

Oxydation de l'acier austénitique 316LN en milieu sodium liquide

M. Rivollier, J.-L. Courouau, M.-L. Giorgi, M. Tabarant

▶ **To cite this version:**

M. Rivollier, J.-L. Courouau, M.-L. Giorgi, M. Tabarant. Oxydation de l'acier austénitique 316LN en milieu sodium liquide. JECH 2015 - 46ème Journée d'Étude sur la Cinétique Hétérogène, Apr 2015, Grenoble, France. cea-02506799

HAL Id: cea-02506799

https://cea.hal.science/cea-02506799

Submitted on 12 Mar 2020

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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

OXYDATION DE L'ACIER AUSTÉNITIQUE 316LN EN MILIEU SODIUM LIQUIDE

Matthieu Rivollier[(1)], Jean-Louis Courouau[(1)], Marie-Laurence Giorgi[(2)], Michel Tabarant[(3)]

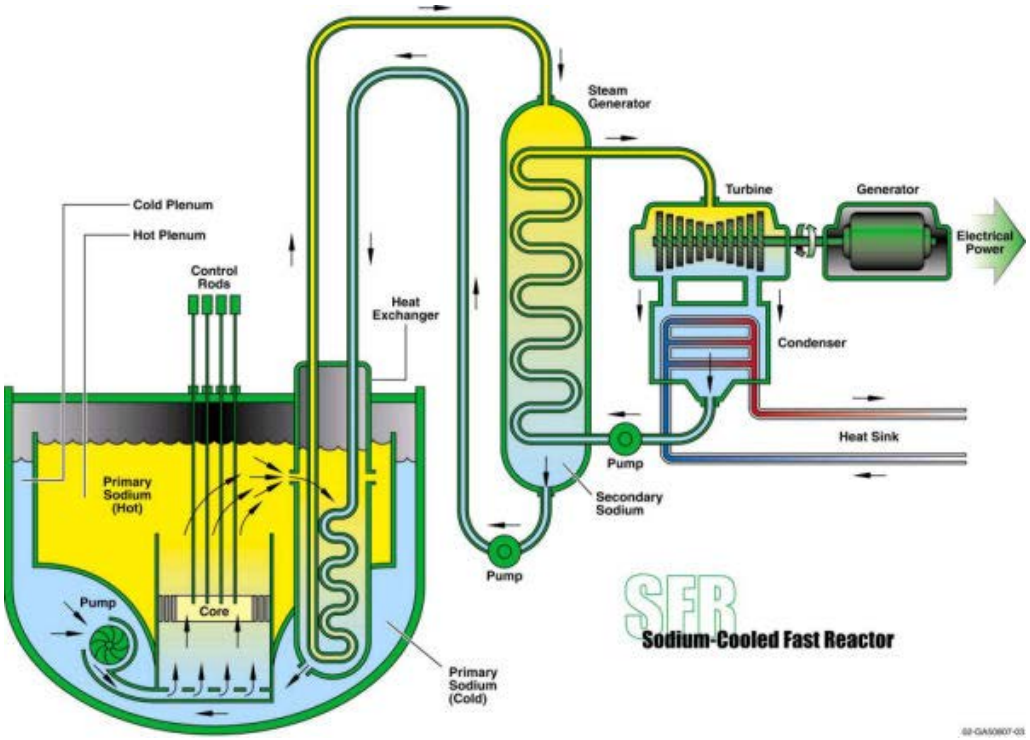
(1) CEA, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Étude de la Corrosion Non-Aqueuse, 91191 Gif-sur-Yvette, France
(2) Ecole Centrale Paris, Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, 92292 Chatenay-Malabry, France
(3) CEA,DEN, DPC, SEARS, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers , 91191 GIF-SUR-YVETTE, France

CONTEXTE

Réacteur à neutrons rapides :
Cuve primaire et circuits secondaires en acier austénitique 316LN

Durée de vie du réacteur : 60 ans

Environnement :
Sodium liquide purifié,
T = 400 à 550 °C
[O] < 10 µg/g (environ)



Observation sur réacteur : Oxydation dans la zone de condensats de sodium

Objectif :
Comprendre le rôle de l'**oxygène** sur la **corrosion** de l'acier 316LN par le **sodium liquide**

SOMMAIRE

1. Étude thermodynamique

2. Étude expérimentale
    1. Matériau et méthodes
    2. Caractérisations

SOMMAIRE

1. Étude thermodynamique

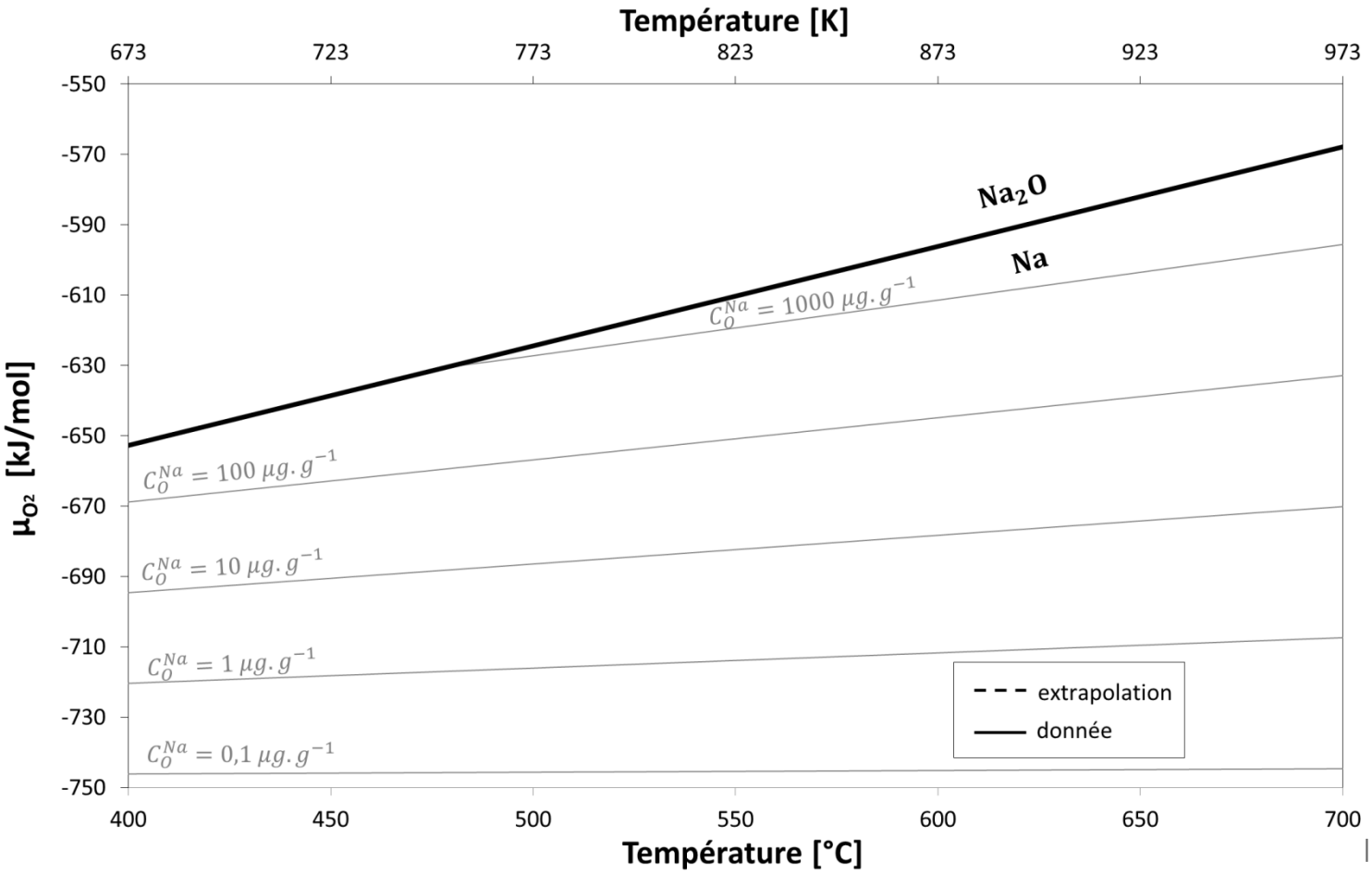
2. Étude expérimentale
    1. Matériau et méthodes
    2. Caractérisations

CARACTÉRISATION DU MILIEU SODIUM LIQUIDE

Forme de l'oxygène et du sodium :

Équilibre : $\frac{1}{2}O_2 + 2\,Na \rightleftarrows Na_2O$

➔ $\mu_{O_2}^{eq}(T)$: limite de prédominance entre Na_2O (au-dessus) et Na métallique (en dessous)



[Fredrickson 1973], [*Noden 1973]*

OXYDES SOLIDES POSSIBLES DANS LE SODIUM LIQUIDE

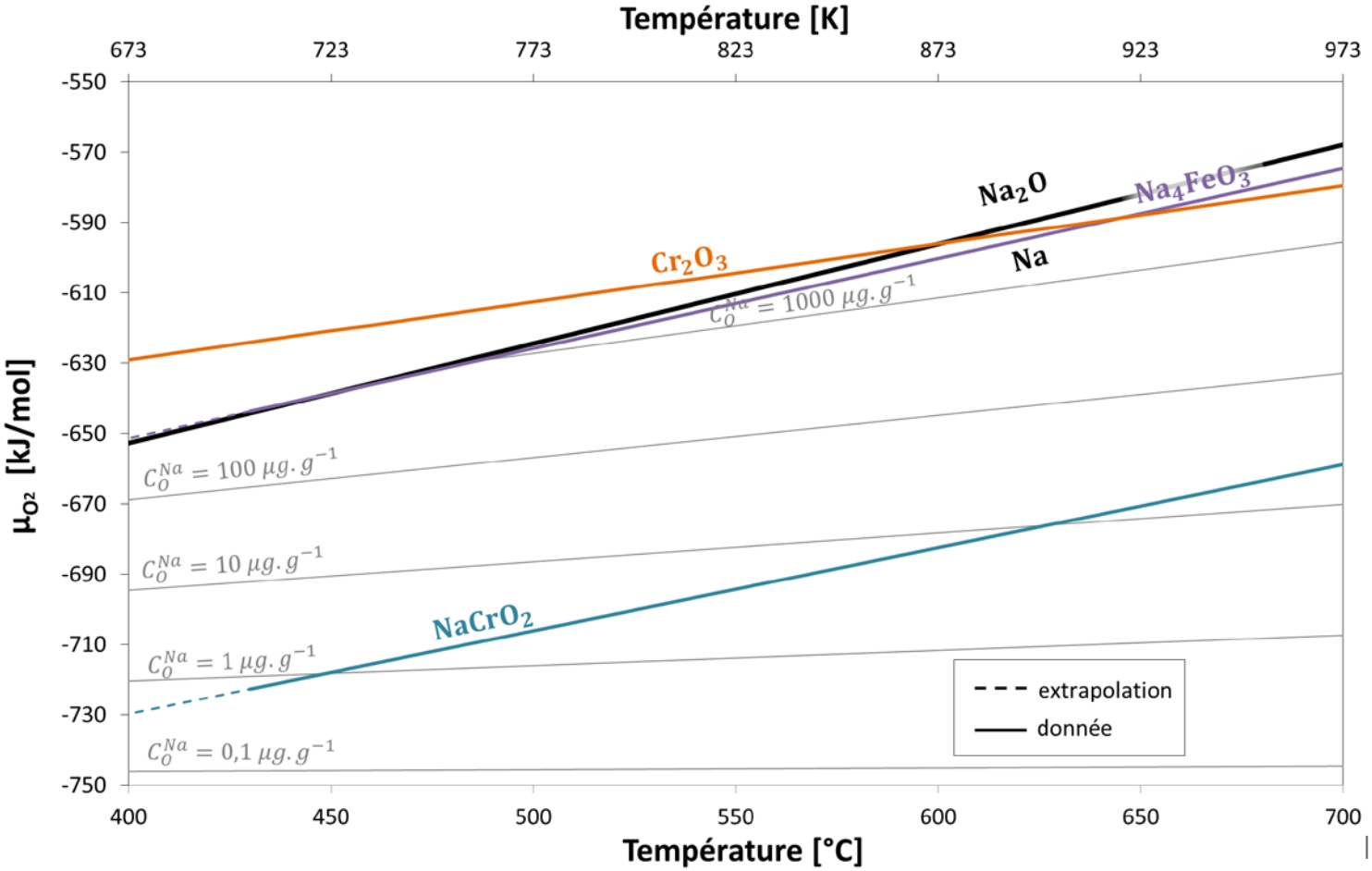
Oxydes solides :

Cr_2O_3 : à partir de 600 °C

Na_4FeO_3 : à partir de 450 °C

$NaCrO_2$

peuvent coexister avec le sodium en prédominance métallique



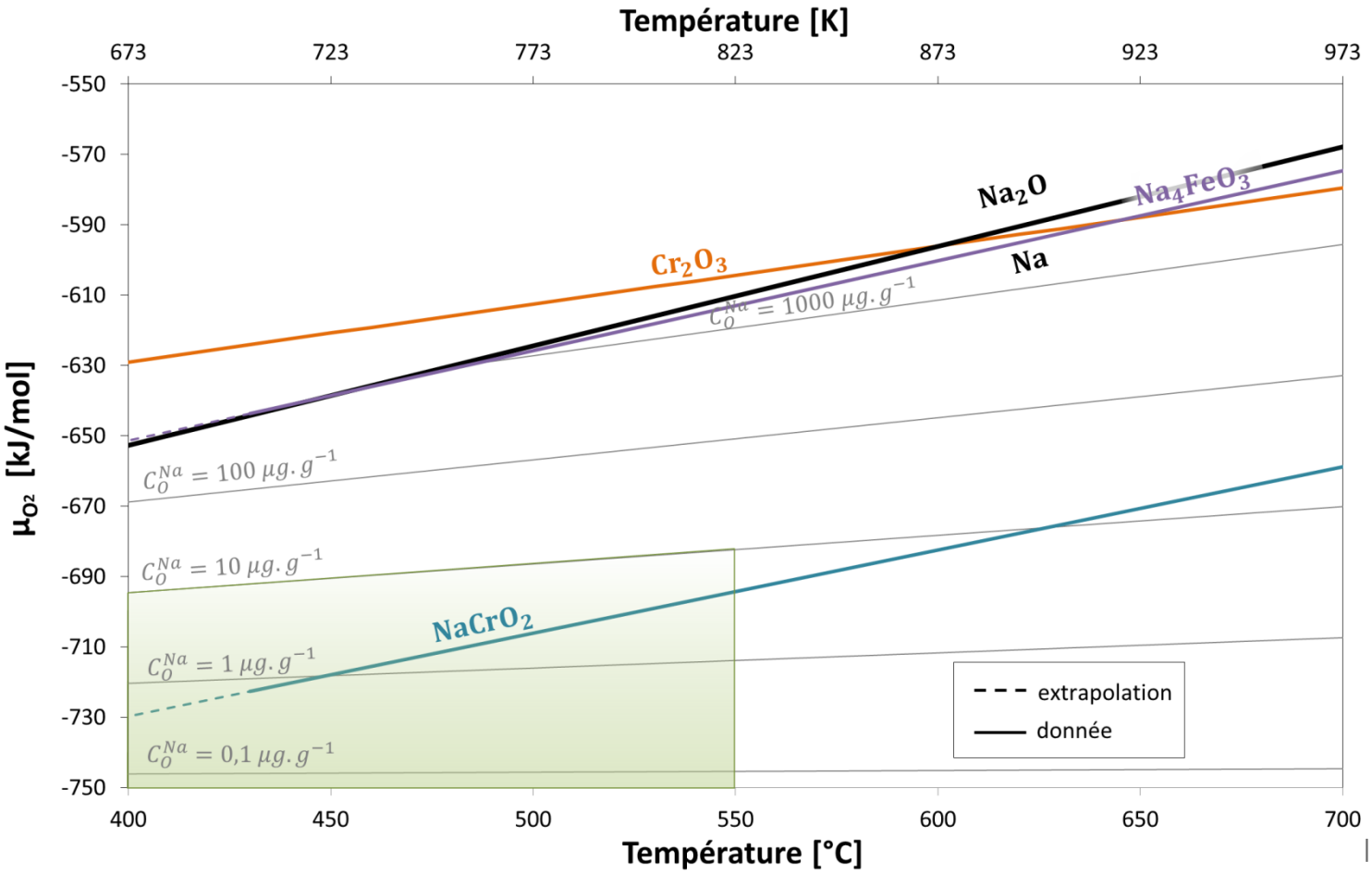
[Fredrickson 1973], [*Noden 1973*], *[Bhat 1988]*

OXYDE SOLIDE POSSIBLE DANS LES CONDITIONS D'EXPLOITATION DES RÉACTEURS

Exigence pour l'exploitation : $C_O^{Na} < 10\ \mu g.g^{-1}$

Domaine de température d'exploitation : 400 à 550 °C

Oxyde solide possible : **$NaCrO_2$** *[Cavell, Nicholas 1980]*

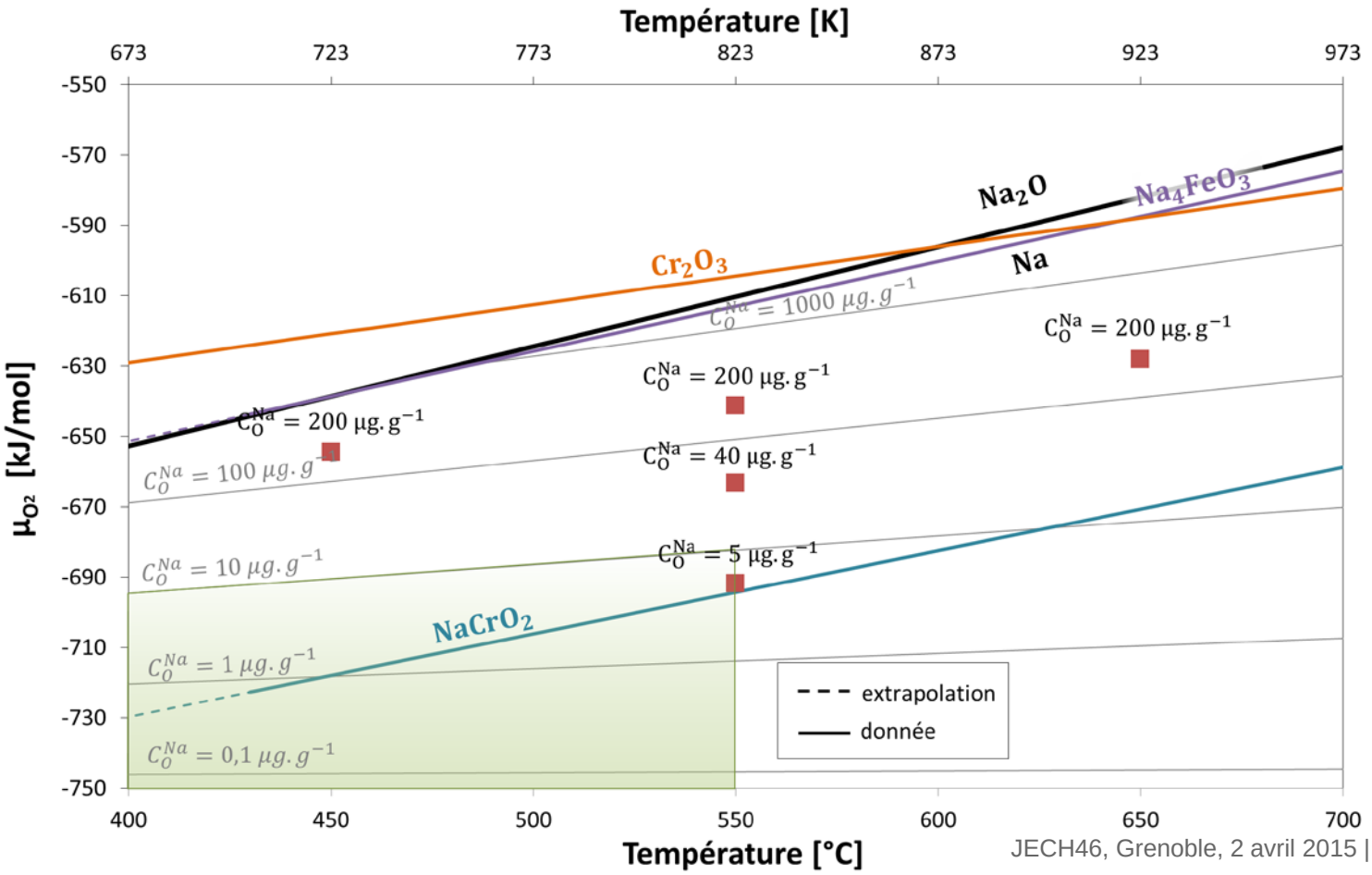


[Fredrickson 1973], [*Noden 1973], [Bhat 1988]*

POINTS ÉTUDIÉS

Températures : 450, 550 et 650 °C

Concentration en oxygène : 1 à 200 µg.g^{-1}



[Fredrickson 1973], [*Noden 1973], [Bhat 1988]*

SOMMAIRE

1. Étude thermodynamique

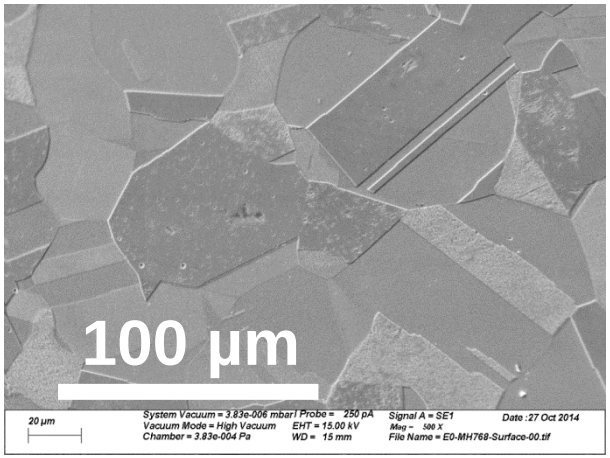
2. Étude expérimentale
    1. Matériau et méthodes
    2. Caractérisations

Matériaux : acier austénitique 316LN

- Composition

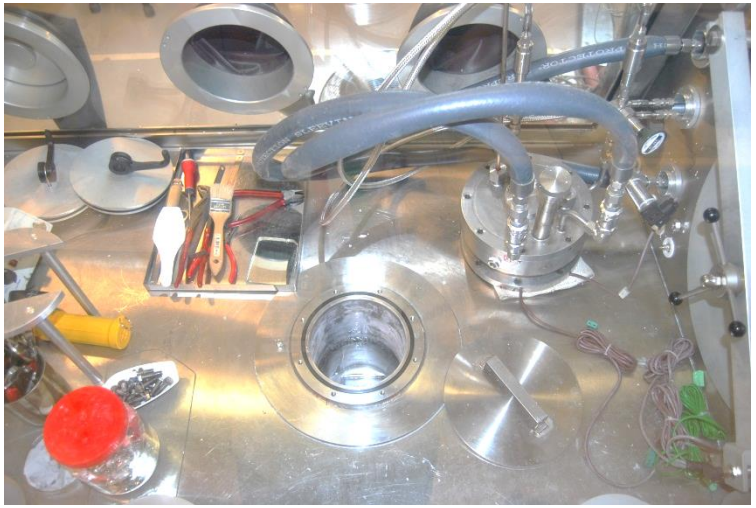
Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	C	Si
Concentration (pds%)	Bal.	17.9	12.1	2.35	1.72	0.012	0.45
Element	P	S	Ti	Al	Cu	Co	N
Concentration (pds%)	0.034	0.025	0.0015	0.0025	0.0025	0.0008	0,06-0,08

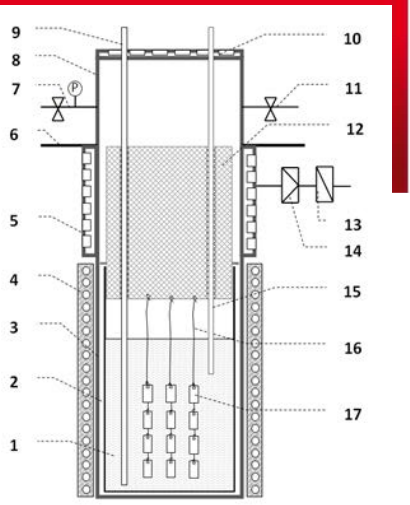
- Phase austénitique
- Taille de grains de l'ordre de 50 µm



MOYENS EXPÉRIMENTAUX







1- Liquid sodium, 2- Molybdenum crucible, 3- Thermal well, 4- Oven, 5- Cooling channels, 6- Gloves box floor, 7- Gas inlet and pressure monitoring, 8- Well cover, 9- Temperature well, 10- Upper cover cooling section, 11- Gas outlet, 12- Sodium vapor reflux condenser, 13- Aerosols filter, 14- Bursting disks, 15- Oxygen sensor, 16- Molybdenum wires, 17- Corrosion specimen

- 2,3 kg de sodium **statique** contenu dans un creuset en molybdène
- Système étanche pendant les essais de corrosion

- Sodium **purifié** initialement
- Ajout d'oxyde de sodium afin de **contrôler** précisément la **teneur en oxygène**
- Immersion des échantillons dans le sodium à 120 °C
- Séquence de **corrosion** :
  - durée : **100 h à 5000 h**
  - Température : **450 °C, 550 °C** et **650 °C**
- Après corrosion : lavage des échantillons dans l'éthanol

SOMMAIRE

1. Étude thermodynamique

2. Étude expérimentale
    1. Matériau et méthodes
    2. Caractérisations

CARACTÉRISATIONS DE SURFACES

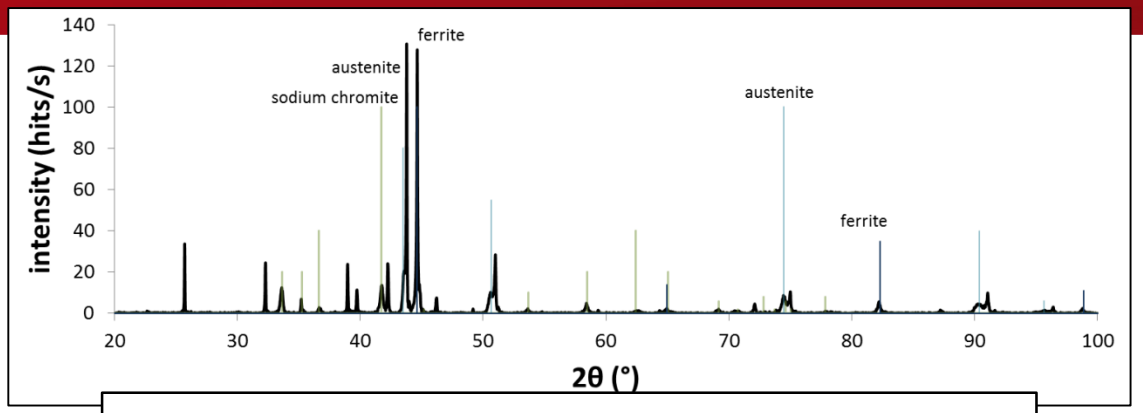
DRX :

Phases formées :

- $NaCrO_2$
- Carbures $(Mo_{0,5}M_{0,5})_6C$ (M=Fe, Ni, Mn)
- ($NaOH$-H_2O, Na_2O, Na_2O_2)

Phase initiale :

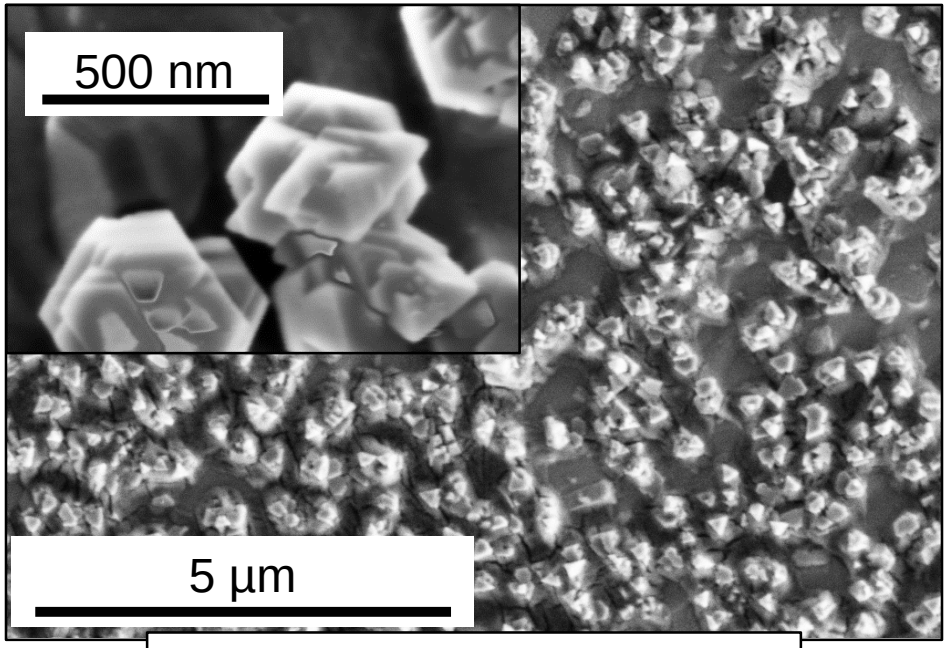
- Austénite



4241 h, 550 °C, [O]= 200 µg/g

Observations MEB des surfaces :

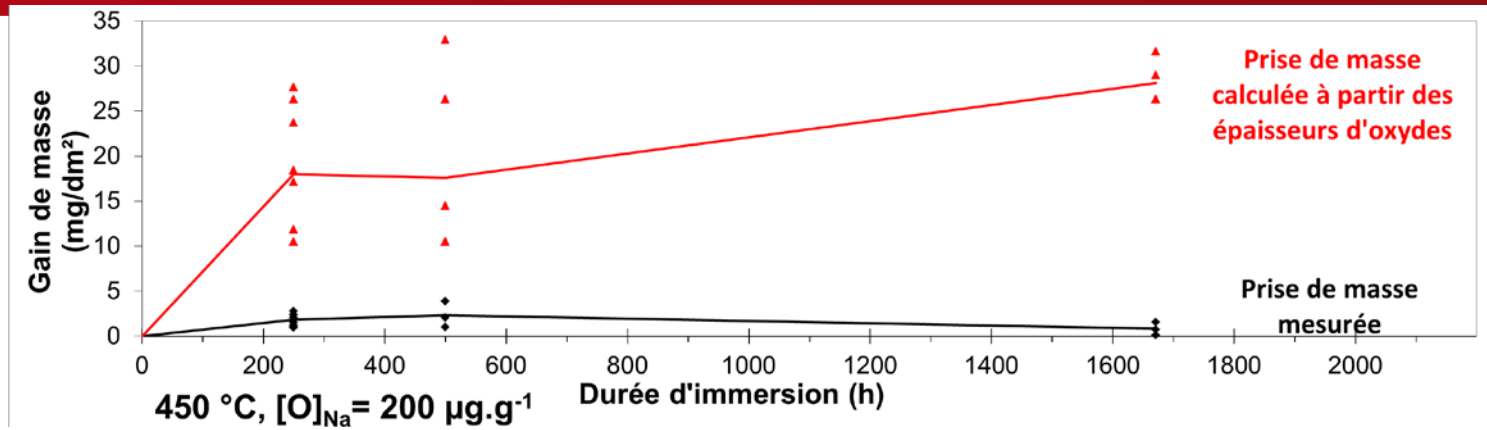
- Cristaux de surface riches en Cr, Na, O (EDS)

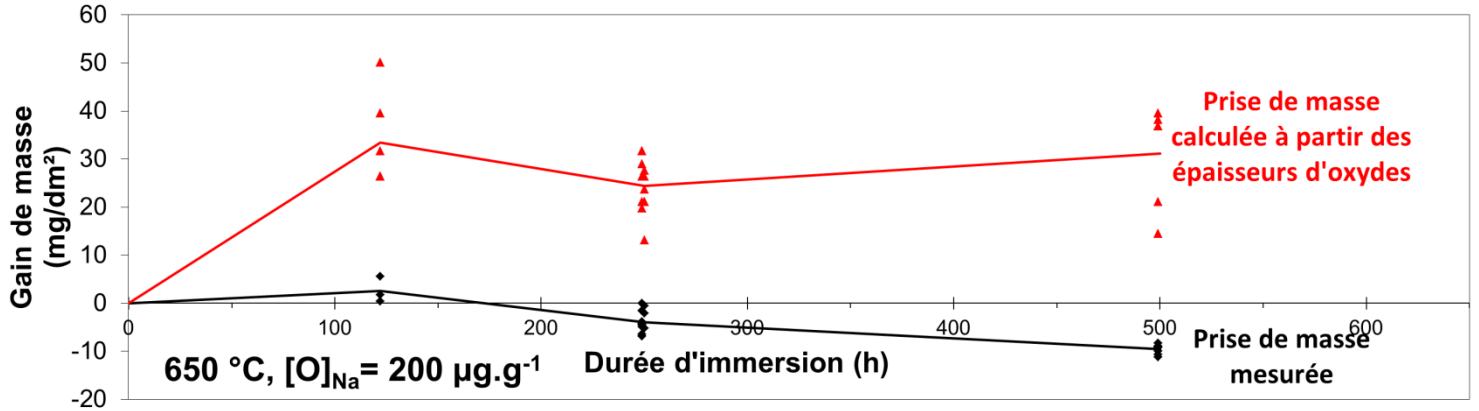


500 h, 550 °C, [O]= 200 µg/g

Chromite de sodium identifiée

CINÉTIQUES





À 450 °C :

- Augmentation de la masse d'oxyde plus rapide que celle de l'échantillon

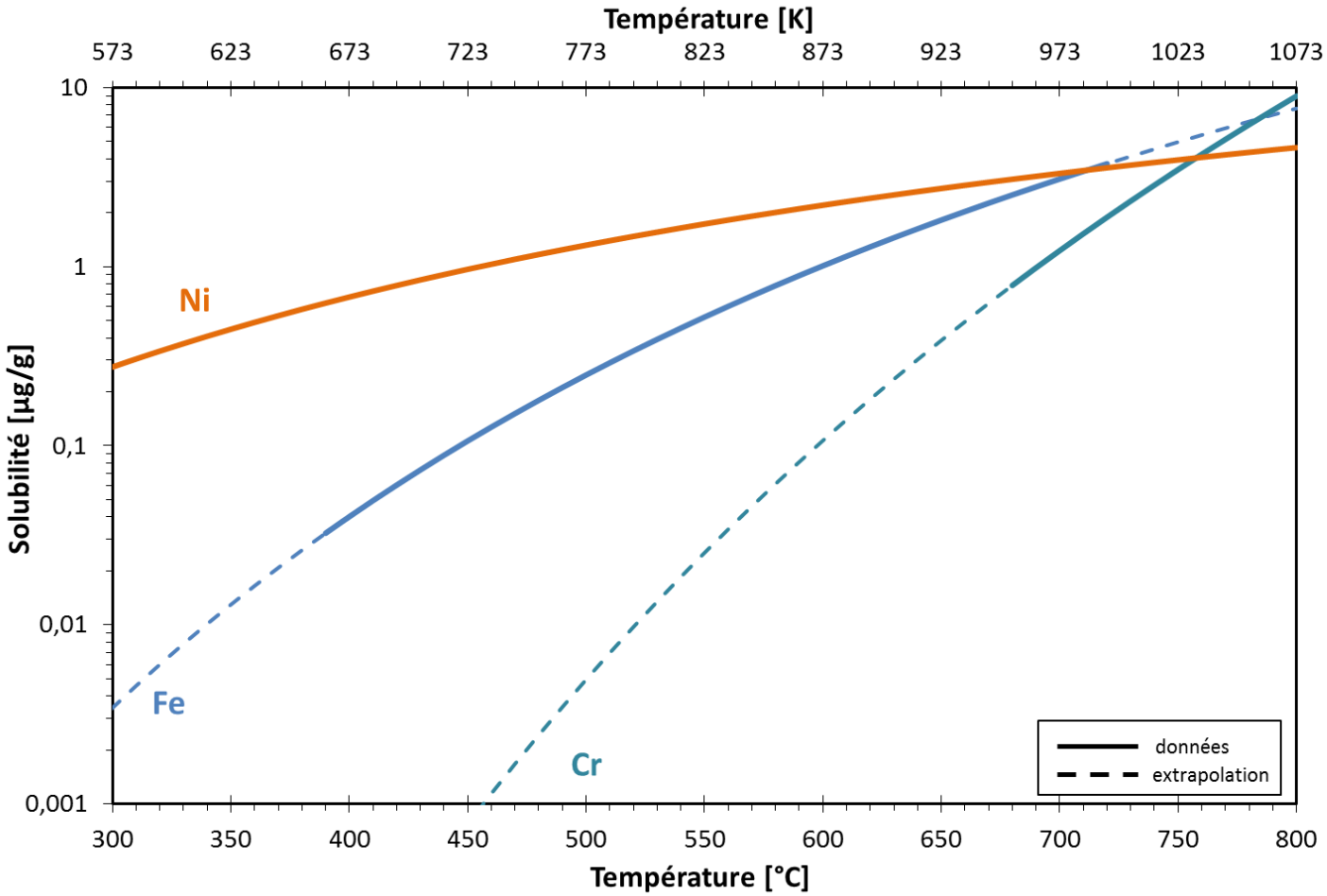
À 650 °C :

- Perte de masse globale
- Augmentation de la masse d'oxyde

Dissolution,
soit de l'oxyde
soit du matériau

FORCES MOTRICES DE LA DISSOLUTION

- Solubilité des éléments d'alliage dans le sodium



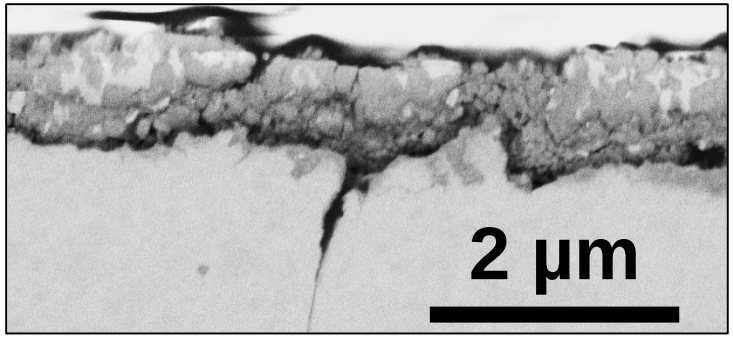
Solubilités du nickel et du fer relativement proches
Solubilité du chrome mal-connue

OBSERVATIONS EN COUPE

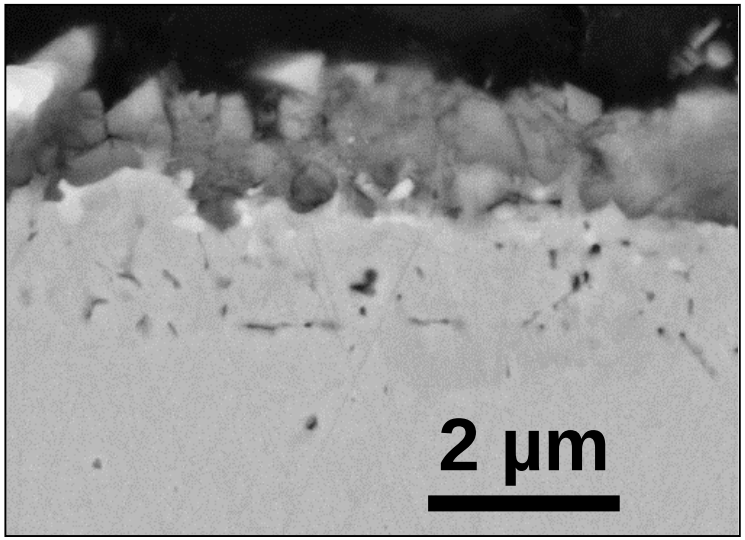
Observations en coupe :

- Couches d'oxyde ➔ $NaCrO_2$
- Cavités sous l'oxyde à 650 °C
- Phase riche en Mo et Fe, et zone appauvrie en chrome
- Marquage des joints de grains

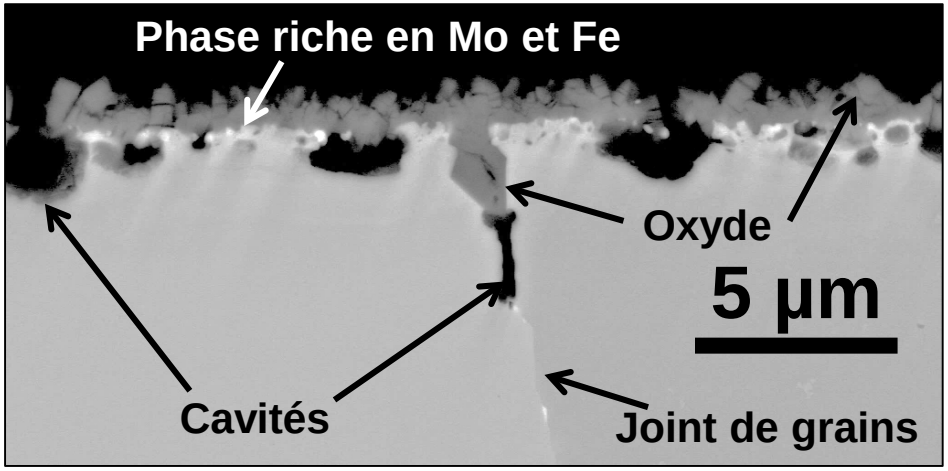
Oxydation homogène



1671 h, 450 °C, [O]= 200 µg.g^{-1}
Électrons rétrodiffusés



1600 h, 550 °C, [O]= 40 µg.g^{-1}
Électrons secondaires
(image V. Lorentz)



250 h, 650 °C, [O]= 200 µg.g^{-1}
Électrons rétrodiffusés

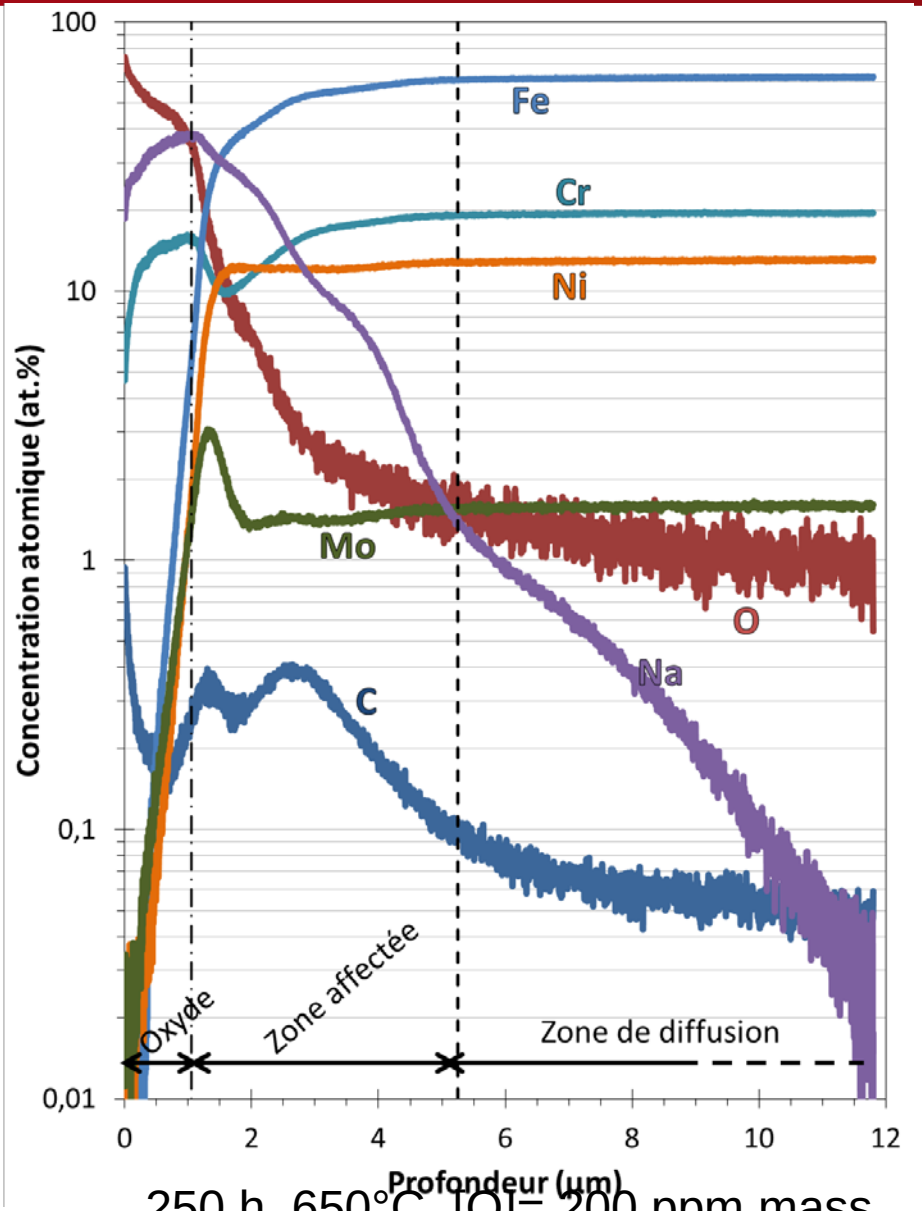
PROVENANCE DES CAVITÉS ET POROSITÉS

- Possibilités :
  - **Accumulation de lacunes** liées à la diffusion du Cr dans $NaCrO_2$?
  - Formation de cavités liées à un flux de lacunes **Kirkendall** ?
  - Formation de **cavités** remplies de **sodium**
    - Na dissous sous forme de NaOH lors de la préparation de la coupe
    - Observable en GD-OES/SDL : pas de préparation des surfaces (pas de dissolution de Na)

PROVENANCE DES CAVITÉS ET POROSITÉS

- Possibilités :
  - **Accumulation de lacunes** liées à la diffusion du Cr dans $NaCrO_2$?
  - Formation de cavités liées à un flux de lacunes **Kirkendall** ?
  - Formation de **cavités** remplies de **sodium**
    - Na dissous sous forme de NaOH lors de la préparation de la coupe
    - Observable en GD-OES/SDL : pas de préparation des surfaces (pas de dissolution de Na)

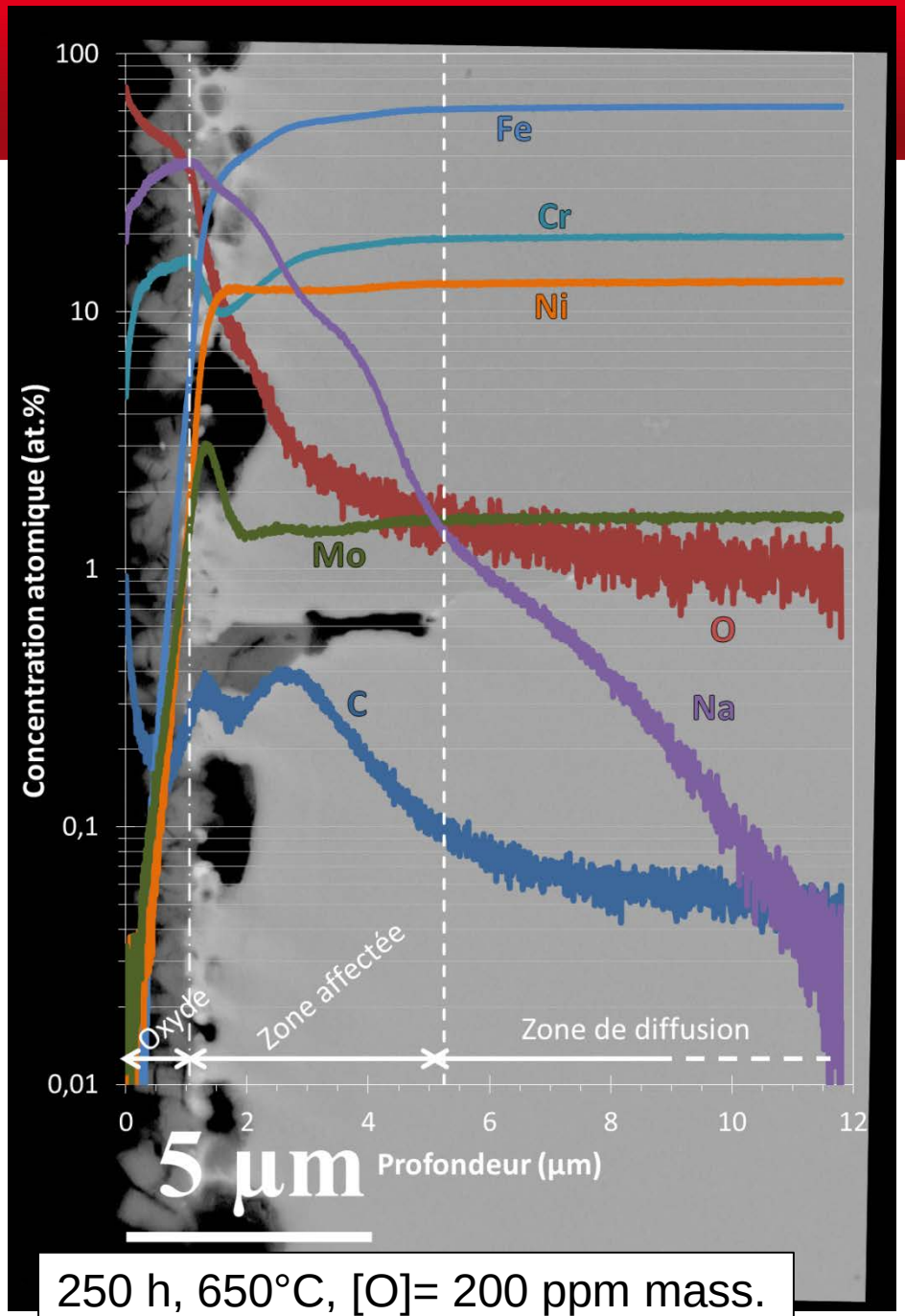
GD-OES/SDL



250 h, 650°C, [O]= 200 ppm mass.

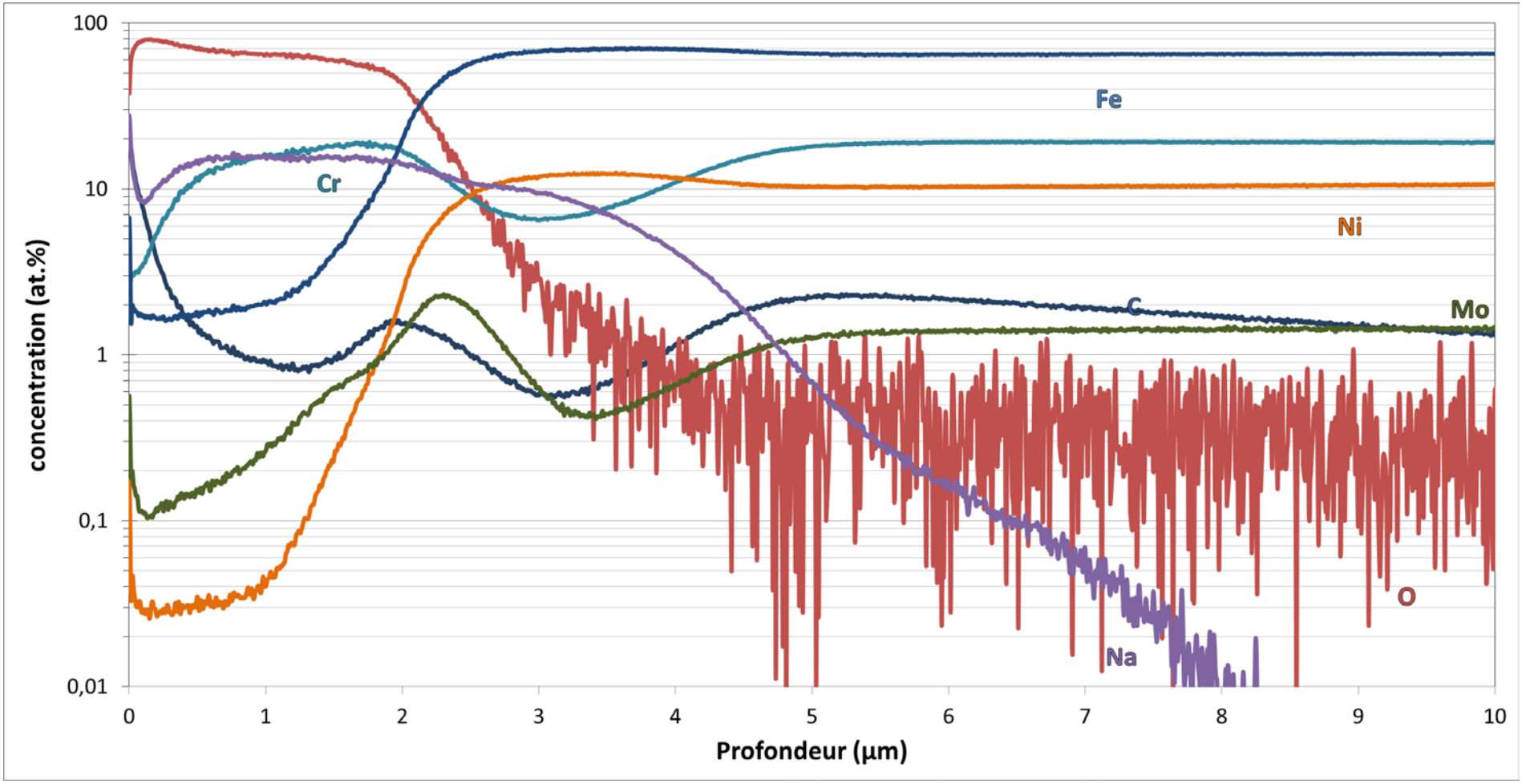
GD-OES/SDL
MEB (COUPE)

Concentration en sodium plus importante dans la zone des cavités



250 h, 650°C, [O]= 200 ppm mass.

GD-OES/SDL



5000 h, 550°C, [O]= 40 ppm mass.

BILAN DES OBSERVATIONS

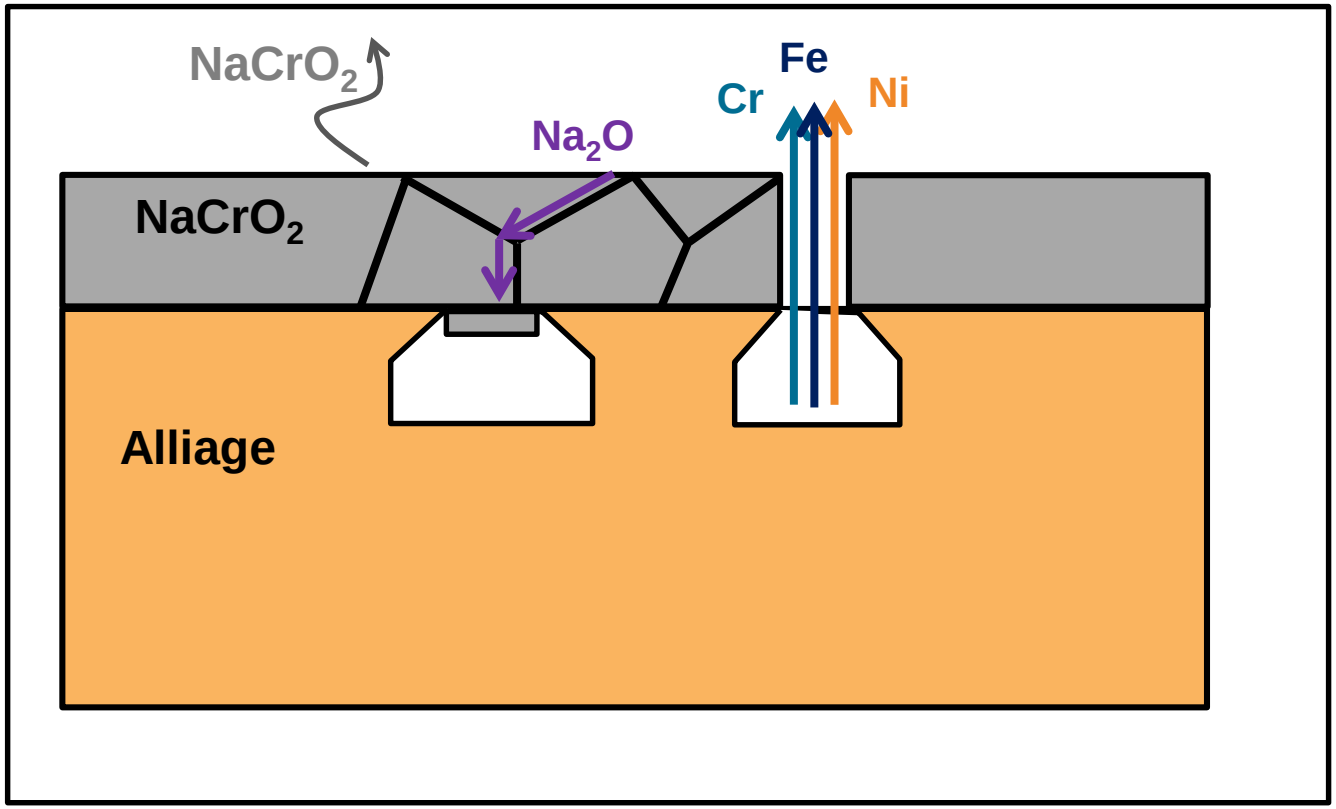
Cavités remplies de sodium

Appauvrissement en chrome sous la surface

MÉCANISME DE FORMATION DES CAVITÉS

- Réaction :

$$2 \cdot Na_2O + Cr \rightleftarrows NaCrO_2 + 3 \cdot Na$$



BILAN DES OBSERVATIONS

Cavités remplies de sodium

Appauvrissement en chrome sous la surface

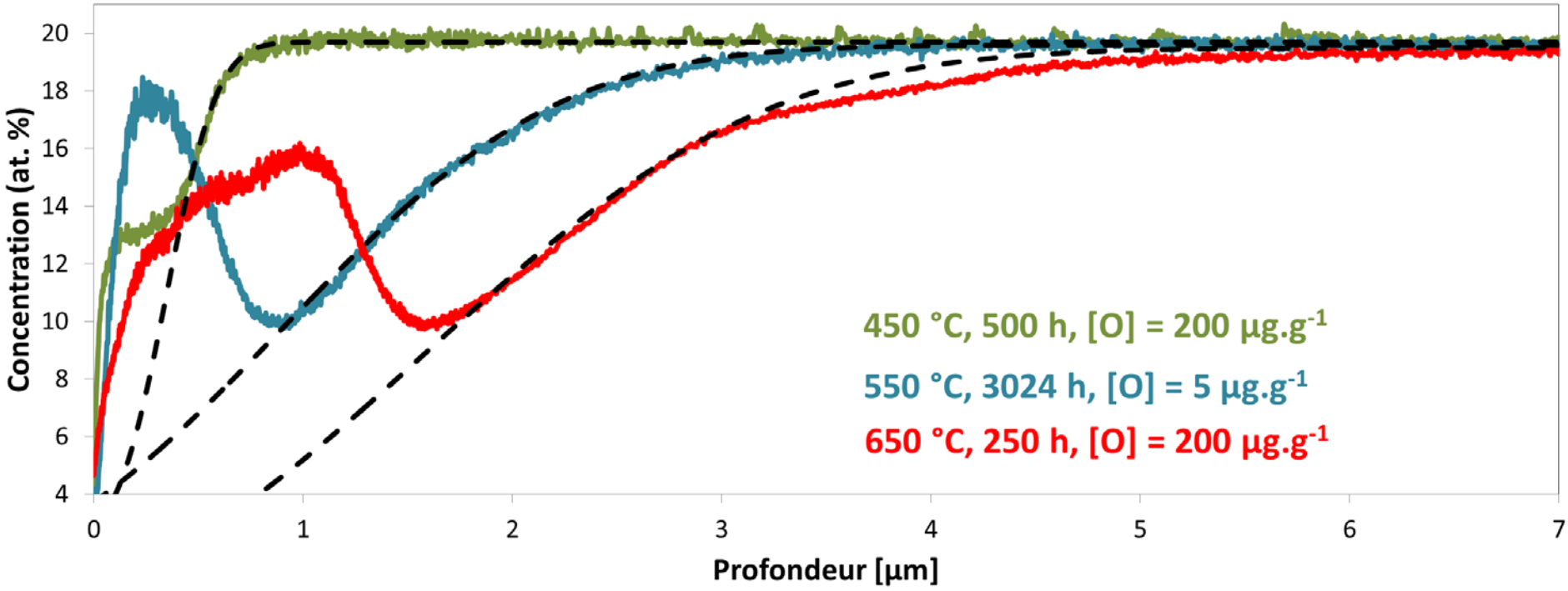
COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU CHROME

Hypothèse : la diffusion est l'étape limitante de l'oxydation, et la diffusion est prépondérante aux joints de grains

- ➔ concentration constante à l'interface oxyde/métal
- ➔ concentration initiale à l'infini
- ➔ pas de récession de surface

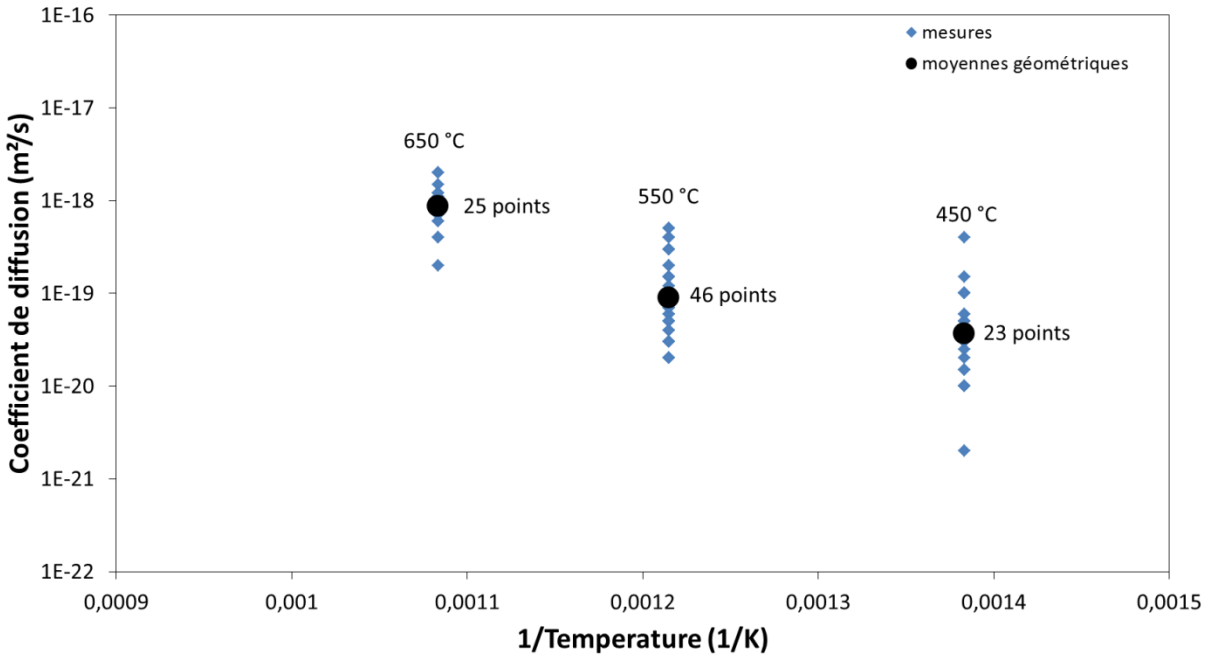
Conditions initiales imposent la solution de l'équation de Fick :

$$\frac{C(x,t) - C_{interface}}{C_{316LN} - C_{interface}} = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

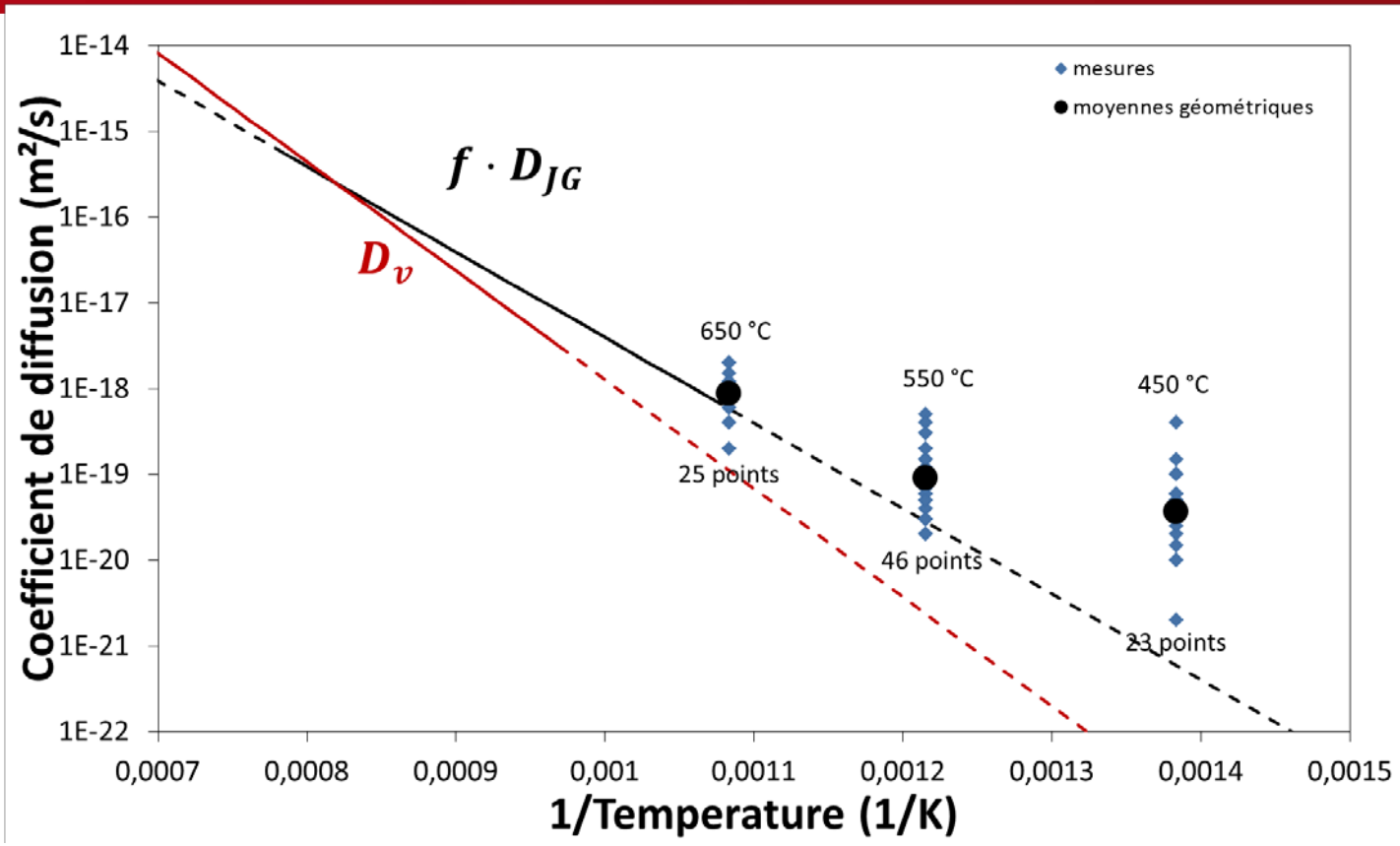


COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU CHROME

Application de l'hypothèse à tous les essais



COMPARAISON



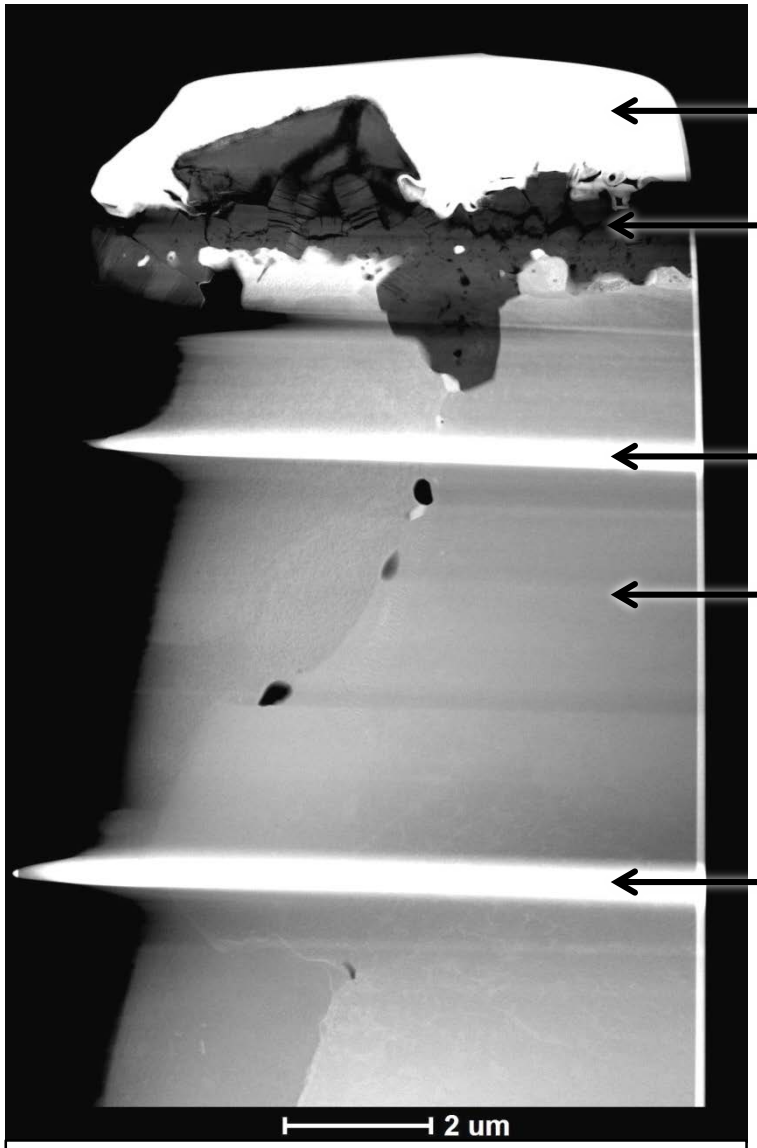
$$D_{app} = (1 - f)D_v + f D_{JG}$$

Avec $f = \frac{\delta D_{JG}}{n\phi} \ll 1$

- Domaine de température sans données connues dans la bibliographie
- Si diffusion : prépondérante aux joints de grains

[Smith 1975]

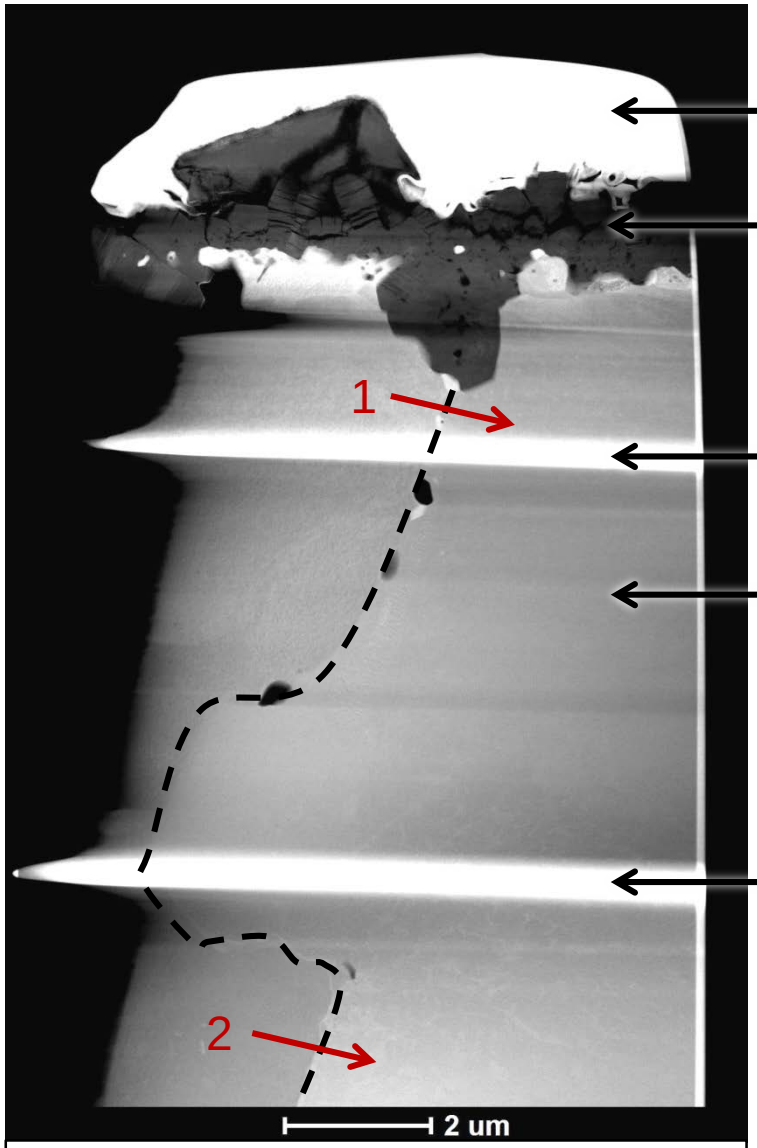
IMAGERIE MET



250 h, 650°C, [O]= 200 µg/g

- Observation en MET de lame mince découpée autour d'un joint de grain au FIB (« Focused ion beam »)
- Observation en champ sombre (zone claire = éléments plus lourds)

IMAGERIE MET



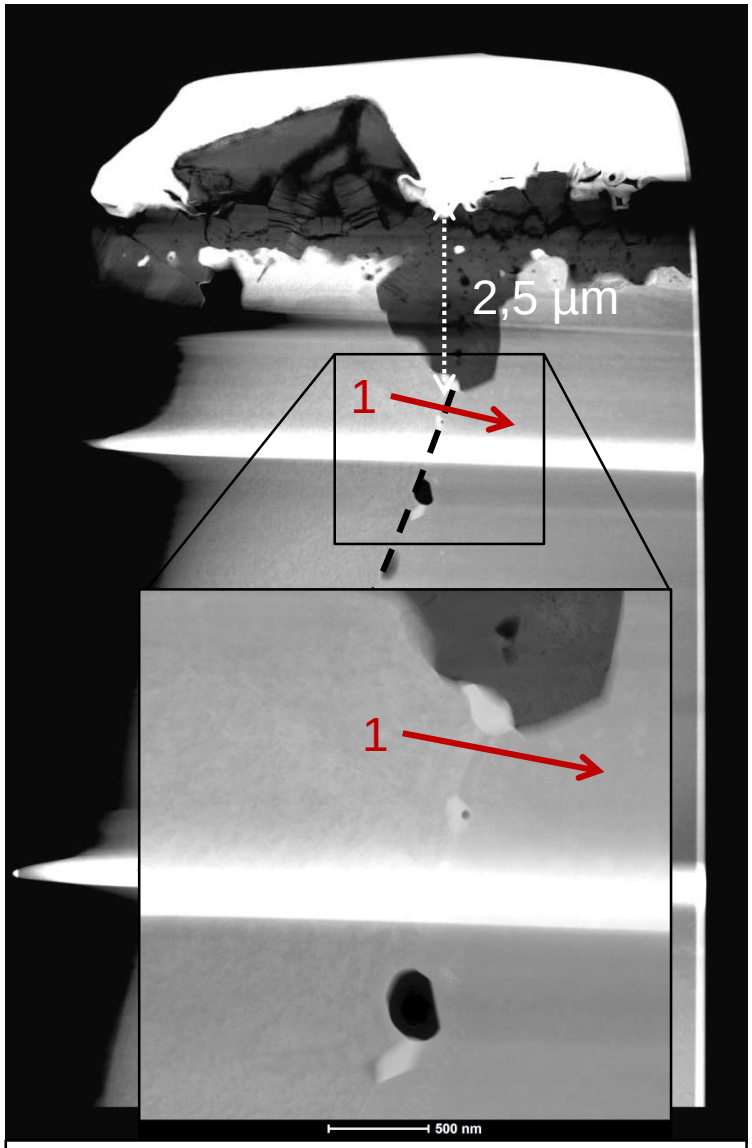
250 h, 650°C, [O]= 200 µg/g

- Observation en MET de lame mince découpée autour d'un joint de grain au FIB (« Focused ion beam »)
- Observation en champ sombre (zone claire = éléments plus lourds)
- Profils transversaux au joint de grains (lame mince)

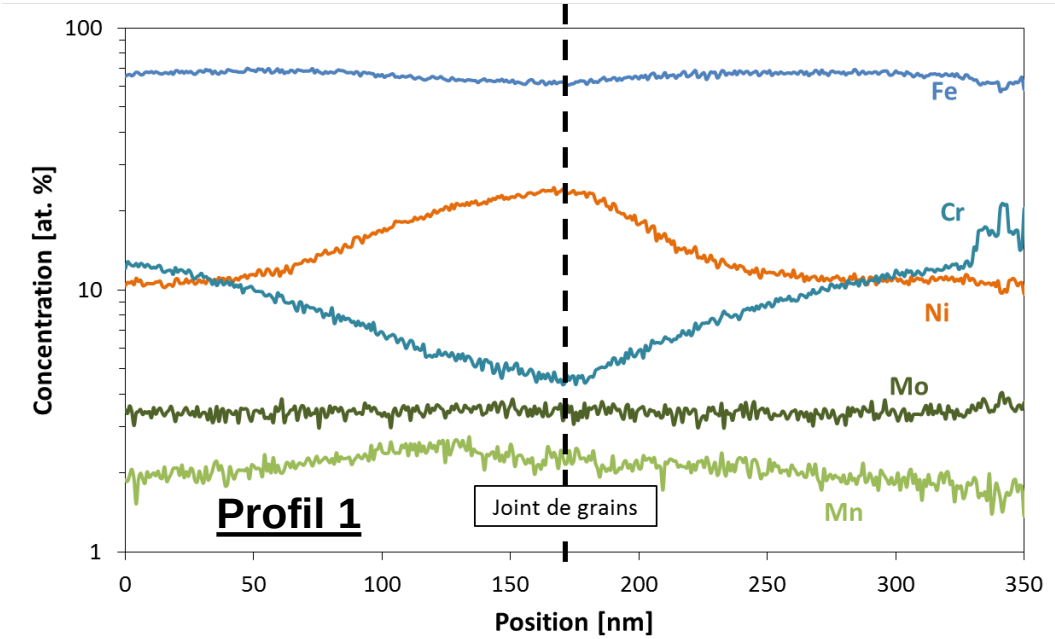
Joint de grain

Profil EDS

PROFIL EDS MET : PROFIL PROCHE DE LA SURFACE



250 h, 650°C, [O]= 200 µg/g

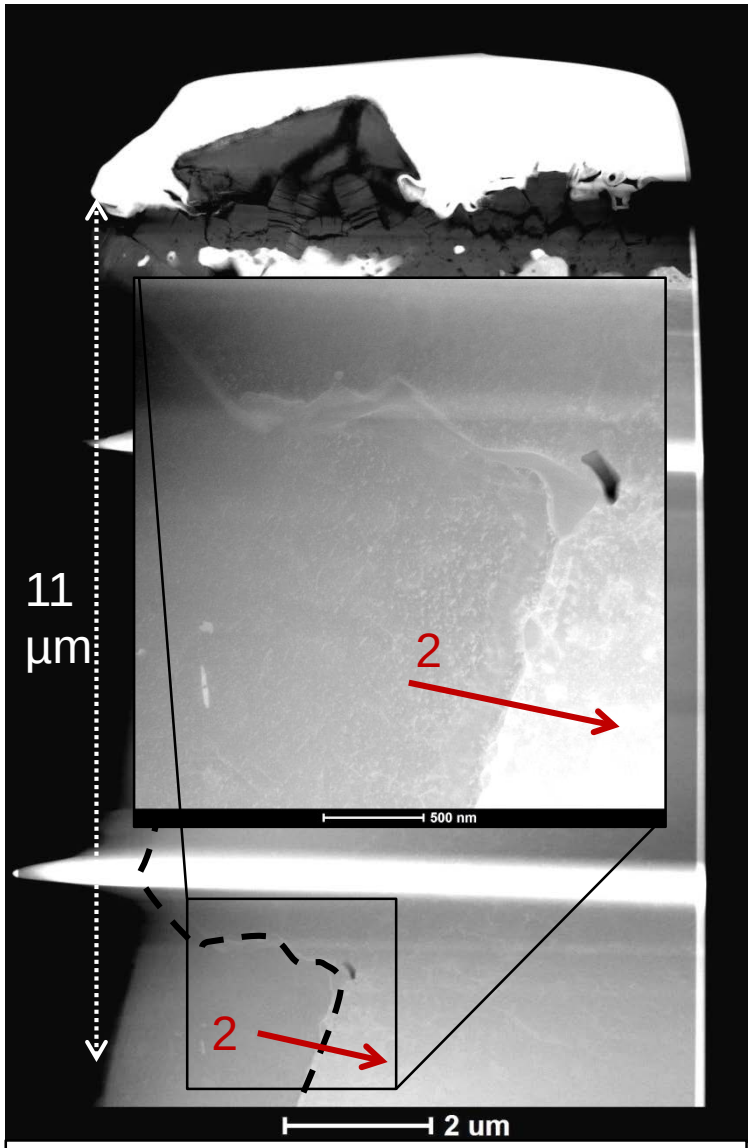


Appauvrissement en chrome aux joints de grains observé

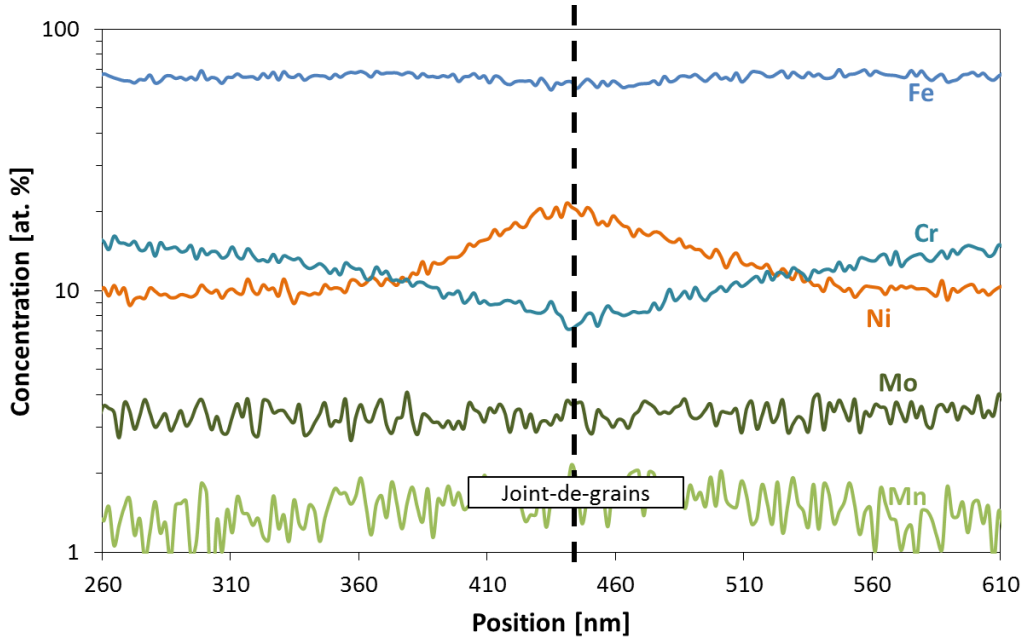
Joint de grain

Profil EDS

PROFIL EDS STEM : PROFIL PLUS EN PROFONDEUR



250 h, 650°C, [O]= 200 µg/g



Appauvrissement en chrome aux joints de grains observé jusqu'à 10 µm au moins

Joint de grain

Profil EDS

CONCLUSION

Bilan

- Caractérisation plus fine de la morphologie de corrosion en fonction de la température
- Proposition de mécanisme pour la formation de cavité et pour expliquer la dissolution

Perspectives

- Vérifications des mécanismes proposés
  - Identification de l'interface de réaction
  - Modification de la microstructure pour accélérer ou ralentir le flux de chrome
- Analyse de la pénétration de sodium

Matthieu Rivollier[1], Jean-Louis Courouau[1],
Marie-Laurence Giorgi[2], Michel Tabarant[3]

OXYDATION DE L'ACIER AUSTÉNITIQUE 316LN EN MILIEU SODIUM LIQUIDE