



HAL
open science

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.

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

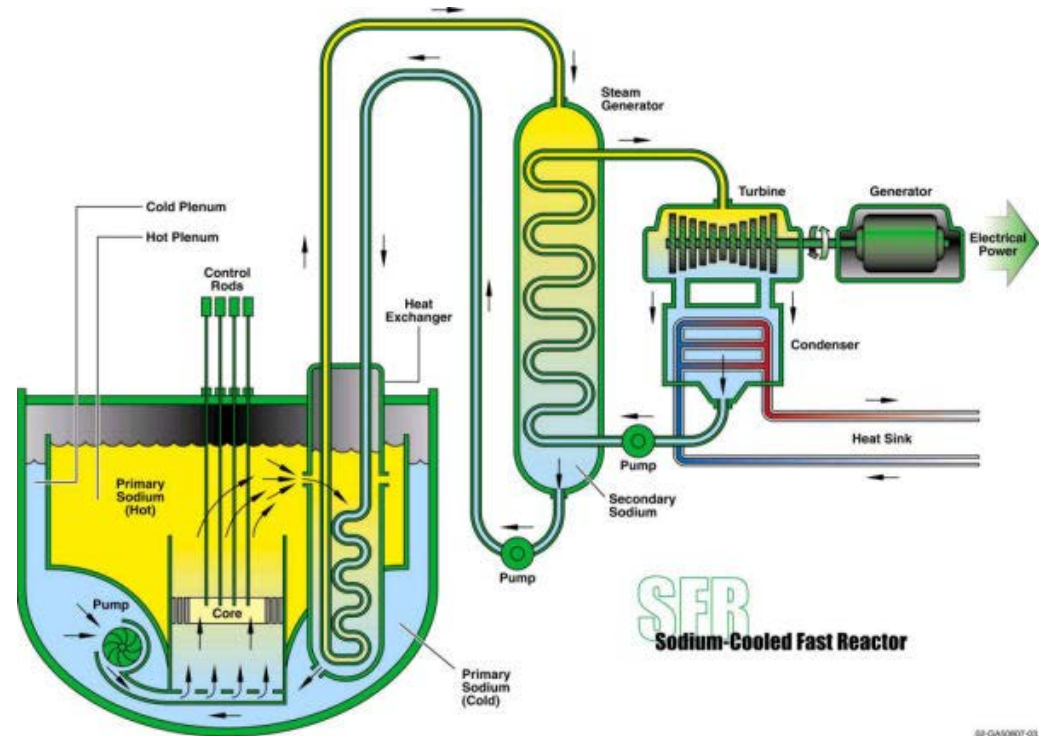
(2) Ecole Centrale Paris, Laboratoire Génie des Procédés et Matériaux, 92292
Chatenay-Malabry, France

(3) CEA, DEN, DPC, SEARS, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers ,
91191 GIF-SUR-YVETTE, France

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

Durée de vie du réacteur : 60 ans

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



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

Objectif :

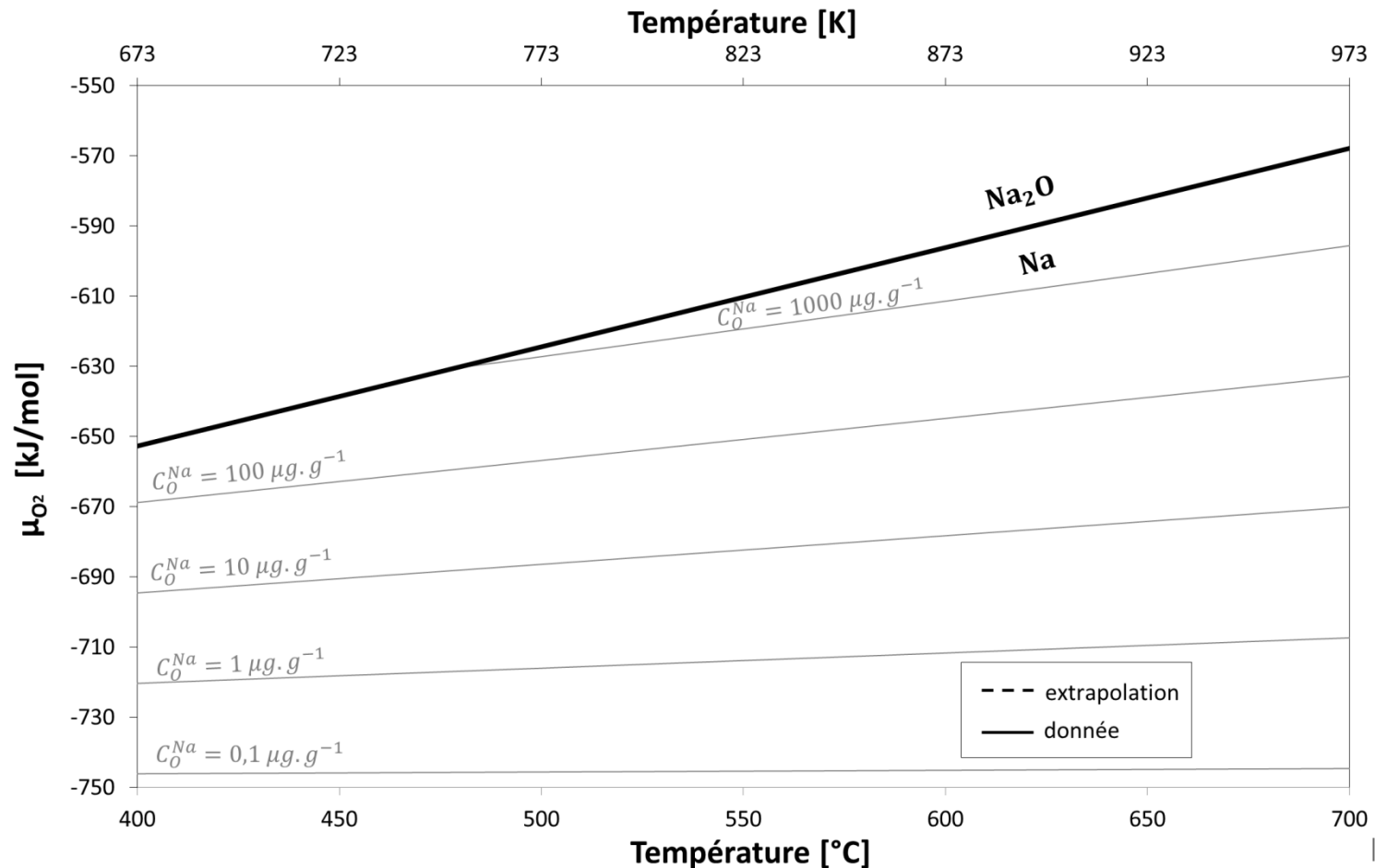
Comprendre le rôle de l'**oxygène** sur la **corrosion** de l'acier 316LN par le **sodium liquide**

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

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

Forme de l'oxygène et du sodium :

→ $\mu_{\text{O}_2}^{eq}(T)$: limite de prédominance entre Na_2O (au-dessus) et Na métallique (en dessous)



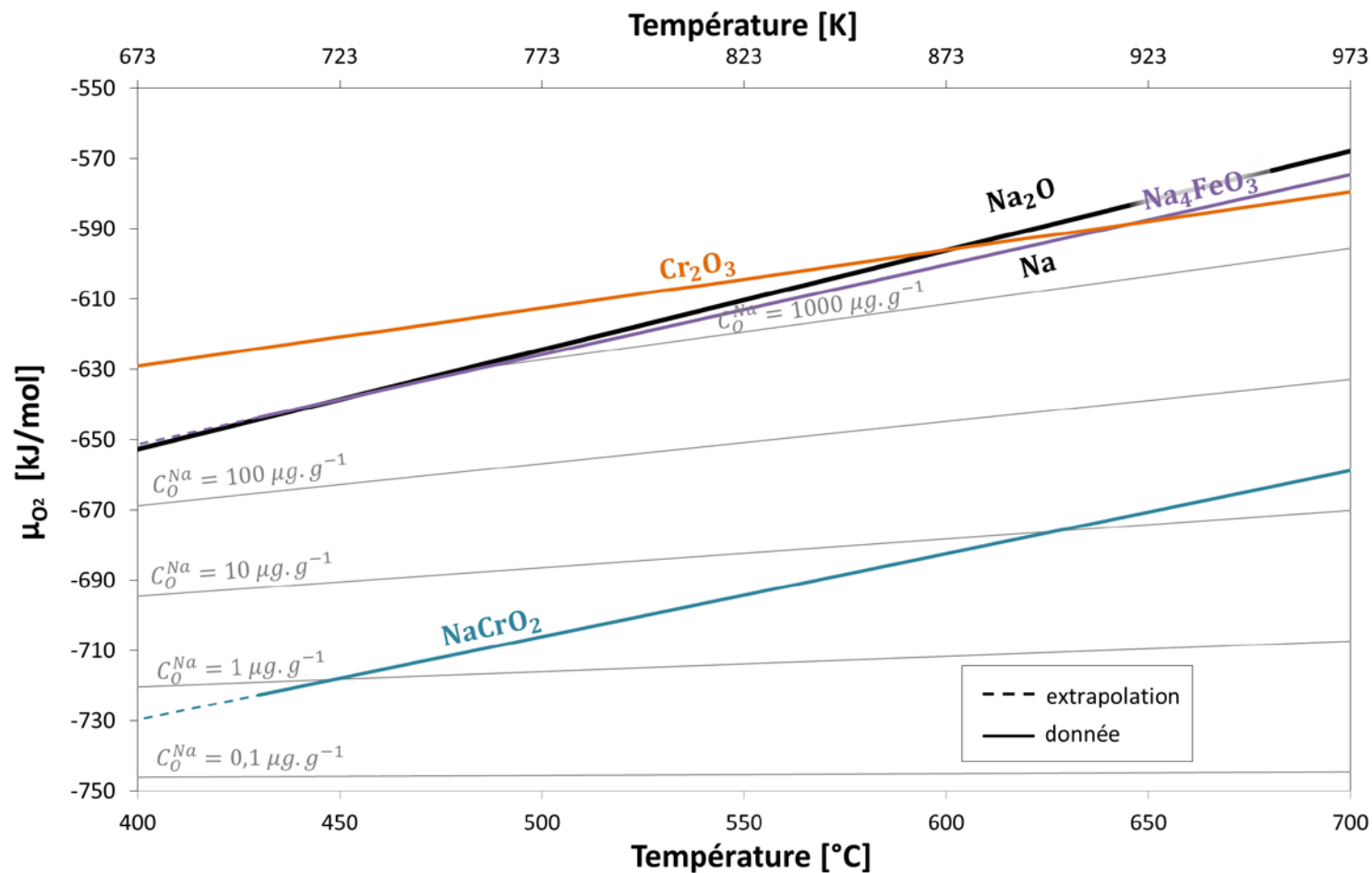
Oxydes solides :

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

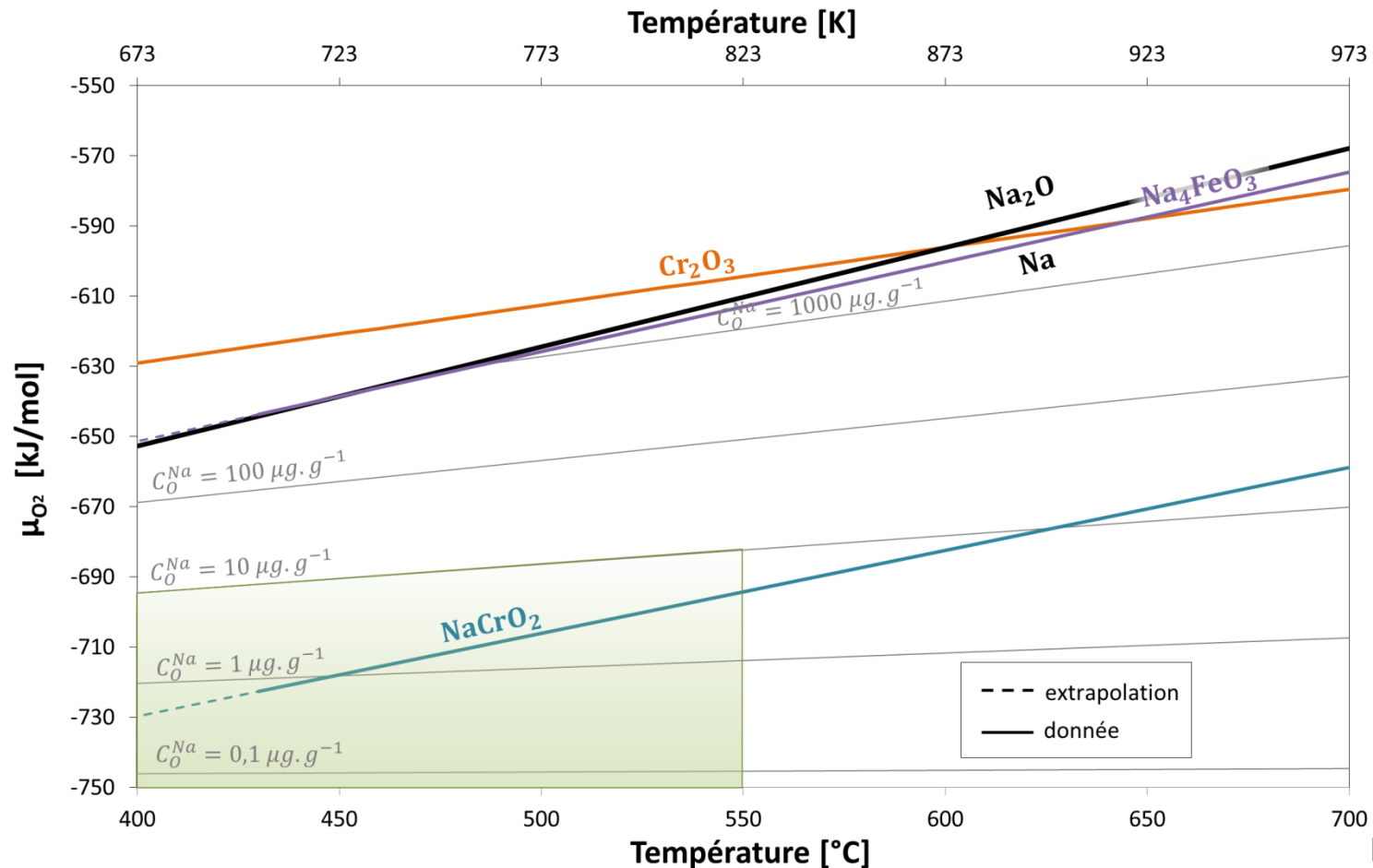


OXYDE SOLIDE POSSIBLE DANS LES CONDITIONS D'EXPLOITATION DES RÉACTEURS

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

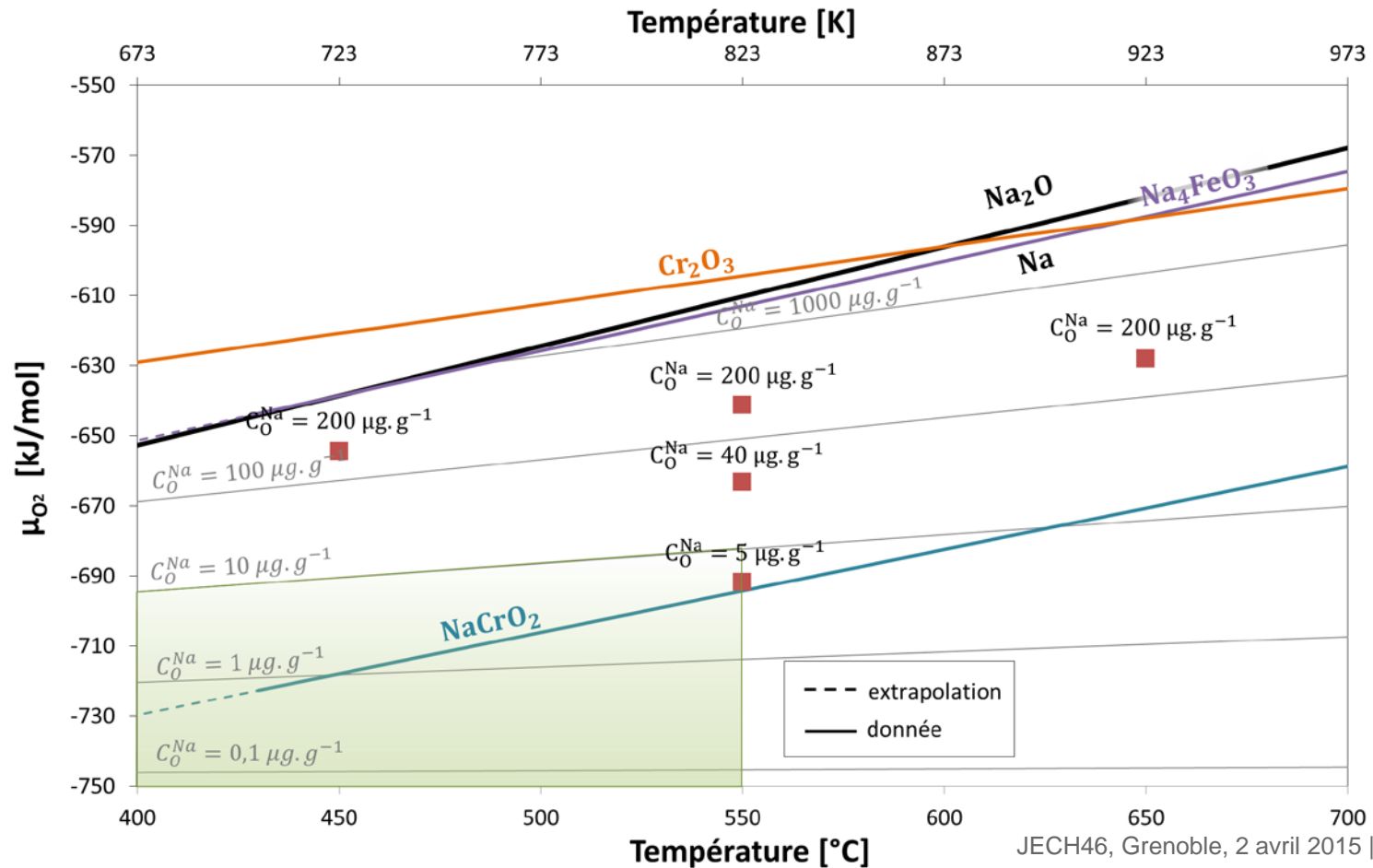
Domaine de température d'exploitation : 400 à 550 °C

Oxyde solide possible : **NaCrO₂** [Cavell, Nicholas 1980]



Températures : 450, 550 et 650 °C

Concentration en oxygène : 1 à 200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$



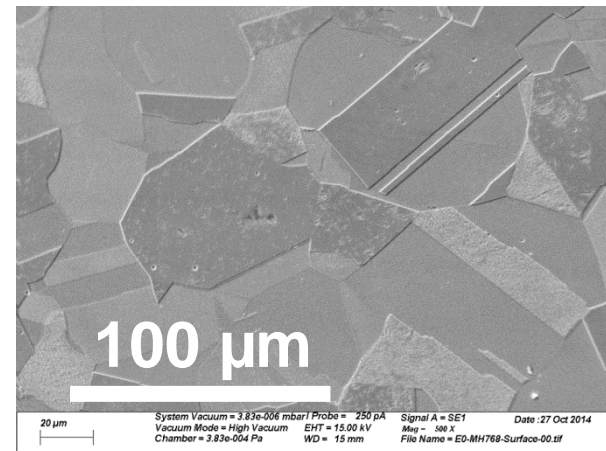
1. Étude thermodynamique
2. Étude expérimentale
 1. Matériau et méthodes
 2. Caractérisations

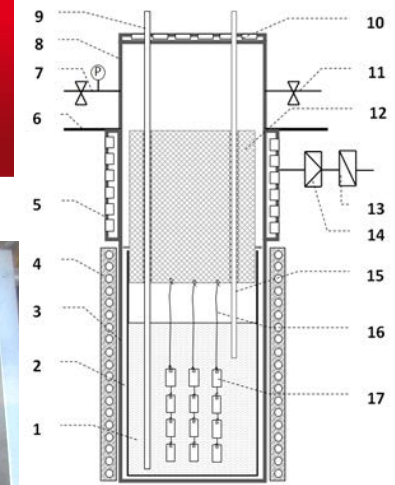
Matériaux : acier austénitique 316LN

- 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





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

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

DRX :

Phases formées :

- NaCrO_2
- Carbures $(\text{Mo}_{0,5}\text{M}_{0,5})_6\text{C}$
(M=Fe, Ni, Mn)
- $(\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}_2)$

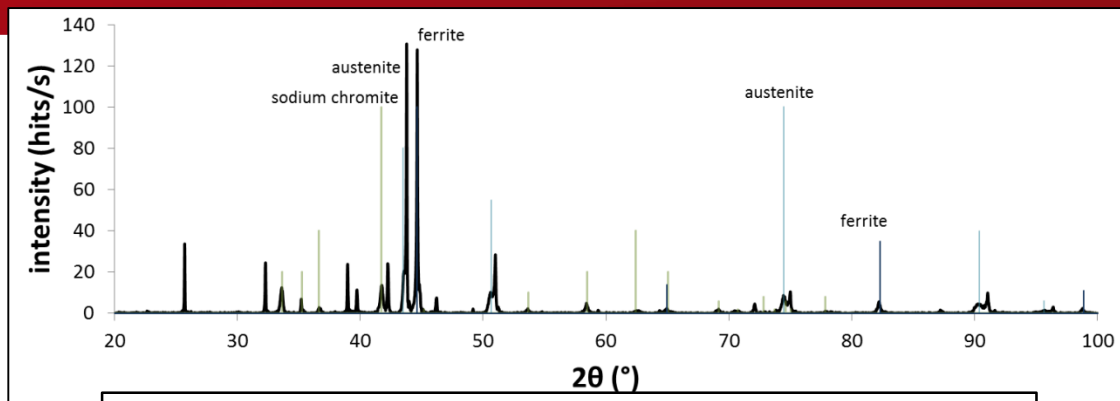
Phase initiale :

- Austénite

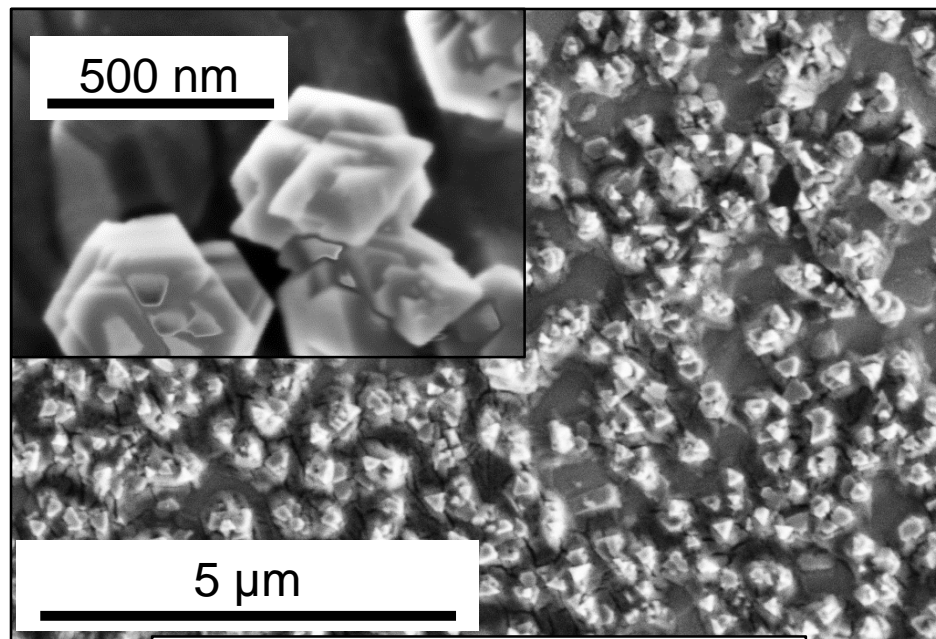
Observations MEB des surfaces :

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

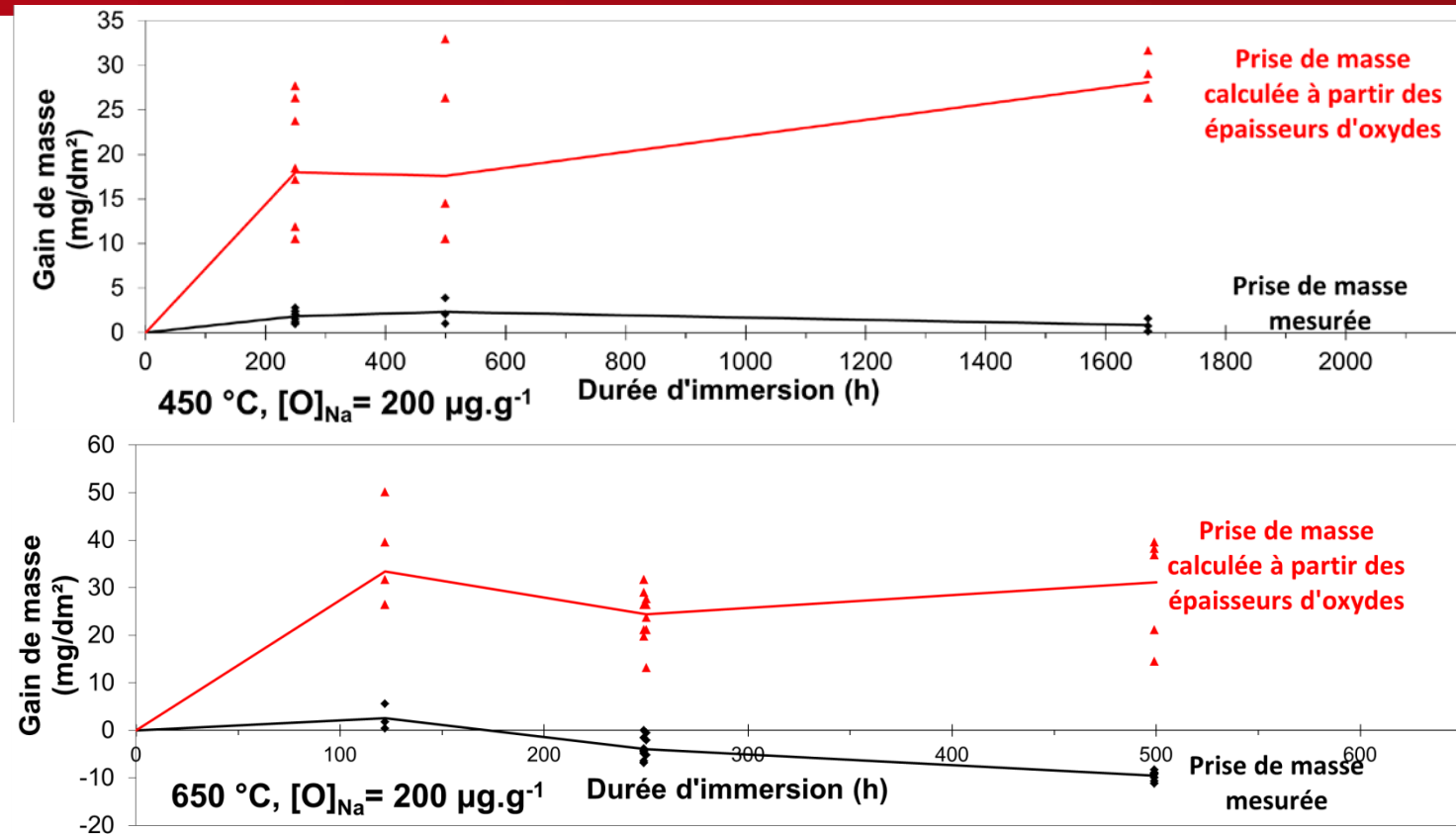
Chromite de sodium identifiée



4241 h, 550 °C, [O]= 200 µg/g



500 h, 550 °C, [O]= 200 µg/g



À 450 °C :

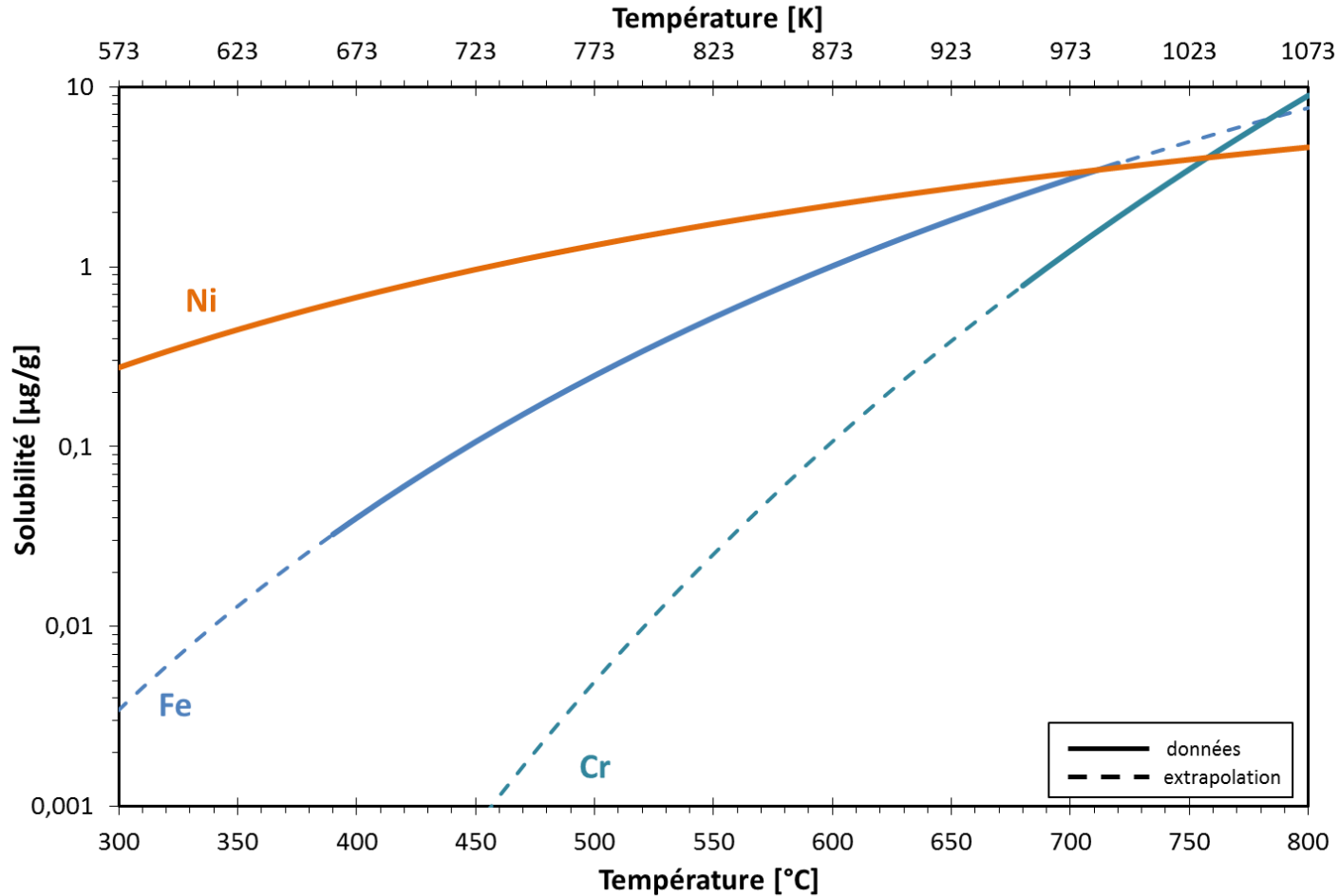
- Augmentation de la masse d'oxyde plus rapide que celle de l'échantillon

À 650 °C :

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

Dissolution,
soit de l'oxyde
soit du matériau

- Solubilité des éléments d'alliage dans le sodium



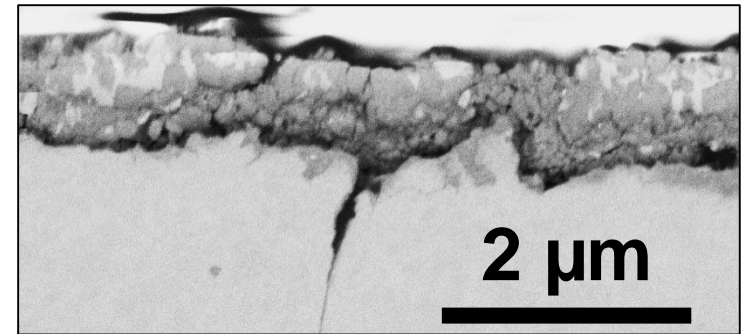
Solubilités du nickel et du fer relativement proches

Solubilité du chrome mal-connue

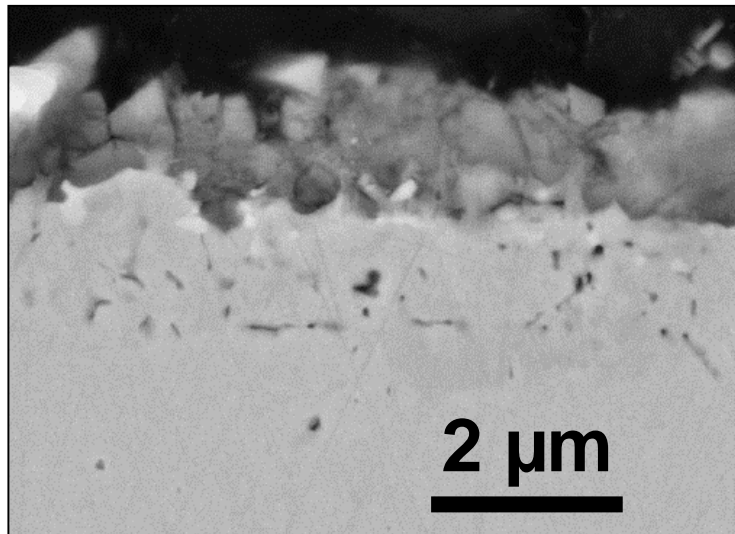
Observations en coupe :

- 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

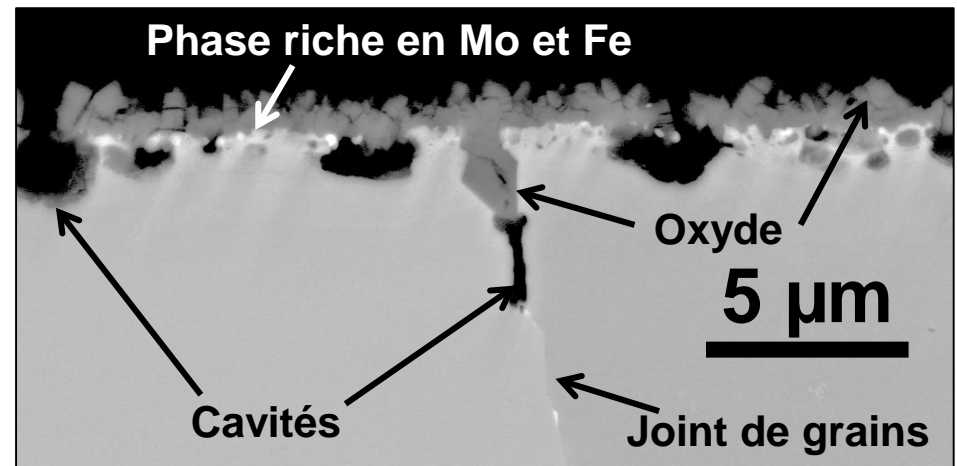
Oxydation homogène



1671 h, 450 °C, $[\text{O}] = 200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Électrons rétrodiffusés



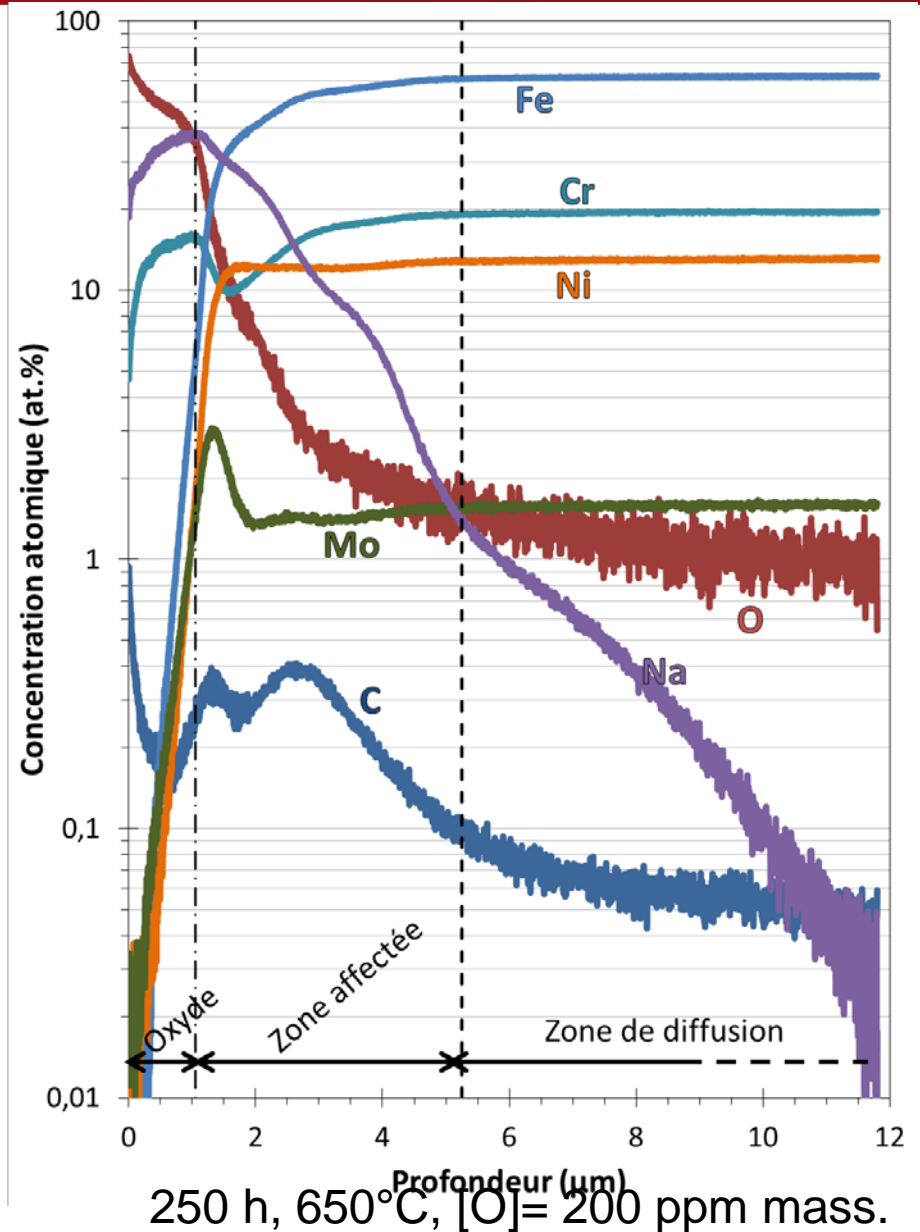
1600 h, 550 °C, $[\text{O}] = 40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Électrons secondaires
(image V. Lorentz)



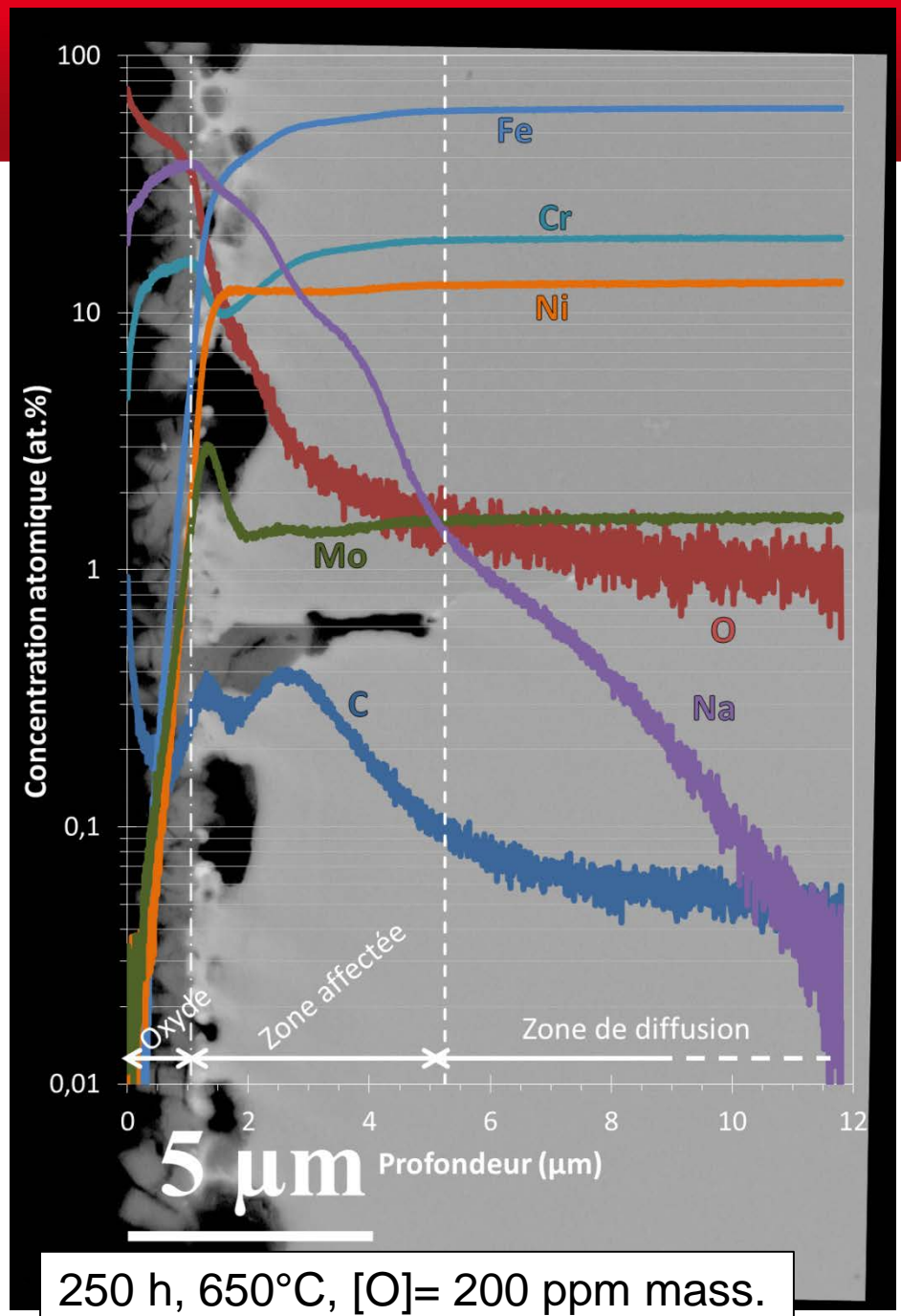
250 h, 650 °C, $[\text{O}] = 200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Électrons rétrodiffusés

- 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)

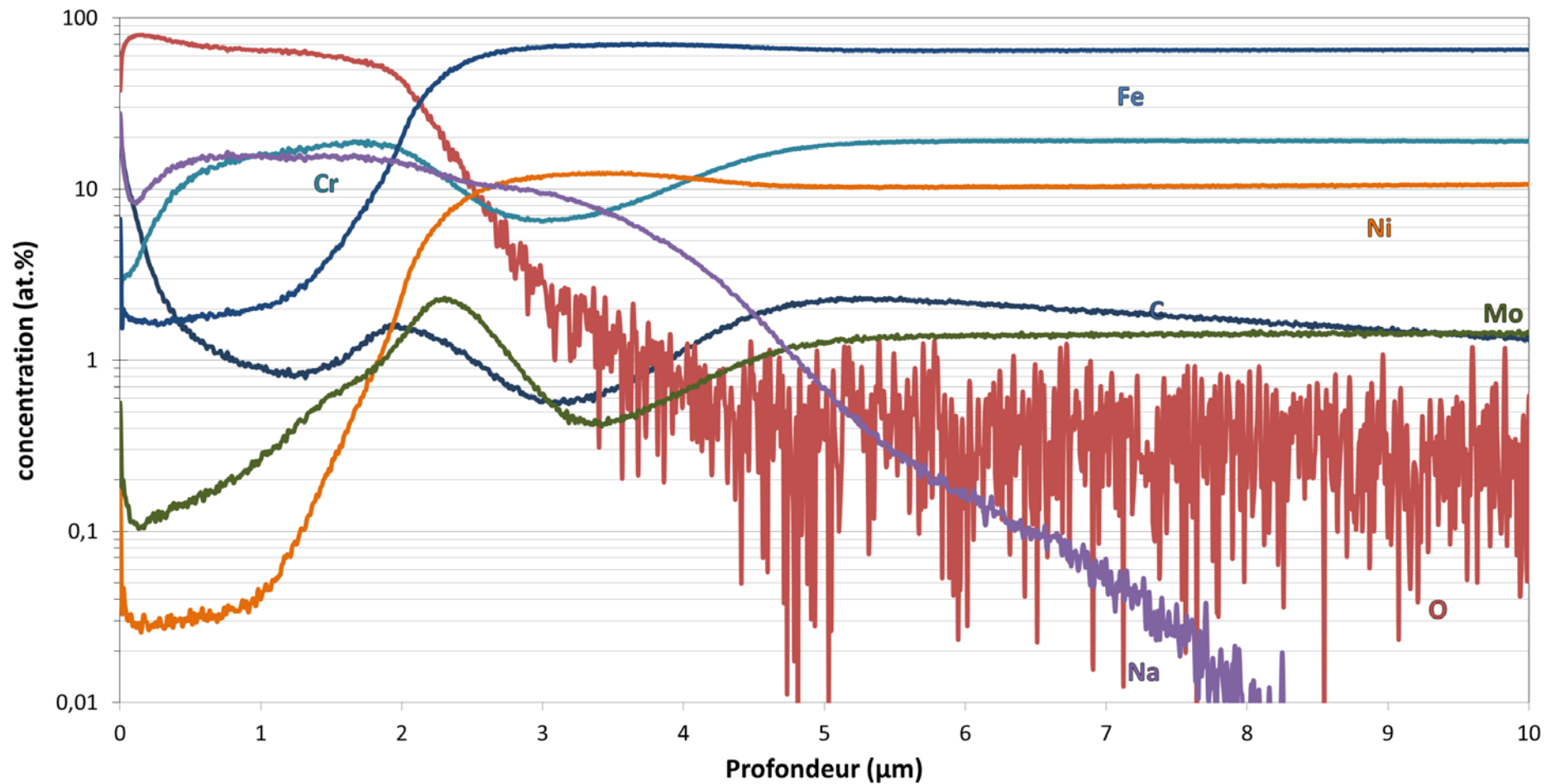
- Possibilités :
 - **Accumulation de lacunes** liées à la diffusion du Cr dans NaCrO_2 ?
 - Formation de cavités liées à un flux de lacunes **Kirkendall** ?
 - Formation de **cavités** remplies de **sodium**
 - Na dissous sous forme de NaOH lors de la préparation de la coupe
 - Observable en GD-OES/SDL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



Concentration en sodium plus importante dans la zone des cavités



250 h, 650°C, [O]= 200 ppm mass.

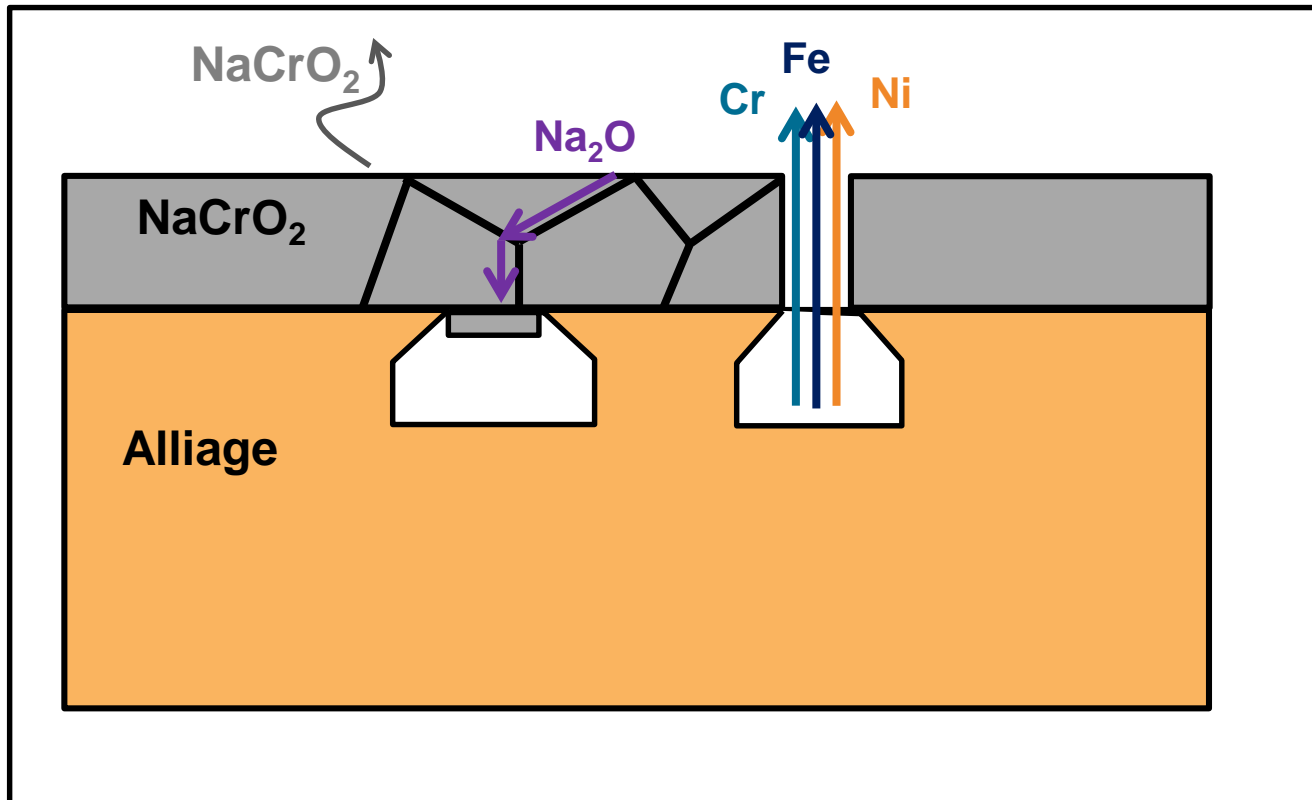
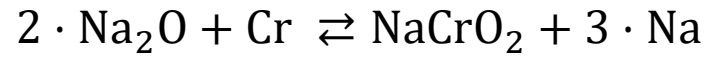


5000 h, 550°C, [O]= 40 ppm mass.

Cavités remplies de sodium

Appauvrissement en chrome sous la surface

- Réaction :



Cavités remplies de sodium

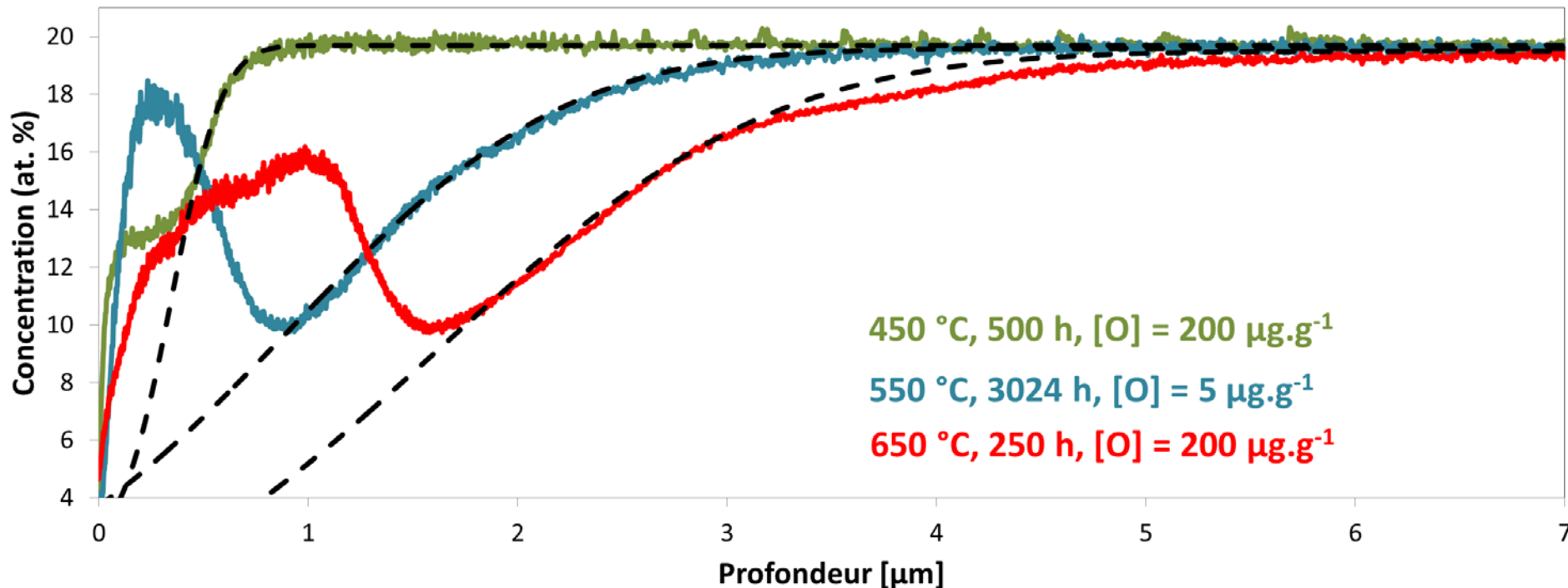
Appauvrissement en chrome sous la surface

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

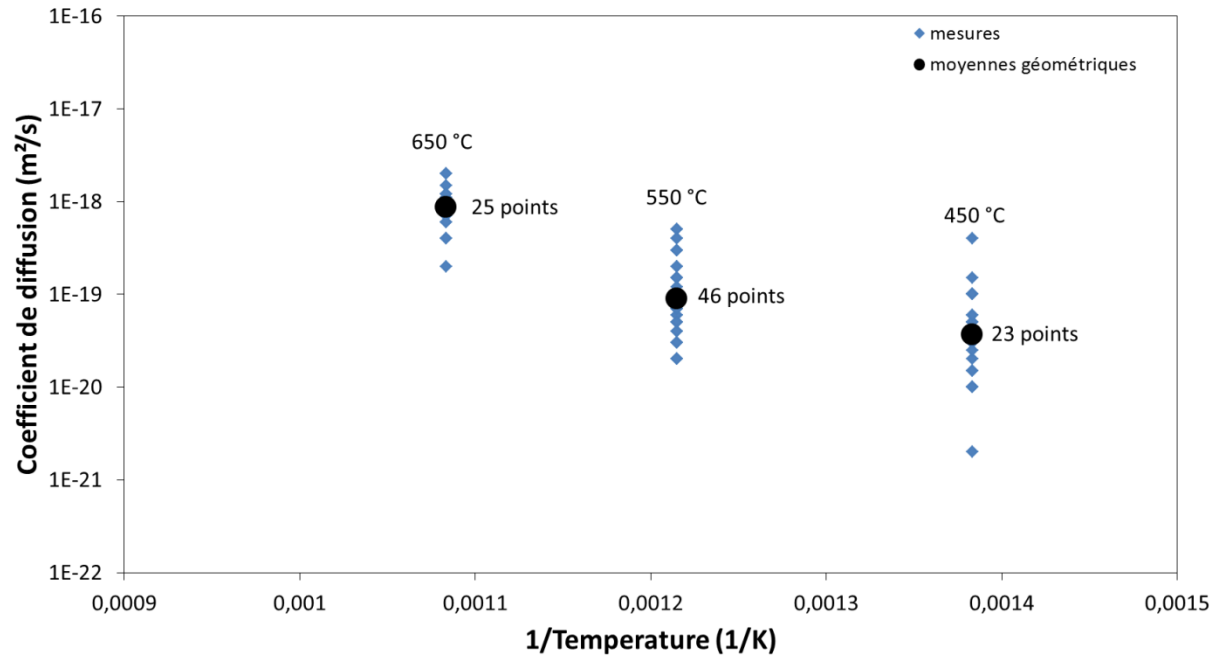
- concentration constante à l'interface oxyde/métal
- concentration initiale à l'infini
- pas de récession de surface

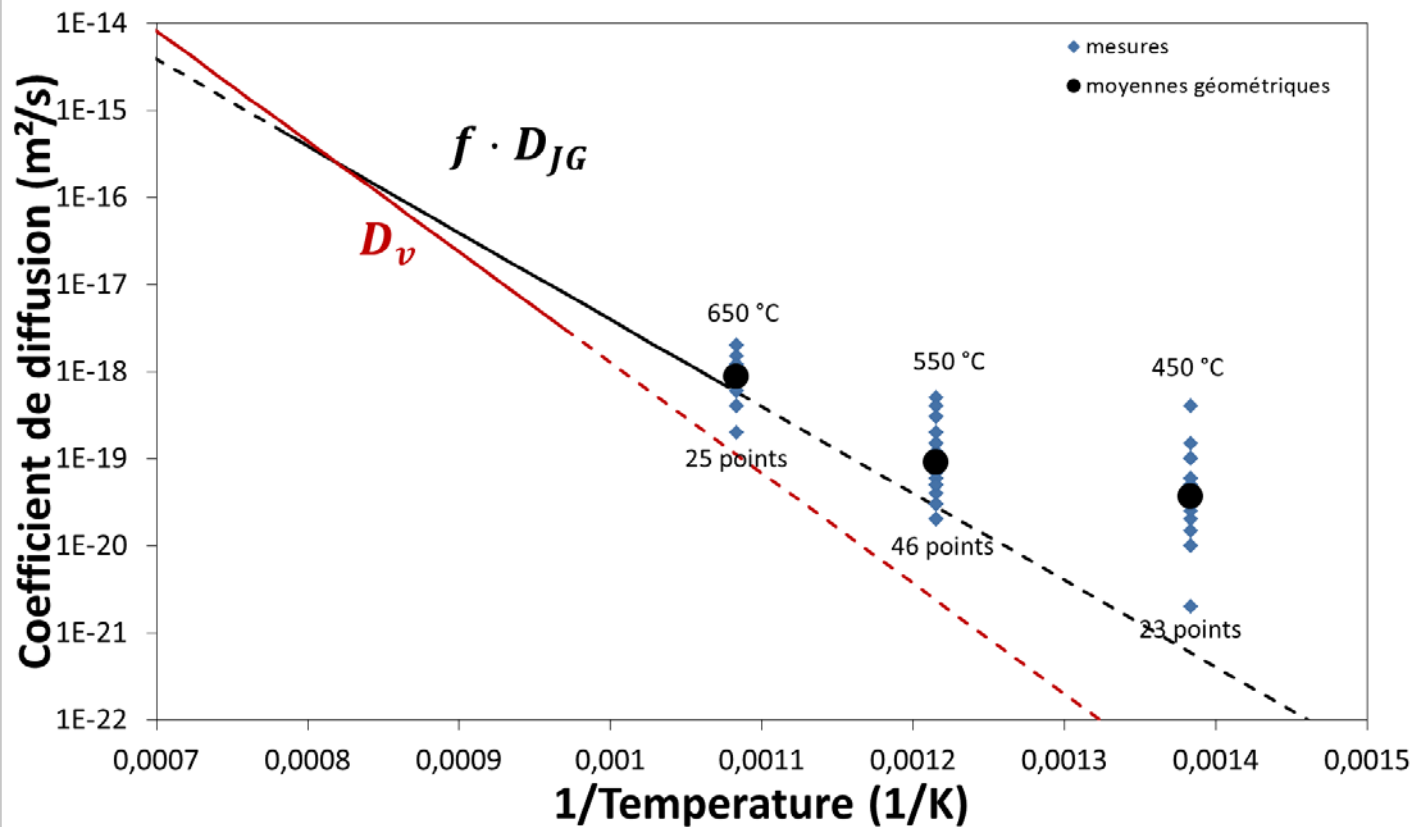
Conditions initiales imposent la solution de l'équation de Fick :

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



Application de l'hypothèse à tous les essais

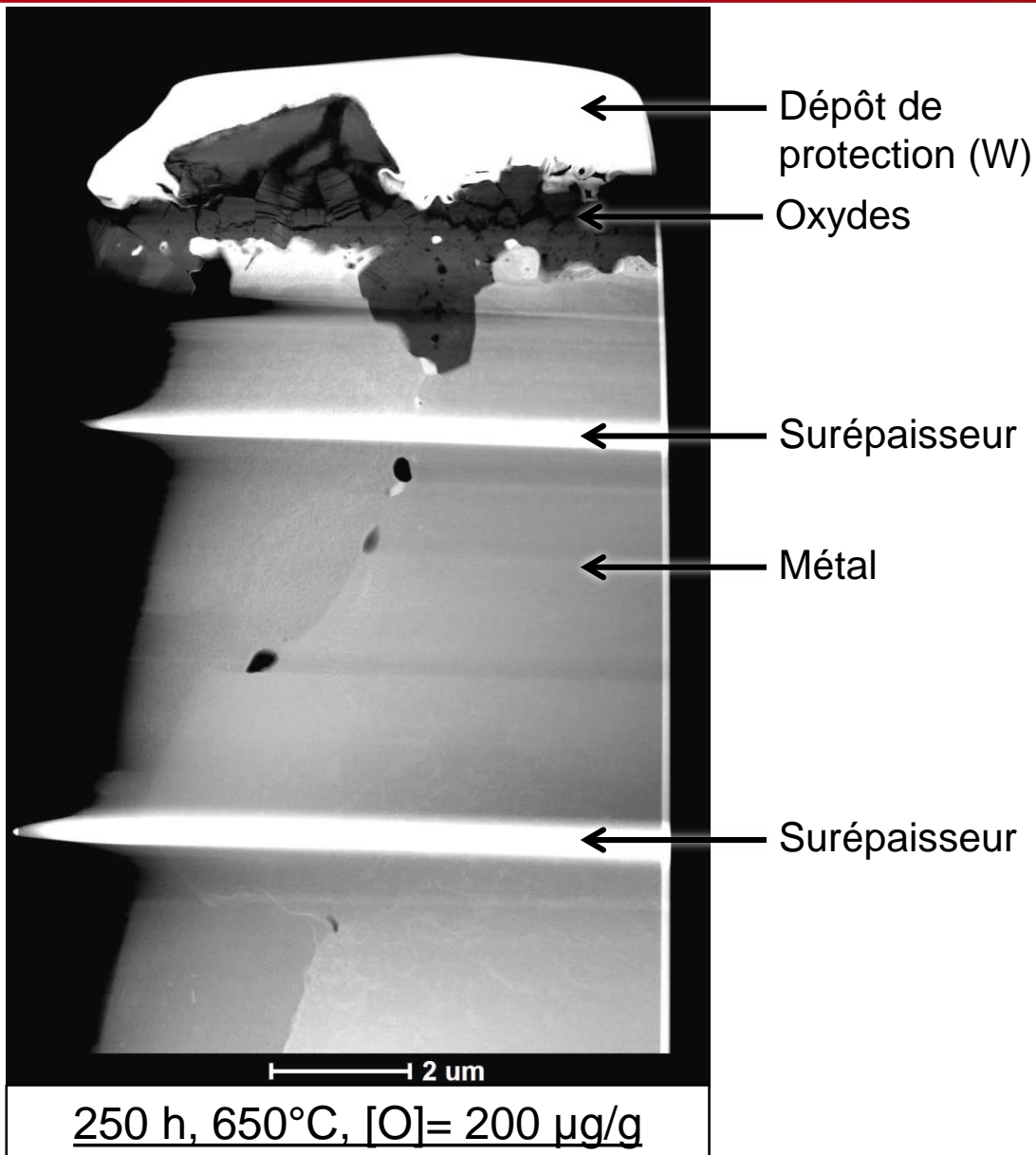




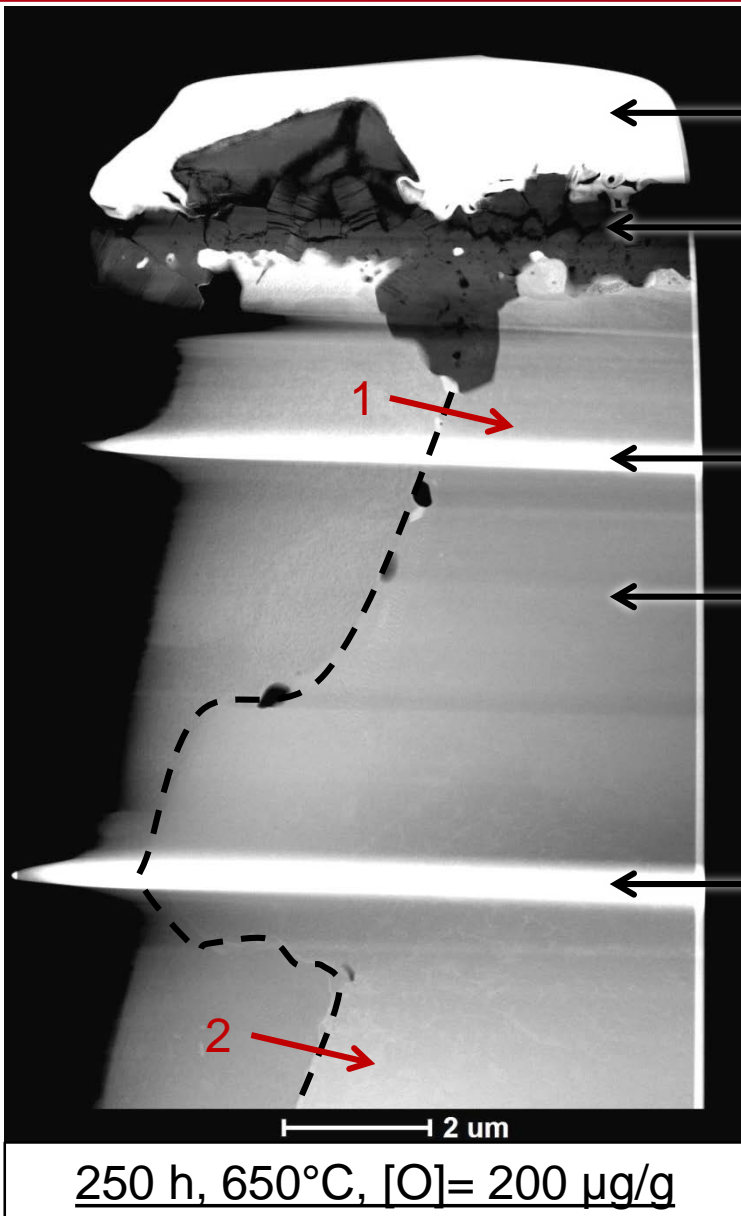
$$D_{app} = (1 - f)D_v + fD_{JG}$$

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

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



- 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)



- 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)

← Dépôt de protection (W)

← Oxydes

← Surépaisseur

← Métal

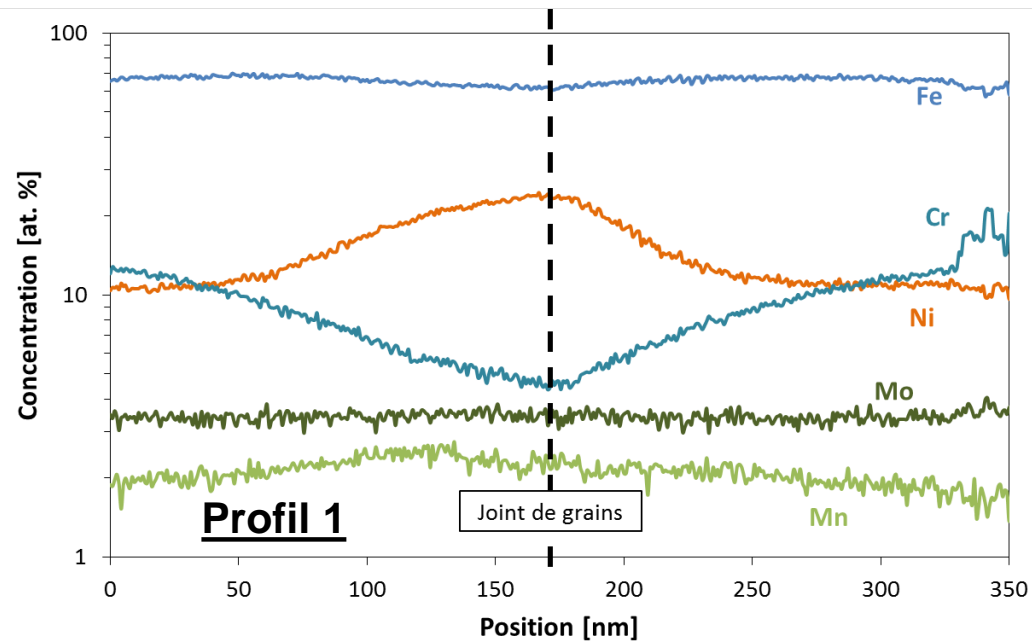
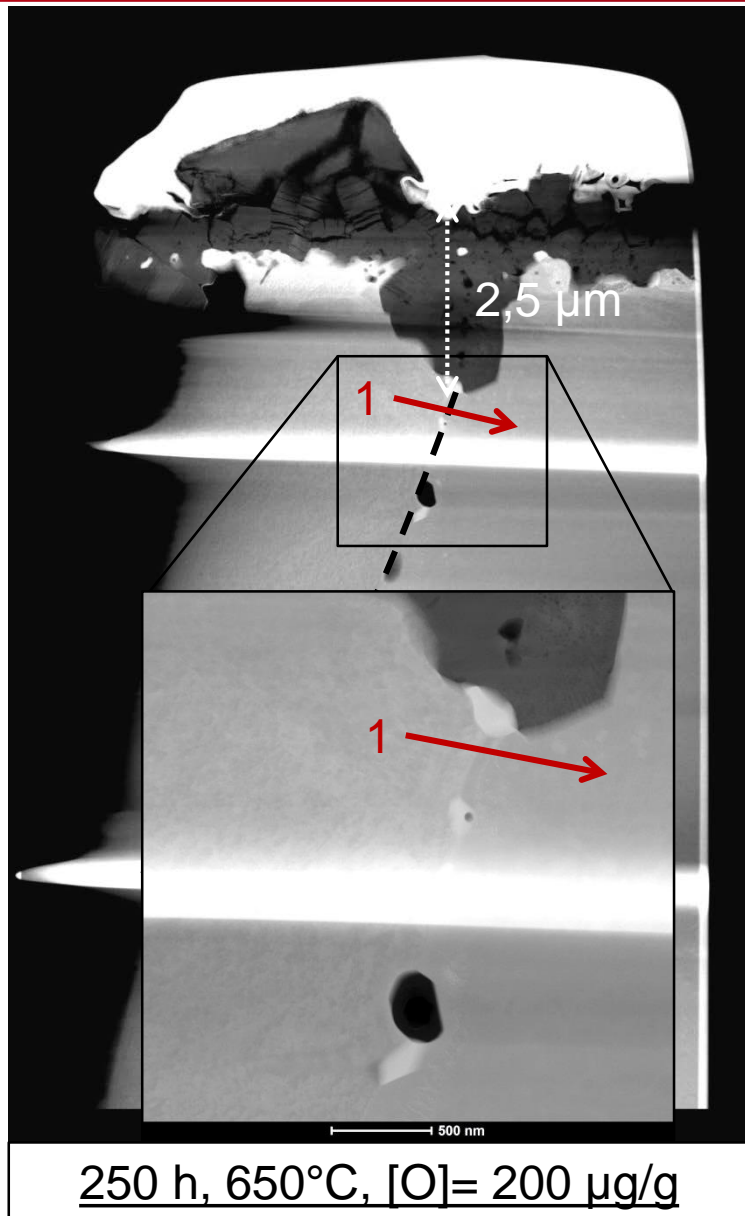
← Surépaisseur

--- Joint de grain

→ Profil EDS

250 h, 650°C, [O] = 200 µg/g

PROFIL EDS MET : PROFIL PROCHE DE LA SURFACE

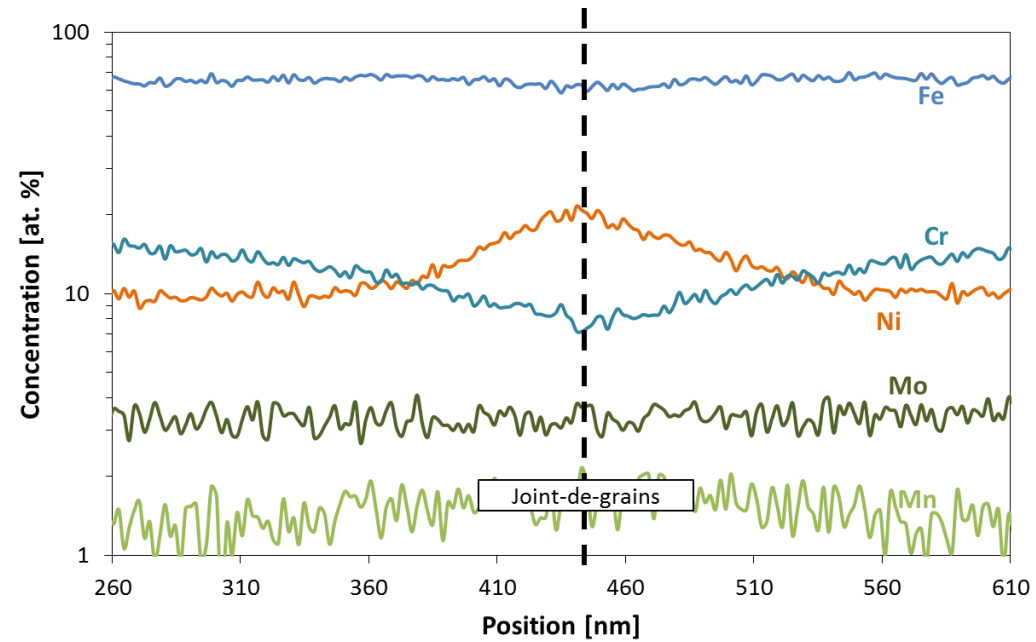
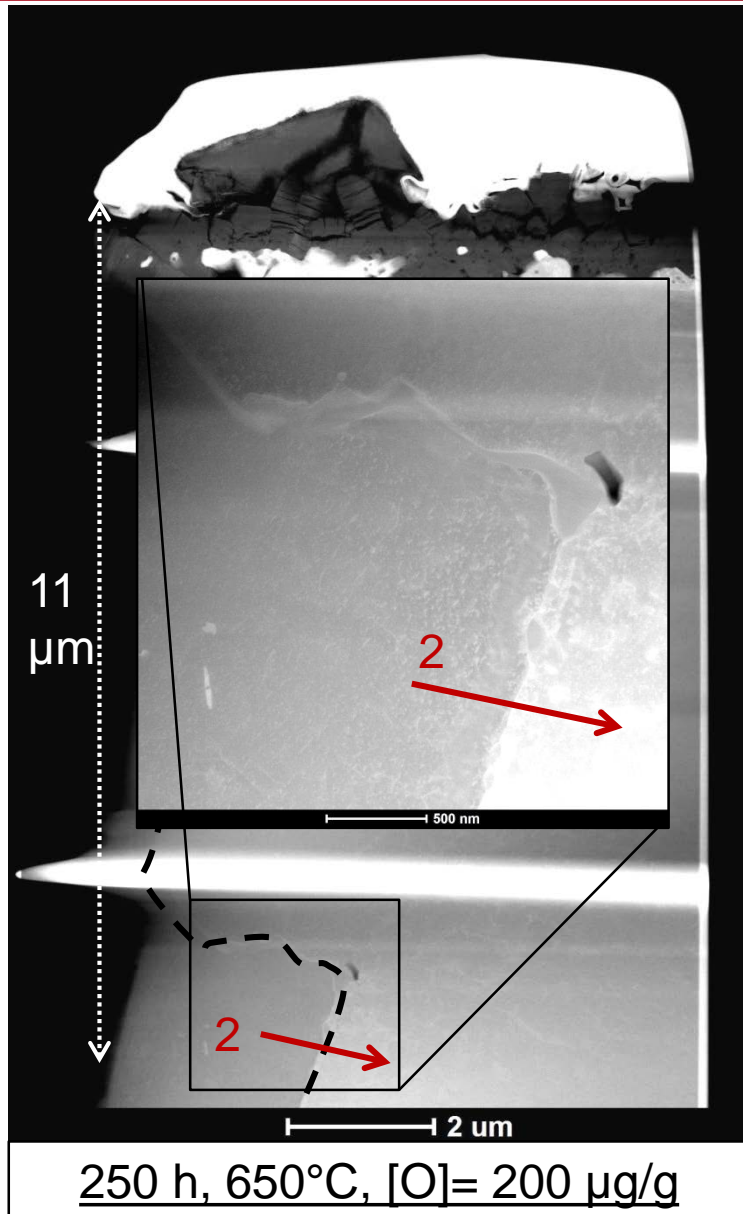


Appauvrissement en chrome
aux joints de grains observé

Joint de grain

Profil EDS

PROFIL EDS STEM : PROFIL PLUS EN PROFONDEUR



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

- - - Joint de grain
- Profil EDS

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