



HAL
open science

Etude du mécanisme de carburation d'aciers austénitique et ferritique en milieu sodium/JECH 2016

M. Romedenne, F. Rouillard, D. Monceau

► **To cite this version:**

M. Romedenne, F. Rouillard, D. Monceau. Etude du mécanisme de carburation d'aciers austénitique et ferritique en milieu sodium/JECH 2016. JECH 2016 - 47èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, Mar 2016, Limoges, France. hal-02442243

HAL Id: hal-02442243

<https://cea.hal.science/hal-02442243>

Submitted on 16 Jan 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.

Encadrant:

Fabien Rouillard

Directeur:

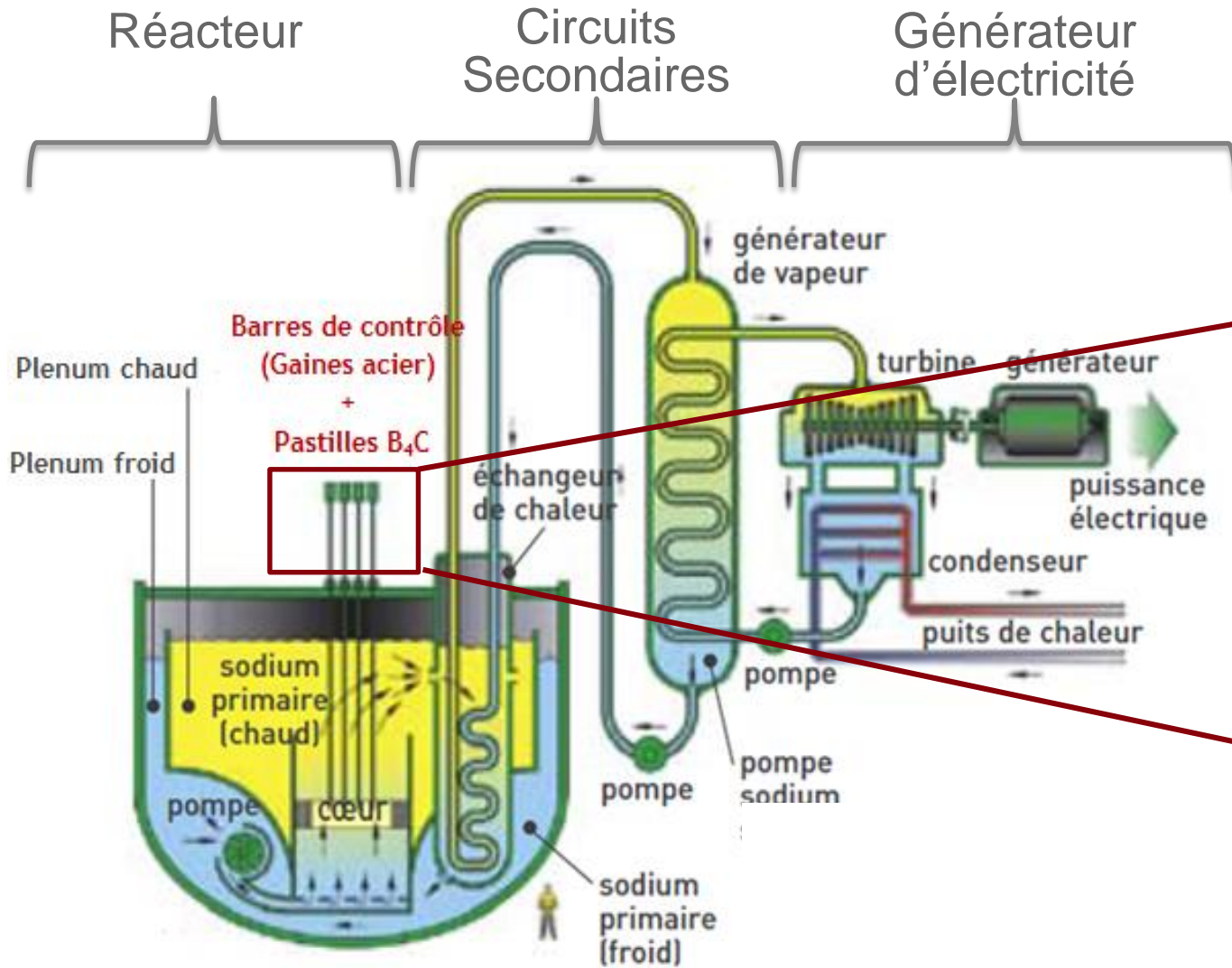
Daniel Monceau

ÉTUDE DU MÉCANISME
DE CARBURATION
D'ACIERS AUSTENITIQUE
ET FERRITIQUE EN
MILIEU SODIUM

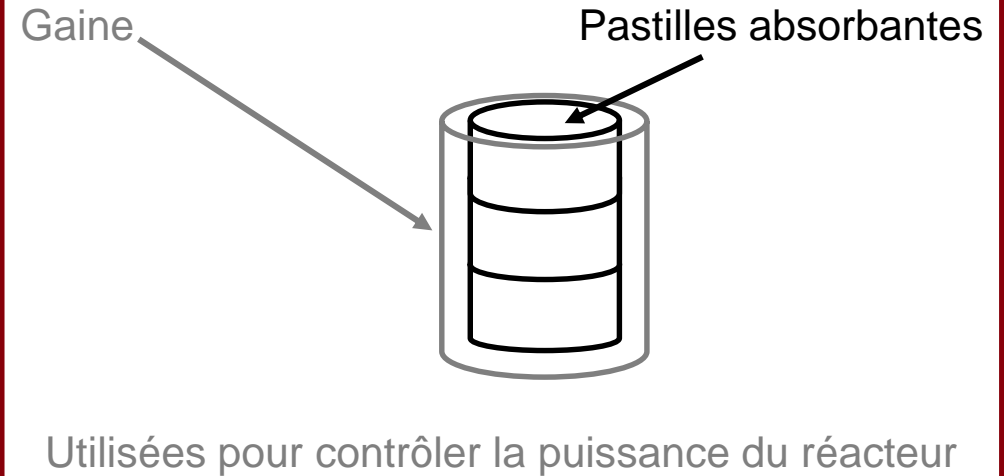
Marie ROMEDENNE
JECH 2016

31 MARS 2016

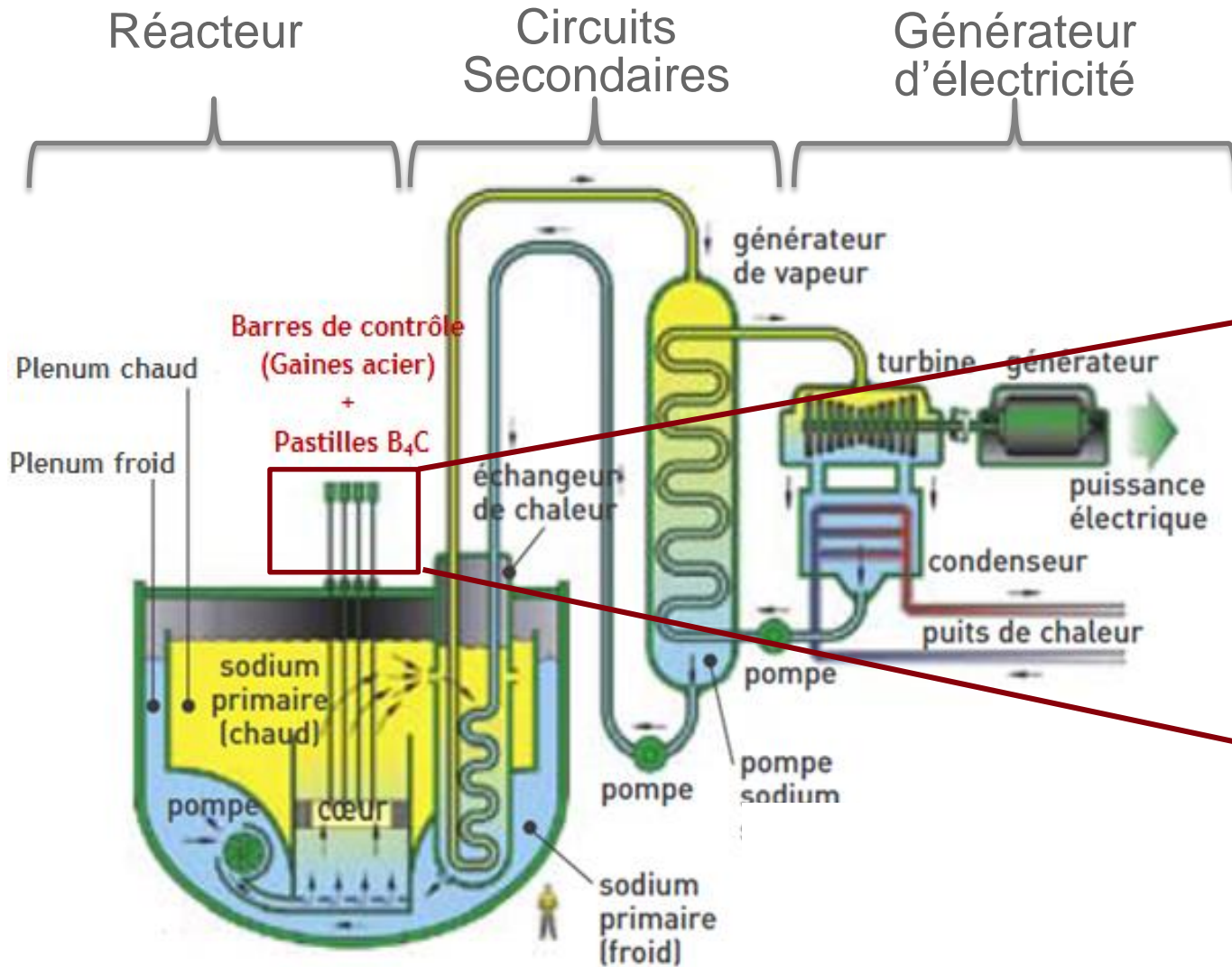
CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE



RÉACTEUR NUCLÉAIRE DE IV^{ÈME} GÉNÉRATION

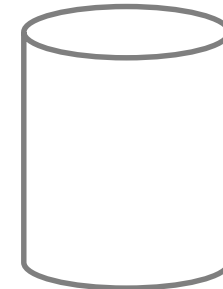


CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE



RÉACTEUR NUCLÉAIRE DE IVÈME GÉNÉRATION

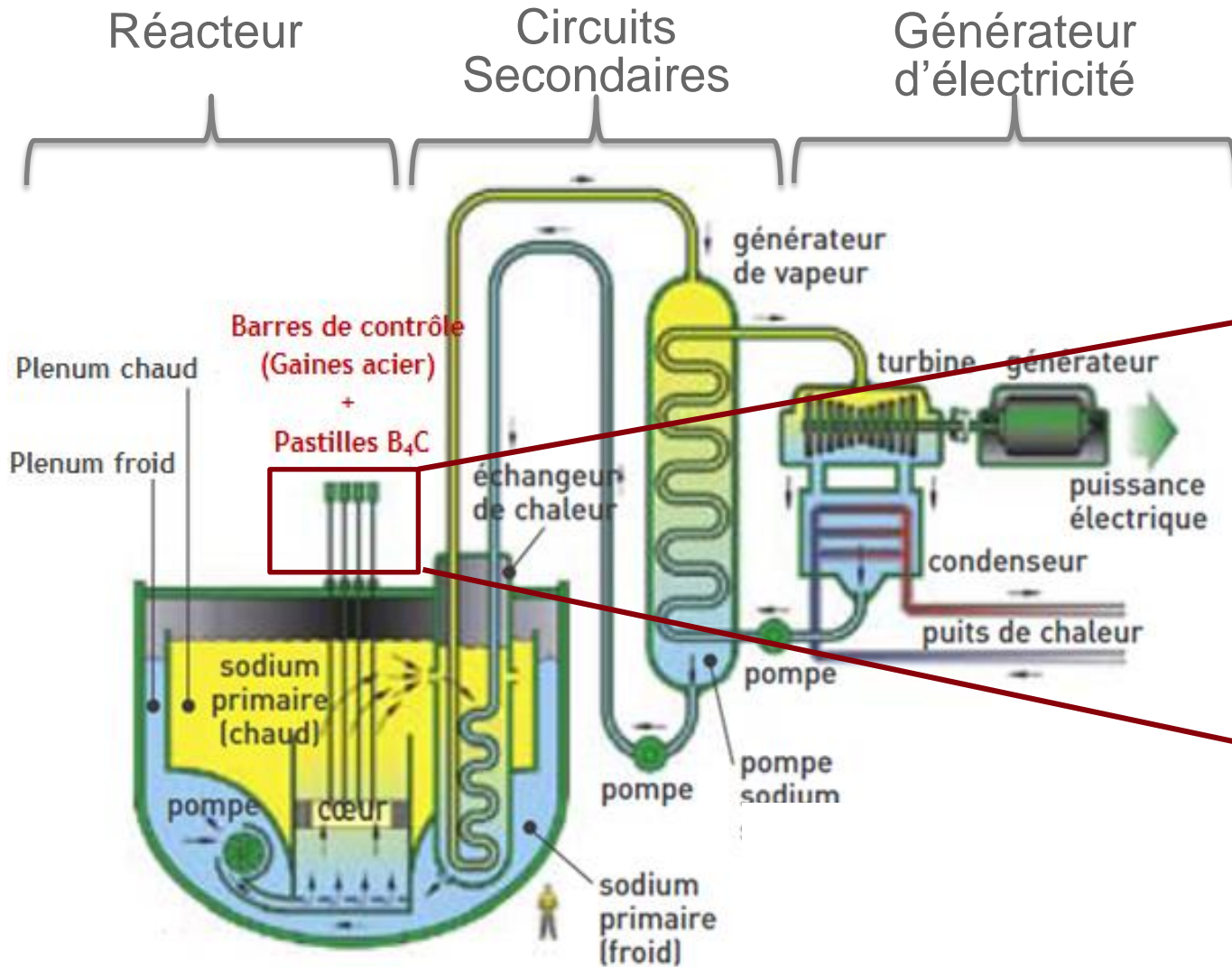
γ 15Cr15Ni - AIM1



Utilisées pour contrôler la puissance du réacteur

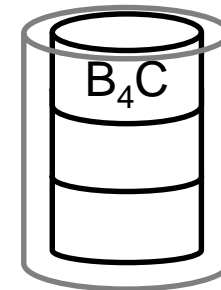


CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE



RÉACTEUR NUCLÉAIRE DE IV^{ÈME} GÉNÉRATION

γ $^{15}Cr^{15}Ni$ - AIM1



Utilisées pour contrôler la puissance du réacteur



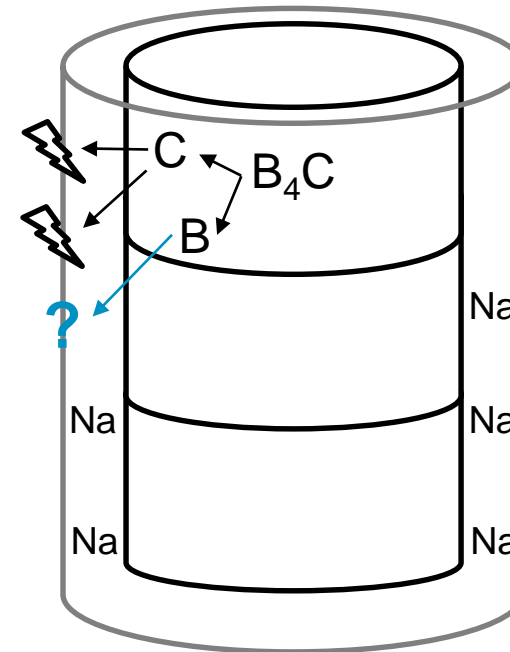
Problématique → Fragilisation du gainage d'absorbant:

■ REX des anciens réacteurs : Fragilisation des gaines

→ Carburation démontrée

→ Boruration ?

■ Loi très conservatrice de carburation impose [1]: → Remplacement des gaines tous les deux ans



γ 15Cr15Ni - AIM1

Premiers objectifs:

- Simuler uniquement la carburation des gaines γ 15Cr15Ni - AIM1
 - Activité en carbone dans le sodium $a_c = 1$ pour maximiser la carburation
 - Température de l'essai $T = 600$ °C représentative des conditions d'exploitation

- Comparer avec un acier α 9Cr - EM10

■ 1. ESSAI DE CARBURATION

- MÉCANISME DE CARBURATION
- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

■ 2. ÉTUDE DE DIFFÉRENTS MODÈLES DE CARBURATION

- DIFFUSION DANS UN SOLIDE SEMI-INFINI
- MODÈLE DE WAGNER [2]
- MODÈLE DE YOUNG *et al.* [3]

■ 3. CONCLUSIONS

2. C. Wagner. Z. Elektrochem, 63, 772-782 (1959).

3. D. Young, P. Huczowski, T. Olszewski, T. Hüttel, L. Singheiser, W.J. Quadackers. *Corrosion Science*, 88, 161-169 (2014).

1. ESSAI DE CARBURATION

Expérience de carburation des deux aciers en milieu sodium

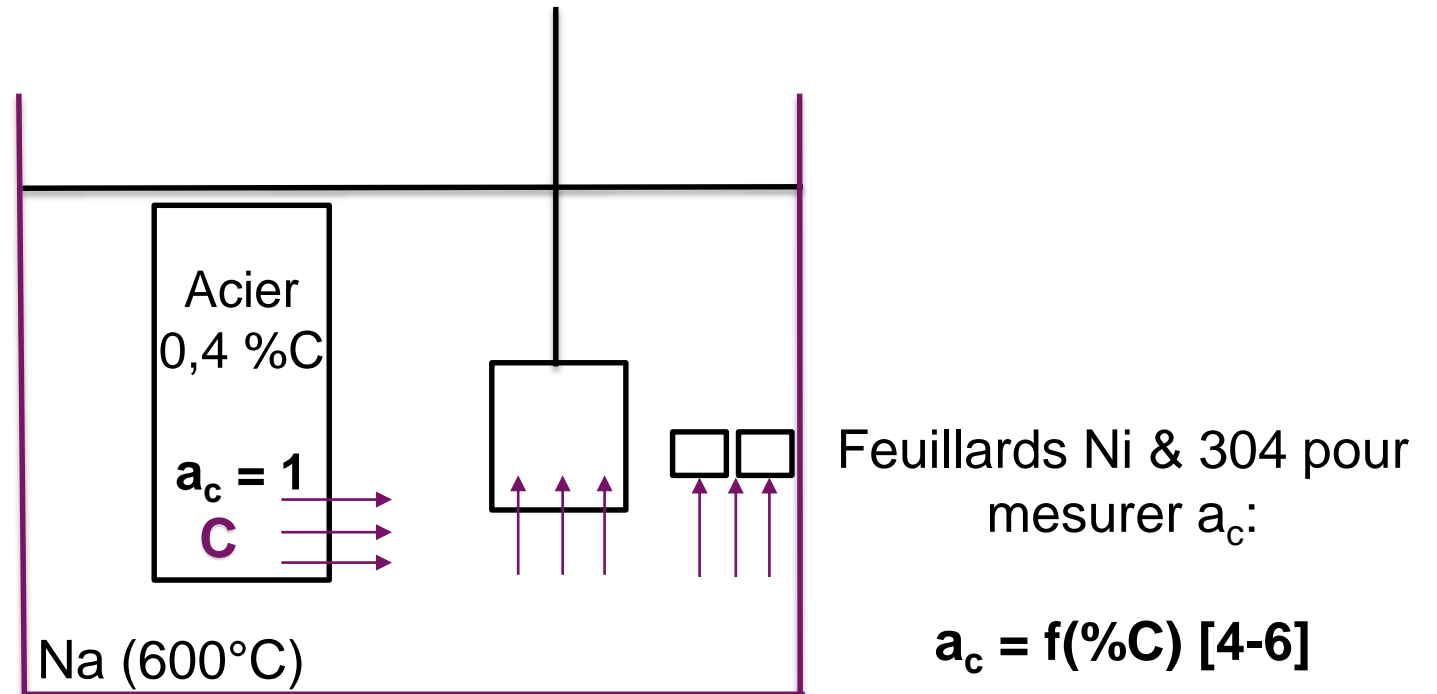
$$a_c = 1$$

$$T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 500, 1000, 3000, 5000 \text{ heures}$$



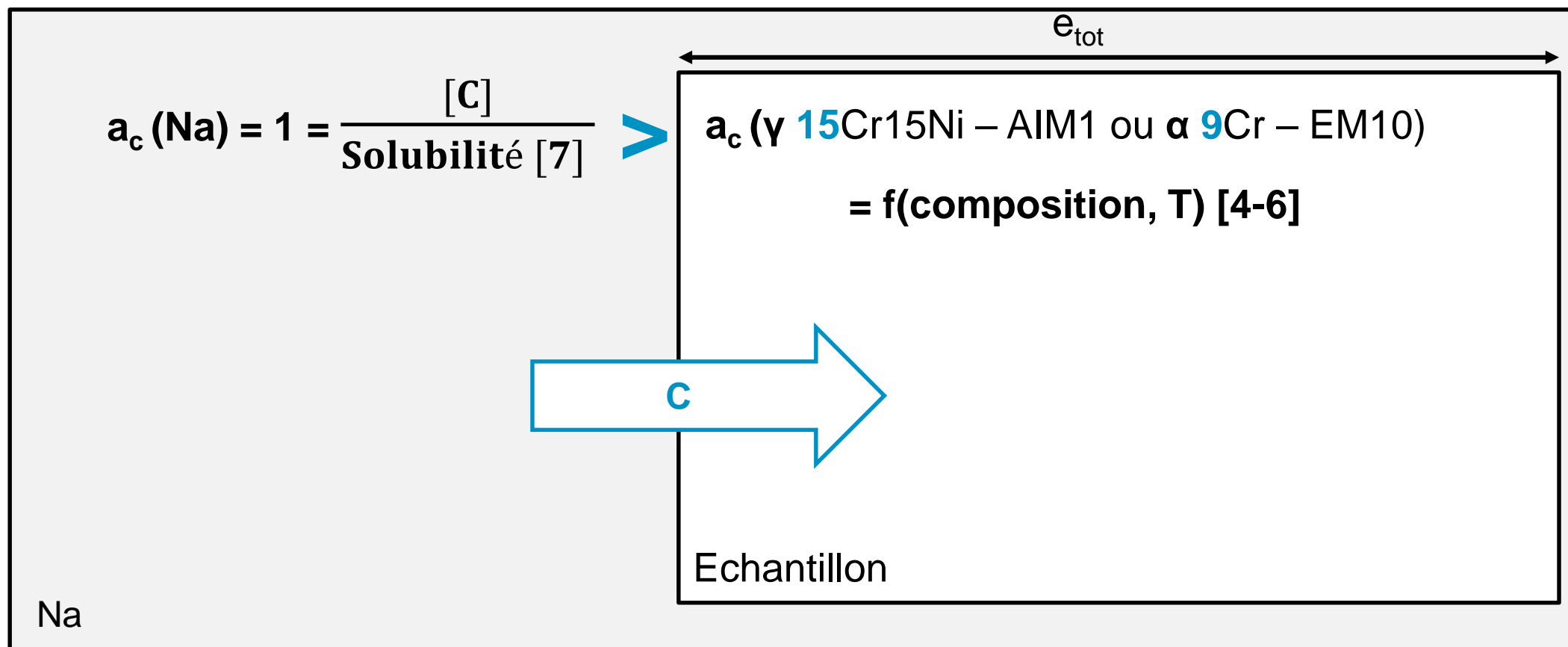
Echantillons :
 γ 15Cr15Ni – AIM1 et α 9Cr – EM10



4. R. Pillai. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20 (2010).
5. K. Natesan and, T. F. Kassner. *Metallurgical Transactions*, 4, 2558 (1973)
6. O. K. Chopra. *Journal of Nuclear Materials*, 96, 269-284 (1981)

1. ESSAI DE CARBURATION → MÉCANISME DE CARBURATION

Mécanisme de carburation

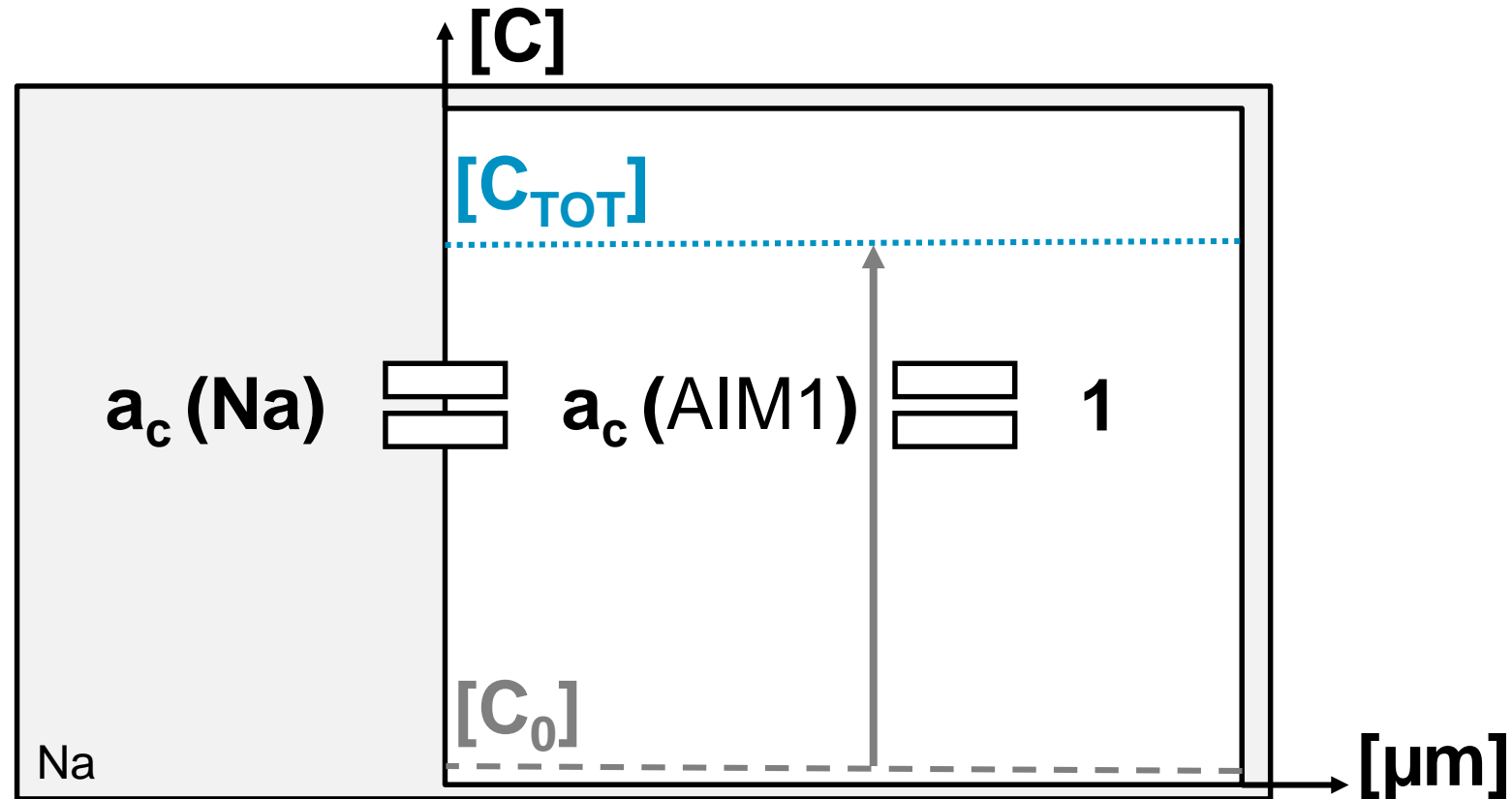


4. R. Pillai. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20 (2010).
5. K. Natesan and, T. F. Kassner. *Metallurgical Transactions*, 4, 2558 (1973).
6. O. K. Chopra. *Journal of Nuclear Materials*, 96, 269-284 (1981).
7. R. Thompson. Carbon Solubility and Solute species in Liquid Sodium, AERE, Harwell, Oxon, United Kingdom (1980).

1. ESSAI DE CARBURATION → MÉCANISME DE CARBURATION

Cas 1: Equilibre thermodynamique entre le sodium et l'acier

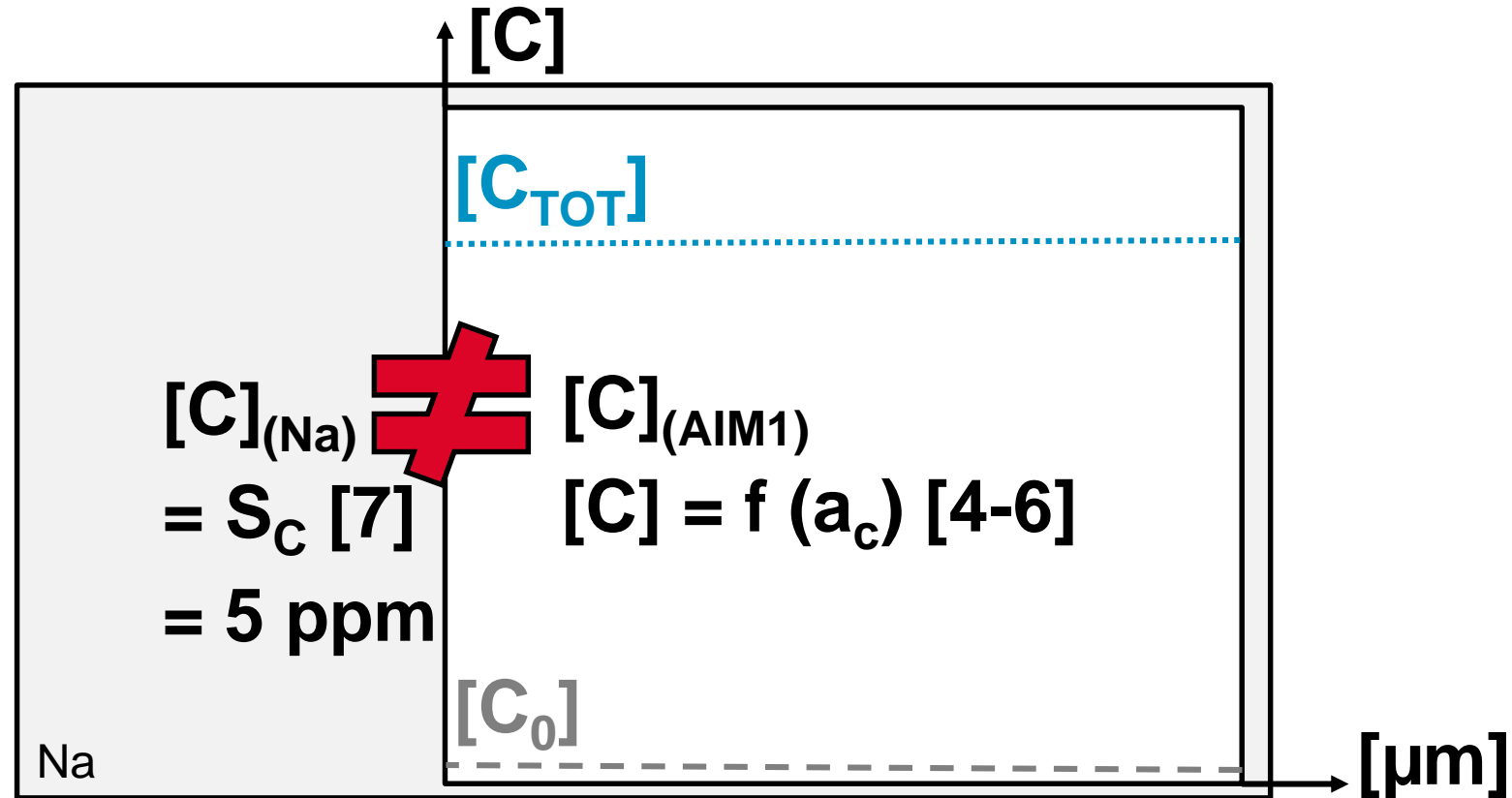
- a_c homogène dans l'échantillon
→ Cas des feuillards Ni et 304 ($e = 100 \mu\text{m}$)



1. ESSAI DE CARBURATION → MÉCANISME DE CARBURATION

Cas 1: Equilibre thermodynamique entre le sodium et l'acier

- a_c homogène dans l'échantillon
→ Cas des feuillards Ni et 304 ($e = 100 \mu\text{m}$)

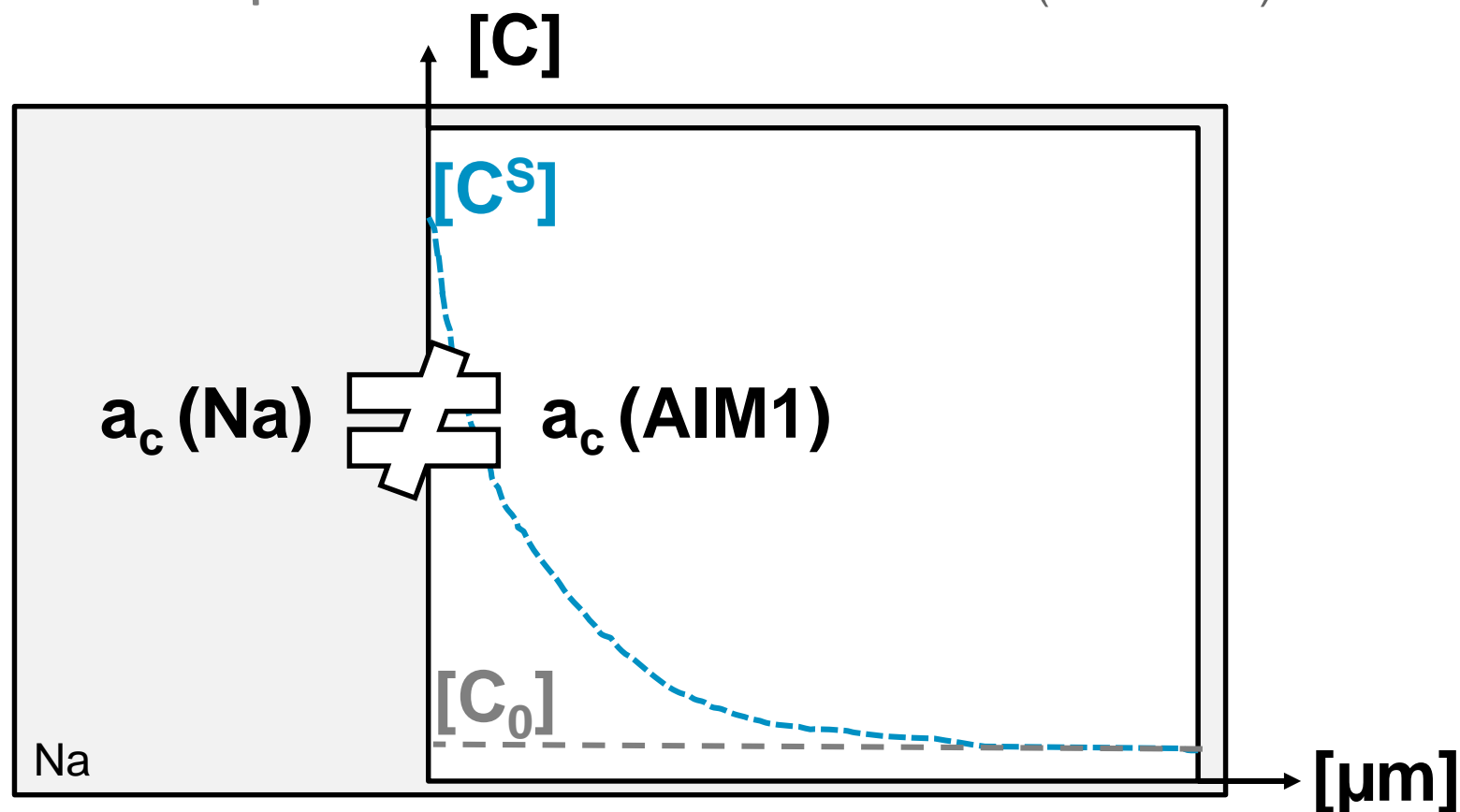


- R. Pillai. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20 (2010).
- K. Natesan and, T. F. Kassner. *Metallurgical Transactions*, 4, 2558 (1973).
- O. K. Chopra. *Journal of Nuclear Materials*, 96, 269-284 (1981).
- R. Thompson. Carbon Solubility and Solute species in Liquid Sodium, AERE, Harwell, Oxon, United Kingdom (1980).

1. ESSAI DE CARBURATION → MÉCANISME DE CARBURATION

Cas 2: Pas d'équilibre thermodynamique ou seulement en surface

- Profil de concentration en carbone
→ Cas des échantillons γ 15Cr15Ni - AIM1 et α 9Cr - EM10 (e = 1 mm)



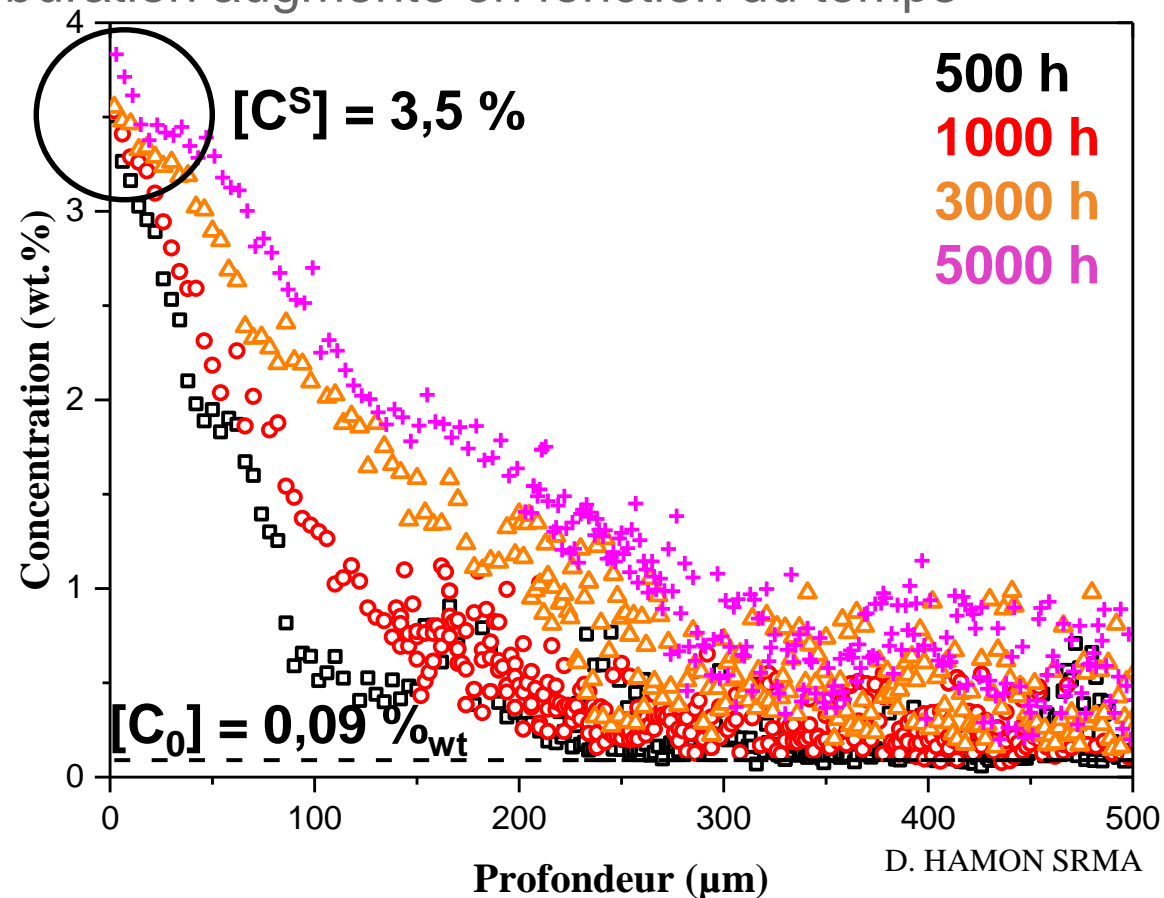
1. ESSAI DE CARBURATION

→ MÉCANISME DE CARBURATION

→ RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

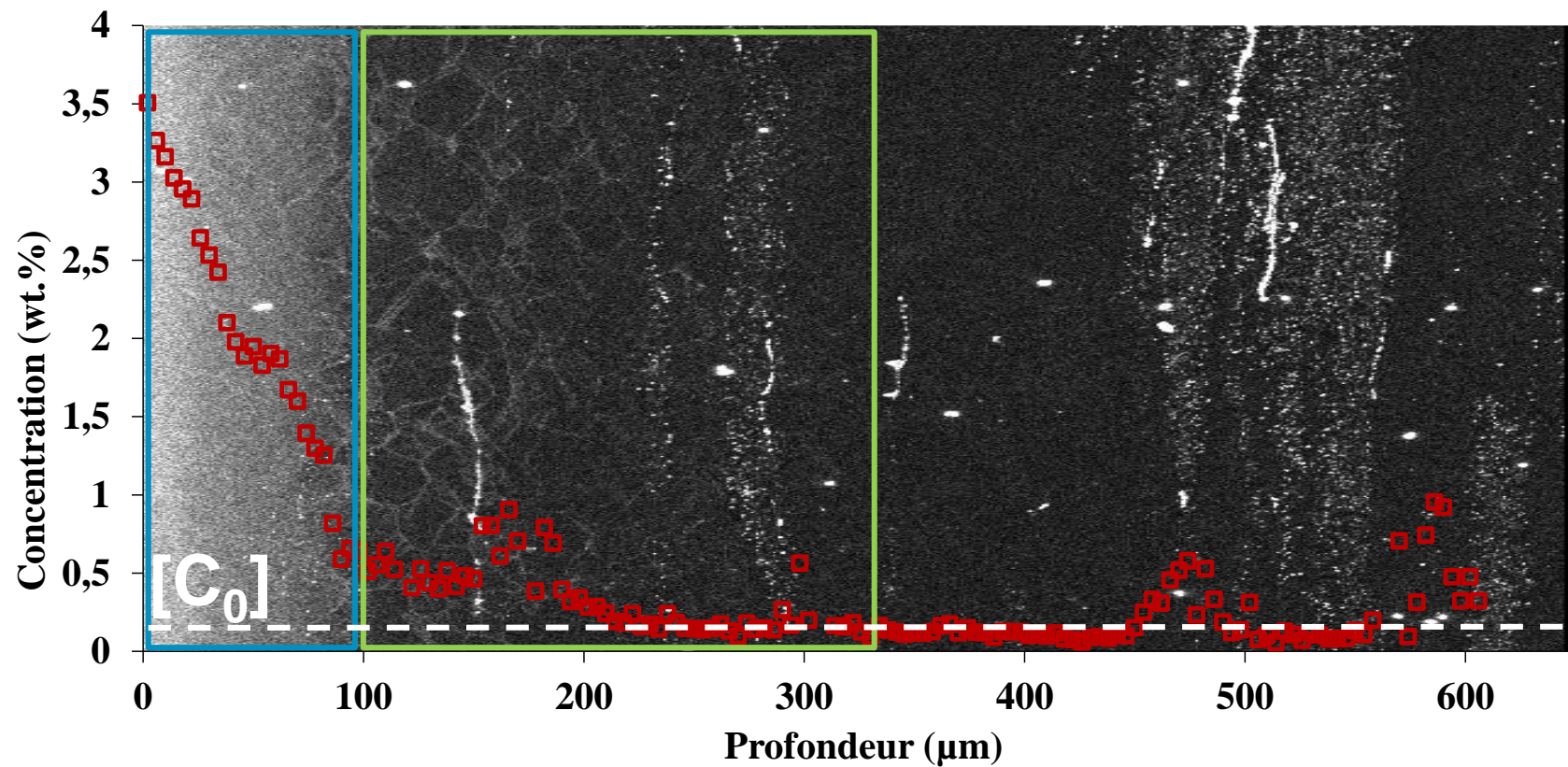
γ 15Cr15Ni - AIM1 : Profils de [C] (Microsonde de Castaing) T = 600 °C

- $[C^s] = cte = 3,5 \text{ \%}_{wt}$
- Épaisseur de carburation augmente en fonction du temps



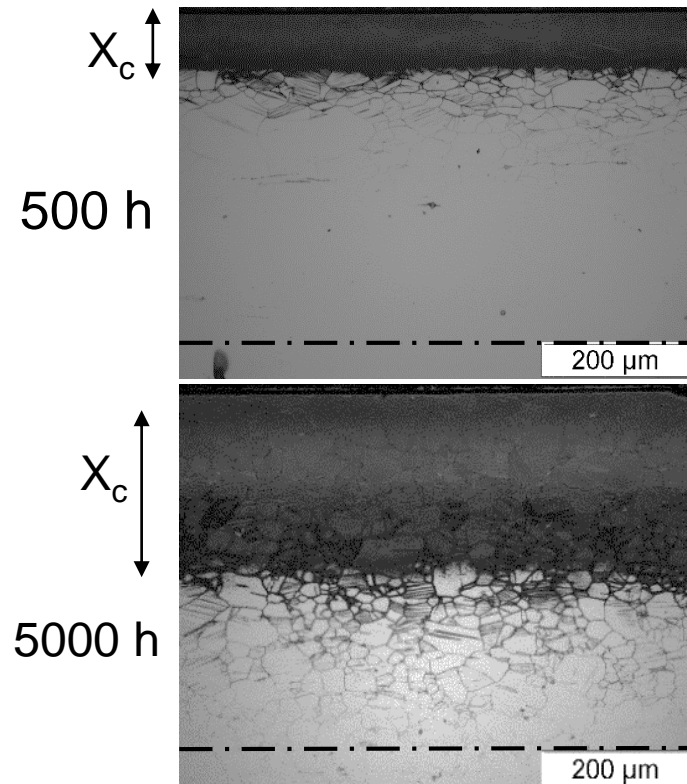
γ 15Cr15Ni - AIM1 : Profil de [C] (Microsonde de Castaing) T = 600 °C

■ Carburation intragranulaire + intergranulaire



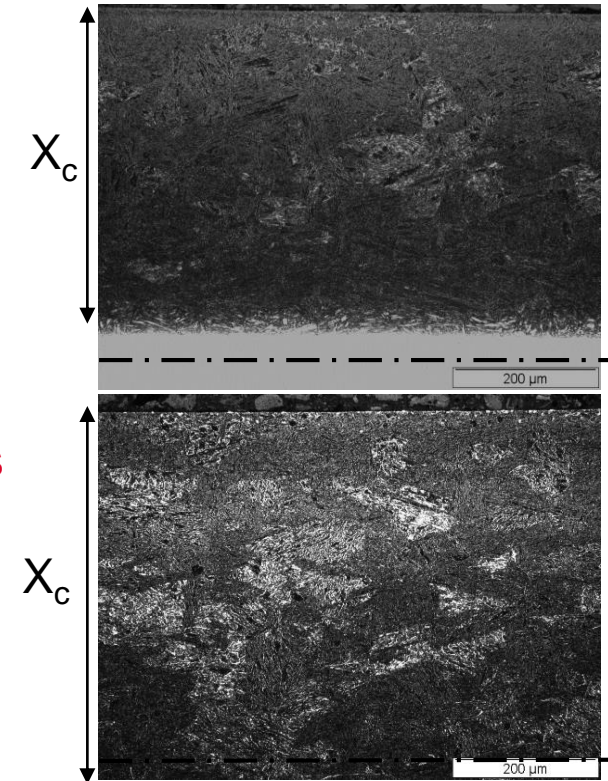
Observations métallographiques : Attaque au persulfate d'ammonium

γ 15Cr15Ni - AIM1
intragranulaire + intergranulaire



X_c augmente avec le temps

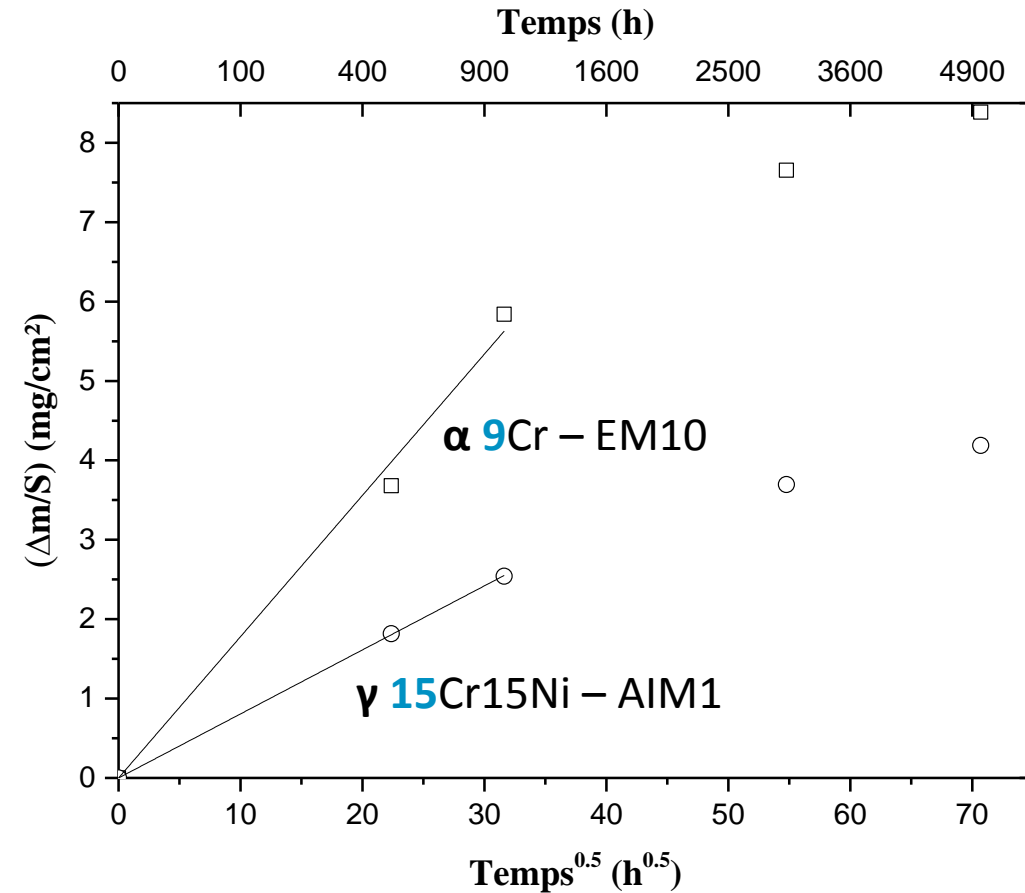
α 9Cr - EM10
intragranulaire



γ 15Cr15Ni - AIM1: Evolution de la prise de masse par unité de surface

■ Evolution parabolique (de 0 à 1000 h)

■ γ 15Cr15Ni - AIM1 << α 9Cr - EM10



2. ÉTUDE DE DIFFÉRENTS MODÈLES DE CARBURATION → DIFFUSION DANS UN SOLIDE SEMI-INFINI

Diffusion du carbone dans un solide semi-infini (méthode utilisée par les industriels)

Hypothèses :

- Solide semi-infini
- $C_{\text{Surface}} = C^S = \text{Cte}$
- $C_{\text{initiale}} = C_0$



Solution de la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

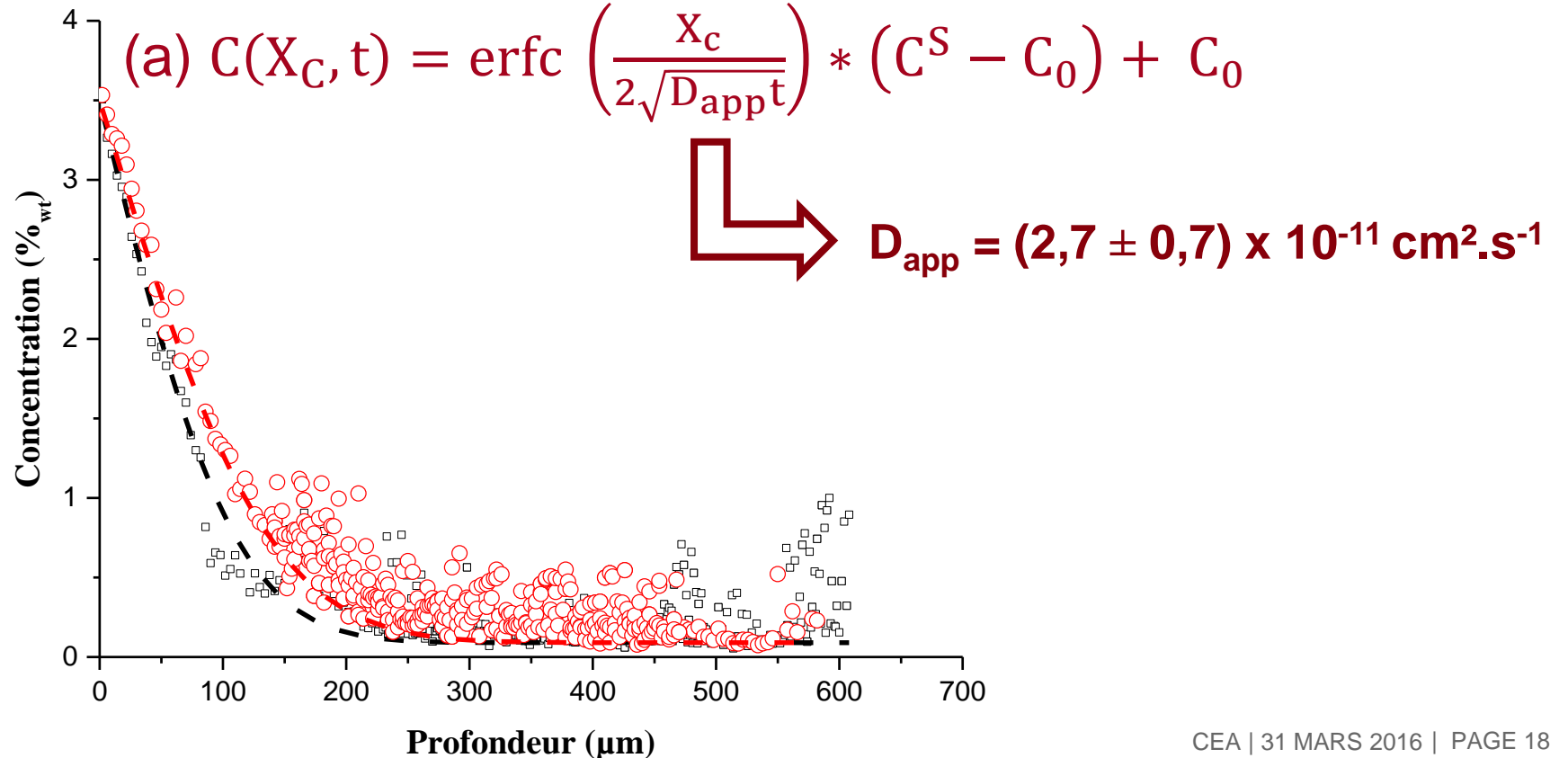
$$(a) C(X_C, t) = \text{erfc} \left(\frac{X_C}{2\sqrt{D_{app}t}} \right) * (C^S - C_0) + C_0$$

$$(b) \frac{\Delta m}{S} = \underbrace{2C^S \left(\frac{D_{app}}{\pi} \right)^{0,5}}_{k_p^m} * t^{0,5}$$

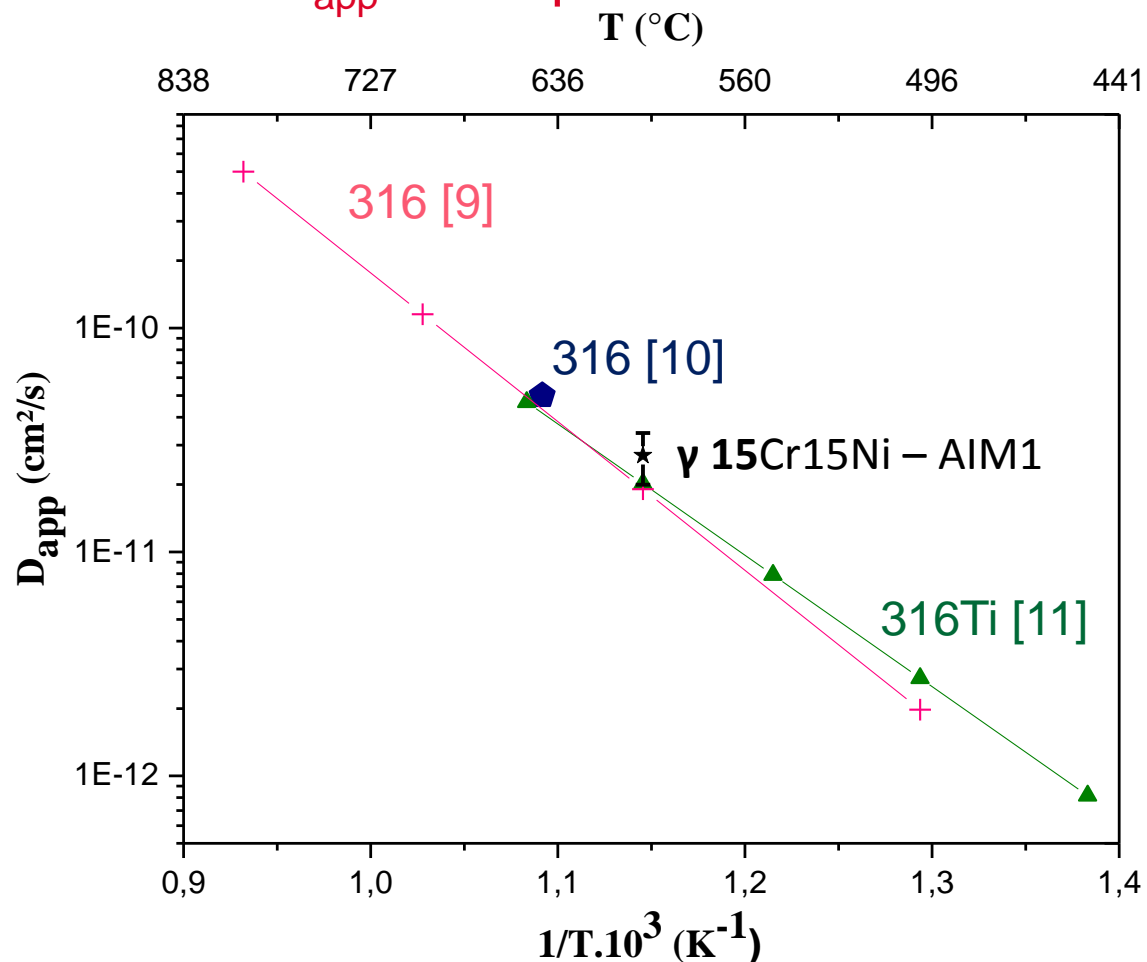
2. ÉTUDE DE DIFFÉRENTS MODÈLES DE CARBURATION → DIFFUSION DANS UN SOLIDE SEMI-INFINI

Profil de concentration en carbone $t = 500$ h et 1000 h

- Solide semi-infini uniquement pour 500 h et 1000 h
- $C^S = 3,5$ %_{wt}



D_{app} : Comparaison avec la littérature



$$D_{app} = (2,7 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

21 x \ll

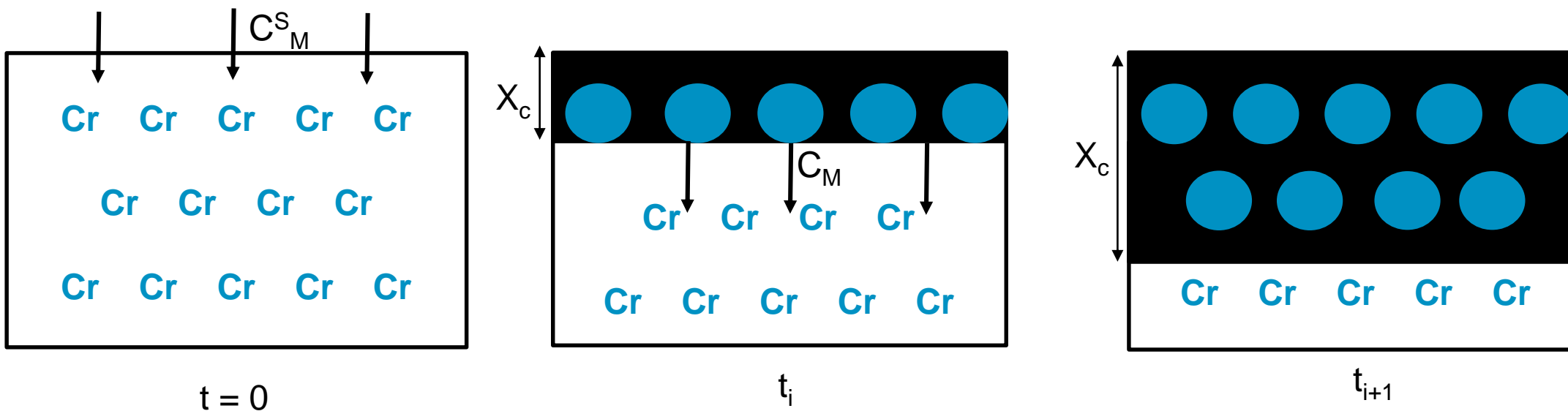
$$D_C(\gamma) = 5,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} [8]$$

8. J. Agren. *Scripta Metallurgica*, 20 (1986).
9. A. W. Thorley and M. R. Hobdell. Carbon in sodium: A review of work in the UK (UKAEA Harwell 1984).
10. J. R. Gwyther, M.R. Hobdell, A.J. Hooper. *Metals Technology* (1974).
11. M. Meny. Dossier de caractérisation du matériau de gaine des éléments absorbants SPX1 (CEA 1982).

Carburation selon la théorie de Wagner [2] ?

Hypothèses:

- Tout le chrome de l'alliage précipite pour former des carbures (carburation homogène)
- $C_M^S = \text{cte}$ (concentration en carbone dans la matrice en surface)
- $C_M^S D_c(\gamma) \gg C_{Cr} D_{Cr}(\gamma)$



Evolution parabolique de l'épaisseur de carburation $X_c^2 = 2k_p^c(\text{exp}) \times t$

Carburation selon la théorie de Wagner [2] ?

$$X_c^2 = 2k_p^c(\text{exp}) \times t$$

$$\hookrightarrow k_p^c(\text{exp}) = 1,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\hookrightarrow D_c(\text{exp}) = \frac{k_p^c(\text{exp}) \nu C_{Cr}^0}{C_M^S}$$

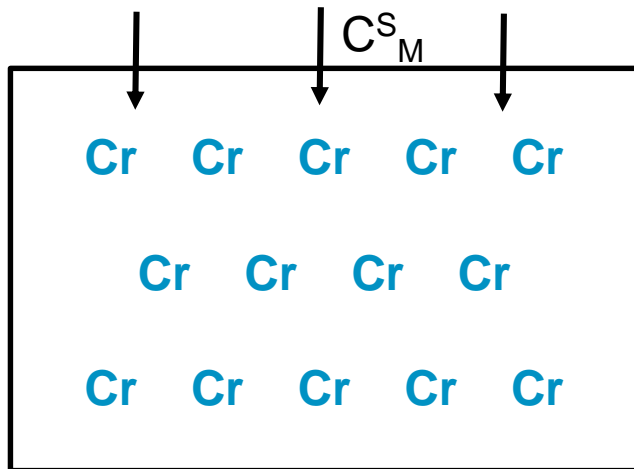
$$\hookrightarrow D_c(\text{exp}) = 2,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$52 \times \gg \gg D_c(\gamma) = 5,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ [8]}$$

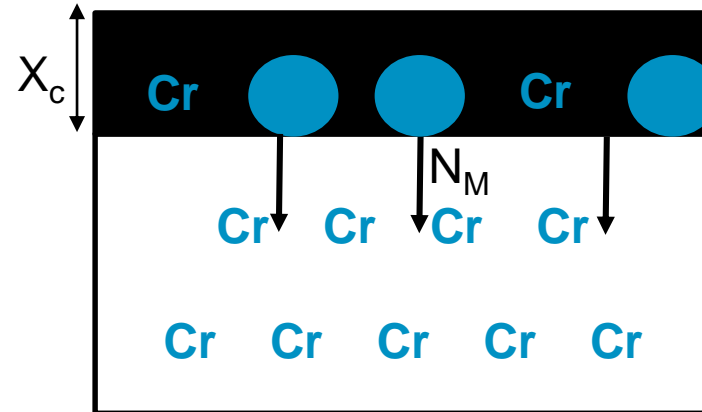
Carburation selon la théorie de Young *et al.* [3] ?

Hypothèses:

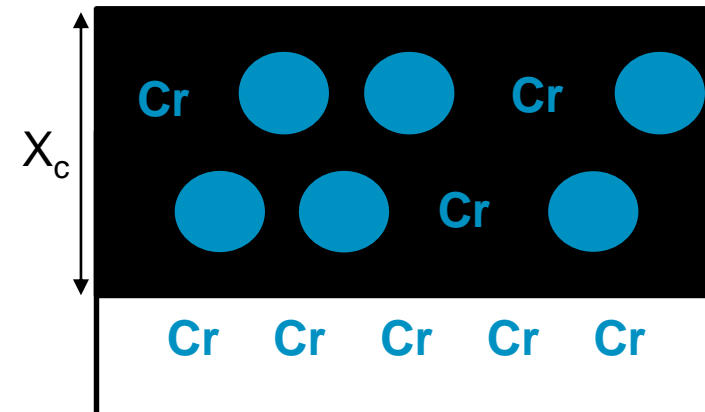
- Une partie du Cr précipite
- Equilibre thermodynamique local de formation des précipités (K_{sp})
- $C_M^S = cte$ (concentration en carbone dans la matrice)



$t = 0$



t_i



t_{i+1}

Carburation selon la théorie de Young *et al.* [3] ?

Hypothèses:

- Une importante quantité de Cr précipite
- Equilibre thermodynamique local de formation des précipités (K_{sp})
- $C_M^s = cte$

Solution de la deuxième loi de Fick modifiée:

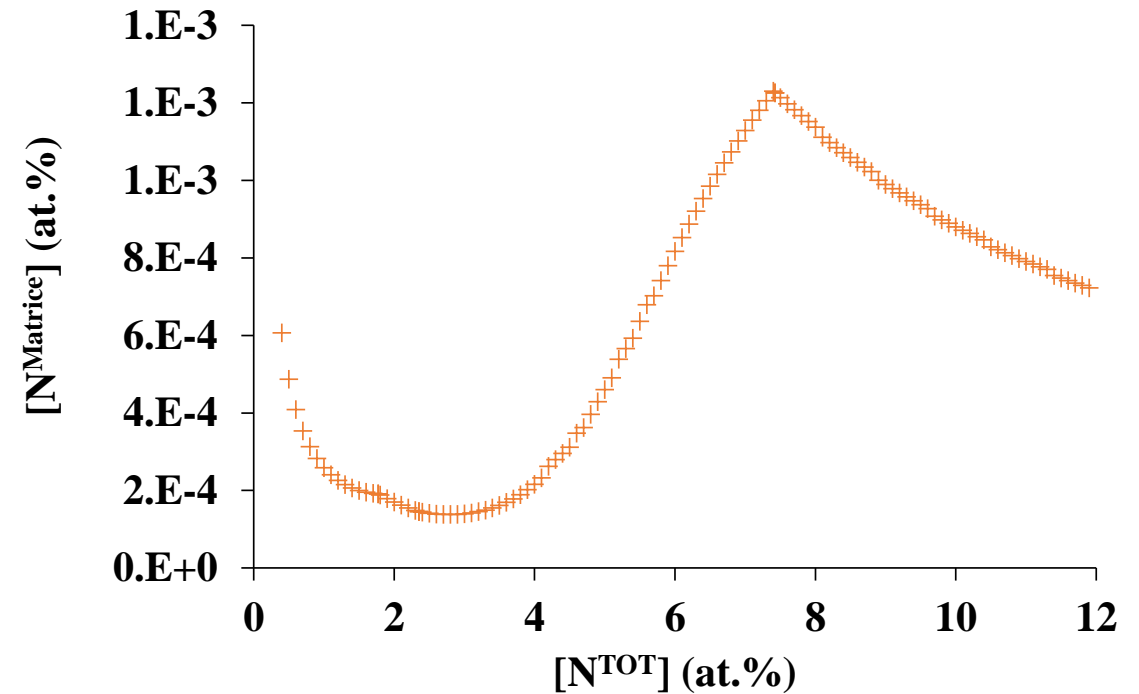
$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} - \underbrace{\frac{\partial C^P}{\partial t}}_{\text{Précipitation}}$$

Carburation selon la théorie de Young *et al.* [3] ?

Solution de la deuxième loi de Fick modifiée

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} - \underbrace{\frac{\partial C^P}{\partial t}}_{\text{Précipitation}}$$

$$C^P \approx C^{\text{TOT}} \approx \beta C_M$$

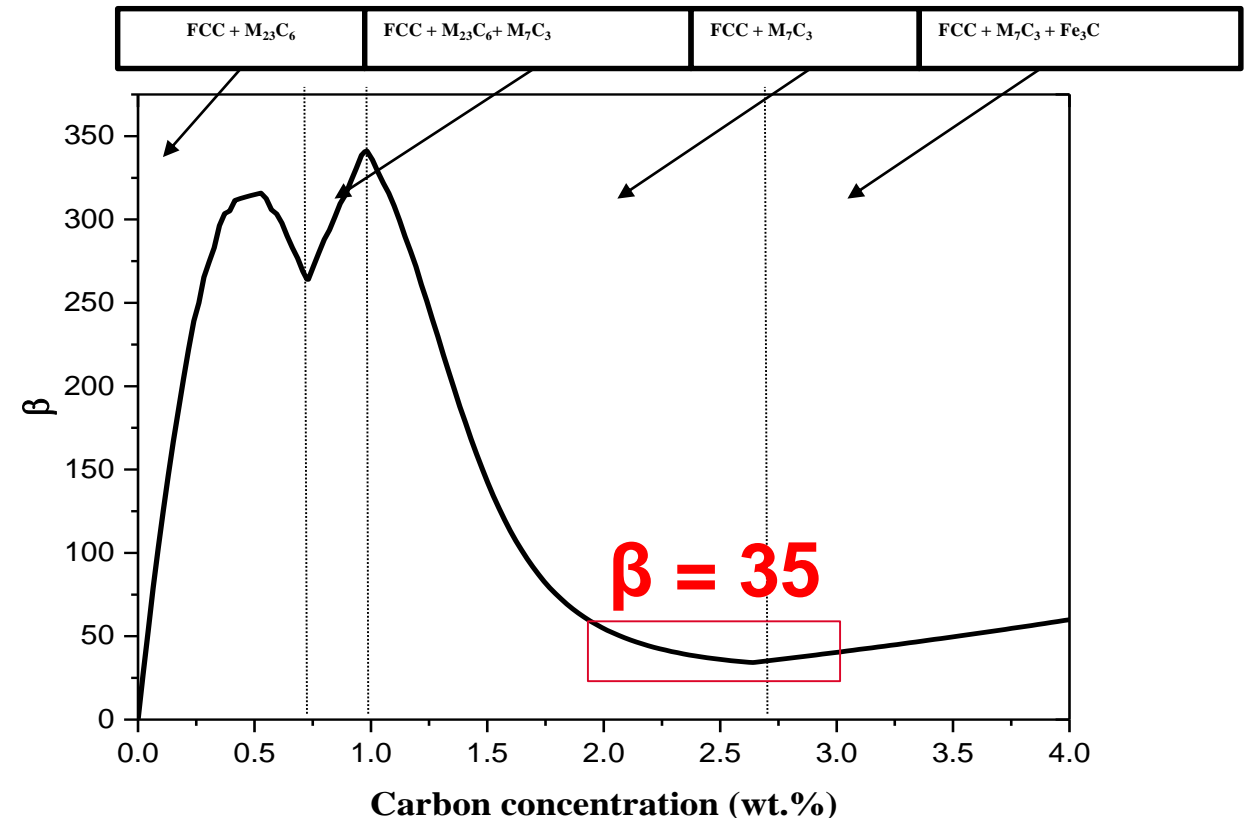


Carburation selon la théorie de Young *et al.* [3] ?

$$C^P \approx C^{TOT} \approx \beta C_M$$

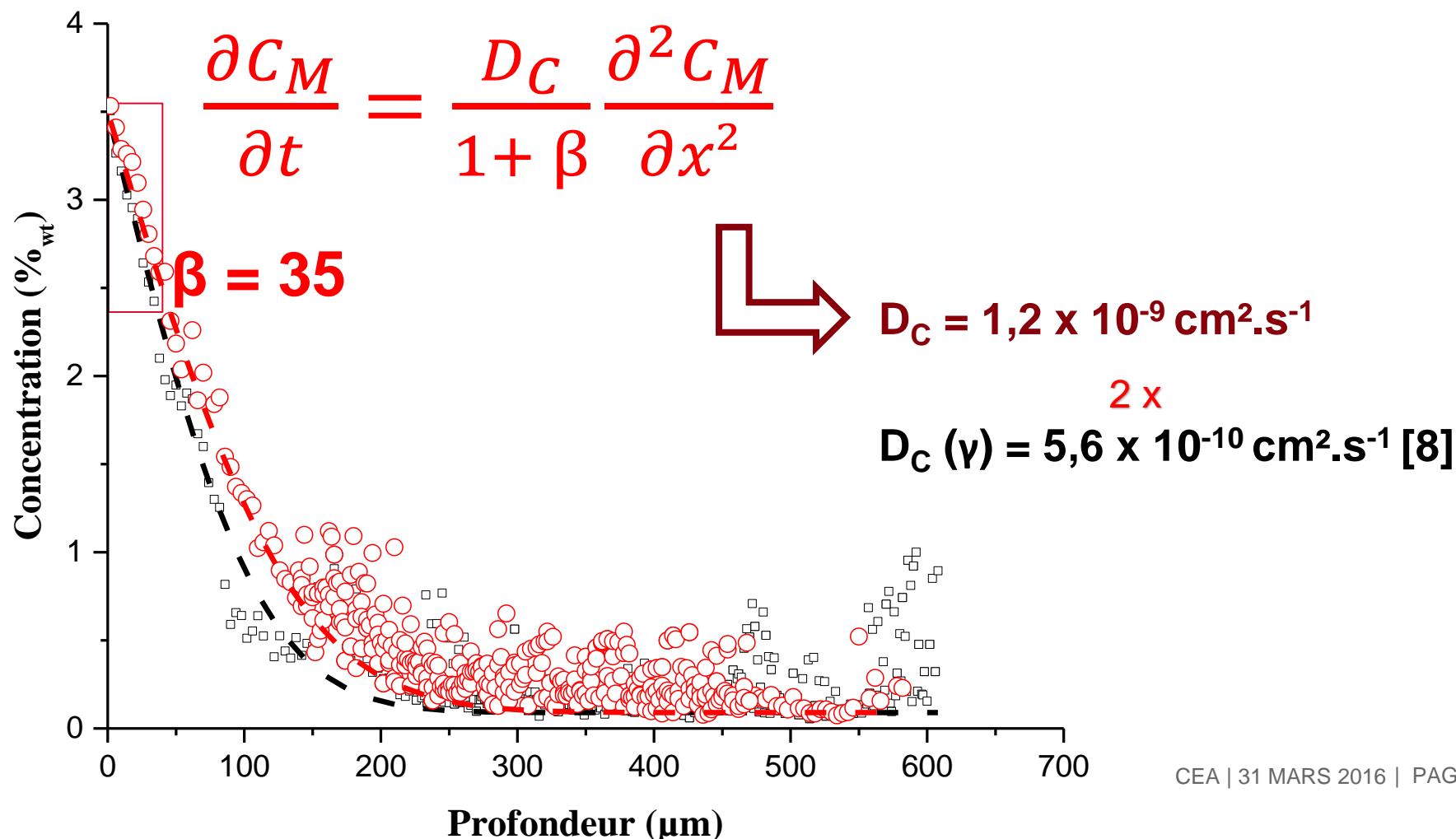
$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial C_M}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = \frac{D_C}{1 + \beta} \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}$$



2. ÉTUDE DE DIFFÉRENTS MODÈLES DE CARBURATION → DIFFUSION DANS UN SOLIDE SEMI-INFINI

Carburation selon la théorie de Young *et al.* [3] ?

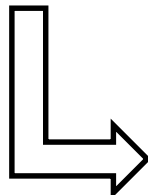


Récapitulatif à T = 600 °C

Acier	γ 15Cr15Ni - AIM1	α 9Cr - EM10
D_c (Méthode Young <i>et al.</i>) $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-7}$
D_c (Littérature) $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$5,6 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-7}$ [12]

- Bonne description de la cinétique de carburation par le modèle de Young *et al.*
Diffusion + précipitation + équilibre thermodynamique

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}$$



$$\frac{D_C^{\text{Littérature}}}{1 + \beta^{\text{Thermodynamique}}}$$

- ✓ Cinétique de carburation parabolique
- ✓ Diffusion du carbone plus rapide pour l'acier ferritique EM10
- ✓ Cinétique de carburation bien décrite avec le modèle de Young *et al.*
- ✓ Simulation de D_{app} connaissant D_c (littérature) et β (thermodynamique) pour prédire la profondeur affectée par la carburation d'un acier non testé

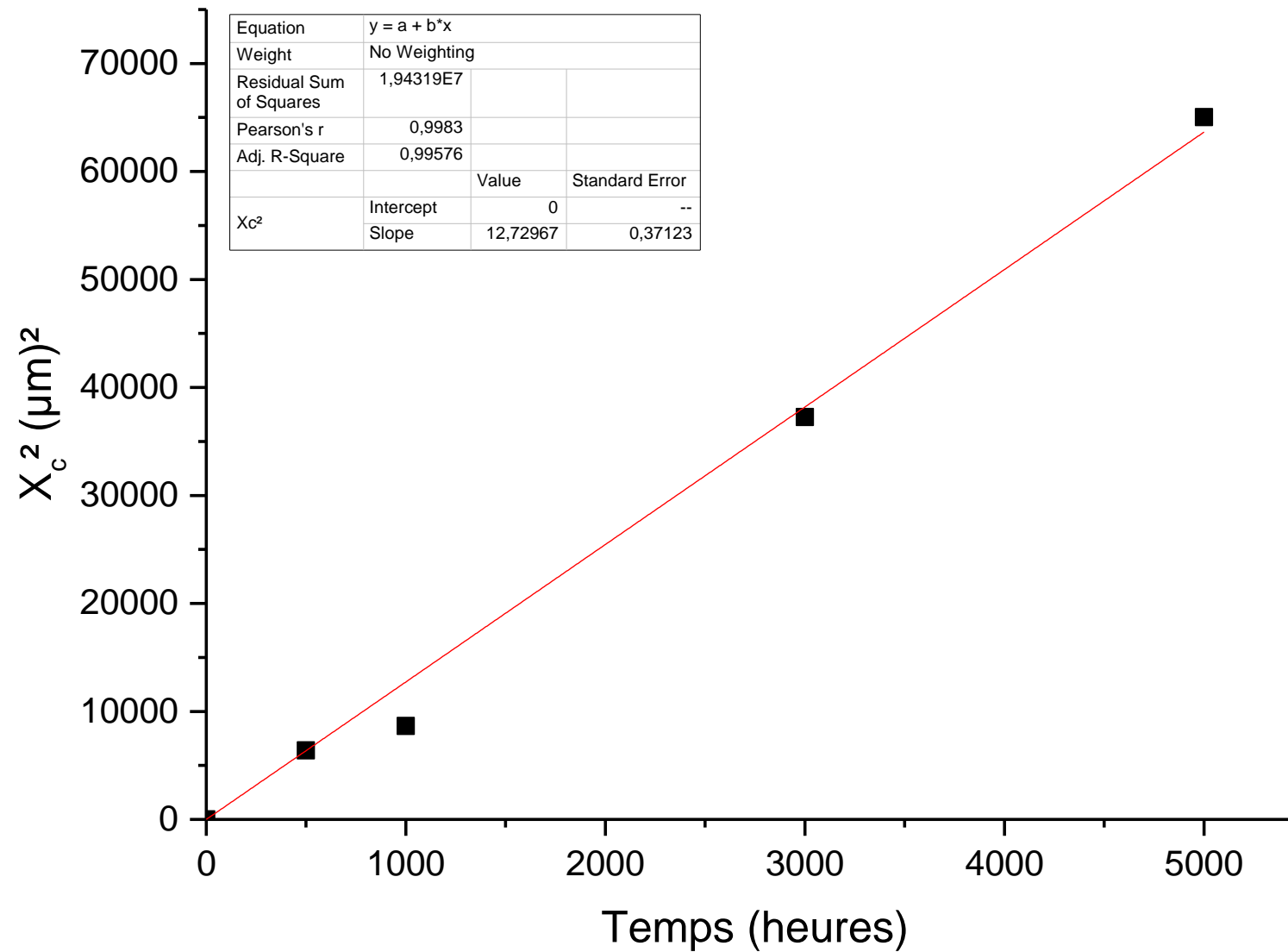
- Simulation des profils de diffusion avec Dictra → évolution de β avec la profondeur
- Détermination expérimentale des carbures présents dans les aciers
- Evolution de D_{app} avec la température
- Essai en présence de B_4C :
 - a_c plus faible
 - Effet sur la cinétique de carburation ?
 - Compétition avec la boruration ?

JE VOUS REMERCIE POUR VOTRE ATTENTION

JE VOUS REMERCIE POUR VOTRE ATTENTION

Analyses ICP des échantillons

Acier	Fe	Cr	Ni	C	Mo	Mn	Co	Si	Ti
304	Bal.	17.65%	9.45%	0,05%	0.29%	0.90%	0.17%	0.65%	0.0055%
316L	Bal.	16.55%	10.52%	0,03%	2.05%	1.55%	0.116%	0.18%	-
EM10	Bal.	8.95%	0.42%	0,1 %	1,45%	0.65%	0.03%	0,46%	0.013%
AIM1	Bal.	14.35%	14.05%	0,09%	1.40%	1.40%	0.017%	0.73%	0.36%

ANNEXE DETERMINATION DE K_p^c (WAGNER)

D_c (Agren⁶) valeur ?

■ Paramètres :

- y_c [0; 0.2] → C(wt.%) [0; 1,6]
- T [1023 K; 1578 K] > 873 K
- Fe-C

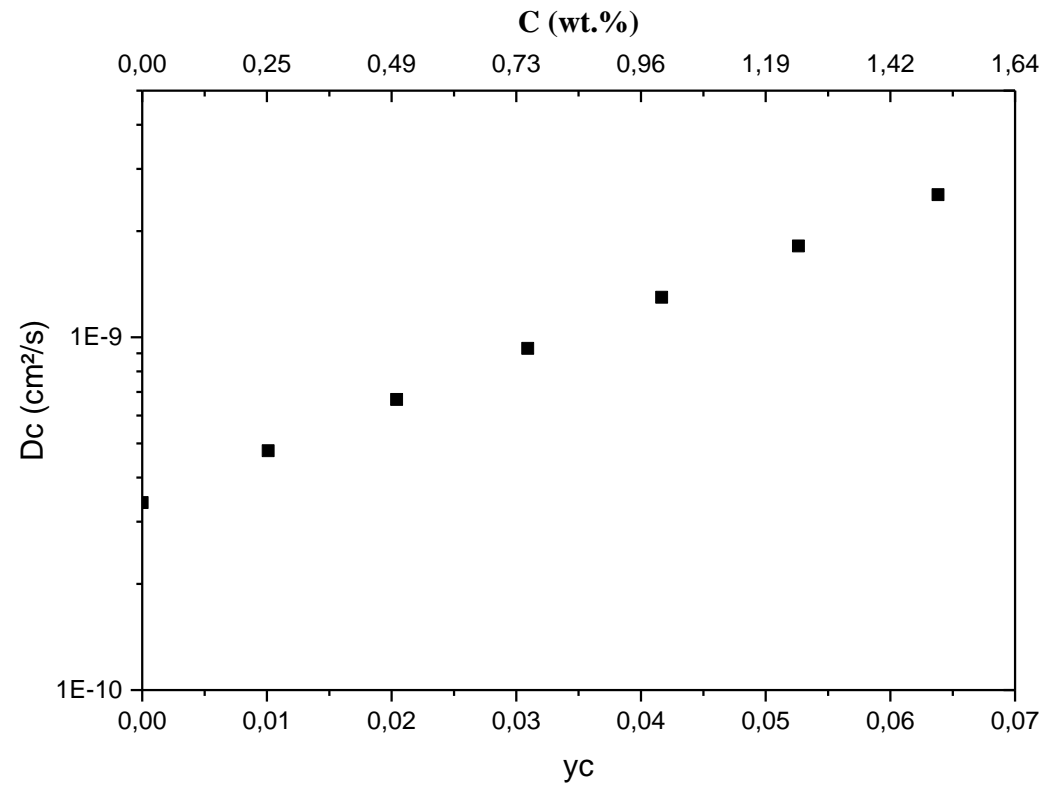
$$D_c \left(\frac{m^2}{s} \right) = \underbrace{4.53 \times 10^{-7} (1 + y_c (1 - y_c)) \frac{8339.9}{T(K)}}_{\text{Influence de la thermodynamique sur la diffusion}} \times \underbrace{\exp \left[- \left(\frac{1}{T} - 2.221 \times 10^{-4} \right) (17767 - y_c 26436) \right]}_{\text{Mobilité du carbone dans le réseau austénitique}}$$

- %wt.C ? **OK** C^{TOT} (5000 h) = 1.2 wt.%
- T ? **OK** P. Thibaux¹⁰ a validé D_c à 873 K
- Acier ? **OK** S.K. Bose¹¹ a étudié l'influence de Ni sur D_c

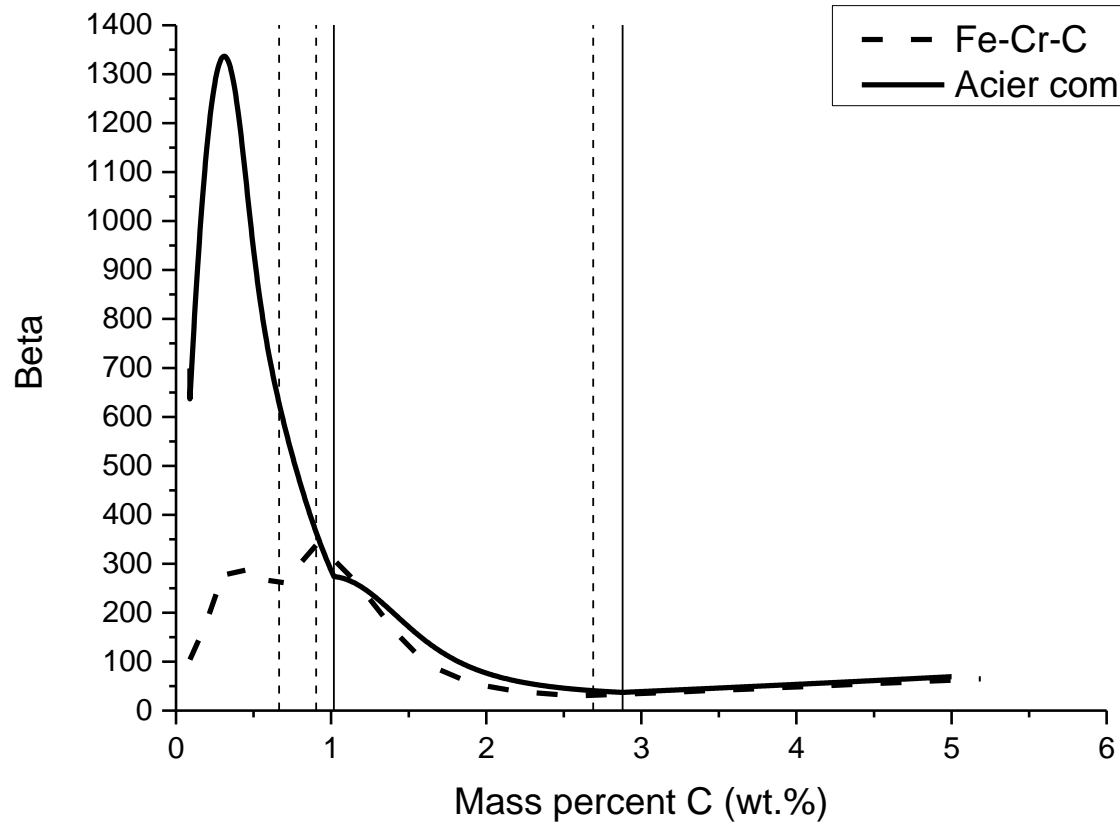
10. P. Thibaux. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38A**, 1169 (2007).

11. S.K. Bose. *Z. Metallkd.*, **69** (1978).

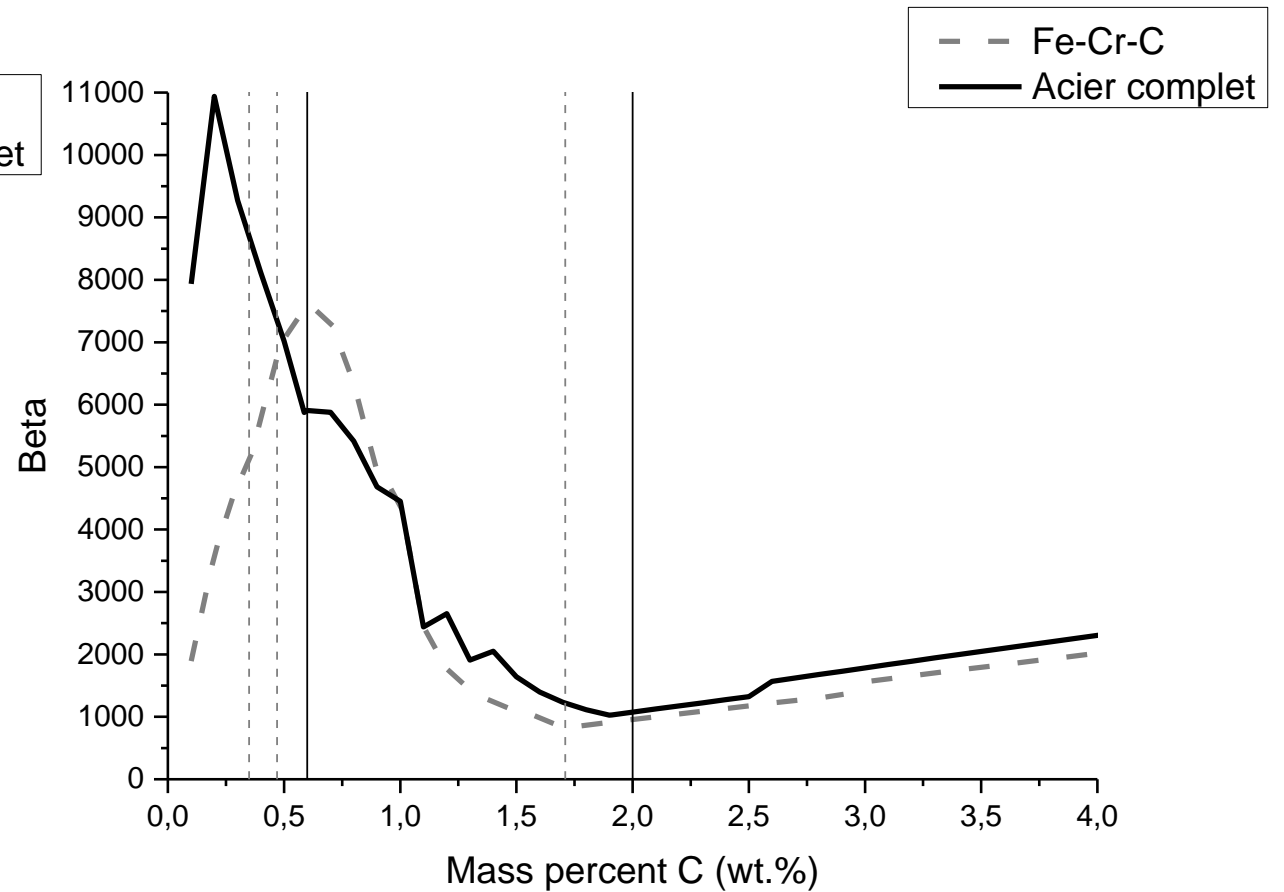
Evolution de D_c avec $y_c = x_c/(1-x_c)$



AIM1



EM10



<i>Feuillard</i>	Concentration en carbone (wt.%)				a_c			
	500 h	1000 h	3000 h	5000 h	500 h	1000 h	3000 h	5000 h
<i>Ni</i>	0,03	0,03			0,9	0,9		
<i>304 – Natesan et al.</i>	4,6	4,5	4,6	4,5	1,1	1,1	1,1	1,1

Discussion sur la valeur de C^S

- Correspond à la valeur d'équilibre avec le sodium d'après feuillard d'AIM1 équilibré ($T= 600\text{ °C}$ $a_c = 1$ t = 2000 h)
- En accord avec la valeur donnée par ThermoCalc
- Ecart avec les lois de la littérature

[C] (wt.%)	316L	AIM1	EM10
C^S (microsonde)		$3,5 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
C^{TOT} (feuillard)	$3,8 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
C^{EQ} (ThermoCalc-TCFE8)	3,5	3,0	2,0
Natesan	3,2	1,9	-