prend l'expression :

$$J_{Cr,s}^{diff,all} = \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi \cdot t}} \cdot \frac{\rho_{316L(N)}}{M_{Cr}} \cdot \left(w_{Cr,0}^{316L\,(N)} - w_{Cr,s}^{316L\,(N)}\right) \tag{6.23}$$

Pour considérer la contribution de la diffusion aux joints de grains et en volume de l'acier la loi de Hart [Hart, 1957] est utilisée pour calculer un coefficient de diffusion apparent :

$$D_{Cr} = D_{Cr,v} + 3 \cdot \frac{\delta D_{Cr,jg}}{\phi_g} \tag{6.24}$$

où ϕ_g, la taille de grains, est prise égale à 41 µm (§ 4.1.2). Cette loi n'est rigoureusement valable que dans le cas où la diffusion en volume ($D_{Cr,v}$) et le produit $3 \cdot \frac{\delta D_{Cr,jg}}{\phi_g}$ sont du même ordre de grandeur, ce qui ne correspond pas exactement aux hypothèses des calculs précédents (partie 6.2), mais qui permet de réaliser une estimation de la densité de flux.

À partir des modèles décrits ci-dessus, il est possible de vérifier le mécanisme de compétition entre la formation et la dissolution simultanée de la chromite de sodium. Pour cela, les densités de flux correspondant aux deux réactions en échelle logarithmique sont représentées en fonction du temps sur les graphes de la figure 6.26 (à 450 °C) et de la figure 6.27 (à 550 °C). Ces densités de flux sont calculées pour un seul échantillon immergé dans le sodium ($\mathbb{S}_r$ vaut 12.10^{-3} m^2 et $\mathbb{V}_{Na}$ = 2,8.10^{-3} m^3). Deux constantes de transfert pour la dissolution ont été utilisées à chaque température, chacune correspondant aux vitesses minimales et maximales de circulation du sodium (tableau 6.11).

Sur les deux graphes, la densité de flux de dissolution possible est supérieure à la densité de flux d'oxydation dans les premiers temps. Or, comme l'oxyde ne peut pas se dissoudre plus vite qu'il ne se forme, la cinétique de dissolution est alors égale à la cinétique d'oxydation et aucun oxyde n'est observable. Puis, la cinétique de dissolution devient plus lente que la cinétique d'oxydation à partir d'un

temps qui dépend de la température et des conditions opératoires. La chromite de sodium solide se forme alors (tout en continuant à se dissoudre toujours plus lentement). Elle peut donc être observée.

Cependant, ce graphe ne permet pas de déterminer la durée à partir de laquelle la formation de chromite de sodium solide sera possible. En effet, la cinétique de dissolution est toujours inférieure ou égale à la cinétique d'oxydation.

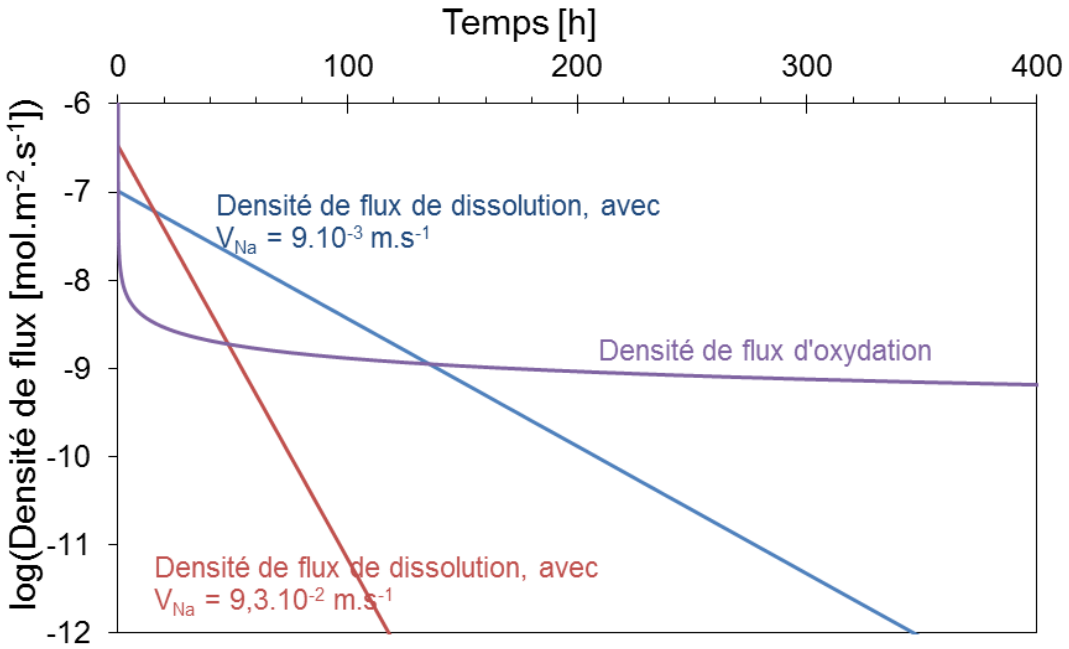

Figure 6.26 – Densités de flux de dissolution et d'oxydation à 450 °C en fonction du temps.

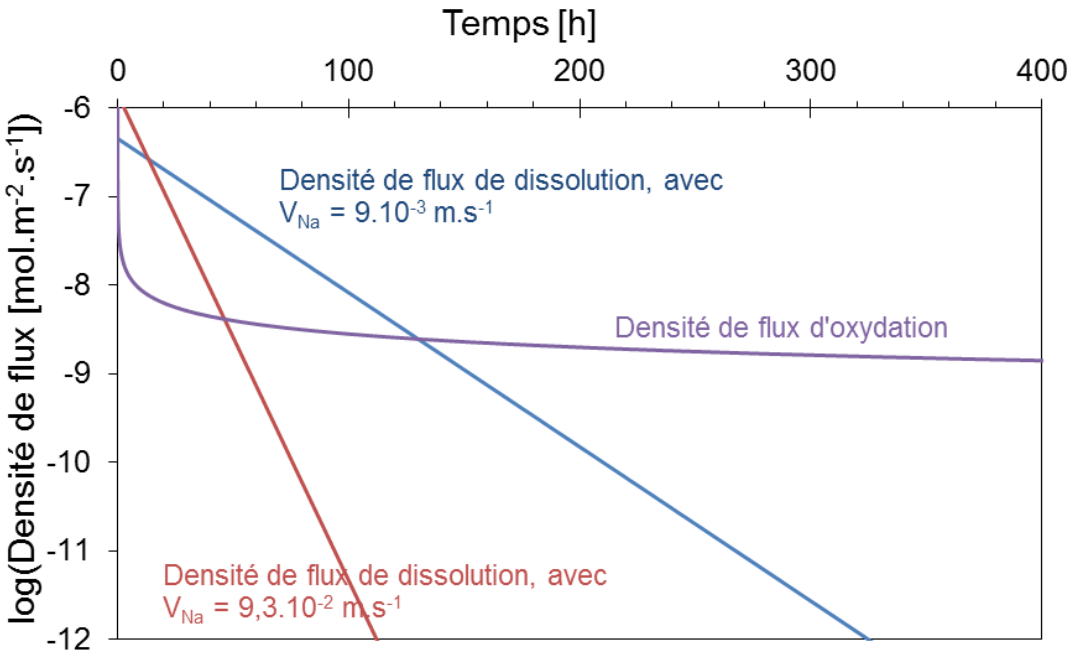

Figure 6.27 – Densités de flux de dissolution et d'oxydation à 550 °C en fonction du temps.

6.3.4. Calcul de la durée d'immersion nécessaire à l'observation de chromite de sodium solide à la surface des échantillons

Le modèle proposé de formation et de dissolution de l'oxyde permet qualitativement de reproduire les phénomènes. Cependant, la durée nécessaire pour pouvoir observer de la chromite de sodium n'est pas accessible directement.

Le modèle de dissolution de l'équation (6.22) calcule la quantité de chromite de sodium dissoute en considérant que la dissolution est limitée par le transport dans le métal liquide du début à la fin de l'expérience (réaction de dissolution rapide), ce qui surestime la quantité de chromite dissoute. En effet, dans un premier temps, la densité de flux de dissolution est plus faible, égale à la densité de flux de diffusion de Cr dans l'alliage. Du fait de la dissolution, la concentration de la chromite de sodium augmente dans le métal liquide ce qui diminue la force motrice de la dissolution. Ce n'est qu'à partir d'une durée notée « t_{inv} » (pour « inversion » des flux) que la dissolution devient limitée par le transport dans le métal liquide.

Nous cherchons donc la durée telle que :

$$\left|J_{Cr,s}^{diff}\right| = \left|J_{NaCrO_2}^{diss}\right| \tag{6.25}$$

avec :

$$\left|J_{Cr,s}^{diff}(t = t_{inv})\right| = \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi \cdot t_{inv}}} \cdot \left(c_{Cr,0} - c_{Cr,s}\right) \tag{6.26}$$

et :

$$\left|J_{NaCrO_2}^{diss}\right| = k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot \left(c_{NaCrO_2}^{Na,sat} - c_{NaCrO_2}^{Na,inv}\right) \tag{6.27}$$

avec $c_{NaCrO_2}^{Na,inv}$, la concentration en chromite de sodium dissoute dans le sodium à t_{inv}.

Il vient donc :

$$c_{NaCrO_2}^{Na,inv} = \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}} \cdot \int_0^{t_{inv}} J_{Cr,s}^{diff} \cdot dt \tag{6.28}$$

d'où :

$$c_{NaCrO_2}^{Na,inv} = 2 \cdot \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}} \cdot \left(c_{Cr,0} - c_{Cr,s}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi}} \cdot \sqrt{t_{inv}} \tag{6.29}$$

D'après l'égalité des flux (équation (6.25))

$$\sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi \cdot t_{inv}}} \cdot \left(c_{Cr,0} - c_{Cr,s}\right) =$$

$$k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot c_{NaCrO_2}^{Na,sat} - k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot \left(2 \cdot \left(c_{Cr,0} - c_{Cr,s}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi}} \cdot \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}} \cdot \sqrt{t_{inv}}\right) \tag{6.30}$$

Une équation à une inconnue du second degré est obtenue :

$$\mathcal{C}_1 \cdot \sqrt{t_{inv}}^2 - \mathcal{C}_2 \cdot \sqrt{t_{inv}} + 1 = 0 \tag{6.31}$$

avec $\mathcal{C}_1 = 2 \cdot k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot \frac{\mathbb{S}_r}{\mathbb{V}_{Na}}$, et $\mathcal{C}_2 = \frac{k_{NaCrO_2}^{diss} \cdot c_{NaCrO_2}^{Na,sat}}{c_{Cr,0} - c_{Cr,s}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{D_{Cr}}}$.

Cette équation a deux solutions, la seule solution satisfaisante est la suivante :

$$t_{inv} = \left(\frac{-\mathcal{C}_2 - \sqrt{{\mathcal{C}_2}^2 - 4 \cdot \mathcal{C}_1}}{2 \cdot \mathcal{C}_1} \right)^2 \tag{6.32}$$

L'autre solution donne un temps très court (de quelques secondes), ce qui s'explique par le fait que la densité de flux de diffusion en phase solide diverge en $t = 0$ et est donc supérieure à la densité de flux de transport dans le métal liquide pendant un court instant.

La durée obtenue dépend de $k_{NaCrO_2}^{diss}$, mais son influence est mineure (inférieure à 1 % relatif). Les durées calculées sont données dans le tableau 6.13 dans le cas d'un seul échantillon immergé dans le sodium liquide à 450 °C et 550 °C et de 9 échantillons immergés simultanément.

Tableau 6.13 – Durées nécessaires au changement de mécanismes cinétiquement déterminent de la dissolution de la chromite de sodium.

Vitesse de circulation V_{Na} : 9.10^{-3} m.s^{-1}	Température	
	450 °C	550 °C
t_{inv} pour 1 échantillon immergé	13 000 h	90 000 h
t_{inv} pour 9 échantillons immergés simultanément	158 h	1 100 h

Le modèle que nous proposons permet de retrouver le bon ordre de grandeur des durées expérimentalement observées où la formation de la chromite de sodium devenait plus rapide que sa dissolution.

Ce dernier modèle permet de calculer la durée nécessaire pour que la dissolution devienne moins rapide que la croissance de la couche de chromite. Cependant, nous avions déjà utilisé cette durée pour calculer la concentration de chromite de sodium dissoute à l'équilibre. Or cette grandeur est nécessaire pour le modèle. Il est donc redondant. Le résultat ne permet donc pas de prédire ce qui se passerait dans des conditions différentes, mais nous permet de conclure que le modèle est cohérent.

Pour que ce modèle soit réellement prédictif, il faudrait connaître la concentration de chromite de sodium dissoute à l'équilibre par un autre moyen, par exemple une mesure expérimentale de la concentration de chromite de sodium.

6.4. Conclusions

Ce chapitre vient de permettre de décrire les mécanismes d'oxydation de l'alliage 316L(N) dans le sodium liquide. L'essai d'oxydation avec des traceurs isotopiques de l'oxygène montre que la réaction d'oxydation a lieu à l'interface entre l'oxyde et le métal.

L'appauvrissement en chrome a aussi été modélisé par des équations de diffusion du chrome dans l'alliage. Deux modèles de diffusion ont été utilisés, le premier avec les caractérisations globales par SDL des profils de concentration de de Cr, le second avec des caractérisations locales par STEM-EDS. Les résultats obtenus sont cohérents entre eux. La formation de la chromite de sodium à la surface de l'alliage semble limitée par la diffusion du chrome dans l'acier, au moins pendant les premières centaines d'heures de corrosion où la couche d'oxyde reste très fine.

Un mécanisme de formation et de dissolution de la chromite de sodium est proposé afin d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors d'essais de longues durées. Un modèle analytique est développé et semble cohérent avec les résultats obtenus. Cependant, pour que le modèle soit complet, des données thermodynamiques manquent sur la concentration de chromite de sodium dissoute en équilibre avec le sodium.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Le développement de la 4e génération de réacteur nucléaire et les exigences de sûreté impliquent une meilleure compréhension de la corrosion par le sodium liquide. Cette meilleure compréhension de la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide a pour objectif de déterminer les produits de corrosion présents dans le sodium liquide ainsi que les effets de la corrosion sur le matériau.

Notre étude a permis de mettre en évidence différents phénomènes de corrosion se traduisant par différents effets sur le matériau et le métal liquide.

Dans un premier temps, nous avons vu que les études précédentes proposaient trois phénomènes de corrosion dans le sodium, à savoir un régime initial de dissolution suivi d'un régime continu de dissolution de l'acier quand le sodium contient peu d'oxygène et la formation de chromite de sodium quand le sodium contient de l'oxygène.

Une analyse thermodynamique des forces motrices de ces phénomènes de corrosion permet de confronter les observations de la littérature avec les données thermodynamiques disponibles.

Puis l'étude expérimentale met en évidence un certain nombre de phénomènes. En particulier, nous observons la formation de chromite de sodium et simultanément sa dissolution.

Enfin, nous proposons une vérification des mécanismes de corrosion proposés en considérant les modèles généralement admis des phénomènes de transports.

Tout d'abord, dans le cas de la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide contenant peu d'oxygène (concentration inférieure à 3 $\mu g.g^{-1}$), les essais décrits dans la littérature montrent qu'un régime initial de dissolution a lieu. Il s'agit de la dissolution préférentielle des éléments d'alliage et en particulier du nickel. L'étude des équilibres physico-chimiques entre l'acier et le sodium ne permet pas de montrer ce phénomène. En effet, si le nickel pur est plus soluble dans le sodium que les autres éléments métalliques purs, il l'est moins lorsqu'il est en solution solide dans l'acier 316L(N). L'étude expérimentale, située dans un domaine de concentration d'oxygène plus élevée, n'a pas mis en évidence la dissolution préférentielle du nickel.

Après le régime initial de corrosion, la bibliographie décrit un régime continu de corrosion. Durant ce régime, la dissolution de l'acier est homogène. Ce phénomène implique la dissolution d'une couche homogène de l'acier, c'est-à-dire de tous les éléments d'alliage. La cinétique de dissolution est constante dans le temps et aboutit à une perte d'épaisseur d'acier de l'ordre de 0,2 à 0,7 $\mu m.an^{-1}$ (à 550 °C, avec 2 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène). Ce régime est sensible à la présence d'oxygène. Certains auteurs expliquent cette sensibilité par un effet catalytique de l'oxygène sur les mécanismes de dissolution du fer. Les équilibres thermodynamiques de l'oxygène, du sodium et du fer expliquent l'influence de l'oxygène sur la dissolution du fer par la formation de Na_4FeO_3 soluble dans le sodium liquide mais uniquement à de plus fortes concentrations en oxygène. Dans nos expériences, l'effet de la concentration en oxygène est peu visible. Une légère influence de la concentration en oxygène à 450 °C pourrait s'expliquer par une diffusion du chrome dans l'alliage plus rapide lorsque le sodium contient 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène que

lorsqu'il en contient 56 $\mu g.g^{-1}$. Cette diffusion plus rapide pourrait s'expliquer par la création plus importante de lacunes dans l'acier à cause du départ plus notable du fer.

Lorsque le sodium contient plus d'oxygène, la formation de chromite de sodium est rapportée dans la littérature. Les équilibres thermodynamiques entre l'oxygène, le sodium et le chrome expliquent bien la formation de cet oxyde. La formation de chromite de sodium est observée expérimentalement dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 650 °C. Elle est aussi observée pour les durées longues d'immersion (> 5000 h) dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C. Les résultats sont moins évidents à 450 °C (avec 56 et 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène). La formation de l'oxyde entraîne un appauvrissement en chrome de l'acier. Cet appauvrissement en chrome est rapporté dans la littérature et lors de nos essais où il a été mesuré avec des profils de composition sur de grandes surfaces (quelques mm de diamètre) et plus localement autour de joints de grains de l'acier. Le calcul des coefficients de diffusion (coefficients de diffusion apparents, en volume et aux joints de grains) permet de vérifier que l'appauvrissement en chrome de l'acier s'explique par la diffusion en phase solide. Par ailleurs, la concentration en chrome dans l'acier à l'interface avec la chromite de sodium est constante (dans l'incertitude des mesures). L'ensemble de ces résultats semble montrer que la réaction de formation de chromite est rapide devant la diffusion dans l'acier austénitique. Nos mesures n'ont pas permis d'évaluer le transport d'oxygène ou de sodium dans la couche de chromite. Certains auteurs comme [Borgstedt, 2008] estiment que la chromite de sodium n'est pas un oxyde protecteur, c'est-à-dire que le transport de l'oxygène et du sodium n'est pas l'étape limitante de l'oxydation. Dans nos expériences, on peut penser que c'est bien le cas, au moins pendant les premières centaines d'heures de corrosion où la couche d'oxyde reste très fine.

Alors que l'appauvrissement en chrome de la surface de l'acier est systématiquement observé, la présence de chromite de sodium solide ne l'est pas, soit qu'elle est présente en faible quantité, soit qu'elle est absente. Pour expliquer cette observation, nous avons proposé un mécanisme de formation et de dissolution simultanée de la chromite de sodium. Ce mécanisme est présenté dans la littérature, où la formation d'un complexe Na-Cr-O soluble dans le sodium est proposée. Nous proposons que ce complexe soit de la chromite de sodium ou du moins que la chromite de sodium soit un intermédiaire réactionnel à l'interface. Les calculs de comparaison des flux de chromite de sodium qui se forme et qui se dissout permettent de montrer que ce mécanisme est cohérent avec les observations expérimentales. Ce modèle utilise la solubilité de la chromite de sodium et la vitesse de circulation du sodium. Nous avons estimé ces données mais il serait nécessaire de les mesurer précisément pour valider définitivement notre calcul.

En résumé, nous avons étudié les différents phénomènes de corrosion de l'acier austénitique par le sodium liquide en présence d'oxygène. Cette étude propose de prendre en compte un mécanisme peu observé dans la littérature : la dissolution d'oxydes mixtes de sodium et chrome. Les modèles développés dans cette étude peuvent être en partie réutilisés sur des installations de type circuits fermés et étanches.

Perspectives

Nous venons de voir que des données thermodynamiques et hydrodynamiques manquaient pour modéliser précisément la dissolution de la chromite de sodium dans le métal liquide.

Les données thermodynamiques de solubilité de la chromite de sodium sont accessibles soit par l'expérience, soit par le calcul. Expérimentalement, il faut être capable de mesurer des éléments dissous à l'état de trace dans le sodium. Les difficultés expérimentales expliquent que ces données ne soient pas encore disponibles.

Cette grandeur est éventuellement accessible par le calcul en considérant les modèles de Krasin [Krasin *et al.*, 2014 ; Krasin *et al.*, 2015]. Les interactions entre trois éléments, dont un métal liquide, ont été étudiées par des modèles de physique statistique. Le modèle a été appliqué aux systèmes Li-Cr-N et Na-Nb-O (le premier élément est le métal liquide, le dernier élément est l'impureté présente dans le métal liquide). Dans les articles, les auteurs proposent d'appliquer le modèle au système Na-Fe-O. Une application du modèle au système Na-Cr-O est aussi envisageable.

Enfin, la forme chimique du chrome et du fer en solution dans le sodium liquide contenant de l'oxygène est à vérifier. En effet, la caractérisation de l'état électronique du chrome et du fer présents en solution dans le sodium contenant de l'oxygène est envisageable.

Nous avons aussi vu que les données hydrodynamiques du sodium étaient insuffisantes. Afin de préciser ces paramètres, des calculs de vitesse de circulation sont réalisables en toutes positions du creuset en développant des modèles basés sur [Lemembre *et al.*, 1998]. La seconde possibilité est de réaliser de nouveaux essais dans un sodium pour lequel la convection du liquide est forcée. Cela permet d'imposer et de connaître plus précisément la vitesse de circulation du sodium.

7. Références

Les références marquées par un astérisque « * » sont des rapports internes CEA, ils peuvent être considérés comme des communications personnelles.

[Anno *et al.*, 1971] : J.N. Anno, J.A. Walowit, « Analysis of corrosion of stainless steel in a sodium and high radiation environment », *Nuclear technology* 10 (1971), p.67 à 75.

[Arabi *et al.*, 2013] : P. Arabi, K. Jafarpu, « Criteria for predicting transitions in free convection heat transfert from isothermal convex bodies in fluids with any Prandtl number », proceeding de *15th Conference On Fluid Dynamics, fd2013, December 18-20*, Université of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran.

[Asayama *et al.*, 2001] : T. Asayama, Y. Abe, N. Miyaji, M. Koi, T. Furukawa, E. Yoshida, « Evaluation Procedures for Irradiation Effects and Sodium Environmental Effects for the Structural Design Of Japanese Fast Breeder Reactors », *Journal of Pressure Vessel Technology* 123 (2001), p.49 à 57.

[Awasthi *et al.*, 1983] : S.P. Awasthi et H.U. Borgstedt, « An assessment of solubility of some transition metals (Fe, Ni, Mn and Cr) in liquid sodium », *Journal of Nuclear Materials* 116 (1983), p.103 à 111.

[Balbaud-Célérier *et al.*, 2010] : F. Balbaud-Célérier, L. Martinelli, « Modelling of Fe-Cr Martensitic Steels Corrosion in Liquid Lead Alloys », *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 132 (2010), p.102912-1 à 102912-9.

[Baqué, 1980]* : P. Baqué, « Corrosion des aciers austénitiques par le sodium faiblement pollué par l'oxygène. Modèle concernant les aciers Z2 à 6 CND 18-12 (316) », Note technique CEA 80/511 CEA/DEDR/DRNR/STRAS/SEML, 1980.

[Barkia, 2016] : B. Barkia, Communication personnelle dans le cadre d'un post-doc sur la fragilisation par le sodium liquide.

[Bhat *et al.*, 1988 (1)] : N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, « Corrosion behavior of structural materials in sodium influenced by formation of ternary oxides », *Werkstoffe und Korrosion* 39 (1988), p.115 à 123.

[Bhat *et al.*, 1988 (2)] : N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, « Thermodynamic stability of Na_4FeO_3 and threshold oxygen levels in sodium for the formation of this compound on AISI 316 steels surfaces », *Journal of Nuclear Materials* 158 (1988), p.7 à 11.

[Borgstedt *et al.*, 1987] : H.U. Borgstedt et C.K. Mathews, *Applied chemistry of the alkali metals*, New York : Plenum Press, 1987.

[Borgstedt, 2008] : H.U. Borgstedt, « Influence of liquid sodium on mechanical properties of steels, refractory alloys and ceramics », *in Materials Issues for Generation IV Systems*. Ed. V. Ghetta, Springer Science, 2008.

[Brissonneau, 2012] : « New considerations on the kinetics of mass transfer in sodium fast reactors: An attempt to consider irradiation effects and low temperature corrosion », *Journal of Nuclear Materials* 423 (2012), p.67 à 78.

[Castaing, 1960] : R. Castaing, *Advances in electronics and electron physics*, NY Academic Press : C. Masson, 1960.

[Cavell *et al.*, 1980 (1)] : I.W. Cavell, M.G. Nicholas, « Some observations concerned with the formation of sodium chromite on AISI 316 exposed to oxygenated sodium », *Journal of Nuclear Materials* 95 (1980), p.129 à 144.

[Cavell *et al.*, 1980 (2)] : I.W. Cavell, M.G. Nicholas, « Study of the formation of sodium chromite on some ferrous alloys and chromium plate exposed to oxygenated sodium », *Journal of Nuclear Materials* 95 (1980), p.145 à 154.

[Chang *et al.*, 1988] : Y.A. Chang, K. Fitzner, M.X. Zhang, « The solubility of gases in liquid metals and alloys », *Progress in Materials Science* 32 (1988), p.97 à 259.

[Chetroiu, 2015] : B.-A. Chetroiu, « Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome », thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, sous la direction de Jérôme Crépin, Évry, École nationale supérieure des mines de Paris, 2015.

[Courouau *et al.*, 2011] : J.-L. Courouau, F. Balbaud-Célérier, V. Lorentz, T Dufrenoy, « Corrosion by liquid sodium of materials for sodium fast reactors: the CORRONa testing device », Proceeding de *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants* (ICAPP '11), paper 11152, mai 2011 à Nice, France.

[Courouau *et al.*, 2012]* : J.-L. Courouau, V. Lorentz, M. Tabarant, T. Dufrenoy, S. Pasquier, S. Bosonnet, « Avancement des essais de corrosion en milieu sodium pour les réacteurs de génération IV: aciers austénitiques (1ière partie). », Note technique CEA : RT DPC/SCCME 12-866-A, 2012.

[Courouau *et al.*, 2013] : J.-L. Courouau, V. Lorentz, M. Tabarant, S. Bosonnet, F. Balbaud-Célérier, « Corrosion by oxidation and carburization in liquid sodium at 550 °C of austenitic steels for sodium fast reactors », Proceeding de *International Conference on Fast Reactors and related fuel cycles: safe technologies and sustainable scenarios* (FR13), du 4 au 7 mars 2013 à Paris, France.

[Crank, 1975] : J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford : Oxford University Press, 1975.

[Crouch *et al.*, 1978] : A.G. Crouch, P.R. Bussey, « Corrosion of ferritic steels in flowing sodium », *Ferritic steels for fast reactor steam generators*, London : The British Nuclear Energy Society 1978, p.258 à 263.

[Crouch, 1980] : A.G. Crouch, « The growth and stability of sodium chromite and its influence on corrosion », *in Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 1, April 20-24, 1980, Richland, Washington*, J.M. Dahlke 1980, p.3-43 à 3-51.

[Dybkov, 1986] : V.I. Dybkov, « Reaction diffusion in heterogeneous binary systems, Part 1 Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer », *Journal of materials science* 21 (1986), p.3078 à 3084.

[Dybkov, 2007] : V.I. Dybkov, « Growth Kinetics of the Intermetallic Layer at the Interface of Solid Metals with Liquid Soldering Alloys », *Material Research Society Symposium Proceedings* 993 (2007), réf. : 0993-E03-02.

[Gibbs, Le Chatelier, 1899] : J.W. Gibbs, traduit par H. Le Chatelier, *Équilibre des systèmes chimiques*, Paris : G. Carré, C. Naud, 1899.

[Fisher 1951] : J.C. Fisher, « Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion », *Journal of Applied Physics* 22-1 (1951), p.74.

[Fredrickson *et al.*, 1973] : D.R. Fredrickson, M.G. Chasanov, « The enthalpy of sodium oxide Na_2O to 1300 K by drop calorimetry », *Journal of Chemical Thermodynamics* 5 (1973), p.485 à 490.

[Gnanasekaran *et al.*, 1986] : T. Gnanasekaran, C.K. Mathews, « Threshold oxygen levels in sodium necessary for the formation of $NaCrO_2$ in sodium-steel systems », *Journal of Nuclear Materials* 140 (1986), p.202 à 213.

[Gnanasekaran *et al.*, 2012] : T. Gnanasekaran, R.K. Dayal, « Liquid metal corrosion in nuclear reactor and accelerator driven systems », chapitre 10 de *Nuclear corrosion science and engineering*, Cambridge – Philadelphia : Woodhead Publishing Limited, D. Féron, 2012, p.301 à 328.

[Guiraldenq, 1994] : P. Guiraldenq, « Diffusion dans les métaux », *Techniques de l'ingénieur* M55 (1994), p.M 55-1 à M 56-4.

[Guidez, 2013] : J. Guidez, *Phénix – Le retour d'expérience*, EDPsciences, 2014.

[Hart, 1957] : E.W. Hart, « On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion », *Acta Metallurgica* 5 (1957), p.597.

[Hodkin *et al.*, 1973] : E.N. Hodkin, D.A. Mortimer, M. Nicholas, « The wetting of some ferrous materials by sodium », *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference organized by the British Nuclear Energy Society, held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London : The British Nuclear Energy Society 1973, p.167 à 170.

[Hooper, 1973] : A.J. Hooper, « Application of physical examination techniques in the study of corrosion and deposition in liquid metals », *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference organized by the British Nuclear Energy Society, held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London : The British Nuclear Energy Society 1973, p.201 à 212.

[Huetz *et al.*, 1990] : J. Huetz, J.P. Petit, « Notions de transfert thermique par convection », *Technique de l'ingénieur* A1540 (1990), p.A 1540-1 à A 1540-47.

[Kaur *et al.*, 1995] : I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, « Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion », Chichester : Wiley (1995).

[Keeton *et al.*, 1980] : A.R. Keeton, C. Bagnall, « Factors that affect corrosion in sodium », *in Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 1, April 20-24, 1980, Richland, Washington*, J.M. Dahlke 1980, *in Proceeding of the second international conference on liquid metal technology in energy production, part 1.* Avril 1980, Springfield : National Technical Information Service, US Department of Commerce, p.7-18 à 7-25.

[Kolster, 1975] : B.H. Kolster, « Mechanism of Fe and Cr transport by liquid sodium un non-isothermal loop system », *Journal of Nuclear Materials* 55 (1975), p.155 à 168.

[Kolster, 1980] : B.H. Kolster, « The influence of sodium conditions on the rate for dissolution and metal oxygen reaction of AISI 316 in liquid sodium », *in Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 1, April 20-24, 1980, Richland, Washington*, J.M. Dahlke 1980, p.7-53 à 7-61.

[Kolster *et al.*, 1984] : B.H. Kolster, L. Bos, « Sodium corrosion in a total molybdenum loop system: construction, experience and results », *Liquid metal engineering and technology*, London : The British Nuclear Energy Society 1984, p.235 à 242.

[Krasin *et al.*, 2014] : V.P. Krasin, S.I. Soyustova, « Comparison of liquid metal solution model predictions with compatibility data of nobium with liquid sodium », *Journal of Nuclear Materials* 451 (2014), p.24 à 27.

[Krasin *et al.*, 2015] : V.P. Krasin, S.I. Soyustova, « Thermodynamic analysis of chromium solubility data in liquid lithium containing nitrogen: Comparison between experimental data and computer simulation », *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015), p.674 à 681.

[Le Claire, 1963] : A.D. Le Caire, « The analysis of grain boundary diffusion measurements », *Bristish Journal of Applied Physics* 14 (1963), p.351 à 366.

[Lemembre *et al.*, 1998] : A. Lemembre, J.-P. Petit, « Laminar natural convection in laterally heated and upper cooled véertical cylindrical enclosure », *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41-16 (1998), p.2437 à 2454.

[Martinelli *et al.*, 2008] :

L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, S. Delpech, G. Santarini, J. Favergeon, G. Moulin, M. Tabarant, G. Picard, « Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part I) », *Corrosion Science* 50 (2008), p.2523 à 2536.

L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, S. Bosonnet, G. Picard, G. Santarini « Oxidation mechanism of an Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy at 470 °C (Part II) », *Corrosion Science* 50 (2008), p.2537 à 2548.

L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, G. Picard, G. Santarini « Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part III) », *Corrosion Science* 50 (2008), p.2549 à 2559.

[Mathews *et al.*, 1987] : C.K. Mathews, T. Gnanasekaran, S. Rajendran Pillai, « Behaviour of Carbon in Sodium-Steel Systems », *Transactions on the Indian institute of metals* 40-1 (1987), p.89 à 100.

[Mehrer, 2007] : H. Mehrer, « Diffusion in solid », *Solid state science* 155, ed. M. Cardona *et al.*, Berlin : Springer, 2007.

[Monographie DEN, 2014] : Monographie DEN, *e-den – Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire – Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*, ed. Le Moniteur, Paris, 2014.

[Nicholas *et al.*, 1980] : M.G. Nicholas, I.W. Cavell, « The formation of sodium chromite on AISI 316 and other chromium containing alloys », *in Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 1, April 20-24, 1980, Richland, Washington*, J.M. Dahlke 1980, p.3-35 à 3-42.

[Noden, 1973] :

J.D. Noden, « A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium », *Journal of the British Nuclear Energy* 12-1 (1973), p.57 à 62.

J.D. Noden, « A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium-addendum », *Journal of the British Nuclear Energy* 12-1 (1973), p.329 à 331.

[Ostwald *et al.*, 2004] : C. Otswald, H.J. Grabke, « Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20% Cr steels », *Corrosion Science* 46 (2004), p.1113 à 1127.

[Paumel, 2008] : K. Paumel, *Contribution à l'étude de la transmission des ultrasons à une interface solide-gaz-liquide : application au contrôle non destructif des réacteurs de quatrième génération refroidis par du sodium liquide*, Thèse de doctorat en mécanique des solides, sous la direction de Gilles Corneloup, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, 2008.

[PDF, 2012] : fiches PDF de la chromite de sodium issue de la base de donnée « PDF-2/Release 2012 RDB ». Fiches n°04-002-1886, n°04-007-5908, n°04-010-6761 et n°04-015-4350.

[Periaswani *et al.*, 1982] : G. Periaswani, V. Ganesan, S. Rajan Babu, C.K. Mathews, « *Solubility of manganese and iron in sodium »*, *in Material behavior and physical chemistry in liquid metal system* , New York - London : Plenum Press, H.U. Borgstedt 1982, p.411 à 420.

[Philibert, 1985] : J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les Ulis : Les éditions de physique, 1985.

[Polley *et al.*, 1977] : M.V. Polley, G. Skyrme, « An analysis of the corrosion of the pure iron in sodium loop systems », *Journal of Nuclear Materials* 66 (1977), p.211 à 235.

[ptable, 2016] : site internet : http://ptable.com/, consulté le 3 août 2016.

[Rademakers *et al.*, 1981] : PLF. Rademakers, B.H. Kolster, « Corrosion of various ferritic steels in an isothermal sodium loop system », *Journal of Nuclear Materials* 97 (1981), p.309 à 318.

[Rajendra Pillai *et al.*, 1995] : S. Rajendra Pillai, H.S. Khatak, J.B. Gnanamoorthy, « Formation of $NaCrO_2$ in sodium systems of fast reactors and its consequence on the carbon potential », *Journal of Nuclear Materials* 224 (1995), p.17 à 24.

[Rapp, 1965] : R.A. Rapp, « Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal oxidation – Its effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation », *Corrosion* 21 (1965), p. 382 à 401.

[Shaiu *et al.*, 1977] : B.J. Shaiu, P.C.S. Wu, P. Chiotti, « Thermodynamic properties of the double oxides of Na_2O with the oxydes of Cr, Ni and Fe », *Journal of Nuclear Materials* 67 (1977), p.13 à 23.

[Singer *et al.*, 1969] : R.M. Singer, A.H. Fleitman, J.R. Weeks et H.S. Isaacs, « Measurements of the solubility of iron and chromium in sodium », *in Corrosion by Liquid Metals, Proceedings of the sessions on corrosion by liquid Metals of the 1969 fall meeting of the metallurgical society of AIME, October 13-16, 1969, Philadelphia, Pennsylvania*, New York - London : Plenum Press 1970, p.561 à 576.

[Smith, 1975 (1)] : A.F. Smith, « The Diffusion of Chromium in Type 316 Stainless Steel », *Metal Science* 9 (1975), p.375 à 378.

[Smith, 1975 (2)] : A.F. Smith, « Low-Temperature Diffusion of Chromium in Fine-Grained Austenitic Stainless Steel with Varying Dislocation Densities », *Metal Science* 9 (1975), p.425 à 429.

[Sobolev, 2012] : V. Sobolev, « Properties of Liquid Metal Coolants », *In : Comprehensive Nuclear Materials*, volume 2, chapitre 14, Amsterdam : Elsevier, 2012, p. 373-392.

[Stanaway *et al.*, 1980] :W.P. Stanaway et R. Thompson, « Solubility of metals, iron and manganese in sodium », *in Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 2, April 20-24, 1980, Richland, Washington*, J.M. Dahlke 1980, p.18-54 à 18-61

[Stanaway *et al.*, 1982] : W.P. Stanaway et R. Thompson, « The solubility of transition metals, Mn and Co in liquid sodium », *in Material behavior and physical chemistry in liquid metal system*, New York - London : Plenum Press, H.U. Borgstedt 1982, p.421 à 427.

[Suzuki *et al.*, 1986] : T. Suzuki, I. Mutoh, T. Yagi, Y. Ikenaga, « Sodium corrosion behavior of austenitic alloys and selective dissolution of chromium and nickel », *Journal of Nuclear Materials* 139 (1986), p.97 à 105.

[Suzuki *et al.*, 1988] : T. Suzuki, I. Mutoh, « Steady state corrosion rate of type 316 stainless steel in sodium in a non-isothermal loop system », *Journal of Nuclear Materials* 152 (1988), p.343 à 347.

[Suzuki *et al.*, 1989] : T. Suzuki, I. Mutoh, « A revisit to "Steady state corrosion rate of type 316 stainless steel in sodium in a non-isothermal loop system" », *Journal of Nuclear Materials* 165 (1989), p.83.

[Suzuki *et al.*, 1990] : T. Suzuki, I. Mutoh, « Rate determining step in sodium corrosion of type 316 stainless steel », *Metal Transactions, JIM* 31-9 (1990), p.786 à 788.

[Suzuki *et al.*, 1991] : T. Suzuki, I. Mutoh, « Quasi-equilibrium of stainless steel in a non-isothermal sodium loop constructed of Type 316 stainless steel », *Journal of Nuclear Materials* 186 (1991), p.20 à 26.

[Taine *et al.*, 2008] : J. Taine, E. Iacona, J.-P. Petit, « Transferts thermiques, Introduction aux transferts d'énergie » 4e édition, Dunod, Paris, 1991, 1998, 2003, 2008.

[Thorley *et al.*, 1967] : A.W. Thorley, C. Tyzack, « Corrosion and mass transport of steel and nickel alloys in sodium system », *in Alkali Metal coolants, Proceeding of the Symposium, held by the International Atomic Energy Agency in Vienna, 23 November – 2 December 1966*, Vienna : International Atomic Energy Agency 1967, p.96 à 119.

[Thorley *et al.*, 1968] : A.W. Thorley, J.A. Bardsley, « Structural changes in materials exposed to liquid sodium », *Journal of the Royal Microscopical Society* 88-4 (1968), p.431 à 447.

[Thorley *et al.*, 1973] : A.W. Thorley, C. Tyzack, « Corrosion behaviour of steels and nickel alloys in high-temperature sodium, Liquid Alkali Metals », *in Proceeding of the International Conference organized by the British Nuclear Energy Society, held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London : The British Nuclear Energy Society 1973, p.257 à 273.

[Tortorelli, 1987] : P.F. Tortorelli, « Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Liquid Metals », in *ASM Metals Handbook, volume 13: Corrosion*, 1987, p.112 à 121.

[Venugopal *et al.*, 1987] : V. Venugopal, V.S. Iyer, V. Sundaresh Ziley Singh, R. Prasad, D.D. Sood, « Standard molar Gibbs energy of formation of $NaCrO_2$ by e.m.f. measurements », *Journal of Chemical Thermodynamics* 19 (1987), p.19 à 25.

[Wagner, 1952] : C. Wagner, « Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys », *Journal of the Electrochemical Society* 99-10 (1952), p.369 à 380.

[Wagner, 1959] : C. Wagner, « Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen », *Zeitschrift für Elektrochemie* 63 (1959), p.772 à 782.

[Weeks *et al.*, 1973] : J.R. Weeks, H.S. Isaacs, « Corrosion and deposition of steels and nickel-base alloys in liquid sodium », *in Advances in corrosion science and technology, volume 3*, New York – London : Plenum press 1973.

[Yeremenko, 1981] : V.N. Yeremenko, Y.V. Natanzon, V.I. Dybkov, « The effect of dissolution on the growth of the Fe_2Al_5 interlayer in the solid iron –liquid aluminum system », *Journal of Materials Science* 16 (1981), p.1748 à 1756.

[Yoshida *et al.*, 2012] : E. Yoshida, T. Furukawa, « Corrosion issues in sodium-cooled fast reactor (SRF) systems », chapitre 21 de *Nuclear corrosion science and engineering*, Cambridge – Philadelphia : Woodhead Publishing Limited, D. Féron, 2012, p.773 à 806.

[Zebroski *et al.*, 1967] :E.L. Zebroski, R.S. Young, F.A. Comprelli, « Effets of mass transfer, and of changes in properties, on austenitic steels in flowin sodium », *in Alkali Metal Coolant, Proceedings of a symposium*, Vienne : IAEA, 1967, p.195 à 211.

[Zhang *et al.*, 2008] : J. Zhang, T.F. Marcille, R. Kapernick, « Theoretical Analysis of Corrosion by Liquid Sodium and Sodium-Potassium Alloys », *Corrosion* 64-7 (2008), p.563 à 573.

[Zhang *et al.*, 2009] : J. Zhang, R. Kapernick, « Oxygen chemistry in liquid sodium-potassium system », *Progress in Nuclear Energy* 51 (2009), p.614 à 623.

[Zhang *et al.*, 2010] : J. Zhang, P. Hosemann, S. Maloy, « Models of liquid metal corrosion », *Journal of Nuclear Materials* 404 (2010), p.82 à 96.

8. Listes

8.1. Listes des tableaux

Tableau 2.1 – Valeurs obtenues avec les différentes lois de corrosion à 550 °C avec 2 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium.....34
Tableau 3.1 – Composition utilisée de l'alliage 316L(N) pour calculer les équilibres thermochimiques. 44
Tableau 3.2 – Lois de solubilité dans le sodium liquide.....49
Tableau 3.3 – Enthalpies libres de formation des oxydes étudiés.....55
Tableau 4.1 – Composition de l'alliage 316L(N) étudié.....61
Tableau 4.2 – Valeurs de la vitesse de circulation du sodium dans le creuset pour les différentes températures et les différentes hypothèses sur l'écart de température maximal du sodium.....72
Tableau 4.3 – Profondeurs analysées par EDS sur la chromite de sodium et l'acier (le fer) selon la tension d'accélération des électrons.....80
Tableau 4.4 – Récapitulatif des caractérisations réalisées sur les échantillons testés dans les essais de corrosion.....85
Tableau 6.1 – Conditions d'immersion et paramètres utilisés pour l'ajustement de l'équation (6.1) de diffusion du chrome sur des profils expérimentaux présentés sur la figure 6.6..... 140
Tableau 6.2 – Coefficients de diffusion et compositions de surface calculés à partir des profils expérimentaux 143
Tableau 6.3 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion calculés et valeurs extrapolées à partir de [Smith, 1975 (1)]. 146
Tableau 6.4 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion aux joints de grains calculés..... 152
Tableau 6.5 – Moyenne géométrique des coefficients de diffusion aux joints de grains calculés et valeurs extrapolées à partir de [Smith, 1975 (1)] pour $\boldsymbol{\beta} \geq 10$..... 153
Tableau 6.6 – Coefficients de diffusion obtenus à partir des caractérisations locales..... 161
Tableau 6.7 – Valeurs numériques des moyennes géométriques des coefficients de diffusion calculés. 163
Tableau 6.8 – Valeurs du nombre de Reynolds à proximité des échantillons pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset 171
Tableau 6.9 – Valeurs de la diffusivité et du nombre de Schmidt de la chromite de sodium pour les différentes températures. 172
Tableau 6.10 – Valeurs du nombre de Sherwood à proximité des échantillons pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset. 172
Tableau 6.11 – Valeurs de la constante de dissolution de la chromite de sodium pour les différentes températures et vitesses estimées de circulation du sodium dans le creuset. 173
Tableau 6.12 – Valeurs de la concentration de la chromite de sodium dissoute dans le sodium à l'équilibre 174
Tableau 6.13 – Durées nécessaires au changement de mécanismes cinétiquement déterminent de la dissolution de la chromite de sodium. 177

Tableau 9.1 – Enthalpies libres de formation des oxydes étudiés. A4
Tableau 9.2 – Mesure de concentration de fer à différentes températures et différents taux d'oxygène [Stanaway *et al.*, 1980] A13
Tableau 9.3 – Échantillons immergés dans l'essai paramétrique A15
Tableau 9.4 – Essai avec traceur isotopique de l'oxygène à 550 °C, par période A16
Tableau 9.5 – Essai avec traceur isotopique de l'oxygène à 550 °C, par échantillon d'alliage 316L(N) A17
Tableau 9.6 – Essai cinétique à 450 °C A17
Tableau 9.7 – Essai sur l'effet de la microstructure à 550 °C A19
Tableau 9.8 – Essai cinétique à 550 °C A20
Tableau 9.9 – Longueur d'onde utilisée pour l'analyse SDL pour chaque élément. A20
Tableau 9.10 – Composition en chrome, en % atomique, à l'équilibre entre l'austénite et la chromite de sodium dans les conditions étudiées et pour les différentes valeurs d'énergie de Gibbs de $NaCrO_2$. . A51
Tableau 9.11 – Incertitude sur le produit triple $\boldsymbol{s\delta D_{Cr,jg}}$ due à l'incertitude de mesure sur la composition initiale en chrome de l'alliage. A59

8.2. Listes des figures

Figure 1.1 – Schéma de principe d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium [Monographie DEN, 2014]. 5
Figure 2.1 – Schéma des mécanismes de transfert de matière entre deux solides (S_1 et S_2) dans le métal liquide (ML) 11
Figure 2.2 – Schéma des mécanismes de formation et dissolution d'une phase $\boldsymbol{\phi}$ à partir d'une impureté $\boldsymbol{i}$ dans le métal liquide et d'un élément $\boldsymbol{M}$ de l'alliage 13
Figure 2.3 – Schéma du profil de concentration d'un élément de l'alliage formant une phase $\boldsymbol{\phi}$, d'épaisseur $\boldsymbol{e\phi}$, à l'interface avec le métal liquide. 20
Figure 2.4 – Schéma de la variation de concentration d'un élément diffusant dans un alliage semi-infini (à droite) vers l'interface avec le métal liquide (à gauche) 21
Figure 2.5 – Schéma des concentrations de $\boldsymbol{M}$ autour d'un joint de grains isolé. $\boldsymbol{M}$ diffuse de l'extérieur vers le cœur du matériau. 23
Figure 2.6 – Schéma représentant les courbes d'iso-concentration $\boldsymbol{cM}$ d'un élément diffusant préférentiellement aux joints de grain (en pointillés), depuis le cœur du matériau (semi-inifni à droite), jusqu'à l'interface (à gauche). 24
Figure 2.7 – Schéma de l'évolution, en fonction de la profondeur, de la concentration moyenne d'un élément $\boldsymbol{M}$ diffusant de l'extérieur vers le cœur du matériau. 25
Figure 3.1 – Activité des éléments de l'alliage 316L(N) en fonction de la température. Résultats de la simulation par ThermoCalc en traits continus. Loi de Raoult en traits pointillés. 46
Figure 3.2 – Carbures possiblement formés dans le matériau initial en fonction de la température 47
Figure 3.3 – Solubilité massique des éléments d'alliage en fonction de la température. Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins (domaine de température où la mesure est disponible). 49
Figure 3.4 – Fraction massique dans le sodium en équilibre avec l'acier 316L(N) en fonction de la température. Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins. 51
Figure 3.5 – Diagramme d'Ellingham des éléments composant l'alliage 316L(N). Courbes en pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins ou domaines de températures incertains, zone grisée : sodium sous forme d'oxyde Na_2O 57
Figure 3.6 – Diagramme d'Ellingham des éléments composant l'alliage 316L(N), en prenant en compte l'activité des éléments dans l'alliage. Courbes en traits pointillés : extrapolations des courbes en traits pleins, ou domaines où les données sont incertaines. 58
Figure 4.1 – Micrographie d'un échantillon poli puis révélé. 63
Figure 4.2 – Schéma des échantillons utilisés pour les essais de corrosion (échelle non-respectée). 64
Figure 4.3 – Photographie du montage des échantillons sur le porte-échantillons. 64
Figure 4.4 – Schéma d'un pot d'essais CORRONa. 67
Figure 4.5 – Photographie de la boîte à gants en fonctionnement lors d'un essai de corrosion. 68
Figure 4.6 – Photographie en contre-plongée de la boîte à gants lors d'une ouverture entre deux essais de corrosion. 68

Figure 4.7 – Représentation des variations de températures durant un essai complet de corrosion. La mesure de la teneur en oxygène n'est pas systhématiquement appliquée, la durée des phases transitoires, à 120 °C, peut varier de 20 h à 72 h. Les rampes de températures sont de 2 °C/min et de -0,5 °C/min. 71
Figure 4.8 – Évolution de la température durant l'essai avec traceurs isotopiques de l'oxygène. Les différentes phases et les échantillons présents dans le sodium sont indiqués. 76
Figure 4.9 – Cartographie de la profondeur d'un cratère SDL en vue 3D. Le diamètre du cratère est de 4 mm..... 82
Figure 4.10 – Profil de profondeur d'un cratère SDL le long d'un diamètre du cratère. 82
Figure 5.1 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 90
Figure 5.2 – Diffractogramme de l'échantillon immergé dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C pendant 1460 h, mesures effectuées en configuration θ-2θ. 91
Figure 5.3 – Surface de l'acier exposée pendant 1460 h au sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (MEB, électrons secondaires). 92
Figure 5.4 – Observations MEB (électrons secondaires dans la colonne) de la zone sombre (à gauche) et de la zone claire (à droite) de l'échantillon immergé pendant 1640 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (figure 5.3)..... 93
Figure 5.5 – Observations MEB (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) et cartographies élémentaires par EDS de la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène..... 93
Figure 5.6 – Observations MEB des électrons rétrodiffusés par une surface exposée au sodium liquide pendant 1460 h à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène sous un faisceau accéléré par une tension de 15 kV (à gauche) et 2 kV (à droite). 94
Figure 5.7 – Cartographies SIMS de ^{18}O sur des plans parallèles à la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 96
Figure 5.8 – Cartographies SIMS de ^{23}Na sur des plans parallèles à la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h à 550 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 97
Figure 5.9 – Observations STEM (HAADF) et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 99
Figure 5.10 – Prises de masse par unité de surface en fonction de la durée d'immersion des échantillons immergés dans le sodium à 550 °C, contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 101
Figure 5.11 – Diffractogrammes d'échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène à 550 °C pendant 1460 h (ligne continue bleue) et 5304 h (ligne continue rouge, avec un facteur multiplicatif de 10 sur les ordonnées), mesures effectuées en configuration θ-2θ..... 102
Figure 5.12 – Évolution de la position de la composition minimale en chrome en fonction de la durée d'immersion pour les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. 102

Figure 5.13 – Observations MEB (électrons secondaires) des surfaces exposées au sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pour différentes durées d'immersion. 104
Figure 5.14 – Observation MEB (électrons secondaires, tension d'accélération : 15 kV) d'une surface exposée au sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 5304 h à 550 °C. 105
Figure 5.15 – Observations MEB (tension d'accélération supérieure à 15 kV), imagerie en électrons rétrodiffusés, des surfaces d'échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. 106
Figure 5.16 – Diffractogramme d'un échantillon (poli avec un papier SiC 1200) immergé dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C pendant 250 h, mesure effectuée en configuration θ-2θ. 108
Figure 5.17 – Diffractogrammes d'un échantillon immergé dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C pendant 239 h (ligne continue verte) et pendant 3486 h (ligne continue bleue, intensité multipliée par 10). Mesures effectuées en configuration θ-2θ. 109
Figure 5.18 – Profils élémentaires obtenus par SDL sur les 100 premiers nanomètres d'un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 2886 h à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. 110
Figure 5.19 – Profils élémentaires obtenus par SDL sur le premier micromètre d'un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 2886 h à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d 'oxygène. 111
Figure 5.20 – Observation MEB (tension d'accélération : 2 kV) en électrons secondaires d'une surface exposée pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. 113
Figure 5.21 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli jusqu'à 1 µm, immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 113
Figure 5.22 - Spectres EDS des zones 1 et 2 analysées sur la figure 5.21..... 114
Figure 5.23 – Évolution de la position du minium local de la composition du chrome pour les échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C (losange) et 650 °C (triangle) contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. 115
Figure 5.24 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon poli avec du papier abrasif SiC1200, puis immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. 116
Figure 5.25 – Évolution de la masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion..... 118
Figure 5.26 – Profils SDL du chrome après 354, 1000 et 1460 h d'immersion dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 121
Figure 5.27 – Profils SDL du chrome après 122, 250 et 500 h d'immersion dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 122
Figure 5.28 – Profils SDL du chrome après 239, 785, 1577 et 3486 h d'immersion dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. 123
Figure 5.29 – Profils SDL du chrome après 250, 500, 1671 h d'immersion dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 123
Figure 5.30 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. 125

Figure 5.31 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. 125
Figure 5.32 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C. 126
Figure 5.33 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.30, échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. 128
Figure 5.34 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. 128
Figure 5.35 – Profils du chrome dans la matrice autour du joint de grains de la figure 5.32, échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C. 129
Figure 6.1 – Schéma des mécanismes expliquant la formation de chromite de sodium (oxyde), dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / alliage (cas 1) et dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / sodium (cas 2). 132
Figure 6.2 – Cartographie de l'isotope 18 de l'oxygène pour l'échantillon pendant 500 h dans le sodium contenant l'isotope 16 de l'oxygène puis pendant 960 h dans le sodium contenant l'isotope 18 de l'oxygène, pour deux profondeurs d'érosion (figure 5.7 pour des profondeurs supplémentaires). ... 135
Figure 6.3 – Profils d'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite). 135
Figure 6.4 – Profils de la somme des intensités des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite). 136
Figure 6.5 – Schéma des mécanismes expliquant la formation de chromite de sodium (oxyde), dans le cas où la réaction a lieu à l'interface oxyde / alliage. 137
Figure 6.6 – Exemple d'ajustement de profils de diffusion sur des profils expérimentaux, détails des conditions opératoires et des paramètres utilisés dans le tableau 6.1 ci-dessous. 140
Figure 6.7 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C. 141
Figure 6.8 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C. 142
Figure 6.9 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. 142
Figure 6.10 – Profils expérimentaux et calculés de chrome en fonction de la profondeur sous l'oxyde, obtenus pour les échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. 143
Figure 6.11 – Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion calculés à partir de profils expérimentaux comparés aux valeurs de la littérature [Smith, 1975 (1)]. 146

Figure 6.12 – Composition en chrome en fonction de la profondeur pour un échantillon immergé pendant 1276 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 149
Figure 6.13 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 1276 h dans le sodium liquide à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 150
Figure 6.14 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... 151
Figure 6.15 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. 151
Figure 6.16 – Différence entre la composition initiale en chrome et la composition à la profondeur z au temps t , en échelle logarithmique, en fonction de la profondeur à la puissance 6/5, pour un échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. 152
Figure 6.17 - Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion aux joints de grains évalués dans notre travail, comparés aux valeurs de la littérature [Smith, 1975 (1)]..... 154
Figure 6.18 – Repère utilisé pour l'ajustement de l'équation (6.5). 156
Figure 6.19 – Positions des profils EDS sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. 157
Figure 6.20 – Profils EDS du chrome sur la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. 158
Figure 6.21 – Composition en chrome du joint de grains, de la lame extraite de l'échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C, en fonction de la distance parcourue dans le joint de grains. 159
Figure 6.22 – Profils locaux de chrome mesurés et simulés à partir de l'équation (6.5). Profils expérimentaux en vert, profils simulés en bleu..... 160
Figure 6.23 – Moyennes géométriques des coefficients de diffusion du chrome en volume en fonction de l'inverse de la température, comparées aux valeurs proposées par [Smith, 1975 (1)]. 162
Figure 6.24 – Moyennes géométriques des coefficients de diffusion du chrome aux joints de grains en fonction de l'inverse de la température, comparées aux valeurs proposées par [Smith, 1975 (1)] 162
Figure 6.25 – Schéma du mécanisme de formation et de dissolution simultanée de la chromite de sodium. 168
Figure 6.26 – Densités de flux de dissolution et d'oxydation à 450 °C en fonction du temps. 175
Figure 6.27 – Densités de flux de dissolution et d'oxydation à 550 °C en fonction du temps. 175
Figure 9.1 – Composition des carbures de type M_6C pour un alliage 316L(N) en fonction de la température. A2
Figure 9.2 – Composition des carbures de type $M_{23}C_6$ pour un alliage 316L(N) en fonction de la température. A3
Figure 9.3 – Fraction de carbures formés à 450, 550 et 650 °C lorsque la teneur en carbone varie de 0 à 5 at.% pour 19,1 at.% de chrome..... A3

Figure 9.4 – Fraction de carbures formés à 450, 550 et 650 °C lorsque la teneur en chrome varie de 0 à 20 at.% pour 0,056 at.% de carbone. A4
Figure 9.5 - Diagramme d'Ellingham des éléments Na, Cr, Ni et Zr. A4
Figure 9.6 – Effet de l'activité de l'oxygène sur le fer dissous dans le sodium [Singer *et al.*, 1969]. ... A5
Figure 9.7 – Résultats sur la solubilité de Na_4FeO_3 de (9.12) pour les données expérimentales de [Stanaway *et al.*, 1980], en fonction de la température. A8
Figure 9.8 – Concentration à l'équilibre de fer dissous en fonction de l'activité de l'oxyde de sodium, à 486, 550 et 600 °C. A9
Figure 9.9 – Superposition de la figure 9.6 tirée de [Singer *et al.*, 1969] et de la figure 9.8. ..... A10
Figure 9.10 – Fraction massique à l'équilibre de fer dissous pour l'alliage 316L(N) dans du sodium contenant 3, 10, 56 ou 200 $\mu g.g^{-1}$, respectivement en mauve, orange, vert et bleu. A11
Figure 9.11 – Observation MEB (électrons secondaires dans la colonne, tension d'accélération : 2 kV) d'un échantillon plongé dans le sodium (contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène) à 550 °C et extrait du sodium à 550 °C après 239 h. A21
Figure 9.12 – Observation MEB à fort grandissement (électrons secondaires dans la colonne, tension d'accélération : 2 kV) d'un échantillon plongé dans le sodium (contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène) à 550 °C et extrait du sodium à 550 °C après 239 h. A22
Figure 9.13 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) poli (papier SiC 4000) immergé pendant 250 h dans le sodium à 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène A23
Figure 9.14 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli avec la solution diamantée 1 µm, immergé 250 h dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène (tension d'accélération : 30 kV). A24
Figure 9.15 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli avec la solution diamantée 1 µm, immergé 250 h dans le sodium liquide contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Zone identique à la figure 5.21 (tension d'accélération : 30 kV). A25
Figure 9.16 – Observation MET de la surface d'un échantillon d'acier 316L(N) (poli avec du papier SiC 1200) immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Cadre rouge : grandissement sur la figure 9.17. ..... A26
Figure 9.17 – Observation MET et profils élémentaires par EDS de la surface d'un échantillon d'acier 316L(N) (poli papier SiC 1200) immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène, grandissement de la figure 9.16. ..... A27
Figure 9.18 – Observation par MEB (des électrons secondaires) de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 433 h. A28
Figure 9.19 – Cartographie élémentaire par EDS de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 433 h. A29
Figure 9.20 – Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 2886 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. A30
Figure 9.21 – Observations MEB et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. A31
Figure 9.22 - Observations MET et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. A32

Figure 9.23 – Intensité du pic de DRX de la ferrite (pic à 44,63°) en fonction de la durée d'immersiAon pour les échantillons immergés dans le sodiumliquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. A33
Figure 9.24 – Prise de masse des échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène (disques) et 200 µg.g^{-1} d'oxygène (triangle) à 450 °C en fonction de la durée d'immersion. A34
Figure 9.25 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) (poli 1 µm) immergé pendant 1671 h dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d 'oxygène.....A36
Figure 9.26 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 1577 h dans le sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d 'oxygène A36
Figure 9.27 – a) Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. (tension d'accélération : 15 kV, observations des électrons secondaires) b) Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g-1 d'oxygène, détail de la zone 1. (tension d'accélération : 3 kV, observations dans la colonne des électrons secondaires) A37
Figure 9.28 – Spectres EDS des zones 1 et 2 de la figure 9.27. .....A37
Figure 9.29 – Observations MEB d'une section transverse (imagerie des électrons secondaires à gauche, imagerie des électrons rétrodiffusés à droite) d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.....38
Figure 9.30 – Profils du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.30, échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C. A40
Figure 9.31 – Profil du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.....A40
Figure 9.32 – Profil du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.32, échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.....A41
Figure 9.33 – Profils du chrome dans la matrice autour d'un précipité présent dans le joint de grain de la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. A42
Figure 9.34 – Profils SDL du chrome après 584 h d'immersion dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C pour les différents états microstructuraux. A43
Figure 9.35 – Profils d'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).....A44
Figure 9.36 – Profils de la somme des intensités des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).....A45
Figure 9.37 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène en losanges bleus, ou 56 µg.g^{-1} d'oxygène en carrés rouges.....A46
Figure 9.38 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.....A47

Figure 9.39 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... A47
Figure 9.40 – Coefficients de diffusion du chrome optimisés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène en bleu, ou 56 µg.g^{-1} d'oxygène. A48
Figure 9.41 – Coefficients de diffusion du chrome calculés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... A49
Figure 9.42 – Coefficients de diffusion du chrome calculés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène..... A49
Figure 9.43 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène (carrés) et 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges)..... A54
Figure 9.44 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges)..... A54
Figure 9.45 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges)..... A55
Figure 9.46 – Paramètre α pour tous les essais dans le sodium liquide..... A56
Figure 9.47 – Valeurs du paramètre de Le Claire $\boldsymbol{\beta}$ calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 450 °C. A57
Figure 9.48 – Valeurs du paramètre de Le Claire $\boldsymbol{\beta}$ calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C. A57
Figure 9.49 – Valeurs du paramètre de Le Claire $\boldsymbol{\beta}$ calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 650 °C. A58

9. Annexes

9.1. Chapitre 2 « Description de la corrosion des métaux et alliages par le sodium liquide »

Compatibilité des modèles de [Dybkov, 1986] et de [Tortorelli, 1987 ; Balbaud-Célérier et al., 2010 ; Zhang et al., 2010]

L'équation (2.11) peut être retrouvée à partir de l'équation (2.2). En effet, si le système est fermé et qu'initialement la concentration de M dans le métal liquide est nulle, la quantité de M dans le métal liquide est proportionnelle à l'intégrale de la densité de flux de M pendant le temps de corrosion :

$$n_M^{ML} = \mathbb{s}_r \cdot \int_0^{t_{corr}} J_M^{diss} \cdot dt \tag{9.1}$$

où n_M^{ML} est le nombre de moles de M dans le métal liquide, $\mathbb{s}_r$ la surface de réaction, et t_{corr} la durée de corrosion.

La concentration de M dans le métal liquide c_M^{ML} est reliée à n_M^{ML} par la relation :

$$c_M^{ML} = \frac{n_M^{ML}}{\mathbb{v}_{ML}} = \frac{\mathbb{s}_r}{\mathbb{v}_{ML}} \cdot \int_0^{t_{corr}} J_M^{diss} \cdot dt \tag{9.2}$$

où $\mathbb{v}_{ML}$ est le volume de métal liquide.

En dérivant les équations (2.2) et (9.2) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}J_M^{diss}}{\mathrm{d}t} = -k_M^{diss} \cdot \frac{\mathbb{s}_r}{\mathbb{v}_{ML}} \cdot J_M^{diss} \tag{9.3}$$

En considérant qu'à $t = 0$, $J_M^{diss} = k_M^{diss} \cdot c_{M,eq}^{ML}$ (équation (2.2)), on obtient :

$$J_M^{diss} = k_M^{diss} \cdot c_M^{ML,eq} \cdot \exp\left(-k_M^{diss} \cdot \frac{\mathbb{s}_r}{\mathbb{v}_{ML}} \cdot t\right) \tag{9.4}$$

On retrouve ainsi la même forme proposée par [Dybkov, 1986] en assimilant une variation d'épaisseur dans le temps à un flux : $\frac{\mathrm{d}\Delta e}{\mathrm{d}t} = -J_M^{diss} \cdot \frac{M_M}{\rho_\phi \cdot w_M^\phi}$.

Avec M_M la masse molaire de M, ρ_ϕ la masse volumique de la phase ϕ depuis laquelle l'élément se dissout et w_M^ϕ la fraction massique de l'élément dissous dans la phase ϕ.

9.2. Chapitre 3 « Équilibres physico-chimiques entre un acier 316L(N) et le sodium liquide »

9.2.1. Présence et compositions des carbures M_6C et $M_{23}C_6$

Les compositions des carbures de type M_6C et $M_{23}C_6$ sont données en fonction de la température respectivement sur la figure 9.1 et la figure 9.2. Les carbures M_6C acceptent du molybdène et du fer, mais très peu de chrome, alors que les carbures $M_{23}C_6$ acceptent plus largement du chrome à l'équilibre. Le silicium n'est pas présent dans ces phases.

De même, en considérant une teneur en chrome constante dans l'alliage dont la composition est donnée dans le tableau 3.1 (17,9 mass.% soit 19,1 at.%) et en faisant varier la teneur en carbone de 0 à 5 at.% (≈ 1 mass.%) en composant sur le fer, on montre que l'enrichissement en carbone favorise la formation de carbure $M_{23}C_6$ (figure 9.3), alors qu'à carbone constant (0,056 at.% soit 0,012 mass.%), et le chrome variant de 0 à 20 at.% (≈ 19 mass.%), l'appauvrissement en chrome favorise la formation de carbure M_6C (figure 9.4). La teneur en silicium est prise égale à 0, pour des raisons de réalisation de calcul. En effet, le calcul échoue lorsque le silicium est considéré dans la composition de l'alliage.

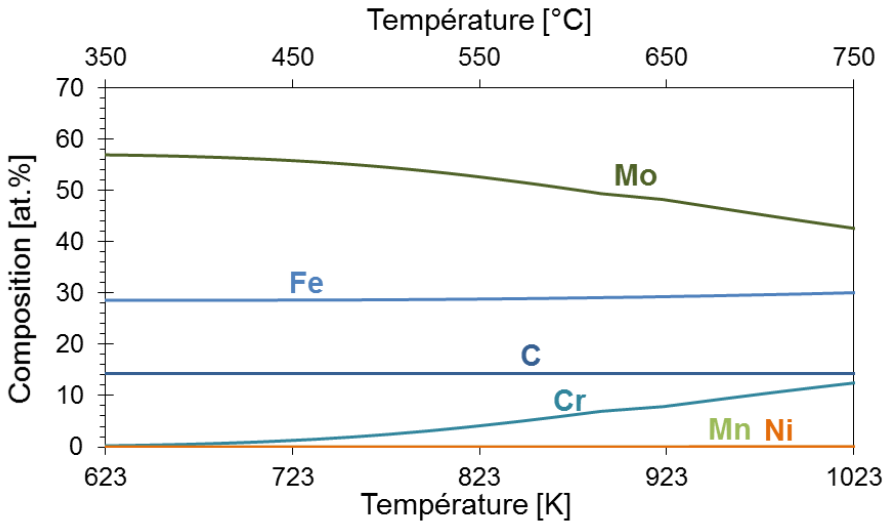

Figure 9.1 – Composition des carbures de type M_6C pour un alliage 316L(N) en fonction de la température.

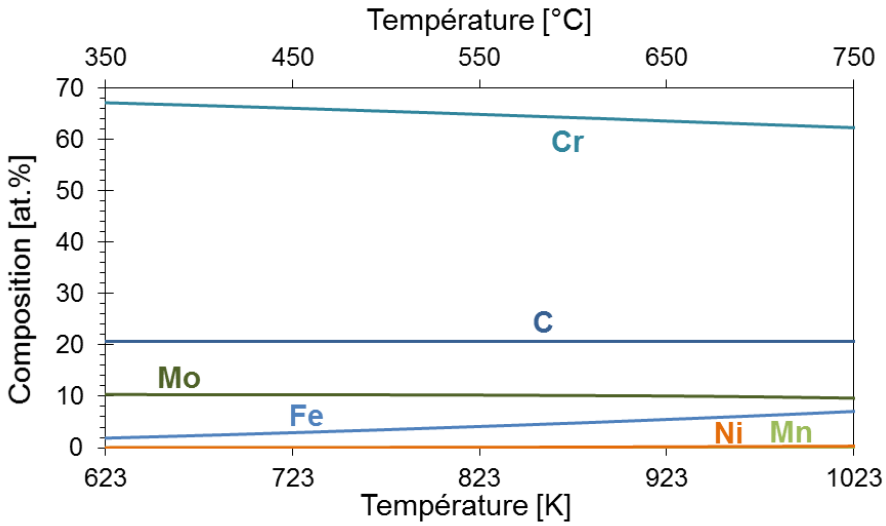

Figure 9.2 – Composition des carbures de type $M_{23}C_6$ pour un alliage 316L(N) en fonction de la température.

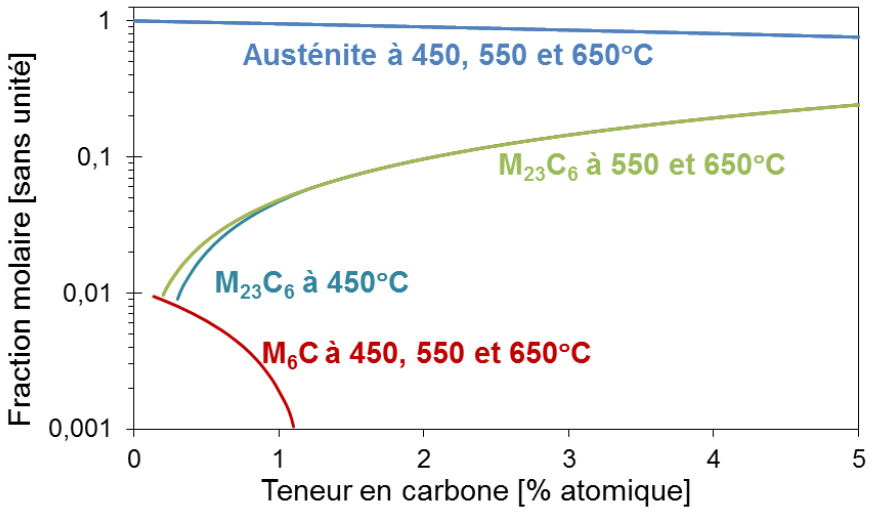

Figure 9.3 – Fraction de carbures formés à 450, 550 et 650 °C lorsque la teneur en carbone varie de 0 à 5 at.% pour 19,1 at.% de chrome.

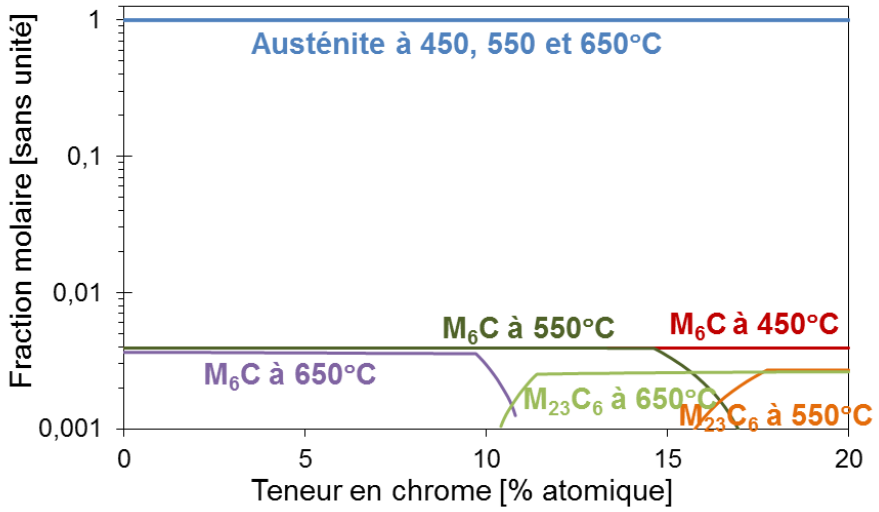

Figure 9.4 – Fraction de carbures formés à 450, 550 et 650 °C lorsque la teneur en chrome varie de 0 à 20 at.% pour 0,056 at.% de carbone.

9.2.2. Diagramme d'Ellingham avec les éléments Zr et Ni

Tableau 9.1 – Enthalpies libres de formation des oxydes étudiés.

Composé Na_xMO_y	Références	$\Delta G^0_{f,Na_xMO_y}$ en kJ.mol^{-1}, T en K	Domaine de températures
Na_2NiO_2	[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	$-640{,}4 + 0{,}2217 \cdot T$	Non précisé
ZrO_2	HSC	$-1097{,}84 + 0.3252 \cdot T$	
Na_2ZrO_3	HSC	$-1711{,}8 + 0{,}31097 \cdot T$	

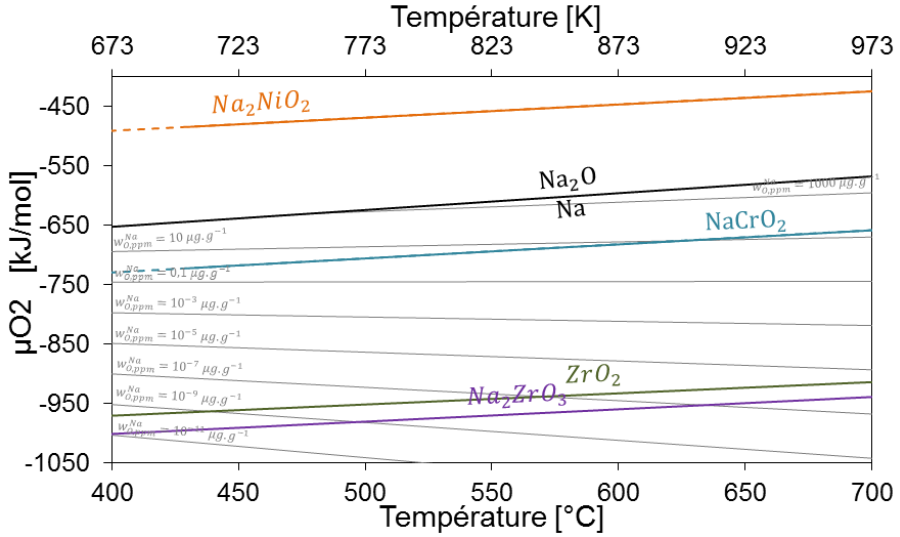

Figure 9.5 - Diagramme d'Ellingham des éléments Na, Cr, Ni et Zr.

9.2.3. Influence de l'oxygène sur la solubilité du chrome, du manganèse et du fer

9.2.3.1. Observation de la solubilité accrue du chrome, du manganèse et du fer dans le sodium contenant de l'oxygène

Dans la littérature, la solubilité des éléments dans le sodium semble être fonction de la concentration en oxygène, en particulier pour le chrome [Borgstedt *et al.*, 1987] et le manganèse [Stanaway *et al.*, 1980 ; Stanaway *et al.*, 1982]. Cependant, aucune donnée quantitative n'est présentée. Cette variation de solubilité est utilisée pour expliquer la difficulté à mesurer la solubilité des éléments dans le sodium.

De la même manière, de nombreux auteurs [Singer *et al.*, 1969 ; Stanaway *et al.*, 1980 ; Weeks *et al.*, 1973] ont vu une influence de l'oxygène sur la solubilité du fer, influence étudiée plus précisément par [Stanaway *et al.*, 1980].

Dans un premier temps, [Singer *et al.*, 1969] donnent le graphe de la figure 9.6 pour montrer l'effet de l'oxygène sur la concentration du fer trouvée dans le sodium. Pour une activité de l'oxygène $a_O < 0{,}1$, la solubilité du fer est croissante avec la température et indépendante de la teneur en oxygène (effet déjà vu sur la figure 3.3). Pour $a_O > 0{,}1$, ils remarquent aussi qu'à chaque température, la teneur en fer à l'équilibre augmente avec l'activité de l'oxygène. Enfin, il est remarquable qu'à 550 °C, la solubilité du fer augmente plus lentement qu'à 486 °C quand l'activité en oxygène augmente.

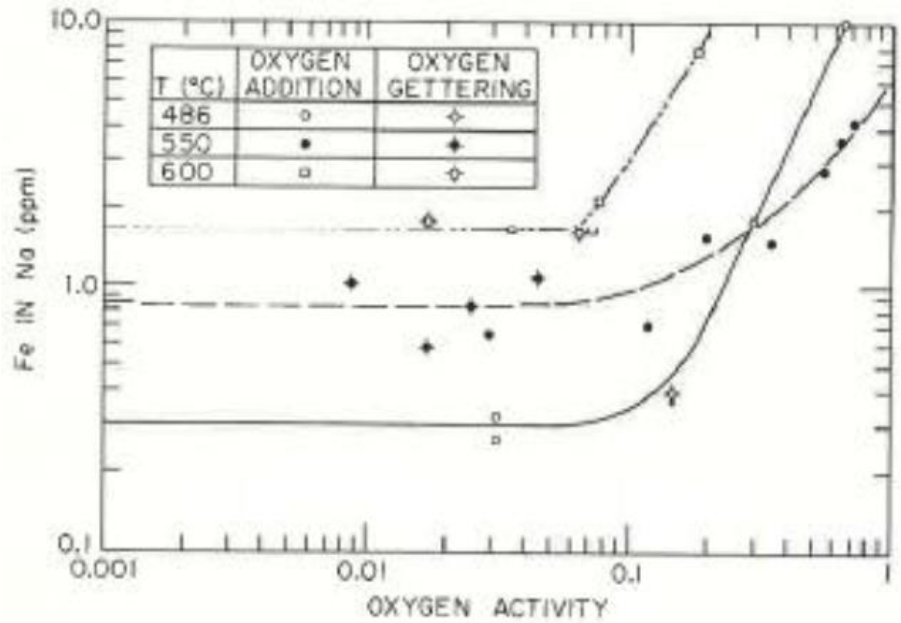

Figure 9.6 – Effet de l'activité de l'oxygène sur le fer dissous dans le sodium [Singer *et al.*, 1969].

9.2.3.2. Modèles analytiques de solubilité

Pour décrire cette solubilité accrue, plusieurs auteurs ont proposé des modèles analytiques de solubilité du fer ($w_{Fe}^{Na,sat}$, en µg de fer par g de sodium) en fonction de la concentration en oxygène.

Par exemple [Stanaway *et al.*, 1980] donne la loi suivante :

$$\log w_{Fe}^{Na_O,sat} = 8{,}43 - \frac{5483}{T} + 3 \cdot \log a_O \tag{9.5}$$

Ou encore d'après [Zhang *et al.* 2009] :

$$\log w_{Fe}^{Na_O,sat} = -0{,}89 - \frac{2347}{T} + 1{,}45 \cdot \log w_O^{Na} \tag{9.6}$$

$w_{Fe}^{Na_O,sat}$ désigne la solubilité massique du fer pur dans du sodium contenant de l'oxygène.

Le coefficient devant le logarithme de la concentration en oxygène n'est pas le même : 3 dans le premier cas et 1,45 dans le second, ce qui n'est pas cohérent.

Devant le manque de clarté de ces lois, nous proposons de réinterpréter les valeurs précises données par [Stanaway *et al.*, 1980]. Dans son article, Stanaway mesure la concentration de fer dans le sodium à différentes températures et différentes teneurs en oxygène. Il présente les résultats obtenus dans un tableau, reproduit dans le paragraphe 9.2.4. Nous supposerons que cette concentration en fer mesurée est la somme de deux contributions : le fer dissous dans le sodium liquide et le fer présent sous forme d'oxydes solubles. L'oxyde de fer le plus stable est Na_4FeO_3 (figure 3.5). Par conséquent,

$$w_{Fe}^{mesuré} = w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na} + w_{Fe}^{Na,sat} \tag{9.7}$$

où $w_{Fe}^{mesuré}$ est la fraction massique de fer mesuré dans l'article, $w_{Fe}^{Na,sat}$ est la solubilité massique du fer pur dans du sodium pur. Ce terme est indépendant de la concentration en oxygène. Enfin $w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na}$ est la concentration du fer dans le sodium sous forme de Na_4FeO_3 dissous.

Tout d'abord, il est possible de vérifier la loi de solubilité du fer dans le sodium. Pour cela, on extrait les points étudiés à faibles teneurs en oxygène (5) est bien :

$$\log w_{Fe}^{Na,sat} = 4{,}720 - \frac{4116}{T} \tag{9.8}$$

En supposant que l'activité de Na_4FeO_3 dans le sodium suit la loi de Henry :

$$a_{Na_4FeO_3} = \frac{x_{Na_4FeO_3}^{Na}}{s_{Na_4FeO_3}^{Na}} \tag{9.9}$$

avec $x_{Na_4FeO_3}$ et $s_{Na_4FeO_3}$ respectivement la fraction molaire et la solubilité de Na_4FeO_3 dans le sodium.

Si on considère que le sodium liquide est presque pur, c'est-à-dire si les concentrations en impuretés dans le sodium liquide sont très faibles, on peut écrire :

$$a_{Na_4FeO_3} = \frac{x_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na}}{s_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na}} = \frac{w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na}}{w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat}}$$

avec $w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na}$ et $w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat}$ la fraction massique et la solubilité massique du fer dans le sodium sous forme de Na_4FeO_3 dissous, exprimées en microgramme de fer par gramme de sodium.

De plus, il est possible de reprendre l'équation (3.35) pour déterminer l'activité de Na_4FeO_3.

$$a_{Na_2O} =\cdot \left(\frac{a_{Na_4FeO_3}}{a_{Fe}}\right)^{1/3} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0_{f,Na_4FeO_3} - 3 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O}}{3 \cdot RT}\right) \tag{9.10}$$

Les mesures proposées par [Stanaway *et al.*, 1980] sont réalisées avec du fer pur, c'est-à-dire $a_{Fe} = 1$. Finalement, l'activité de Na_4FeO_3 doit vérifier l'équation :

$$\begin{cases} a_{Na_4FeO_3} = \left(a_{Na_2O}\right)^3 \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} - \Delta G^0_{f,Na_4FeO_3}}{RT}\right) \\ a_{Na_4FeO_3} \leq 1 \\ \begin{cases} a_{Na_2O} = \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \\ a_{Na_2O} \leq 1 \end{cases} \end{cases} \tag{9.11}$$

L'équation alors obtenue est :

$$\begin{cases} w^{Na,sat}_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} \\ \quad = \left(w_{Fe}^{mesuré} - w_{Fe}^{Na,sat}\right) \cdot \frac{1}{\left(a_{Na_2O}\right)^3} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0_{f,Na_4FeO_3} - 3 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O}}{RT}\right) \\ \begin{cases} a_{Na_2O} = \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \\ a_{Na_2O} \leq 1 \end{cases} \end{cases} \tag{9.12}$$

Dans son article, [Stanaway *et al.*, 1980] ajoutent l'oxygène en dissolvant de l'oxyde de sodium solide dans le sodium liquide ou en ajoutant l'oxygène par voie gazeuse. Pour calculer l'activité de l'oxygène, ils ont besoin d'une loi de solubilité de l'oxygène. Nous utiliserons la loi de solubilité de [Noden, 1973], puisque c'est la loi la plus couramment utilisée maintenant, et que nous avons choisie dans notre travail ([Stanaway *et al.*, 1980] ont utilisé une autre loi de solubilité de l'oxygène).

La solubilité massique du fer dans le sodium sous forme de Na_4FeO_3 dissous peut maintenant être estimée à partir de l'équation (9.12), avec les données d'enthalpies libres de formation de Na_4FeO_3 et de Na_2O (tableau 3.3) et les données de fractions massiques de fer mesurées par [Stanaway *et al.*, 1980]. Les résultats pour chaque mesure sont reportés dans la figure 9.7.

Sur l'ensemble des résultats, l'interprétation proposée n'est pas satisfaisante : les résultats de solubilité calculés sont dispersés. Une seule loi de solubilité ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des conditions.

En revanche, une régression linéaire, réalisée sur les données expérimentales correspondant à des concentrations en oxygène inférieures ou égales à 385 $\mu g.g^{-1}$ (points noirs et rouges), permet d'obtenir la loi en pointillés (figure 9.7). En considérant que le point rouge est une mesure aberrante et en le supprimant de la corrélation, on obtient :

$$\begin{cases} \log w^{Na,sat}_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} = 6{,}8856 - \frac{3974{,}4}{T} \\ w_O^{Na} \in [125\ ;385]\ \mu g.g^{-1} \\ T \in [415\ ;775]\ °C \end{cases} \tag{9.13}$$

avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0{,}8368$. $w^{Na,sat}_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}$ est exprimée en µg(Fe).g(Na)$^{-1}$ et T en K. Dans ce domaine, la loi de solubilité obtenue est satisfaisante.

De plus, pour des valeurs de concentration en oxygène plus forte, la solubilité trouvée de Na_4FeO_3 est plus faible. Une séparation des deux domaines apparaît clairement. Elle peut avoir l'explication suivante : il est possible qu'il faille prendre en compte un équilibre supplémentaire, qui pourrait amener à la diminution de la solubilité calculée de Na_4FeO_3, alors que la concentration totale de fer dissous augmente avec la concentration en oxygène. Le domaine de température et de teneur en oxygène suffira à notre étude.

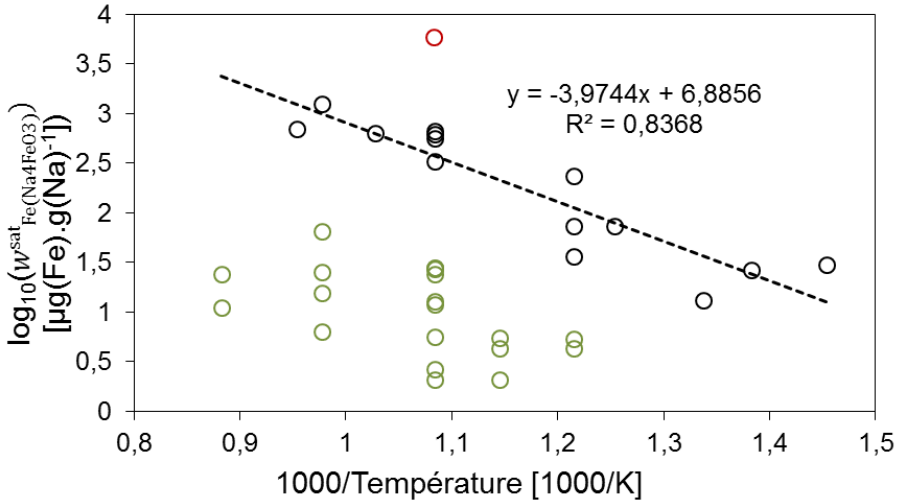

Figure 9.7 – Résultats sur la solubilité de Na_4FeO_3 de (9.12) pour les données expérimentales de [Stanaway *et al.*, 1980], en fonction de la température.
En vert, les points pour une concentration en oxygène supérieure à 861 µg.g^{-1}.
En noir et rouge, les points pour une concentration en oxygène inférieure à 385 µg.g^{-1}.
Le point rouge semble aberrant.

9.2.3.3. Calcul de la concentration de fer à l'équilibre en fonction de l'activité de l'oxygène pour du fer pur

À partir des lois de solubilités du fer et de Na_4FeO_3 obtenues précédemment, il est possible de calculer la concentration totale à l'équilibre de fer, à température constante, en fonction de l'activité en Na_2O. Ceci est réalisé dans le but de comparer la loi proposée précédemment par l'équation (9.13) avec les observations présentées sur la figure 9.6. Les deux jeux de données sont indépendants.

La concentration totale en fer dans le sodium est due à deux contributions, le fer dissous et Na_4FeO_3 dissous, ce qui s'écrit :

$$w^{Na,eq}_{Fe} = w^{Na,sat}_{Fe} + w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} \tag{9.14}$$

La contribution de l'oxyde, $w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}$, s'exprime :

$$w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} = a_{Na_4FeO_3} \cdot w^{Na,sat}_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} \tag{9.15}$$

avec l'activité de Na_4FeO_3 :

$$\begin{cases} a_{Na_4FeO_3} = \left(a_{Na_2O}\right)^3 \cdot \exp\left(\dfrac{3 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} - \Delta G^0_{f,Na_4FeO_3}}{RT}\right) \\ a_{Na_4FeO_3} \leq 1 \\ \begin{cases} a_{Na_2O} = \dfrac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \\ a_{Na_2O} \leq 1 \end{cases} \end{cases} \tag{9.16}$$

Ainsi, il vient :

$$w_{Fe}^{Na,eq} = w_{Fe}^{Na,sat} + w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat} \cdot \left(a_{Na_2O}\right)^3 \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} - \Delta G^0_{f,Na_4FeO_3}}{RT}\right) \tag{9.17}$$

La figure 9.8 montre le résultat obtenu à 486, 550 et 600 °C. La figure 9.9 donne une superposition de la figure 9.6 tirée de [Singer *et al.*, 1969] et de la figure 9.8. Ainsi, il est possible de constater que le modèle analytique proposé est en bon accord avec les mesures des différents auteurs et que l'ordre de grandeur des quantités de fer est prédit correctement par le modèle. Cependant, les résultats présentés par [Singer *et al.*, 1969] montraient, à 550 °C, que la concentration de fer à l'équilibre était moins sensible à l'oxygène, ce qui n'est pas reproduit par le modèle.

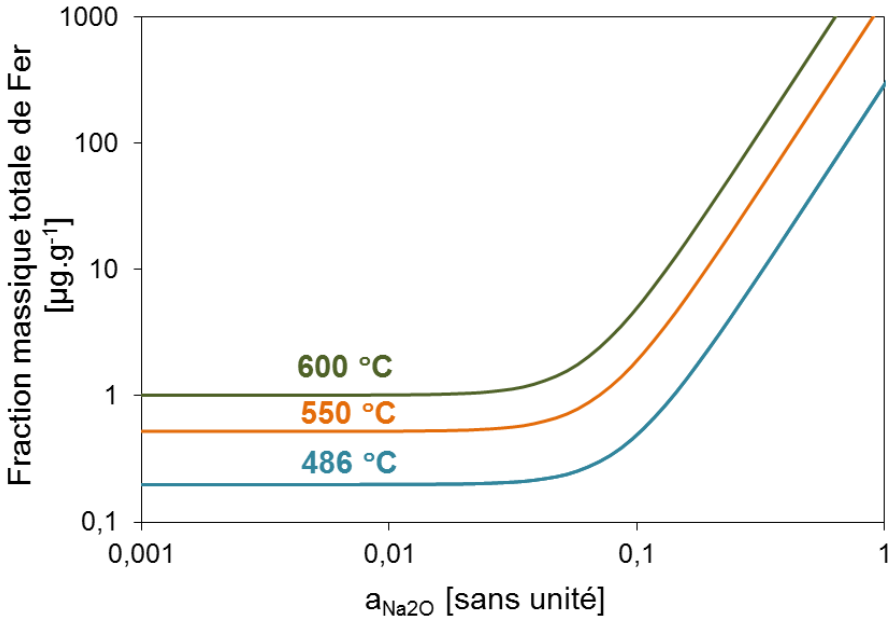

Figure 9.8 – Concentration à l'équilibre de fer dissous en fonction de l'activité de l'oxyde de sodium, à 486, 550 et 600 °C.

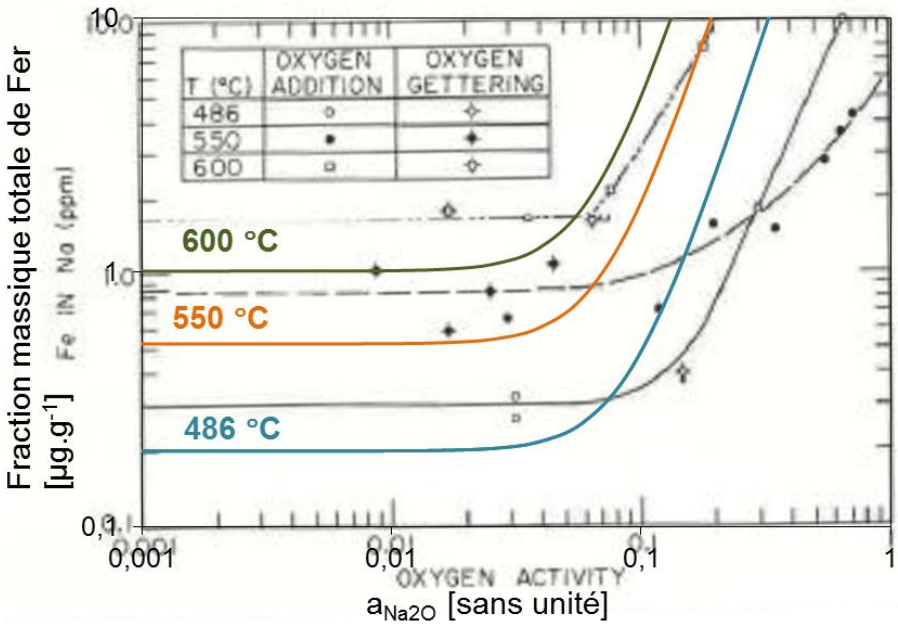

Figure 9.9 – Superposition de la figure 9.6 tirée de [Singer *et al.*, 1969] et de la figure 9.8.

9.2.3.4. Calculs de concentrations à l'équilibre de fer dissous pour du fer contenu dans l'alliage 316L(N)

Enfin, il est intéressant de calculer, en fonction de la température, les quantités de fer dissoutes dans le sodium à différentes concentrations d'oxygène pour un acier austénitique. L'activité du fer est celle du fer dans l'alliage 316L(N).

Ainsi, pour la contribution du fer dissous, l'expression suivante sera utilisée :

$$w_{Fe_d}^{Na} = a_{Fe} \cdot w_{Fe}^{Na,sat} \tag{9.18}$$

Pour faire intervenir l'effet de l'activité du fer sur la contribution de Na_4FeO_3, il faut utiliser l'expression (9.10) :

$$a_{Na_2O} = \left(\frac{a_{Na_4FeO_3}}{a_{Fe}}\right)^{1/3} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{f,Na_4FeO_3}^0 - 3 \cdot \Delta G_{f,Na_2O}^0}{3 \cdot RT}\right) \tag{9.10}$$

qui permet d'obtenir :

$$\begin{cases} w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}} \\ \quad = w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat} \cdot \left(a_{Na_2O}\right)^3 \cdot a_{Fe} \cdot \exp\left(\dfrac{3 \cdot \Delta G_{f,Na_2O}^0 - \Delta G_{f,Na_xMO_y}^0}{RT}\right) \\ \quad \begin{cases} a_{Na_2O} = \dfrac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \\ a_{Na_2O} \leq 1 \end{cases} \end{cases} \tag{9.19}$$

Ce qui permet finalement d'obtenir l'expression :

$$\begin{cases} w_{Fe}^{Na,eq} = a_{Fe} \cdot \left(w_{Fe}^{Na,sat} + w_{Fe(Na_4FeO_3)_{dissous}}^{Na,sat} \cdot a_{Na_4FeO_3} \right) \\ \begin{cases} a_{Na_4FeO_3} = \left(a_{Na_2O}\right)^3 \cdot \exp\left(\dfrac{3 \cdot \Delta G_{f,Na_2O}^0 - \Delta G_{f,Na_4FeO_3}^0}{RT} \right) \\ a_{Na_4FeO_3} \leq 1 \\ \begin{cases} a_{Na_2O} = \dfrac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \\ a_{Na_2O} \leq 1 \end{cases} \end{cases} \end{cases} \tag{9.20}$$

Le résultat de cette équation est présenté sur la figure 9.10, qui représente la fraction massique à l'équilibre de fer en fonction de la température à quatre concentrations d'oxygène dissous différentes (3, 10, 56, 200 µg.g^{-1}), en détaillant la contribution du fer dissous et de l'oxyde Na_4FeO_3 dissous.

La figure permet de montrer que la contribution de la solubilité de Na_4FeO_3 est importante à faible température, et qu'à plus forte température, l'effet du fer dissous devient plus important. L'épaulement sur la courbe de concentration d'équilibre totale de fer dissous est dû à la contribution de l'oxyde Na_4FeO_3. La température de cet épaulement correspond environ à la température telle que l'activité de Na_2O soit égale à l'unité, à la concentration considérée. En effet, à 3, 10, 56 et 200 µg.g^{-1} d'oxygène, la température de saturation du sodium est respectivement 150, 192, 269, 345 °C (423, 465, 542, 618 K). L'activité de Na_4FeO_3 est toujours inférieure à l'unité, sauf à 200 µg.g^{-1}, où elle atteint l'unité à des températures très proches de la température de saturation de l'oxygène, ainsi dans ce cas précis, l'épaulement est double (la saturation de Na_4FeO_3 et de Na_2O).

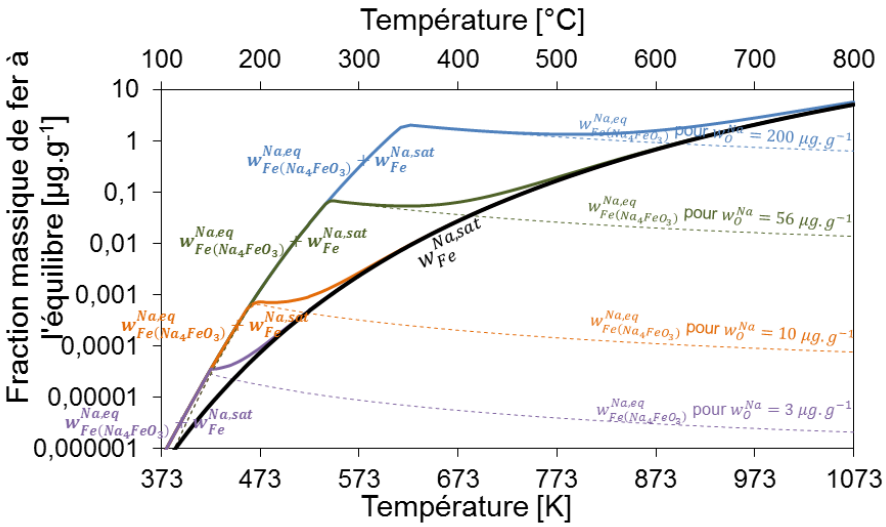

Figure 9.10 – Fraction massique à l'équilibre de fer dissous pour l'alliage 316L(N) dans du sodium contenant 3, 10, 56 ou 200 µg.g^{-1}, respectivement en mauve, orange, vert et bleu. Contribution de Na_4FeO_3 en pointillés de la couleur de la concentration, contribution du fer (sans effet de l'oxygène) en trait plein noir.

9.2.4. Reproduction du tableau des résultats de [Stanaway *et al.*, 1980]

Le tableau des valeurs mesurées par [Stanaway *et al.*, 1980] étant illisible sur la plupart des copies disponibles, des documents originaux et anciens ont été recherchés et trouvés. Le tableau des résultats est reproduit ci-dessous.

La loi de solubilité de l'oxygène utilisée par [Stanaway *et al.*, 1980] est celle donnée par [Eichelberger, 1968] :

$$\log w_O^{Na,sat} = 6{,}239 - \frac{2447}{T} \tag{9.21}$$

$w_O^{Na,sat}$ est exprimé en µg.g^{-1} et T en K. Dans nos calculs, nous avons utilisés la loi de Noden [Noden, 1973] :

$$\log w_O^{Na,sat} = 6{,}2571 - \frac{2444{,}5}{T} \tag{9.22}$$

Tableau 9.2 – Mesure de concentration de fer à différentes températures et différents taux d'oxygène [Stanaway *et al.*, 1980]

Iron results

Sample	Temp	Oxygen	Iron	Equils	Saturated	$\frac{C_O}{S_O}$	Remarks
No	C	Concn µg/g	Concn µg/g	Time Hours	Sol. Of oxygen at Temp S_O		
17	385	Low	0.028				Uranium gettered
65	415	125	1.35	24	481	0.26	
18	445	Low	0.061				Uranium gettered
105	450	361	13.0	45	715	0.50	
108	475	359	4.0	65	928	0.39	
102	525	358	9.0	66	1488	0.24	
110	550	184	3.0	41	1844	0.10	
103	550	353	6.0	66	1844	0.20	
111	550	385	4.0	40	1844	0.21	
112	550	894	7.0	41	1844	0.48	
68	550	1011	8.0	21	1844	0.59	
20	557	Low	0.643				Uranium gettered
22	596	Low	1.216				Uranium gettered
107	600	1230	9.0	43	2729	0.45	
69	600	1621	8.0	22	2729	0.57	
70	600	1775	20.0	22	2729	0.63	
92	650	187	17.0	45	3871	0.048	O2 added as gas
84	650	286	0.8	42	3871	0.069	
83	650	307	9.0	45	3871	0.08	
109	650	358	14.0	42	3871	0.092	
94	650	378	9.0	26	3871	0.098	O2 added as gas
93	650	378	14.0	46	3871	0.098	O2 added as gas
86	650	861	9.0	24	3871	0.22	
85	650	998	13.0	45	3871	0.26	
95	650	1140	18.0	40	3871	0.30	O2 added as gas
98	650	1140	16.0	65	3871	0.30	O2 added as gas
72	650	1892	37	21	3871	0.49	
97	650	2283	59	41	3871	0.60	O2 added as gas
71	650	2320	30	23	3871	0.60	
88	650	3058	32	42	3871	0.79	
87	650	3332	33	45	3871	0.86	
27	660	Low	2.1				Uranium gettered
106	700	348	9.0	40	5298	0.06	
23	724	Low	2.5				Uranium gettered
99	750	337	11.0	65	7031	0.053	O2 added as gas
100	750	1138	17.0	41	7031	0.16	O2 added as gas
101	750	2286	43	40	7031	0.32	O2 added as gas
74	750	3685	103	23	7031	0.72	
73	750	4450	76	23	7031	0.73	
104	775	343	9.0	41	8018	0.043	
75	860	5530	97.5	23	12000	0.46	
76	860	6046	250	23	12000	0.50	

9.3. Chapitre 4 « Matériau, méthodes, conditions et moyens de caractérisation »

Cette annexe donne le détail de tous les échantillons immergés dans le sodium par essai réalisé décrit dans le chapitre 4.

9.3.1. Détails des échantillons immergés pendant les essais de corrosion par le sodium liquide

9.3.1.1. Essai paramétrique

Dans le tableau 9.3, l'état de surface « 1200 » désigne les échantillons dont la dernière étape de polissage était le papier SiC 1200. L'état de surface « 4000 » signifie que la dernière étape de polissage a été réalisée au papier SiC 4000 et « 1µm » désigne les échantillons polis jusqu'à la solution diamantée de 1 µm.

On remarque que des échantillons sont immergés dès le début de l'essai et que d'autres sont immergés à des périodes plus tardives. Entre chaque période, une descente en température est réalisée jusqu'à 120 °C.

Enfin, cinq échantillons ont été immergés pour qu'ils subissent une pré-oxydation. Ces échantillons ont été testés ultérieurement lors d'une autre étude.

Tableau 9.3 – Échantillons immergés dans l'essai paramétrique

Échantillon	État de surface	Durée en heure, température en °C						Durée totale	Tempé-rature	Remarque
		250 h 650 °C	249 h 650 °C	1641 h 450 °C	250 h 450 °C	250 h 450 °C	122 h 650 °C			
Zr								72 h	650 °C	Purification initiale
Fe-20%Mn		X	X					500 h	650 °C	Mesure carbone
Ni pur		X	X					500 h	650 °C	Mesure carbone
MH751	1200	X						250 h	650 °C	
MH752	1200	X	X					499 h	650 °C	
MH753	4000	X						250 h	650 °C	
MH754	4000	X	X					499 h	650 °C	
MH755	1µm	X						250 h	650 °C	
MH756	1µm	X	X					499 h	650 °C	
MH757	1200	X	X					499 h	650 °C	Pré-oxydation
MH758	1200	X	X					499 h	650 °C	Pré-oxydation
MH759	1200	X	X					499 h	650 °C	Pré-oxydation
MH760	1200	X	X					499 h	650 °C	Pré-oxydation
MH761	1200	X	X					499 h	650 °C	Pré-oxydation
MH762	1200		X					249 h	650 °C	
MH763	4000		X					249 h	650 °C	
MH764	1µm		X					249 h	650 °C	
Fe-20%Mn				X	X	X		2171 h	450 °C	Mesure carbone
Ni pur				X	X	X		2171 h	450 °C	Mesure carbone
MH765	1200			X				1671 h	450 °C	
MH766	4000			X				1671 h	450 °C	
MH767	1µm			X				1671 h	450 °C	
MH769	1200				X			250 h	450 °C	
MH770	1200				X	X		500 h	450 °C	
MH771	6µm				X			250 h	450 °C	
MH772	6µm				X	X		500 h	450 °C	
MH773	1µm				X			250 h	450 °C	
MH774	1µm				X	X		500 h	450 °C	
MH775	1200					X		250 h	450 °C	
MH776	6µm					X		250 h	450 °C	
MH777	1µm					X		250 h	450 °C	
MH778	1200						X	122 h	650 °C	
MH779	4000						X	122 h	650 °C	
MH780	1µm						X	122 h	650 °C	

9.3.1.2. Essai avec traceur isotopique de l'oxygène

Le tableau 9.4 récapitule les différentes périodes de préparation du sodium et de corrosion. Les valeurs de concentrations en oxygène marquée d'un astérisque (*) sont données en équivalent oxygène naturel, c'est-à-dire en µg(^{16}O).g(Na)$^{-1}$, bien que l'oxygène est très majoritairement de l'oxygène 18.

Deux échantillons (E et F) ne voient que la seconde séquence, avec oxygène 18. Le premier est immergé à la première période de la séquence et le second est immergé durant la dernière période. Ces échantillons permettent de mesurer le rapport isotopique de l'oxygène 18 présent dans le sodium liquide à la première et dernière période de la séquence en oxygène 18 et de voir une éventuelle évolution du rapport isotopique.

Tableau 9.4 – Essai avec traceur isotopique de l'oxygène à 550 °C, par période

Période		Tempé-rature	Durée	Échantillons immergés	Teneur en oxygène (*supposée*, *ajoutée* ou mesurée) à la fin de la période
Purification initiale		650 °C	90 h	Feuille 1 Zr	*≤1 µg.g^{-1}*
Ajout d'oxygène naturel		400 °C	2~3 h	A, B, C et D	*202 µg.g^{-1}*
Séquence ^{16}O : 1ère période		550 °C	500 h	A, B, C et D	130 µg.g^{-1}
Purification intermédiaire et mesure de w_O^{Na}		650 °C	58 h	Feuille 2 Zr	*≤1 µg.g^{-1}*
Ajout d'oxygène 18		400 °C	2~3 h	E	*280 *µg.g^{-1}*
Séquence ^{18}O	2ème période	550 °C	354 h	E	
	3ème période	550 °C	960 h	D	
	4ème période	550 °C	500 h	C	
	5ème période	550 °C	100 h	B	
	6ème période	550 °C	500 h	F	194 *µg.g^{-1}
Mesure finale de w_O^{Na}		650 °C	90 h	Feuille 3 Zr	*≤1 µg.g^{-1}*

Le tableau 9.5 récapitule les durées d'immersion de chacun des échantillons pour les deux séquences oxygène naturel (^{16}O) ou oxygène marqué (^{18}O). Dans ce tableau, les échantillons n'apparaissent pas dans l'ordre chronologique d'immersion.

Tableau 9.5 – Essai avec traceur isotopique de l'oxygène à 550 °C, par échantillon d'alliage 316L(N)

Échantillon	Durée séquence oxygène naturel	Durée séquence oxygène marqué	Durée totale d'immersion
A	500 h		500 h
B	500 h	100 h	600 h
C	500 h	500 h	1000 h
D	500 h	960 h	1460 h
E		354 h	354 h
F		500 h	500 h

9.3.1.3. Essai cinétique de longue durée à 450 °C avec 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène

Le tableau 9.6 récapitule les durées des périodes d'immersion et la durée totale d'immersion de chaque échantillon.

Tableau 9.6 – Essai cinétique à 450 °C

Échantillon	Durée des périodes							Durée totale
	239 h	361 h	433 h	352 h	792 h	627 h	682 h	
K01	X							239 h
K02	X	X						600 h
K03	X	X	X	X	X	X	X	3486 h
K04			X					433 h
K05			X	X				785 h
K06			X	X	X			1577 h
K07			X	X	X	X		2204 h
K08			X	X	X	X	X	2886 h

9.3.1.4. Essai sur l'effet de la microstructure à 550 °C

Préparation des échantillons

Des échantillons d'alliage 316L(N) ont été laminés avec un taux de réduction de 50%. Parmi ces échantillons laminés, trois ont été immergés dans le sodium liquide (échantillons L0x) et les douze autres ont été recuits à haute température avant leur immersion, trois à 1173 °C (échantillons T1x), trois à 1123 °C (échantillons T2x), trois à 1073 °C (échantillons T3x) et les trois derniers à 1023 °C (échantillons T4x). Des échantillons non laminés ont aussi été recuits à 1173 °C (trois échantillons K1x) et 1123 °C (trois échantillons K2x). Tous les recuits ont duré sept minutes et ont été suivis d'une trempe.

De plus, trois échantillons « ordinaires » ont été immergés en même temps (échantillons A0x) et trois échantillons « ordinaires » ont été accrochés à une barre amovible pour pouvoir les immerger après les phases de montée en température et les retirer avant les phases de descente en température du sodium liquide (échantillons R0x).

Afin de mesurer la taille de grains des échantillons par la méthode des interceptes, la microstructure a été révélée par une attaque électrolytique à l'acide oxalique (10 vol.%, 0,5 $A.cm^{-2}$, une à trois minutes). Cette méthode a échoué pour les échantillons T3x et T4x.

Périodes de corrosion

Les 27 échantillons ont été initialement installés dans le dispositif. À la fin de la 1ère période (242 h), un échantillon de chaque type a été retiré (les neuf échantillons XX1). À la fin de la 2e période (342 h), les neuf échantillons différents XX2 ont été extraits du sodium. Enfin, après la 3e période (692 h), les neuf échantillons restant (XX3) ont été sortis du dispositif de corrosion. Les détails des échantillons sont rassemblés dans le tableau 9.7 qui contient le taux de réduction, la température de recuit, la taille de grains des échantillons, les durées des périodes durant lesquelles ils ont été immergés dans le sodium liquide et la durée totale d'immersion.

Malheureusement l'échantillon R03 (surligné en gris dans le tableau 9.7) s'est décroché de la barre sur laquelle il était accroché afin de l'immerger dans le sodium à 550 °C. Il est tombé sur le porte-échantillons durant les opérations de la 3e période de corrosion. On ne peut pas dire si l'échantillon était immergé durant cette période : il a pu se décrocher durant les opérations de lancement de la 3e période ou durant les opérations à la fin de cette période.

Finalement, après l'essai, une feuille de zirconium a été immergée et maintenue à 650 °C pendant trois jours. La différence de masses avant et après immersion indique une concentration en oxygène de 185,7 $\mu g.g^{-1}$ après la 3e période de corrosion.

Tableau 9.7 – Essai sur l'effet de la microstructure à 550 °C

Échan-tillon	% de réduction (laminage)	Température de recuit	Taille de grains	périodes			Durée totale
				242 h	342 h	692 h	
A01			41,2 µm	X			242 h
A02			41,2 µm	X	X		584 h
A03			41,2 µm	X	X	X	1276 h
R01			41,2 µm	239 h			239 h
R02			41,2 µm	239 h	339 h		578 h
R03			41,2 µm	239 h	339 h	688 h	1266 h
L01	50 %			X			242 h
L02	50 %			X	X		584 h
L03	50 %			X	X	X	1276 h
K11		1173 °C	57,2 µm	X			242 h
K12		1173 °C	57,2 µm	X	X		584 h
K13		1173 °C	57,2 µm	X	X	X	1276 h
K21		1123 °C	47,3 µm	X			242 h
K22		1123 °C	47,3 µm	X	X		584 h
K23		1123 °C	47,3 µm	X	X	X	1276 h
T11	50 %	1173 °C	42,9 µm	X			242 h
T12	50 %	1173 °C	42,9 µm	X	X		584 h
T13	50 %	1173 °C	42,9 µm	X	X	X	1276 h
T21	50 %	1123 °C	35,4 µm	X			242 h
T22	50 %	1123 °C	35,4 µm	X	X		584 h
T23	50 %	1123 °C	35,4 µm	X	X	X	1276 h
T31	50 %	1073 °C		X			242 h
T32	50 %	1073 °C		X	X		584 h
T33	50 %	1073 °C		X	X	X	1276 h
T41	50 %	1023 °C		X			242 h
T42	50 %	1023 °C		X	X		584 h
T43	50 %	1023 °C		X	X	X	1276 h

9.3.1.5. Essai cinétique de longue durée à 550 °C

Les échantillons, les périodes et leur durée, et la durée totale d'immersion de chaque échantillon sont récapitulés dans le tableau 9.8.

Tableau 9.8 – Essai cinétique à 550 °C

Échan-tillon	Périodes									Durée totale
	242 h	342 h	692 h	648 h	471 h	435 h	1012 h	1462 h	2400 h	
B08	X									242 h
B09	X	X								584 h
B07	X	X	X							1276 h
B06	X	X	X	X						1924 h
B05	X	X	X	X	X					2395 h
B04	X	X	X	X	X	X				2830 h
B03	X	X	X	X	X	X	X			3842 h
B02	X	X	X	X	X	X	X	X		5304 h
B01	X	X	X	X	X	X	X	X	X	7704 h

9.3.2. Longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse par SDL

La longueur d'onde analysée est donnée pour chaque élément dans le tableau 9.9.

Tableau 9.9 – Longueur d'onde utilisée pour l'analyse SDL pour chaque élément.

Élément	Longueur d'onde analysée (nm)
Fe	372
Cr	425
Ni	341
O	130
C	156
Na	589
Si	288
Mn	258
Mo	317

9.4. Chapitre 5 « Résultats expérimentaux de corrosion dans le sodium liquide contenant de l'oxygène »

9.4.1. Observation MEB d'un échantillon plongé et retiré à 550 °C du sodium liquide

Les figures ci-dessous montrent les micrographies obtenues sur un échantillon immergé dans le sodium et retiré du sodium à la température de l'essai. Il a ainsi été immergé dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C pendant 239 h.

La micrographie montre des zones de différentes densités de population de cristaux de chromite de sodium. Le grandissement de la chromite de sodium montre que les cristaux sont du même type que les échantillons qui subissent les montées et descentes en température.

La présence de cristaux n'est donc pas due à la précipitation de le la chromite de sodium lors du refroidissement du sodium.

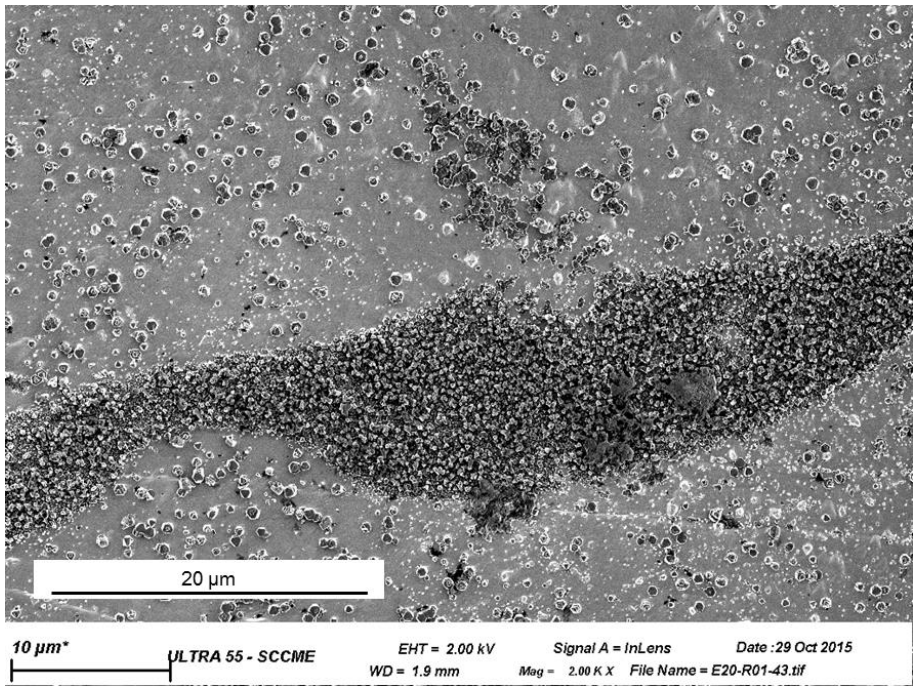

Figure 9.11 – Observation MEB (électrons secondaires dans la colonne, tension d'accélération : 2 kV) d'un échantillon plongé dans le sodium (contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène) à 550 °C et extrait du sodium à 550 °C après 239 h.

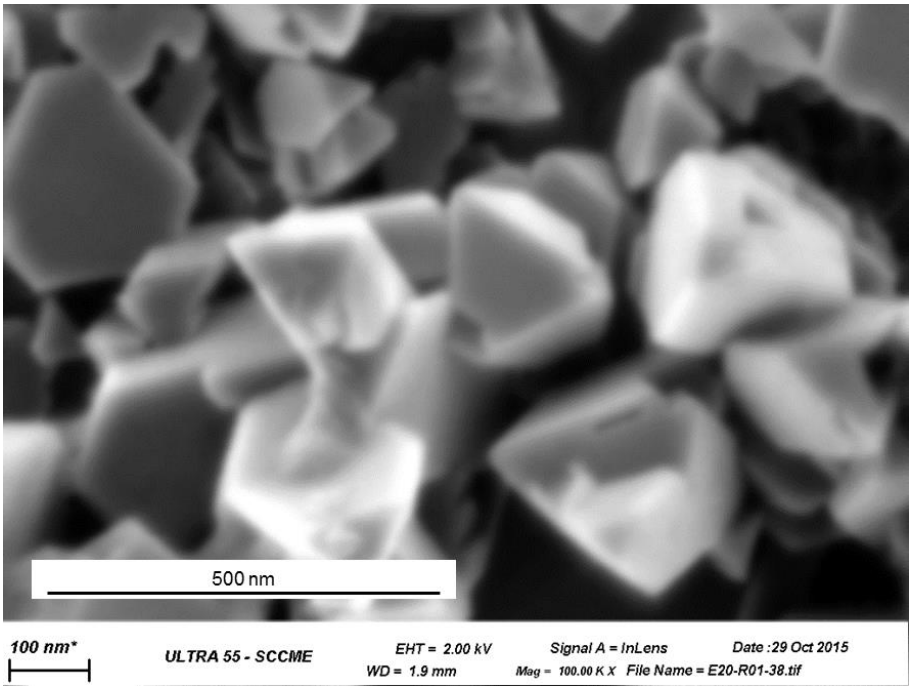

Figure 9.12 – Observation MEB à fort grandissement (électrons secondaires dans la colonne, tension d'accélération : 2 kV) d'un échantillon plongé dans le sodium (contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène) à 550 °C et extrait du sodium à 550 °C après 239 h.

9.4.2. Caractérisations complémentaires des échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C

9.4.2.1. Profils élémentaires obtenus par SDL

Les profils élémentaires obtenus par SDL depuis la surface vers l'intérieur du matériau d'un échantillon, poli avec un papier SiC 4000, immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} à 650 °C, sont présentés sur la figure 9.13. Cette figure représente la composition élémentaire du solide en fonction de la profondeur d'analyse. Les éléments analysés, jusqu'à 10 µm sous la surface, sont le carbone, l'oxygène, le sodium, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel et le molybdène. L'ordonnée, en at.%, est en échelle logarithmique.

De la surface à 1 µm de profondeur, les compositions en oxygène, sodium et chrome sont élevées. La composition en chrome atteint un maximum local de 17 at.% à 0,55 µm sous la surface. La composition en sodium atteint un maximum à 0,76 µm, tandis que l'oxygène décroît continuellement depuis la surface. La composition en molybdène est maximale et égale à 2,2 at .% à 1,05 µm sous la surface de l'échantillons. Cette zone riche en molybdène correspond à une zone appauvrie en chrome. De la surface à 1,7 µm de profondeur (ligne en pointillés sur la figure 9.13), la composition en carbone est élevée. À 1,25 µm de profondeur, la composition en chrome atteint un minimum, puis augmente progressivement jusqu'à atteindre la composition initiale de l'alliage à 5 µm de profondeur. De même, la composition de fer augmente progressivement. Le nickel montre un léger enrichissement entre 1,25 et 1,7 µm de

profondeur. À 1,7 µm de profondeur, le nickel atteint un minium local et augmente progressivement jusqu'à sa composition initiale à 5 µm de profondeur.

En même temps, la composition en sodium décroît fortement et devient inférieure à 1 at.% à 5,8 µm sous la surface, profondeur où la composition du fer s'approche de la composition initiale de l'acier.

Enfin, l'échantillon s'enrichit en manganèse depuis la surface, ce qui peut être attribué au transfert de masse depuis le manganèse dissous dans le sodium, qui serait dû à la présence d'alliages fer – manganèse immergés dans le sodium et serait un *artefact* expérimental.

La zone riche en oxygène, sodium et chrome correspondrait à la chromite de sodium, et la zone riche en molybdène et carbone correspondrait à des carbures de type M_6C riches en molybdène.

Par rapport aux échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C, le seul élément se comportant différemment est le manganèse. En effet, il est enrichi à la surface et l'alliage n'est pas appauvri en cet élément. Le comportement du manganèse est considéré comme un *artefact* chimique puisqu'il provient du sodium, où du manganèse était présent en excès en raison des méthodes utilisées dans cet essai.

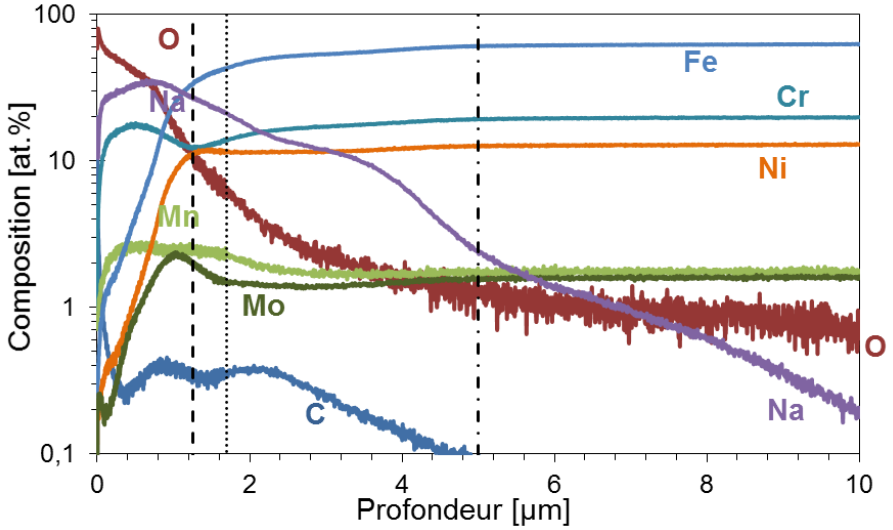

Figure 9.13 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) poli (papier SiC 4000) immergé pendant 250 h dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène

9.4.2.2. Observations en profondeur

Les variations des morphologies des produits de corrosion plus en profondeur sont observées en utilisant une tension d'accélération des électrons de 30 kV dans le MEB (figure 9.14 et figure 9.15 qui présente la même zone que la figure 5.21).

La figure 9.14 fait apparaître des points et des lignes sombres. Les points noirs peuvent être associés aux précipités riches en manganèse observés précédemment et considérés comme des *artefacts*. Les lignes sombres correspondent aux joints de grains de l'alliage d'après leur taille et leur géométrie. De plus, des

disques clairs apparaissent ponctuellement sur l'image, particulièrement à droite de l'image, il s'agit des zones recouvertes de carbures de molybdène M_6C décrit précédemment.

À plus fort grandissement, la figure 9.15 montre des différences sur la couche d'oxyde, alors qu'elle paraissait homogène avec une profondeur d'analyse plus faible (tension d'accélération plus faible, figure 5.21). L'observation fait apparaître des tâches noires régulièrement dispersées sur la surface. Ces tâches mesurent environ 2 µm. Aussi, des traits noirs sont visibles en haut à gauche de l'image, ces traits correspondent aux joints de grains et un joint triple décrit ci-dessus à propos de la figure 9.14. De plus, des tâches noires plus grosses (environ 10 µm) apparaissent, il s'agit des *artefacts* riches en manganèse. Enfin, un disque très clair est présent, il s'agit de carbures de molybdène M_6C.

Pour les deux figures, ces zones noires signifient que les phases présentes ont un numéro atomique plus faible par rapport aux phases présentes sur les zones claires. En considérant que les zones claires correspondent à une analyse moyenne de l'oxyde et de l'alliage sous-jacent, les zones sombres ont alors un numéro atomique moyen plus faible que le numéro atomique moyen de l'oxyde et de l'alliage sous-jacent. Ces zones sombres peuvent donc être soit un oxyde plus profond, soit une phase de numéro atomique moyen plus faible que le numéro atomique moyen de l'oxyde et de l'alliage sous-jacent.

Ces observations sont compatibles avec les observations des sections transverses (figure 5.24). En effet, l'oxyde plus épais aux joints de grains explique pourquoi les joints de grains apparaissent sombres sur les observations de surface. Les tâches sombres d'environ 2 µm de largeur, sur les observations de surfaces, correspondent aux cavités observées sur les sections transverses.

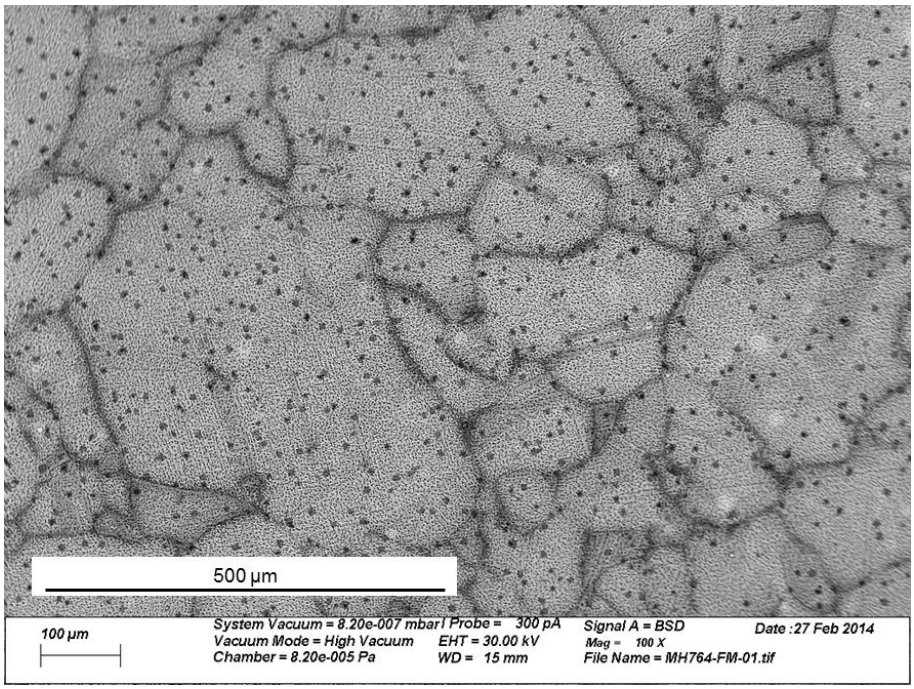

Figure 9.14 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli avec la solution diamantée 1 µm, immergé 250 h dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (tension d'accélération : 30 kV).

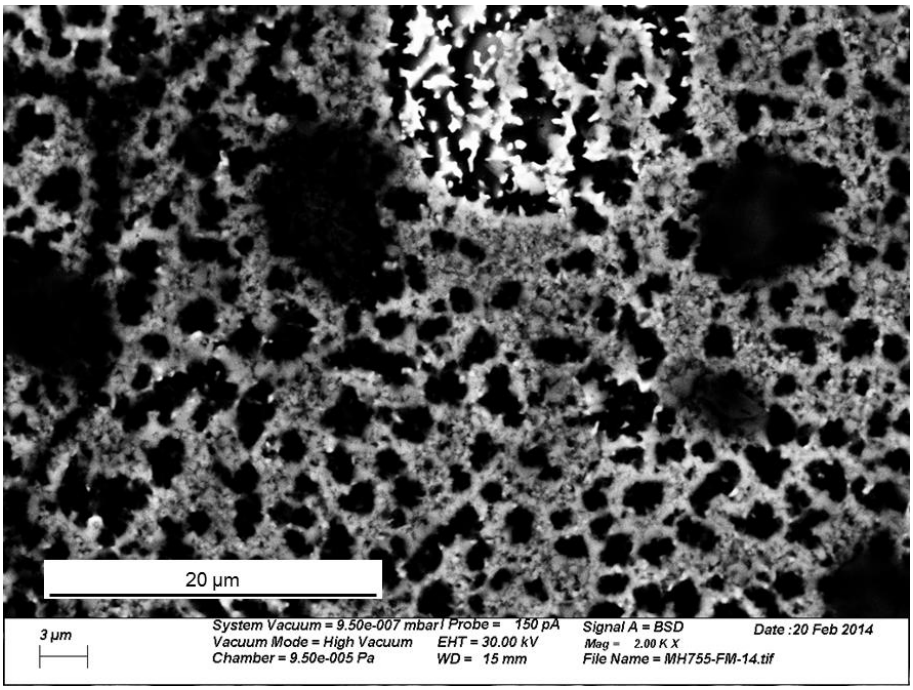

Figure 9.15 – Observation de surface par MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon poli avec la solution diamantée 1 µm, immergé 250 h dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Zone identique à la figure 5.21 (tension d'accélération : 30 kV).

9.4.2.3. Observation STEM

La figure 9.16, obtenue par STEM HAADF, présente une coupe transversale d'un échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. La surface exposée au sodium est située en haut de l'image. La figure 9.17 présente un grandissement, tourné de 90° dans le sens trigonométrique, de la figure 9.16 sur laquelle ont été réalisés des profils élémentaires de l'oxygène, du sodium, du chrome, du manganèse, du fer et du nickel. Les profils élémentaires sont donnés sur le graphe correspondant.

La première épaisseur très claire correspond au dépôt de tungstène nécessaire à la protection de la surface pour la préparation de l'échantillon par FIB. Sous ce dépôt, se trouve un précipité sombre, riche en oxygène, qui contient du manganèse et probablement du sodium. Sa présence est considérée comme un *artefact* dû au manganèse dissous dans le sodium.

Sous ce précipité, une phase continue est présente. Cette phase présente le même contraste que le précipité précédemment décrit. Elle est riche en oxygène et contient du chrome et du sodium, d'après l'analyse EDS. De plus, cette phase semble cristalline. Nous considérerons par la suite qu'il s'agit de la chromite de sodium.

Sous la chromite de sodium, on peut observer l'alliage. Parfois, entre l'alliage et la chromite de sodium, il est possible de trouver des précipités d'une centaine de nanomètres. D'après l'analyse EDS, ils contiennent du fer et du molybdène. Il s'agit vraisemblablement des carbures de molybdène de type M_6C. D'après cette analyse, M serait du molybdène et du fer.

Dans l'alliage, immédiatement sous la chromite de sodium, l'alliage est enrichi en nickel et appauvri en chrome. La composition en fer semble constante dans la zone analysée.

Dans l'alliage, on peut observer un joint de grains émergeant à la surface. On remarque que la chromite de sodium s'est formée préférentiellement le long du joint de grains à proximité de la surface. À la jonction du joint de grains et de la chromite de sodium, un autre précipité riche en molybdène et en fer est présent. Le long du joint de grains, on observe d'autres précipités. La composition de ces précipités est difficile à déterminer. Des analyses par EELS ont montré qu'ils pouvaient contenir du fer et / ou de l'oxygène et / ou du carbone, mais leurs compositions ne semblent pas homogènes.

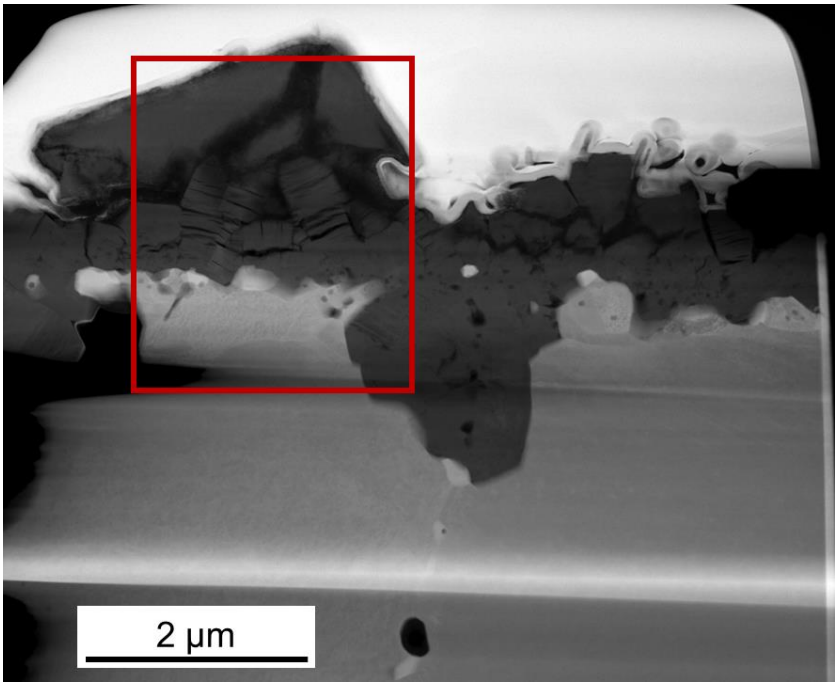

Figure 9.16 – Observation MET de la surface d'un échantillon d'acier 316L(N) (poli avec du papier SiC 1200) immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Cadre rouge : grandissement sur la figure 9.17.

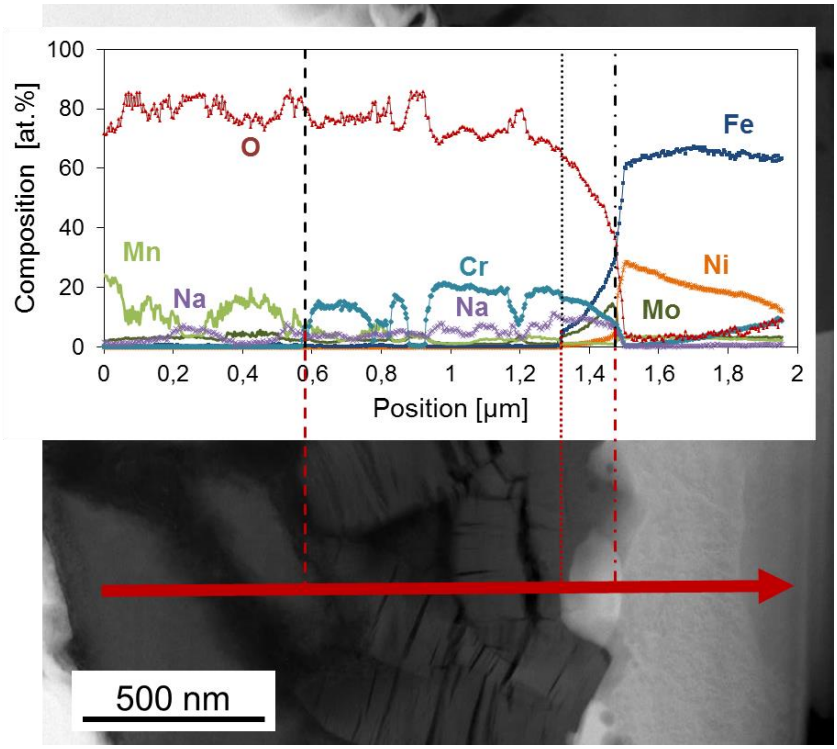

Figure 9.17 – Observation MET et profils élémentaires par EDS de la surface d'un échantillon d'acier 316L(N) (poli papier SiC 1200) immergé pendant 250 h dans le sodium liquide à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, grandissement de la figure 9.16.

9.4.3. Caractérisations complémentaires des échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C

9.4.3.1. Observations MEB des surfaces

Durées d'immersion inférieures ou égales à 1577 h

La figure 9.18 montre l'observation par MEB en électrons secondaires d'une surface exposée pendant 433 h au sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. Il s'agit d'une morphologie caractéristique des durées d'immersion inférieures ou égales à 1577 h. On observe des cristaux de deux tailles, d'environ 100 nm ou 250 nm. La figure 9.19 montre une observation en électrons secondaires de la surface sur l'image principale, une image en électrons rétrodiffusés en bas à droite, puis de haut en bas et de gauche à droite, les cartographies du nickel, du fer, du molybdène, de l'oxygène, du sodium et du chrome.

Sur l'image principale, on retrouve les petits cristaux mesurant une centaine de nanomètres ainsi que ceux mesurant environ 250 nm. Ces derniers cristaux se retrouvent le long de joints de grains sous forme de colonies. Ils sont aussi répartis sur la surface des échantillons. D'après les analyses par EDS, ces cristaux sont riches en fer et ne contiennent pas d'autres éléments. L'espace entre les deux colonies est riche en molybdène et chrome, très appauvrie en nickel et semble appauvrie en fer par rapport au reste de la surface.

Les cristaux d'une centaine de nanomètres sont présents avec des densités de population différentes d'une zone à l'autre. Les zones où la densité de population est plus faible (grain de droite, figure 9.19) contiennent moins d'oxygène et de sodium que les zones où la densité de population des cristaux est plus forte (grain de gauche, figure 9.19). Il semblerait donc que ces cristaux soient riches en oxygène et sodium.

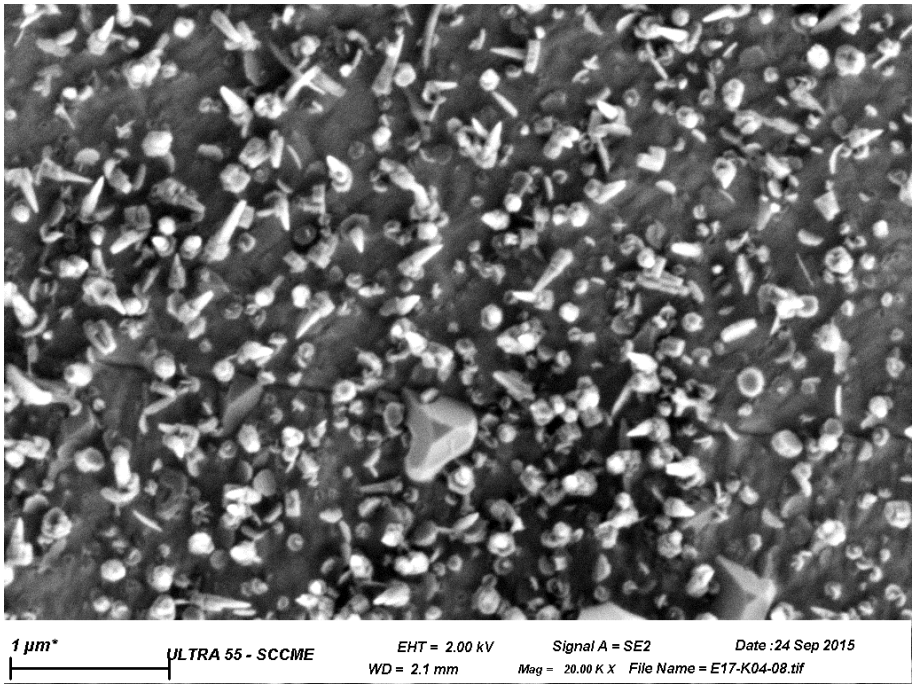

Figure 9.18 – Observation par MEB (des électrons secondaires) de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 433 h.

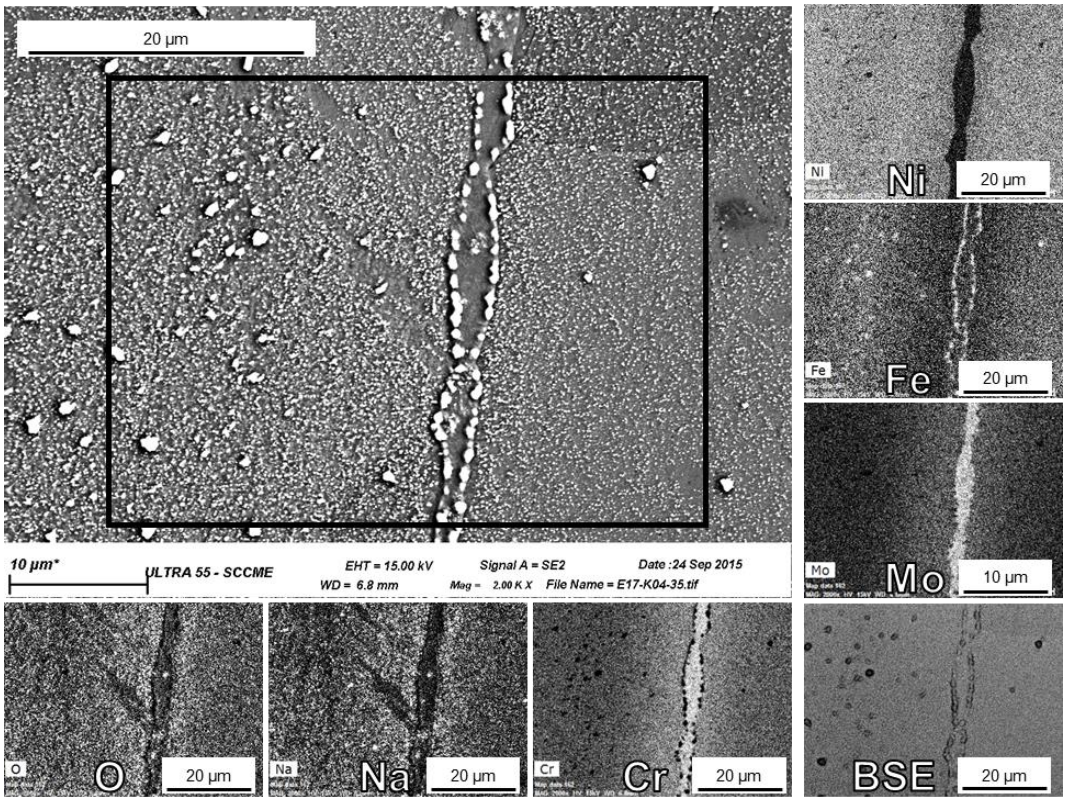

Figure 9.19 – Cartographie élémentaire par EDS de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène pendant 433 h.

Durées d'immersion supérieures ou égales à 2204 h

La surface d'un échantillon immergé pendant 2886 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène est présentée sur la figure 9.20. Elle met en évidence la présence de zones sombres, mesurant environ 10 µm de long et 3~4 µm de large. Les zones sombres semblent au-dessus d'une surface plus claire. Enfin, des particules très claires sont dispersées sur la surface.

Ces particules claires sont présentes à toutes les durées d'immersion de cet essai. La figure 9.21 présente les résultats des analyses EDS pour un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène, à 450 °C. On trouve une observation MEB en électrons secondaires sur l'image principale, en bas à droite une image en électrons rétrodiffusés à la même échelle que les cartographies, puis de haut en bas et de gauche à droite, les cartographies élémentaires du nickel, du fer, du molybdène, de l'oxygène, du sodium et du chrome. Sur l'image principale (électrons secondaires), les particules blanches, similaires à celles présentes sur la figure 9.20, sont facettées, indiquant une nature cristalline. D'après les cartographies, ces particules sont principalement composées de fer, sans les autres éléments (O, Na, Cr, Ni et Mo), ce qui suggère une précipitation de fer sous forme de ferrite à la surface des échantillons. Ces précipités sont certainement ceux détectés par DRX (figure 5.17).

Les plaques de la figure 9.20 sont aussi visibles sur la figure 9.21 mais paraissent translucides. Cela peut s'expliquer par l'utilisation d'une tension d'accélération plus élevée et donc d'une interaction

électronique sur une plus grande épaisseur. Ainsi l'observation de la figure 9.21 est issue d'informations venant des plaques et de ce qui est situé en-dessous, ce qui donne un aspect translucide aux plaques. Ces plaques sont riches en oxygène et en sodium, pauvres en nickel, fer, et chrome. Il est donc difficile d'en préciser la nature, mais il s'agit probablement d'oxydes de sodium qui seraient restés malgré les procédures de lavages.

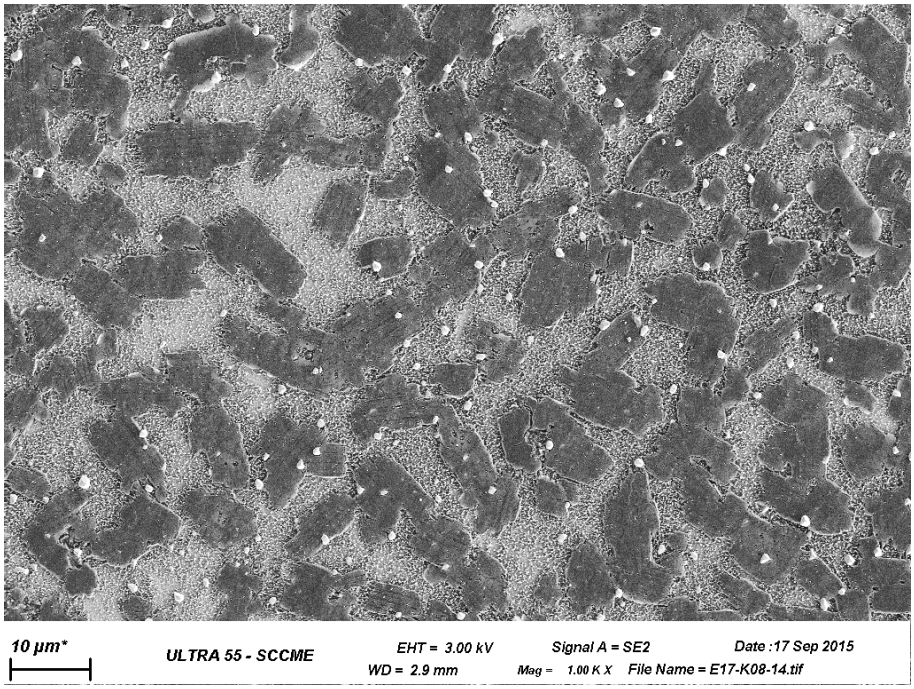

Figure 9.20 – Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 2886 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

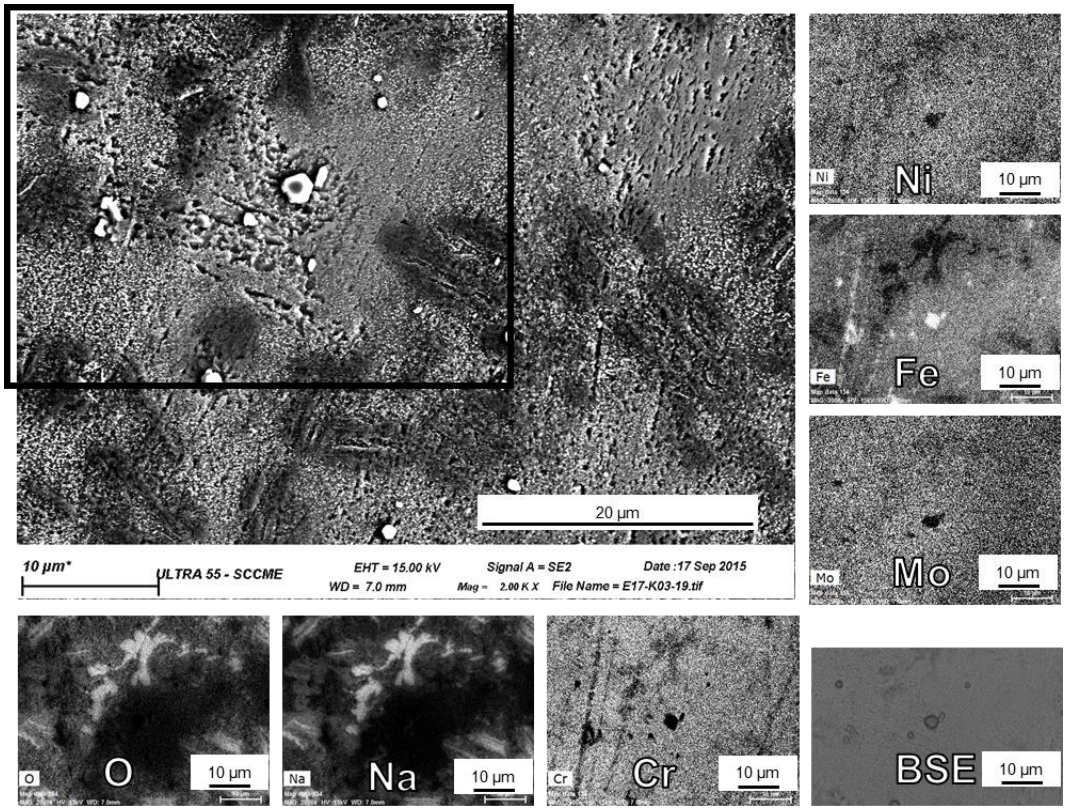

Figure 9.21 – Observations MEB et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

9.4.3.2. Observation STEM

La figure 9.22 présente une coupe transverse réalisée par MET d'un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide et les cartographies élémentaires EDS associées. L'image principale est une observation en transmission. En bas à droite, on trouve une image STEM HAADF de la zone encadrée en rouge sur l'image principale et de haut en bas et de gauche à droite, les cartographies élémentaires du nickel, du fer, du molybdène, de l'oxygène, du sodium et du chrome. La surface exposée au sodium est située sur le haut des images.

La figure montre que des cristaux sont présents au-dessus de la surface de l'échantillon. Ces cristaux sont riches en chrome et en oxygène. Il pourrait s'agir d'oxyde.

La cartographie du fer permet de mettre en évidence une zone plus riche en fer, juste sous la surface, sur la gauche. Cette zone, pauvre en oxygène, appauvrie en chrome et en nickel, contient une particule riche en molybdène. Enfin, une dernière zone, sur la droite des cartographies, est pauvre en chrome et très riche en nickel. Cette zone s'étend de la surface vers l'intérieur du matériau. Les images MET et STEM-HAADF de ces deux dernières zones montrent que leur structure est différente de celle du reste du métal.

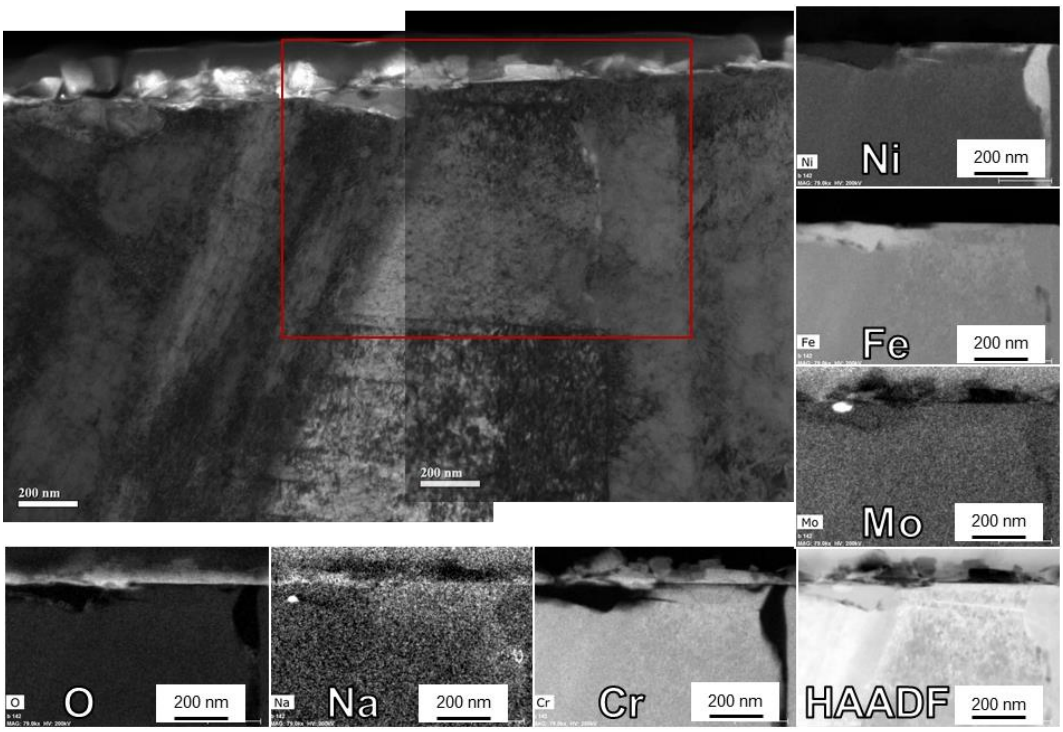

Figure 9.22 - Observations MET et cartographies élémentaires (EDS) de la surface d'un échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

9.4.3.3. Évolution de la quantité de ferrite en fonction de la durée d'immersion

En supposant que la quantité de ferrite est proportionnelle à l'intensité du pic en DRX, son évolution peut être donnée en fonction de la durée d'immersion. De cette manière, l'intensité du pic de ferrite à 44,63° en incidence rasante de 2° est donnée en fonction de la durée d'immersion sur la figure 9.23 pour les échantillons caractérisés. Les résultats dispersés ne permettent pas de mettre en évidence une évolution particulière de la teneur de ferrite en fonction du temps d'immersion.

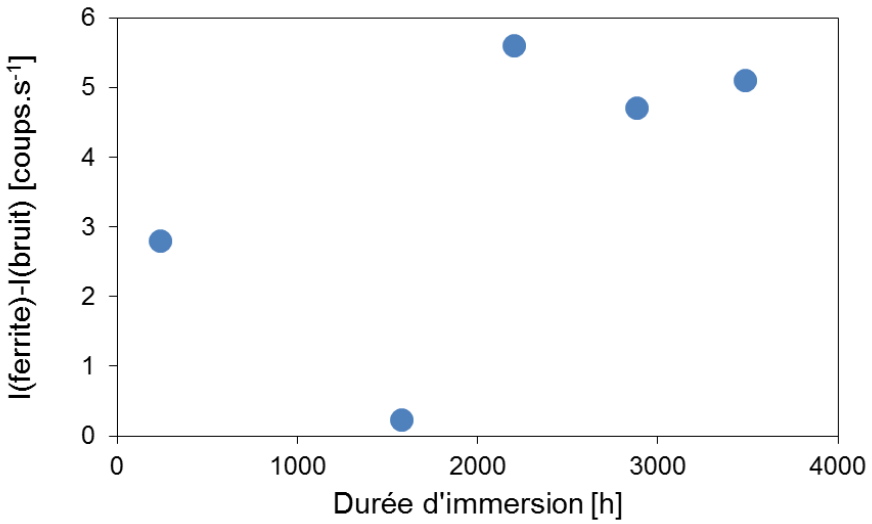

Figure 9.23 – Intensité du pic de DRX de la ferrite (pic à 44,63°) en fonction de la durée d'immersion pour les échantillons immergés dans le sodiumliquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

9.4.3.4. Synthèse et discussion des observations de la corrosion de l'acier 316L(N) dans le sodium liquide à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène

La présence des cristaux riches en fer à la surface des échantillons explique la détection de ferrite par DRX (figure 5.16) et l'enrichissement en fer observé en SDL sur les 20 premiers nanomètres de profondeur (figure 5.18). Cet enrichissement en fer n'est pas lié à l'enrichissement en chrome d'après les cartographies élémentaires de surface qui ne montrent pas que le chrome est présent dans les cristaux riches en fer (figure 9.19, figure 9.21).

La présence de cristaux riches en fer provient d'un transfert de masse depuis le sodium. La présence de fer dans le sodium peut avoir plusieurs origines : 1) le fer peut être présent initialement en impureté dans le sodium, 2) il peut venir de la dissolution des échantillons ou 3) être présent dans les structures contenant le sodium.

La première hypothèse 1) pourrait expliquer pourquoi la croissance de la ferrite n'est pas observée lorsque la durée d'immersion augmente. La deuxième hypothèse 2), où la dissolution des échantillons serait la source de fer, est plus incertaine : la force motrice de précipitation du fer est la différence entre les potentiels chimiques du fer dans le sodium et dans l'alliage. La force motrice de dissolution est l'opposé de cette différence de potentiels chimiques. Si cette différence de potentiels chimiques est positive et donc implique la précipitation de fer, elle interdit sa dissolution et donc elle invalide cette hypothèse. Enfin, l'hypothèse 3) où les structures dissoudraient du fer dans le sodium n'est pas impossible. Les surfaces en contact avec le sodium ont pu s'enrichir en fer lors des essais précédents, bien qu'elles soient nettoyées entre chaque essai.

L'enrichissement en chrome sur les 20 premiers nanomètres de l'analyse par SDL pourrait s'expliquer par la formation de chromite de sodium. Cependant, le chrome est détecté en surface seulement sur les observations par STEM et les profils élémentaires obtenus en SDL.

Les résultats ont aussi mis en avant, la présence de cristaux, voire de plaques étendues, riches en sodium et oxygène. Ces phases expliquent l'enrichissement observé en SDL de ces éléments jusqu'à une profondeur de 0,21 µm.

9.4.4. Effets de la teneur en oxygène dans le sodium sur la corrosion de l'acier 316L(N)

9.4.4.1. Comparaison des évolutions globales en fonction de la teneur en oxygène à 450 °C

Évolution des masses

La figure 9.24 compare les prises de masses des échantillons immergés dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} ou 56 µg.g^{-1} d'oxygène en fonction de la durée d'immersion. Pour les échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, les mesures sont données avec une incertitude calculée en considérant les résultats de tous échantillons corrodés pendant une même durée (différents états de surfaces, deux périodes d'une durée de 250 h, etc.). Les résultats des essais avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène sont donnés sans incertitudes puisqu'un seul échantillon a été immergé par durée d'immersion.

Les prises de masse mesurées à 56 µg.g^{-1} et 200 µg.g^{-1} d'oxygène sont du même ordre de grandeur.

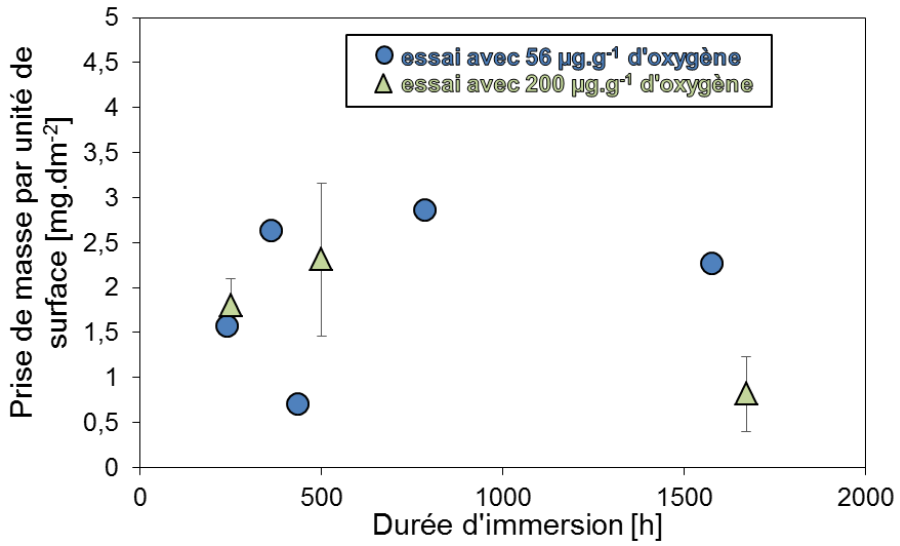

Figure 9.24 – Prise de masse des échantillons immergés dans le sodium liquide contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène (disques) et 200 µg.g^{-1} d'oxygène (triangle) à 450 °C en fonction de la durée d'immersion.

Profils élémentaires par SDL

La figure 9.25 et la figure 9.26 donnent les profils élémentaires obtenus par SDL d'échantillons immergés dans le sodium à 450 °C, contenant respectivement 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 1671 h et contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pendant 1577 h. Les analyses sont ici présentées jusqu'à une profondeur de 1 µm. Les compositions sont données en échelle logarithmique.

Les deux échantillons montrent un enrichissement en surface en oxygène et sodium et un appauvrissement en chrome à la surface. Les profils de chrome présentent une rupture de pente à proximité de la surface qui pourrait signifier un léger enrichissement local dans une matrice globalement appauvrie. Ainsi, la chromite de sodium pourrait être présente.

Sous la surface, les échantillons contiennent du sodium, particulièrement celui immergé dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène.

Les compositions en carbone loin de la surface sont très différentes entre les deux essais. Cette différence peut être associée à une différence d'étalonnage de l'appareil, étant donné que les mesures n'ont pas été effectuées en même temps. En revanche, les deux profils montrent un enrichissement en carbone à la surface, sans enrichissement local en molybdène. Il semblerait que le carbone diffuse dans l'alliage sans former de phase telle qu'un carbure.

Les profils montrent un appauvrissement en surface de molybdène, nickel, fer et chrome. Ces trois derniers éléments sont plus appauvris sur l'échantillon immergé dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. En supposant que l'effet de la différence de durée d'immersion entre les deux échantillons soit négligeable sur les profils élémentaires, il est possible de supposer que les phénomènes de dissolution soient plus intenses à 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium qu'à 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène dans le sodium.

Enfin, le profil de l'échantillon immergé dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène montre un profil d'enrichissement en manganèse à proximité de la surface. On peut associer cet enrichissement au transfert de masse du manganèse présent dans le sodium en raison de la dissolution des plaquettes de fer-manganèse présentes. Il s'agit donc d'un *artefact* expérimental.

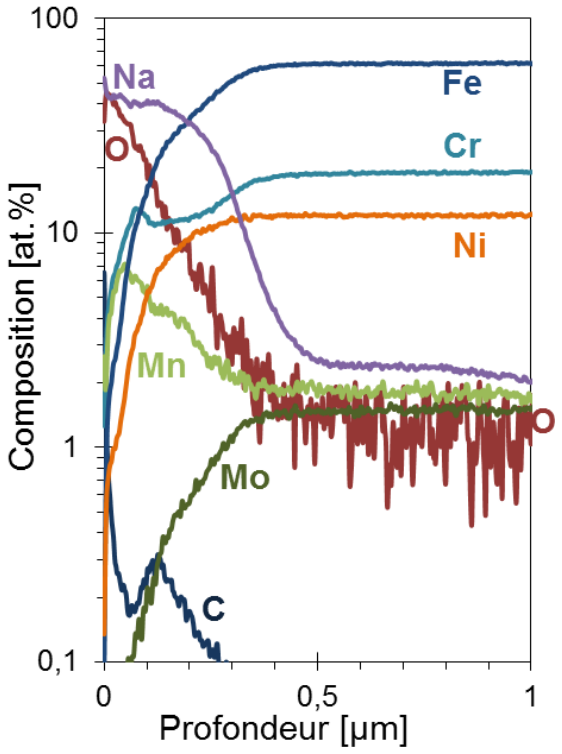

Figure 9.25 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) (poli 1 µm) immergé pendant 1671 h dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d 'oxygène

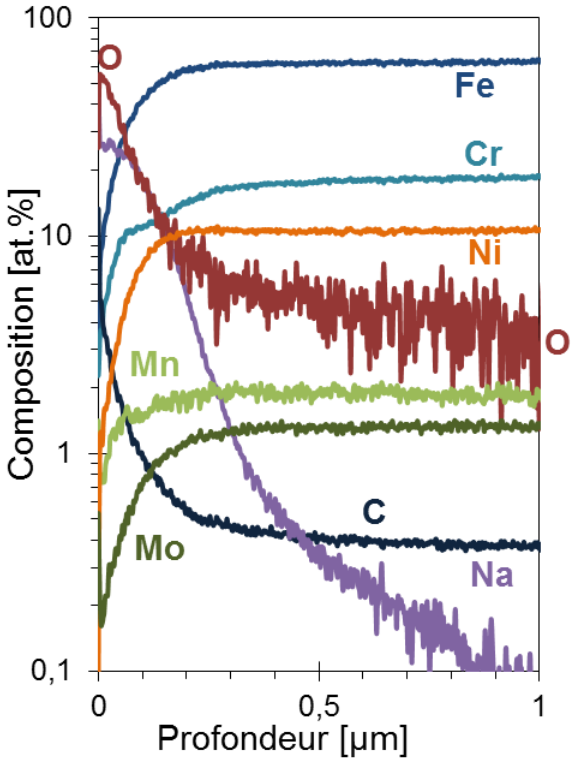

Figure 9.26 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour un échantillon d'acier 316L(N) immergé pendant 1577 h dans le sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d 'oxygène

9.4.4.2. Oxydation externe

La figure 9.27 montre des observations de la surface d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans du sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. Des petits cristaux sont visibles sur l'ensemble de la surface de l'échantillon (par exemple sur la zone 1, détaillé sur la figure 9.27b), ainsi que des cristaux plus gros (à droite sur l'image, zone 2). L'image montre aussi une ligne séparant deux zones dont les surfaces sont similaires. Il s'agit vraisemblablement d'un joint de grains de l'alliage.

L'analyse EDS de la zone 1 (figure 9.28, spectre n°1) indique que la surface est composée d'oxygène, de sodium, de chrome, de fer, de nickel et de molybdène (et vraisemblablement du manganèse). On retrouve ainsi les éléments composant une fine couche de chromite de sodium en surface de l'alliage.

L'analyse du gros cristal (zone 2 sur la figure 9.27, spectre n°2 sur la figure 9.28) montre qu'il est principalement composé de manganèse, avec peut-être de l'oxygène et du sodium. La présence de manganèse est un *artefact* due au transfert de masse lié à la dissolution d'alliage Fe-Mn.

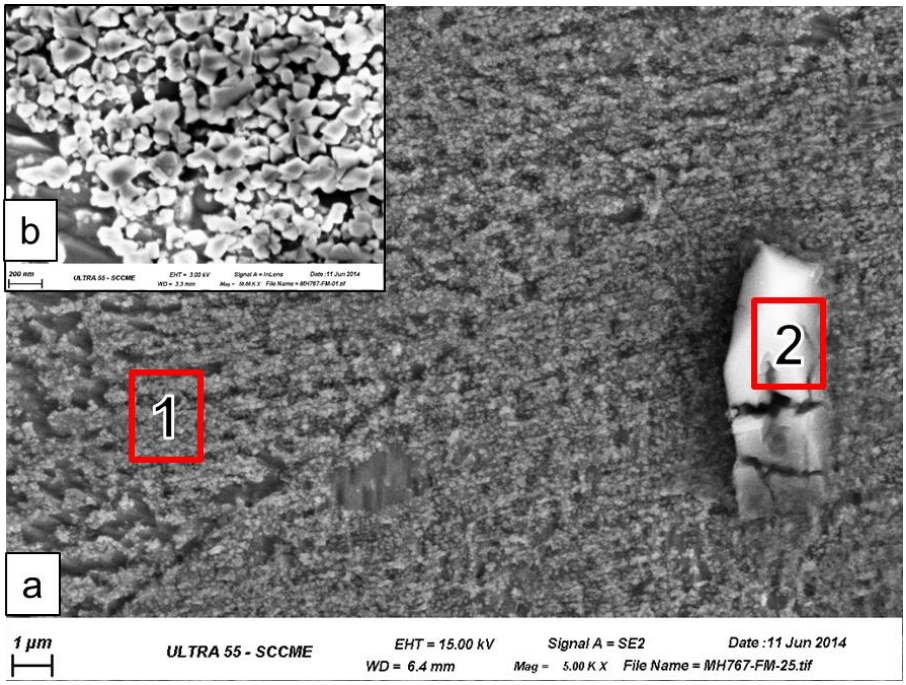

Figure 9.27 – a) Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. (tension d'accélération : 15 kV, observations des électrons secondaires)

b) Observation MEB de la surface d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium liquide à 450 °C contenant 200 µg.g-1 d'oxygène, détail de la zone 1. (tension d'accélération : 3 kV, observations dans la colonne des électrons secondaires)

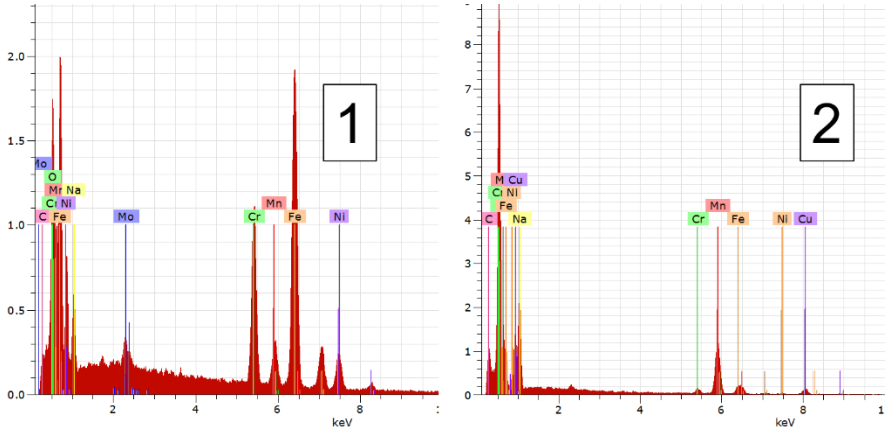

Figure 9.28 – Spectres EDS des zones 1 et 2 de la figure 9.27.

9.4.4.3. Oxydation interne

Aucun échantillon de cet essai n'a été observé par STEM. Des tentatives d'observations de coupes transverses à la surface du matériau ont été réalisées, mais les images obtenues laissent des doutes sur ce qui est réellement observé.

Sur les sections transverses observées par MEB sur la figure 9.29 (en électrons rétrodiffusés et en électrons secondaires), il apparaît que la surface est difficile à observer. En effet, elle n'est pas rectiligne, il est possible qu'elle ait été dissoute dans le sodium ou déformée par le polissage.

De plus, une phase apparaît au-dessus en imagerie des électrons rétrodiffusés et n'apparaît pas en électrons rétrodiffusés. Des contrastes en électrons rétrodiffusés apparaissent dans la phase, il s'agit vraisemblablement des dépôts réalisés avant le polissage (dépôt d'or puis de nickel).

Dans l'alliage, des contrastes de phase sont visibles sur l'image des électrons rétrodiffusés. Il pourrait s'agir de zone où les éléments les plus lourds de l'alliage se soient dissous.

Enfin, la section transverse montre un joint de grains révélé par le polissage. À proximité de la surface, les grains autour du joint de grains semblent dissous.

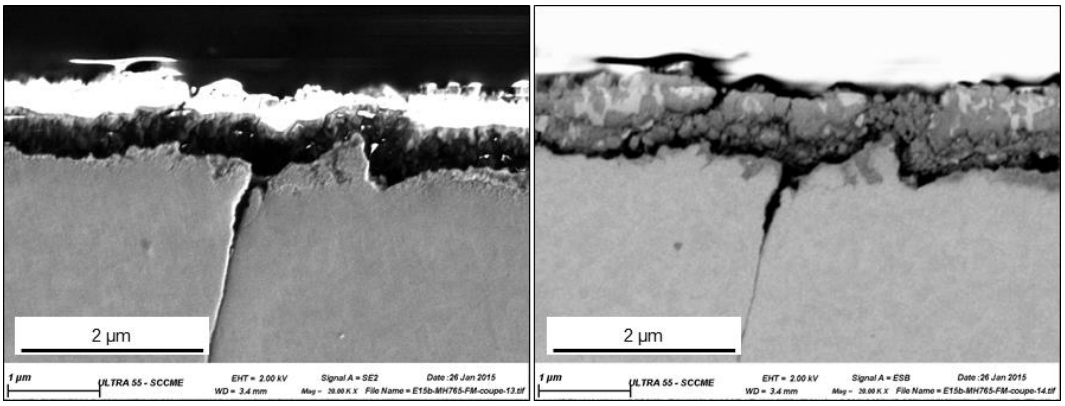

Figure 9.29 – Observations MEB d'une section transverse (imagerie des électrons secondaires à gauche, imagerie des électrons rétrodiffusés à droite) d'un échantillon immergé pendant 1671 h dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

9.4.4.4. Conclusion sur l'observation de l'effet de la teneur en oxygène à 450 °C

Les observations des surfaces immergées dans le sodium à 450 °C ont montré peu de différences entre les échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène et les échantillons immergés dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène. La principale différence est que du fer a été observé à la surface des échantillons immergés dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène dans le sodium.

9.4.5. Caractérisations locales de l'appauvrissement en chrome

9.4.5.1. Évolution de la composition locale du chrome orthogonalement à la surface des échantillons

À 550 °C, trois profils de composition en chrome, perpendiculaires à la surface de l'alliage, ont été mesurés. Le profil s1 est obtenu sur une zone où l'alliage n'est recouvert ni d'un carbure ni d'un oxyde. Le profil s2 est obtenu à travers et sous l'oxyde $NaCrO_2$. Enfin, le profil s3 est obtenu à travers et sous un carbure de molybdène M_6C. Les trois profils sont tracés sur la figure 9.30 où l'abscisse '0 µm' correspond à la surface de l'alliage métallique.

Pour le profil s1, la composition en chrome dans l'alliage augmente rapidement et reste constante sur les 200 nm de l'analyse, aux alentours de 8,5 at.%, ce qui est très inférieur à la composition nominale de l'acier (19,2 at.%).

Le profil s2 présente un gradient de composition du chrome dans l'oxyde. En effet, à la surface de l'oxyde, la composition est de 11 at.% alors que dans l'oxyde, à l'interface avec l'acier, la composition atteint 15 at.%. Dans l'acier, le profil de chrome est croissant avec la profondeur, avec un pic, qui peut s'expliquer par la présence d'un précipité riche en chrome. La composition devient ensuite constante et atteint 11,5 at.%, ce qui est très inférieur à la composition de l'acier.

Enfin, le profil s3 montre que le carbure de molybdène ne contient pas de chrome. Un gradient de composition du chrome est observé dans l'alliage. La composition de l'acier atteint 25 at.%, ce qui, à l'incertitude d'étalonnage près, correspond à la composition de l'acier.

À 650 °C, un profil est mesuré à partir d'une cavité. Ce profil est tracé sur la figure 9.31. La composition en chrome est proche de 0 at.% à proximité de la surface de l'acier, puis la composition en chrome augmente jusqu'à 1 µm de profondeur dans l'acier. Des pics de composition sont ponctuellement observés, il peut s'agir de précipités riches en chrome.

Le profil obtenu à 450 °C traverse l'oxyde présent en surface, d'où sa forte teneur en chrome. Puis, sous la surface du métal, un gradient de composition est observé, jusqu'à atteindre la composition nominale de l'acier à 19,5 at.%.

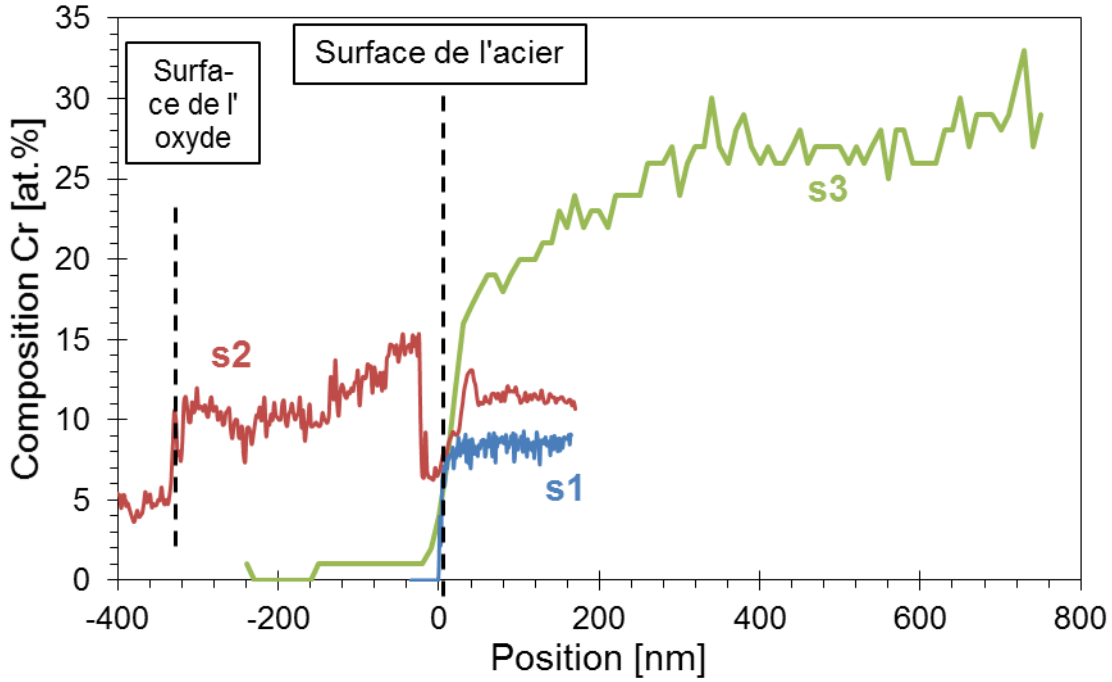

Figure 9.30 – Profils du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.30, échantillon immergé pendant 1460 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

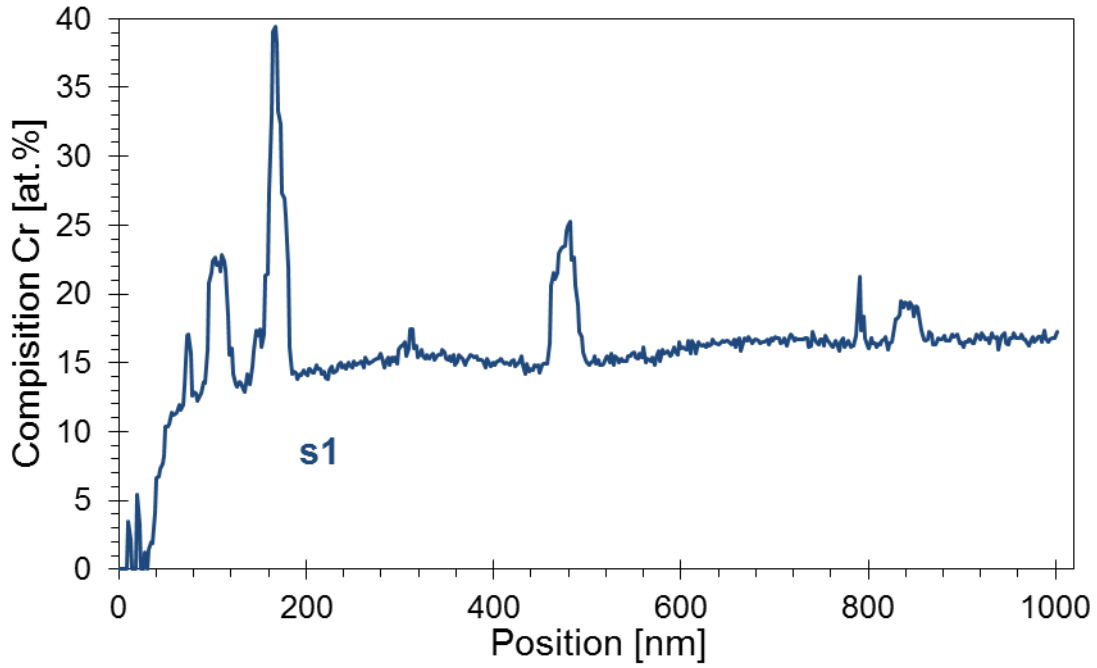

Figure 9.31 – Profil du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.

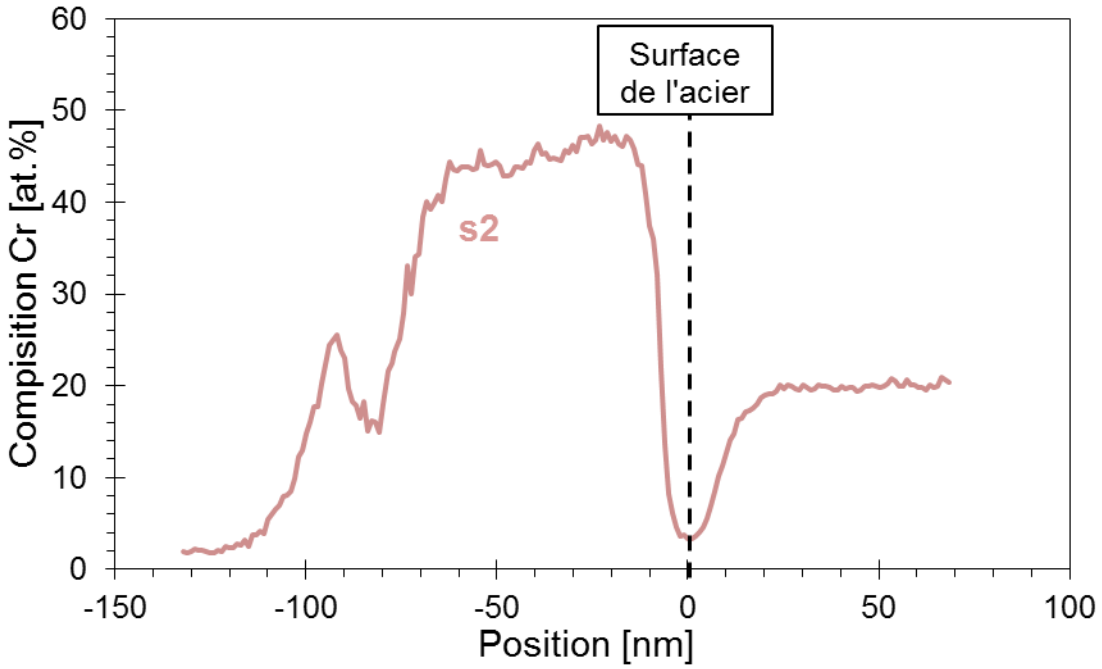

Figure 9.32 – Profil du chrome à proximité de la surface comme indiqué sur la figure 5.32, échantillon immergé pendant 3486 h dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène à 450 °C.

9.4.5.2. Évolution de la composition locale du chrome autour d'un joint de grains en présence d'un précipité

La lame extraite de l'échantillon immergé dans le sodium à 650 °C montre la présence de précipités dans le joint de grains. Deux profils de composition sont obtenus autour de ces précipités et sont donnés sur la figure 9.33. Les deux profils obtenus autour des précipités sont numérotés p1 et p2 et sont comparés au profil m4, décrit précédemment, obtenu autour du joint de grains.

Les deux précipités analysés sont riches en chrome. La matrice de l'acier à proximité des précipités est appauvrie en chrome. Cet appauvrissement est semblable à celui observé lorsqu'aucun précipité n'est observé. Il semble dont que la présence des précipités n'influe pas l'appauvrissement en chrome de la matrice, bien qu'ils soient riche en chrome.

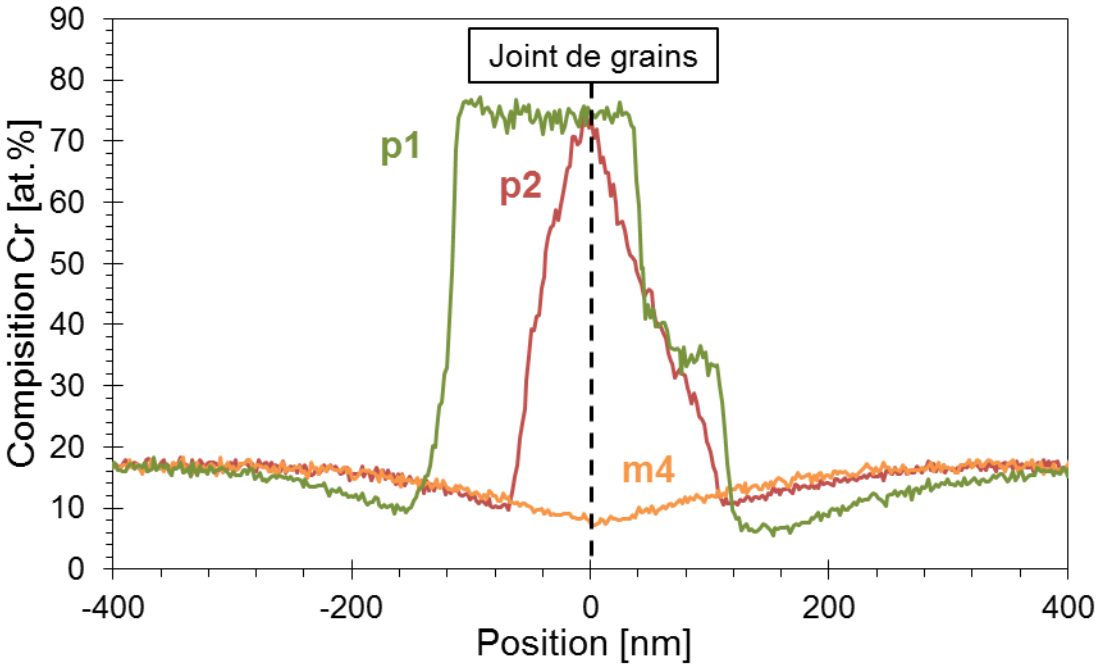

Figure 9.33 – Profils du chrome dans la matrice autour d'un précipité présent dans le joint de grain de la figure 5.31, échantillon immergé pendant 250 h dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C.

9.4.6. Effet de la microstructure sur l'appauvrissement global en chrome

En théorie, le flux de chrome par diffusion est majoritairement dû à la contribution des joints de grains aux températures testées. Pour le vérifier, différents traitements thermomécaniques ont été réalisés et des tailles de grains différentes ont été obtenues.

Les échantillons ont ensuite été immergés dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C.

Les profils du chrome obtenus par SDL depuis la surface de l'échantillon, immergé pendant 584 h, vers l'intérieur sont donnés sur le graphe de la figure 9.34. Chacune des courbes, et les incertitudes, sont calculées comme précédemment (paragraphe 5.3.1), en utilisant les deux profils SDL obtenus par échantillon.

Excepté pour les échantillons avec une taille de grains de 41 µm (microstructure initiale) et de 57 µm, plus la taille de grains est petite, plus l'acier est appauvri en chrome à proximité de la surface (pour les tailles de grains de 35 µm et inférieure). Pour les échantillons seulement laminés, l'appauvrissement en chrome est encore plus important, cet effet est encore plus visible en profondeur.

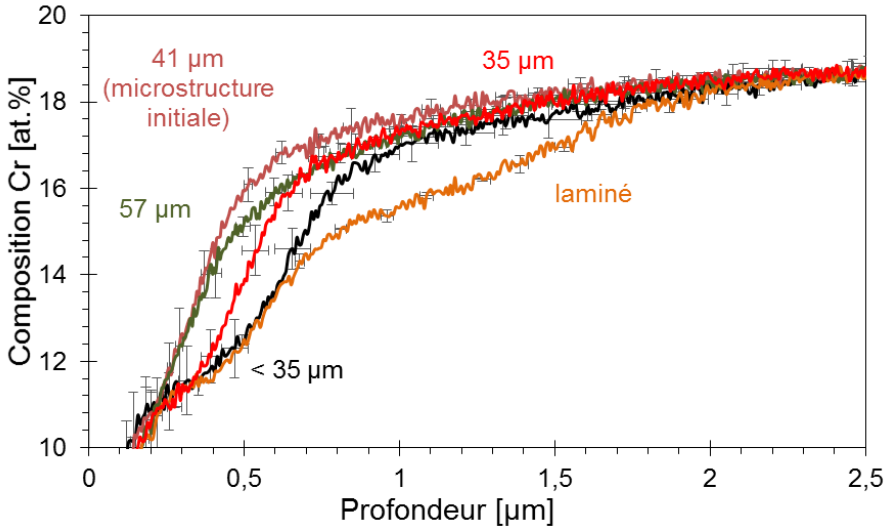

Figure 9.34 – Profils SDL du chrome après 584 h d'immersion dans le sodium liquide contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène à 550 °C pour les différents états microstructuraux.

9.5. Chapitre 6 « Mécanismes de formation et de dissolution de la chromite de sodium sur l'acier 316L(N) »

9.5.1. Profils SIMS d'abondance relative d'^{18}O et d'intensité d'oxygène des échantillons n'ayant vu qu'une seule période

L'échantillon immergé seulement durant la première séquence, contenant de l'oxygène naturel (^{16}O), a un profil d'abondance relative en ^{18}O proche de 0 (très exactement 0,00205). L'échantillon immergé seulement en début de séquence en ^{18}O (échantillon E), montre une abondance relative maximale d'^{18}O d'environ 0,85, tandis que l'échantillon immergé seulement en fin de séquence en ^{18}O (échantillon F) montre une abondance relative de l'^{18}O d'environ 0,7. Ces abondances relatives sont vraisemblablement proche des abondances relatives d'^{18}O dans le sodium à ces moments de l'essai. Les profils complets sont donnés ci-dessous pour ces trois échantillons (A, 500 h dans Na contenant ^{16}O, E et F respectivement 354 h et 500 h dans Na contenant ^{18}O).

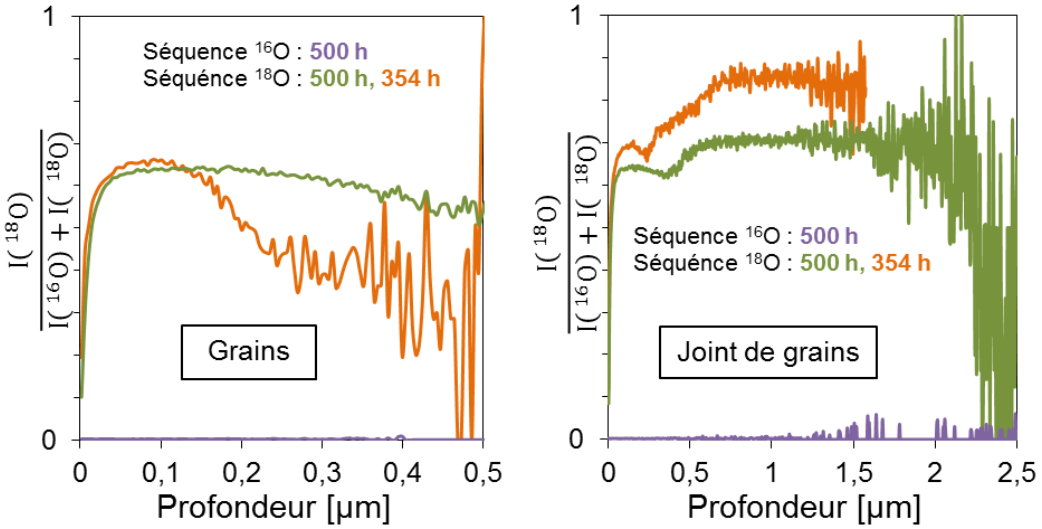

Figure 9.35 – Profils d'abondance relative de l'isotope 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).

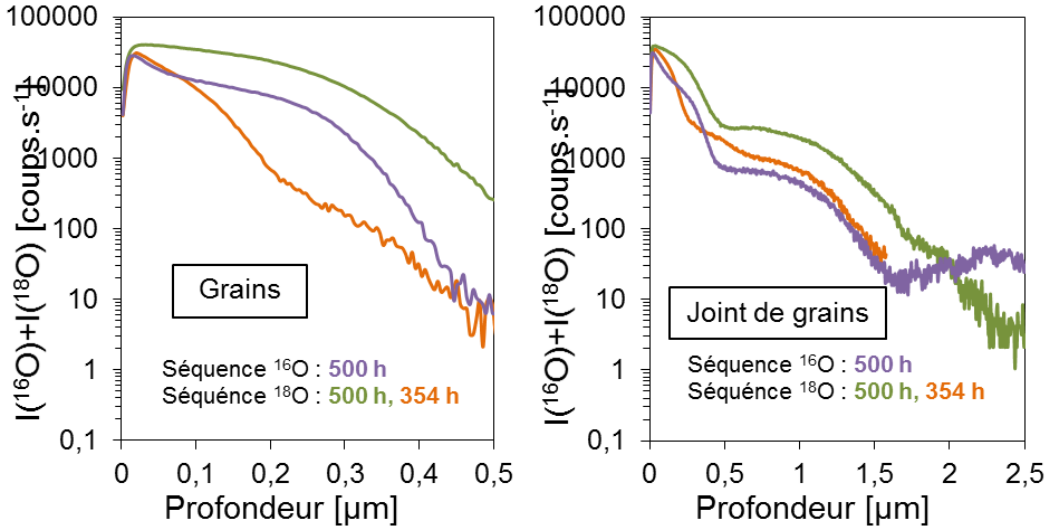

Figure 9.36 – Profils de la somme des intensités des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, profils orthogonaux à la surface exposée au sodium sur un grain (graphe à gauche) et sur un joint de grains et la zone l'entourant (graphe à droite).

9.5.2. Vérifications des hypothèses relatives à l'usage de l'équation (6.1) de diffusion

La composition théorique en Cr en fonction de la profondeur et de la température décrite par l'équation (6.1) repose sur plusieurs hypothèses.

Par exemple, on suppose que le solide est semi-infini et donc que la composition en Cr tend, vers la composition initiale de l'alliage lorsque la profondeur augmente. Cette hypothèse est systématiquement vérifiée pour l'ensemble des profils SDL. La composition initiale est atteinte pour tous les profils à des profondeurs inférieures ou égales à 15 µm. Cette profondeur dépend de la température et de la durée d'immersion. Elle diminue lorsque la température ou les durées d'immersion diminuent.

La deuxième hypothèse nécessaire pour obtenir ce modèle est, pour une température donnée, que la composition en chrome est constante en fonction du temps à l'interface oxyde / alliage. La vérification de cette hypothèse sera l'objet du premier paragraphe.

La dernière hypothèse formulée pour ce modèle est que le coefficient de diffusion calculé soit constant dans le temps à une température donnée. Cette hypothèse sera vérifiée dans un second paragraphe.

Évolution de la composition en chrome à l'interface oxyde / alliage avec la durée d'immersion

Les trois graphes ci-dessous (figure 9.37, figure 9.38 et figure 9.39) présentent la composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, calculée lors de l'ajustement des paramètres de la loi de diffusion, en fonction de la durée d'immersion, pour les trois températures étudiées, à 450 °C (figure 9.37), 550 °C (figure 9.38) et 650 °C (figure 9.39).

À 450 °C, pour l'essai avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène, présenté en losanges bleus, les compositions de surface du chrome calculées sont comprises entre 6,8 et 9,2 at.%, elles ne se recoupent pas par leur

incertitude et semblent montrer une légère croissance avec la durée d'immersion. Avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène, en carrés rouges, les compositions de surface du chrome calculées sont comprises entre 4 et 12 at.%. Elles ne se recoupent pas par leur incertitude bien qu'elle puisse être élevée pour certaines durées d'immersion. Les compositions de surface du chrome calculées ne montrent pas de tendance précise.

Les résultats obtenus à 550 °C proviennent de deux essais réalisés séparément, mais dans des conditions similaires, ils sont présentés séparément sur le même graphique, l'un en carrés rouges, l'autre en losanges bleus. Pour le premier, Malgré une très forte dispersion à la durée d'immersion la plus courte (329 h), une croissance de la composition de surface du chrome calculée est visible. De même, pour l'essai (essai avec traceur isotopique) représenté en losange bleu, une croissance de cette composition est visible, bien que les points puissent se confondre par leur incertitude. On notera tout de même un facteur proche de 2 entre les compositions calculées pour les deux essais.

Enfin, la composition de surface du chrome calculée pour les échantillons immergés dans le sodium à 650 °C varie de 9 à 11 at.% et semblent s'accroître avec la durée d'immersion.

Finalement, à 550 °C et 650 °C, la composition de surface en chrome semble légèrement croissante. Cependant, l'évolution, pour un essai donné, est comprise dans l'incertitude de calcul obtenue par notre méthode. Les résultats du calcul à 450 °C sont assez dispersés, ce qui s'explique par la difficulté à placer l'interface selon les critères établis pour les essais à 550 °C et 650 °C. De même, les phénomènes observés à 550 °C et 650 °C n'ont pas été retrouvé.

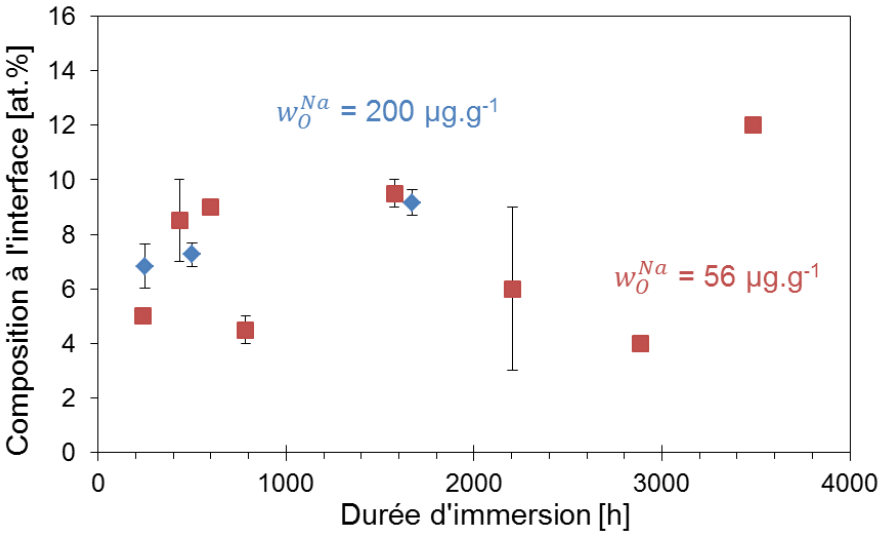

Figure 9.37 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène en losanges bleus, ou 56 µg.g^{-1} d'oxygène en carrés rouges.

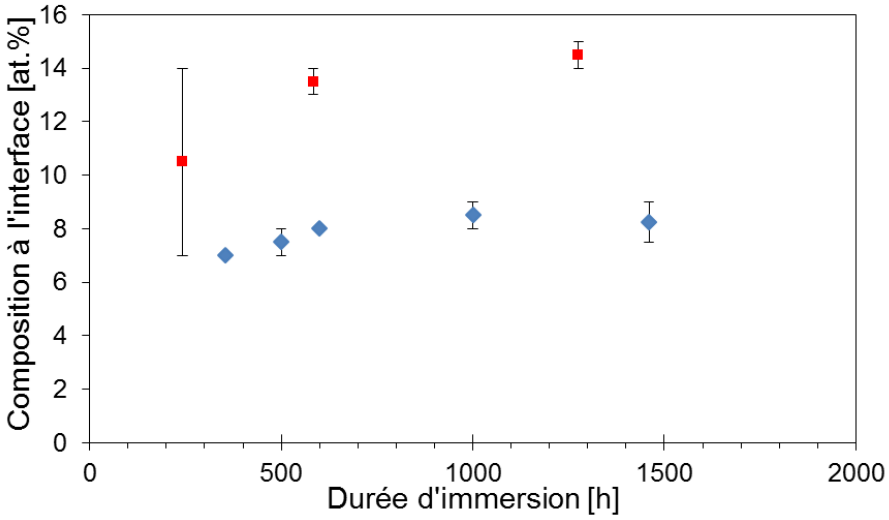

Figure 9.38 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

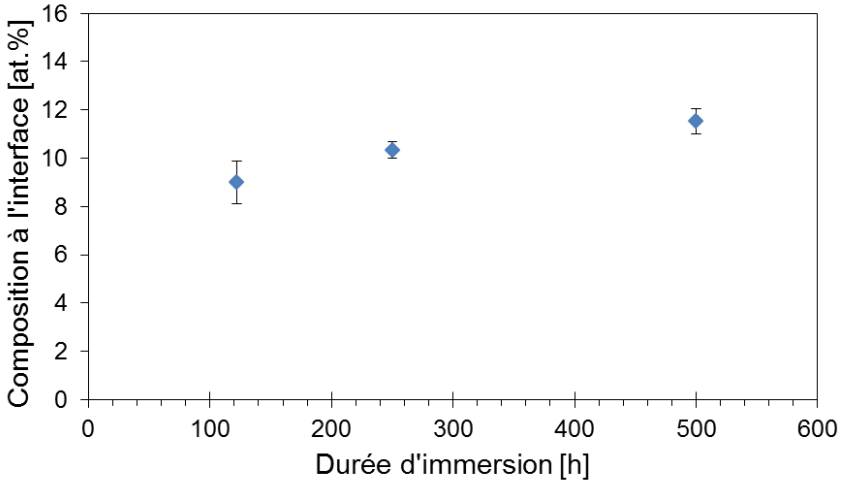

Figure 9.39 – Composition en chrome à l'interface oxyde / alliage, utilisée pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la durée d'immersion

La figure 9.40, la figure 9.41, et la figure 9.42 donnent respectivement les logarithmes décimaux des coefficients de diffusion calculés à 450 °C, 550 °C et 650 °C en fonction de la durée d'immersion.

À 450 °C, nous avons déjà vu que pour les deux concentrations d'oxygène testées impliquaient des différences sur les coefficients de diffusion d'un ordre de grandeur environ, ce que l'on retrouve sur la figure 9.40, où les losanges bleus sont les coefficients de diffusion calculées à partir de l'essai contenant

200 µg.g^{-1} d'oxygène et les carrés rouges sont les coefficients de diffusion calculés à partir de l'essai contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène. Le premier essai donne des résultats assez dispersés où les coefficients de diffusion calculés semblent décroître avec la durée d'immersion. En même temps, l'incertitude de mesure augmente et les résultats aux différentes durées d'immersion peuvent se confondre en incertitude. Le second essai, avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène en carrés rouges sur le graphique, permet de calculer des coefficients de diffusion dont l'écart peut atteindre un facteur 10 (une décade). De plus, chacune des mesures est assez reproductible. En effet, les deux profils SDL, obtenus sur le même échantillon, mènent à une très faible dispersion.

À 550 °C, la dispersion est maximale pour les essais réalisés à 600 h d'immersion avec une différence de 1,3 décades (soit un facteur 20 sur le coefficient de diffusion). Excepté ce point dispersé, les résultats de cet essai (essai avec traceur isotopique, en losanges bleus) sont compris entre 2.10^{-20} ($\sim 10^{-19,7}$) et 5.10^{-19} ($\sim 10^{-19,3}$) m^2.s^{-1}. Pour le second essai, les coefficients de diffusion calculés sont légèrement inférieurs aux précédents et sont très reproductibles pour chaque échantillon. L'écart observé entre les deux essais et entre chacun des calculs est acceptable au regard de l'incertitude maximale relevé. Les coefficients de diffusion calculés semblent constants avec la durée d'immersion.

À 650 °C, tous les résultats sont compris entre 9.10^{-19} ($\sim 10^{-18,1}$) et $1,2.10^{-18}$ ($\sim 10^{-17,9}$) m^2.s^{-1}, les coefficients de diffusion calculés semblent décroissants avec la durée d'immersion, mais ils peuvent tous se confondre dans leur incertitude de mesure. Le coefficient de diffusion peut donc être considéré constant avec la durée d'immersion.

Finalement, les résultats du calcul amène à un coefficient de diffusion assez constant en fonction de la durée d'immersion pour les essais réalisés à 550 °C et 650 °C et plus dispersé à 450 °C. La difficulté posée par les calculs pour les échantillons immergés à 450 °C a déjà été observée qualitativement dans la partie 5.3. Aussi, le placement de l'interface est beaucoup plus délicat sur les échantillons immergés à 450 °C.

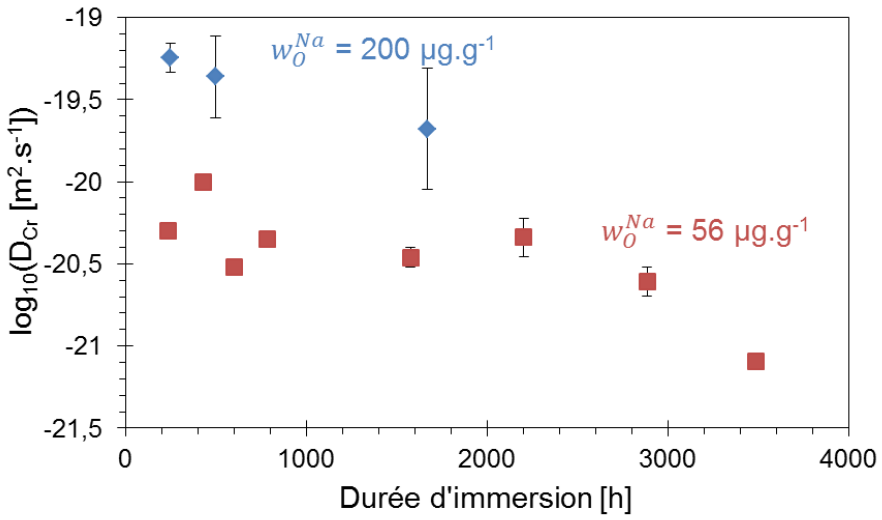

Figure 9.40 – Coefficients de diffusion du chrome optimisés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène en bleu, ou 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

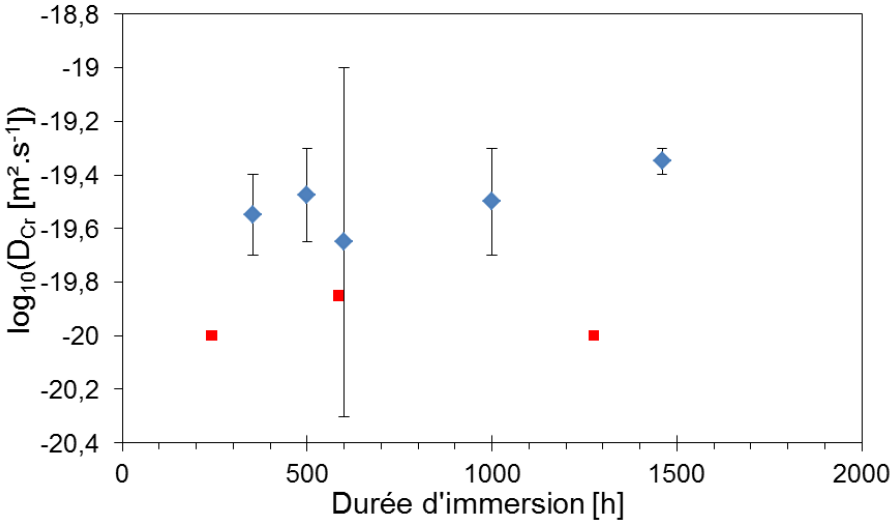

Figure 9.41 – Coefficients de diffusion du chrome calculés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

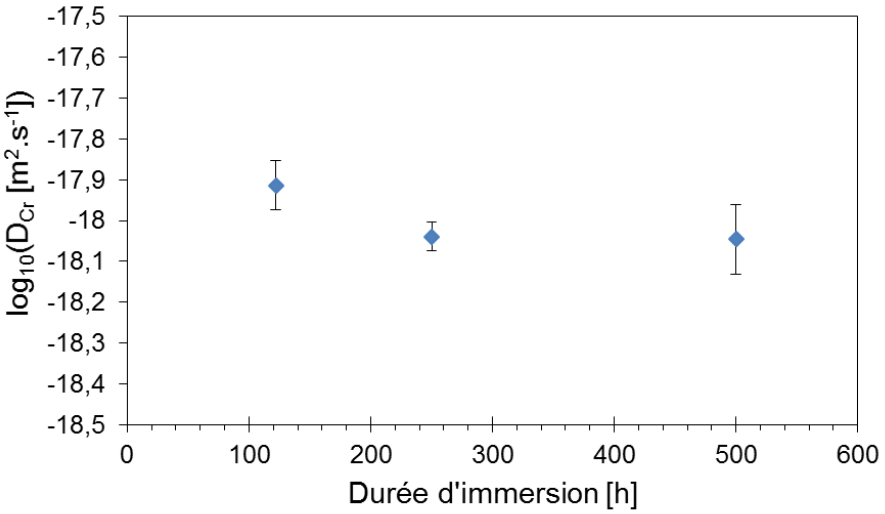

Figure 9.42 – Coefficients de diffusion du chrome calculés pour ajuster la loi de diffusion théorique aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène.

Conclusion sur l'usage de l'équation (6.1) de diffusion

La composition de surface en chrome calculée et le coefficient de diffusion calculé semblent constant avec la durée d'immersion pour les essais à 550 °C et 650 °C. En effet, les différences observées entre les grandeurs calculées sont proches de l'incertitude relevée. De plus, l'incertitude est assez faible à

550 °C et 650 °C, ce qui indique que le modèle est approprié pour les résultats obtenus à 550 °C et 650 °C.

En revanche, des résultats plus dispersés sont obtenus à 450 °C. Tout d'abord les coefficients de diffusion varient d'un facteur 10 entre l'essai avec 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène et l'essai avec 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Cette différence pourrait s'expliquer par la dissolution du fer. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 « Description de la corrosion des métaux et alliages par le sodium liquide » que l'oxygène pouvait avoir une forte influence sur la dissolution du fer. En effet, d'après la figure 9.10, p.11, la quantité de fer dissous dans le sodium peut augmenter d'un facteur 10 dans du sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène par rapport à du sodium contenant 56 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. Cette augmentation de dissolution du fer pourrait amener soit à une perte d'épaisseur du matériau qui n'est pas prise en compte dans le modèle utilisé, soit à l'injection de lacunes dans le matériau due au départ du fer et en conséquence à une accélération de la diffusion du chrome par saut de lacune. Ensuite, nous avons vu que les phénomènes de corrosion présent à 550 °C et 650 °C ne se retrouvaient pas à 450 °C. En, effet, à aucun moment la carburation et l'oxydation, bien visible à 650 °C et visible à 550 °C ne sont pas observées à 450 °C.

Finalement, la méthode semble adaptée pour décrire l'appauvrissement en chrome à proximité de la surface de l'alliage à 550 °C et 650 °C et plus discutable à 450 °C. Aussi, pour valider ce modèle de cinétique d'appauvrissement en chrome de l'acier 316L(N), il faut que les grandeurs calculées soient compatibles avec les grandeurs disponibles dans la littérature ou théoriquement. Ainsi, dans le paragraphe suivant, nous comparerons les coefficients de diffusion calculées avec ceux disponibles dans la littérature. Pour la composition de surface en chrome, nous calculerons la composition théorique à partir des données thermodynamiques possibles, nous les comparerons aussi aux valeurs disponibles dans la littérature.

9.5.3. Comparaison de la composition de surface du chrome calculée avec la composition théorique estimée à partir des données thermodynamiques et les valeurs disponibles dans la littérature

D'après le modèle adopté pour décrire la composition du chrome dans l'acier, la composition à la surface doit être égale à la composition du chrome dans l'acier en équilibre avec la chromite de sodium. Deux approches sont possibles pour vérifier que les compositions de surface en chrome que nous obtenons sont réalistes. La première est une approche thermodynamique et la seconde est une approche expérimentale, provenant de la littérature.

À partir de l'équation (3.21) appliquée au chrome dans l'acier en équilibre avec la chromite de sodium solide, il vient

$$\mu_{O_2} = \Delta G^0_{f,NaCrO_2} + RT \cdot \ln \frac{1}{a^{eq}_{Cr}} \tag{9.23}$$

avec a^{eq}_{Cr} l'activité du chrome dans l'acier en équilibre avec la chromite de sodium.

D'autre part, en considérant l'équation (3.34) :

$$\mu_{O_2} = 2 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O} + 2 \cdot RT \cdot \ln \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \tag{3.34}$$

il vient :

$$a_{Cr}^{eq} = \left(\frac{w_O^{Na,sat}}{w_O^{Na}}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0_{f,NaCrO_2} - 2 \cdot \Delta G^0_{f,Na_2O}}{RT}\right) \tag{9.24}$$

De plus, le graphe de la figure 3.1 permet de lier la composition en chrome à son activité lorsque l'acier contient 19,1 at.% de Cr. Il est possible d'en déduire le coefficient d'activité du chrome, γ_{Cr}, en fonction de la température, par une régression linéaire :

$$\log \gamma_{Cr} = -0{,}3392 + \frac{472{,}64}{T} \tag{9.25}$$

avec

$$\gamma_{Cr} = \frac{a_{Cr}}{x_{Cr}} \tag{9.26}$$

Différentes données sont disponibles pour l'énergie de Gibbs de formation de la chromite de sodium ($\Delta G^0_{f,NaCrO_2}$). Le tableau 9.10 donne les différentes lois ainsi que les compositions en chrome dans l'acier en équilibre avec la chromite de sodium calculées avec les équations (9.24) à (9.26). Le calcul nécessite aussi de connaître $\Delta G^0_{f,Na_2O}$ (tableau 3.3) et la loi de solubilité de l'oxygène dans le sodium (équation (3.33)).

Des variations, sur les valeurs de la composition d'équilibre du chrome, de deux ordres de grandeurs peuvent être trouvées selon la loi d'énergie de Gibbs utilisée. Dans l'ensemble, les compositions sont inférieures à 0,2 at.% alors que toutes les valeurs que nous avons calculées à partir des profils expérimentaux sont supérieures à 4 at.%. Les valeurs calculées sont très éloignées de ce que prévoit la thermodynamique.

Tableau 9.10 – Composition en chrome, en % atomique, à l'équilibre entre l'austénite et la chromite de sodium dans les conditions étudiées et pour les différentes valeurs d'énergie de Gibbs de $NaCrO_2$.

Sources	$\Delta G^0_{f,NaCrO_2}$ kJ.mol^{-1}	$x_{Cr,s}$ en at.% pour les conditions (T,$w_{O,ppm}^{Na}$)			
		450 °C	450 °C	550 °C	650 °C
		56 µg.g^{-1}	200 µg.g^{-1}	200 µg.g^{-1}	200 µg.g^{-1}
[Bhat *et al.*, 1988 (1)]	-840,445+0,17802·T	0,045	0,0035	0,026	0,13
[Shaiu *et al.*, 1977]	-874,6+0,20921·T	0,0065	0,00051	0,0077	0,065
[Gnanasekaran *et al.*, 1986]	-870,773+0,193171·T	0,0018	0,00014	0,0020	0,015
[Rajendra Pillai *et al.*, 1995]	-913,7628+0,23724·T	0,00028	0,000022	0,00073	0,011

La composition d'équilibre est aussi accessible expérimentalement en testant des matériaux avec différentes compositions en chrome dans du sodium. Nous considérons qu'un acier sur lequel la chromite

de sodium est formée a une composition en chrome supérieure à la composition d'équilibre, nous considérons inversement qu'un acier sur lequel la chromite de sodium n'est pas formée comme un acier ayant une composition en chrome inférieure à la composition d'équilibre.

Dans la littérature, différents alliages avec différentes compositions en chrome ont été testés et l'oxydation n'a pas toujours été observée. En particulier [Crouch, 1980] teste différents aciers composés de 2,25 mass.% de chrome à 18 mass.% de chrome dans du sodium contenant 25 µg.g^{-1} d'oxygène à 650 °C. Ces aciers sont *a priori* ferritiques d'après les traitements thermiques réalisés. Il n'observe pas de formation de chromite de sodium pour l'acier contenant 2,25 mass.% de chrome, alors qu'il en observe pour un acier contenant 5 mass.%, ce que confirment [Cavell *et al.*, 1980 (1) ; Cavell *et al.*, 1980 (2) ; Nicholas *et al.*, 1980 ; Rademakers *et al.*, 1981 ; Kolster *et al.*, 1984], où ils évaluent la composition minimale de chrome pour la formation de chromite à 4 mass.%. Ces données permettent d'encadrer la composition d'équilibre du chrome dans un acier ferritique avec la chromite de sodium.

Remarque : en calculant ce que prévoit la thermodynamique avec les conditions expérimentales de [Crouch, 1980] (T=650 °C, $w_{O,ppm}^{Na}$=25 µg.g^{-1}), la composition d'équilibre, pour un acier austénitique serait respectivement de 8,3 at.%, 4,1 at.%, 1,0 at.% ou 0,73 at.% selon [Bhat *et al.*, 1988 (1)], [Shaiu *et al.*, 1977], [Gnanasekaran *et al.*, 1986] et [Rajendra Pillai *et al.*, 1995]. En supposant que les aciers ferritiques aient un coefficient d'activité du chrome proche de celui des aciers austénitiques, les valeurs données par la thermodynamique sont cohérentes avec l'encadrement observé par [Crouch, 1980].

Les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature sont cohérentes avec les valeurs calculées thermodynamiquement. Elles sont cependant assez éloignées des valeurs calculées à partir des profils expérimentaux.

Pour expliquer ces écarts avec nos valeurs de compositions en chrome à l'interface et les valeurs accessibles par la thermodynamique ou disponibles dans la littérature, il faut considérer le choix que nous avons fait pour décrire l'interface. En effet, nous avons considéré que l'interface entre l'oxyde et l'alliage se situe à la position du minium de composition du chrome. L'interface aurait pu être placée sur une position répondant à d'autres critères. Ainsi, d'autres études de [Courouau *et al.*, 2012 ; Courouau *et al.*, 2013] ont placé l'interface sur la profondeur du point d'inflexion de la composition décroissante du chrome sous l'oxyde sur les analyses réalisées par SDL. Il est aussi possible de placer l'interface sur la position du maximum de composition du molybdène puisqu'il est attribué à la présence de fin carbures présents en surface. Il est aussi possible de placer l'interface sur les ruptures de pente du sodium après l'oxyde. Ces différentes propositions ont peu d'influence sur le coefficient de diffusion calculé mais peuvent modifier la composition calculée en chrome de la surface de manière non négligeable. Plus l'interface sera placée proche de la profondeur '0' de la SDL, plus les valeurs calculées de composition en chrome de la surface seront faibles.

Dans ce cadre, une autre hypothèse a été réalisée sur le coefficient d'activité du chrome dans l'acier. En effet, nous avons considéré qu'il est constant quel que soit la composition en chrome.

9.5.4. Vérifications des hypothèses relatives à l'usage de l'équation (6.3) de diffusion aux joints de grains

Afin de calculer les coefficients de diffusion aux joints de grains dans les paragraphes précédents, nous avons supposé que le coefficient de diffusion aux joints de grains est constant dans le temps, à chaque température. Nous avons aussi supposé que le paramètre $\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}$ est inférieur à 0,1, puis que le paramètre de Le Claire $\beta = \frac{s\delta\, D_{Cr,jg}}{2 \cdot D_{Cr,v} \cdot \sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}$ est supérieur à 10.

Coefficient de diffusion aux joints de grains en fonction de la durée d'immersion

Les logarithmes décimaux des coefficients de diffusions aux joints de grains calculés sont représentés en fonction de la durée d'immersion sur la figure 9.43 pour les essais à 450 °C. Les coefficients calculés montrent qu'ils sont dispersés sur 3 ordres de grandeur et semblent décroître avec la durée d'immersion. Ce type de résultat a déjà été observé lors du calcul des coefficients de diffusion en volume dans ces mêmes conditions.

À 550 °C, sur la figure 9.44, les résultats sont dispersés sur 2 ordres de grandeur, ils ne montrent pas de tendance d'évolution avec la durée d'immersion. Comme pour les coefficients de diffusion en volume, les coefficients de diffusion aux joints de grains calculés de l'essai avec traceur isotopique (losanges bleus) sont supérieurs à ceux de l'autre essai (en carrés rouges).

À 650 °C, la figure 9.45 donne l'évolution des logarithmes décimaux des coefficients de diffusion aux joints de grains calculés en fonction de la durée d'immersion. Le graphe montre que les coefficients de diffusion sont peu dispersés. En effet, la moyenne de leur logarithme décimal est comprise entre -22,5 et -23, soit moins d'un ordre de grandeur dans ces conditions. De plus, les points ne montrent pas d'évolution particulière avec la durée d'immersion et se confondent pas leur incertitude.

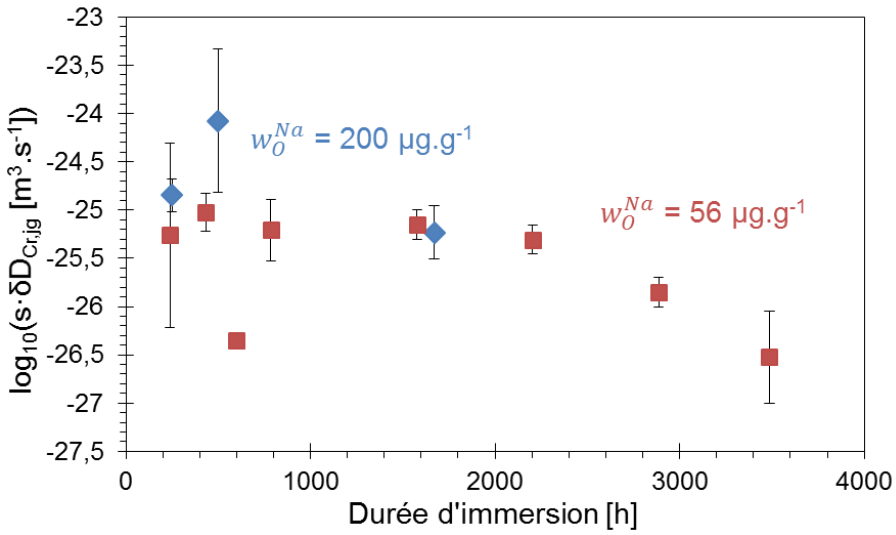

Figure 9.43 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 450 °C contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène (carrés) et 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges).

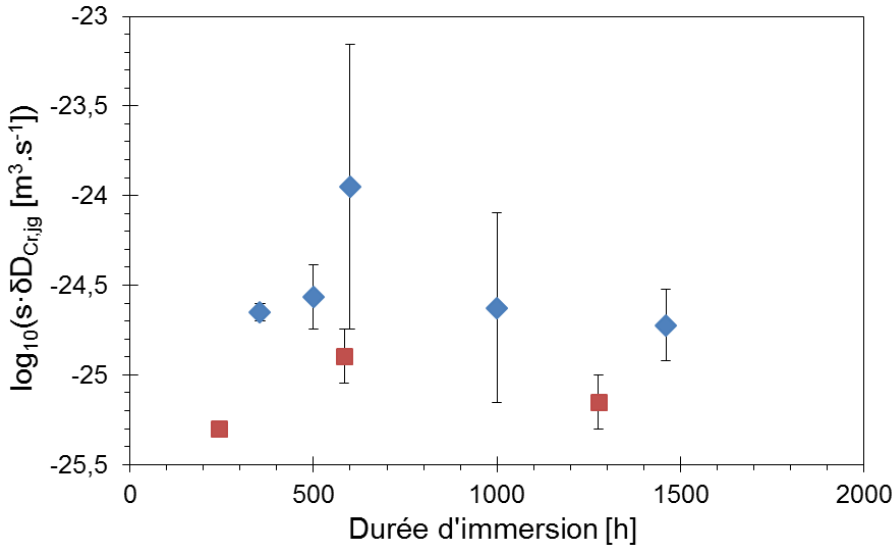

Figure 9.44 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 550 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges).
Losanges : essai avec traceur isotopique de l'oxygène,
Carrés : essai sur l'effet de la microstructure.

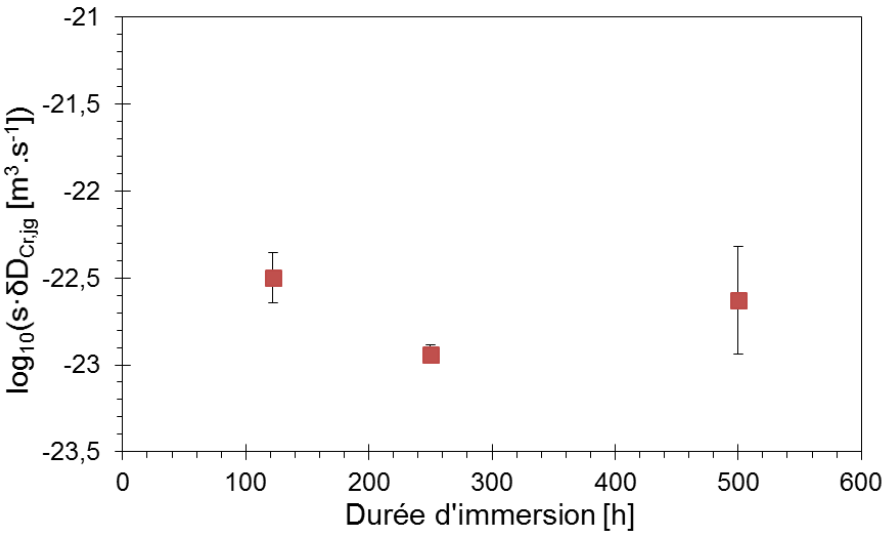

Figure 9.45 – Coefficients de diffusion aux joints de grains calculés pour ajuster l'équation (6.3) aux profils expérimentaux, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium à 650 °C contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène (losanges).

Paramètre α inférieur à 0,1

Afin de calculer le paramètre α, il est nécessaire de faire une hypothèse sur δ, l'épaisseur des joints de grains. Nous maximisons sa dimension pour ce calcul en considérant qu'elle est égale 10 nm. De plus, s, le coefficient de ségrégation, est supposé égale à 1. La figure 9.46 présente le paramètre α en fonction de la durée d'immersion pour chacun des essais. Le graphe montre que toutes les points présentent un paramètre α inférieur à 0,1, ce qui satisfait les hypothèses pour appliquer l'équation (6.3).

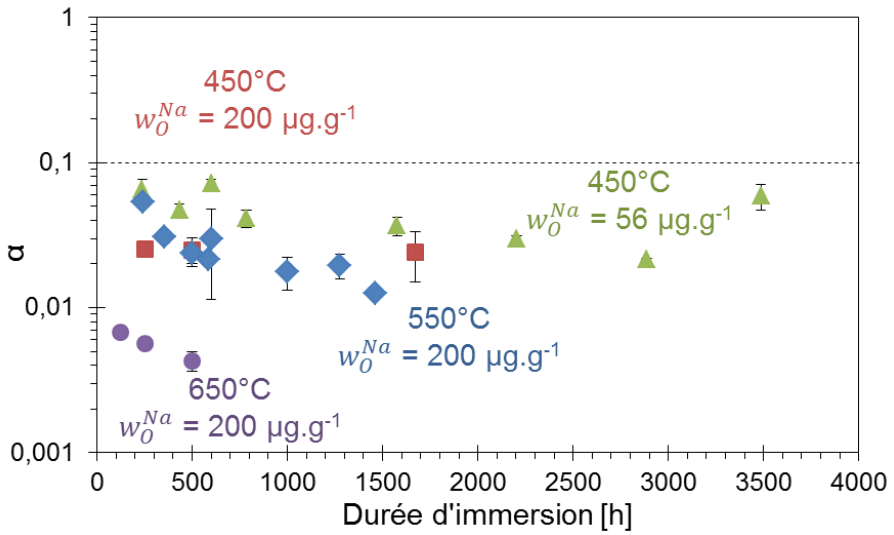

Figure 9.46 – Paramètre α pour tous les essais dans le sodium liquide. Disques : essai à 650 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, Losanges : essai à 550 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, Carrés : essai à 450 °C dans le sodium contenant 200 µg.g^{-1} d'oxygène, Triangles : essai à 450 °C dans le sodium contenant 56 µg.g^{-1} d'oxygène.

Paramètre de Le Claire β supérieur à 10

Pour que l'équation (6.3) soit valable, il faut vérifier que la contribution des joints de grains soit bien supérieure à la contribution des grains dans le flux de diffusion. Pour cela, [Mehrer, 2007 ; Chetroiu, 2015] proposent de considérer que le paramètre de Le Claire $\beta = \frac{s\delta D_{Cr,jg}}{2 \cdot D_{Cr,v} \cdot \sqrt{D_{Cr,v} \cdot t}}$ soit supérieur à 10. Nous adopterons cette valeur seuil comme un critère de validité de l'équation (6.3). Afin de vérifier ce paramètre, nous avons calculé le paramètre de Le Claire à partir des valeurs calculées des coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains. Les graphes de la figure 9.47 à la figure 9.48 donnent respectivement les résultats obtenus à 450 °C, puis 550 °C et 650 °C. Les graphes font apparaître le logarithme décimal du paramètre de Le Claire en fonction de la durée d'immersion pour chacun des essais. Dans l'ensemble, les valeurs calculés des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains permettent de respecter β supérieur à 10. On remarque tout de même que les valeurs de β peuvent être très dispersées dans une condition donnée (température, teneur en oxygène du sodium, durée d'immersion). Aussi, par la suite, nous ne considérerons que les coefficients de diffusion aux joints de grains calculés tels que β soit supérieur à 10. Ainsi, seuls 6 résultats sur 24 à 450 °C avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène et 14 résultats sur 16 à 450 °C avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène 13 résultats sur 16 à 550 °C, 12 sur 25 résultats à 650 °C respectent ce paramètre.

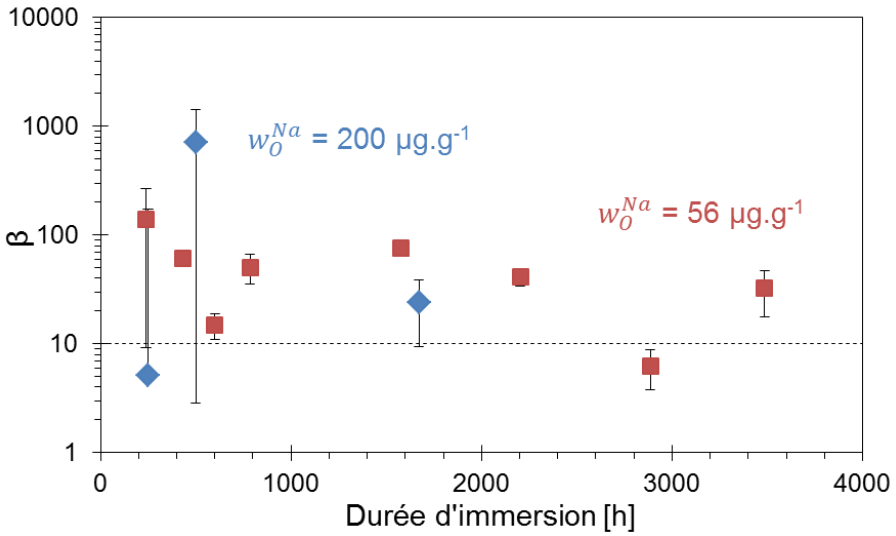

Figure 9.47 – Valeurs du paramètre de Le Claire β calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 450 °C.

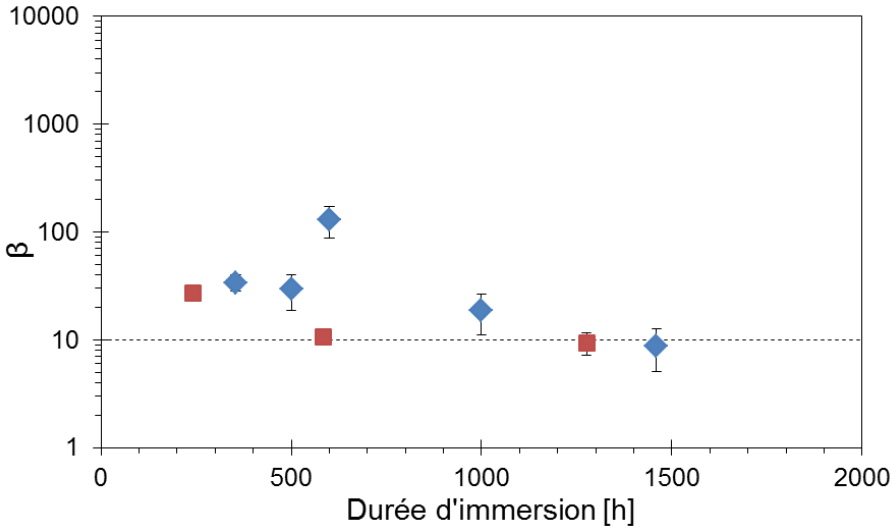

Figure 9.48 – Valeurs du paramètre de Le Claire β calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 550 °C.

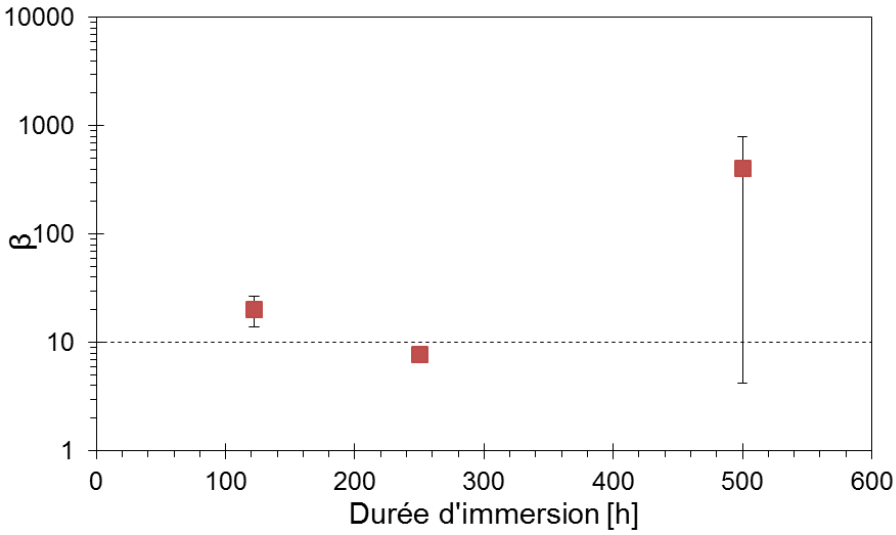

Figure 9.49 – Valeurs du paramètre de Le Claire β calculé à partir des profils expérimentaux des échantillons immergés dans le sodium liquide à 650 °C.

9.5.5. Calcul de l'incertitude de mesure du produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$

Comme le montre la figure 6.13, la mesure expérimentale ne permet pas de différencier deux points à moins de 0,1 at.% (environ) en composition en chrome, ce qui implique que le calcul de la pente de la composition en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur se fait sur seulement un ordre de grandeur (en composition), alors qu'il serait préférable de réaliser cette comparaison sur plusieurs ordres de grandeur. Ce calcul de pente sur seulement un ordre de grandeur nuit à la précision de l'évaluation du coefficient de diffusion aux joints de grains.

Aussi d'après le calcul présenté dans l'encadré ci-dessous, l'incertitude sur le produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ s'écrit :

$$\left|\mathrm{d}\log s\delta D_{Cr,jg}\right| = \frac{5}{3}\cdot\frac{1}{\ln 10}\cdot\left|\left(\frac{s\delta D_{Cr,jg}}{1{,}322}\cdot\sqrt{\frac{t}{D_{Cr,v}}}\right)^{3/5}\cdot\frac{\partial}{\partial z^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)\right| \qquad (9.27)$$

où $\frac{\partial}{\partial z^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)$ est la variation, en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur, de l'incertitude relative de la différence de composition en chrome initiale et la composition à une position et un temps donnés. Cette grandeur est accessible expérimentalement.

La composition initiale de l'alliage est déterminée à 0,1 at.% près. La figure 6.13 montre qu'à 550 °C, à $x^{6/5} = 0$, l'incertitude relative est environ $\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}} = \frac{0{,}1}{10} = 0{,}01$, et qu'à $z^{6/5} = 3$ µm$^{6/5}$, $\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}} = \frac{0{,}1}{0{,}1} = 1$. En supposant que les variations de l'incertitude relative de la différence de composition en chrome initiale et la composition à une position et un temps donnés sont linéaires en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial z^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)=\frac{1-0{,}01}{3-0}=0{,}33\ \mu\mathrm{m}^{-6/5}\approx 4{,}8.10^{6}\ \mathrm{m}^{-6/5} \tag{9.28}$$

ce qui permet d'obtenir, avec la formule (9.27), $\left|\mathrm{d}\log\left(s\delta D_{Cr,jg}[m^3.s^{-1}]\right)\right|$ = 0,4.

Le même calcul est réalisé à chacune des conditions testées à partir de la figure 6.14 pour l'essai à 450 °C avec 200 µg.g^{-1} d'oxygène, de la figure 6.15 pour l'essai à 450 °C avec 56 µg.g^{-1} d'oxygène, et de la figure 6.16 pour l'essai à 650 °C. Les résultats sont donnés dans le tableau 9.11.

À l'incertitude présentée dans le tableau 9.11, il faut ajouter la moitié de l'incertitude de mesure observée sur le logarithme décimal du coefficient de diffusion en volume.

Tableau 9.11 – Incertitude sur le produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ due à l'incertitude de mesure sur la composition initiale en chrome de l'alliage.

Conditions : T [°C], $w_{O,ppm}^{Na}$ [µg.g^{-1}]	450 °C, 200 µg.g^{-1}	450 °C, 56 µg.g^{-1}	550 °C, 200 µg.g^{-1}	650 °C, 200 µg.g^{-1}
$\left|\mathrm{d}\log\left(s\delta D_{Cr,jg}[m^3.s^{-1}]\right)\right|$ calculé	0,07	0,5	0,4	0,3

Détails du calcul d'incertitude due à la mesure de la composition initiale en chrome de l'alliage.

Le produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ a pour expression :

$$s\delta D_{Cr,jg}=1{,}322\cdot\sqrt{\frac{D_{Cr,v}}{t}}\cdot\left(-\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3}$$

ce qui donne

$$\log s\delta D_{Cr,jg}=\log 1{,}322+\frac{1}{2}\log D_{Cr,v}-\frac{1}{2}\cdot\log t-\frac{5}{3}\cdot\log\left(-\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}\right)$$

ainsi l'incertitude du logarithme décimal du produit triple $s\delta D_{Cr,jg}$ s'écrit :

$$\left|\mathrm{d}\log s\delta D_{Cr,jg}\right|=\left|\frac{1}{2}\mathrm{d}\log D_{Cr,v}\right|+\left|\frac{1}{2\cdot\ln 10}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{t}\right|+\left|\frac{5}{3\cdot\ln 10}\cdot\frac{\mathrm{d}\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}}{\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}}\right|$$

or

$$\mathrm{d}\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}=\frac{\partial\ln(\Delta x_{Cr}+\mathrm{d}\Delta x_{Cr})}{\partial x^{6/5}}-\frac{\partial\ln\Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}}$$

avec

$$\frac{\partial\ln(\Delta x_{Cr}+\mathrm{d}\Delta x_{Cr})}{\partial x^{6/5}}=\frac{\partial}{\partial x^{6/5}}\left(\ln\Delta x_{Cr}+\ln\left(1+\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)\right)$$

de plus

$$\lim_{\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\to 0}\ln\left(1+\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)=\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}$$

ce qui implique que

$$\mathrm{d}\frac{\partial \ln \Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}} = \frac{\partial}{\partial x^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)$$

de plus

$$\frac{\partial \ln \Delta x_{Cr}}{\partial x^{6/5}} = -\left(\frac{s\delta D_{Cr,jg}}{1{,}322} \cdot \sqrt{\frac{t}{D_{Cr,v}}}\right)^{-3/5}$$

On obtient ainsi

$$\left|\mathrm{d}\log s\delta D_{Cr,jg}\right| =$$

$$\left|\frac{1}{2}\mathrm{d}\log D_{Cr,v}\right| + \left|\frac{1}{2\cdot \ln 10}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{t}\right| + \left|\frac{5}{3\cdot \ln 10}\cdot\left(\frac{s\delta D_{Cr,jg}}{1{,}322}\cdot\sqrt{\frac{t}{D_{Cr,v}}}\right)^{3/5}\cdot\frac{\partial}{\partial x^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)\right|$$

De plus, on néglige l'incertitude relative de la durée d'immersion, $\frac{\mathrm{d}t}{t}$, on aussi a vu que l'incertitude sur le logarithme décimal du coefficient de diffusion en volume, $\mathrm{d}\log D_{Cr,v}$, était très faible. On obtient donc

$$\left|\mathrm{d}\log s\delta D_{Cr,jg}\right| = \left|\frac{5}{3\cdot \ln 10}\cdot\left(\frac{s\delta D_{Cr,jg}}{1{,}322}\cdot\sqrt{\frac{t}{D_{Cr,v}}}\right)^{3/5}\cdot\frac{\partial}{\partial x^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)\right|$$

Où $\frac{\partial}{\partial x^{6/5}}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta x_{Cr}}{\Delta x_{Cr}}\right)$ est la variation en fonction de la puissance 6/5 de la profondeur de l'incertitude relative de la différence de composition en chrome initiale et la composition à une position et un temps donnée.

9.5.6. Calcul de la quantité de chrome diffusée à l'interface de l'alliage

Nous avons vu que la densité de flux de chrome à l'interface sodium / alliage est donnée par l'équation :

$$J_{Cr,s}^{diff,all} = -\sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi\cdot t}}\cdot\left(c_{Cr,0} - c_{Cr,s}\right) \tag{9.29}$$

où $c_{Cr,0}$ et $c_{Cr,s}$ sont respectivement les concentrations de chrome initiale et à l'interface, en mol.m^{-3}. Cette équation peut s'écrire :

$$J_{Cr,s}^{diff,all} = -\sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi\cdot t}}\cdot\frac{\rho_{316L(N)}}{M_{Cr}}\cdot\left(w_{Cr,0}^{316L(N)} - w_{Cr,s}^{316L(N)}\right) \tag{9.30}$$

où $w_{Cr,0}^{316L(N)}$ et $w_{Cr,s}^{316L(N)}$ sont respectivement la composition en chrome initiale et à l'interface de l'acier 316L(N).

À partir de cette densité de flux, en supposant que le chrome qui diffuse dans l'acier vers la surface est entièrement dissous dans le sodium, il est possible de déterminer la quantité de chrome dissous dans le sodium avec la relation :

$$\frac{\mathrm{d}n_{Cr_{diff}}}{\mathrm{d}t} = -J_{Cr,s} \cdot \mathbb{s}_r \tag{9.31}$$

où $n_{Cr_{diff}}$ est la quantité de chrome qui diffuse vers la surface de l'acier en mol et $\mathbb{s}_r$ est l'aire de l'échantillon immergé dans le sodium en m^2. Par intégration de l'équation précédente pour la durée de corrosion considéré (t_{corr}), il vient :

$$n_{Cr_{diff}} = 2 \cdot \frac{\rho_{316L(N)}}{M_{Cr}} \cdot \left(w_{Cr,0}^{316L(N)} - w_{Cr,s}^{316L(N)}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi}} \cdot \mathbb{s}_r \cdot \sqrt{t_{corr}} \tag{9.32}$$

et

$$w_{Cr(NaCrO_2)}^{Na,eq} = \frac{n_{Cr_{diff}} \cdot M_{Cr}}{m_{Na}} \tag{9.33}$$

(en supposant que la masse des éléments dissous dans le sodium est négligeable devant la masse de sodium).

Le coefficient de diffusion apparent calculé selon la relation de [Hart, 1957] est proposé :

$$D_{Cr} = D_{Cr,v} + \frac{n}{\phi_g} \cdot \delta D_{Cr,jg} \tag{9.34}$$

où ϕ_g est la taille de grains, prise égale à 41 µm (§ 4.1.2) et n est un coefficient dépendant de la géométrie des grains. Dans notre cas, $n = 3$ [Mehrer, 2007].

Cette loi n'est rigoureusement valable que dans le cas où les diffusions en volume ($D_{Cr,v}$) et le produit $\frac{n}{\phi_g} \cdot \delta D_{Cr,jg}$ (similaire à un coefficient de diffusion aux joints de grains) sont du même ordre de grandeur, ce qui ne correspond pas exactement aux hypothèses précédentes mais qui permet de réaliser une estimation de la densité de flux.

9.5.7. Calcul de l'épaisseur de chromite de sodium attendue par diffusion du chrome

La prise de masse due à la formation de chromite de sodium à l'interface s'écrit :

$$\Delta m = \frac{M_{NaCrO_2} - M_{Cr}}{M_{NaCrO_2}} \cdot n_{NaCrO_2} \tag{9.35}$$

avec n_{NaCrO_2} le nombre de moles de chromite de sodium formée. En considérant que la densité de flux de diffusion du chrome détermine la cinétique de croissance de la chromite de sodium, on a $n_{NaCrO_2} = n_{Cr_{diff}}$. $n_{Cr_{diff}}$ est le nombre de moles de chrome diffusés par unité de surface, calculé en annexe 9.5.6 :

$$n_{Cr_{diff}} = 2 \cdot \frac{\rho_{316L(N)}}{M_{Cr}} \cdot \left(w_{Cr,0}^{316L(N)} - w_{Cr,s}^{316L(N)}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi}} \cdot \mathbb{s}_r \cdot \sqrt{t} \tag{6.23}$$

Ce calcul permet d'obtenir :

$$\frac{\Delta m}{\mathbb{s}_r} = \frac{M_{NaCrO_2} - M_{Cr}}{M_{NaCrO_2}} \cdot 2 \cdot \frac{\rho_{316L\,(N)}}{M_{Cr}} \cdot \left(w_{Cr,0}^{316L\,(N)} - w_{Cr,s}^{316L\,(N)}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr}}{\pi}} \cdot \mathbb{s}_r \cdot \sqrt{t} \qquad (9.36)$$

La prise de masse est alors de 5 mg.dm^{-2} au bout de 2000 h à 550 °C. Expérimentalement, cette prise de masse n'est pas atteinte.

À 650 °C, la prise de masse est théoriquement supérieure à 20 mg.dm^{-2} au bout de 500 h, cette prise de masse calculée est bien supérieure à la prise de masse expérimentale.

À 450 °C, la prise de masse est théoriquement supérieure à 3 mg.dm^{-2} au bout de 4000 h. Cette prise de masse calculée est inférieure à celle mesurée expérimentalement.

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène

Mots clés : Corrosion, sodium, acier austénitique, métal liquide.

Résumé : La France prévoit de construire des réacteurs nucléaires de 4e génération. Ils utiliseraient du sodium liquide comme fluide caloporteur et seraient construits en acier austénitique 316L(N). Afin de garantir un fonctionnement optimal, la tenue de cet acier doit être vérifiée. Pour cela, la corrosion de l'acier 316L(N) par le sodium liquide doit être bien connue.

La littérature montre que plusieurs phénomènes de corrosion sont possibles. Pour chacun de ces phénomènes, l'influence de la présence d'oxygène dans le sodium est grande. Nous avons donc étudié la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène.

Les données thermodynamiques permettent de montrer que la formation de chromite de sodium est possible sur les aciers austénitiques immergés dans le sodium contenant de l'ordre de 10 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène pour des températures inférieures à 650 °C (conditions réacteurs).

L'étude expérimentale montre que la chromite de sodium se forme à 650 °C dans le sodium contenant 200 $\mu g.g^{-1}$ d'oxygène. À cette même concentration et à 550 °C, la chromite de sodium est observée avec certitude uniquement pour les longues durées d'immersion (> 5000 h). Les résultats à 450 °C sont moins évidents. Par ailleurs, l'acier est appauvri en chrome dans toutes les conditions étudiées.

Ces résultats suggèrent que la chromite de sodium se dissout dans le sodium au fur et à mesure de sa formation. Des modèles de formation de la chromite de sodium, approchéelimitée par la diffusion du chrome dans l'acier (en volume et aux joints de grains) et de dissolution, supposée limitée par le transport dans le métal liquide ont permis de montrer que la formation et la dissolution simultanée de la chromite de sodium est un mécanisme possible pour expliquer nos résultats.

Title: Austenitic steel corrosion by oxygen-containing liquid sodium

Keywords: Corrosion, sodium, austenitic steel, liquid metal.

Abstract: France is planning to construct the 4th generation of nuclear reactors. They will use liquid sodium as heat transfer fluid and will be made of 316L(N) austenitic steel as structural materials. To guarantee optimal operation on the long term, the behavior of this steel must be verified. This is why corrosion phenomena of 316L(N) steel by liquid sodium have to be well-understood.

Literature points out that several corrosion phenomena are possible. Dissolved oxygen in sodium definitely influences each of the corrosion phenomenon. Therefore, the austenitic steel corrosion in oxygen-containing sodium is proposed in this study.

Thermodynamics data point out that sodium chromite formation on 316L(N) steel is possible in sodium containing roughly 10 $\mu g.g^{-1}$ of oxygen for temperature lower than 650 °C (reactor operating conditions).

The experimental study shows that sodium chromite is formed at 650 °C in the sodium containing 200 $\mu g.g^{-1}$ of oxygen. At the same concentration and at 550 °C, sodium chromite is clearly observed only for long immersion time (> 5000 h). Results at 450 °C are more difficult to interpret. Furthermore, the steel is depleted in chromium in all cases.

The results suggest the sodium chromite is dissolved in the sodium at the same time it is formed. Modelling of sodium chromite formation - approached by chromium diffusion in steel (in grain and grain boundaries -, and dissolution - assessed by transport in liquid metal - show that simultaneous formation and dissolution of sodium chromite is a possible mechanism able to explain our results.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France