

La corrosion dans les réacteurs du futur

La sélection des concepts de réacteurs nucléaires de quatrième génération peut être résumée en cinq grands enjeux : l'économie, la sûreté, la gestion des déchets, la valorisation des ressources et la sécurité au sens large, incluant la lutte contre les risques de prolifération. Plusieurs options technologiques sont ouvertes ; un des éléments structurants essentiels est le choix du **caloporteur*** des réacteurs, qui impacte la conception globale du système, le choix des paramètres de fonctionnement, et notamment les températures et la pression, ainsi que par voie de conséquence, le choix des matériaux.

Six systèmes nucléaires ont été sélectionnés par le forum **Generation IV*** [1] :

- **GFR** (*Gas-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au gaz, avec recyclage du combustible ;
- **SFR** (*Sodium-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au sodium, avec recyclage du combustible ;
- **LFR** (*Lead-Cooled Fast Reactor System*) : réacteur rapide refroidi au plomb ou au plomb-bismuth, avec recyclage du combustible ;

- **VHTR** (*Very High Temperature Reactor System*) : réacteur à neutrons thermiques et à très haute température (1 000 °C) refroidi à l'hélium, dédié à la production d'hydrogène, et envisagé initialement sans recyclage du combustible ;
- **SCWR** (*Supercritical Water-Cooled Reactor System*) : réacteur refroidi à l'eau supercritique, à spectre neutronique thermique ou rapide, et recyclage du combustible ;
- **MSR** (*Molten Salt Reactor System*) : réacteur à neutrons thermiques à sels fondus, avec recyclage du combustible.

Ces systèmes visent avant tout la production d'électricité, mais certains ont également le potentiel de fournir de la chaleur à haute température pour des procédés industriels.

Dans ce chapitre, nous allons examiner les éléments majeurs relatifs aux interactions entre les matériaux de structure et le caloporteur.

La corrosion dans les réacteurs à gaz

La corrosion par les impuretés de l'hélium

L'hélium d'un réacteur rapide à gaz constitue un environnement original avec une pression partielle en oxygène très basse et une activité en carbone substantielle. Il y a alors compétition entre la croissance d'un oxyde superficiel protecteur, ce régime d'oxydation "passive" assurant l'intégrité de l'alliage sur le long terme, et des réactions de carburation ou de décarburation qui altèrent irréversiblement microstructure et propriétés. L'expérience acquise dans les années 70 et 80 avec des réacteurs expérimentaux refroidis à l'hélium (HTR pour *High Temperature Reactor*) indique que des traces de polluants tels H_2 , CO , CH_4 , H_2O contaminent le caloporteur. Bien qu'en infimes concentrations, de l'ordre de la ppm à quelques dizaines de ppm, ces gaz interagissent avec les matériaux métalliques à haute température.

L'expérience issue des études pour les HTR fournit un riche corpus de données tant théoriques que pratiques sur les phénomènes de corrosion en hélium impur. Toutefois, les connaissances essentielles manquent pour la sélection, et, *a fortiori*, la qualification, des matériaux pour les réacteurs à caloporteur gaz (RCG) de 4^e génération. En effet, au sein des systèmes innovants, les structures seront exposées à des températures sensiblement plus élevées que par le passé. De surcroît, les matériaux eux-mêmes pourraient être notablement différents de ceux des premiers HTR, principalement de l'alliage 800 et des alliages de nickel riches en chrome et renforcés par Co et / ou Mo (IN617, Hastelloy X...). Aujourd'hui d'autres nuances seraient *a priori* plus performantes à haute température, en particulier pour leur tenue optimisée au fluage : alliages de nickel riches en Cr renforcés en W – typiquement l'alliage 230 – matériaux revêtus de type substrat / couche de liaison / barrière thermique de zircone yttrée, aciers ou alliages de nickel avec dispersion d'oxydes (ODS), alliages de molybdène ... Des études de corrosion sous des atmosphères représentatives et à des températures majorantes sont donc nécessaires pour connaître le comportement des nouveaux matériaux, sélectionner les matériaux compatibles avec l'environnement rencontrés dans les réacteurs à caloporteur gaz, prescrire les conditions de fonctionnement optimales avec les marges associées (température, pollution dans l'hélium) et, à terme, proposer des lois paramétrées de prédiction de durée de vie en service.

Processus de corrosion des alliages de nickel

Pour décrire la réactivité des alliages de nickel et, plus particulièrement, de l'alliage IN617, les recherches se focalisent sur les réactions du chrome et du carbone, à l'exclusion des autres éléments de l'alliage : oxydation du Cr par l'eau, oxydation du C par l'eau, réaction du Cr avec le méthane ou avec le monoxyde de carbone. Considérant la forte dilution des impuretés dans l'hélium et les temps de séjour très courts à chaud, la phase gazeuse n'atteint pas un équilibre. En outre, au-delà d'une certaine température, le carbone du matériau – sous forme dissoute ou incorporé au sein de carbures métalliques – réagit avec l'oxyde de surface produisant un dégagement de CO. La couche superficielle est endommagée, ce qui annihile toute possibilité de passivité. Des approches ont été développées pour relier la physico-chimie des réactions à l'interface alliage IN617/gaz, en fonction des teneurs relatives en gaz oxydants et en espèces carbonées. La figure 89 reproduit, par exemple, le diagramme de stabilité du chrome proposé par Quadackers [2] et illustre les différents modes de corrosion de l'alliage IN617 – simplifié en système Ni-Cr-C avec une activité en Cr de 0,6 – à 950 °C en fonction des potentiels d'oxygène et de carbone de l'atmosphère.

La difficulté de cette représentation réside dans l'estimation du potentiel d'oxygène et de l'activité en carbone spécifiques du milieu ; en effet, la phase gazeuse étant hors équilibre, ces grandeurs doivent être évaluées par un couplage de considérations sur la thermodynamique et sur la cinétique des réactions de surface.

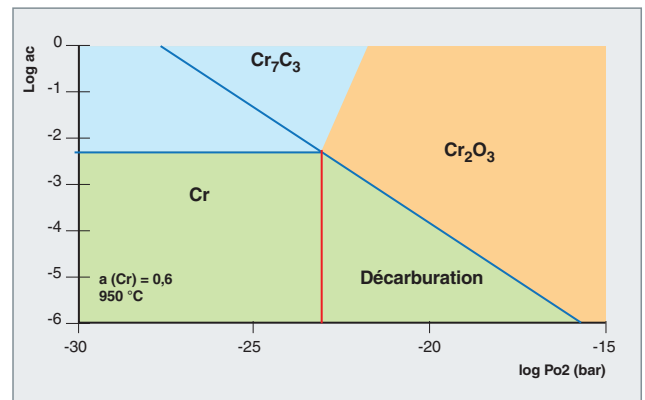


Fig. 89. Diagramme de stabilité du chrome à 950 °C, avec une activité du chrome $a(Cr) = 0,6$, en fonction de la pression d'oxygène et de l'activité du carbone [1].

D'autres campagnes de tests, adoptant une démarche plus technologique, se sont attachées à décrire la microstructure d'alliages de nickel exposés à l'atmosphère d'hélium des réacteurs à caloporteur gaz et à identifier les conséquences de la corrosion sur leurs propriétés mécaniques. Différentes morphologies sont typiques : l'oxydation « passive », avec une évolution très lente de la microstructure, la précipitation de carbures grossiers ou carburation qui provoque une fragilisation à l'ambiante, la dissolution des carbures métalliques ou décarburation qui peut conduire à une perte de tenue au fluage ; à ces processus, s'ajoutent des cas d'oxydation "active" : oxydation interne, évaporation des oxydes superficiels, écaillage des couches...

En pratique, le seul comportement susceptible de garantir une utilisation dans la durée des matériaux de structure est l'oxydation « passive » à l'exclusion de toute incursion dans le domaine de la "carburation" ou de la "décarburation". Il est toutefois à noter que des changements de mécanismes de corrosion (phénomènes de « *switch-over* ») ont été observés sur le long terme.

Dispositifs expérimentaux : CORALLINE et CORINTH

La grande sensibilité du mode de corrosion aux paramètres opératoires a conduit à une dispersion importante des résultats publiés par le passé. Il nous est donc apparu indispensable de garantir les conditions d'atmosphère, au cours des essais d'exposition au laboratoire, ce qui implique la conception de dispositifs dédiés ainsi que des protocoles rigoureux de manipulations. Le point critique est d'ajuster et de mesurer des teneurs en vapeur d'eau de l'ordre de 0,5 à quelques ppm. Dans un premier temps, nous avons adapté l'installation CORALLINE pour exposer jusqu'à 1 050 °C de petits coupons sous un flux d'hélium. Les sections de test sont en quartz, matériau inerte vis-à-vis du milieu, et une attention particulière a été portée à l'étanchéité des circuits et composants. Le mélange de gaz est approvisionné directement en bouteilles à la composition voulue. Les concentrations dans l'hélium sont analysées en entrée et en sortie des deux sections de tests, à l'aide de deux hygromètres, l'un à sonde capacitive (précision du point de rosée, ± 3 °C), l'autre à sonde à miroir refroidi (précision du PR, $\pm 0,3$ °C), couplés à un chromatographe en phase gazeuse (précision pour les gaz permanents, 0,2 ppm). Le dispositif CORALLINE s'avère étanche et performant pour contrôler les concentrations, même faibles, en gaz permanents, jusqu'à au moins 1 015 °C sur plusieurs centaines d'heures. Cependant par sa conception, on ne peut pas ajuster l'humidité qui, d'un essai à l'autre, s'échelonne dans la plage 0,5-4 ppm, environ. Pour s'affranchir des limites de CORALLINE, une version améliorée, l'installation CORINTH, a été mise en service récemment (fig. 90). Les perfectionnements consistent surtout en la fabrication à la demande des mélanges de gaz, en un contrôle et une mesure encore plus précise des teneurs en vapeur d'eau, en la capacité d'exposer

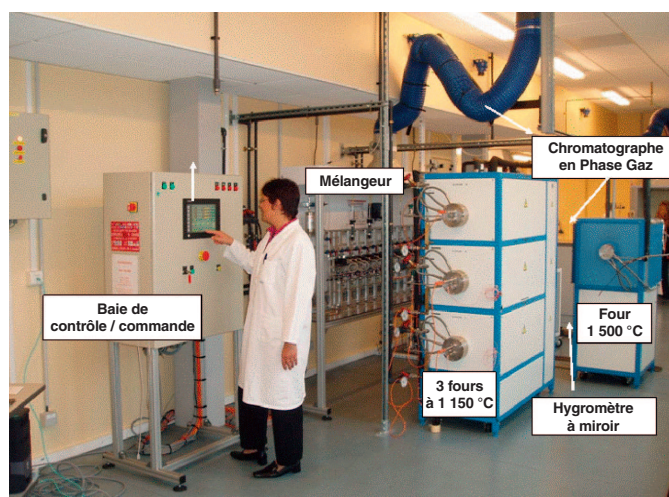


Fig. 90. Vue de l'installation CORINTH d'étude de la corrosion à haute température en hélium avec des teneurs en impuretés contrôlées.

davantage d'échantillons simultanément (quatre grandes sections d'essais) à des températures plus élevées (1 150 ° et 1 550 °C) et à des temps plus longs.

Quelques résultats

Dans CORALLINE et CORINTH, un programme de comparaison (« *screening* ») des alliages candidats pour les applications (réacteurs à caloporteur gaz) à haute température a été conduit. Les essais de corrosion sont réalisés en atmosphères représentatives du caloporteur, en majorité à 950 °C. Les tests ont été menés en ambiance « légèrement oxydante » ($\text{He}+200$ ppm H_2 , 50 ppm CO , 20 ppm CH_4 , ~ 2 ppm H_2O), seul domaine d'utilisation prolongé des alliages et qui, de fait, correspondra aux conditions nominales de fonctionnement du RCG. Ces essais ont montré que l'oxydation "passive" conduit à 950 °C à la formation d'oxydes superficiels et à de l'oxydation interne. Sous la surface, se forme souvent une zone décarburee dont la profondeur peut être reliée à la composition et à l'épaisseur des oxydes externes. La figure 91 illustre la morphologie typique d'un alliage de Ni riche en Cr après exposition dans CORALLINE. L'épaisseur, la compacité et la composition de la couche externe dépendent largement des teneurs de l'alliage en éléments ayant une forte affinité pour l'oxygène: Al, Si, Ti, Cr, Mn... Par exemple, le titane, à des teneurs de quelques pour mille massiques, s'incorpore à la chromine pour former des oxydes mixtes et provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation. En outre, l'aluminium exacerbe la propension à l'oxydation interne.

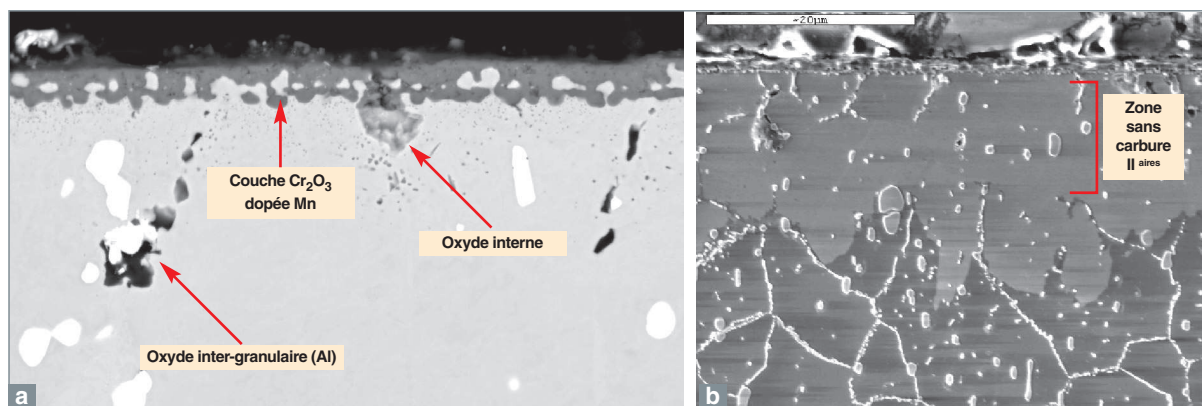


Fig. 91. Images au microscope électronique à balayage d'une coupe de la surface d'un échantillon en Haynes 230 exposé dans CORALLINE 813 heures sous He légèrement oxydant à 950°C ; a) contraste en électrons rétrodiffusés ; b) contraste en électrons secondaires après attaque électrochimique.

Ces premiers essais ont permis de classer les alliages en fonction de leur tenue à la corrosion en hélium RCG « faiblement oxydant » à 950 °C. La figure 92 regroupe, pour une même durée d'exposition, les mesures d'épaisseur de couche d'oxyde, profondeur d'oxydation interne et profondeur dépourvue de carbures secondaires sur plusieurs nuances.

Par ordre de résistance croissante à l'oxydation, nous trouvons : 800H<IN617<Haynes230<Hastelloy X. Le Nicrofer 6025 ne peut pas être comparé aux autres car, au départ, un film superficiel d'alumine se forme et, ensuite, le mécanisme d'oxydation change avec la croissance rapide de nodules riches en Cr. En outre deux matériaux ODS, le PM2000 aluminiformeur et le PM1000 chrominiformeur ont présenté des vitesses d'endommagement inférieures à celles de l'Hastelloy X. Ces bonnes propriétés sont attribuées à l'effet positif des dispersoïdes d'yttrine sur la formation et la qualité

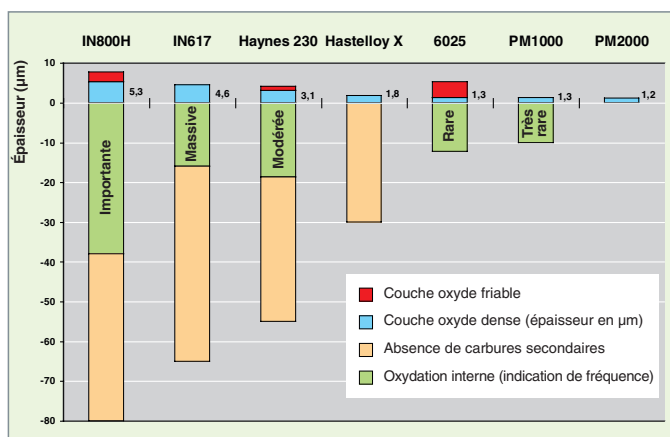


Fig. 92. Caractéristiques morphologiques d'échantillons exposés dans CORALLINE pendant 813 h ou 1 027 h (PM1000 et PM2000) sous He légèrement oxydant à 950 °C.

des couches d'oxydes superficielles. Le classement précédent doit aussi s'apprécier au regard de l'étendue du domaine d'oxydation passive de chaque nuance. En effet, outre une tenue satisfaisante à l'oxydation à faible pression partielle d'oxygène (P_{O_2}), nous cherchons aussi un alliage susceptible de s'oxyder dans de larges conditions de fonctionnement, apte à résister à des incursions en ambiances carburantes ou décarburantes, sans risque de changement de mécanisme de corrosion.

Par ailleurs, un autre volet d'études est consacré à l'étude fine des interactions entre les impuretés de l'hélium et l'**alliage Haynes 230*** entre 850 et 1 000 °C environ. Le but est d'apprécier la validité, pour cette nuance, des modèles développés pour l'IN617 et de donner des recommandations sur les conditions d'utilisation au sein d'un RCG.

La figure 93 donne à la fois le programme de température et les analyses de teneurs en CO en sortie de section de deux essais assez courts sous hélium (He +200 ppm H_2 , 50 ppm CO, 20 ppm CH_4 , ~ 2 ppm H_2O).

Dans les deux essais, un premier pic de consommation de CO est observé lors de la montée en température vers 900 °C. Ce pic correspond à l'oxydation de l'alliage par CO. Si l'exposition se poursuit, un plateau apparaît, puis nous constatons une production de CO vers 965 °C (T_A). Ce dégagement se réduit ensuite progressivement. La figure 93 est à mettre en regard de la figure 94 qui présente la surface des échantillons.

Des analyses par microsonde et observations au MEB-FEG ont identifié une couche d'oxyde, d'épaisseur moyenne de 0,7 μm environ, de type spinelle $(Cr, Mn)_3O_4$, en surface de l'échantillon oxydé jusqu'à 900 °C, tandis qu'après traitement à 980 °C, l'oxyde en surface est seulement épais de 0,25 μm et, s'il contient toujours Mn et Al, est très appauvri en Cr. Nous avons donc mis en évidence qu'à l'instar de l'alliage IN617 sous certaines atmosphères d'hélium typiques des réacteurs à caloporteur gaz, l'**alliage Haynes 230*** présente soit une oxydation « passive » à $T < T_A$, soit subit une destruction de la couche d'oxyde au-dessus de la température critique T_A . Dans

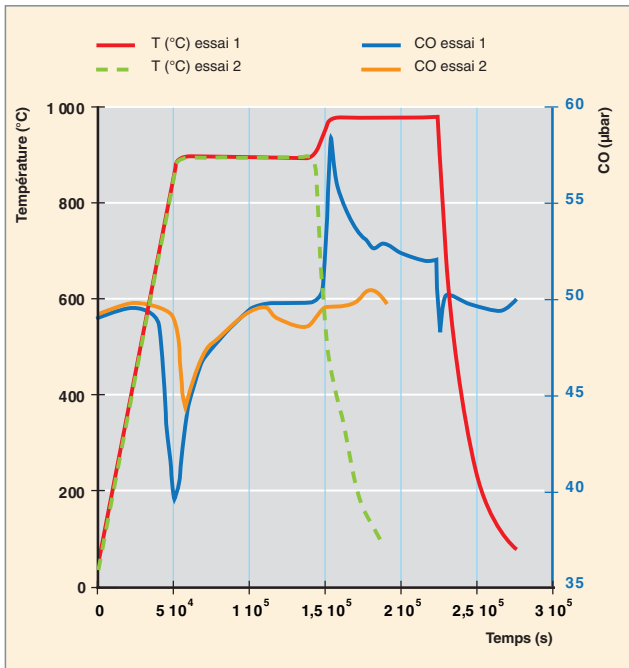


Fig. 93. Programme de température et analyses de la concentration en CO en sortie de section d'essai, en fonction du temps, lors de l'exposition d'échantillons en alliage **Haynes 230*** dans la boucle d'essais CORALLINE. Mise en évidence des zones de carburation et de décarburation de l'alliage. Entre les deux, nous n'observons pas de corrosion.

notre cas (avec 50 ppm de CO), la valeur critique est de 965 °C. En outre, cette réaction entre oxyde et carbone du matériau est sélective : seuls les oxydes riches en Cr semblent réagir. Certains auteurs lui ont donné le nom de « réaction de microclimat » [2-5]. Ce travail se poursuit avec des essais sous d'autres compositions d'hélium RCG, en mettant en œuvre des techniques de caractérisation poussée des couches d'oxyde de surface.

Apport de la modélisation à la compréhension du rôle des impuretés

Pour expliquer la destruction de la couche d'oxyde au-dessus d'une température critique T_A , il a été proposé que le carbone en solution dans l'alliage C_{sol} soit capable de réduire l'oxyde selon le processus global:



La réaction (1) laisse l'alliage sans protection : il va alors échanger du carbone avec l'atmosphère et, rapidement, se décarburer avec des conséquences majeures sur les propriétés mécaniques.

L'objectif des derniers travaux [6-8] a été d'identifier et de modéliser les étapes du phénomène de croissance puis de destruction de l'oxyde pour un alliage à base Ni Haynes 230®. Les conclusions de l'étude dégagent des spécifications sur les conditions d'environnement optimales dans l'enceinte du circuit primaire du VHTR – en termes de température et de chimie de l'hélium.

Démarche et travail expérimental

Les températures critiques de réaction T_A ont été déterminées dans des atmosphères d'hélium typiques du VHTR à différentes pressions partielles de CO pour l'alliage Haynes 230 et pour des alliages modèles Ni-Cr-W-C. Le tableau 2 donne la composition chimique des alliages testés.

Les essais ont été réalisés dans l'installation dédiée CORALLINE, constituée d'une alimentation en hélium impur, de fours haute température et d'analyseurs de gaz.

Le protocole de mesure de T_A consiste à exposer des échantillons à un mélange gazeux donné à 900 °C pendant 25 heures environ, puis à élever progressivement la température (p. ex., à 1 °C/min). L'analyse de l'hélium en sortie de four par

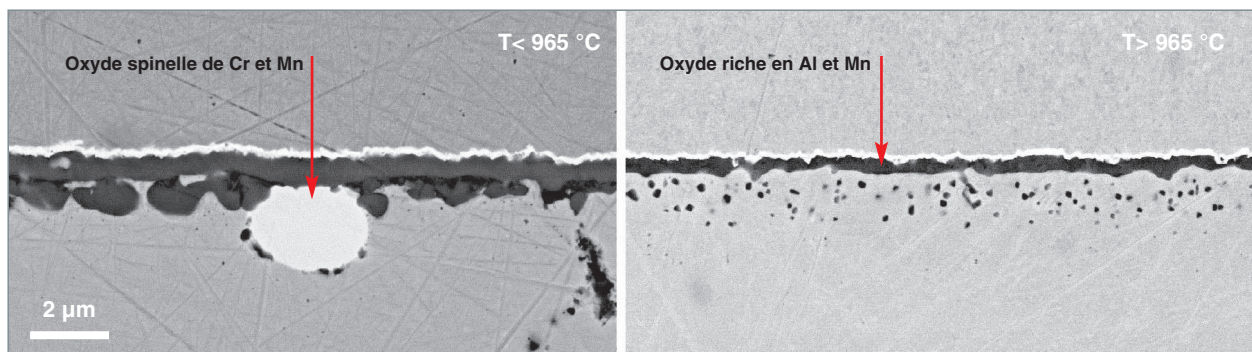


Fig. 94. Images au MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe de la surface d'échantillons en alliage Haynes 230 exposés dans l'installation CORALLINE sous He légèrement oxydant jusqu'à 900 °C (maintien 20 heures) et jusqu'à 980 °C (maintien 25 heures).

Tableau 2.

Composition chimique des alliages testés en % massique.														
Alliage	Ni	C	Cr	W	Mo	Fe	Mn	Al	Si	Co	Ti	Cu	La	S
Haynes 230®	base	0,105	22,0	14,7	1,3	1,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,02	0,005	0,002
Ni22CrWC	base	0,103	22	14								<0,001	<0,001	<0,001
Ni18CrWC	base	0,103	18	14										<0,001

chromatographie en phase gazeuse montre une élévation marquée de pression partielle de monoxyde de carbone qui signe le début de la réaction (1) et, par conséquent, la température T_A de début de la réaction (1).

L'évolution $T_A = f(P_{CO})$ pour les différents alliages est montrée sur la figure 95 : pour un alliage donné, plus la pression partielle en CO est importante, plus T_A est élevée. Les mesures sur les alliages modèles indiquent aussi que T_A est décalée vers les plus basses températures quand la teneur en chrome diminue.

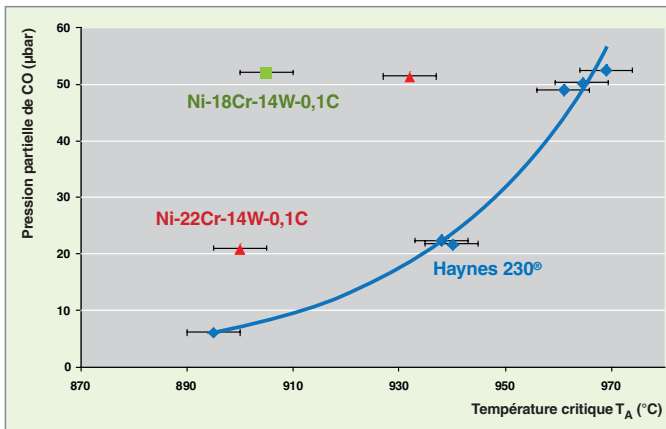
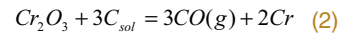


Fig. 95. Évolution de la température critique T_A , en fonction de la pression partielle en CO dans l'hélium sur les différents alliages à base Ni riches en Cr.

Un schéma réactionnel a été suggéré pour la réaction (1) : T_A correspond à la température à partir de laquelle la force motrice pour réaliser la réaction



est suffisante. Dans la réaction (2), C_{sol} correspond au carbone en solution dans l'alliage, et nous posons l'hypothèse qu'un équilibre est établi entre C_{sol} , les carbures stables à haute température – de type $M_{23}C_6$, très riches en Cr d'après des études par diffraction en microscopie électronique à transmission réalisées au CIRIMAT et au CEA de Grenoble – et le chrome au sein de l'alliage, y compris sous la couche d'oxyde (zone appauvrie en Cr). Le chrome formé par la réaction (2) est supposé pur dans sa phase (son activité est égale à 1), c'est-à-dire que nous négligeons l'effet de sa dilution ultérieure dans la matrice. Néanmoins, très rapidement, le chrome et les éléments d'alliages interdiffusent, ce qui explique que nous ne puissions détecter de chrome à la surface de l'alliage.

La figure 96 présente schématiquement la démarche développée pour établir le lien théorique entre T_A et P_{CO} . Elle associe une approche thermodynamique considérant la réaction (2) et l'équilibre C_{sol} / carbures / chrome dans l'alliage (utilisation des logiciels HSC® et ThermoCalc®) à des analyses fines de la teneur locale en Cr à l'interface alliage / oxyde (par EDS-MET). L'étape 2 de la figure 96 requiert un coefficient d'activité du Cr dans les alliages testés. Il a été déterminé expérimentalement dans les différents alliages par le département de physico-chimie, au moyen de cellules de Knudsen multiples associées à un spectromètre de masse à haute température (SMHT).

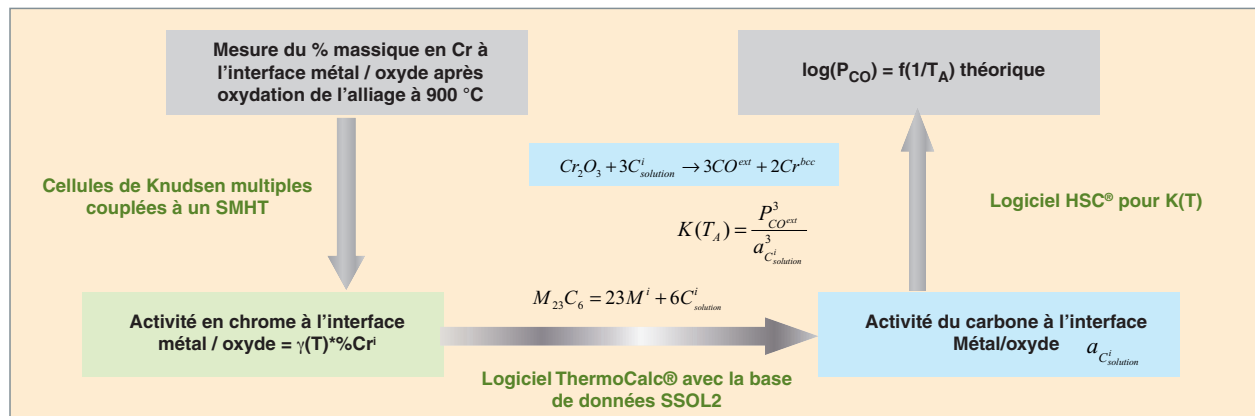


Fig. 96. Schéma de la démarche adoptée pour connaître l'évolution théorique de T_A en fonction de P_{CO} .

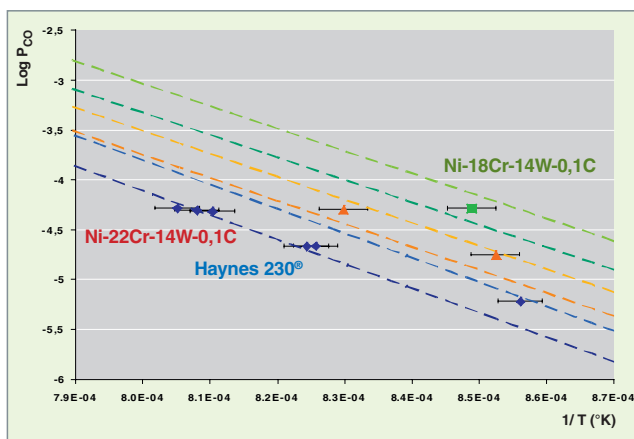


Fig. 97. Comparaison entre $\text{Log}(P(\text{CO}))=f(1/T_A)$ théorique (lignes pointillées) et expérimentale pour l'alliage Haynes 230* et les alliages modèles.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont présentés sur la figure 97, les valeurs théoriques sont encadrées par une bande en pointillés qui prend en compte les incertitudes expérimentales. Pour la nuance industrielle et deux alliages modèles, les températures expérimentales T_A sont en très bon accord avec les prédictions théoriques découlant de la figure 96.

Nous avons constaté que la couche d'oxyde qui se forme en surface des alliages base nickel riches en chrome à haute température dans l'atmosphère d'hélium impur des VHTR n'était plus stable au-dessus d'une température critique T_A . En outre, nous avons montré que cette température de destruction de l'oxyde dépendait de la pression en monoxyde de carbone et de la teneur en chrome dans l'alliage. Il a été proposé qu'aux premiers instants de réaction, le système thermodynamique pertinent soit la réduction de la chromine par le carbone en solution dans l'alliage à l'interface alliage / oxyde. Le modèle développé se fonde sur une étude thermodynamique couplée à des analyses fines de la chimie et de la microstructure interfaciale locale. Nous observons un excellent accord entre prévisions théoriques et mesures directes expérimentales de T_A .

La pression partielle en monoxyde de carbone $P(\text{CO})$ dans l'atmosphère du VHTR va donc déterminer la gamme de température pour laquelle la chromine est stable, et donc la protection de l'alliage de structure possible. Un contrôle de la chimie du caloporteur hélium permettrait de s'affranchir de la réaction (1) : il faut maintenir la pression partielle en monoxyde de carbone au-dessus d'un seuil critique à établir en fonction des données des figures 95 et 97 (en considérant évidemment des marges).

La tenue à l'oxydation du carbure de silicium

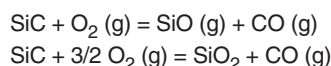
Le carbure de silicium (SiC), et plus particulièrement les composites à matrice céramique SiC / SiCf, sont envisagés comme matériaux de gainage des combustibles des réacteurs à caloporteur gaz, en raison de leur stabilité à hautes températures, leur conductivité thermique élevée et la stabilité de leurs propriétés sous irradiation neutronique.

En réacteur, le matériau de gainage va se trouver dans l'environnement du gaz caloporteur hélium sous une pression totale de plusieurs MPa. La détermination du comportement à l'oxydation d'éléments SiC (monolithe et composite) par les impuretés oxydantes présentes sous de faibles pressions partielles dans l'hélium dans les conditions de fonctionnement nominal (entre 1 100 et 1 500 K) participe à la définition du taux d'impuretés acceptable dans le caloporteur. Par ailleurs, des études à plus hautes températures et sous différentes atmosphères sont nécessaires pour évaluer le comportement de la gaine, en cas d'accident (>1 600 jusqu'à 2 300 K), et participer à l'évaluation des scénarios d'accident.

L'oxydation de SiC

La principale particularité du SiC réside dans ses deux régimes d'oxydation distincts, fonctions de la pression partielle d'espèce oxydante. Ainsi, si celle-ci est présente en quantité suffisante, l'oxydation du SiC est dite « passive », et une couche protectrice, dense et homogène de silice (SiO_2) est formée à la surface du matériau, limitant, de ce fait, son oxydation ultérieure. Au contraire, si la pression partielle d'espèce oxydante est trop faible, l'oxydation du carbure de silicium est alors active, et c'est majoritairement un oxyde gazeux, SiO, qui est formé. Dans ce cas, le carbure de silicium n'est pas protégé de l'environnement oxydant, et sa dégradation progressive se traduit par une perte de masse significative au cours du temps [9, 10].

L'oxygène est la principale espèce oxydante, et les deux régimes d'oxydation, active et passive, se traduisent respectivement par les deux réactions chimiques suivantes :



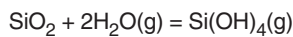
Dans les deux cas, la cinétique d'oxydation est représentative du régime d'oxydation. Lorsque les produits de la réaction sont gazeux, l'oxygène réagit directement avec le carbure de silicium, et la cinétique est linéaire. En revanche, s'il y a formation de silice, la cinétique d'oxydation devient parabolique. Cela s'explique par le fait que l'oxygène doit diffuser au travers de la couche d'oxyde afin de réagir avec le carbure de silicium à l'interface substrat / oxyde, et, de la même façon, les produits gazeux de la réaction (ici CO) doivent diffuser au travers de la silice pour ressortir du matériau. La cinétique ralentit donc, à mesure que la couche d'oxyde croît.

Par ailleurs, pour les deux régimes, la cinétique est fonction de la pression partielle d'oxygène, confirmant que la diffusion de l'espèce oxydante est le facteur limitant de la réaction [11]. Cependant, outre la pression partielle en oxygène, la nature de l'espèce oxydante, la pression et la température sont des paramètres qui influent sur le comportement du matériau lors de son oxydation.

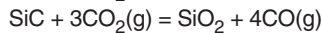
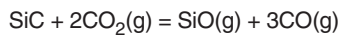
Expérimentalement, il est prouvé que la vapeur d'eau amplifie le phénomène d'oxydation du carbure de silicium [12-15]. Ainsi, dans une atmosphère constituée pour moitié d'oxygène et pour moitié de vapeur d'eau, pour des températures comprises entre 1 470 et 1 670 K, cette dernière se révèle être la première espèce oxydante suivant la réaction :



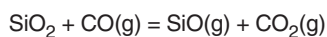
Une autre conséquence de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère est la volatilisation possible de la silice selon la réaction [16] :



Les réactions possibles entre le dioxyde de carbone et le carbure de silicium sont les suivantes, respectivement selon que l'oxydation est active ou passive :



Les résultats expérimentaux montrent un comportement caractéristique du milieu d'oxydation. Contrairement à l'oxydation sous air, pour laquelle, lorsque le régime est passif, il y a toujours formation d'une couche homogène et protectrice de silice, on note fréquemment la présence de sphères de silice à la surface du matériau pour de faibles pressions de CO_2 , conséquences de la réduction de l'oxyde par le monoxyde de carbone [17, 18]. Il n'y a donc pas de film uniforme et passivant sur le carbure de silicium et la silice formée peut réagir selon :



Du point de vue de la cinétique d'oxydation, alors que l'on note une allure linéaire puis parabolique pour l'oxydation passive sous oxygène, une allure exclusivement parabolique est toujours observée sous dioxyde de carbone.

Cas des réacteurs à caloporteur He

L'hélium en tant que tel n'interagit pas chimiquement avec le carbure de silicium. Cependant, il semble pratiquement et thermodynamiquement impossible d'éliminer la totalité des impuretés contenues dans le caloporteur. Ces résidus peuvent constituer des espèces oxydantes telles que l'oxygène ou la vapeur d'eau, dans des quantités pouvant aller jusqu'à

1 000 ppm. Cela représente des pressions partielles relativement faibles, favorisant ainsi une oxydation active du matériau [19]. En outre, la présence d'impuretés polluantes provenant des autres matériaux du circuit de gaz ne peut être exclue.

Une manière d'aborder le problème de la stabilité du carbure de silicium sous hélium contenant une faible concentration d'impuretés est la détermination d'une température critique de passivation et d'une température critique de décomposition de la silice.

Ainsi, la résistance à l'oxydation du SiC n'est effective que si la proportion d'espèce oxydante est présente en quantité suffisante, permettant ainsi une passivation du carbure de silicium par la formation d'une couche dense et homogène de silice. Dans le cas contraire, l'oxydation est active, et les produits de la réaction, gazeux, ne protègent pas le matériau, ou bien la couche d'oxyde formée n'est pas uniforme et n'agit donc pas comme une barrière contre l'oxydation.

La littérature ne renseigne pas sur le comportement de SiC dans les conditions nominales de fonctionnement du réacteur à caloporteur gaz : une pression d'hélium de 7 MPa, une pression partielle d'oxydant faible, voire très faible, une température autour de 1 500 K, et en situations incidentelles ou accidentelles avec une élévation de la température jusqu'à 2 300 K, avec ou sans intrusion d'atmosphères différentes, oxydantes ou non.

En conséquence, des études ont été réalisées, couplant simulation numérique et essais à haute température, afin de définir le comportement de SiC dans différentes conditions environnementales.

Démarche d'investigation

Le comportement de la gaine céramique est évalué dans des conditions normales, incidentelles et accidentelles de fonctionnement du réacteur. Les essais d'oxydation sont conduits sous hélium avec différentes pressions totales (0,1 puis 0,3 et 7 MPa) et partielles d'oxygène et de vapeur d'eau. L'approche s'appuie sur les étapes suivantes :

- une approche thermodynamique de ce système qui utilise le code de simulation numérique GEMINI 1 et qui vise à définir les domaines de stabilité en température et en pression des produits d'oxydation ;
- une étude expérimentale de la tenue à l'oxydation de la gaine céramique qui a nécessité d'avoir recours aux moyens d'essai solaires du laboratoire PROMES-CNRS d'Odeillo et à des techniques d'analyses thermogravimétriques (laboratoire SPCTS-Université de Limoges). Cette étude doit définir le rôle des principaux paramètres de fonctionnement du réacteur : pression partielle d'oxygène et / ou de vapeur d'eau, pression totale, cycle thermique (tem-

pérature de maintien, vitesse de montée en température) et, les caractéristiques microstructurales du matériau de gaine (composition chimique du joint de grain, taille moyenne de grains...) sur la cinétique d'oxydation du carbure de silicium. Ce premier travail est mené sur des monolithes qui permettent d'établir plus facilement une corrélation entre la tenue à l'oxydation, les conditions de l'essai et les propriétés physico-chimiques du matériau céramique ;

c. une troisième partie s'attache à interpréter le comportement à l'oxydation des céramiques composites SiCf / SiCm dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites au préalable. L'expérience acquise à la suite des travaux conduits sur les monolithes de SiC (partie b) permet de simplifier l'analyse des propriétés d'usage des composites en donnant accès à la tenue à l'oxydation de la matrice en carbure de silicium. Toutefois, la tenue à l'oxydation de ces matériaux composites, dont l'architecture et la composition sont très complexes, sera étudiée en mettant l'accent sur le rôle de l'interphase, plus largement des phases secondaires et des microporosités ou microfissures.

L'évaluation des performances physico-chimiques à haute température, sous différentes pressions partielles d'oxygène des céramiques à base de SiC, devrait permettre de guider la R&D sur l'élaboration de nouveaux matériaux composites et la définition des scénarios de fonctionnement du réacteur.

Simulation numérique

Les résultats des calculs thermodynamiques ont permis de montrer que la température de transition entre oxydation passive et active est reliée à la pression partielle en oxygène par une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation d'environ 360 kJ.mol⁻¹. Les résultats des calculs effectués avec le code Gemini sont en adéquation avec ceux obtenus par le modèle de Wagner, modifié sous hélium [20], et sous air [10].

Les calculs montrent également qu'à pression partielle en oxygène identique, l'influence de la pression totale est négligeable quand elle passe de 0,1 à 7 MPa (pression de fonctionnement nominal).

Étude expérimentale

L'objectif de l'étude est de distinguer les différents facteurs qui régissent l'oxydation du SiC : nature de l'espèce oxydante, pression, température et mode d'élaboration du SiC.

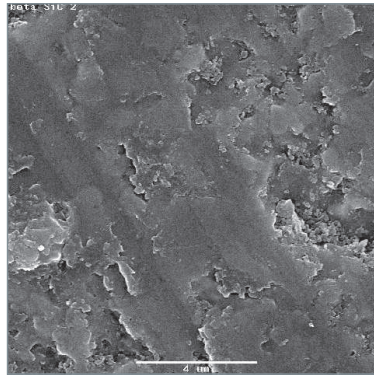


Fig. 98. Micrographie MEB d'un échantillon de bêta-SiC traité à 1 380°C sous une pression partielle en oxygène de 2 Pa, montrant une oxydation passive.

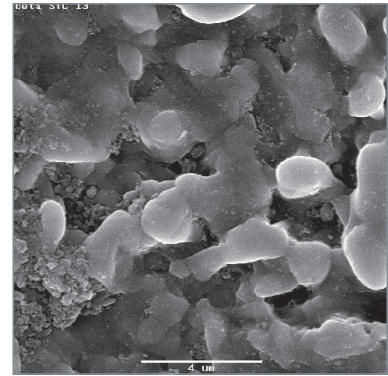


Fig. 99. Micrographie MEB d'un échantillon de bêta-SiC traité à 1 900°C sous une pression partielle en oxygène de 2 Pa, montrant une oxydation active.

Les essais réalisés sur le dispositif MESOX au four solaire d'Odeillo (PROMES) et par thermogravimétrie au SPCTS de Limoges ont confirmé les données de la littérature et les tendances dégagées par la simulation numérique. Il a également été possible d'évaluer l'effet du procédé d'élaboration en comparant la tenue à l'oxydation de trois nuances de carbure de silicium, qui diffèrent par leur microstructure et leur composition chimique.

À basses températures (1 000-1 200 °C), l'oxydation est faible et conduit à la formation de silice (oxydation passive), quelles que soient la pression partielle en oxygène et la nuance de SiC.

Entre 1 300 et 1 550 °C, l'effet de la teneur en oxygène est mis en évidence. En effet, nous observons une transition oxydation passive / oxydation active en fonction de la pression partielle en oxygène, mais également en fonction des échantillons : les premiers résultats indiquent une température de transition oxydation passive / oxydation active entre 1 340-1 700 °C pour α -SiC, alors qu'elle se situe entre 1 270 et 1 380 °C pour β -SiC. Les figures 98 et 99 présentent la différence d'aspect de surface (observé au MEB) entre deux échantillons β -SiC traités sous 2 Pa de pression partielle en oxygène. À 1 380 °C (fig. 98), la surface est peu modifiée (aspect lisse), et est caractéristique d'une oxydation passive, ce que confirment les analyses XPS (signal du SiO₂), alors qu'à 1 900 °C (fig. 99), la surface présente de fortes modifications, avec une attaque des joints de grains, voire une disparition de certains grains ; l'oxydation, dans ces conditions, est active, avec formation de SiO(g) et consommation de SiC.

Le rôle protecteur de la couche de silice est clairement mis en évidence lors des essais de cyclage à 1 550 °C (traitement à 1 550 °C-10 heures après un maintien 10 heures à 1 200 °C), puisqu'on observe une diminution de la dégradation de SiC, même en conditions très faiblement oxydantes, par rapport au traitement direct à 1 550 °C.

On note également l'effet des impuretés métalliques contenues dans un des échantillons α -SiC qui semblent stabiliser la couche de silice formée à 1 200 °C et assurent ainsi un rôle protecteur lors des traitements à 1 550 °C, même en conditions d'oxydation active.

À plus hautes températures (1 700 °C), l'oxydation est clairement active, quelles que soient la teneur en oxygène et les nuances de SiC. On note également une dégradation plus importante de α -SiC par rapport à β -SiC : pour une température d'environ 1 730 °C, sous atmosphère oxydante (1 mbar d' O_2), la perte de masse de α -SiC est deux fois plus importante que celle de β -SiC, et quatre fois plus en atmosphère très faiblement oxydante ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar).

De ces premiers résultats, il ressort qu'au-delà de la température et de la pression partielle en oxygène, la composition du SiC (résidus de réaction tels que carbone ou silicium, ou impuretés), en modifiant les cinétiques de diffusion de l'oxygène, joue un rôle très important sur la tenue à l'oxydation [21].

On peut donc conclure que la présence d'impuretés métalliques semble être un atout pour préserver le SiC des conditions d'oxydation active. Afin de préciser le rôle de ces éléments, des essais complémentaires sont réalisés sur des échantillons contenant des quantités variables d'impuretés métalliques [22].

Des études cinétiques sur des durées de traitement thermique plus longues sont conduites par analyse thermogravimétrique, afin de définir des lois de comportement susceptibles d'être utilisés dans les différents scénarios de fonctionnement. Des tests d'oxydation analogues seront réalisés sur les composites à matrice céramique SiC / SiCf.

La corrosion du graphite et des composites Carbone-Carbone

Le graphite est une forme **allotropique*** du carbone, dans laquelle les atomes de carbone sont disposés en couches d'hexagones parallèles. Le graphite possède un point de fusion / sublimation élevé, une conductivité thermique élevée, une bonne stabilité mécanique jusqu'aux hautes températures et un faible numéro atomique.

Il est utilisé dans certaines filières comme modérateur neutronique, associé à différents caloporteurs : le dioxyde de carbone dans les filières Uranium naturel graphite gaz (UNGG) ou dans la filière *Advanced Gas cooled Reactor* (AGR), l'eau dans la filière soviétique de type RBMK, ou encore l'hélium dans les filières Réacteurs à Haute Température (HTR) ou à Très Haute Température (VHTR – Réacteur retenu parmi les six concept de l'initiative **Generation IV***). Dans le cas des réacteurs refroidis par de l'hélium (HTR et VHTR), le graphite est également utilisé comme élément de structure du cœur,

c'est-à-dire pour les « assemblages » de combustible (blocs prismatiques ou boulets), ainsi que pour les réflecteurs et pour la structure de support du cœur. Dans les réacteurs refroidis à l'hélium, le graphite joue, enfin, le rôle de barrière thermique.

Le graphite possède une résistance limitée à l'oxydation à haute température. Il est donc particulièrement important de garantir sa bonne tenue, à la fois en fonctionnement normal, c'est-à-dire dans un hélium contenant de faibles concentrations d'espèces oxydantes, et en situation accidentelle, notamment en cas d'entrée d'air dans le circuit primaire, par suite d'une rupture du confinement.

L'oxydation du graphite par l'air

La réaction du carbone avec l'oxygène a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Ainsi, selon DUVAL, en 1960 [23] : « *Il n'existe pas, en effet, de réaction chimique qui ait suscité autant de travaux sans aboutir à des conclusions définitives sur des données cinétiques aussi élémentaires que l'ordre et l'énergie d'activation. Il est d'ailleurs probable que beaucoup d'autres réactions hétérogènes se révéleraient plus complexes qu'on ne les imagine généralement si elles étaient étudiées par autant de chercheurs et avec autant de soin.* »

D'un point de vue cinétique, la réaction d'oxydation du graphite par l'air se décompose en trois étapes successives : l'apport de l'oxygène à la surface du graphite ; la diffusion du gaz dans la porosité du graphite ; enfin, la réaction chimique proprement dite entre l'oxygène et le carbone. Trois domaines sont généralement identifiés, correspondant à trois étapes limitantes (fig.100) :

- aux basses températures (zone I), la cinétique est contrôlée par la réaction chimique en surface. Les concentrations en réactifs et en produits sont à peu près homogènes dans les pores et au cœur du gaz. Le matériau est oxydé de façon homogène dans la porosité. Cependant, s'il n'y a pas de modification sensible de la dimension de l'échantillon jusqu'à 50 % d'oxydation, il y a dégradation significative de la tenue mécanique du graphite (réduction de la densité, de la résistance à l'écrasement). Finalement, l'échantillon tombe en poussière.
- lorsque la température augmente (zone II), la vitesse de réaction croît plus vite que la diffusivité, toute molécule de réactif pénétrant dans un pore réagit dès qu'elle entre en contact avec la paroi d'un pore. La vitesse de réaction est donc contrôlée par la diffusion dans les pores. Les propriétés mécaniques du graphite sont moins altérées que dans le cas précédent.
- aux températures plus élevées encore (zone III), compte tenu de la réactivité des espèces chimiques, la réaction se produit à la surface externe du graphite. Le gradient de concentration devenant de plus en plus important entre le

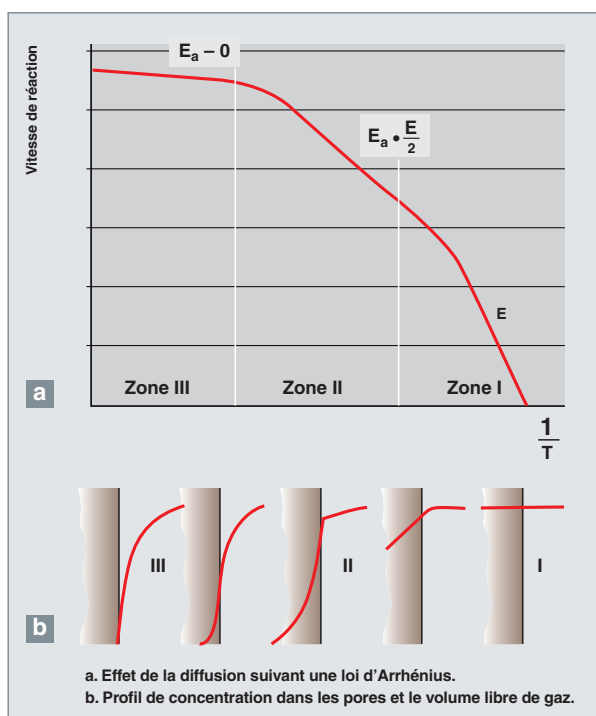


Fig. 100. Domaines cinétiques de l'oxydation du graphite par l'air - Correspondance entre l'énergie d'activation et le profil de concentration [23].

gaz et la paroi, l'étape limitante devient l'apport du gaz vers la surface externe du solide. Ce mode d'oxydation conduit à une modification des dimensions géométriques du solide, mais n'a que peu d'effet sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. À noter que la vitesse globale de réaction dépend alors du renouvellement du gaz en surface (apport de réactif à la surface et évacuation des produits de réaction).

La transition d'un régime à l'autre a fait l'objet de nombreuses recherches. La température de transition est fonction de nombreux paramètres, l'un des plus évidents étant la structure poreuse du graphite. Selon STAIRMAND [24], la température de transition Régime I / Régime II se situe autour de 500 °C pour un graphite nucléaire, tandis que la transition Régime II / Régime III se trouve aux alentours de 900 °C.

L'effet de la température sur la réaction a également été étudié. NAGLE *et al.* [24] observent ainsi que la vitesse d'oxydation augmente avec la température, avant d'atteindre un plateau. La température à laquelle ce plateau est atteint est fonction du graphite utilisé et des conditions expérimentales. Les valeurs obtenues par différents auteurs s'étendent entre 1 200 °C et 1800 °C. Lorsque la réaction de combustion du graphite démarre, la réaction peut s'auto-entretenir. Il semble toutefois que l'oxydation auto-entretenue du graphite ne puisse être maintenue au-dessous de 650 °C. Au-delà de cette température, afin d'atteindre ce régime d'oxydation auto-entre-

tenu, il faut que le débit d'air soit suffisant pour apporter l'oxygène et entraîner les produits de combustion, mais pas trop important de façon à ce que le refroidissement par convection n'excède pas l'apport de chaleur par la réaction chimique.

La réaction d'oxydation du graphite par l'air conduit à la formation de deux composés gazeux : le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂). Si le dioxyde de carbone est également une espèce oxydante, la vitesse de réaction de CO₂ avec le graphite est plus lente que la vitesse de réaction entre l'oxygène et le graphite. Ainsi, à 800 °C, la vitesse de réaction entre le graphite et CO₂ est 6 10⁴ à 6 10⁵ fois plus faible que celle entre O₂ et le graphite.

Aux basses températures, CO et CO₂ sont deux produits primaires de l'oxydation du graphite. Aux températures plus élevées, le monoxyde de carbone devient le produit principal. Enfin, à $T > 1\ 200$ °C, CO est presque le seul produit de la réaction, le dioxyde de carbone étant alors le produit de l'oxydation de CO par l'oxygène en excès. Le dioxyde de carbone ainsi formé peut, à son tour, être réduit par le carbone, selon le mécanisme décrit dans l'équilibre de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$, $\Delta H = -40,79$ kcal / mole).

Paramètres de l'oxydation du graphite par l'air

L'oxydation du graphite par l'air est influencée par divers paramètres qui peuvent être classés en deux grandes familles :

- les facteurs intrinsèques du graphite, tels que la surface spécifique, le degré de graphitisation, la structure poreuse et les impuretés présentes (quantité et nature) ;
- les facteurs environnementaux, tels que la température, la présence de rayonnements ionisants, les contraintes mécaniques imposées à la matrice graphitée, les conditions de débit et de pression, la composition du gaz.

Tous ces paramètres ne sont pas d'égale importance vis-à-vis du phénomène d'oxydation du graphite par l'air. En fait, les deux principaux paramètres « intrinsèques » sont la structure poreuse et les impuretés présentes dans le graphite, tandis que les facteurs « environnementaux » sont essentiellement la température, la composition de la phase gazeuse et la présence de rayonnements ionisants.

Les paramètres « intrinsèques »

Le graphite utilisé industriellement est généralement poreux ($d_{\text{théorique}} = 2,2$ et $d_{\text{réelle}}$ pour un graphite nucléaire $\sim 1,8$), une grande partie de la surface accessible au gaz se trouve donc dans la porosité (surface spécifique déterminée par méthode BET $\sim 0,1$ à $1,1$ m²/g). La description des étapes mises en jeu lors de la réaction de combustion du graphite par l'air permet de mettre en évidence le rôle fondamental de la porosité sur la cinétique de la réaction et ses conséquences. Pour une température donnée, les caractéristiques du réseau poreux vont

Tableau 3.

Évolution des paramètres du graphite lors d'une opération de purification à haute température								
Nature du graphite	Avant purification à haute température				Après purification à haute température			
	Densité apparente	Porosité		Surface BET (m ² /g)	Densité apparente	Porosité		Surface BET (m ² /g)
		ouverte	fermée			ouverte	fermée	
Carbone Lorraine 3780	1,60	0,23	0,07	0,36	1,59	0,23	0,06	0,69
Carbone Lorraine 5501	1,61	0,17	0,11		1,59	0,22	0,06	
Graphite type EDF	1,69	0,17	0,08	0,23	1,68	0,17	0,08	0,49

Tableau 4.

Comparaison des méthodes de calcul de la vitesse d'oxydation du graphite : vitesse surfacique (g.cm ⁻² .h ⁻¹) et vitesse massique (g.g ⁻¹ .h ⁻¹)					
Régime d'oxydation	Côté (cm)	T oxydation (°C)	Q air (l/h)	Vitesse g/cm ² .h	Vitesse g/g.h
Diffusion dans les pores	1,5	780	400	0,14	0,41
	2,5	780	500	0,17	0,26
	1,5	800	800	0,18	0,55
	2,5	800	1 000	0,22	0,32
Transfert de masse	1,5	1 050	800	0,70	1,90
	2,5	1 050	1 000	0,65	0,90
	1,5	1 080	2 000	1,00	2,90
	2,5	1 080	2 000	0,95	1,30

définir le régime d'oxydation suivant lequel se produit la réaction (fig. 100) : soit le gaz peut pénétrer au cœur du graphite, (régimes I et II), soit il reste à la surface du bloc de graphite (régime III), la transition entre ces régimes étant fonction, entre autres paramètres, du diamètre des pores. Une partie de la porosité, initialement fermée, peut être ouverte lors d'une élévation de température ou bien lors de l'oxydation du graphite. Ainsi, l'opération de purification à haute température du graphite conduit à l'ouverture d'une faible fraction de la porosité fermée, tandis que la surface spécifique des échantillons (surface BET) est pratiquement multipliée par 2 (tableau 3).

L'évolution de la porosité et de la géométrie du graphite, associée aux différents régimes d'oxydation, peut conduire à des conclusions différentes, suivant les unités utilisées. Le tableau 4 indique ainsi les résultats d'oxydation obtenus pour les mêmes échantillons, suivant que ceux-ci sont donnés en vitesse d'oxydation surfacique (g.cm⁻².h⁻¹) c'est-à-dire rapportée à la surface géométrique de l'échantillon, ou en vitesse d'oxydation massique (g.g⁻¹.h⁻¹), rapportée à la masse de l'échantillon : si la taille de l'échantillon n'a pas d'influence sur la vitesse surfacique (g.cm⁻².h⁻¹), elle a, en revanche une influence sur la vitesse massique (g.g⁻¹.h⁻¹), d'autant plus grande que la température est élevée.

Le rôle des impuretés du graphite sur la vitesse d'oxydation par l'air a fait l'objet de très nombreuses études, pas toujours convergentes. Selon LEWIS [25], « le comportement de carbones contenant quelques pour-cent d'impuretés peut être si

compliqué que les résultats, même s'ils sont utiles de façon pratique, pourraient être difficiles à relier à ceux obtenus sur des matériaux plus purs. [...] Les éléments catalyseurs montrent parfois des effets de coopération, rendant difficile la prédiction du comportement d'un graphite contaminé par un mélange d'impuretés. Dans une tentative pour mieux comprendre les causes de cet effet catalytique, le comportement des impuretés sur des monocristaux et sur des microcristallites d'électrodes en graphite a été étudié par microscopie électronique et par microscopie optique. Les résultats n'ont pas éclairci la situation ; au contraire, ils ont montré que les effets catalytiques sont extrêmement compliqués et souvent hautement spécifiques. »

Néanmoins, plusieurs résultats semblent aujourd'hui acquis. En particulier, le rôle des impuretés sur l'oxydation du graphite par l'air est essentiellement et logiquement plus sensible lors des phases contrôlées par la réaction chimique (régime I) ou à un moindre niveau par la diffusion dans les pores (régime II). Aux températures élevées, le rôle de ces impuretés disparaît presque complètement (régime III : la cinétique est contrôlée par le transfert en phase gaz vers la surface du solide).

De nombreux auteurs ont tenté de classer les impuretés suivant leurs effets catalytiques. À titre d'exemple, AMARIGLIO et DUVAL [25] ont mesuré l'effet de l'ajout de diverses impuretés (120 ppm) sur la vitesse d'oxydation sous air à 430 °C. Les facteurs d'accélération qu'ils ont obtenus sont les suivants : Ba = 100, Cd = 90, Na = 130, Au = 240, Cu = 500,

Mn = 86 000, Pb = 470 000. La présence d'impuretés dans le graphite entraîne une diminution de l'énergie d'activation. Ainsi, l'énergie d'activation déterminée à partir de graphites nucléaires purifiés par chauffage à 3 500 °C jusqu'à obtenir un taux de cendre non dosable varie de 59 à 64 kcal/mole. Pour des graphites nucléaires, avec un taux de cendre compris entre 100 et 200 ppm, les énergies d'activation mesurées sont plutôt voisines de 40 kcal/mol.

Enfin, il faut noter que si la plupart des impuretés minérales ont un effet catalytique sur l'oxydation du graphite, certaines substances ont un effet inhibiteur, en particulier les phosphates, les borates, mais surtout le chlore et les dérivés chlorés.

Les paramètres « environnementaux »

L'atmosphère gazeuse est caractérisée par les propriétés de l'écoulement (débit et température) et par les impuretés présentes dans la phase gaz.

Le débit de gaz gouverne l'apport en espèces oxydantes et le balayage des produits gazeux (CO et CO₂) ; il permet d'évacuer de façon plus ou moins efficace la chaleur dégagée par la réaction. Par ailleurs, le débit a une influence sur l'épaisseur de la couche limite de gaz à la surface du graphite, et donc sur le transfert de masse à travers cette couche limite. La figure 101 présente les résultats d'une étude sur l'influence du débit de gaz sur la vitesse d'oxydation du graphite. Pour une température d'oxydation inférieure à 900 °C, la cinétique est contrôlée par la réaction chimique et / ou par la diffusion dans les pores ; il n'y a pas donc pas d'influence du débit sur la vitesse d'oxydation du graphite. En revanche, aux températures élevées, la cinétique étant contrôlée par le transfert de matière entre le gaz et la surface géométrique du graphite, il est normal de retrouver un effet de l'écoulement.

Parmi les facteurs influents sur l'oxydation du graphite par l'air, la teneur en vapeur d'eau de la phase gazeuse semble très

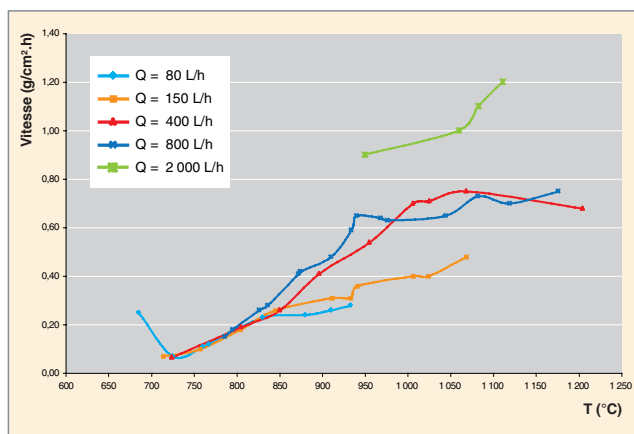


Fig. 101. Effet du débit de gaz et de la température sur la vitesse d'oxydation par l'air du graphite [27].

importante. Ce point, évoqué par de très nombreux auteurs [23, 26] semble toutefois fortement tributaire de la nature du graphite étudié. Les deux paramètres intrinsèques évoqués plus haut (la présence d'impuretés et la porosité du graphite) sont ainsi avancés pour interpréter des résultats apparemment contradictoires, à savoir un effet catalytique ou un effet inhibiteur de l'oxydation du graphite par l'air humide (tableau 5).

Tableau 5.

Vitesse d'oxydation du graphite en air sec et humide [23]		
	Air sec à 637 °C	Air humide à 637 °C
Graphite non dopé	1	0,6
Graphite dopé en impureté	4	6,4

L'une des conséquences de l'irradiation du graphite est le stockage d'énergie lié au déplacement des atomes de carbones hors de leur position normale dans le réseau cristallin.

L'énergie ainsi emmagasinée peut atteindre 120 J/g, correspondant à l'énergie potentielle qui tend à ramener les atomes à leur position d'équilibre. La libération brutale de cette énergie, généralement appelée « énergie Wigner », peut donc conduire à une augmentation de la température du graphite depuis la température ambiante jusqu'à 1 200 °C, conduisant ainsi à l'inflammation spontanée du graphite dans l'air. Ce phénomène est sensible lorsque l'oxydation sous irradiation est conduite à une température inférieure à 200 °C. Afin d'éviter ce risque, un recuit périodique permet aux atomes passés en position interstitielle de regagner leur place dans le réseau. Cette opération, très délicate, doit être menée de façon extrêmement rigoureuse. C'est au cours d'une telle opération que le feu s'est déclaré à la centrale de Windscale. Dans le cas d'un fonctionnement à plus haute température, par exemple dans un HTR ou un VHTR, le recuit a lieu en même temps que la phase d'irradiation, et cette étape n'est plus nécessaire.

Des études ont également été menées par plusieurs auteurs sur l'évolution de la vitesse d'oxydation sous irradiation. Les défauts du réseau cristallin ont une influence sur la vitesse d'oxydation du carbone. Ainsi, il a été observé [23] que la vitesse d'oxydation d'un graphite est multipliée par 6 entre 250 et 400 °C si 2 % des atomes sont déplacés, tandis que l'énergie d'activation de la réaction passe de 48,8 à 36,1 kJ/mole. En fait, lorsque l'oxydation se produit directement sous flux entre 200 °C et 300 °C, elle est jusqu'à 30 fois plus rapide que celle du graphite non irradié, alors qu'entre 350 °C et 400 °C, la vitesse devient inférieure. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'ozone et d'oxydes supérieurs de l'azote par radiolyse.

L'oxydation du graphite, notamment par l'air ou par l'oxygène, a fait, et fait toujours, l'objet d'un très grand nombre d'études. Les conclusions obtenues par les différents auteurs ne sont d'ailleurs pas toujours convergentes. Il est néanmoins possible de mettre en évidence un certain nombre de critères importants influençant le comportement du graphite vis-à-vis de l'oxydation. Ces critères peuvent être distingués en deux familles : les paramètres intrinsèques du graphite et les critères relatifs aux conditions d'oxydation.

En ce qui concerne les paramètres intrinsèques du graphite, les deux principaux paramètres à retenir sont la porosité et les impuretés présentes dans le graphite. Le premier point, en particulier, va gouverner la cinétique d'oxydation du graphite par l'air, en favorisant ou défavorisant l'accès de l'oxygène au cœur du graphite. Les graphites sont de plus en plus purs. Néanmoins, certaines impuretés peuvent avoir un rôle de catalyseur ou d'inhibiteur de l'oxydation. Il est donc important de bien maîtriser ce paramètre. Ces paramètres sont désormais intégrés dans les études de développement des nouveaux graphites destinés aux réacteurs nucléaires, en parallèle avec les propriétés mécaniques, thermiques, et la problématique de déchet nucléaire liée à l'activation du graphite et de ses impuretés.

En ce qui concerne les conditions d'oxydation, il faut retenir essentiellement la température, le débit et la qualité du gaz (en particulier, la teneur en eau). Aux températures élevées, l'oxydation se produit essentiellement en surface des blocs de graphite, tandis qu'aux basses températures, c'est la réaction chimique qui gouverne la cinétique, les blocs pouvant être attaqués dans tout leur volume, avec comme conséquence une dégradation de leurs propriétés mécaniques. Le débit de gaz va avoir deux effets antagonistes : tout d'abord, l'apport d'air (d'oxygène) pour entretenir la réaction et l'évacuation des gaz de combustion (CO et CO₂), mais également le refroidissement du graphite, ce qui va tendre à limiter l'oxydation du graphite. La présence de vapeur d'eau peut avoir un effet inhibiteur ou bien, au contraire, un effet catalyseur de l'oxydation du graphite, en particulier suivant les impuretés présentes dans le graphite. La pureté des nouveaux graphites nucléaires devrait conduire à un effet inhibiteur de la vapeur d'eau, qu'il convient de vérifier.

► Références

- [1] Monographie DEN M0, « L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ? », Éditions du Moniteur, Paris, décembre 2005.
- [2] W.J. QUADDAKERS, « *Corrosion of High Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High Temperature Gas Cooled Reactors* », *Werkstoffe und Korrosion*, 36 (1985), pp. 141-150 and 335-347.
- [3] F. ROUILLARD *et al.*, *Ox. Met.* 68 (2007), p. 133-248.
- [4] F. ROUILLARD, C. CABET, K. WOLSKI, A. TERLAIN, M. TABARANT, M. PIJOLAT and F. VALDIVIESO, « *High temperature corrosion of a nickel base alloy by helium impurities* », *J. Nucl. Mater.* 362 (2007), pp. 248-252.
- [5] C. CABET, J. CHAPOVALOFF, F. ROUILLARD, G. GIRARDIN, D. KACZOROWSKI, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *High temperature reactivity of two chromium-containing alloys in impure helium* », *J. Nucl. Mater.* 375 (2008), pp. 173-184.
- [6] F. ROUILLARD, C. CABET, S. GOSSÉ, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *Thermodynamic Modelling of the Destruction of the Surface Cr₂O₃ on Alloy 230 in the Impure Helium Atmosphere of a Gas Cooled Reactor* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 429.
- [7] C. CABET, G. GIRARDIN, F. ROUILLARD, J. CHAPOVALOFF, K. WOLSKI and M. PIJOLAT, « *Comparison of the High Temperature Surface Reactivity in Impure Helium of Two Materials for Gas Cooled Reactors* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 439.
- [8] GOSSÉ, T. ALPETTAZ, F. ROUILLARD, S. CHATAIN, C. GUÉNEAU, C. CABET *et al.*, « *Direct Measurements of the Chromium Activity in Complex Nickel Base Alloys by High Temperature Mass Spectrometry* », *Mater. Sci. For.*, vol. 595-598 (2008), pp. 975.
- [9] M. BALAT, G. FLAMANT, G. MALE, G. PICHELIN, « *Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen* », *J. Mater. Sci.*, 27, pp. 697-703, 1992.
- [10] M.J.H. BALAT, « *Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air* », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, pp. 55-62, 1996.
- [11] N.S. JACOBSON, D.S. FOX and E.J. OPILA, « *High temperature oxidation of ceramic matrix composites* », *Pure & Appl. Chem.*, 70, pp. 493-500, 1998.
- [12] E.J. OPILA and R.E. HANN, « *Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, pp. 197-205, 1997.
- [13] E. J. OPILA, « *Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, pp. 625-636, 1999.
- [14] K. L. MORE, P. F. TORTORELLI, M. K. FERBER and J. R. KEISER, « *Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, pp. 211-213, 2000.
- [15] P. F. TORTORELLI and K. L. MORE, « *Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of SiC at 1 200 °C* », *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, pp. 1249-1255, 2003.

- [16] E.J. OPILA, D.S. FOX and N.S. JACOBSON, « *Mass Spectrometric Identification of Si-O-H(g) Species from the Reaction of Silica with Water Vapor at Atmospheric Pressure* », J. Am. Ceram. Soc., 80, pp. 1009-1012, 1997.
- [17] M. BALAT, R. BERJOAN, G. PICHELIN and D. ROCHMAN, « *High-temperature oxidation of sintered silicon carbide under pure CO₂ at low pressure: active-passive transition* », Appl. Surf. Sci., 133, pp. 115-123, 1998.
- [18] M. BALAT and R. BERJOAN, « *Oxidation of sintered silicon carbide under microwave-induced CO₂ plasma at high temperature: active-passive transition* », Appl. Surf. Sci., 161, pp. 434-442, 2000.
- [19] F. J. PEREZ and N. M. GHONIEM, « *Chemical compatibility of SiC composite structures with fusion reactor helium coolant at high temperatures* », Fus. Eg. Des., 22, pp. 415-426, 1993.
- [20] J. ECK, M. BALAT-PICHELIN et F. AUDUBERT, « *Étude du comportement du SiC à haute température sous différentes atmosphères* », *Matériaux* 2006, 13-17 novembre 2006 (Dijon).
- [21] J. ECK, M. BALAT-PICHELIN, E. BECHE and F. AUDUBERT, « *Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure* », Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, issue 15, November 2008, pp. 2995-3004.
- [22] L. CHARPENTIER, M. BALAT-PICHELIN, A. MAÎTRE, M. GENDRE, S. CHEHAIDI, G. DI VITA, S. FOUCAUD and F. AUDUBERT, « *Influence of alumina on the passive oxidation at low oxygen pressure of hot-pressed a-SiC* », Scripta Materialia, 60, pp. 481-484.
- [23] P. PASCAL, « *Nouveau traité de chimie minérale* », tome VIII - 1^{er} fascicule, Masson et C^{ie} édit.
- [24] J. NAGLE and R.F. STRICLAND-CONSTABLE, « *Oxidation of carbon between 1 000-2 000 °C, Proceedings of the Fifth conference on Carbon* » (Pennsylvania State University), 1962.
- [25] J.B. LEWIS, « *Modern aspects of graphite technology* », Academic press (1970).
- [26] F.M. LANG, P. MAGNIER, P. GILLES, R. POLLET et M. BRIE, « *Influence perturbatrice de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation du graphite en présence d'oxygène (500-650 °C)* », Seventh biennial conference on carbon, June 21-25, 1965, Cleveland (USA).

Fabienne AUDUBERT,

Département d'études des combustibles

M. BALAT-PUICHELIN,

Promes, CNRS Odeillo

Céline CABET et Fabien ROUILLARD,

Département de physico-chimie

A. MAÎTRE,

SPCTS, Université de Limoges

Jean-Charles ROBIN,

Direction du soutien nucléaire industriel

La corrosion des matériaux dans les réacteurs à métaux liquides

Plusieurs caloporteurs peuvent être utilisés comme fluides primaires pour le développement des réacteurs à neutrons rapides (RNR), tels que : sodium, gaz, plomb ou eutectique plomb-bismuth, eau supercritique, etc. La haute densité de l'énergie nécessite l'emploi d'un caloporteur possédant de très bonnes propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique) : c'est pourquoi les métaux liquides présentent un grand intérêt pour ce type d'application. Deux voies sont, à ce jour, étudiées dans le monde. Les RNR à sodium sont développés depuis le début des années 50 : Phénix vient de s'arrêter en France, mais certains réacteurs de ce type sont toujours en fonctionnement depuis de nombreuses années (Bor60 et BN600 en Russie, Joyo au Japon, FBTR en Inde). D'autres sont en construction (CEFR en Chine, BN800 en Russie, PFBR en Inde). Les RNR au plomb, étudiés notamment par RDIPE (*Research & Development Inst. of Power Engineering Russie*), dans le cadre des projets BREST 300 et BREST 1200, (BREST : « *bystro reaktora židkost' tjaželo* » soit « réacteur rapide à fluide lourd ») et du projet européen du 6^e PCRD « ELSY » (*European Lead-cooled System*) sont une alternative au RNR au sodium. Ils bénéficient d'un retour d'expérience significatif issu d'autres filières : le plomb ou l'eutectique plomb-bismuth sont envisagés pour les réacteurs hybrides (*Accelerator Driven Systems*) destinés à la transmutation des déchets, en tant que fluide caloporteur et pour la production de neutrons dans la cible de spallation. Les eutectiques plomb-bismuth et Pb-Bi-Cd sont également envisagés pour le circuit intermédiaire des réacteurs rapides au sodium, et l'eutectique plomb-lithium pour les couvertures tritigènes des réacteurs de fusion.

Dans ces réacteurs, la maîtrise de la corrosion par les métaux liquides représente un enjeu important. La corrosion par le sodium, le plomb ou ses alliages peut procéder selon différents mécanismes : dissolution du solide dans le métal liquide, formation de composés intermétalliques, pénétration inter-granulaire du métal liquide dans le solide, fragilisation du solide par le liquide... En outre, en présence d'un gradient thermique, des phénomènes de dissolution-dépôt peuvent se produire entraînant un transfert de matière entre les zones chaudes et les zones froides, pouvant engendrer une dégradation des matériaux en zone chaude, des bouchages de l'installation en zone froide et de la contamination par dépôt ou diffusion. L'activité en espèces métalliques dissoutes influence alors de manière prépondérante les cinétiques des phénomènes de transfert. Ces phénomènes peuvent être influencés par la présence d'impuretés : oxygène en premier lieu, mais aussi carbone et azote.

La corrosion dans les réacteurs rapides à sodium

La corrosion par le sodium liquide

Le sodium possède des propriétés neutroniques et physiques attrayantes pour l'utilisation comme caloporteur dans un réacteur à neutrons rapides. Il est à l'état liquide à des températures allant de 97,8 à 880 °C. Sa viscosité est comparable à celle de l'eau, ce qui permet de conduire des études thermohydrauliques en eau, et sa compatibilité avec les matériaux métalliques est satisfaisante.

D'une façon générale, on considère que les aciers ferritiques ou austénitiques ou encore les alliages ne contenant pas plus de 32 % de nickel (compte tenu du fait que la solubilité du nickel est forte en sodium liquide) peuvent être utilisés dans les réacteurs à sodium.

Il est cependant nécessaire de maîtriser les conditions d'exploitation afin d'éviter la fissuration par corrosion sous contrainte, de limiter la corrosion généralisée, et, par conséquent, le transfert de masse générateur de la contamination du circuit primaire par les produits de corrosion activés. Bien que cette contamination soit relativement modérée, si on la compare à celle se développant au sein d'autres types de réacteurs, tels ceux à eau légère, elle peut cependant rendre nécessaire une décontamination appropriée durant les opérations de manutention et de réparation des composants principaux.

Nous décrivons les mécanismes de corrosion et de transfert de masse et étendons également le champ de nos investigations à l'influence des impuretés (carbone, azote) dissoutes dans les alliages.

Fragilisation

La fragilisation par les métaux liquides (FML) est un type de fissuration par corrosion sous contrainte affectant les métaux et alliages qui subissent une contrainte mécanique de tension et sont en contact avec des métaux liquides : ce phénomène représente un problème majeur pour les alliages métalliques exposés aux métaux liquides. Bien que les données provenant de la littérature varient de façon significative, on considère généralement que l'exposition des aciers ferritiques et austénitiques à du sodium liquide pur (à basse teneur en impuretés), dans des conditions d'essais à charge constante, ne produit pas d'effet majeur sur le comportement à la rupture

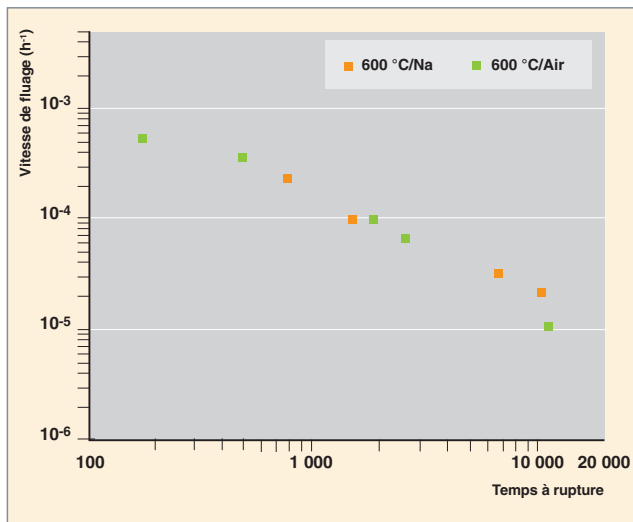


Fig. 102. Influence du milieu (air / sodium) sur le temps à rupture d'un acier inoxydable à 600 °C. En sodium, ce temps à rupture est comparable à celui obtenu en air à la même température [2].

de ces aciers [1]. Qui plus est, les aciers inoxydables contenant de l'azote (ajouté à l'acier afin d'améliorer ses propriétés mécaniques à haute température et donc sa résistance à la rupture), tels que ceux du type 316L(N), présentent des temps à rupture en fluage comparables dans le sodium pur et dans l'air, comme le montre la figure 102.

Avec des concentrations en impuretés typiques des réacteurs refroidis au sodium, une certaine sensibilité des aciers non alliés ou faiblement alliés (jusqu'à 9% de chrome) est observée durant les essais très sévères de traction lente, aux températures comprises entre 200 °C et 400 °C, comme le montre la figure 103 pour un acier faiblement allié [3]. Les observations effectuées mettent en évidence l'importance de la microstructure et des impuretés non métalliques présentes dans

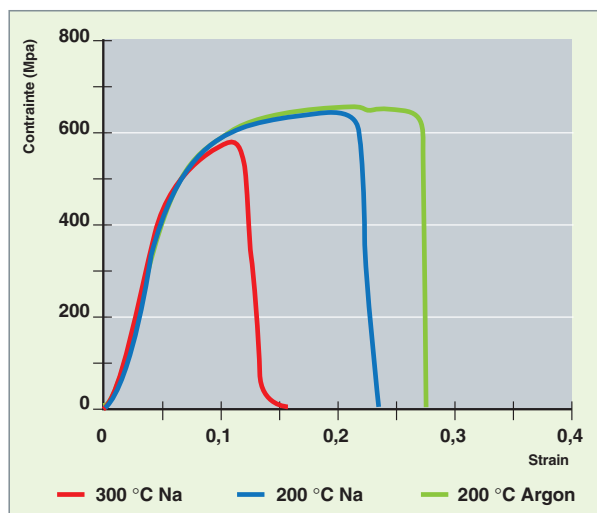


Fig. 103. Courbes contrainte-déformation d'un acier faiblement allié dans le sodium et l'argon à 200 °C et 300 °C, à 10^{-6} s $^{-1}$ [3].

l'alliage sur ces phénomènes de fragilisation par le sodium liquide. À plus hautes températures, un brusque changement de comportement est observé, et il semble que la fragilisation par le sodium liquide n'a alors plus lieu [4].

Les accidents (fuites d'eau ou d'air, par exemple) peuvent augmenter la concentration d'impuretés dans le sodium liquide. L'hydroxyde de sodium peut entraîner une fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) des aciers ferritiques et austénitiques, en général, y compris dans le sodium liquide, si la concentration en NaOH, la température et la contrainte sont suffisamment élevées. Une étude plus détaillée a été conduite concernant le comportement de l'alliage 800 dans le sodium liquide à différentes concentrations de NaOH, comme le montre la figure 104, au cours de laquelle la sensibilité à la CSC intergranulaire de l'alliage 800 a été déterminée en fonction de l'intensité de contrainte et de la concentration en NaOH [5].

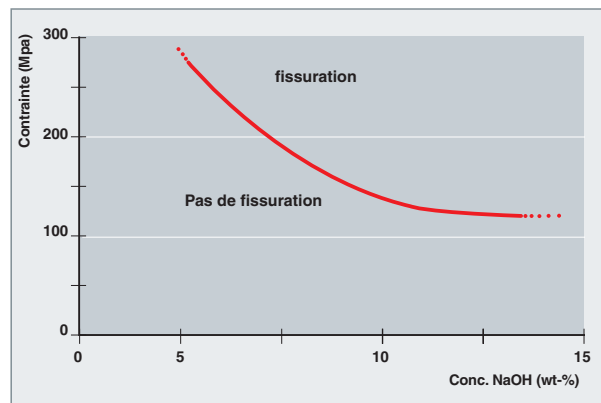


Fig. 104. Sensibilité de l'alliage 800* à la corrosion intergranulaire sous contrainte dans des mélanges de Na/NaOH [5].

Par ailleurs, des phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte peuvent se produire, du fait de la présence de soude aqueuse, lorsque le composant, couvert par un film de sodium résiduel, est pollué par de l'humidité, avec production locale de soude aqueuse. À des températures supérieures à 80 °C pour les aciers ferritiques et supérieures à 110 °C pour les aciers austénitiques, une fissuration transgranulaire peut se produire très rapidement. De telles températures peuvent survenir lors du préchauffage des installations, puis lors du remplissage par le sodium. Il est, par conséquent, nécessaire d'éviter toute présence résiduelle de soude aqueuse sur les composants, notamment dans les jeux et espaces des structures et circuits, ce qui est obtenu par des procédures de rinçage et de séchage appropriées : en France, nous cherchons généralement à obtenir un point de rosée du gaz de balayage inférieur à -20 °C, avant de procéder au remplissage en sodium d'une installation.

Mécanismes de corrosion généralisée dans le sodium liquide

Les mécanismes de la corrosion généralisée des aciers austénitiques dans le sodium liquide ont été étudiés au cours des années 70-80 et décrits dans la littérature : ils consistent en une dissolution des éléments de surface en acier (Fe, Cr, Ni, Mn, C) qui se trouvent en contact avec le sodium, suivie de leur transfert et dépôt ou diffusion sur les structures du réacteur. Ce phénomène de dépôt représente le principal vecteur de contamination des structures du réacteur par des produits de corrosion activés. La phase de dissolution peut être divisée en quatre étapes temporelles successives, l'existence et la durée de celles-ci dépendant de la température : nettoyage des surfaces, dissolution de l'austénite en surface, formation d'une couche de ferrite et atteinte d'un régime permanent. Ces phénomènes locaux dépendent de différents paramètres tels que la température, la concentration en oxygène et la vitesse du sodium ; ils sont, de ce fait, fortement liés aux phénomènes de transfert de masse survenant entre les zones chaudes et froides des réacteurs.

Pour un acier austénitique, il est habituel de distinguer quatre étapes successives :

Étape 1 : nettoyage des surfaces. Cette étape correspond à la dissolution des oxydes métalliques et des inclusions superficielles, durant les premières heures. On considère, en général, que le nettoyage des surfaces commence à basse température, mais qu'il convient d'atteindre, en présence de sodium à très faible teneur en oxygène ($[O] < 5$ ppm), des températures de l'ordre de 300-350 °C pour obtenir des surfaces propres. Cette phase conduit à l'obtention d'un très bon mouillage de la surface métallique par le sodium liquide.

Étape 2 : dissolution de l'austénite. Survenant principalement pour des températures égales ou supérieures à 570 °C, l'étape suivante consiste en une dissolution sélective du nickel présent dans la phase austénitique. C'est la « dissolution » de la couche d'austénite en contact avec le sodium et la diffusion des éléments de l'acier vers le sodium. Si la température est inférieure à 590 °C (soit l'ensemble des structures, à l'exception des gaines de combustible), les étapes suivantes sont généralement trop lentes et, en pratique, ne surviennent pas.

Étape 3 : formation d'une couche de ferrite. Pendant une période de temps plus longue, à une température supérieure à environ 590 °C, la dissolution préférentielle du nickel présent dans l'acier depuis la couche d'austénite externe entraîne une ferritisation de l'acier. Cette couche ferritique se dissout également mais lentement dans le sodium liquide (fer et chrome sont également solubles dans le sodium, mais beaucoup moins que le nickel), et les différents éléments d'alliage de l'acier diffusent vers la surface.

Étape 4 : comportement en régime permanent (fig. 105). L'épaisseur de la couche de ferrite atteint sa valeur limite ; les

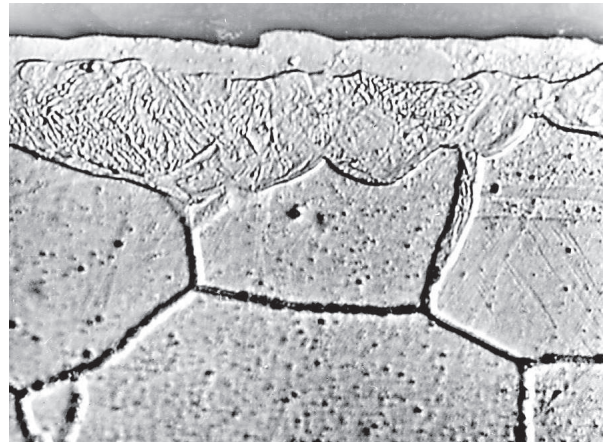


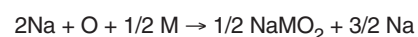
Fig. 105. Corrosion générale d'un acier inoxydable austénitique en sodium liquide, avec mise en évidence de la formation d'un film de ferrite en surface (Ferrite / Ferrite et austénite / Austénite saine).

vitesses de dissolution et de diffusion des éléments d'alliage vers le sodium correspondent à une corrosion stœchiométrique de l'austénite. Les teneurs atteintes au niveau de l'interface sodium-acier sont de l'ordre de 1 à 2 % pour le nickel, 5 à 7 % pour le chrome et moins de 0,5 % pour le manganèse.

Dans les étapes 2 et 3, la vitesse de corrosion diminue jusqu'à atteindre une valeur constante durant l'étape 4. Pendant les étapes 2 et 3, les éléments dissous sont préférentiellement des éléments d'alliage (nickel principalement, mais aussi chrome). Durant l'étape 4, les quantités relatives des éléments métalliques dissous correspondent à celles de l'alliage initial (l'étape 4 est appelée communément « corrosion stœchiométrique »).

En sodium pur (concentration en oxygène ($[O^2]$) inférieure à 1 ppm, par exemple), la corrosion correspond donc à une dissolution des éléments métalliques dans le sodium liquide, comme exprimé ci-dessus. Si les températures ne sont pas trop élevées (jusqu'à 550 °C, par exemple) ce phénomène est relativement lent : la corrosion est donc limitée.

Pour des concentrations en oxygène supérieures à 1-5 ppm, une réaction d'oxydation se produit et conduit à une augmentation des vitesses de corrosion avec la réaction suivante :



où M désigne le fer ou le chrome, le nickel n'étant, lui, pas impliqué dans la réaction d'oxydation en présence de sodium.

Paramètres de la corrosion généralisée

La cinétique de la corrosion généralisée est fonction, principalement, des paramètres physico-chimiques du sodium (température et vitesse d'écoulement, teneur en oxygène ...).

- **Température** : la température augmente la vitesse de corrosion des aciers en sodium liquide, surtout au delà de 570 °C. En dessous de cette température, la corrosion généralisée est très limitée. Ainsi, la corrosion affecte principalement le matériau de gainage des assemblages combustible dans le cœur, dans le circuit primaire : la température du gainage atteint en moyenne 600 °C, pour une température du sodium comprise entre 360 °C et 550 °C. Dans le cadre du Forum Génération 4, il est suggéré d'étudier les conséquences d'une augmentation jusqu'à 600 °C de la température du sodium du collecteur chaud : il sera de ce fait nécessaire d'évaluer les conséquences de cette nouvelle contrainte sur le phénomène de corrosion et, de là, sur le niveau de contamination dans le réacteur.

- **Activité de l'oxygène dans le sodium** : la teneur en éléments d'alliage dans la zone d'interface Na-acier dépend de la teneur en oxygène du sodium : les teneurs en chrome, fer, nickel et manganèse augmentent avec la teneur en oxygène. De plus, le processus de corrosion change lorsque la teneur en oxygène dépasse un seuil d'environ 5ppm. La dissolution est alors accrue par des réactions d'oxydation, induisant des complexes. Selon le modèle de corrosion considéré, l'exposant du terme [O], qui représente l'oxygène dans la loi cinétique, est compris entre 0,8 et 1,8.

- **Vitesse du sodium** : la corrosion généralisée augmente avec la vitesse d'écoulement du sodium avec un seuil au-delà duquel elle n'augmente plus de manière significative. Cette observation s'expliquerait par un contrôle mixte réaction (de dissolution) - diffusion (dans la couche limite). Aux vitesses d'écoulement élevées, la corrosion ne serait limitée que par la réaction à l'interface et ne dépendrait donc plus de l'écoulement.

Dans les zones isothermes et dans les cas extrêmes, la saturation du sodium en éléments dissous peut limiter le processus de corrosion ; dans le cœur des réacteurs sodium, cet effet peut être négligé, du fait du gradient de température positif le long de la gaine du combustible.

Modèles de corrosion par le sodium liquide

Afin de parvenir à une meilleure compréhension du comportement des produits de corrosion et des radionucléides, un certain nombre de laboratoires ont engagé des programmes de recherche avec pour objectif principal le développement de modèles de corrosion, particulièrement en France et au Royaume-Uni, mais portant sur différents niveaux de concentration en oxygène [O]. Deux modèles semi-empiriques sont utilisés par le CEA pour calculer la corrosion généralisée, en fonction de la concentration en oxygène pour un acier austénitique du type 316 :

Pour une concentration en oxygène [O] inférieure à 5 ppm, (valeur maximale acceptée pour l'exploitation des réacteurs

pour une durée limitée; valeur recommandée : 3 ppm) on utilise le modèle de BAQUÉ [6] qui considère que la perte de métal R est négligeable en dessous de 450 °C environ :

$$R = 0 \text{ (pour des températures inférieures à 817,13 K)}$$

$$R = 0,078 \cdot V^{0,435} \cdot [O] \cdot \exp(-150,5/(T-817,13))$$

où : R = perte de métal en kg.m⁻² sur un an
 a = 0,078, coefficient pour un acier austénitique du type 316
 V = vitesse du sodium (m/s) (< 10 m.s⁻¹)
 T = température en K (au dessus de 817,13 K et < 993,13 K)

[O] = teneur en oxygène, en ppm (loi de solubilité d'Eichelberger) : loi d' Eichelberger de solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide est donnée par :

$$\log_{10} [O] = 6,239 - 2447/T$$

avec [O] exprimé en ppm et T en K

Au-delà de 5 ppm d'oxygène dissous dans le sodium, le modèle de THORLEY est employé [7], (donné pour [O] allant de 0 ppm jusqu'à de grandes concentrations mais utilisé en France au delà de 5 ppm) :

$$\text{Si } V \leq 4 \text{ m/s, } R = (V/4)^{0,435} \cdot 10^{2,724 + 0,01106 \cdot \log_{10}[O] - 39,13/(T)}$$

$$\text{Si } V > 4 \text{ m/s, } R = 10^{2,724 + 0,01106 \cdot \log_{10}[O] - 39,13/(T)}$$

où : R = perte de métal, en kg. m⁻² sur un an
 [O] = teneur en oxygène en ppm (loi de Thorley)
 T = température en K

La principale différence entre les deux modèles est que, dans le modèle de BAQUÉ, la corrosion à des températures inférieures à 544 °C est négligeable.

Ces deux modèles semi-empiriques ont été introduits dans le code de simulation Anaconda (ANalyse de l'Activation, de la Corrosion, de la COntamination du sodium (Na) et de Dépôt de l'Activité), développé par le CEA en collaboration avec EDF et AREVA. Ce code, validé à partir de résultats expérimentaux, permet d'estimer la quantité de produits de corrosion et, par conséquent, la contamination, grâce à la description des profils de température et du flux de neutrons dans le cœur.

D'autres modèles généraux, c'est-à-dire des modèles phénoménologiques de libération / de dépôt des produits de corrosion radioactifs ont été développés [8, 9, 10]. Ils utilisent des équations de transfert de masse prenant en compte les phénomènes de dissolution et de dépôt : diffusion à travers le matériau de structure, désorption ou absorption au niveau de l'interface entre matériaux de structure et sodium liquide, diffusion du flux de sodium à travers une couche limite laminaire.

Influence des éléments mineurs dans l'alliage (carbone, etc.)

La dissolution sélective du nickel et du chrome, ainsi que l'augmentation de la quantité de fer à la surface des aciers qui en résulte sont les conséquences principales de la corrosion des aciers par le sodium liquide. Les effets des éléments non métalliques tels que le carbone et l'azote issus du bain ou de l'acier lui-même doivent également être pris en compte.

Le processus de transfert par gradient d'activité conduit à la formation d'une couche de métal affectée par la diffusion des éléments interstitiels (carbone ou azote), induisant une modification des propriétés mécaniques. La couche affectée par les éléments interstitiels voit ses propriétés modifiées dans le sens d'un durcissement, en cas d'une carburation (nituration), ou dans le sens d'un adoucissement en cas de décarburation (dénituration). La carburation accroît ainsi la résistance et réduit la ductilité des aciers. La carburation et la décarburation affectent en profondeur la partie externe de la gaine, comme le montre la figure 106 [5].

L'absorption de carbone influence la microstructure, du fait que les carbures précipitent dans les zones à forte concentration (fig. 107). Tant que ces épaisseurs de couches restent faibles vis-à-vis de l'épaisseur du matériau, l'impact est considéré comme négligeable. Le seuil est, en général, fixé à 10 % de l'épaisseur. Les aciers austénitiques sont plutôt sensibles à la carburation, du fait de leur teneur initiale faible en carbone (0,04 à 0,08 %). La structure des aciers ferritiques étant cubique centrée, elle favorise une plus grande mobilité des éléments interstitiels comme l'hydrogène ou le carbone (et azote), et donc des coefficients de diffusion plus importants parfois d'un ordre de grandeur, par rapport aux austénitiques. L'influence de la température est essentielle pour ces phénomènes. En règle générale, les aciers non stabilisés décarburent à 600-700 °C, tandis que les aciers stabilisés absorbent du carbone à partir du sodium, pour une pureté du sodium typique des réacteurs refroidis au sodium. En fait, les activités du carbone dans le sodium liquide et dans l'alliage métallique s'équilibrent. Les échanges de carbone semblent être moins importants à des températures plus basses (450-550 °C) [8,9]. La diffusion beaucoup plus lente affecte des zones très peu épaisses au niveau de la surface du matériau. La carburation et la décarburation sont ainsi dépendantes de la composition du matériau et de la pureté du sodium. On n'a pas observé, par exemple, de décarburation pour des expositions allant jusqu'à 7 000 h à 550 °C pour des aciers ferritiques contenant 5% de chrome ou plus, ou pour des aciers à 2,25 % de chrome stabilisés au niobium. Pour les aciers au chrome à 2,25 % non stabilisés, la décarburation a été observée seulement pour des températures supérieures à 475 °C, devenant importante à partir de 550 °C. Les modèles de décarburation sont fondés soit sur la diffusion dans la solution solide, soit sur la diffusion à travers les joints de grain [8].

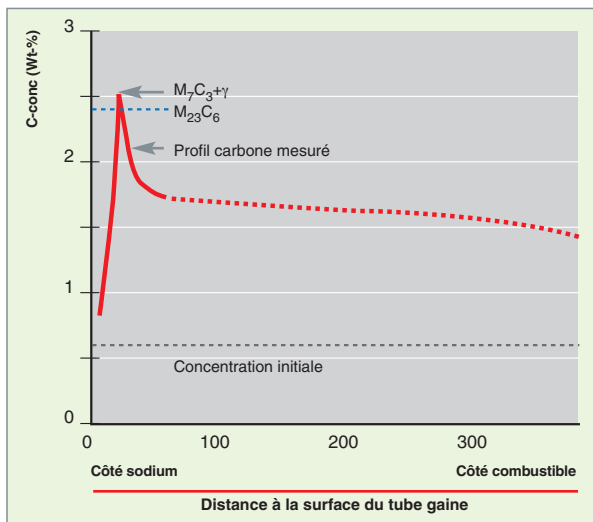


Fig. 106. Carburation d'un matériau de gainage dans le sodium, à 700 °C après 5 000 heures d'exposition [5].

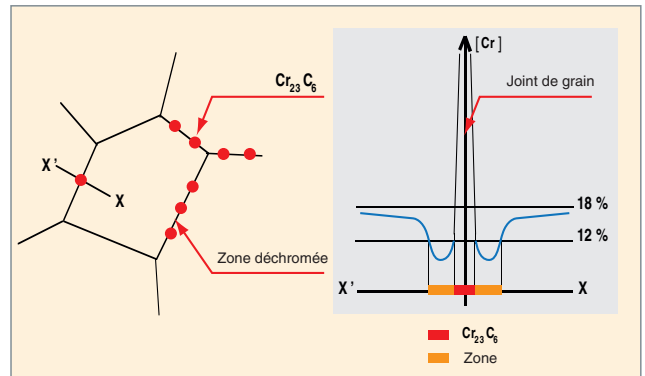


Fig. 107. L'exposition d'un acier à une température élevée dans un bain de sodium riche en carbone peut conduire à la précipitation de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grain, d'où une sensibilisation de l'acier, qui se trouve localement déchromée.

Les échanges d'azote entre aciers et sodium produisent des effets similaires à ceux résultant de l'échange de carbone. Les risques de nituration sont invoqués notamment en cas de pollution par de l'air de la couverture primaire : les zones de marnage en température et décapées par les mouvements du sodium sont *a priori* plus sensibles à une éventuelle nituration, notamment en cas d'augmentation de la température. Les aciers austénitiques stabilisés décarburent peu mais dénitrurent. Les aciers ferritiques décarburent et dénitrurent, la dénitruration étant plus importante. Le niobium et le vanadium, qui forment des carbures et des nitrures, inhibent, en partie, la décarburation mais n'inhibent pratiquement pas la dénitruration dans les aciers ferritiques. L'azote contenu dans les aciers diffuse rapidement à 650-700 °C vers et à travers les joints de grain et se dissout rapidement dans le sodium ; il peut favoriser la dissolution d'autres éléments.

De façon générale, à des températures de 600 °C ou plus, l'exposition au sodium entraîne des changements chimiques dans les matériaux exposés : les concentrations en nickel, chrome, fer, carbone et azote peuvent croître ou décroître au sein des couches externes des matériaux, comme montré précédemment, mais d'autres éléments sont également impliqués, comme, par exemple, le bore ou le manganèse. Ces évolutions n'ont, en général, que des effets marginaux sur le comportement de corrosion des aciers à la température de 600 °C, mais pourraient avoir des effets beaucoup plus importants à des températures supérieures.

Contrôle des phénomènes de corrosion et de transfert de masse

Les radionucléides majeurs produits par des réactions induites par neutrons dans les aciers du cœur sont : Cr 51, Mn 54, Fe 59, Co 58 et Ta 182. Mais, une fois que l'exploitation du réacteur est interrompue, les sources principales de radioactivité dans le circuit primaire sont constituées par les isotopes à durée de vie plus longue : Co 58 (71 jours), Co 60 (1913 jours) et Mn 54 (313 jours). Les produits de corrosion activés, tels que Mn 54, Cr 51, etc., induits par l'activation de matériaux du cœur, se dissolvent dans le sodium et se déposent principalement dans les pompes et les parties les plus froides du réacteur, c'est-à-dire les échangeurs de chaleur intermédiaire. Des radio-cobalts tels que Co 60 sont également libérés et une petite fraction se dépose sur les surfaces chaudes dans les composants primaires ou les matériaux de structure ; qui plus est, la vitesse de libération du Co est fonction de la teneur en oxygène du sodium. De façon plus générale, les vitesses de corrosion estimées et la contamination induite par les produits de corrosion activés et observée dans les réacteurs rapides au sodium comme PHÉNIX, JOYO, BN600, PFR ou EBR2 ont montré que le niveau de contamination est modéré, comparé à celui d'autres installations nucléaires telles que les réacteurs à eau légère, et cela du fait, d'une part, du contrôle aisé de l'oxygène dans le sodium durant l'exploitation et, d'autre part, de la solubilité très modérée des éléments constitutifs de l'acier dans le sodium.

Comme il a été montré ci-dessus, la corrosion généralisée est fortement dépendante de la teneur en oxygène durant l'exploitation. Dans plusieurs pays (France, Japon, etc.), on considère qu'une concentration en oxygène ne dépassant pas 3 ppm permet au réacteur de fonctionner sans risque de contamination inacceptable par les produits de corrosion. En revanche, une concentration dépassant 5 ppm n'est pas souhaitable. Au Royaume-Uni, on a considéré, par contre, que le niveau d'oxygène peut atteindre jusqu'à 10 ppm, car on met en avant le fait que l'oxygène, pour des concentrations de l'ordre de 5-8 ppm, améliore la résistance au frottement / à l'usure (par un processus de stabilisation des couches d'oxyde sur les matériaux de structure sujets aux frottements). Mais alors l'oxygène produit plus de corrosion et de transfert de masse, et par voie de conséquences, de contamination.

La stratégie française d'exploitation des réacteurs rapides au sodium avec du « sodium propre » a deux conséquences positives principales : réduction des doses en exploitation ou lors des opérations de maintenance et gestion facilitée du déclassement et des déchets [10].

Deux principaux procédés de purification du sodium ont été développés, en ce qui concerne le contrôle de la teneur en oxygène :

- purification par « piège froid », c'est-à-dire par cristallisation de l'oxygène dissous sous forme de Na_2O , effectué en abaissant la température du sodium sous la température de saturation en oxygène, créant ainsi les conditions optimales pour la nucléation et la croissance du Na_2O sur un garnissage en laine d'acier disposé dans un conteneur auxiliaire refroidi par huile, azote... Ce procédé permet aussi de contrôler de manière efficace la teneur en hydrogène par cristallisation de l'hydrogène dissous sous forme de NaH . La cinétique de purification dépend, d'une part, des paramètres de conduite du piège froid : température du point froid et débit de sodium, et, d'autre part, de l'efficacité du piège, elle-même fonction de la géométrie du piège et de son taux de remplissage.

$$V = \eta \cdot 10^{-6} \cdot D_{\text{Na}} \cdot (\text{Ce} - \text{C}^*(\text{Tpf})) \text{ kg(O)}$$

où V représente la vitesse de piégeage de l'oxygène ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), η désigne l'efficacité de purification (comprise entre 0 et 1, T désigne la température de piégeage à chaud (K), Ce , la teneur en oxygène en mg/kgNa , à l'entrée du piège froid, $\text{C}^*(\text{Tpf})$ la solubilité en oxygène à la température du point froid du piège en mg/kgNa , et D_{Na} le débit de sodium en $\text{kgNa} \cdot \text{s}^{-1}$;

- purification par « piège chaud » (effet « getter ») basé sur les capacités d'oxydation du matériau choisi (par exemple, un alliage zirconium-titane), lorsqu'il est placé en présence de sodium contenant une quantité d'oxygène donnée. Ce dernier procédé est généralement choisi lorsqu'il s'agit de purifier de petits volumes de sodium et lorsque le risque de dissolution du Na_2O , du fait d'une perte de la fonction de refroidissement dans le piège à froid, est inacceptable. Par exemple, l'alliage $\text{Zr}_{0,87}\text{-Ti}_{0,13}$ a été choisi pour le piégeage à chaud dans une boucle d'irradiation pour PHÉNIX [11] ; la cinétique et les conditions d'exploitation optimales ont été alors établies :

$$V = 41,26 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-40,3 \times 10^3 / \text{RT}) \cdot [\text{O}]$$

où V représente la vitesse de piégeage de l'oxygène, ($\text{kg(O)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), T désigne la température de piégeage à chaud (K), R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $[\text{O}]$ la teneur en oxygène en ppm dans le sodium.

Le piège froid est le procédé le plus utilisé pour la purification du sodium dans les réacteurs à neutrons rapides, du fait de ses avantages indéniables :

- l'oxygène et l'hydrogène, qui constituent les deux impuretés les plus importantes à piéger dans un réacteur rapide au sodium, peuvent être retenus dans le même composant ;
- une concentration en oxygène faible est facile à atteindre, la solubilité de l'oxygène (et celle de l'hydrogène également) étant très faible pour des températures proches du point de fusion ;
- une conception optimisée des pièges froids permet d'obtenir une efficacité et une capacité de rétention plus grandes (fig. 108) ;
- le piège froid peut être régénéré par extraction du garnissage seul, ou par traitement physique *in situ* grâce à un procédé approprié, fondé sur la redissolution des impuretés O et H et leur séparation, par exemple le procédé PRIAM, développé au Centre de recherche du CEA de Cadarache ;
- le piège froid peut aussi retenir d'autres impuretés, telles que les impuretés métalliques, même si l'efficacité est bien

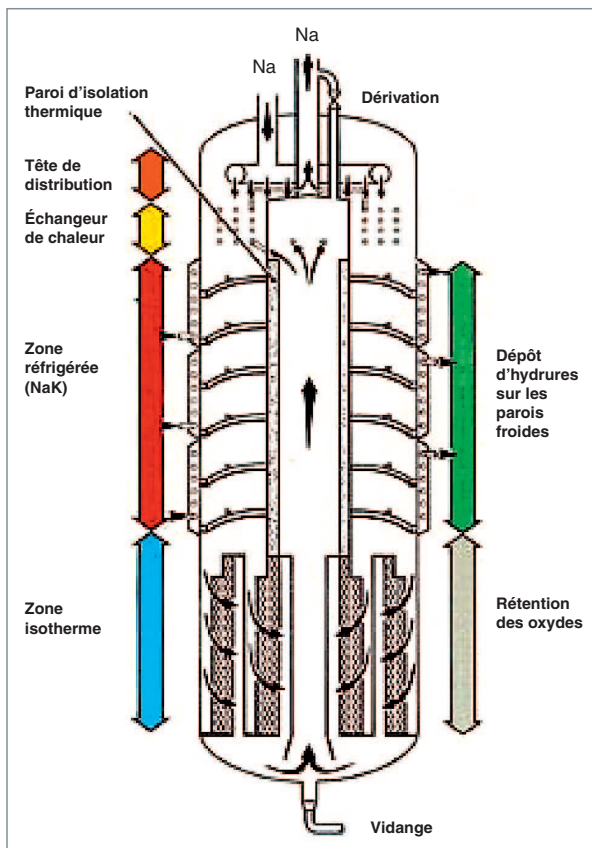


Fig. 108. Un nouveau concept de piège froid développé pour la purification du sodium de SUPERPHÉNIX [17].

moins pour ces éléments que pour l'oxygène et l'hydrogène.

En plus du contrôle de l'oxygène durant l'exploitation normale, plusieurs recommandations ont été prises en compte pour le développement et l'exploitation des réacteurs rapides au sodium, afin de limiter le phénomène de corrosion accentué par l'oxygène dissous dans le sodium :

- approvisionnement en sodium extrêmement pur, de « qualité » nucléaire ;
- nettoyage du circuit primaire avant le remplissage au sodium (structures, gaz, etc.) ;
- mise en place d'une campagne de purification durant les opérations de démarrage du réacteur, suivie d'opérations de purification pendant la période d'exploitation du réacteur ;
- limitation de l'entrée d'impuretés (oxygène, humidité, etc.) dans le gaz de couverture par des moyens appropriés.
- surveillance continue de la qualité du sodium par rapport à la présence d'oxygène, au moyen d'instruments efficaces.

Les influences de la corrosion et des éléments interstitiels sur les matériaux actuels, dans les conditions opératoires classiques, apparaissent plutôt négligeables sur l'endommagement potentiel des structures, dans les conditions de fonctionnement des réacteurs RNR sodium construits à ce jour. Les phénomènes évoqués ci-dessus sont cependant relativement complexes, et le comportement de matériaux nouveaux candidats pour les futurs réacteurs devra être validé : les cinétiques de la corrosion localisée (incluant les phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte et de fragilisation par métal liquide), ainsi que celles de la corrosion généralisée ou uniforme devront être établies et introduites dans les modèles de simulation du comportement des matériaux et de transfert de contamination.

La corrosion interne des aiguilles de combustible

Les réacteurs à neutrons rapides (RNR), à combustible composé d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, ont toujours montré des effets plus ou moins significatifs de corrosion interne de la gaine métallique constituant la première barrière des aiguilles combustibles. Cet endommagement potentiel d'un certain nombre d'éléments combustibles composant le cœur du RNR constituait encore, à la fin des années 90, l'un des principaux écueils pour atteindre les objectifs du dernier projet de réacteur à neutrons rapides européen : EFR, soit un **taux de combustion*** de 190 GWj / tox et une dose de 190 **dpa*** [12].

En dépit des études conduites au CEA durant les deux dernières décennies du XX^e siècle, qui ont permis de mieux com-

prendre les mécanismes conduisant à cette corrosion interne et de cerner les paramètres jugés les plus influents, nous ne disposons pas encore, à ce jour, d'un modèle « mécaniste » qui permettrait d'extrapoler le comportement des aiguilles combustibles, vis-à-vis de ce problème de corrosion, pour les assignations ambitieuses du projet de réacteur de 4^e Génération SFR, soit 200 à 250 GWj/t_{ox} et 250 dpa* [13].

L'histoire de la corrosion des Éléments Combustibles Neutrons Rapides (ECNR) remonte au début des années 70. Lors du premier rechargement du combustible du réacteur RAPSODIE dans sa version FORTISSIMO (40 MWth), de nombreuses aiguilles combustibles ont été le siège de ruptures de gaine après seulement quelques jours d'irradiation. Ce type de rupture, qui est provoqué par une corrosion pénétrante de la gaine de type intergranulaire, a reçu le nom de « corrosion de jeunesse » (fig. 109).

C'est le fonctionnement à forte puissance linéique des aiguilles qui en a été l'élément déclencheur. Cette corrosion est due à une concentration en certains points de la gaine de produits de fission corrosifs (iode et tellure) corrélée à un régime thermique de l'oxyde élevé qui a permis leur relâchement. En raison des conditions thermodynamiques, ces produits de fission sont responsables de l'attaque chimique de l'acier de gaine aux joints de grains. Pour remédier à cette corrosion dévastatrice, la solution adoptée à l'époque et reprise plus tard pour le réacteur PHÉNIX a été de procéder à une « vaccination » du combustible. La méthode consiste à modérer le régime thermique du combustible pendant quelques jours pour limiter ainsi la migration des isotopes de l'iode et du tellure, le temps que ces derniers donnent naissance par décroissance radioactive au césium et au rubidium qui forment des composés stables avec les iodures et tellures « frais » (CsI et Cs₂Te). En conséquence de cette procédure, l'introduction de nouveaux assemblages lors d'un rechargement peut entraîner une

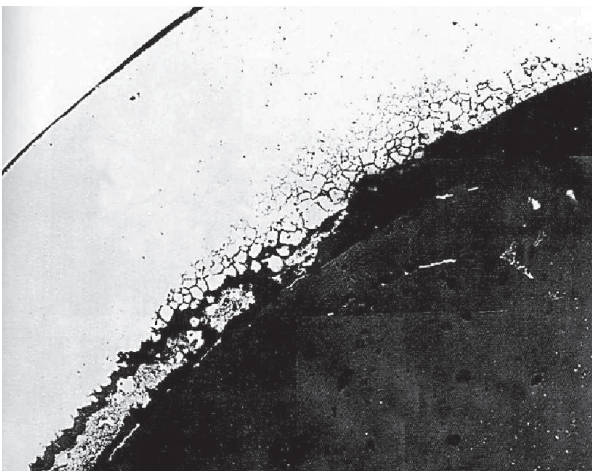


Fig. 109. Intense corrosion de jeunesse sans rupture de la gaine sur un élément combustible neutrons rapides irradié dans le réacteur RAPSODIE – FORTISSIMO.

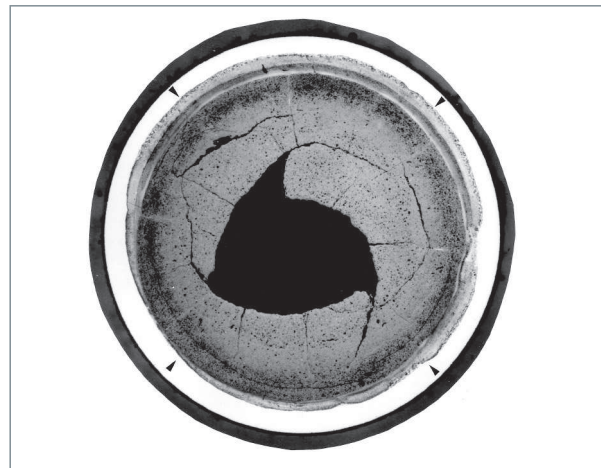


Fig. 110. Forte corrosion due à une réaction oxyde-gaine (ROG) affectant sur 360° la gaine en acier 15-15 Ti écroui d'une aiguille PHÉNIX irradiée à très fort taux de combustion (17,2 at% soit 146 GWj/t_{ox}) - Arrachement d'un fragment de combustible au centre, lors de la préparation de l'échantillon.

réduction de la puissance du réacteur d'environ 5 à 10 % pendant quelques jours pour respecter la procédure de vaccination.

Le problème de la corrosion de jeunesse traité, l'augmentation progressive des performances des éléments combustibles, grâce à l'amélioration de la tenue des matériaux de gaine au gonflement (voir monographie sur le combustible), de nombreuses manifestations de « corrosion de fin de vie » ont alors été mises en évidence par des examens post-irradiation non destructifs (analyse par courants de Foucault) et destructifs (coupes métallographiques ciblées). Les deux principaux types de corrosion de fin de vie couramment observés dans les aiguilles combustibles ont été baptisées « ROG » (Réaction – Oxyde – Gaine), corrosion en volume qui se développe en regard de la colonne fissile dans sa moitié supérieure (fig. 110) et « RIFF » (Réaction à l'Interface Fissile-Fertile) localisée au voisinage immédiat de l'extrémité supérieure de la colonne fissile et au niveau de la cale UO₂ supérieure (fig. 111).



Fig. 111. Coupe métallographique axiale d'une corrosion à l'interface fissile-fertile (RIFF) sur une aiguille PHÉNIX à gaine en acier 15-15 Ti écroui irradiée à 13,3 at%, soit 115 GWj/t_{ox}.

La synthèse des observations expérimentales concernant les deux types de corrosion de fin de vie des aiguilles PHÉNIX a permis de montrer que la ROG et la RIFF peuvent être expliquées par un mécanisme de corrosion unique faisant jouer un rôle prépondérant au produit de fission tellure [14]. Ce dernier est libéré par réactions du tellure de césium (Cs_2Te), soit avec le molybdène de fission ou éventuellement présent comme élément d'alliage dans la gaine, soit avec le chrome, présent au titre d'élément d'addition majeur des matériaux de gaine. Ces réactions se produisent à l'interface entre combustible et gaine, dans certaines conditions : il faut que des quantités suffisantes de molybdène et de Cs_2Te soient localement présentes, et le potentiel oxygène du combustible doit être suffisamment élevé : $\Delta G(O_2)$ d'irradiation, d'environ - 500 kJ/mol, mais augmente avec le taux de combustion ; de fait, la zone critique du $\Delta G(O_2)$ définie ci-dessus permettant la création de tellure libre peut être atteinte dès un taux de combustion moyen aiguille de 5 à 6 at% (fig. 112).

Compte tenu du régime de fonctionnement généralement élevé des éléments combustibles pour réacteurs à neutrons rapides, la répartition axiale des composés de césium formés dans le combustible n'est pas homogène le long de la colonne fissile ; des dépôts se forment durant l'irradiation en certains points « froids » de celle-ci, à l'interface combustible gaine. Au droit de ces dépôts, la grande disponibilité de Cs_2Te , si les conditions favorables de températures, taux de combustion et potentiel d'oxygène sont réunies, va entraîner, par le jeu des réactions avec le molybdène et le chrome, des attaques localisées et susceptibles d'être profondes. Dans le cas des RIFF, cette condensation se produit en extrémité de colonne, au contact de la pastille fertile qui provoque un point froid (fig. 113). Dans le cas de la ROG, le transfert se produira depuis une zone de combustible subissant une surchauffe, en cours

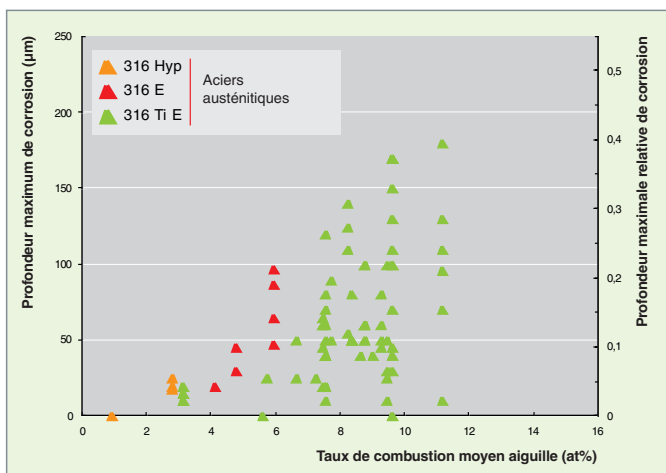


Fig. 112. Profondeurs maximales de corrosion interne de type « réaction oxyde-gaine » relevées à partir d'examen métallographiques d'aiguilles pour différents matériaux de gaine en acier austénitique (d'après la base de données BREF du département d'études des combustibles).

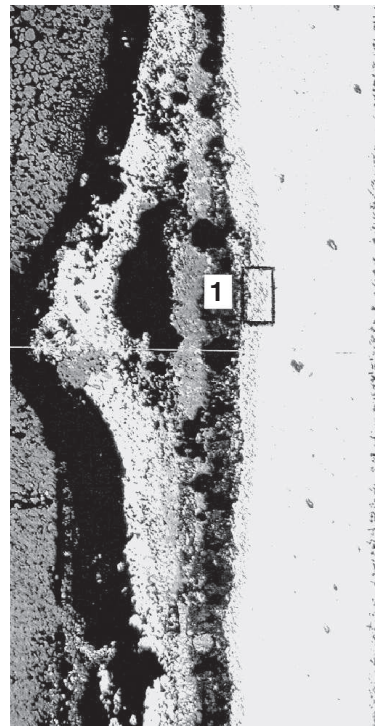


Fig. 113. Micrographie optique d'une RIFF montrant la pénétration importante de la corrosion ($e_{max} = 210 \mu m$) au droit de l'interface entre pastilles fissile et fertile (repère 1).

d'irradiation souvent provoquée par une déformation par gonflement de la gaine, vers la zone de colonne fissile immédiatement voisine et n'ayant subi ni cette surchauffe ni cette déformation.

L'identification des principaux paramètres influant sur la corrosion et la connaissance des mécanismes thermodynamiques et physico-chimiques qui la produisent ont permis de proposer des voies d'optimisation et des remèdes potentiels. Les fortes altérations de type ROG observées lorsque la gaine gonfle en partie basse sans se déformer dans la partie supérieure de la colonne fissile peuvent être sensiblement atténuées par l'utilisation de matériaux de gaine gonflant peu, tels les aciers ferritiques-martensitiques et, à plus long terme, par des alliages ferritiques-martensitiques à dispersion d'oxydes (ODS).

Les aiguilles de concept hétérogène axial : $UPuO_2/UPuO_2/UPuO_2$, qui ont fait l'objet du programme d'irradiation ZEBRE dans PHÉNIX ont montré un bon comportement vis-à-vis de la ROG, par rapport aux aiguilles à combustible homogène jusqu'à des taux de combustion de l'ordre de 13,5 at%. L'empilement combustible hétérogène s'avèrerait un élément plutôt favorable pour limiter la corrosion interne des gaines. De même, la présence d'un empilement de pastilles fertiles au-dessus de la colonne fissile est bénéfique vis-à-vis de la RIFF, car il favorise un étalement de cette corrosion sur plusieurs centimètres de gaine, contrairement à ce qu'on observe sur les aiguilles ne comportant qu'une cale isolante d' UO_2 de quelques millimètres.

Quant aux remèdes, on peut les classer en deux grandes catégories :

- action sur le combustible oxyde mixte par l'introduction de « getters » pour limiter l'accroissement sous irradiation de son potentiel d'oxygène ;
- action sur la gaine par application d'un dépôt métallique résistant à l'attaque chimique du tellure.

La plupart des procédés testés à ce jour, pour l'un comme pour l'autre des remèdes, n'ont pas permis de trouver de solution garantissant l'absence ou la modération de la corrosion des gaines aux forts taux de combustion envisagés pour les systèmes de 4^e génération ; la poursuite d'études sur cette thématique accompagnées d'irradiations de confirmation sera nécessaire pour y parvenir.

La corrosion dans les réacteurs au plomb ou alliages de plomb

Les propriétés hydrauliques et thermiques du plomb liquide font de ce dernier un caloporteur moins performant que le sodium. Cependant, la forte réactivité chimique du sodium vis-à-vis de l'eau et de l'air rend les boucles sodium vulnérables aux fuites et aux ruptures de tuyauterie. Un réacteur rapide refroidi au plomb ne souffrirait pas de ce handicap, et c'est la raison pour laquelle ce type de réacteur a été sélectionné comme un des six concepts de réacteurs de quatrième génération du forum GEN IV. Le RNR Pb a, bien sûr, d'autres défauts : la corrosion par le plomb liquide est précisément un de ses talons d'Achille. Par ailleurs, le plomb ou ses alliages comme l'eutectique plomb-bismuth peuvent également être envisagés pour la boucle intermédiaire d'un réacteur rapide à sodium, ce qui présenterait l'avantage de ne pas mettre en contact thermique direct le sodium et l'eau du circuit secondaire. Enfin, l'**eutectique*** plomb-lithium est envisagé comme matériau de couverture fertile pour les réacteurs à fusion. Ces applications justifient une activité de recherche sur la corrosion par le plomb liquide et ses alliages. Cette dernière peut procéder selon différents mécanismes : dissolution du solide dans le métal liquide, formation de composés intermétalliques, pénétration intergranulaire du métal liquide dans le solide, fragilisation du solide par le liquide... En outre, en présence d'un gradient thermique, des phénomènes de dissolution-dépôt peuvent se produire, entraînant un transfert de matière entre les zones chaudes et les zones froides, et pouvant engendrer une dégradation sévère des matériaux en zone chaude, ainsi que des bouchages de l'installation en zone froide.

Dans le plomb et ses alliages, les matériaux de structure envisagés sont principalement des aciers austénitiques type 316L et des aciers martensitiques type T91 (tableau 6).

Tableau 6.

Composition des aciers de structure (% massique)								
Acier	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	V	Nb
T91	8,98	0,125	0,962	0,393	0,351	0,086	0,190	0,075
316L	17,0	11,66	2,7	1,53	0,42	0,022	-	-

Les études de corrosion réalisées dans le plomb, l'alliage Pb-Bi ou l'alliage Pb-17Li ont mis en évidence différents mécanismes de corrosion :

- dans le cas de l'alliage Pb-17Li, la corrosion procède par dissolution ;
- pour le plomb pur et l'alliage Pb-Bi, le mécanisme de corrosion varie suivant la teneur en oxygène dissous dans le métal liquide :
 - pour des concentrations en oxygène inférieures à une teneur minimale critique, la corrosion procède par dissolution de même que dans l'alliage Pb-17Li ;
 - pour des teneurs supérieures à cette teneur critique, une couche d'oxyde peut se former à la surface de l'acier. Les propriétés de cette couche dépendent du matériau, de la teneur en oxygène, de la température, de l'hydrodynamique... Dans certaines conditions, cette couche peut être protectrice et former une barrière contre la corrosion.

Des phénomènes de dissolution

Dans le cas d'un mécanisme de corrosion procédant par dissolution, deux étapes peuvent être considérées :

- une réaction globale de dissolution à l'interface solide-liquide qui résulte de deux réactions partielles opposées : réaction de dissolution et réaction de dépôt à l'interface ;
- le transfert de masse des espèces dissoutes depuis l'interface solide-liquide vers le sein du liquide : il résulte de la diffusion des espèces dissoutes à travers une couche limite de diffusion, puis du transport par convection dans l'alliage liquide. Ce type de transport s'appelle également « diffusion convective ».

Si le système est rigoureusement isotherme, et s'il n'y a pas de circulation de l'alliage liquide, son évolution cesse dès que la solubilité du métal dissous est atteinte dans l'alliage liquide ; le système est alors à l'équilibre. À l'exception du cas où la limite de solubilité est extrêmement élevée, ce qui condamne généralement l'utilisation industrielle du métal, la perte de matière ainsi calculée à partir de considérations purement thermodynamiques est modérée.

Cependant, dans la plupart des cas, le système n'est pas isotherme. La solubilité du métal croît avec la température ; ce dernier va donc avoir tendance à se dissoudre dans les zones

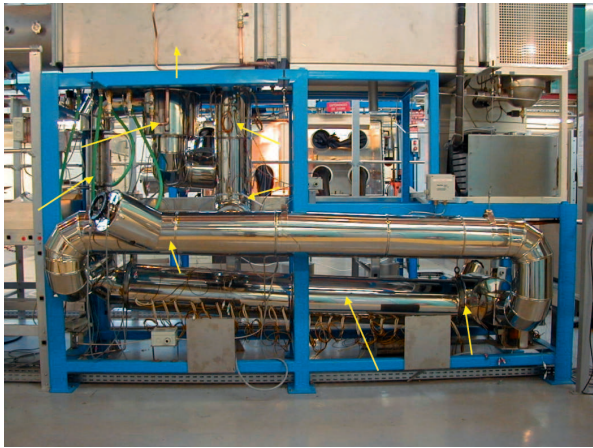


Fig. 114. Installation CICALAD pour l'étude expérimentale de la corrosion par les alliages de plomb, au département de physico-chimie (CEA Saclay).

chaudes et se déposer dans les zones froides. Les dégradations obtenues peuvent alors être très importantes. Pour évaluer les cinétiques de corrosion par ce processus, des boucles d'essai sont mises en œuvre où du métal solide est mis en contact avec de l'alliage liquide en circulation dans les conditions représentatives des conditions de fonctionnement attendues.

L'installation CICALAD (fig. 114) permet la réalisation de tels essais [15, 16]. Dans cette installation, un cylindre tournant est mis en œuvre au sein d'une boucle de circulation de métal liquide. Ce cylindre tournant présente l'avantage de pouvoir représenter des vitesses élevées de circulation en canalisation, dans des conditions hydrodynamiques contrôlées.

Une dissolution homogène du matériau est observée pour l'acier T91 et, plus largement, pour les aciers ferritiques / martensitiques (fig. 115a). Ce phénomène de dissolution est d'au-

tant plus important que la température et la vitesse de circulation sont élevées. La figure 115b montre la variation de la vitesse de corrosion, en fonction de la vitesse de circulation de l'alliage liquide (ou vitesse de rotation du cylindre suivant les cas). Nous observons une variation quasi linéaire de la vitesse de corrosion, ce qui confirme la limitation du processus de corrosion par la diffusion du fer dissous.

En effet, dans le cas où la vitesse de corrosion est limitée par la diffusion du fer métallique depuis l'interface métal / alliage liquide vers le milieu, la vitesse de corrosion s'exprime :

$$V_{\text{corrosion}} = K(C_i - C_o)$$

où K est le coefficient de transfert de masse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et c_i la concentration à l'interface solide-liquide : dans tous les cas nous considérerons que la réaction globale de dissolution-dépôt à l'interface est à l'équilibre et nous supposons que la concentration à l'interface est égale à la limite de solubilité de l'espèce dissoute dans l'alliage liquide : $c = c_s$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), où c_o est la concentration en espèce dissoute dans le volume d'alliage liquide. Si ce dernier est suffisamment renouvelé, nous pouvons considérer c_o comme négligeable : $c_o = 0$.

Le coefficient K dépend de la géométrie de l'écoulement considéré. Dans le cas du cylindre tournant, une étude réalisée par EISENBERG sur le transfert de masse d'éprouvettes cylindriques de nickel dans des solutions aqueuses alcalines a permis de déterminer une expression du coefficient de transfert de masse :

$$V_{\text{Eisenberg}} = 0,0487 d_{\text{cylindre}}^{0,4} D^{0,644} \omega^{0,70} \nu^{-0,344}$$

où ω : vitesse de rotation de l'électrode ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), d_{cylindre} : diamètre extérieur du cylindre (m), ν : viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

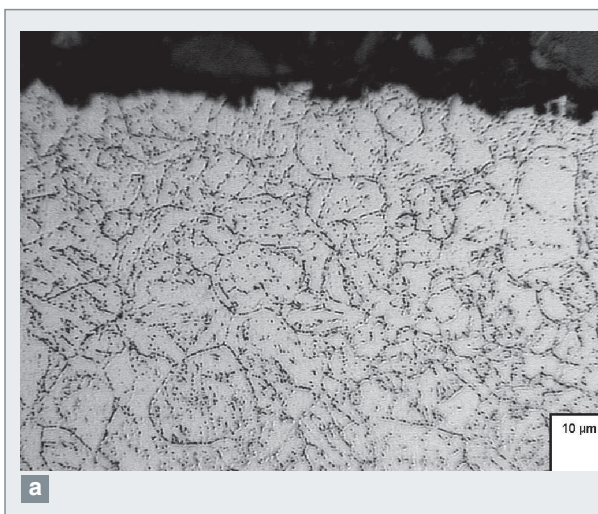
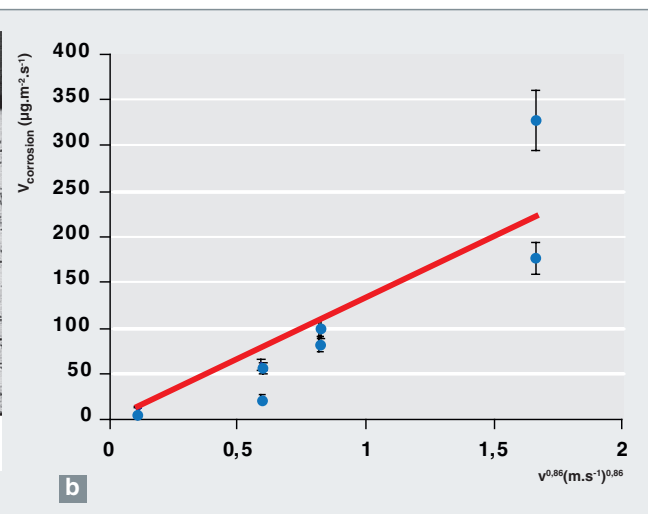


Fig. 115. a) Observation microscopique de l'acier T91 après immersion pendant 1 200 h dans l'alliage Pb-Bi à 470 °C avec une teneur en oxygène de 10^{-11} - 10^{-12} % mass. b) Variation de la vitesse de corrosion de l'acier martensitique T91 à 470 °C, en fonction de la



vitesse de circulation de l'alliage liquide Pb-Bi. D'après ce diagramme, aux vitesses de fluide typiquement envisagées dans une boucle de fluide caloporteur, la vitesse de dissolution de l'acier serait de l'ordre d'une fraction de mm par an.

Concernant l'écoulement en canalisation, nous utilisons parmi les différentes équations proposées dans la littérature celle développée par BERGER et HAU :

$$K_{B-H} = 0,0165v^{0,86}d_{\text{tube}}^{-0,14}v^{-0,530}D^{0,670}$$

où v : vitesse de circulation de l'alliage liquide ($m \cdot s^{-1}$), d_{tube} : diamètre hydraulique (m).

Il est donc possible, à partir de ces équations exprimant les coefficients de transfert de masse, de relier la vitesse de corrosion à la vitesse d'écoulement de l'alliage liquide, quelle que soit la géométrie d'installation considérée.

L'acier inoxydable 316L subit, lui, une dissolution sélective (fig. 116). En effet, du fait de la solubilité très élevée du nickel dans le plomb et les alliages de plomb, il se dissout préférentiellement, entraînant à la surface de l'acier la formation d'une couche ferritique poreuse constituée d'un réseau de canaux remplis d'alliage liquide. Des analyses ont mis en évidence un appauvrissement très important en nickel, ainsi qu'en chrome et manganèse, et un enrichissement en fer [17, 18].

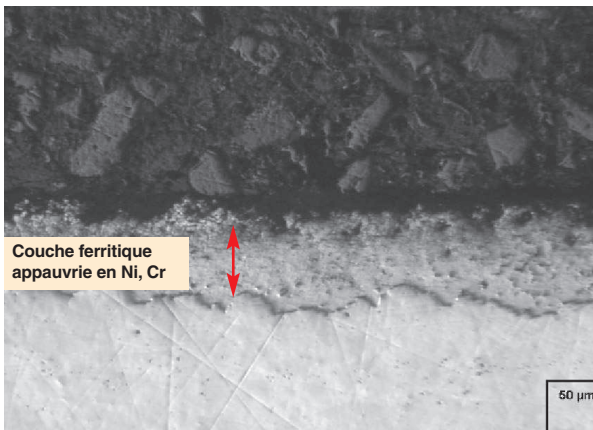


Fig. 116. Acier 316L, après immersion 3 000 h à 500 °C dans Pb-Bi, à une teneur en oxygène de $7 \cdot 10^{-8}$ % mass.

L'utilisation de l'acier 316L non protégé est limitée dans l'alliage Pb-17Li, dans le plomb pur comme dans l'alliage Pb-Bi (lorsque la teneur en oxygène dissoute est faible) à des températures modérées (inférieures à environ 350 °C) où il ne subit pas de dissolution significative. Il en est de même pour les aciers ferritiques / martensitiques, et cela dans des gammes de vitesses de circulation qui n'entraînent pas de vitesses de corrosion importantes.

Si les températures sont plus élevées (supérieures à environ 400-450 °C), les vitesses de dissolution des aciers deviennent inacceptables : il faut alors envisager une protection des matériaux pour assurer leur tenue à la corrosion. Cette protection peut être réalisée soit par des revêtements externes, soit par le biais d'un contrôle *in situ* de la chimie de l'alliage liquide.

Des phénomènes d'oxydation

L'un des moyens de protection des matériaux vis-à-vis de la corrosion dans le plomb pur et l'alliage Pb-Bi fait appel à la formation *in situ* d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des matériaux (aciers austénitiques ou martensitiques). En effet, dans ces alliages, il est possible, en contrôlant finement la teneur en oxygène dissous, d'assurer la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du solide tout en évitant la précipitation d'oxyde de plomb au sein du métal liquide. Un contrôle strict et des mesures fines de la teneur en oxygène dans l'ensemble de l'installation sont cependant des conditions nécessaires au succès de cette méthode. Afin de garantir la tenue et la résistance de ces couches d'oxyde, il faut d'abord comprendre leur mécanisme de formation, puis modéliser la cinétique d'oxydation afin de prévoir le comportement à long terme des aciers dans des conditions données.

Le CEA, en partie en collaboration avec le centre de recherche russe IPPE (*Institute of Physics and Power Engineering Russie*), a réalisé des essais d'oxydation sur des aciers austénitiques (316L : Fe-17, 3Cr-12, 1Ni-2,3Mo) et martensitiques Fe-9Cr-1Mo (T91) Fe-12Cr (EP823) et Fe-10, 3Cr (Manet II) dans l'alliage liquide Pb-Bi, stagnant et circulant, contenant différentes teneurs en oxygène dissous, à différentes températures [18, 19].

Les aciers martensitiques Fe-9Cr ont été plus particulièrement étudiés, dans la mesure où ils sont considérés comme matériau candidat de la fenêtre de la cible de spallation des réacteurs hybrides.

Dans tous les cas observés dans la littérature et au CEA, une couche d'oxyde duplex se forme au contact de l'acier (fig. 117) : elle est constituée d'une couche interne de spinelle Fe-Cr surmontée d'une couche externe de magnétite au contact de l'alliage liquide. La nature de ces deux couches est identique, quelles que soient les températures d'essais (comprises entre 470 °C et 600 °C). La stœchiométrie du spinelle Fe-Cr a été identifiée sur le T91 oxydé dans l'eutectique Pb-Bi à 470°C, dans l'alliage liquide 36Pb-64Bi à 460 °C et dans l'alliage liquide 26Pb-74Bi à 634 °C pour de faibles durées d'oxydation (inférieures à 700 heures). Dans tous les cas, elle est égale à $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ et reste constante au cours de l'oxydation. Il est à souligner que la même structure et les mêmes stœchiométries des couches d'oxyde ont été observées dans le cas de l'oxydation du T91 dans le bismuth liquide saturé en oxygène à 470 °C.

La couche de magnétite semble poreuse, et des pénétrations de plomb sont observables par microscopie électronique à balayage (fig. 117). Des traces de plomb sont aussi discernables dans la couche de spinelle Fe-Cr, qui semble cependant plus dense.

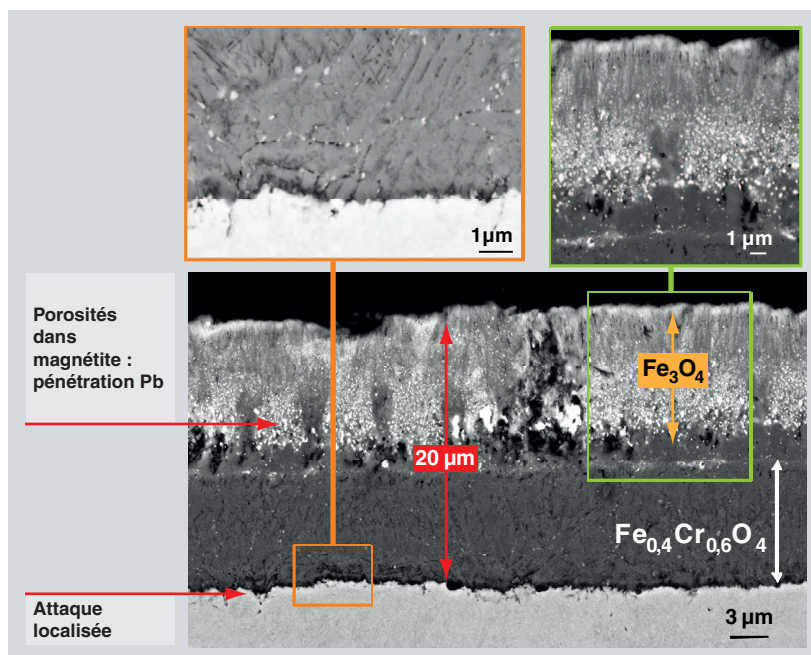


Fig. 117. Image en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon d'acier T91 immergé 3 600h dans un alliage de Pb-Bi saturé en oxygène à 470°C.

Lorsque la température est supérieure à 550 °C, une oxydation interne se produit avec des précipités d'oxyde enrichis en chrome, localisés le long des joints de grains. Ces précipités sont observables sous la couche de spinelle Fe-Cr et parfois sous la couche de magnétite.

Le rapport d'épaisseur entre les couches de spinelle Fe-Cr et de magnétite est le même, quelles que soient les températures testées (460-600 °C), la teneur en oxygène et la durée d'oxydation.

Des cinétiques expérimentales de croissance des couches d'oxyde dans l'alliage Pb-Bi stagnant ou circulant ont été obtenues au CEA [20, 21], pour les différents aciers à différentes températures (de 300 à 600 °C) et différentes teneurs en oxygène. Les cinétiques obtenues sur de longues durées d'oxydation ont une évolution parabolique suggérant que la croissance des couches est limitée par un processus diffusif.

Des expériences d'oxydation successives de l'acier T91, effectuées au CEA (en collaboration avec l'université technologique de Compiègne) en milieu Pb-Bi liquide à 470 °C, avec différents isotopes de l'oxygène, ont montré que :

- la croissance de la couche de magnétite s'effectue à l'interface magnétite / Pb-Bi impliquant une diffusion du fer à travers la couche d'oxyde ;

- la couche de spinelle Fe-Cr croît à l'interface T91 / spinelle Fe-Cr, impliquant une diffusion de l'oxygène jusqu'à cette interface.

Par ailleurs, la cinétique de croissance et la morphologie des couches d'oxyde obtenues par l'oxydation d'aciers Fe-9Cr dans l'alliage Pb-Bi ressemblent à celles observées dans l'eau et la vapeur d'eau à haute température. Elle a conduit à supposer que les mécanismes de croissance de ces couches devaient être similaires. Le mécanisme principalement proposé dans la littérature pour expliquer l'oxydation des aciers Fe-Cr est nommé « *available space model* » (modèle de l'espace disponible). Ce mécanisme suggère que la croissance des deux couches d'oxyde est limitée par la diffusion cationique du fer dans les couches et que

l'oxygène diffuse jusqu'à l'interface acier / oxyde, sous forme moléculaire dans des nano-canaux traversant la couche d'oxyde.

De nombreuses considérations appuyées sur la littérature (« *available space model* »), des simulations et des expériences ont conduit à proposer le mécanisme suivant pour l'oxydation de l'acier T91 dans l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène :

La couche de magnétite croît à l'interface oxyde / alliage liquide par diffusion du fer à travers le réseau de la couche d'oxyde. Le départ des atomes de fer du T91 vers l'interface externe crée des lacunes dans le T91. Ces lacunes s'accumulent à l'interface T91/spinelle Fe-Cr, sous forme de nano-cavités (fig. 118 a). L'oxygène, dont le transport n'est pas limitant à travers les nano-canaux, pénètre dans ces nano-cavités afin d'oxyder directement le T91. Aussi, une fois formées, ces nano-cavités se remplissent du produit de la réaction entre le T91 et l'oxygène, c'est-à-dire le spinelle Fe-Cr (fig. 118 a). Lorsqu'une nano-cavité est remplie, l'oxygène ne peut plus atteindre le T91, car le canal est bouché et la réaction d'oxydation s'interrompt (fig. 118 b). Autrement dit, la croissance du spinelle Fe-Cr s'arrête. Il faut attendre que d'autres nano-cavités se forment (par diffusion du fer) pour permettre la crois-

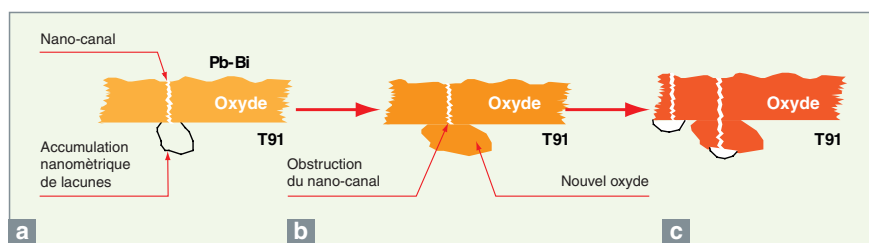


Fig. 118. Mécanisme d'oxydation de l'acier T91 par l'alliage Pb-Bi liquide.

sance du spinelle Fe-Cr (fig. 17 c). Ainsi le spinelle Fe-Cr croît dans le volume de consommation du métal, conformément à l'« *available space model* ». Sa croissance n'est pas limitée par l'apport d'oxygène, mais par la cinétique de formation des nano-cavités, c'est-à-dire par la cinétique de diffusion des lacunes dans l'oxyde. Une simulation a été effectuée en considérant ce mécanisme. Les résultats de cette simulation à 470 °C et à 600 °C sont représentés avec les points expérimentaux sur la figure 119.

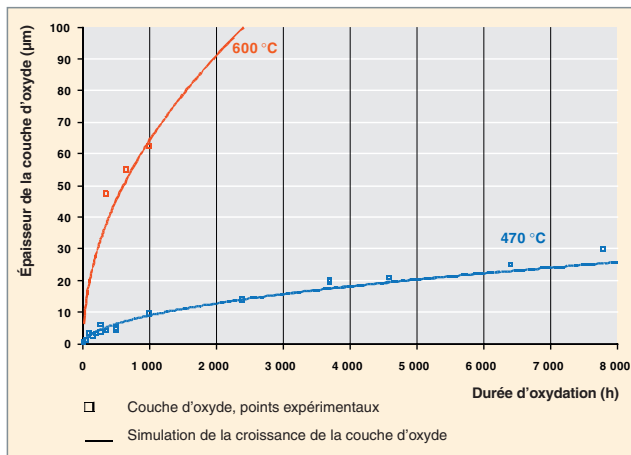


Fig. 119. Simulation des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde à 470 et 600 °C. Comparaison avec les points expérimentaux.

La figure 119 montre que la simulation rend compte de la cinétique de croissance des couches d'oxyde dans l'alliage Pb-Bi saturé en oxygène aux deux températures d'essais. Ces résultats permettent d'appuyer la proposition de mécanisme. Cependant, afin de prédire la cinétique d'oxydation de l'acier T91 dans les alliages de plomb, dans le but de dimensionner et de sélectionner les aciers de structure des réacteurs, le modèle d'oxydation doit être applicable à d'autres conditions expérimentales. Aussi, des essais d'oxydation sont-ils actuellement en cours dans différents alliages de plomb-bismuth (différentes proportions de plomb dans l'alliage), sur une gamme de température comprise entre 400 °C et 600 °C et pour différentes teneurs en oxygène dissous. Les résultats expérimentaux de ces essais seront confrontés à la simulation.

Par ailleurs, ces études sur les mécanismes d'oxydation dans l'alliage Pb-Bi permettent de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation en milieu eau et vapeur d'eau, en raison de la proximité des morphologies des couches d'oxyde et de leurs cinétiques de croissance.

Contrôle de la teneur en oxygène dissous

Le contrôle de la teneur en oxygène dissous dans les alliages de plomb liquide a pour but de créer les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation d'une couche d'oxyde

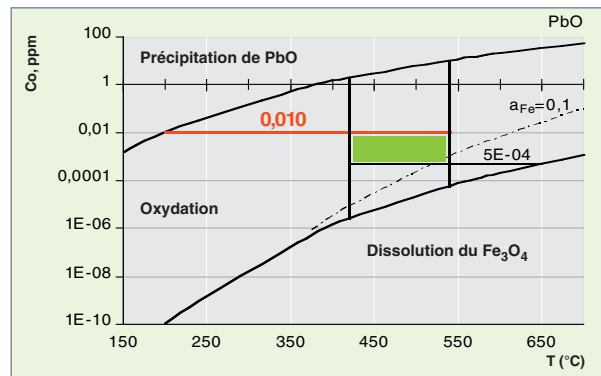


Fig. 120 Domaine admissible de concentration en oxygène pour l'eutectique de plomb-bismuth d'un caloporteur primaire (420 °C-540 °C), identifiant les zones de précipitation de PbO, d'oxydation et de dissolution homogène de l'acier. La zone admissible correspond à la section en vert, délimitée par les lignes verticales (température des collecteurs froid et chaud), et horizontales correspondant aux concentrations limites en équilibre avec la formation d'oxyde de plomb à la température de paroi la plus froide (200 °C-0,01 ppm), et de dissolution d'oxyde de fer à la température de paroi la plus chaude du système (650 °C-5.10⁻⁴ ppm).

protectrice à la surface de l'acier de structure, oxyde de fer et de chrome, réduisant ainsi sa cinétique de corrosion en faisant passer le matériau de son domaine de dissolution à son domaine d'oxydation dans cet environnement. Cette couche s'apparente à la réalisation *in situ* d'une barrière au transfert de matière, réduisant ainsi très significativement la diffusion des éléments d'alliages et, en premier lieu, du fer, vers le liquide. Un contrôle strict de la teneur en oxygène dans l'ensemble de l'installation est cependant la condition nécessaire au succès de cette méthode.

En outre, l'activité en oxygène dissous doit être pilotée dans une fenêtre d'exploitation relativement étroite (fig. 120), permettant à la fois une teneur en oxygène supérieure au seuil de formation de l'oxyde de fer, condition requise pour la protection des structures, mais inférieure à la solubilité de l'oxyde de plomb (PbO), conduisant à la précipitation de cristaux solides, susceptibles soit de se déposer sur les parois des échangeurs de chaleur, soit d'obstruer partiellement, voire totalement, des sections de passage rétrécies, réduisant la puissance d'extraction de chaleur du système et, ainsi, ses performances [22].

La mesure de l'oxygène dissous peut s'effectuer avec une sonde électrochimique [23], à partir d'un électrolyte solide (zirconite yttrée), conducteur ionique spécifique, qui permet de séparer en deux compartiments une référence, constituée par un couple métal / oxyde ou de l'air, et le milieu à mesurer (fig. 121). La mesure de la force électromotrice à courant nul par ce type de montage permet de remonter à la concentration en oxygène via la relation de Nernst :

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{O_2(ref)}}{P_{O_2}}$$

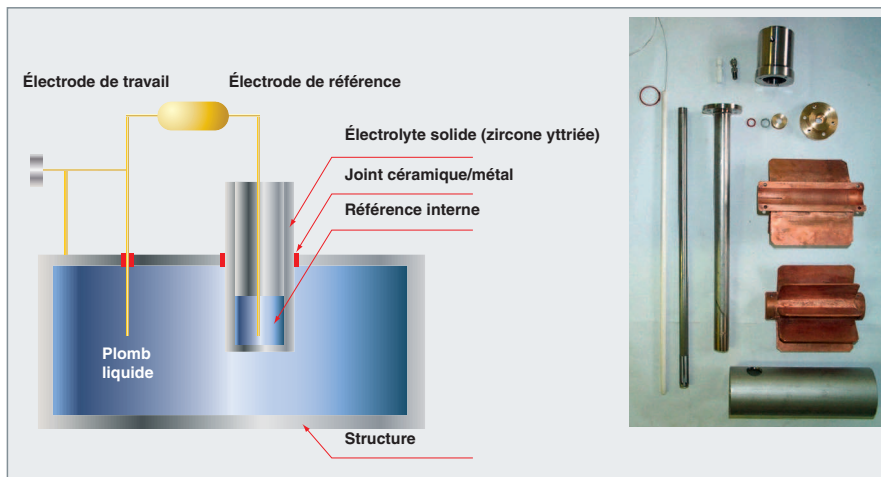


Fig. 121. Sonde développée au CEA pour le contrôle de la teneur en oxygène dans le plomb liquide [3].

Nous pouvons accéder ainsi à une mesure en continu de niveaux de concentration très faibles.

Une méthode d'étalonnage en creuset statique, fondée sur la recherche du point de saturation, et systématiquement appliquée pour toutes les sondes, a permis de déterminer des droites de fonctionnement normalisées pour les sondes à référence $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$, et $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, jugées plus précises que celles issues d'un calcul théorique. L'ensemble des essais de validation en pots statiques ou sur boucles permet de définir les principales caractéristiques de fonctionnement de ces sondes : basse température ($T > 350\text{ °C}$), très faibles teneurs ($< 10^{-10}$ ppm), temps de réponses faibles, bonne reproductibilité ainsi que des durées de vie pouvant dépasser plusieurs milliers d'heures. Les principales limites concernent la fiabilité de ces sondes : dérive du signal sur le long terme et relative fragilité de l'électrolyte solide. La mesure de l'oxygène dissous dans l'eutectique de plomb-bismuth peut ainsi être considérée comme validée à l'échelle des boucles d'essais. Cependant, une meilleure fiabilité est encore requise pour envisager son emploi sur un système nucléaire. Par ailleurs, des méthodes d'étalonnage en ligne permettraient d'estimer régulièrement la dérive, et amélioreraient significativement la confiance dans la mesure.

Corrosion dans le plomb et ses alliages – Revêtements protecteurs

La protection contre la corrosion dans le plomb liquide et ses alliages peut être réalisée soit *in situ*, par formation d'une couche d'oxyde à la surface des aciers avec contrôle de la teneur en oxygène dans le plomb et ses alliages, comme vu précédemment, soit par l'utilisation de revêtements protecteurs ou par formation d'alliages de surface [24-29].

Concernant les revêtements protecteurs et alliages de surface, différents procédés sont considérés : formation d'alliages de surface contenant des éléments comme Al ou Si qui forment des couches d'oxyde stables à de faibles teneurs en oxygène (très inférieures à celles nécessaires pour oxyder *in situ* les matériaux de structure), revêtements constitués d'oxydes, nitrures, carbures et revêtements avec des alliages type FeCrAlY , revêtements avec des matériaux résistants à la corrosion dans le plomb et ses alliages comme le W, le Mo et le Nb.

Parmi ces différents moyens de protection, ceux qui apparaissent aujourd'hui les plus prometteurs en termes de résistance à la corrosion, et aboutis, en termes de procédé industriel, sont :

- les procédés permettant la formation d'alliages de surface contenant de l'aluminium : la pack-cémentation, reposant sur un processus de diffusion de l'élément d'addition (Al), a été étudiée pour les aciers austénitiques et développée pour les aciers martensitiques au CEA et le procédé GESA, développé par le Centre de recherches de Karlsruhe (FZK), selon une technique de faisceau d'électrons pulsé ;
- les procédés de revêtement de FeCrAlY réalisés par le procédé GESA.

Au CEA, les revêtements étudiés sont réalisés par pack-cémentation. Ils ont été initialement développés et étudiés dans le cadre des programmes liés à la fusion pour la réalisation de barrières de perméation au tritium, et leur tenue en environnement Pb-17Li a donc été étudiée.

Pour les aciers austénitiques type 316L, le procédé d'aluminisation par pack-cémentation est un procédé industriel, il consiste en :

- un traitement de dépôt, en présence du ciment à 750 °C pendant 1h40 ;
- une étape de diffusion sous argon pendant 6 heures, à 900 °C .

Le revêtement ainsi obtenu (fig. 122) d'épaisseur de l'ordre de $50\text{-}60\ \mu\text{m}$ est constitué de deux couches.

La couche externe est d'une épaisseur uniforme de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$. Elle est constituée des éléments constitutifs de l'acier avec de l'aluminium et de l'oxygène. La teneur en aluminium est supérieure à celle de la couche interne qui est, elle, plus riche en Cr. À l'interface entre les deux couches, de nombreux

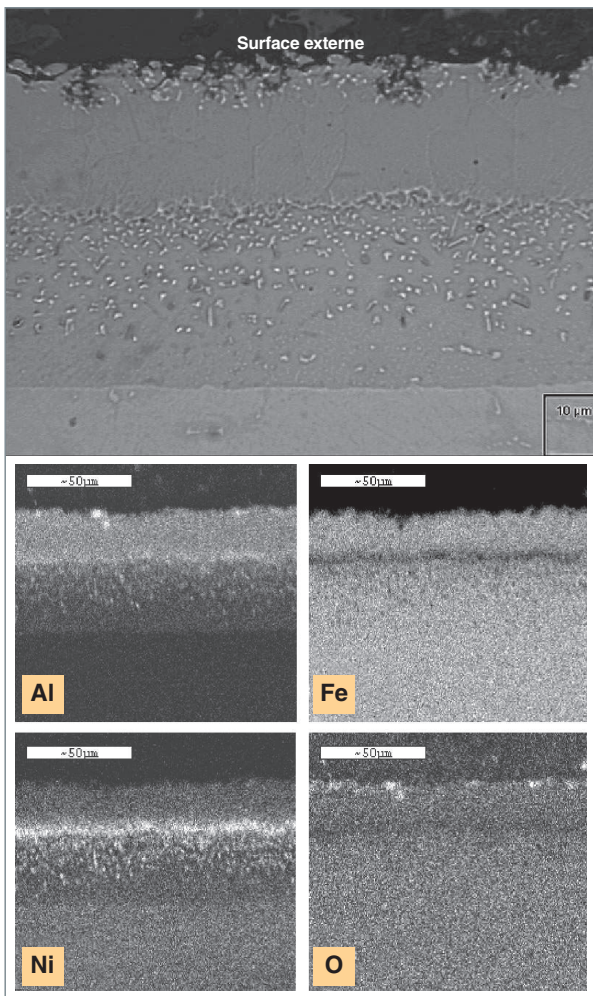


Fig. 122. Images MEB et cartographies X d'une coupe transverse de l'acier austénitique 316L, après formation d'un revêtement aluminisé par pack-cémentation.

précipités riches en Ni et Al sont observés, leur densité diminue lorsque nous nous rapprochons de la matrice. Un enrichissement en Al et O est également observé sur une fine couche (5-10 µm) en surface du revêtement. La figure 123 montre le profil microsonde correspondant.

Pour les aciers martensitiques, dans la mesure où aucun procédé industriel n'était disponible, différents procédés de revêtement ont été étudiés par le CEA / Grenoble. Les objectifs étaient :

- de réaliser un dépôt Fe-Al à une température inférieure ou égale à 750 °C (température de revenu du matériau) pour éviter toute modification des propriétés mécaniques du matériau et pour éviter la formation de phases intermétalliques fragiles ;
- d'obtenir un dépôt avec une couche d'extrême surface constituée d'alumine.

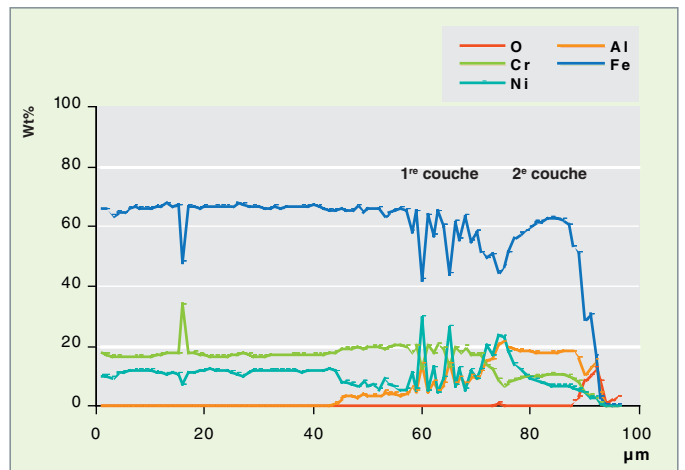


Fig. 123. Profil microsonde de l'acier austénitique 316 revêtu par pack-cémentation.

Trois procédés ont été étudiés :

- dépôt d'un alliage Fe-Al par pack-cémentation : décomposition thermique à 750 °C pendant une heure, en présence du ciment ;
- dépôt de l'alliage Fe-Al par pack-cémentation, suivi d'une oxydation *in situ* à 750 °C pendant une heure pour assurer la formation d'une couche d'alumine en surface ;
- dépôt de l'alliage Fe-Al par pack-cémentation suivi du dépôt d'alumine par Pyrosol (traitement à 370 °C pendant une heure).

L'épaisseur de ces revêtements, incluant une zone de diffusion d'aluminium au sein de l'acier, est comprise entre 40 et 120 µm, suivant le procédé.

Pour les trois différents procédés, les revêtements obtenus sont similaires. Une fine couche d'alumine (environ 1 µm) est observée en partie externe, dans tous les cas. Puis sur une épaisseur de 10-20 µm, nous observons la présence de différentes phases métalliques : Fe, FeAl, Fe₃Al mélangées dans les cas *b*) et *c*) à de l'alumine et de l'hématite. La figure 124 montre le revêtement formé sur l'acier martensitique T91 avec le procédé *b*).

Les résultats des essais de corrosion dans le plomb et ses alliages montrent que :

- dans l'alliage Pb-17Li, après contact avec l'alliage entre 400-450 °C pendant 15 000 heures, à un débit de circulation compris entre 50 et 100 L.h⁻¹, le revêtement réalisé sur un acier austénitique est toujours intact et son épaisseur inchangée. Le comportement du revêtement aluminisé en contact avec l'alliage liquide Pb-17Li s'avère donc très satisfaisant ;

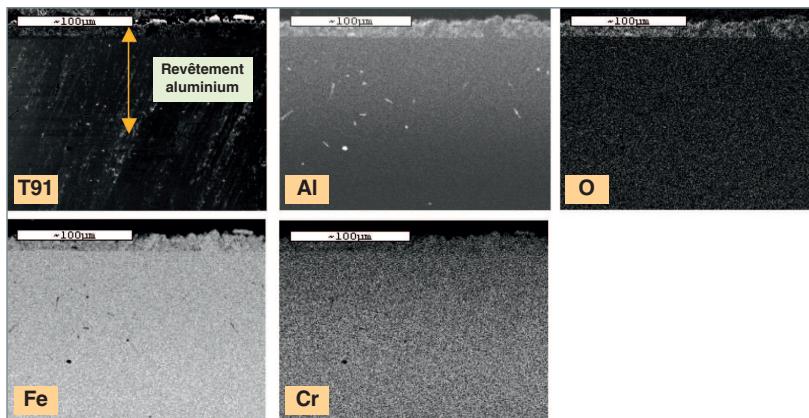


Fig. 124. Images MEB et cartographies X d'une coupe transverse de l'acier martensitique T91 après revêtement par pack-cémentation.

- dans l'alliage Pb-Bi stagnant, jusqu'à 500 °C quelle que soit la teneur en oxygène, un très bon comportement du revêtement est observé avec les aciers austénitiques et martensitiques, de même jusqu'à 600 °C pour des teneurs en oxygène supérieures à 10⁻⁸ % mass. À 600 °C, pour les teneurs en oxygène faibles (< 10⁻⁸ %mass.), une dégradation importante du revêtement se produit ;
- dans l'alliage Pb-Bi en circulation, des dommages localisés apparaissent à 600 °C, quelle que soit la teneur en oxygène dans l'alliage liquide. Cette altération est attribuée à des zones de turbulence.

Les aciers protégés par formation d'un alliage de surface avec de l'aluminium par le procédé GESA possèdent également un bon comportement vis-à-vis de la corrosion ; ce procédé a été testé sur des aciers austénitiques et martensitiques qui montrent un bon comportement en corrosion dans le plomb et l'alliage Pb-Bi stagnant jusqu'à 650 °C pour des teneurs en oxygène entre 10⁻⁴ et 10⁻⁶ % massique.

Ces différents moyens de protection qui se sont avérés efficaces vis-à-vis de la corrosion par le plomb et ses alliages sont encore à étudier de façon plus approfondie, du point de vue de leur comportement à long terme, de leur tenue mécanique et de leur résistance à l'irradiation.

En résumé, il paraît utile de mettre en perspective les problèmes de corrosion par les métaux liquides envisagés pour des applications nucléaires. La corrosion par le sodium liquide apparaît maîtrisable : il suffit de maintenir dans le bain une teneur en oxygène aussi basse que possible pour limiter la vitesse de corrosion à des valeurs très faibles. Les phénomènes de dissolution y sont également négligeables, moyennant le maintien d'une température inférieure à 570 °C. La difficulté majeure à prendre en compte est le risque de corrosion fissurante induite par la présence de soude aqueuse produite

en cas d'entrée d'air humide, lors d'opérations de maintenance ou de réparation. Ce risque est maîtrisé grâce à la mise en œuvre de procédures d'intervention adaptées. Cette maîtrise globale est à ranger parmi les avantages de la filière « sodium ».

En revanche, la corrosion par les alliages de plomb liquide apparaît comme un véritable problème, qui imposera à terme l'utilisation de matériaux revêtus, ainsi que le maintien dans le bain d'une teneur en oxygène très contrôlée. Malgré des progrès

importants, la maîtrise des phénomènes de corrosion dans ce milieu n'est pas encore totalement acquise, et c'est là un des handicaps importants de la « filière plomb ».

► Références

- [1] C.A.P. HORTON and B.H. TARGETT, « *The creep rupture behaviour of fast reactor steels, welds and transition joints in flowing sodium: a review of CEBG results* », pp. 513-1 to 513-10, Fourth International Conference on liquid metal engineering and technology, 17-21 October 1988, tome 2.
- [2] M.P. MISHRA *et al.*, « *Microstructural aspects of creep-rupture life of Type 316L(N) stainless steel in liquid sodium environment* », Journal of Nuclear Materials 200 (1993), pp. 244-255.
- [3] J.P. HILDITCH, J.R. HURLEY, P. SKELDON, D.R. TICE, *The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium*, Corrosion science, Vol. 37, N°3, pp 445-454, 1995.
- [4] P. SKELDON, J.P. HILDITCH, J.R. HURLEY and D.R. TICE, « *The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities* », Corrosion science, vol. 36, n°4, pp. 593-610, 1994.
- [5] H.U. BORSTEDT and L. CHAMPLEIX, « *Corrosion in fast breeder reactors* », EFC publication n°1, The Institute of Metals, 1989, ISBN 0-901462-73-X.
- [6] F. MASSE and G. ROUVIÈRE, « *Activation, corrosion and contamination in Fast Breeder Reactors Validation of models with experimental data* ». Conference on liquid metals systems. Karlsruhe, 1993, March 16-18, Plenum Press New-York and London.
- [7] A.W. THORLEY, A. BLUNDELL, S.A. BARDSLEY and R. LLOYD, 4th International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology, Avignon, France, octobre 1988 (ed SFEN F75724 Paris, vol. 3)
- [8] J. SANNIER, J. PAIDASSI and J. DIXMIER, « *Decarburation des aciers ferritiques dans le sodium en circulation entre 475 et 550 °C* », Journal of nuclear materials, 55 (1975), pp. 169-176.
- [9] J. SANNIER, J. PAIDASSI, J. DIXMIER, D. LECLERCQ and O. KONOVALTSCHIKOFF (1975), « *Decarburation des aciers ferritiques dans le sodium en circulation entre 475 et 550 [degree sign] c* », Journal of Nuclear Materials, vol. 55 (2), p. 169.

[10] C. LAIGE, P. BAQUE, J. WALIERS, K. SCHILLINGS and H. RUNGE, « *FBR primary sodium chemistry control: control approach and experience* », Kyoto Conference, 1991.

[11] C. LATGE and S. SELIER, « *Oxidation of zirconium-titanium alloys in liquid sodium: validation of a hot trap, determination of the kinetics* », Material behaviour and physical chemistry in Liquid Metal Systems 2, Edited by H.U. Borgstedt, Plenum Press, 1993.

[12] European Fast Reactor 98 : Outcome of Design Studies EFR Associates FRAMATOME.

[13] P. ANZIEU et coll., « *The CEA contribution to the Gen IV Sodium Fast Reactor (SFR)* », Proceedings of the Global 2003 ANS Conference, New Orleans, Louisiana, November 16-20, 2003.

[14] J.-L. RATIER, « Phénomènes de corrosion des gaines d'éléments combustibles de réacteurs à neutrons rapides », EUROPCOR, juin 1992, Finlande.

[15] F. BALBAUD-CÉLÉRIER and A. TERLAIN, « *Influence of the Pb-Bi hydrodynamics on the corrosion of T91 martensitic steel and pure iron* », Journal of Nuclear Materials 335 (2004), pp. 204-209.

[16] F. BALBAUD-CÉLÉRIER and F. BARBIER, « *Investigation of models to predict the corrosion of steels in flowing liquid lead alloys* », Journal of Nuclear Materials, 289 (2001), pp. 227-242.

[17] F. BARBIER, F. BALBAUD, Ph. DELOFFRE and A. TERLAIN, « *Corrosion behaviour of materials in a liquid Pb-Bi spallation target* », Global 2001, Paris, France (2001).

[18] F. BARBIER and A. RUSANOV, *J. Nucl. Mat.*, 296, 2001, p. 231.

[19] F. BALBAUD-CÉLÉRIER, P. DELOFFRE, A. TERLAIN and A. RUSANOV, *J. Phys. IV, France*, 12, 2002, Pr 8, p. 177.

[20] L. MARTINELLI, thèse de doctorat, université Paris VI, 2005.

[21] F. BALBAUD-CÉLÉRIER, L. MARTINELLI, A. TERLAIN, A. N'GOMSIK, S. SANCHEZ and G. PICARD, *Mater Science Forum*, 461- 464, 2004, p. 1091.

[22] J.L. COUROUAV and J.L. ROBIN, « *Chemistry control analysis of lead alloys systems to be used as nuclear coolant or spallation target* », Journal of nuclear materials, vol. 335, 2004, pp. 264-269.

[23] J.L. COUROUAV, « *Electrochemical oxygen sensors for on-line monitoring in lead-bismuth alloys: status of development* », Journal of nuclear materials, vol. 335, 2004, pp. 254-259.

[24] J.-B. VOGT, A. VERLEENE, I. SERRE, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, L. MARTINELLI, A. TERLAIN, *Understanding the liquid metal assisted damage sources in the T91 martensitic steel for safer use of ADS*, *Engineering Failure Analysis*, 14 (2007), pp. 1185-1193.

[25] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, A. TERLAIN, S. DELPECH, G. SANTARINI, J. FAVERGEON, G. MOULIN, M. TABARANT and G. PICARD, « *Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part I)* », *Corrosion Science*, 50 (2008), pp. 2523-2536.

[26] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, A. TERLAIN, S. BOSONNET, G. PICARD and 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), pp. 2537-2548.

[27] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, G. PICARD and G. SANTARINI, « *Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part III)* », *Corrosion Science*, 50 (2008), pp. 2549-2559.

[28] L. MARTINELLI, T. DUFRENOY, K. JAAKOU, A. RUSANOV and F. BALBAUD-CÉLÉRIER, « *High temperature oxidation of Fe-9Cr-1Mo steel in stagnant liquid lead-bismuth at several temperatures and for different lead contents in the liquid alloy* », *Journal of Nuclear Materials*, 376 (2008), pp. 282-288.

[29] L. MARTINELLI, F. BALBAUD-CÉLÉRIER, G. PICARD and G. SANTARINI, « *High temperature oxidation of Fe-9Cr-1Mo steel in liquid metal* », *Materials Science Forum*, vol. 595-598 (2008), pp. 519-528.

► Bibliographie

« *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility* », Thermal-hydraulics and Technologies, Nuclear Energy Agency OECD (2007).

IAEA Tecdoc 1289 « *Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors* ».

IAEA Tecdoc 687 « *Fission and corrosion product behaviour in liquid metal fast breeder reactors (LMFBRs)* ».

Fanny BALBAUD, Jean-Louis COUROUAV,
Philippe DELOFFRE, Damien FÉRON, Laure MARTINELLI,
Département de physico-chimie
Christian LATGÉ,
Département de technologie nucléaire
Michel PELLETIER,
Département d'études des combustibles
et Anne TERLAIN,
Département des matériaux pour le nucléaire

La corrosion dans les réacteurs à sels fondus

Les études sur les réacteurs à sels fondus (RSF) conduites dans un cadre européen convergent aujourd'hui vers des concepts en spectre (épi) thermique fondé sur le cycle du thorium. Le combustible comprend du thorium 232 comme isotope fertile et de l'uranium 233 comme élément fissile dissous dans un bain de fluorure. Ce combustible liquide assure également la fonction de **caloporteur***, la chaleur produite par fission étant directement dégagée en son sein. Des mélanges de LiF, BeF₂, NaF, ZrF₄ ... sont considérés. Dans un RSF, en sortie de cœur, le sel fondu circule vers un échangeur de chaleur à l'intérieur duquel il transfère ses calories à un fluide secondaire, avant retour vers la cuve du réacteur. Le bain de fluorures, à pression atmosphérique entre dans le cœur à 550 °C environ et en ressort à près de 700 °C. Il est à signaler qu'une fraction du sel combustible est déviée vers une unité de traitement chimique. Les **produits de fission*** – PF – et les actinides y seront, en partie, extraits afin de limiter leur accumulation dans le bain, nocive pour le rendement du réacteur. Une extraction continue à l'hélium enlèvera les produits volatils, tels Kr ou Xe, tandis que des procédés en ligne ou par batch devraient éliminer une part des espèces dissoutes. Aujourd'hui, le principe du retraitement est en cours d'étude et son efficacité n'est donc pas connue espèce par espèce de façon quantitative. Il est cependant illusoire de supposer que toute trace de PF sera éliminée.

Le concept de réacteur à sels fondus présente de nombreux atouts. Cependant, le développement de cette filière repose sur l'existence de matériaux de structure résistants à chaud au contact du sel fondu. Notre intérêt se concentre sur les matériaux métalliques pour le circuit primaire et l'unité de traitement du sel. Or, garantir la tenue à la corrosion des alliages dans le combustible liquide paraît d'autant plus critique que les durées de vie visées atteignent plusieurs dizaines de milliers d'heures.

Dans les années 60 et 70, les USA (Oak Ridge), le Japon (Furukawa), l'ex-Union Soviétique et l'Europe (EDF, CEA) ont mené de nombreuses études sur les matériaux pour RSF. Le laboratoire d'Oak Ridge (ORNL) a notamment conçu un alliage optimisé pour ses propriétés de tenue à la corrosion par les sels fondus sous le nom commercial de Hastelloy N [1]. Cet alliage est à base de nickel, avec comme éléments d'alliage du molybdène (15-17 % mas. Mo), du chrome (6-8 % Cr) et du fer (4-6 % Fe) ; il contient également du carbone (0.04-0.08 % C) et des éléments d'addition comme Mn, Si, Al, Ti... Cet alliage a servi à la construction des structures du réacteur expérimental MSRE qui a fonctionné avec succès

dans les années 60 à Oak Ridge. Depuis, la majorité des études s'est concentrée sur l'Hastelloy N ou des nuances similaires. Une part des données des programmes passés est accessible dans la littérature ouverte et a été analysée dans le cadre du projet européen MOST, à la lumière des objectifs visés pour les systèmes de 4^e génération [2]. Ce retour d'expérience indique qu'à haute température les fluorures fondus imposent un environnement hautement agressif vis à vis des matériaux métalliques. Le degré d'agressivité dépend de différents facteurs comme la température, la nature et la concentration en polluants du bain fondu ... Par ailleurs, outre l'endommagement par le sel fondu et ses impuretés oxydantes, certains PF tel le tellure peuvent aussi réagir avec les structures du RSF. De surcroît, des quantités notables de PF seront transportées dans l'unité de traitement. La sélection d'un matériau de structure pour la circuiterie d'un RSF de 4^e génération doit donc prendre en compte l'éventuelle corrosion induite par les PF en solution dans les fluorures fondus, en premier lieu le tellure.

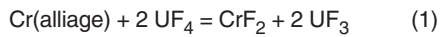
La corrosion des alliages de nickel de type Hastelloy N par les fluorures fondus

La corrosion d'un alliage par un sel fondu résulte essentiellement de réactions d'oxydoréduction entre un élément métallique et un oxydant en solution. Ces réactions sont, en général, rapides à haute température, et un traitement thermodynamique fournit alors des indications sur les processus de corrosion. En supposant que le potentiel d'oxydoréduction d'une espèce dans un bain fondu soit calculé à partir de l'énergie libre de formation du fluorure, le tableau 7 donne une échelle du pouvoir oxydant de certains composants dans un système fluorure. Il apparaît clairement que les constituants principaux du combustible, très stables, ne réagissent pas avec les métaux classiques.

Toutefois, des réactions impliquant l'espèce UF₄ sont possibles [voir l'équation (1)]. En outre, le combustible liquide contiendra inévitablement des impuretés issues de la pollution initiale du sel, de fuites, de la dissolution des oxydes natifs ... O₂, H₂O, HF, OH⁻, et les cations métalliques sont des oxydants puissants [voir les équations (2) et (3)]. L'avancement des réactions de corrosion dépend principalement du « pouvoir redox » du bain, souvent estimé par le rapport des concentrations entre ions uranium quadrivalents et trivalents.

Tableau 7.

Énergie libre de formation de fluorures à 1 000 K en kcal/mol atome F			
	$\Delta G^{\circ f}$	$\Delta G^{\circ f}$	$\Delta G^{\circ f}$
CaF ₂	-125	AcF ₃	-113
LiF	-125	MgF ₂	-113
BaF ₂	-124	RbF	-112
SrF ₂	-123	NaF	-112
LaF ₃	-121	PaF ₃	-112
CeF ₃	-120	PuF ₃	-111
PrF ₃	-119	AmF ₃	-110
SmF ₃	-119	KF	-109
NdF ₃	-118	CsF	-106
YF ₃	-114	BeF ₂	-104
		NpF ₃	-102
		ThF ₄	-101
		UF ₃	-100
		PuF ₄	-98
		ZrF ₄	-94
		AlF ₃	-90
		TaF ₅	-82
		UF ₆ (g)	-74
		CrF ₂	-74
		FeF ₂	-67
		CoF ₂	-67
		SnF ₂	-62
		PbF ₂	-62
		NiF ₂	-58
		WF ₆ (g)	-58
		MoF ₆ (g)	-50
		TeF ₄	-39



Ce rapport UF_4/UF_3 varie de 10 à 500 environ. Comme les produits de corrosion sont hautement solubles dans les fluorures fondus, il n'y a pas de cas de passivité. Dans un bain isotherme, statique et purifié, les concentrations en ions métalliques atteindront leurs valeurs d'équilibre et la corrosion s'arrêtera. En revanche, dans un bain renouvelé, elle peut continuer indéfiniment !...

Le transfert de masse dans les systèmes fluorures anisothermes

La constante réactionnelle K [voir équation (4)] étant une fonction croissante de la température, les concentrations d'équilibre des produits de corrosion dans le bain croissent avec la température, ce qui a pour conséquence la dissolution du métal dans les zones chaudes et la formation des dépôts en partie froide.

$$\Delta G_r = -R.T. \ln[K(T)] = \Delta H_r - T. \Delta S_r \quad (4)$$

Ce processus dynamique est complexe, car il comporte plusieurs étapes : transport ionique en phase liquide, réaction d'oxydoréduction, diffusion en phase solide ... Pour un système donné, l'étape cinétiquement limitante va fortement dépendre des variables environnementales. Certains facteurs ont une influence significative sur la vitesse de corrosion :

- **la température** : des échantillons en Hastelloy N ont été placés dans des boucles à convection forcée où circulaient $\text{LiF}/\text{BeF}_2/\text{ThF}_4/\text{UF}_4$ à 700-500 °C, 760-560 °C et 815-615 °C [8]. À ΔT constant, la perte de masse en zone chaude augmente avec la température maximale du système (fig. 125) ;

- **le gradient thermique** : l'évolution de la température le long des parois métalliques est la force motrice du transport de

matière [voir équation (4)]. Nous pouvons remarquer que le gradient de la constante ΔK varie avec ΔS_r . Tout changement de la composition du bain peut donc influencer la vitesse de corrosion ;

- **la teneur en oxydants** : l'introduction de vapeur (fig. 126), de HF, de FeF_2 ou CrF_2 dans des boucles à convection naturelle véhiculant des fluorures (à base de LiF/BeF_2 , NaBF_4/NaF , NaF/ZrF_4) a augmenté la corrosion des échantillons métalliques. La vitesse du transport de masse augmente avec la teneur en ions métalliques, eux-mêmes étant produits par les réactions d'oxydation. Le taux de contamination a donc un effet plus néfaste ici que dans le cas d'un système isotherme ;

- **la durée d'exposition**, la vitesse de circulation du fluide, la composition du sel, les conditions hydrauliques. Tous ces facteurs peuvent jouer un rôle dans le transfert de matière.

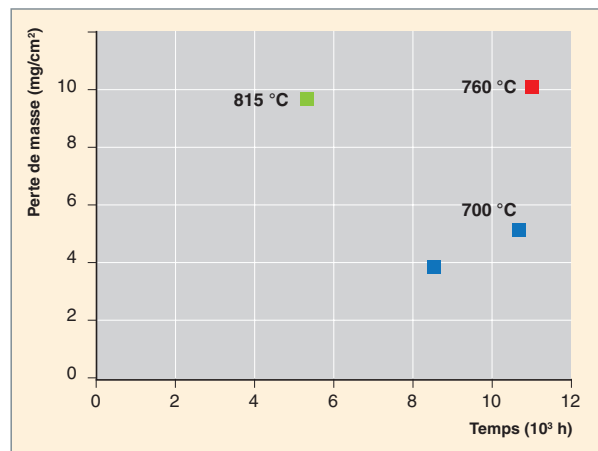


Fig. 125. Perte de masse d'échantillons en Hastelloy N placés dans trois boucles à convection forcée véhiculant un mélange de fluorures $\text{LiF}/\text{BeF}_2/\text{ThF}_4/\text{UF}_4$ [1].

Le fonctionnement du MSRE, ainsi que des essais en laboratoire, ont montré que dans les fluorures hautement purifiés, comprenant du sel de béryllium (le pouvoir redox du bain est ajusté par contact avec un barreau de Be), les alliages de type Hastelloy N et les aciers inoxydables se corrodent lentement jusqu'à près de 700 °C et 650 °C, respectivement. Il est indispensable de purifier le sel et d'ajuster en permanence son potentiel d'oxydation. Pour le cas des sels dépourvus de Be, une méthode de purification adéquate et efficace serait à développer.

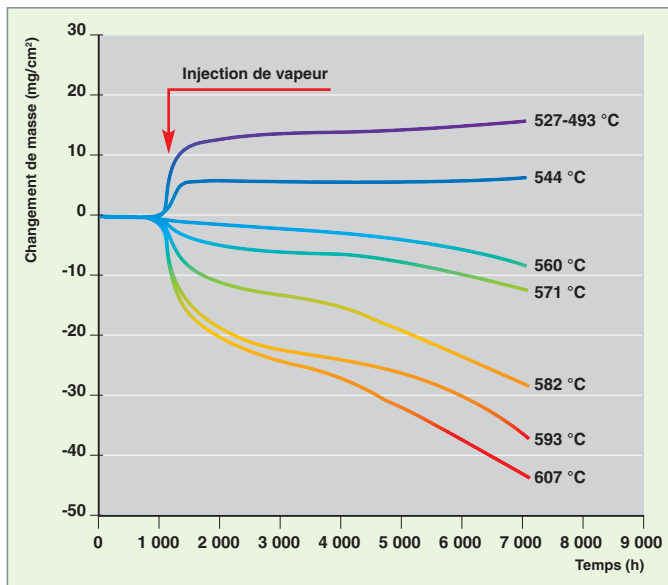


Fig. 126. Changement de masse d'échantillons en Hastelloy N placés à différentes températures dans une boucle à convection naturelle comprenant NaBF₄/NaF – à t = 1 000 h de la vapeur d'eau est injectée dans le système [2].

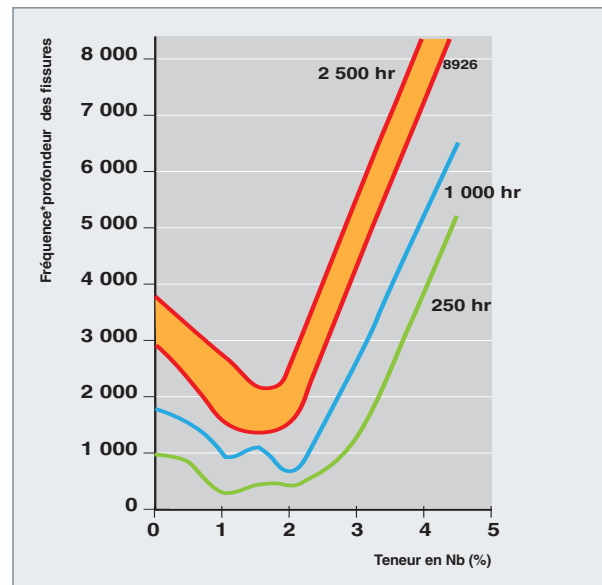


Fig. 127. Paramètre de fissuration empirique, en fonction de la teneur en niobium ajoutée à la composition nominale de l'Hastelloy N. Les observations de fissures ont été réalisées sur des échantillons immergés 250, 1 000 ou 2 500 heures dans un fluorure contenant du Te à 700 °C [3].

La fragilisation par le tellure

Indépendamment de la corrosion généralisée, les éprouvettes de surveillance du MSRE montraient, après contact avec le combustible fluorure, une fragilisation, particulièrement nette lors des essais de traction post-exposition. Des fissures intergranulaires atteignant 330 μm ont été observées. Comme cette fissuration se produisait hors irradiation, elle a été attribuée à l'effet d'un PF. La dissolution contrôlée d'un échantillon a confirmé que des PF pénétraient dans l'Hastelloy N, Te étant l'élément le plus concentré. En parallèle, des analyses Auger *in situ* sur un joint de grain fracturé ont identifié la présence de Te. Bien que le flux de Te dans le MSRE ait été relativement faible de l'ordre de 10^9 atomes Te/cm²/s, il a été conclu que ce PF était responsable de la fragilisation, vraisemblablement par la formation de composés durs aux joints de grains de l'alliage.

À la suite de ces observations, le laboratoire d'Oak Ridge a entrepris un programme pour optimiser la composition de l'Hastelloy N. En premier lieu, il a fallu mettre au point une méthode de test. Il est apparu que les essais en laboratoire reproduisaient mal la morphologie obtenue en réacteur, mais qu'ils permettaient pourtant de discriminer les alliages. En général, les échantillons ont été immergés dans un fluorure fondu contenant un composé de Te de type Cr_xTe_y, Ni_xTe_y entre 650 °C et 750 °C. Des coulées enrichies en Ti, Nb et Cr ont été testées. La majorité a présenté une fissuration intergranulaire. Des teneurs en Cr de 15 % et plus diminuent la tendance à fissurer. Par ailleurs, l'ajout de 1 à 2 % de Nb améliore fortement la résistance au Te (fig. 127).

En revanche, Ti est non seulement inefficace, mais sa présence annihile l'effet bénéfique de Cr et Nb. Par ailleurs, Al est réputé réduire l'endommagement par le tellure. En outre, les aciers inoxydables et les alliages de Cu ou Co sont insensibles à ce mode de corrosion.

En parallèle, la figure 128 illustre que l'on peut juguler l'effet du tellure par le contrôle de la chimie du bain de fluorure. Des échantillons ont été plongés 260 heures dans un mélange de sels LiF/BeF₂/ThF₄/UF₄ avec Cr₃Te₄ à 700 °C. Pour faire varier le potentiel redox du milieu, nous avons immergé un barreau de Be dans le sel et évalué le rapport UF₄/UF₃. La propension à la fragilisation a été estimée à l'aide d'un paramètre empirique fondé sur les observations métallographiques. L'Hastelloy N présente un changement marqué de comportement : pour UF₄/UF₃ ~ 60 la fissuration est modérée, pour UF₄/UF₃ ~ 100 la fissuration est forte.

Le contrôle du pouvoir oxydant du milieu semble donc une voie prometteuse de protection des alliages de Ni à moins de 15 % de Cr, face à l'effet de fragilisation par le tellure.

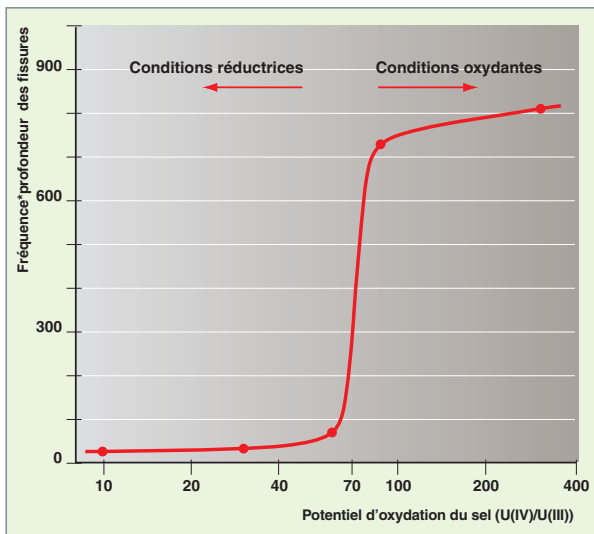


Fig. 128. Paramètre de fissuration empirique, en fonction du pouvoir oxydant estimé par le rapport UF_4 / UF_3 . Les observations de fissures ont été réalisées sur des échantillons d'Hastelloy N immergés 200 heures dans $LiF-BeF_2-ThF_4-UF_4 + Te$ à $700\text{ }^\circ C$ [3].

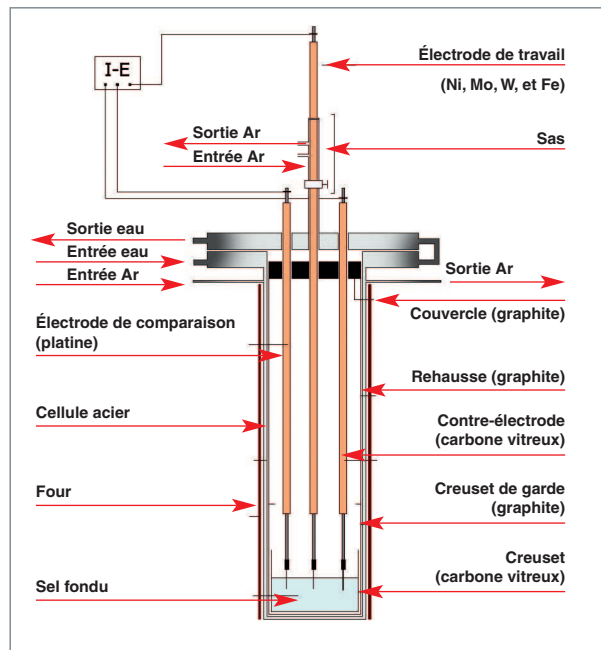


Fig. 129. Schéma du dispositif expérimental d'étude électrochimique du comportement des métaux purs en fluorures fondus.

Étude électrochimique de la corrosion de métaux purs dans les fluorures fondus

Dans la perspective de mieux caractériser les interactions physico-chimiques entre les matériaux et les fluorures fondus, le comportement électrochimique de plusieurs métaux purs (fer, nickel, chrome, molybdène et tungstène) est étudié en milieux fluorures fondus (par exemple, $LiF-NaF$), dans la gamme de température $700-1\ 000\text{ }^\circ C$. Il a tout d'abord été nécessaire de mettre au point les techniques expérimentales qui doivent permettre un strict confinement du milieu (pas de contamination par l'air), ainsi qu'un contrôle rigoureux de la température (fig. 129). Les méthodes électrochimiques utilisées incluent la voltamétrie cyclique, la méthode de Tafel avec tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique, et la mesure de la résistance de polarisation. Elles sont associées à un examen de la microstructure des électrodes après immersion.

Une échelle de potentiels d'oxydation apparents a été développée à partir des voltampérogrammes linéaires tracés sur plusieurs métaux purs (fig. 130). Elle établit la stabilité relative des différents métaux dans $LiF-NaF$ à $900\text{ }^\circ C$. Les potentiels d'oxydation expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions des calculs thermochimiques (tableau 6) et peuvent être classés comme suit : $Cr < Fe < Ni < Mo < W$, le tungstène étant le métal le plus noble expérimentalement.

Le comportement électrochimique des espèces du chrome, du fer et du nickel en solution a ensuite été établi par ajout de fluorures métalliques CrF_3 , FeF_2 et NiF_2 dans $LiF-NaF$, à $900\text{ }^\circ C$. Dans ces conditions, les espèces $Cr(II)$, $Cr(III)$ et $Fe(II)$

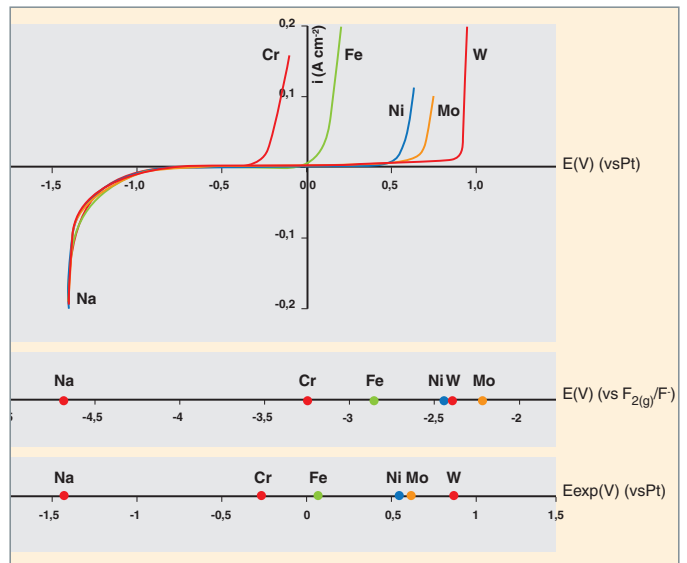


Fig. 130. Courbes de polarisation d'électrodes en chrome, fer, nickel, molybdène et tungstène dans le sel fluoré ($LiF-NaF$) à $900\text{ }^\circ C$ et comparaison des échelles de potentiels d'oxydation thermochimiques et expérimentaux.

sont stables et solubles pour des concentrations allant jusqu'à environ $1,5\text{ mol.kg}^{-1}$. En accord avec la littérature, les coefficients de diffusion de différentes formes oxydées des métaux sont de l'ordre de $10^{-6}\text{ cm}^2.s^{-1}$ à $900\text{ }^\circ C$, et l'énergie d'activation associée à la diffusion des ions chrome +III dans le milieu est d'environ 55 kJ.mol^{-1} dans la gamme $700-1\ 000\text{ }^\circ C$. En revanche, il est remarquable de noter que les ions $Ni(II)$ sont

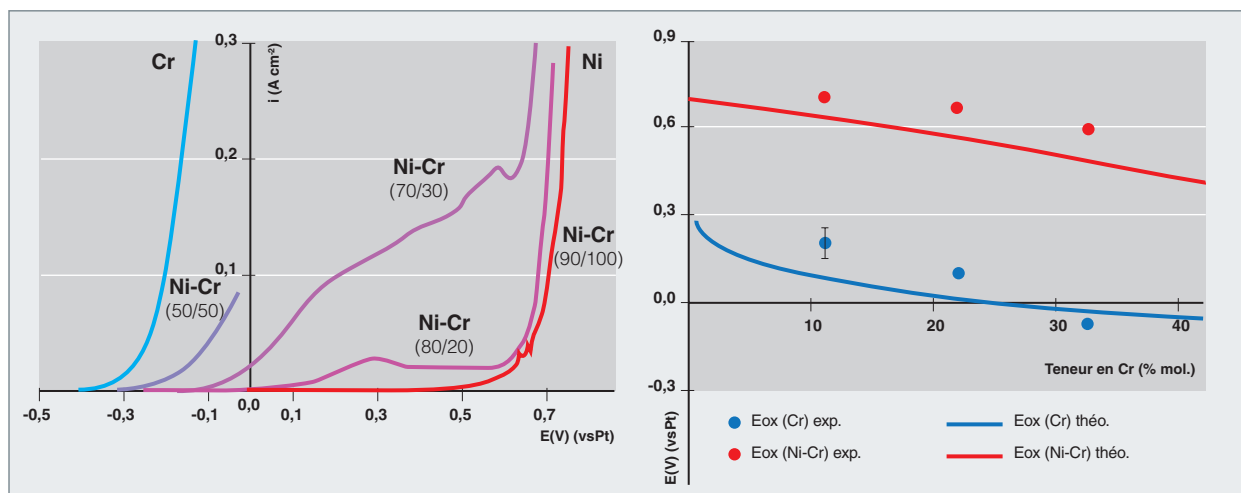


Fig. 131. Courbes de polarisation d'électrodes en chrome, nickel et alliages Ni-Cr de différentes compositions (% mass.) dans LiF-NaF à 900 °C (vitesse de balayage : 1 mV.s⁻¹) et modélisation thermochimique associée.

spontanément réduits dans le milieu fondu. Ces comportements suggèrent qu'il existe une espèce électroactive dans le bain, susceptible de contrôler les équilibres du milieu. D'après les résultats expérimentaux, le potentiel électrochimique de ce couple redox doit s'établir entre les potentiels d'oxydation du fer et du nickel. Même si la nature des espèces redox mises en jeu reste à élucider, cette hypothèse permet de rationaliser le comportement dans les bains de fluorure de matériaux métalliques de complexité croissante.

Ainsi, la figure 131 illustre les courbes de polarisation anodique d'alliages binaires Ni-Cr à teneur en chrome croissante dans LiF-NaF. L'oxydation se déroule en deux étapes : la première à des potentiels intermédiaires se manifeste par l'oxydation sélective du chrome (vérifiée par l'examen des électrodes après essai), la seconde aux potentiels plus électropositifs, par l'attaque congruente de la solution solide Ni-Cr. Pour chacune de ces étapes, un potentiel d'oxydation caractéristique peut être estimé $E_{ox}(Cr)$ et $E_{ox}(Ni-Cr)$. Le potentiel $E_{ox}(Cr)$, significatif pour le comportement de l'alliage immergé dans NaF-LiF, se décale vers les valeurs plus électronégatives quand la teneur en Cr du binaire augmente. Cette tendance a été validée par des calculs thermochimiques qui rendent compte, au moins qualitativement, de l'influence de l'activité en chrome sur $E_{ox}(Cr)$ [fig. 131, graphe de droite]. En accord avec l'hypothèse sur le potentiel redox du bain explicitée ci-dessus, nous avons alors observé que les coulées riches en chrome se comportent comme le Cr et s'oxydent dans le milieu, tandis que les coulées riches en nickel sont dans des conditions d'immunité.

La corrosion est le « talon d'Achille » des réacteurs à sels fondus, ainsi que celui des procédés **pyrochimiques***, en général. Le développement de ce type de réacteur ne pourra se

faire qu'avec le développement de nouveaux matériaux et grâce à un contrôle chimique (impuretés) et électrochimique (redox) du milieu fondu, l'ensemble étant fondé sur une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion. Les percées technologiques (échangeurs sans paroi, matériaux revêtus...) offrent aussi des espoirs de résoudre les difficultés de mise en œuvre. En tout état de cause, c'est un domaine largement ouvert à l'innovation et où des efforts substantiels de R&D se doivent d'aboutir.

► Références

- [1] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4832 (1972).
- [2] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4622 (1970).
- [3] M.W. ROSENTHAL *et al.*, ORNL-4812 (1972).

S. FABRE, C. CABET, L. CASSAYRE, P. CHAMELOT, J. FINNE, D. NOEL and P. TAXIL, « *Electrochemical study of the corrosion of metals in molten fluorides Materials* », Science Forum, vol. 595-598, pp. 483-490, 2008.

S. FABRE, C. CABET, P. CHAMELOT, J. FINNE and L. CASSAYRE, « *Electrochemical study of the corrosion of metals in molten fluorides, proceedings of the 7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials* » (HTCPM - 2008), 18-05-2008 / 23-05-2008, Île des Embiez, France.

► Bibliographie

BAES JR. (C.F.), « *The Chemistry and Thermodynamics of Molten Salt Reactor Fuels* », Proc. AIME Nuclear Fuel Reprocessing Symposium. Ames, Iowa, USA. August 25 (1969).

RENAULT (C.) and DELPECH (M.), « *Review of Molten Salt Reactor Technology* », MOST Final Report, European Commission Contract, n° FIKI-CT-2001-20183, March (2005).

Céline CABET et Stéphanie FABRE,
Département de physico-chimie