



HAL
open science

Influence du sodium liquide sur le comportement mécanique de l'acier T91

Samuel Hémerly

► **To cite this version:**

Samuel Hémerly. Influence du sodium liquide sur le comportement mécanique de l'acier T91. Autre. Ecole Centrale Paris, 2013. Français. NNT : 2013ECAP0065 . tel-00978485

HAL Id: tel-00978485

<https://theses.hal.science/tel-00978485v1>

Submitted on 14 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET
MANUFACTURES
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

THÈSE
présentée par

Samuel Hémery

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Mécanique et science des matériaux

Laboratoire d'accueil : MSSMat UMR CNRS 8579

SUJET :

Influence du sodium liquide sur le comportement mécanique de l'acier T91

soutenue le : 26 novembre 2013

devant un jury composé de :

| | |
|--|------------------------------|
| Mme. Clotilde BERDIN-MERIC (U. Paris Sud) | Rapporteur |
| M. Krzysztof WOLSKI (ENSMSE) | Rapporteur |
| M. Yves BRECHET (CEA) | Examineur |
| M. Xavier FEAUGAS (U. La Rochelle) | Examineur |
| M. André PINEAU (ENSMP) | Examineur |
| M. Philippe BOMPARD (ECP) | Directeur de thèse |
| M. Thierry AUGER (ECP) | Co-directeur de thèse |
| M. Jean-Louis COUROUAU (CEA) | Encadrant CEA |

2013ECAP0065

Remerciements

Je souhaite remercier Monsieur Yves Bréchet, professeur à Grenoble INP et Haut-Commissaire à l'énergie atomique de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, ainsi que Monsieur Krzysztof Wolski, directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et Madame Clotilde Berdin-Méric, professeur à l'université Paris-Sud, de l'attention qu'ils ont portée à ce mémoire en acceptant d'être mes rapporteurs. Je remercie également Messieurs André Pineau, professeur émérite à l'Ecole des Mines de Paris, et Xavier Feaugas, professeur à l'université de La Rochelle, d'avoir accepté d'être mes examinateurs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Thierry Auger, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, son soutien et son engagement sans failles au cours de cette thèse, ainsi que pour les nombreuses discussions au cours desquelles il a su me fournir les conseils et les connaissances qui m'ont permis d'accomplir ce travail, mais également me transmettre sa passion de la recherche scientifique. J'adresse également mes chaleureux remerciements à Jean-Louis Courouau, qui a su m'inculquer la culture du sodium et m'initier à la chimie, mais également m'encadrer tout au long de ma thèse avec une patience, un engagement et un dévouement infaillibles. Enfin, je souhaite aussi remercier Philippe Bompard, co-directeur de cette thèse, pour son intérêt constant et le partage de son immense culture scientifique.

Je remercie Fanny Balbaud Célérier pour m'avoir accueilli dans le laboratoire LECNA du CEA Saclay, ainsi que pour son intérêt, son suivi et sa contribution constants. Je souhaite également remercier Raphael Robin et Hachmi Ben Dhia, actuellement directeurs respectifs des laboratoires LECNA du CEA Saclay et du MSSMat de l'ECP, pour avoir permis cette enrichissante et passionnante expérience.

Je souhaite également remercier Françoise Garnier, Sokona Konate, Gilbert Le Gal, Nicolas Roubier de l'ECP et Brigitte Duprey, Kévin Ginestar, Didier Hamon, Véronique Lorentz, Frédéric Miserque, Gervaise Moine, Michel Tabarant du CEA Saclay pour leur aide plus que précieuse et leur apport à ce travail de thèse. Mes remerciements s'adressent également aux personnels administratifs qui ont permis son déroulement dans les meilleures conditions.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres permanents, non permanents, thésards et stagiaires dont j'ai pu croiser le chemin ou avec qui j'ai eu la chance de faire un bout de route, et grâce à qui ces trois années ont été enrichies d'autant de merveilleuses expériences humaines.

Enfin, je souhaite également remercier mes proches et parents qui ont su me soutenir et m'appuyer sans retenue dans cette grande aventure scientifique.

Il est probable que certaines personnes aient été oubliées, je m'en excuse et les remercie par la même occasion.

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Table des matières | 1 |
| Introduction | 5 |
| Contexte industriel | 5 |
| Contexte de l'étude | 7 |
| 1. Revue bibliographique | 11 |
| 1.1. Fragilisation par les métaux liquides | 11 |
| 1.1.1. Définition & description de la FML | 11 |
| 1.1.2. Paramètres influents | 14 |
| 1.1.3. Mécanismes de fragilisation par les métaux liquides | 24 |
| 1.1.4. Fragilisation des aciers dans le sodium liquide | 30 |
| 1.1.5. Synthèse | 38 |
| 1.2. Physico-chimie du sodium | 40 |
| 1.2.1. Chimie du sodium | 40 |
| 1.2.2. Corrosion des aciers & interactions avec le sodium | 50 |
| 1.2.3. Mouillage des aciers par le sodium liquide | 59 |
| 1.2.4. Synthèse | 66 |
| 2. Matériaux étudiés et protocole expérimental | 77 |
| 2.1. Matériaux étudiés | 77 |
| 2.1.1. T91 | 77 |
| 2.1.2. XC10 | 85 |
| 2.1.3. Acier 304L | 87 |
| 2.2. Protocole expérimental | 91 |
| 2.2.1. Pré-exposition au sodium liquide | 91 |
| 2.2.2. Transport | 94 |
| 2.2.3. Essais mécaniques sous atmosphère inerte | 95 |
| 2.2.4. Géométrie des éprouvettes | 100 |
| 3. Evolution de l'interface sodium / T91 | 107 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.1. | Evolution de l'interface en fonction de la teneur en oxygène du sodium | 108 |
| 3.1.1. | Evolution de l'interface à très faible teneur en oxygène | 108 |
| 3.1.2. | Evolution de l'interface à faible teneur en oxygène | 109 |
| 3.1.3. | Evolution de l'interface à haute teneur en oxygène | 117 |
| 3.1.4. | Synthèse | 117 |
| 3.2. | Influence de la corrosion sur le comportement mécanique du T91 | 119 |
| 3.2.1. | Etude du transfert de carbone | 119 |
| 3.2.2. | Caractérisation de la carburation pour une durée moyenne d'exposition | 121 |
| 3.2.3. | Influence de la corrosion sur le comportement mécanique du T91 | 123 |
| 3.2.4. | Synthèse | 129 |
| 4. | Influence des conditions d'exposition et des impuretés sur la FML du T91 | 133 |
| 4.1. | Influence de la durée et de la température d'exposition | 134 |
| 4.1.1. | Expositions | 134 |
| 4.1.2. | Mouillage | 134 |
| 4.1.3. | Essais mécaniques | 135 |
| 4.1.4. | Discussion | 139 |
| 4.2. | Influence de la teneur en oxygène | 141 |
| 4.2.1. | Condition à très basse teneur en oxygène | 141 |
| 4.2.2. | Condition à basse teneur en oxygène | 143 |
| 4.2.3. | Condition à haute teneur en oxygène | 144 |
| 4.2.4. | Discussion | 145 |
| 4.3. | Influence de la teneur en hydrogène | 149 |
| 4.3.1. | Procédure expérimentale | 149 |
| 4.3.2. | Essais mécaniques | 149 |
| 4.3.3. | Discussion | 151 |
| 4.4. | Synthèse | 153 |
| 4.4.1. | Discussion du rôle des impuretés | 153 |
| 4.4.2. | Retour sur la bibliographie | 156 |
| 5. | Etude de la fissuration du T91 dans le sodium liquide | 159 |
| 5.1. | Influence des paramètres des essais mécaniques | 160 |
| 5.1.1. | Température | 160 |
| 5.1.2. | Vitesse de sollicitation | 163 |

| | | |
|--|---|------------|
| 5.1.3. | Géométrie de l'éprouvette et champ de contrainte | 166 |
| 5.2. | Etude de la transition fragile / ductile | 174 |
| 5.2.1. | Procédure expérimentale | 174 |
| 5.2.2. | Résultats expérimentaux | 175 |
| 5.2.3. | Discussion sur la vitesse de propagation de fissure | 177 |
| 5.3. | Etude du mode de rupture | 179 |
| 5.3.1. | Observation MEB | 179 |
| 5.3.2. | Résultats FIB-MET | 180 |
| 5.3.3. | Résultats EBSD | 181 |
| 5.4. | Discussion | 184 |
| 5.4.1. | Etudes de sensibilité des aciers à la FML dans le sodium liquide | 184 |
| 5.4.2. | Discussion de l'énergie d'activation | 186 |
| 6. | Influence des paramètres matériaux sur la FML dans le sodium liquide | 195 |
| 6.1. | Acier ferritique : cas de l'acier XC10 | 196 |
| 6.1.1. | Corrosion et mouillage de l'XC10 | 196 |
| 6.1.2. | Sensibilité à la FML | 196 |
| 6.1.3. | Mode de rupture | 200 |
| 6.1.4. | Etude de la propagation des fissures fragiles | 210 |
| 6.1.5. | Discussion | 214 |
| 6.2. | Acier austénitique : cas de l'acier 304L | 216 |
| 6.2.1. | Corrosion des aciers de type 304L | 216 |
| 6.2.2. | Sensibilité à la FML | 217 |
| 6.2.3. | Mode de rupture | 219 |
| 6.2.4. | Etude de la propagation des fissures fragiles | 223 |
| 6.2.5. | Discussion | 224 |
| 6.3. | Retour sur les résultats de la littérature | 226 |
| Conclusion | | 231 |
| Résultats | | 231 |
| Perspectives | | 233 |
| Annexe 1 : Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel | | 237 |

| | |
|---|------------|
| Annexe 2 : Composition des alliages mentionnés au cours de l'étude | 249 |
| Annexe 3 : Courbes mécaniques associées aux mesures d'énergie à rupture sur le T91 | 251 |
| 1. Influence des conditions d'exposition et des impuretés sur la FML du T91 | 251 |
| 1.1. Influence de la durée et de la température d'exposition | 251 |
| 1.2. Influence de la teneur en oxygène | 253 |
| 1.3. Essais sous atmosphère hydrogénée | 255 |
| 2. Etude de la fissuration du T91 dans le sodium liquide | 256 |
| 2.1. Influence de la température | 256 |
| 2.2. Influence de la vitesse de sollicitation | 258 |
| Annexe 4 : Analyses de composition en pointe de fissure en MET | 259 |
| 1. Analyses par perte d'énergie des électrons (EELS) | 259 |
| 2. Analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX) | 261 |

Introduction

Contexte industriel

Les réacteurs à neutrons rapides

La production électrique des réacteurs nucléaires représente une part importante des ressources d'énergie françaises (78 % en 2011). La France est ainsi devenue leader dans ce domaine et se doit d'innover. A terme, de nouvelles contraintes en matière d'énergie vont apparaître, notamment à cause des ressources limitées en uranium ou de la problématique de la gestion des actinides mineurs générés par le parc en fonctionnement. Sur une tonne d'uranium naturel, seulement 5 kg sont utilisables dans les réacteurs à eau pressurisée. En effet, seul l'isotope 235 de l'uranium y est utilisé. Cela pose des problèmes pour l'approvisionnement à long terme de l'activité nucléaire avec des réacteurs à spectre thermique. De tels arguments ont conduit au développement de réacteurs à neutrons rapides afin d'exploiter les 99,3 % restants d'uranium 238. Ces atomes étant non fissiles, il faut d'abord les transmuter par capture neutronique en plutonium 239, qui lui est fissile. Ceci est permis de façon efficace par un réacteur surgénérateur : c'est à dire qu'il produit plus de matière fissile qu'il n'en consomme. Ce caractère surgénérateur est rendu possible en limitant les captures stériles par l'utilisation d'un milieu non-modérateur, où les neutrons conservent un spectre rapide en énergie. L'eau légère utilisée dans les conditions des réacteurs à eau pressurisée n'est pas un milieu candidat pour les réacteurs nucléaires surgénérateurs contrairement au sodium liquide, par exemple.

Une partie des neutrons produits sert donc à rendre fissile le combustible fertile (uranium 238) et à fissionner les atomes de plutonium, source de la chaleur qui est ensuite convertie en énergie électrique. On notera que le couple Thorium 232 / Uranium 233 est également un cycle possible pour remplacer l'uranium et le plutonium. Cependant, le plutonium est un sous-produit de plusieurs années de fonctionnement des réacteurs à neutrons thermiques, et la France en possède donc déjà un stock suffisant. Avec un parc à neutrons rapides, seul l'uranium naturel entre dans le cycle, on peut ainsi le consommer entièrement et multiplier les réserves par 80. Un autre avantage de ces réacteurs est leur capacité à transmuter les déchets à durée de vie longue et à en limiter la production.

Passé et choix français

La France a fait partie des pays pionniers dans le domaine des réacteurs rapides. Le premier réacteur expérimental français en fonctionnement était celui de Rapsodie, qui a divergé en 1967. Il constitue le premier essai d'un réacteur à boucle à caloporteur sodium couplé à un combustible oxyde. S'en sont suivis plusieurs réacteurs intégrés cette fois utilisant les mêmes caractéristiques : Phénix, un réacteur de recherche, qui a divergé en 1973, et Superphénix, un réacteur de puissance qui a divergé en 1986. Les 36 années d'exploitation du réacteur Phénix permettent un retour d'expérience important sur le sodium et les réacteurs à neutrons rapides, ainsi que sur les choix technologiques (matériaux, agencement du cœur, etc.). Le retraitement des cœurs a ainsi pu être mis en œuvre et éprouvé, de même que la transmutation de déchets à durée de vie longue. Aucun

accident majeur n'a impacté son fonctionnement. De plus, Superphénix était un prototype industriel de 1200 MWe avec un rendement de 40 %. De nombreux petits incidents, ainsi que les choix politiques qui ont eu lieu à cette période ont entaché son fonctionnement. Cependant, la faisabilité a été démontrée, de même que sa conception qui n'a révélé aucun problème rédhibitoire. Enfin, le projet EFR a été lancé en 1989 et s'en est suivi la conception d'un réacteur qui n'a jamais conduit à sa construction. C'est donc dans la continuité de cette expérience que s'inscrit la quatrième génération de réacteurs.

Génération 4

Generation IV: Nuclear Energy Systems Deployable no later than 2030 and offering significant advances in sustainability, safety and reliability, and economics

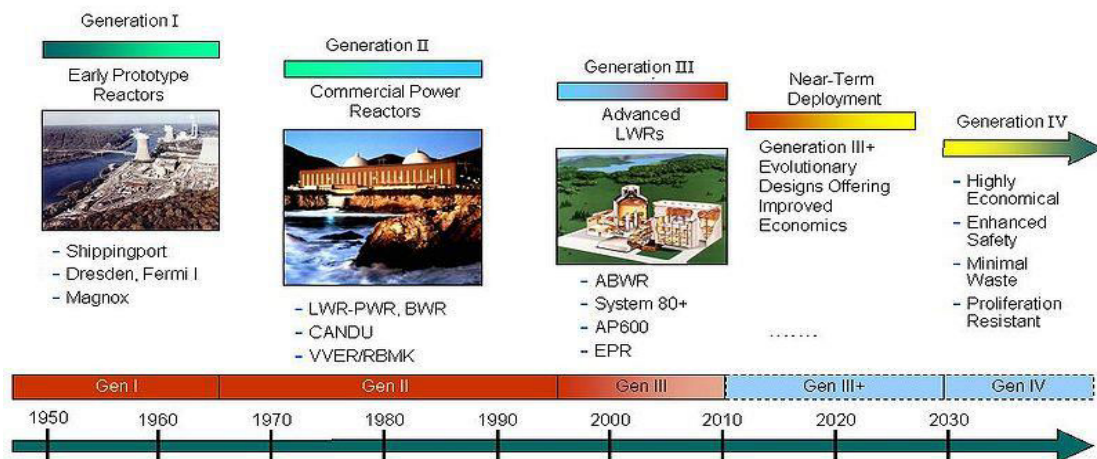


Figure 1 : Calendrier des différentes générations de réacteurs nucléaires

Le Forum « Generation 4 » apporte de nouvelles exigences pour les réacteurs de quatrième génération afin de concevoir un nucléaire durable. Parmi celles-ci, on retrouve une meilleure gestion des ressources, la minimisation des déchets et la résistance à la prolifération. D'autres progrès en continuité sont aussi attendus, tels qu'une bonne compétitivité économique ainsi qu'une grande sûreté et une bonne fiabilité. Les systèmes seraient déployables à l'horizon 2040 (figure 1), avec des atouts pour de nouvelles applications, comme par exemple la production d'eau potable, de chaleur, ou d'hydrogène. Ce projet ambitieux s'accompagne d'une campagne de recherche et développement internationalisée.

Différents choix technologiques

De nombreuses solutions technologiques ont été envisagées pour la conception de réacteurs de génération 4. Voici les six systèmes sélectionnés qui sont examinés en détail et font l'objet de nombreux travaux de recherche.

Trois types de réacteurs sont à spectre rapide:

- le réacteur rapide à gaz

- le réacteur rapide au sodium (RNR-Na)
- le réacteur rapide au plomb

Ainsi que trois autres à spectre thermique:

- le réacteur à eau supercritique
- le réacteur à sels fondus
- le réacteur à très haute température

On note également que les réacteurs à eau supercritique et à sels fondus peuvent également avoir un spectre rapide en énergie. Suite à tous ces travaux, certains projets ont été sélectionnés et d'autres écartés pour le moment à cause de problèmes technologiques insolubles ou parce qu'ils seraient difficiles à mettre en œuvre. La France a misé sur les réacteurs rapides refroidis au sodium, pour sa plus grande facilité de conception, mais également son importante expérience passée en la matière.

Astrid

Actuellement, un nouveau projet est en cours, le réacteur Astrid, qui doit constituer un prototype industriel, intégrant les différents retours d'expériences sur les réacteurs à neutrons rapides à caloporteurs sodium et répondant aux critères de génération 4. Les objectifs de sûreté sont équivalents aux exigences d'un EPR avec des progrès significatifs sur les points propres aux RNR-Na. Un coût d'investissement maîtrisé est également exigé, ainsi que la démonstration de la faisabilité de la transmutation des déchets ultimes à une échelle significative. On vise également à démontrer la capacité des RNR-Na à présenter une disponibilité industrielle importante dans la durée et à aller plus loin que les démonstrations de faisabilité réalisées sur Phénix et Superphénix. La phase 1 de l'avant-projet s'est terminée en 2012 et de nombreuses options sont déjà a priori figées: chaudière de 600 MWe avec circuit intermédiaire en sodium, architecture intégrée, combustible oxyde, capacité de transmutation, etc. La phase 2 de l'avant-projet sommaire est actuellement en cours et prendra fin en 2015.

Contexte de l'étude

Structure et matériaux d'Astrid

Un schéma de la structure d'un réacteur à neutrons rapides à structure intégrée et à caloporteur sodium, tel que pourrait être Astrid, est présenté en figure 2. Le fonctionnement de la centrale nucléaire impose des conditions d'utilisation extrêmes aux matériaux de structure (principalement des aciers). L'expérience de la France dans le domaine des réacteurs nucléaires et en particulier à neutrons rapides, mais également des recherches entreprises jusqu'à aujourd'hui, ont permis de présélectionner les nuances à utiliser.

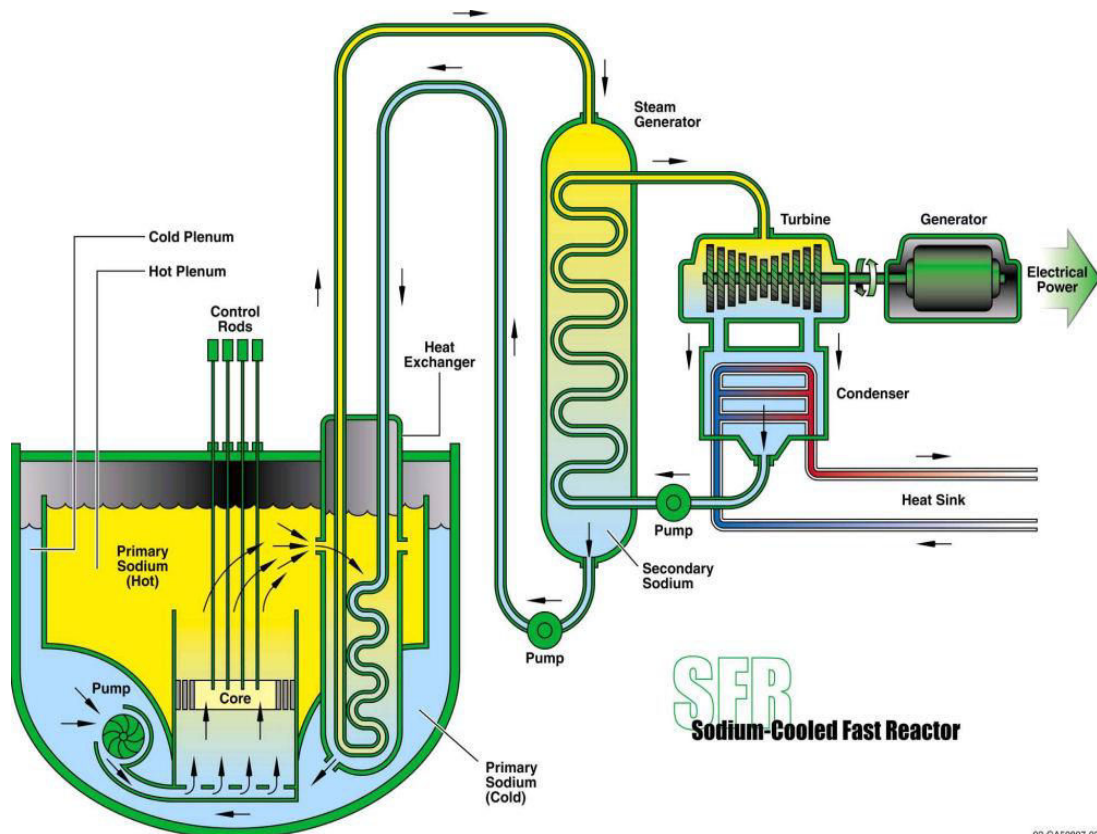


Figure 2 : Structure d'un RNR-Na intégré

Le sodium liquide, utilisé comme caloporteur pour le circuit primaire, est en contact permanent avec le cœur du réacteur où la température est comprise entre 673 K et 923 K. Les matériaux utilisés dans le cœur sont l'EM10 pour les tubes hexagonaux et l'AIM1 pour le gainage du combustible. Ces matériaux sont soumis à une température élevée ainsi qu'une irradiation importante. Il est donc essentiel d'éviter leur gonflement dans cette zone. En dehors du cœur, l'acier 316LN est le candidat principal pour les autres pièces. Ce matériau est donc envisagé pour :

- les zones chaudes qui sont soumises à une température de 823 K et à une faible irradiation où les problématiques principales sont le fluage des matériaux et les conséquences liées au soudage
- les zones froides où le matériau serait soumis à une température de 673 K, pas de déformation significative et une faible irradiation
- la cuve où il serait soumis à une température de 673 K, pas de déformation significative et un fluage faible.

A travers un échangeur, la chaleur est transmise du circuit primaire, en contact avec le cœur, au circuit secondaire où le caloporteur est également du sodium liquide. Les circuits et tuyauteries, exposées à des températures comprises entre 623 K et 823 K, sont également envisagés en acier 316LN. Les principales problématiques matériaux sont ici le fluage, la fatigue, la fatigue-fluage, la fatigue thermique, le vieillissement des matériaux et les conséquences liées au soudage.

A travers un second échangeur, la chaleur est ensuite transmise à un générateur de vapeur. Au début des travaux de thèse, l'eau était le milieu sélectionné pour faire la conversion d'énergie et

le matériau envisagé était l'acier T91. Ce matériau aurait été exposé à une température comprise entre 623 K et 798 K. Les problématiques de vieillissement, de compatibilité avec les deux environnements et les conséquences d'utilisation de soudures comme moyen d'assemblage représentent des points à vérifier.

Problématique de la thèse

La nature métallique liquide du caloporteur implique des études de compatibilité avec les matériaux. Ce type d'environnement, en plus d'être à l'origine de phénomènes de corrosion, est source d'un phénomène de fissuration assistée par l'environnement qui lui est propre : la Fragilisation par les Métaux Liquides (FML). Sous certaines conditions, les propriétés mécaniques du matériau sont fortement affectées par cet environnement. Toutefois le sodium a toujours été considéré comme un milieu qui faisait exception à ce comportement, conformément aux conclusions des études qui se sont focalisées sur les aciers [Rostoker 1960] [Tanaka 1969] [Old 1973]. Cependant, les conséquences potentiellement dramatiques d'une réduction inattendue des propriétés mécaniques dans le contexte d'un réacteur nucléaire imposent de revisiter cette problématique.

La présente étude se focalise sur une potentielle fragilisation par le sodium liquide sur l'acier T91. Ce choix de matériau d'étude s'explique par les nombreux travaux à son sujet qui ont montré une sensibilité à la FML dans de nombreux métaux liquides tels que le mercure [Medina 2008], l'indium [Martin 2012] ou encore l'eutectique plomb-bismuth [Auger 2005]. A partir de cette solide base de connaissances sur cet acier, l'objectif est de confirmer ce comportement singulier en milieu sodium et de tenter d'y apporter une justification. Le cas échant, si la présence de FML est avérée, une caractérisation détaillée du phénomène sera entreprise.

Afin d'atteindre cet objectif, une première étape du travail était de faire l'état de l'art des connaissances sur la FML, et en particulier dans le sodium liquide, mais également de tous les phénomènes qui peuvent interagir avec la FML et modifier la sensibilité du matériau. Parmi ceux-ci, l'évolution de l'interface et la mouillabilité sont des points critiques auxquels il est nécessaire d'être vigilant. Dans cette optique, une seconde partie du travail a été consacrée à la caractérisation de l'évolution de l'interface dans différentes conditions physico-chimiques. L'influence de ces paramètres physico-chimiques sur la sensibilité à la FML a ensuite été étudiée. Une partie consacrée à la caractérisation du comportement mécanique et à la compréhension des phénomènes impliqués traite des particularités du phénomène de fissuration en milieu sodium. Enfin, la compréhension des mécanismes impliqués passe généralement par l'utilisation de matériaux modèles et par la confrontation des observations dans différentes conditions. C'est pourquoi le comportement d'autres nuances d'acier a également été étudié en milieu sodium liquide.

Bibliographie

[Auger 2005] T. Auger, et G. Lorang. « Liquid metal embrittlement susceptibility of T91 steel by lead–bismuth ». *Scripta Materialia* 52, n° 12 (juin 2005): 1323-1328.

[Martin 2012] M. L. Martin, T. Auger, D.D. Johnson, et I.M. Robertson. « Liquid–metal-induced fracture mode of martensitic T91 steels ». *Journal of Nuclear Materials* 426, n° 1-3 (juillet 2012): 71-77.

[Medina 2008] L. Medina-Almazán, T. Auger, et D. Gorse. « Liquid metal embrittlement of an austenitic 316L type and a ferritic–martensitic T91 type steel by mercury ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 312-316.

[Old 1973] C. F. Old, P. Trevena, Preliminary investigations into the possibility of liquid metal embrittlement of some ferrous alloys by sodium and lithium, U.K.A.E.A., 1979.

[Rostoker 1960] W. Rostoker, J.M. McCaughey, H. Marcus, Embrittlement by liquid metals, Rheinhold, New York, 1960.

[Tanaka 1969] M. Tanaka, et H. Fukunaga. « On the embrittlement of mild steel by liquid metals ». *Journal of the society of materials science* 18 (1969) 411-417

1. Revue bibliographique

1.1. Fragilisation par les métaux liquides

La ductilité désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement avant de rompre. Cette propriété n'est pas intrinsèque au matériau et de nombreux paramètres peuvent l'affecter. Le terme fragilisation désigne la perte de ductilité, qui peut donc avoir de nombreuses causes. Par exemple, la température, la vitesse de déformation ou l'environnement du matériau peuvent avoir un rôle fragilisant significatif.

La fragilisation par les métaux liquide (FML), au même titre que les autres types de fragilisation, peut être une problématique cruciale pour le dimensionnement et l'usage de matériaux métalliques. C'est pourquoi de nombreuses études se sont portées sur des cas aux enjeux industriels importants [Auger 2011] [Gorse 2011] [Beal 2012]. La compréhension de la FML est toutefois difficile dans ces conditions, à cause de l'utilisation de matériaux à la microstructure et à la composition complexes visant à répondre aux exigences industrielles. L'identification des mécanismes impliqués passe donc par des études focalisées sur des matériaux modèles dans le but de simplifier l'analyse des résultats [Wolski 2008] [Joseph 1999] [Hugo 2000] [Ludwig 2005]. Ce type d'études a permis d'extraire les caractéristiques phénoménologiques de la FML telles que les conditions nécessaires à son occurrence ou encore les différents paramètres influents. Elles ont depuis été revues intégralement par de nombreux auteurs [Rostoker 1960] [Kamdar 1973] [Nicholas 1979] [Old 1980] [Lynch 1992]. Une synthèse de ces données sera détaillée dans les prochains paragraphes. Ces revues ont également permis d'étudier les mécanismes impliqués dans la FML. Historiquement, l'adsorption du métal liquide en surface du métal solide est considérée comme responsable d'une réduction des propriétés mécaniques conformément au critère de Griffith [Griffith 1921]. Cependant, la complexité des interactions physico-chimiques entre le métal liquide et le métal solide fait que les mécanismes qui régissent la FML sont encore obscurs. Parmi ces interactions, on peut citer par exemple la diffusion, le gravage aux joints de grains [Mullins 1957] ou encore la corrosion [Zhang 2009]. Celles-ci ont servi de base pour proposer différents mécanismes de FML liés à la diffusion [Krishtal 1969], au mouillage des joints de grains [Rabkin 2000], à la dissolution [Robertson 1966] ou encore à l'émission de dislocations liée à l'adsorption [Lynch 1984]. Encore aujourd'hui, l'application de ces mécanismes et leur confrontation avec les observations expérimentales font l'objet de discussions [Perreiro Lopez 2005]. Enfin, notre cas d'étude étant le couple acier / sodium, une revue détaillée des travaux sur la fragilisation des aciers dans le sodium liquide sera présentée.

1.1.1. Définition & description de la FML

Définition

La fragilisation par les métaux liquides est un phénomène de dégradation des propriétés mécaniques assisté par l'environnement, dans ce sens similaire à la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène. Étudiée depuis 1914 [Huntington 1914], la FML a fait l'objet de

nombreuses recherches au cours du siècle écoulé depuis les premiers travaux. Les premières revues [Rostoker 1960], rassemblant des données issues de larges campagnes expérimentales sur de multiples couples métal solide / métal liquide, ont permis de mettre en évidence la complexité de la FML par la diversité des phénoménologies rapportées. Cette complexité, qui se traduit encore aujourd'hui par une compréhension limitée des mécanismes impliqués, est liée au nombre conséquent de paramètres physico-chimiques et mécaniques qui l'influencent, ainsi qu'à la spécificité de chaque milieu.

En conséquence, de nombreuses définitions ont été données par les différents auteurs qui ont contribué à son étude. Parmi celles-ci, on va retenir ici celle de Nicholas [Nicholas 1979] : « La fragilisation par les métaux liquides est la réduction de l'allongement à rupture qui peut-être produite quand des métaux solides, normalement ductiles, sont sollicités mécaniquement alors qu'ils sont en contact avec un métal liquide ». Contrairement à d'autres définitions plus restrictives, celle-ci n'exclut potentiellement aucun type d'interaction lié à la présence du métal liquide en contact avec le métal solide pouvant potentiellement influencer sur son comportement mécanique, tels que l'adsorption du métal liquide en surface du métal solide [Kamdar 1973], la diffusion du métal liquide dans les joints de grains du métal liquide [Wolski 2008] ou encore des phénomènes de corrosion tels que suggérés dans la définition donnée par Glickman [Glickman 2003]. Celle de Kamdar par exemple exclut l'implication de phénomènes de diffusion dans la FML [Kamdar 1973], dont le rôle, notamment durant l'initiation des fissures, a été suggéré plus tard par Gordon par exemple [Gordon 1982].

Description du phénomène

Conformément à la définition retenue, la FML fait référence à une réduction des propriétés mécaniques du métal solide engendrée par la présence de métal liquide. Celle-ci est généralement constituée d'une réduction de l'allongement à rupture du matériau, à laquelle s'ajoute parfois une diminution de la résistance à la traction pour les cas les plus sévères [Nicholas 1979].

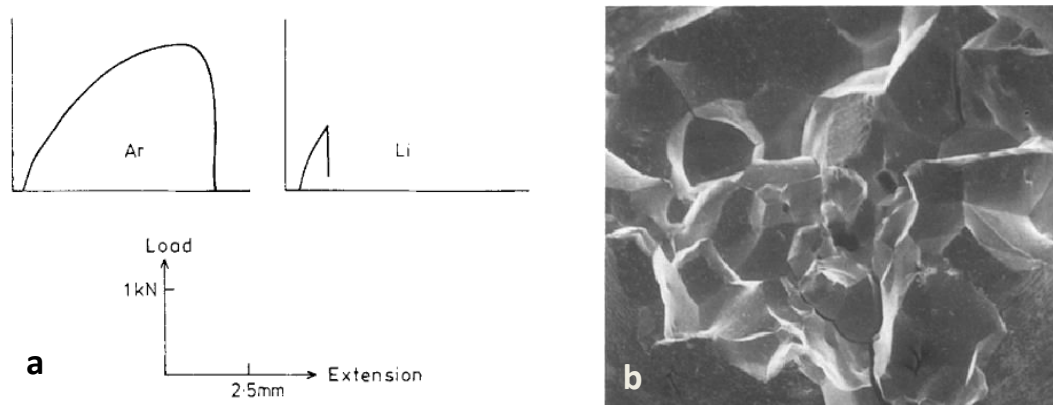


Figure 3 : a) Comparaison de courbes force – déplacement de nickel polycristallin en milieu argon et lithium à 523K, b) Rupture intergranulaire associée à la réduction des propriétés mécaniques observée [Nicholas 1991]

Ces dégradations du comportement mécanique sont associées à une modification du mode de rupture du matériau. Le mécanisme de rupture ductile par germination, croissance et coalescence de cavités est remplacé par un mécanisme de rupture fragile. Ainsi, le chemin de fissuration dans le cas des métaux polycristallins est généralement décrit comme intergranulaire [Rostoker 1960]. Bien que certaines études aient rapporté une fissuration transgranulaire d'aciers à microstructure

martensitique dans le plomb liquide par exemple [Serre 2007], des travaux récents ont permis de montrer que la fissuration est en réalité intergranulaire ou interlatte [Martin 2012]. Ces observations soulèvent la question la question d'un mode de rupture unique. Des essais sur des monocristaux ont également permis de mettre en évidence une fragilisation dans un milieu métallique liquide. Ce résultat suggère donc que dans certains cas, la fissuration peut être transgranulaire [Rostoker 1960] [Kamdar 1973].

La réduction des propriétés mécaniques décrite précédemment ne peut avoir lieu que si deux conditions expérimentales sont satisfaites.

- Le métal solide doit être sollicité mécaniquement. En effet, la présence de contraintes mécaniques est systématiquement nécessaire à l'observation de FML. Certains auteurs précisent également que la déformation associée doit être plastique [Hancock 1971] [Nicholas 1979]. Cette caractéristique, bien qu'observée expérimentalement, n'exclut pas quelques contre-exemples, notamment les couples aluminium / gallium ou cuivre / bismuth par exemple, pour lesquels la fragilisation a lieu au-dessous du seuil de déformation plastique. Le terme de pénétration intergranulaire est préféré en absence de contrainte.
- Il est également nécessaire qu'un contact direct existe entre le métal solide et le métal liquide. Cela se traduit par l'observation d'un bon mouillage. Le principal obstacle à ce critère est constitué par la présence d'une couche d'oxyde prévenant tout contact intime. Cette couche d'oxyde peut-être formée soit dans le métal liquide dans certaines conditions particulières (exemple Pb-Bi [Balbaud 2001]), soit dans un autre milieu, par exemple à l'air. La nature protectrice, ou non, de la couche d'oxyde présente en surface du métal solide dépend directement de l'oxyde formé [Auger 2008]. Il existe également différentes techniques afin d'éliminer une couche d'oxyde et de promouvoir le mouillage direct d'un métal solide par un métal liquide. Parmi celles-ci, on peut citer l'utilisation de flux similaires à ceux utilisés dans le cadre de la soudure, le décapage ionique [Barlow 1969] ou encore la pré-exposition au métal liquide dans des conditions réductrices qui ne conduisent pas à la formation d'une autre couche d'oxyde [Hojna 2011].

Il faut noter que ces conditions sont nécessaires mais ne sont pas suffisantes puisque l'occurrence de FML dépend également d'autres paramètres qui seront détaillés dans la partie suivante.

1.1.2. Paramètres influents

Il a été précédemment mentionné que de nombreux paramètres peuvent influencer la sensibilité d'un matériau à la FML. Les différents paramètres connus à ce jour sont présentés un par un afin de présenter l'état de l'art des connaissances.

Couples mis en jeu

Telle que décrite précédemment, la FML peut potentiellement être observée lors de l'étude de n'importe quel couple métal solide/métal liquide. En pratique, de nombreuses études ont montré que certaines combinaisons n'y sont pas sujettes. C'est par exemple le cas des couples nickel / potassium, nickel / césium [Nicholas 1991]. Souvent, ces cas particuliers peuvent être expliqués par une analyse de la physico-chimie de l'interface. Cela a permis d'établir quelques critères simples mais décisifs quant à la sensibilité à la FML. Une des règles empiriques essentielles est d'avoir un bon mouillage comme cela a déjà été mentionné. En effet, il peut être difficile à obtenir et donc conduire à une interprétation erronée des résultats. Les études portant sur le couple acier / eutectique plomb-bismuth en sont un bon exemple. En effet, une équipe n'a pas observé de fragilisation du matériau [Van Den Bosch 2006] alors que d'autres l'ont mise en évidence avec des sollicitations équivalentes [Auger 2005] [Verleene 2007] [Dai 2006] [Hojna 2011]. Un autre exemple est visible dans la liste des couples reportés comme non-fragilisants établie dans [Rostoker 1960]. En effet, le couple acier / gallium fut plus tard reporté comme fragilisant [Vigilante 1999]. Il faut donc faire attention à une telle liste qui accrédirait l'idée d'une spécificité des couples sujets à la FML.

La formation de composés intermétalliques est également un phénomène susceptible d'empêcher la FML [Rostoker 1960]. La couple aluminium/lithium en est un bon exemple d'après le même auteur. Il faut cependant, de la même façon que pour l'étude du mouillage, procéder au cas par cas. En effet, par exemple, la formation de composés intermétalliques dans le cas des couples fer / zinc ou fer / étain est connue mais le phénomène de fragilisation y est également avéré [Carpio 2009]. La cinétique et le domaine en température de formation des composés intermétalliques a certainement un rôle à jouer dans la susceptibilité à la FML. De même, une faible solubilité mutuelle est établie comme critère empirique [Kamdar 1973], mais on y trouve aujourd'hui des exceptions également (aluminium / gallium ou cuivre / bismuth par exemple [Joseph 1999]). En effet, la propagation des fissures serait entravée à cause d'un émoussement de la fissure résultant de processus de dissolution liés à la solubilité importante. Ce critère est en désaccord avec les modèles de Robertson [Robertson 1966] et Glickman [Glickman 2003], détaillés en section 1.1.3 et basés sur des phénomènes de dissolution du métal solide en pointe de fissure. Ceci étant, on peut saturer le métal liquide afin de limiter les problématiques liées à la solubilité. Lynch suggère également que la formation de composés intermétalliques fragiles, de même qu'une dissolution sélective puisse faciliter l'amorçage des fissures [Lynch 1992].

L'étude de la sensibilité de chaque couple à la FML demande donc une étude dédiée où la physico-chimie des interactions entre les deux espèces (ou plus) doit être intégrée sous peine de conduire à une interprétation erronée des résultats.

On peut cependant regrouper une partie des résultats présents dans la littérature dans une liste non-exhaustive de cas de FML avérés. Celle-ci est présentée dans le tableau 1. On note que les cas « non-avérés » peuvent être soit des couples reportés comme non-fragilisants (mercure / magnésium, par exemple, système où se forment des composés intermétalliques), soit des combinaisons métal liquide / métal solide non testées (sodium / zinc par exemple). On note que le couple sodium / fer est reporté comme non-fragilisant. Une étude bibliographique dédiée à ce couple sera présentée en section 1.1.4.

| | Hg | In | Pb | Bi | Na | Li | Cd | Sn | Zn | Ga |
|----|----|----|----|-------|----|----|----|----|----|----|
| Al | X | X | | | X | | X | X | X | X |
| Fe | X | X | X | X (*) | | X | X | X | X | X |
| Cu | X | X | X | X | X | X | | | | |
| Ni | X | | X | X | X | X | | X | | |
| Zn | X | X | X | | | | | X | | X |
| Mg | | | | | X | | | | X | X |

Tableau 1 : Tableau non-exhaustif récapitulatif des cas de FML connus faisant intervenir les métaux solides et liquides les plus étudiés [Shunk 1974] [Vigilante 1999] [Marie 2001] [Nicholas 1991] [Rostoker 1960] [Stoloff 1968] (*)=allié à du plomb.

Température

La température à laquelle est effectué l'essai mécanique est un des principaux paramètres influençant la sensibilité du matériau à la FML. La dépendance à la température est généralement décrite de la façon suivante :

- Le phénomène de fragilisation par les métaux liquides commence généralement à la température de fusion du métal liquide. C'est là qu'est généralement observée l'intensité maximale de la fragilisation. Cette observation est attribuée à la relaxation des contraintes en pointe de fissure augmentant avec la température de l'essai par Lynch [Lynch 1992]. On notera qu'il existe également des cas qui font exception à cette règle et où l'intensité maximale est observée à plus haute température. Le couple fer / indium en est un exemple [Dmukhovs'ka 1993].

- Un retour à la ductilité s'opère au-delà d'une température propre au couple métal solide / métal liquide étudié. Ceci constitue une autre caractéristique de la FML. La dépendance de l'intensité de la FML à la température peut être représentée schématiquement comme dans la figure 4.

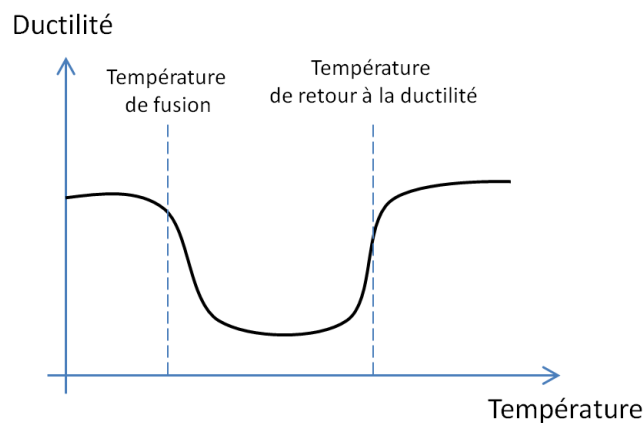


Figure 4 : Représentation schématique de la dépendance de la FML à la température de l'essai mécanique

Il est à noter qu'en réalité cette dépendance est plus complexe. En effet, des phénomènes de fragilisation peuvent notamment avoir lieu au-dessous de la température de fusion du métal fragilisant [Lynch 1989]. On parle alors de fragilisation par les métaux solides. Les détails de ce mode de dégradation des propriétés mécaniques ne seront pas détaillés ici. La phénoménologie est toutefois similaire à celle de la fragilisation par les métaux liquides sur de nombreux points [Gordon 1982].

La dépendance à la température a également été utilisée par de nombreux auteurs pour étudier les phénomènes sous-jacents à la FML. Les résultats de Gordon sont particulièrement intéressants. D'après ses essais effectués avec le couple fer / indium, il a montré que, du moins dans ce cas, la FML est constituée d'une phase d'amorçage des fissures, suivie d'une phase de propagation. Des énergies d'activation ont été tirées de ces essais et ont permis de mettre en évidence que la FML du fer par l'indium est thermiquement activée. La suite de ses interprétations sera discutée lors de la description des mécanismes proposés pour la FML (section 1.1.3).

Un autre auteur a utilisé une démarche similaire [Johnson 1977]. En effet, la température de retour à la ductilité dépend notamment de la vitesse de déformation utilisée pendant l'essai mécanique. Généralement, cette température augmente avec la vitesse de déformation. Avant lui, Rostoker [Rostoker 1960] avait déjà remarqué une dépendance qui pouvait être mise sous la forme :

$$\frac{1}{T_R} = A - B \log_{10} \dot{\varepsilon}_c$$

avec T_R la température de retour à la ductilité, A et B des constantes et $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation associée au retour à la ductilité. On note que cette forme est identique à celle établie par Stroh dans son mécanisme de rupture fragile [Stroh 1957]. En utilisant ses résultats sur un acier 4145 dopé au plomb et un alliage d'aluminium sollicité au contact du mercure, Johnson va plus loin en mettant cette relation sous la forme d'une loi d'Arrhenius afin de relier le retour dans un régime de comportement ductile à une densité de dislocations critique. L'auteur associe donc le retour de la ductilité à une plasticité suffisante, apportée par une activité importante de la part des dislocations. En utilisant l'activation thermique associée au mouvement des dislocations, il arrive à l'expression suivante.

$$\dot{\varepsilon}_c = b\rho^*v_0 e^{\frac{-\Delta G}{RT_R}}$$

avec $\dot{\varepsilon}_c$ la vitesse de déformation à la transition fragile / ductile, b la norme du vecteur de Burgers, ρ^* la densité de dislocation critique de retour à la ductilité, v_0 la vitesse maximale atteignable par les dislocations, ΔG l'énergie d'activation associée au mouvement des dislocations et R la constante des gaz parfaits. Malheureusement, l'énergie d'activation mesurée (de l'ordre de 300 - 400 kJ/mol) est grande devant les valeurs de l'énergie d'activation généralement admises pour l'activation thermique du mouvement des dislocations. L'auteur justifie cela par le fait que cette énergie d'activation est probablement apparente et résulte d'une combinaison de plusieurs phénomènes physiques.

Vitesse de déformation

La vitesse de déformation est également un paramètre d'essai très influent sur la sensibilité d'un matériau à la FML. En fonction de sa valeur, on peut observer l'occurrence, ou non, de fragilisation pour un même couple métal solide / métal liquide. Cependant, la nature de son influence dépend du couple étudié. En effet, dans certains cas, la FML ne se manifeste que pour des vitesses de déformation rapides. C'est par exemple le cas pour les couples laiton / gallium [Fernandes 1997] ou aluminium / mercure [Rostoker 1960]. Toutefois, dans le cas des aciers par exemple, la tendance semble être inverse [Hamouche 2008] et l'utilisation d'une vitesse de déformation faible augmente la sensibilité du matériau à la FML (voir figure 5). Ainsi, les nombreuses observations rapportées dans la littérature peuvent sembler contradictoires.

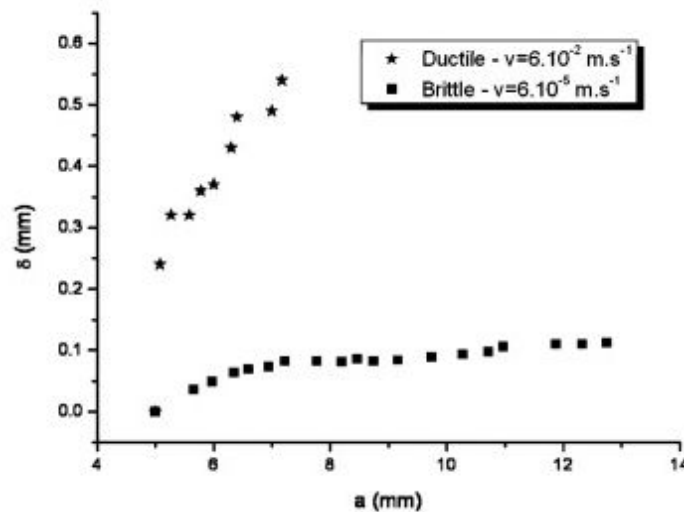


Figure 5 : Mesure de l'ouverture de la fissure et mode de rupture en fonction de la longueur de fissure et de la vitesse de sollicitation d'un acier T91 dans du mercure liquide [Medina 2008]

Rostoker justifie cette observation par l'existence d'un temps d'incubation nécessaire à l'occurrence de la FML [Rostoker 1960]. En effet, pour certains couples, il sous-entend que ce temps d'incubation, nécessaire à l'obtention du mouillage après la rupture de la couche d'oxydes, ne peut être atteint que pour des vitesses de sollicitations lentes. Ce concept a depuis été repris par plusieurs auteurs, qui ont pu lui apporter un certain support expérimental [Gordon 1982] ou par modélisation [Rabkin 2006]. Il est cependant à noter que pour ces derniers, cette étape est plutôt associée à un phénomène de diffusion intergranulaire du métal fragilisant.

Enfin, comme précisé précédemment, la plage de température où opère la FML est liée à la vitesse de sollicitation du matériau [Fernandes 1997] puisque cette dernière influence la température de retour à la ductilité. Il est généralement observé que plus la vitesse de sollicitation est importante, plus cette plage de température est large.

Contrainte - déformation

Il est souvent mentionné dans la littérature qu'un seuil de contrainte est parfois considéré comme nécessaire à l'observation de la FML [Old 1980]. C'est notamment un des critères qui servent à Kamdar [Kamdar 1973] pour définir la FML. Une telle définition exclut donc les formes de fragilisation par les métaux liquides impliquant de la pénétration intergranulaire telle que mise en

évidence dans le cas du couple cuivre / bismuth ou encore nickel / bismuth [Wolski 2008]. Le couple aluminium / gallium, également sujet à la pénétration intergranulaire, a été étudié par Ludwig notamment [Ludwig 2005]. D'après ses observations, ce dernier montre une forte influence de la contrainte sur la vitesse de pénétration du métal liquide, ainsi que sur l'épaisseur du film impliqué. De plus, l'analyse de ses résultats lui fait également émettre des doutes quant à l'occurrence d'une pénétration intergranulaire en absence totale de contrainte dans le métal solide.

Ce critère en contrainte est toutefois en accord avec le fait généralement admis que plus la dureté du matériau est importante, plus il sera sensible à la FML. Cela a notamment été mis en évidence par plusieurs équipes lors de l'étude de la sensibilité à la FML par l'eutectique plomb-bismuth liquide d'une nuance d'acier dont la dureté est modifiée par l'utilisation de différentes températures de revenu [Legris 2000] [Serre 2008] [Long 2008]. Par extension, la dureté étant reliée à la limite d'élasticité du matériau et à la résistance à la traction, plus ces valeurs sont importantes, plus le matériau sera sensible à la FML.

Le champ de contrainte a également une influence importante sur la sensibilité à la FML. En effet, seuls les essais imposant une sollicitation du matériau en compression ne donnent pas lieu à un phénomène de fragilisation. De même, une géométrie compatible avec des conditions de déformations planes est plus propice à l'observation de FML qu'une géométrie compatible avec des conditions de contraintes planes. Un essai mécanique conduisant à une sollicitation en mode I est également généralement plus favorable à l'occurrence de FML qu'une géométrie sollicitée en mode III. Une sollicitation cyclique est également une condition d'essai plus sévère qu'un maintien à charge constante [Lynch 1992]. De plus, la présence d'une concentration de contrainte semble être nécessaire à la fragilisation [Rostoker 1960] [Kamdar 1973]. Des essais mécaniques sur les couples laiton / gallium et acier / plomb n'ont pas montré de réduction des propriétés mécaniques sur des éprouvettes cylindriques, alors que lorsqu'une entaille est ajoutée, le matériau devient sensible à la FML dans des conditions d'essais pourtant similaires [Fernandes 1997] [Nicaise 2001].

D'autre part, certains auteurs ont d'ailleurs étudié en détail le retour à la ductilité du matériau en fonction de la contrainte d'écoulement et de sa dépendance à la température et à la vitesse de déformation [Robertson 1970] [Ichinose 1968]. L'occurrence d'une transition de comportement du matériau est attribuée à un phénomène de compétition entre la propagation de la fissure et la plastification présente en pointe de fissure. Tout comme Johnson [Johnson 1977], Ichinose suggère donc qu'une plastification de la pointe de fissure au-delà d'un certain seuil tendrait à stopper la FML. A partir de leurs observations expérimentales, d'autres auteurs évoquent cependant qu'un seuil de déformation plastique est nécessaire à l'observation de la FML [Nicholas 1980] [Hancock 1971] [Fernandes 1993]. Hancock suggère d'ailleurs un mécanisme de la FML où les dislocations empilées sur les joints de grains permettent une diffusion rapide de l'espèce fragilisante dans le matériau. Il existe cependant plusieurs cas apparemment en contradiction avec cette hypothèse, tels que par exemple le couple aluminium-mercure où la FML a lieu pour un niveau de contrainte égal à la moitié de la limite d'élasticité [Rostoker 1960].

Microstructure du métal solide

Les caractéristiques d'une microstructure peuvent la rendre plus ou moins favorable à l'occurrence de FML. Les études existantes se focalisent essentiellement sur des échantillons

cristallins et ont permis de montrer que toutes les structures cristallines peuvent être sensibles à la FML. Il faut toutefois noter que les verres métalliques, amorphes, sont également fragilisés par les métaux liquides [Slavin 1984].

Nous avons vu lors de la description de la FML que les échantillons polycristallins sont généralement sujets à une fissuration intergranulaire. La taille des grains constituant le polycristal a une influence forte sur la sensibilité du matériau à la FML. En effet, plus celle-ci est importante, plus la fragilisation est importante [Rostoker 1960] [Fernandes 1997] [Lynch 1992]. Cet effet est visible en figure 6. En effet, en se plaçant à 323 K et en prenant RA%, la réduction de section à la rupture de l'éprouvette, comme un indicateur du degré de FML, on observe que celle-ci est plus intense quand la taille de grains augmente. Cette dépendance peut s'expliquer par le fait que, selon certains auteurs, une concentration de contrainte est nécessaire à l'observation de la FML. En effet, celle-ci peut être constituée par des empilements de dislocations sur les joints de grains. Or, la longueur de ces empilements ainsi que les concentrations de contraintes associées sont directement dépendantes de la taille des grains [Kamdar 1973].

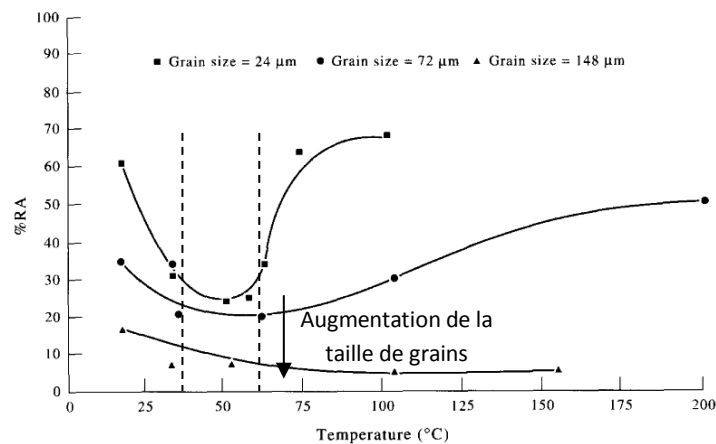


Figure 6 : Influence du mercure sur la ductilité du laiton en fonction de la température et de la taille de grains (RA = réduction de section à la rupture de l'éprouvette) [Fernandes 1997]

L'effet Hall-Petch permet de relier la taille de grains avec la dureté et la limite d'élasticité du matériau. Toutefois, l'influence attendue, à travers la modification de la dureté, est contraire à celle observée. On constate également que la taille de grains a une influence sur la température de retour à la ductilité (voir figure 7).

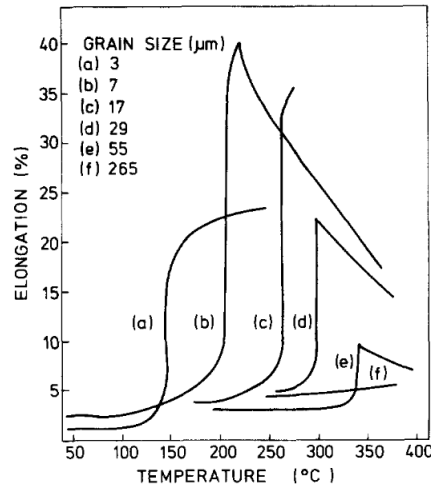


Figure 7 : Influence de la taille de grains sur la température de recouvrement de la ductilité pour le couple laiton / mercure [Rostoker 1960]

La taille des grains n'est pas le seul paramètre microstructural influençant la FML. En effet, l'orientation et la structure du joint de grains sont également des paramètres essentiels. L'étude de la sensibilité de bicristaux de cuivre à la FML a permis de mettre en évidence une forte dépendance à l'orientation du joint par rapport à la direction de sollicitation [Rostoker 1960]. Il s'avère que la fragilisation est plus intense si le joint est orienté perpendiculairement à l'axe de traction. Ce résultat est en accord avec l'influence du mode de sollicitation décrit auparavant. En effet, ce type d'orientation conduit à une sollicitation en mode I du joint, plus propice à l'occurrence de la FML. La désorientation entre les grains est également un paramètre important. Tous les joints de grains ne présentent pas la même sensibilité à la fragilisation. Une campagne d'essais particulièrement fournie a été menée pour le cas d'étude aluminium / mercure + 3 % gallium [Kargol 1977]. On voit une illustration de la relation directe entre l'énergie du joint et le taux de restitution d'énergie associé à la propagation d'une fissure dans ce joint en figure 8. Cela traduit notamment que les joints de grains spéciaux ont tendance à être plus résistants à la FML que des joints généraux

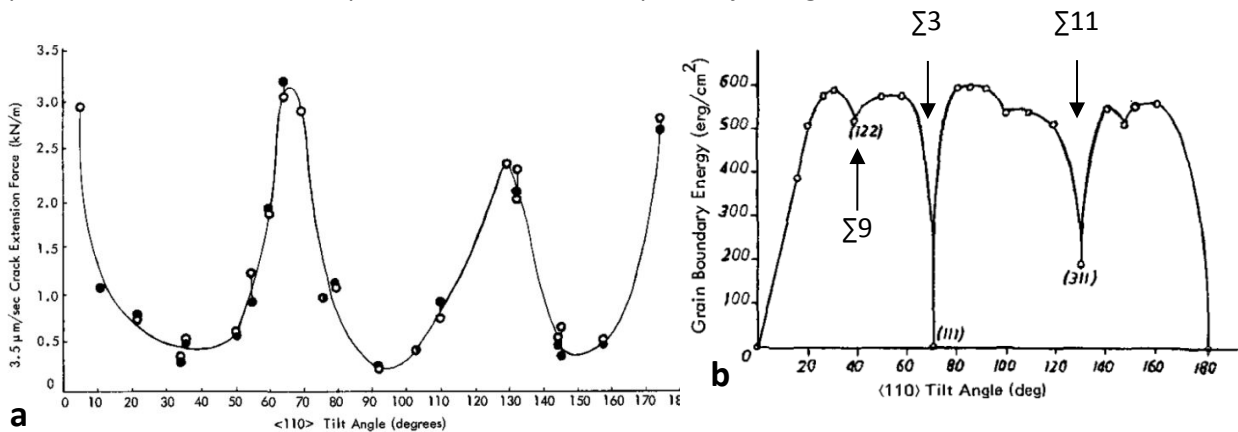


Figure 8 : a) Taux de restitution d'énergie pour une vitesse de propagation de fissure de 3,5 µm/s en fonction de la désorientation d'axe $\langle 110 \rangle$ de grains d'aluminium au contact d'un mélange mercure + 3 % gallium, b) Energie du joint de grain pour des désorientations similaires [Kargol 1977]

Les différents procédés permettant de modifier les propriétés des alliages métalliques peuvent également modifier leur sensibilité. Le durcissement en solution solide, augmentant la limite élastique du matériau et le niveau général des contraintes, augmente par exemple cette sensibilité [Serre 2008]. Par contre, aucun rôle clair des carbures n'est reporté dans la littérature. En fonction de

leur taille et de leur position dans la microstructure, ils peuvent avoir un effet plus ou moins durcissant pour le matériau, avec des conséquences en accord avec celles associées aux modifications de la dureté décrites précédemment. Cependant, rien n'est clair pour les carbures de grande taille situés dans les joints de grains, modifiant la structure du joint, mais peu les propriétés mécaniques. Martin suggère d'ailleurs que les carbures sont des obstacles à la propagation de fissure [Martin 2012]. Les ségrégations d'impuretés aux joints de grains peuvent également modifier la sensibilité à la FML, mais la nature de l'influence dépend étroitement de l'impureté ségrégée [Dinda 1976]. Dans les aciers, par exemple, l'étain et l'antimoine ont tendance à augmenter la sensibilité à la FML par le plomb ou l'indium, alors que le phosphore et l'arsenic ont l'effet inverse.

La présence d'un chemin préférentiel de fissuration peut s'expliquer de différentes manières en fonction des auteurs et des différents mécanismes de fragilisation proposés. Une partie d'entre elles se base notamment sur la présence d'impuretés ségrégées dans les joints de grains. Selon Glickman et conformément au mécanisme qu'il propose [Glickman 2000], la présence d'impuretés contenues dans les joints de grains permet une dissolution préférentielle des atomes présents dans les joints de grains au sein du métal liquide. En effet, la solubilité en éléments constitutifs de la matrice étant limitée, leur nature différente permet d'intensifier localement les phénomènes de dissolution. Gordon, quant à lui, suggère que les joints de grains sont fragilisés par le métal liquide du fait qu'ils sont des chemins préférentiels de diffusion.

Il est bien connu que certains éléments réduisent la cohésion des joints de grains lorsqu'ils y sont ségrégés. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études visant à prédire le caractère fragilisant ou non d'une impureté dans le fer [McLean 1957] [Hirth 1980] [Seah 1983]. A partir de certaines hypothèses et en utilisant notamment les enthalpies de sublimation des différents éléments, Seah a pu dresser un diagramme permettant d'estimer si l'espèce ségrégée est fragilisante ou au contraire renforce la cohésion du joint. Celui-ci est présenté en figure 9.

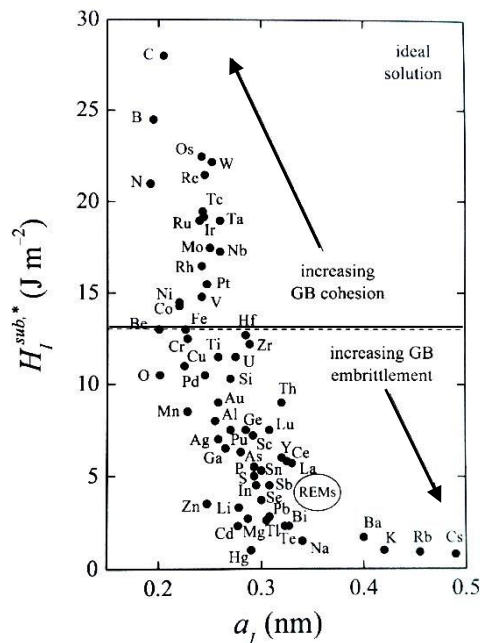


Figure 9 : Diagramme de l'enthalpie de sublimation en fonction du paramètre de maille [Seah 1983]

Les éléments situés sous la droite tracée horizontalement sont considérés comme fragilisants pour le fer alors que ceux au-dessus ont une tendance à renforcer la cohésion du joint. On peut notamment constater sur ce diagramme que le sodium est considéré comme un élément fragilisant lorsqu'il est ségrégé dans les joints de grains du fer, alors qu'il n'est pas reporté comme fragilisant en termes de FML. Si une pénétration intergranulaire est impliquée dans le phénomène de FML, une fragilisation par le sodium serait donc susceptible d'être observée.

Composition du métal liquide

La FML est souvent étudiée avec un milieu liquide le plus pur possible, et constitué d'une seule espèce chimique, afin de simplifier l'analyse des résultats. En effet, des ajouts d'éléments différents en faibles quantités peuvent singulièrement modifier l'influence du métal liquide sur les propriétés mécaniques du matériau [Westwood 1971]. L'effet produit est spécifique à la nature même de ces éléments. Les conséquences d'addition d'éléments à bas point de fusion dans une solution de mercure sur le comportement mécanique d'aluminium polycristallin sont visibles en figure 10.

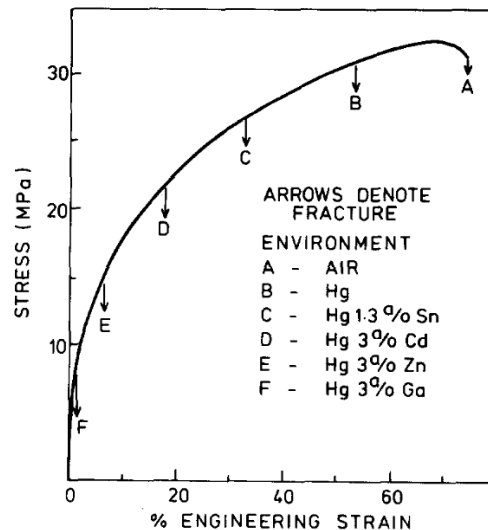


Figure 10 : Influence de la composition du métal liquide sur l'intensité de la fragilisation d'aluminium polycristallin pur à 99,999% atomiques à 298K [Westwood 1971] (a/o = % atomique)

Le métal liquide peut jouer le rôle de porteur « inerte ». Un tel exemple est observé par Nicholas [Nicholas 1991]. Alors que le nickel est très peu fragilisé par le sodium pur, l'ajout de 0,2 % de lithium entraîne une dégradation dramatique des propriétés du matériau (figure 11). A contrario, un élément susceptible de former des composés intermétalliques aura tendance à stopper la fragilisation. C'est le cas pour le couple acier / zinc pour des températures inférieures à 973 K [Beal 2012].

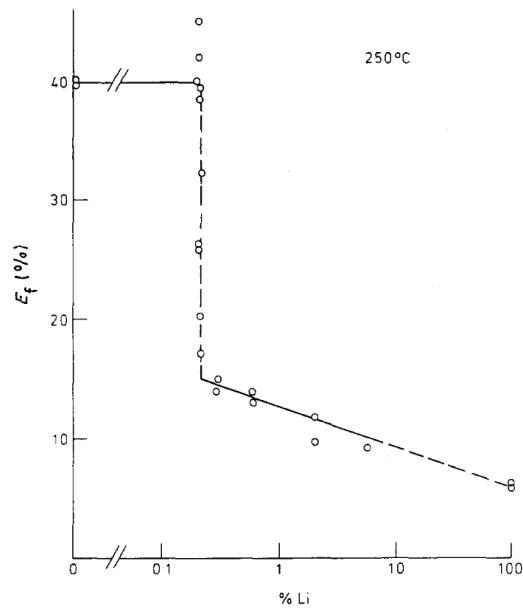


Figure 11 : Allongement à rupture de nickel polycristallin en fonction de la teneur en lithium du sodium avec lequel il est en contact [Nicholas 1991]

Le métal liquide est également susceptible d'être pollué par des impuretés non-métalliques. Généralement, cela a pour conséquence de modifier la nature de l'oxyde stable à l'interface métal solide – métal liquide. Les conséquences peuvent être variées et conduire soit à un non-mouillage du matériau, soit à un mouillage sur une couche d'oxyde, voire à un mouillage direct si aucune couche d'oxyde n'est stable dans ces conditions.

Un cas particulièrement étudié est le couple acier / eutectique plomb-bismuth. Une teneur importante en oxygène dissous dans métal liquide induit une oxydation de l'acier, empêchant son mouillage. Dans cette condition, l'acier est insensible à la FML. Dans le cas contraire, avec une faible teneur en oxygène, le régime de corrosion rentre dans un régime de dissolution. L'acier n'est pas oxydé et le mouillage peut se faire à sa surface. Dans cette condition, l'acier est sensible à la FML [Hojna 2011].

Les métaux alcalins, tels que le lithium ou le sodium par exemple, présentent des solubilités significatives en éléments non-métalliques (hydrogène, carbone, oxygène, azote). Des transferts de ces éléments interstitiels peuvent avoir lieu entre le métal liquide et le métal solide, impliquant généralement une modification des propriétés du matériau et de sa sensibilité à la FML. Le cas particulier du sodium sera détaillé dans la section 1.1.4.

Effet de la plasticité

Bien que mentionnée précédemment, la plasticité, si elle n'est pas systématiquement nécessaire à l'observation de la FML, peut avoir une forte influence sur son intensité. En effet, la nature du glissement des dislocations sur les plans cristallins (planaire ou dévié) peut fortement la modifier. L'influence de ce paramètre sur la FML a été étudiée par Johnston [Johnston 1963] sur des alliages cuivre / zinc, cuivre / aluminium et cuivre / germanium sollicités mécaniquement en contact avec du mercure. La teneur et la nature de l'élément d'addition de l'alliage de cuivre vont fortement modifier son énergie de faute d'empilement. Celle-ci va caractériser sa propension à présenter un

glissement planaire (valeurs faibles) ou dévié (valeurs importantes) des dislocations, mais également influencer la densité de macles. L'auteur constate que l'intensité de la fragilisation est inversement proportionnelle à l'énergie de faute d'empilement (figure 12). On observe également sur cette figure que pour les valeurs les plus faibles, la résistance à la traction de l'éprouvette coïncide avec la limite d'élasticité du matériau.

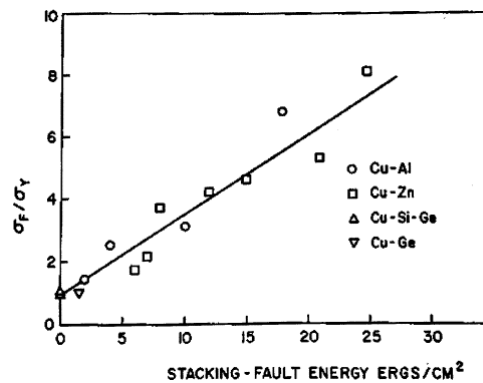


Figure 12 : Intensité de la FML en fonction de la nature de l'alliage et de son énergie de faute d'empilement [Johnston 1963] (σ_f = résistance à la traction, σ_y = limite d'élasticité, $1\text{erg}/\text{cm}^2 = 10^{-3}\text{N}/\text{m}$)

Ces résultats sont discutés plus tard par Fernandes [Fernandes 1997] qui en déduit que le glissement dévié permet de réduire le niveau des contraintes générées aux empilements de dislocations et inhiber la nucléation des fissures. Cette analyse souligne donc l'importance des concentrations de contraintes sur la FML.

1.1.3. Mécanismes de fragilisation par les métaux liquides

Les nombreuses campagnes expérimentales décrites dans la partie précédente ont largement permis aux auteurs de s'interroger sur les différents mécanismes potentiellement impliqués dans la fragilisation par les métaux liquides. La variété des observations faites lors de ces études a conduit à une multiplicité de mécanismes qui, bien que s'appuyant sur plusieurs cas d'étude, peinent à décrire parfaitement toutes les caractéristiques de la FML et en particulier à prédire la sensibilité d'un couple à ce type de fragilisation. Cela soulève notamment la question de l'existence d'un mécanisme unique à tous les cas de FML observés. Il est toutefois possible de comparer les différentes observations effectuées pour chaque couple fragilisant étudié avec les prédictions des mécanismes proposés. Les principaux mécanismes peuvent être rassemblés dans trois groupes ayant en commun le phénomène physique sur lequel s'appuie la fragilisation : l'adsorption, la dissolution ou la diffusion.

Mécanismes liés à l'adsorption

Mécanisme de Westwood & Kamdar (Stoloff & Johnson)

Le mécanisme de Westwood et Kamdar [Kamdar 1973] se base sur le phénomène d'adsorption du métal liquide en surface du métal solide. Il a été construit en extension des idées présentées auparavant par Rostoker [Rostoker 1960], selon qui, la réduction des propriétés

mécaniques est due à la diminution de l'énergie de surface du métal solide lorsqu'un métal liquide est adsorbé à sa surface.

Toutefois, Kamdar suggère que l'adsorption ne peut pas modifier les liaisons interatomiques à une distance suffisante pour expliquer la fragilité du matériau dans sa globalité. Pour cela, il crée un mécanisme impliquant une propagation de fissure. La réduction des propriétés mécaniques observée résulte de l'adsorption du métal liquide en pointe de fissure qui crée une réduction de la cohésion en affaiblissant les liaisons atomiques à proximité de la surface. La propagation de la fissure fragile se fait par répétition de cette étape. Une représentation schématique est visible en figure 13.

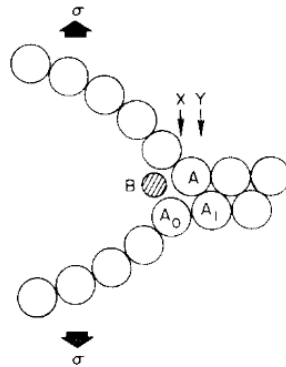


Figure 13 : Schéma des atomes de la fissure avec B le métal liquide et A-A₀ la pointe de la fissure

D'après les courbes de l'énergie potentielle entre les atomes A et A₀, fonction de la distance entre les atomes, on peut déduire l'expression de la contrainte également en fonction de la distance entre les atomes. Si le travail nécessaire à la rupture est égal à celui nécessaire pour produire les deux surfaces de rupture, on a :

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{E\gamma}{a_0}}$$

avec σ_m la contrainte à rupture du matériau, E le module de Young du matériau, a_0 la distance interatomique à laquelle la contrainte est nulle en l'absence de métal liquide et γ l'énergie de chacune des surfaces créées lors de la rupture. On se place dans le cas d'une fissure elliptique de longueur c et de rayon minimal R . La contrainte en pointe de fissure σ_c , pour une plaque fine sous l'effet d'une contrainte appliquée σ_a agissant perpendiculairement à la fissure, peut être approximée par l'expression :

$$\sigma_c = 2\sigma_a \sqrt{\frac{c}{R}}$$

avec c la longueur de la fissure et R le rayon de la pointe de la fissure. Pour déclencher la propagation, σ_c doit être supérieur à σ_m , et d'après les équations précédentes et en posant $R = a_0$, valeur minimale ayant un sens physique, on obtient l'expression ci-dessous de la contrainte à appliquer (σ_p) :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{E\gamma}{4c}}$$

En pratique, la pointe de fissure est émoussée par déformation plastique. En conséquence, Kamdar introduit donc une variable traduisant l'émoussement en pointe de fissure pour prendre en compte ce phénomène. On peut écrire dans ce cas :

$$\sigma_P (\text{fissure émoussée}) = \sqrt{\frac{E\rho\gamma}{a_0}}$$

avec ρ le rapport du rayon en tête de la fissure émoussée sur son rayon initial. Ces considérations permettent de montrer que l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure de clivage dans un environnement est proportionnelle à l'énergie de surface dans cet environnement. Cela permet à Kamdar d'introduire un coefficient η caractérisant l'effet de l'environnement métal liquide.

$$\eta = \left(\frac{\Phi_{A(B)}}{\Phi_A} \right)_{\rho=1}$$

avec $\Phi_{A(B)}$ l'énergie nécessaire à propager une fissure de clivage en présence de métal liquide B et Φ_A l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure de clivage en absence de métal liquide. Des essais mécaniques sur des monocristaux de zinc au contact de mercure et de gallium liquides ont permis d'apporter un certain support à ce modèle, même si des prédictions sur la sensibilité à la FML n'ont pas pu être effectuées [Kamdar 1973].

Mécanisme de Lynch

Au cours des études qu'il a réalisées sur la FML, Lynch a observé des faciès de rupture singuliers, couverts de petites cupules. Un mécanisme, permettant d'expliquer ces observations, a été proposé en se basant sur l'existence d'une plasticité localisée en pointe de fissure [Lynch 1984]. Globalement, le phénomène est le même qu'en rupture ductile classique : le mouvement des dislocations en tête de fissure provoque la croissance et la coalescence de cavités à l'avant de la fissure. Seule une faible partie d'entre elles, arrivant exactement à la pointe, contribue à son avance, les autres participant à la plastification de la pointe de la fissure.

Cependant, l'adsorption du métal liquide modifie le comportement des dislocations en affaiblissant les liaisons interatomiques. La contrainte de cisaillement critique nécessaire pour activer les systèmes de glissements ou émettre une dislocation, est ainsi abaissée à proximité de la pointe de la fissure. La zone plastique est donc réduite, la contrainte de cisaillement critique du matériau étant recouverte au-delà de quelques couches atomiques. En conséquence, davantage de dislocations arrivent en pointe de fissure et participent à sa propagation. Le raccourcissement de la zone plastique provoque également une diminution de la taille des cavités et les micro-cupules observées par Lynch. Par conséquent, les déformations plastiques observées en FML sont bien plus faibles. Le phénomène décrit est représenté schématiquement en figure 14.

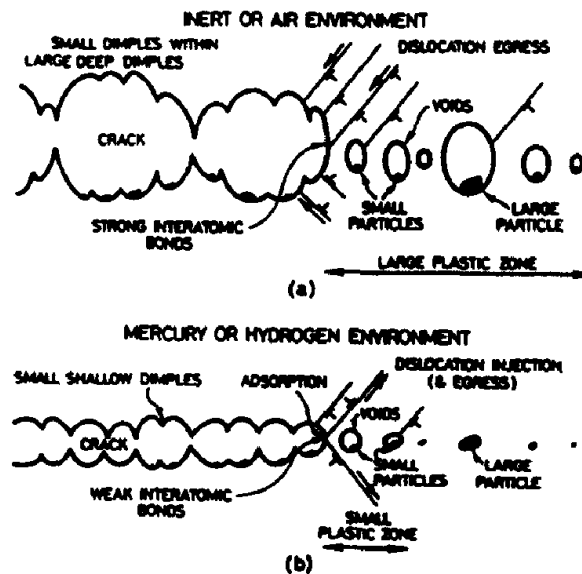


Figure 14 : Schéma représentatif de la plasticité limitée en pointe de fissure décrite par Lynch [Lynch 1988]: a) Cas de plasticité étendue lors d'essais effectués sous atmosphère inerte ou air, b) cas de plasticité localisée comme observée en milieu mercure ou hydrogène

Ce mécanisme, proposé par Lynch et essentiellement basé sur des observations micrographiques, est également soutenu par des simulations de dynamique moléculaire [Zhou 1994]. Il est toutefois limité par l'absence de caractère prédictif sur le phénomène de FML (intensité, vitesse de propagation des fissures) et par des faciès de rupture très caractéristiques qui sont finalement rarement observés d'après les données de la littérature. Enfin, on notera que ce mécanisme peut aussi s'appliquer aux cas de fragilisation par l'hydrogène ou de corrosion sous contrainte.

Mécanismes liés à la pénétration intergranulaire

Mécanisme de Krishtal/Gordon

Les bases de ce mécanisme ont été établies par Krishtal en 1969 [Krishtal 1969]. A partir de l'étude de la fragilisation du couple fer / indium, l'auteur propose un mécanisme pour expliquer ses observations. Celui-ci est basé sur deux étapes distinctes. La première est constituée d'une diffusion du métal liquide dans les joints de grains du métal solide. La présence de métal liquide induit la formation de dislocations par le biais d'une réduction de l'énergie de surface des joints de grains [Krishtal 1989]. Il est à noter qu'elles sont présentes non seulement dans la zone où le métal liquide a diffusé mais également au-delà. Ces dislocations, ainsi que les joints de faible désorientation formés, permettent également d'accélérer les phénomènes de diffusion. Au-delà d'une certaine densité de dislocations, le matériau devient fragile ($\approx 10^{12} - 10^{13} \text{ cm/cm}^2$), ce qui conduit donc au phénomène de FML observé. Ce modèle est basé sur de nombreuses observations expérimentales telles que la mise en évidence des différentes phases évoquées plus haut. La diffusion de l'indium dans le fer, ainsi que les dislocations en résultant, sont observées par attaque chimique (figure 15). L'émission de dislocations a également été mise en évidence en temps réelle par émission acoustique, par des observations en microscopie électronique en transmission et par l'observation d'une modification de la limite élastique locale du matériau.

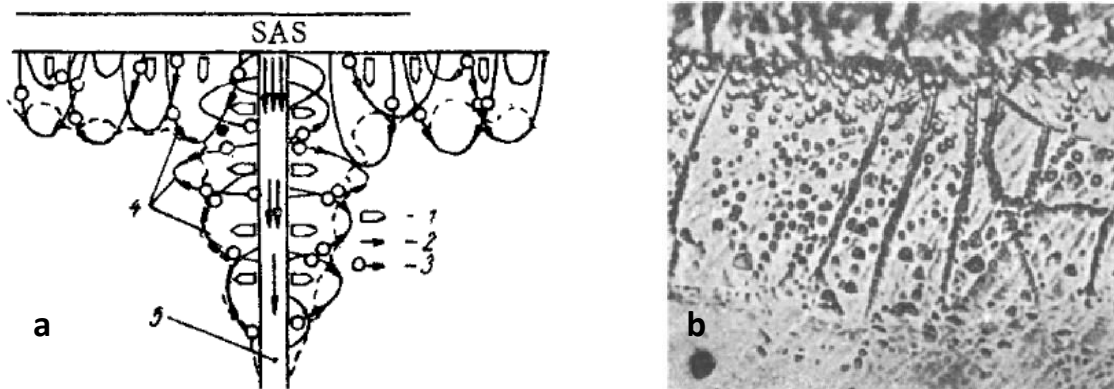


Figure 15 : a) Représentation schématique de la migration de l'indium dans le volume (1), les joints de grains (2) et les dislocations (3) avec (4) les dislocations et (5) les joints de grains, b) Micrographie de fer après 50h à 780°C dans de l'indium et attaqué avec un mélange d'acide picrique et sulfurique mettant en évidence la présence de dislocations

Gordon en 1982 [Gordon 1982] utilise le même couple métal liquide / métal solide pour apporter du support à cette théorie. Pour cela, il a effectué des essais à charge constante et en déduit des mesures de l'énergie d'activation caractéristiques des différentes étapes du phénomène de fragilisation. Grâce à cela, il met en évidence le caractère thermiquement activé de la FML et distingue deux phases. Une phase d'amorçage est constituée d'une étape de diffusion dans les joints de grains du fer. Celle-ci est ensuite suivie d'une étape de propagation de la fissure.

L'étape de pénétration intergranulaire par diffusion du métal liquide dans les joints de grains a également été modélisée par Rabkin [Rabkin 2006]. D'après son modèle, il constate que le temps d'incubation nécessaire pour obtenir une bicouche d'atomes fragilisants est qualitativement en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les couples fer / indium et cuivre / bismuth.

Mécanismes liés à la dissolution

Mécanisme de Robertson

Le mécanisme de Robertson [Robertson 1966] est basé sur la dissolution du métal solide dans le métal liquide sous l'influence de la contrainte appliquée. Celle-ci crée un gradient de potentiel chimique à la pointe de la fissure, provoquant un flux de diffusion des atomes du métal solide dans le liquide. Les espèces dissoutes migrent par diffusion, toujours dans le métal liquide, et condensent sur les parois. La diffusivité y étant particulièrement importante, cela permet de justifier les vitesses de propagation de fissures élevées observées en FML. L'auteur parvient à établir une expression de la vitesse de propagation attendue :

$$V = \frac{C_0 D \Omega^2}{k_B T \rho^2} \left[\left(\frac{2a\sigma^2}{E} - \gamma_{SL} \right) \right]$$

avec V la vitesse de propagation de la fissure, Ω le volume atomique des atomes de métal solide, D le coefficient de diffusion des atomes de métal solide dans le métal liquide, C_0 la solubilité en atomes de métal solide dans le métal liquide, ρ le rayon en fond de fissure, k_B la constante de Boltzmann, T

la température, a la longueur de fissure, σ la contrainte appliquée, E le module de Young du matériau solide et γ_{SL} l'énergie interfaciale solide / liquide du couple impliqué.

On en déduit qu'au-delà d'une certaine valeur de la contrainte, la fissure se propage, et que pour une vitesse nulle de la fissure, on retrouve le critère de Griffith. Généralement, les vitesses de propagation de fissures calculées sont compatibles avec celles observées, à l'exception de quelques cas pour lesquels elle est particulièrement rapide. C'est par exemple le cas du couple laiton / mercure, où celle-ci peut atteindre 0,1 m/s [Rostoker 1960]. On peut également noter que ce mécanisme prédit une dépendance de la vitesse de fissuration à la température qui n'est pas en accord avec celle observée pour le couple T91 / eutectique plomb bismuth [Hamouche 2008].

Mécanisme de Glickman

Le mécanisme proposé par Glickman [Glickman 2003], reprenant les bases du modèle de Robertson, est composé de deux phénomènes interagissant en série. Le premier est une variante du gravage de Mullins, où sous l'effet de la contrainte, le potentiel chimique des atomes en pointe de sillon est modifié, ce qui entraîne leur dissolution de la même façon que pour le modèle de Robertson. La diffusivité dans le métal liquide étant importante, les atomes issus du joint de grains sont emmenés en direction de la surface du matériau. Leur solubilité dans le métal liquide étant très faible, ils se déposent dans une zone où le potentiel chimique est moins élevé. C'est notamment le cas des bords de la fissure, qui est émoussée à cause de l'émission massive de dislocations issue de la concentration de contrainte provoquée par la pointe du sillon. Les différentes étapes de ce mécanisme sont présentées de façon schématique en figure 16.

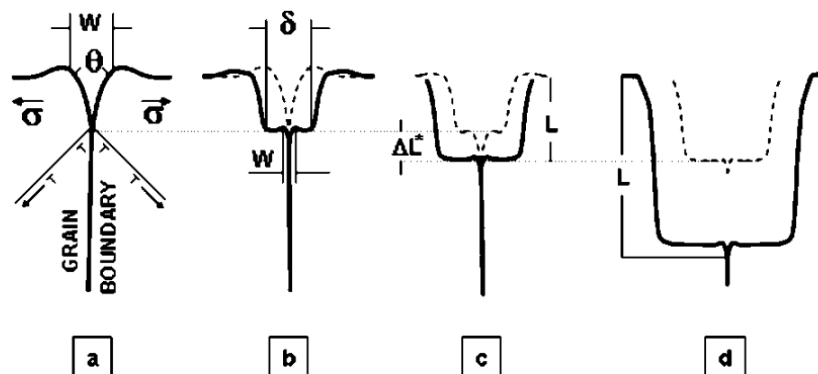


Figure 16 : Représentation schématique en plusieurs étapes du mécanisme proposé par Glickman : a) Gravage de Mullins dont la concentration de contrainte en pointe provoque l'émission de dislocations, b) l'émission massive de dislocations émousse la fissure et crée une zone de dépôt des atomes dissous, c) quand la profondeur du sillon atteint une valeur critique ΔL^* l'émoussement a lieu à nouveau et d) les étapes se répètent jusqu'à l'obtention d'une fissure macroscopique

Glickman a également pu modéliser partiellement son mécanisme et ainsi établir la vitesse maximale que peut atteindre une fissure. Son seul paramètre est ΔL^* la longueur de sillon entre deux étapes d'émoussement de fissure. L'expression de la vitesse maximale de propagation de la fissure est donnée par l'équation suivante :

$$V_{\infty} = \frac{C}{\Delta L^{*2}} \left(\tan \frac{\theta}{2} \right)^3$$

avec V_∞ la vitesse maximale de propagation de fissure, ΔL^* la longueur de sillon entre deux étapes d'émoussement de fissure, θ l'angle diédral en pointe de sillon et C tel que :

$$C = \frac{D_L C_\infty \gamma_{SL} \Omega}{k_B T}$$

avec D_L le coefficient de diffusion du métal solide dans le métal liquide, C_∞ la solubilité du métal solide dans le métal liquide, γ_{SL} l'énergie interfaciale solide / liquide, Ω le volume atomique, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

On peut également noter que ce mécanisme permet de justifier un chemin de fissuration de préférence intergranulaire à cause des impuretés contenues dans les joints de grains qui ont une solubilité distincte de celle du métal solide. Dans le cas d'un monocristal, le modèle prédit une rupture transgranulaire conformément aux observations. Le profil caractéristique de la fissure a notamment été observé par le même auteur sur le couple cuivre / bismuth [Glickman 2000].

1.1.4. Fragilisation des aciers dans le sodium liquide

Nous avons vu dans le tableau 1 que la susceptibilité à la FML du couple acier / sodium a déjà été étudiée par le passé. Dans la suite, les différentes études effectuées vont être passées en revue en se focalisant principalement sur les essais de traction monotone, plus appropriés à l'étude de la FML.

Essais de traction monotones

Les premiers essais mécaniques sur un acier au contact du sodium ont été reportés par Rostoker [Rostoker 1960]. Peu de détails sont fournis sur le protocole expérimental. On connaît seulement la température (398 K) et le type de sollicitation mécanique (essai de flexion). Rien n'est mentionné sur l'atmosphère utilisée lors de l'essai, cependant une image du montage est donnée et suggère que l'essai est effectué à l'air. Ceci implique donc une vitesse de sollicitation rapide, le sodium étant très réactif à l'air. Le type d'acier utilisé n'est pas précisé, on sait seulement que sa dureté est de 45 Rc (\approx 450 HV) et qu'il est dans un état métallurgique résultant d'une trempe puis d'un revenu. Après l'essai, une estimation qualitative permet de classer le couple comme fragilisant si la rupture a lieu avant une déformation plastique significative. Dans ces conditions, Rostoker estime que le couple n'est pas sujet à la FML.

Les résultats de Tanaka [Tanaka 1969] conduisent à une conclusion similaire pour des conditions expérimentales légèrement différentes. L'acier utilisé est un acier faiblement allié avec 0,19 % massique de carbone, 0,49 % de manganèse, 0,22 % de silicium, 0,022 % de phosphore et 0,02 % de soufre. Les essais sont effectués à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} pour des températures de 423 K et 523 K. Les résultats bruts des essais mécaniques sont présentés dans le tableau 2 et ne montrent pas d'effet significatif du sodium sur le comportement du matériau.

| Température (K) | Résistance à la traction (R_m^{Na}/R_m^{Air}) | Limite d'élasticité (R_e^{Na}/R_e^{Air}) | Allongement à rupture (A_R^{Na}/A_R^{Air}) | Coefficient de striction (Z^{Na}/Z^{Ar}) |
|-----------------|--|---|---|---|
| 423 | 1,01 | 1,01 | 0,99 | 0,93 |
| 523 | 0,99 | 1,00 | 1,04 | 0,90 |

Tableau 2 : Résultats des essais menés par Tanaka sur un acier faiblement allié en milieu sodium liquide comparés aux résultats qu'il a obtenus à l'air [Tanaka 1969]

Old est le premier auteur à entreprendre une étude plus conséquente sur la FML des matériaux à base fer dans le sodium liquide [Old 1973]. Il étudie le comportement d'un acier bas carbone et d'un acier austénitique de type 316. Pour cela, il effectue des essais mécaniques de traction monotone sur une géométrie axisymétrique à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} sur une plage de température allant de 473 K à 873 K. Afin de se rapprocher au maximum des conditions rencontrées dans un réacteur nucléaire, il est également le premier auteur à limiter, autant que possible, la teneur en impuretés du sodium. Les essais sont ainsi effectués sous une atmosphère d'argon. La teneur en oxygène dissous dans le sodium est d'environ $20 \mu\text{g/g}$ d'après des mesures par distillation sous vide. Avant les essais mécaniques, le mouillage est promu par un maintien à 923 K pendant 30 min. Aucune vérification, visuelle par exemple, n'est toutefois mentionnée par l'auteur. L'acier de type 316 ne présente aucun signe de fragilisation hormis une rupture intergranulaire près de la surface de l'éprouvette. Celle-ci est attribuée à une carburation du matériau, qui est confirmée par des analyses effectuées par microsonde nucléaire. Afin d'augmenter la sensibilité de certaines éprouvettes d'acier bas carbone à la FML, des entailles ont été usinées. D'après les résultats des essais mécaniques et des observations en microscopie optique des éprouvettes rompues, l'auteur conclut qu'aucun phénomène de fragilisation n'a eu lieu en milieu sodium liquide. On notera toutefois que l'essai à 673 K sur l'acier bas carbone présente une charge à rupture significativement réduite (3,4 kN contre 5,3 kN en argon) mais un allongement plus important, ce qui justifie probablement la difficulté d'interprétation mentionnée par l'auteur.

Les essais regroupés au cours de cette première partie mettent notamment en évidence les progrès effectués sur la compréhension de la FML et sa phénoménologie. L'introduction d'un maintien en température avant les essais mécaniques effectués par Old traduit la compréhension du rôle du mouillage sur la sensibilité à la FML. Une procédure expérimentale adaptée aux particularités du couple étudié a également été mise en place progressivement : contrôle des impuretés, prise en compte de la problématique de carburation. Ces études préliminaires ont permis de souligner les principaux points à surveiller lors d'une étude de FML dans le sodium liquide. Aucune dégradation des propriétés mécaniques n'est alors connue jusqu'à une seconde période qui va démarrer au début des années 1990.

Skeldon en 1994 publie les premières preuves d'une réduction des propriétés mécaniques en milieu sodium liquide sur l'acier T91 [Skeldon 1994]. Les essais mécaniques sont effectués en milieu fermé et avec une teneur contrôlée en impuretés. Le montage expérimental de Skeldon permet l'utilisation d'éprouvettes comportant un réservoir de sodium scellé. Ces éprouvettes étant étanches car leur extrémité est soudée, elles permettent de travailler dans un système fermé et de limiter à la fois la contamination du sodium et sa vaporisation à haute température. La particularité de cette étude est l'ajout d'impuretés au sodium liquide sous forme de soude. Un maintien à 673 K pendant 24 h a permis de s'assurer que le mouillage n'avait pas d'influence sur les résultats des essais mécaniques à basse température (423 K). Les essais sont effectués à une température comprise

entre 423 K et 773 K. A une vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} , Skeldon observe l'occurrence d'une fragilisation, dont l'intensité augmente avec la température de l'essai jusqu'à un recouvrement de la ductilité entre 723 K et 748 K (voir figure 17a). Cette température de recouvrement de la ductilité augmente avec la vitesse de déformation. A l'inverse, l'allongement à rupture des éprouvettes diminue avec l'abaissement de la vitesse de déformation. L'auteur parle de longueurs de fissures variables en fonction des essais, et celles-ci augmentent avec la température. Il est également mentionné que la rupture a lieu avant d'atteindre la résistance à la traction pour des températures supérieures ou égales à 573 K. La réduction des propriétés mécaniques est associée à un changement de mode de rupture. L'observation des faciès de rupture permet à l'auteur d'identifier le mode de rupture comme étant du quasi-clivage. Un exemple de faciès est visible en figure 17b.

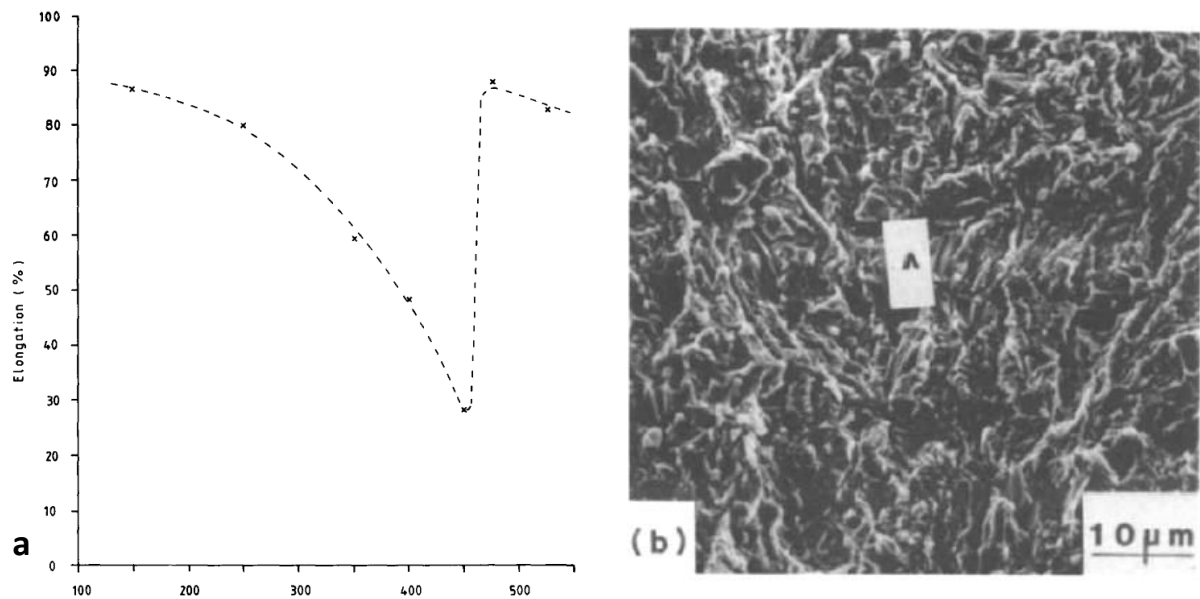


Figure 17 : a) Influence du sodium liquide sur l'allongement à rupture du T91 en fonction de la température de l'essai pour une vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} , b) faciès de rupture obtenu en milieu sodium liquide [Skeldon 1994]

Dans une seconde partie, l'auteur étudie en détail le rôle des impuretés non-métalliques (O, H). Il écarte le rôle du carbone ainsi que celui de l'azote à cause de leurs très faibles solubilités à ces températures. Pour ce faire, Skeldon utilise trois méthodes différentes. La première consiste à refroidir une partie de l'éprouvette pendant 48 h afin de faire précipiter une partie des impuretés. Cette méthode a l'avantage de pouvoir réguler la teneur du sodium en impuretés en fonction de leur solubilité. En effet, celle-ci est étroitement dépendante de la température comme décrit en section 1.2.1. Il met également en place une autre méthode, qui consiste à piéger les impuretés avec du zirconium lors d'un maintien à chaud (923 K pendant 72 h). Enfin, un essai est effectué avec du sodium issu d'une boucle anisotherme, dont le passage dans un piège froid a permis de limiter sa teneur en impuretés. Avec les deux premières méthodes, il établit le diagramme présenté en figure 18.

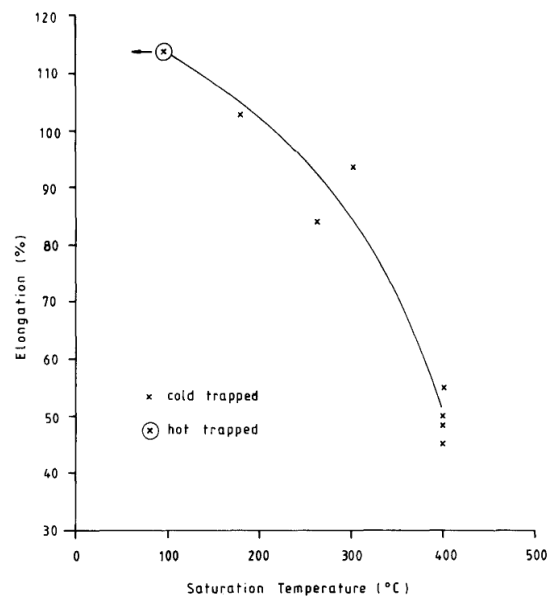


Figure 18 : Influence de la teneur en impuretés (représentée par la température de saturation) sur l'allongement à rupture après essai mécanique à 673K (cold trapped = purifié par passage du sodium dans un piège froid, hot trapped = purifié par un piège de zirconium) [Skeldon 1994]

L'influence des impuretés sur la FML du T91 dans le sodium liquide est évidente. C'est ce qui conduit l'auteur à conclure qu'une impureté est responsable de la fragilisation du T91. Cependant, l'impureté mise en cause (oxygène ou hydrogène) n'a pas pu être identifiée.

Les mêmes auteurs ont ensuite fait des essais similaires avec d'autres matériaux à base fer afin d'étudier le rôle du chrome et de la microstructure [Hilditch 1995]. Seul un ou deux essais sont effectués pour chaque matériau. La température varie entre 473 K et 573 K et la vitesse de déformation est de 10^{-6} s^{-1} . Il est mentionné que le sodium utilisé contenait des impuretés. On se place donc dans des conditions similaires à celles entraînant la fragilisation du T91, présentées précédemment. Pour cela, les essais sont effectués sur du fer Armco et des aciers 15Mo3, A508III et 2¼Cr-1Mo. Quelle que soit la nature de la microstructure (respectivement ferritique, perlitique, bainitique ou martensitique), les matériaux sont fragilisés dans le sodium liquide. Cela montre également que le chrome n'est pas essentiel à l'occurrence de la FML et ne change pas significativement son intensité. Différents résultats des essais mécaniques sont présentés en figure 19.

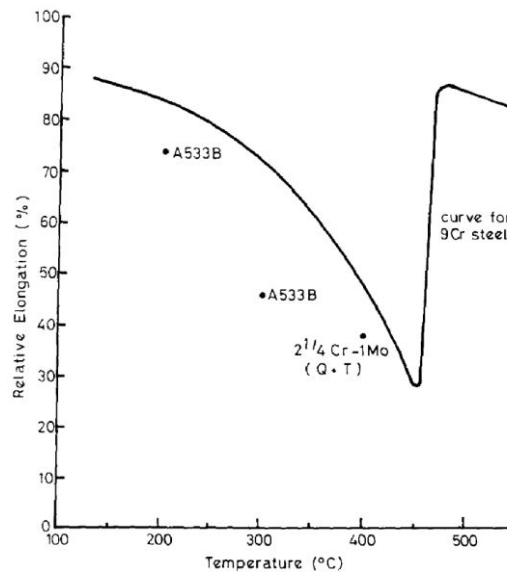


Figure 19 : Réduction de l'allongement à rupture pour l'acier bainitique A508III et l'acier martensitique 2 ¼ Cr-1Mo en fonction de la température et en comparaison avec celle du T91 [Hilditch 1995]

Des traitements thermiques différents ont été appliqués sur certains matériaux, ainsi l'acier 15Mo3 a été testé dans une condition trempé – revenu (microstructure perlitique) et dans une condition non revenu (trempe uniquement, microstructure martensitique). De même, l'acier 2 ¼ Cr-1Mo a été testé dans une condition trempé – revenu et dans une condition non revenu (microstructure « martensitique » dans les deux cas). Les alliages n'ayant pas eu de revenu ont montré une sensibilité plus importante à la FML à travers un allongement à rupture réduit par rapport à la condition trempé – revenu.

La rupture observée par l'auteur est essentiellement par quasi-clivage, mais le chemin de fissuration semble également alternativement intergranulaire et transgranulaire dans certains cas. Les différents modes de rupture observés en fonction du matériau étudié sont présentés dans le tableau 3. Des exemples de faciès de rupture sont présentés en figure 20.

| Acier | 15Mo3 (TR) | 15Mo3 (T) | A508III | 2 ¼ Cr-1Mo (TR) | 2 ¼ Cr-1Mo (T) | Fer Armco |
|-----------------|------------|-----------|---------|-----------------|----------------|-----------|
| Mode de rupture | TG + IG | TG + IG | QC | QC | QC + IG | QC |

Tableau 3 : Mode de rupture observé en fonction de l'acier testé en sodium et de son état métallurgique. TR = Trempé et revenu, T = Trempé uniquement, TG = Transgranulaire, IG = Intergranulaire, QC = Quasi-clivage

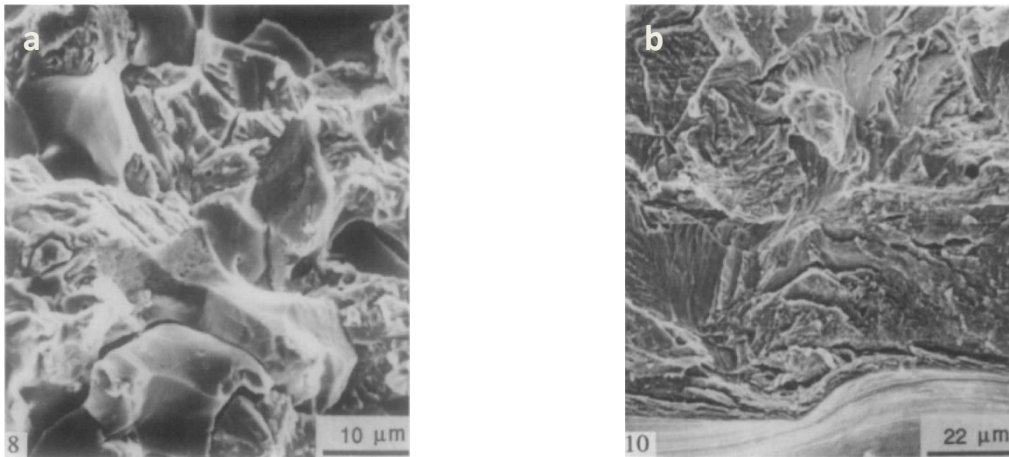


Figure 20 : Micrographies MEB du faciès de rupture obtenu en milieu sodium : a) l'acier perlitique 15Mo3, b) le fer Armco

D'autres travaux ont été effectués plus récemment sur le couple T91 / sodium [Hamdane 2012]. Cette fois, c'est l'influence de la dureté du matériau qui est étudiée par le biais de modifications de la température de revenu de l'acier. Les essais sont faits sous atmosphère argon, mais la teneur du sodium et de l'atmosphère d'argon en impuretés sont inconnues. Après des essais mécaniques biaxiaux (« small punch test »), des observations du faciès de rupture sont effectuées au MEB afin d'identifier le mode de rupture. Les essais sur le T91 dans son état métallurgique standard ne montrent pas de signe de réduction de la ductilité contrairement aux résultats de Skeldon [Skeldon 1994]. A contrario, les matériaux durcis (pas de revenu ou revenu à 823K) sont fragilisés. Ces observations confirment le rôle du revenu sur la sensibilité des aciers à la FML décrit par Hilditch [Hilditch 1995]. La réduction des propriétés mécaniques est amplifiée par une diminution de la vitesse de sollicitation et par une augmentation de la température conformément aux observations de Skeldon. La phénoménologie diffère toutefois, puisque la fragilisation se déroule visiblement en deux phases. Une étape d'amorçage a lieu pendant laquelle la fissure se propage dans les anciens joints de grains austénitiques. Au-delà de quelques dizaines ou centaines de microns, la fissure se propage en suivant un chemin transgranulaire. Des micrographies du faciès de rupture sont visibles en figure 21.

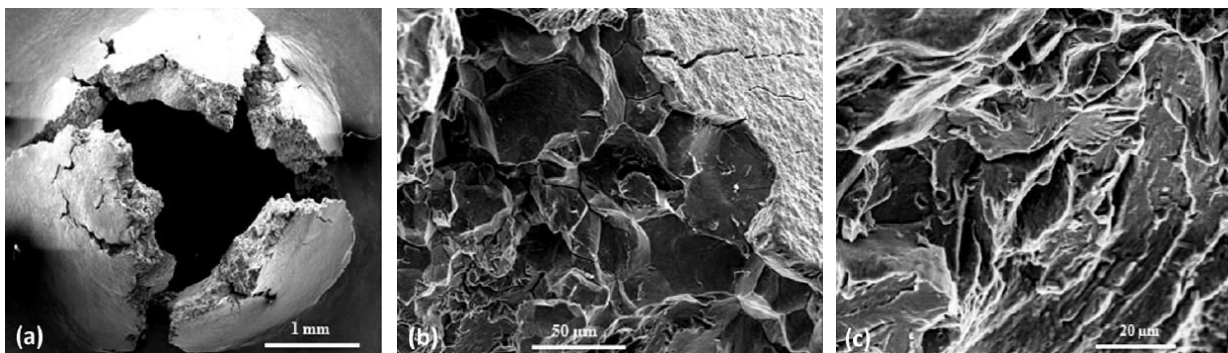


Figure 21 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'échantillons de SPT de T91 après un revenu à 823K au contact du sodium liquide : a) vue d'ensemble, b) zone d'amorçage intergranulaire et c) zone de propagation transgranulaire

Essais de fatigue

Nous avons vu précédemment qu'une sollicitation cyclique du matériau permet d'augmenter la sensibilité à la FML. Le comportement des aciers sous de telles conditions de sollicitation a été largement étudié dans le sodium liquide [Chopra 1983] [Kannan 2009] [Natesan

2009]. Les essais sont généralement effectués au sein d'une boucle anisotherme, où les impuretés en sursaturation sont piégées dans les zones froides afin de garantir une bonne pureté du sodium et des conditions physico-chimiques constantes tout au long de l'essai. Les conclusions tirées par les différents auteurs sont en accord. Aucun cas de FML d'acier dans le sodium liquide n'a été rapporté en fatigue aux températures testées. Les différentes nuances étudiées sont les aciers 9Cr-1Mo, 2¼Cr-1Mo, 304SS et 316SS [Chopra 1983]. Une augmentation du nombre de cycles nécessaires à la rupture est généralement observée dans le sodium (figure 22).

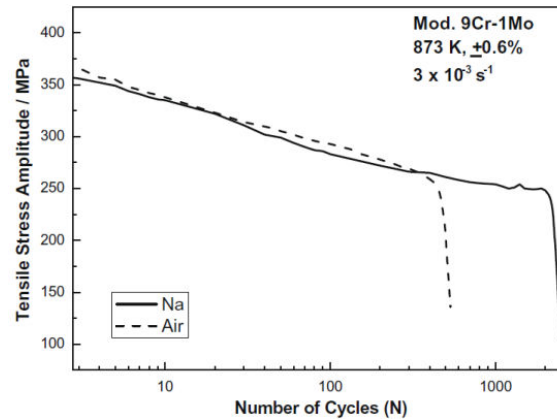


Figure 22 : Amplitude du niveau des contraintes en fonction du nombre de cycles pour l'acier 9Cr-1Mo à 873 K à l'air et dans le sodium liquide ($\frac{\Delta \epsilon_f}{2} = 0,6 \%$, $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

Ce comportement est attribué à la faible teneur du sodium en oxygène (la pression partielle équivalente en oxygène est de l'ordre de 10^{-40} atm), qui supprime l'oxydation du matériau. Comparé aux essais effectués à l'air, l'amorçage des fissures se fait plus tard et leur propagation est plus lente. En effet, l'oxydation limite la réversibilité du glissement qui a lieu lors du cycle montant. La ségrégation d'éléments non métalliques aux joints de grains ou dans les bandes de glissements peut également accélérer la fissuration. De plus, le durcissement de la surface à cause de l'oxydation peut entraîner une accumulation de la déformation et de la cavitation [Chopra 1983]. Cette amélioration des propriétés mécaniques en milieu sodium est particulièrement visible pour les faibles amplitudes [Kannan 2009]. James a étudié la propagation de fissures de fatigue dans un acier 304SS immergé dans le sodium liquide pour des températures de 700 K et 811 K [James 1975]. Ces essais ont été effectués pour deux teneurs en oxygène dissous (1 - 3 µg/g et 20 - 40 µg/g). Quelle que soit la condition utilisée, le comportement de l'acier 304SS est similaire à celui observé sous vide. L'auteur suggère donc que dans ces conditions, la teneur en oxygène du sodium n'a pas d'influence sur la propagation des fissures. On doit cependant relever une réduction du nombre de cycles à rupture ($\approx 50\%$) due à un endommagement en fluage de l'acier 2¼Cr-1Mo lorsqu'un maintien en traction est introduit ou lorsque la phase de traction du cycle de sollicitation est particulièrement lente ($4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Certaines conditions de sollicitations cycliques conduisent également à une modification du mode de rupture et à l'apparition de rivières (figure 23) [Chopra 1983]. Un comportement similaire est reporté pour l'acier 9Cr-1Mo [Kannan 2011].

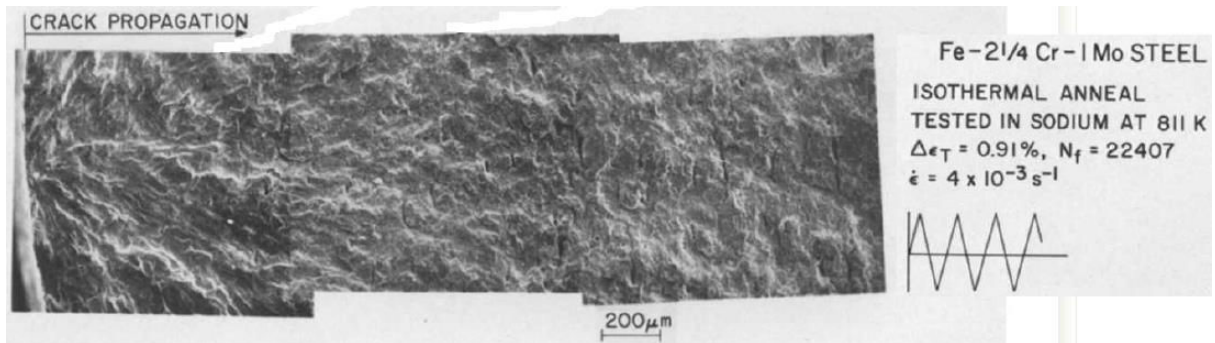


Figure 23 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'un acier 2 ¼ Cr – 1 Mo rompu en fatigue en milieu sodium où des rivières partant de la zone d'amorçage sont visibles

Enfin, il faut également noter que les phénomènes de carburation/décarburation constituent la principale source de modification des propriétés mécaniques au cours de tels essais [Natesan 2009]. Ils seront décrits plus en détail dans la section 1.2.2.

Essais de fluage

De nombreux travaux ont été menés sur le fluage des aciers dans le sodium liquide [Fidler 1978] [Borgstedt 1986] [Chopra 1983] [Borgstedt 1991] [Abe 1987] [Mishra 1992]. Similairement aux essais de fatigue, les essais de fluage sont généralement effectués dans une boucle anisotherme afin d'avoir un contrôle précis des impuretés dissoutes (sauf [Abe 1987] et [Fidler 1978]). Le comportement des aciers 2¼Cr-1Mo, 304SS, 316SS, Incoloy 800 et 316LN est décrit dans la littérature. De manière encore plus appuyée qu'en fatigue, les phénomènes de carburation / décarburation influencent fortement le comportement en fluage du matériau. L'acier 2¼Cr-1Mo est sujet à la décarburation dans le sodium, ce qui va considérablement réduire ses propriétés en fluage [Chopra 1983].

Une dégradation des propriétés en fluage de l'acier austénitique 304SS a été rapportée dans plusieurs études pour des températures d'essai de 823 K à 873 K [Borgstedt 1986] [Borgstedt 1991] [Abe 1987]. Une réduction du fluage tertiaire du matériau, associée à une rupture intergranulaire (figure 24), est observée. Cette fragilisation est d'autant plus intense que la température d'essai est importante. Le transfert de carbone entre l'acier et le milieu sodium semble également affecter ce phénomène sans pour autant en être la cause. En condition carburante, une réduction du fluage tertiaire a lieu sans modifier le temps nécessaire pour atteindre le stade du fluage tertiaire. Ce temps est par contre réduit en sodium en condition décarburente. Cet effet additionnel observé uniquement en conditions décarburentes est attribué aux phénomènes de corrosion liés au transfert de carbone. Il existe par contre une controverse sur le rôle de l'oxygène dissous dans le sodium sur la modification du mode de rupture. En effet, Abe montre un léger effet de la teneur en oxygène sur la propagation de fissure [Abe 1987] et établit donc que l'oxygène est responsable de ce phénomène de fragilisation alors que Borgstedt, a contrario, l'impute à l'absence d'oxygène, qui empêche l'érouissage des fissures en milieu sodium [Borgstedt 1991]. Certains travaux ont également permis de montrer que l'Incoloy 800 possède un comportement similaire [Fidler 1978].

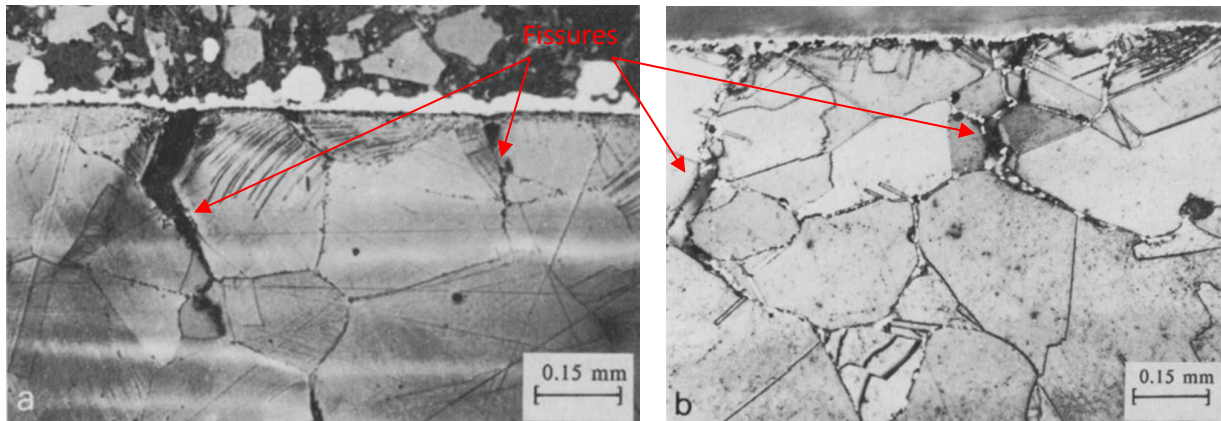


Figure 24 : Micrographie optique de fissures intergranulaires observées après une sollicitation en fluage à une température de 823 K : a) à l'air de 3848h à 224MPa b) dans le sodium de 3236 h à 215 MPa [Borgstedt 1991]

Ce n'est pas le cas des aciers 316SS et 316LN, qui ne présentent pas de modifications significatives de leurs propriétés en fluage en milieu sodium. Cette différence de comportement avec les aciers de type 304 est expliquée par Mishra par la présence de molybdène dans les aciers de type 316 qui va modifier la précipitation des carbures de chrome [Mishra 1992]. Comme lors des essais de fatigue, la carburation peut avoir une influence sur les propriétés en fluage des aciers austénitiques. Elle est cependant faible et ne sera pas détaillée dans cette partie.

1.1.5. Synthèse

En conclusion, les paramètres influençant la sensibilité à la fragilisation par les métaux liquides sont nombreux. Il est généralement difficile de modifier un unique paramètre afin d'étudier son influence indépendamment des autres. En conséquence, les démarches à entreprendre afin de caractériser l'effet de chaque paramètre sur la sensibilité à la FML sont souvent complexes. La diversité des observations portant sur l'influence d'un même paramètre oblige à procéder au cas par cas et à établir une solide base expérimentale pour chaque étude. Toutefois, cette diversité suggère également que les phénomènes à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques ne sont pas identiques pour tous les couples métal solide / métal liquide étudiés. Cela a conduit les chercheurs à proposer nombre de mécanismes à partir de leurs observations expérimentales. Bien que transcrivant fidèlement ces observations, ces mécanismes peinent à donner une vision prédictive et fidèle à tous les cas de FML rencontrés. Comme évoqué précédemment, les interactions complexes entre les différents paramètres influents de la FML, qui semblent soulever des observations apparemment contradictoires, montrent en réalité que ce phénomène est encore mal compris. L'existence d'un unique mécanisme reste à prouver et le cas échéant, un critère permettant d'expliquer l'implication d'un mécanisme précis plutôt qu'un autre est également à établir.

Concernant le couple sodium / fer en particulier, les différentes campagnes d'essais visant à mettre en évidence une éventuelle FML sont marquées par une évolution de la méthodologie appliquée. Les conséquences d'une attention particulière envers la pureté du sodium, la nécessité de multiplier les conditions d'essais et les problématiques de mouillage sont traduites par l'évolution progressive des procédures expérimentales appliquées. Ces évolutions suivent parallèlement celles

décrites dans les paragraphes précédents et qui concernent la FML en général. Les autres modes de sollicitation (fatigue, fluage) n'ont toutefois pas montré de fragilisation significative du matériau, hormis avec les aciers de type 304 et Incoloy 800, et cela malgré l'absence de critère phénoménologique connu expliquant l'absence de FML (pas de formation de composés intermétalliques, solubilité mutuelle limitée). Ces résultats montrent toutefois que la prise en compte et l'étude d'autres interactions induites par l'environnement métal liquide est indispensable, en particulier dans le cas du sodium. En effet, des impuretés dissoutes dans le sodium (oxygène ou hydrogène) semblent provoquer une réduction des propriétés mécaniques. La carburation, liée au carbone dissous dans le sodium, semble également être un phénomène très influent sur les propriétés mécaniques. C'est pourquoi la physico-chimie du sodium sera détaillée dans les paragraphes suivants.

Malgré ces nombreuses études, il reste de nombreuses questions en suspens à propos du couple acier / sodium : quel est le rôle joué par les impuretés décrit par Skeldon? Quelle(s) impureté(s) est(sont) impliquée(s)? Pourquoi la FML est-elle observée dans certaines conditions et non dans d'autres ? Est-ce qu'un phénomène de FML est observé dans le cas de la réduction du fluage tertiaire de l'acier 304 ? Peut-on apporter une quantification de la réduction des propriétés mécaniques ? Quels sont les mécanismes qui régissent la fragilisation des aciers par le sodium liquide ? Nous tenterons d'apporter des réponses à ces différentes questions grâce aux travaux entrepris dans cette thèse.

1.2. Physico-chimie du sodium

Le sodium est utilisé comme caloporteur dans les réacteurs à neutrons rapides pour ses nombreuses qualités, telles que sa faible modération, sa bonne conductivité, sa bonne capacité calorifique, sa faible température de fusion et sa température de vaporisation élevée. Cette application a motivé de nombreuses études de ses propriétés physiques et chimiques. Comme précisé dans la partie précédente, une bonne connaissance de la physico-chimie du milieu est indispensable pour mener à bien une étude de FML. L'état de l'art des connaissances sur l'influence du sodium sur le comportement mécanique des aciers a permis de montrer que cette caractéristique est particulièrement vraie pour le sodium. C'est pourquoi cette partie fera l'objet d'une description de la physico-chimie dans ce milieu.

L'accent sera mis sur la chimie des impuretés et les différents types d'interactions entre les aciers et le sodium (corrosion, diffusion, etc.). Enfin, nous nous focaliserons en particulier sur le mouillage des aciers par le sodium liquide puisque cela est un critère essentiel à l'observation de fragilisation par les métaux liquides.

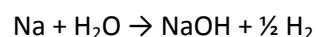
1.2.1. Chimie du sodium

Le sodium a pour état fondamental la configuration $[\text{Ne}] 3s^1$ et fait partie de la famille des alcalins. Un électron est donc facilement cédé pour retrouver la structure électronique propre aux gaz nobles. L'énergie d'ionisation faible du sodium en fait un élément très réactif. Cette caractéristique est également à l'origine de son caractère fortement réducteur.

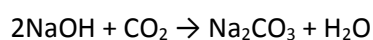
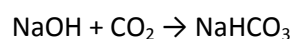
Réactions du sodium solide avec l'air

Cas de l'air humide

D'un point de vue extérieur, le sodium solide au contact de l'air se ternit dans un premier temps, puis se recouvre d'une pellicule blanche. La première réaction qui se produit a lieu avec les molécules d'eau présentes dans l'air. L'équation correspondante est la suivante:



La pellicule blanche qui est observée ensuite est constituée de carbonates de sodium. Ils se forment par réaction de la soude fraîchement produite avec l'air et en particulier le dioxyde de carbone. Voici le schéma réactionnel qui peut avoir lieu [Borgstedt 1987]:

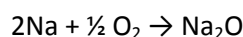


Toujours dans le cas du sodium solide, l'apparition de ces carbonates permet de protéger le sodium contre les impuretés de l'air en créant une barrière, limitant sa contamination au phénomène de diffusion à travers la couche de carbonates, qui est relativement lent. La vitesse de cette réaction

dépend de l'épaisseur de la couche de diffusion et peut fortement varier avec la composition de l'air. Ce phénomène est rendu complexe par sa cinétique hétérogène (réaction entre un corps solide et un corps gazeux). Le CO₂ peut également être utilisé comme atmosphère à basse température, car il neutralise les effets de la soude en formant des carbonates, qui ne sont pas corrosifs vis-à-vis de l'acier.

Cas de l'air sec

En l'absence d'humidité dans l'air, il se forme une couche d'oxyde de sodium Na₂O sur le sodium solide. Ce composé résulte de la réaction du sodium avec l'oxygène gazeux.



Conditions réelles

Dans des conditions réelles, les deux types de réactions présentées précédemment peuvent intervenir simultanément. La proportion de chacune de ces réactions dépendra de la composition de l'air. Dans des conditions atmosphériques « normales » la formation d'hydroxyde de sodium semble prépondérante.

Réaction avec les gaz rares

Le sodium ne réagit pas avec les gaz rares, dont la structure électronique garantit une grande stabilité. Leur solubilité est également très faible [Borgstedt 1987]. Ils peuvent donc servir de couverture inerte.

Réaction avec l'azote

Les interactions sodium – azote ont été moins étudiées que celles avec l'oxygène, le carbone ou l'hydrogène par exemple. Ceci est probablement dû à une faible solubilité de l'azote dans le sodium liquide pur. Celle-ci peut être estimée par à partir d'une expression établie à partir des données de Veleckis [Veleckis 1969].

$$\log_{10} S_N = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{1150} \left(-5,12 - \frac{2660}{T} \right)$$

avec S_N la solubilité en azote du sodium en µg/g et T la température en K. A 773 K, elle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ µg/g. Cette très faible solubilité est cependant fortement influencée par la formation de composés ternaires par exemple tels que le composé NaCN par exemple. La thermochimie du système Na-C-N a été étudiée par Migge notamment [Migge 1982].

Réaction avec le carbone

Le sodium ne réagit pas avec le carbone cristallisé, à l'exception de la formation de Na₂C₂ avec le coke et le noir de fumée à 1173 K. Sa solubilité dans le sodium liquide n'est pas négligeable, et on peut en retrouver dissous lors de pollutions dans le caloporteur des RNR. La limite de solubilité

du carbone peut être estimée par une expression établie par Thompson [Thompson 1979] à partir d'une revue des données de la littérature (figure 25).

$$\log Sc = 7,449 - \frac{5858}{T}$$

avec Sc la solubilité du carbone en $\mu\text{g/g}$ et T la température en K.

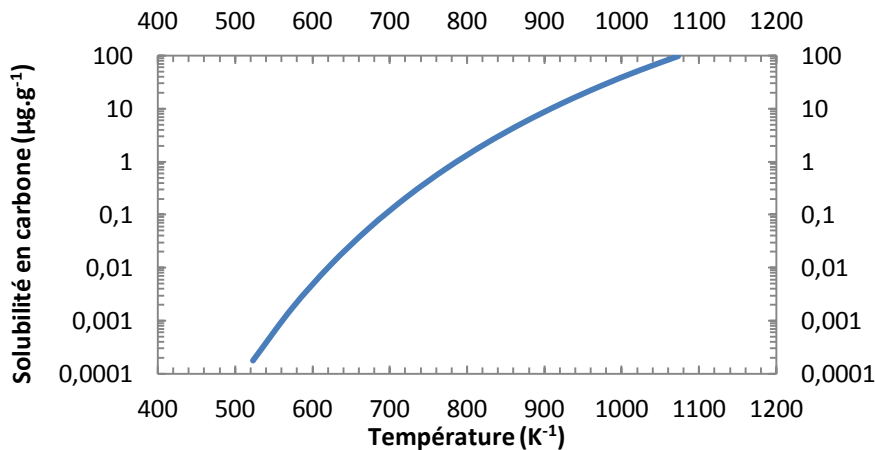


Figure 25 : Solubilité du carbone dans le sodium liquide en fonction de la température

Un phénomène de transfert de carbone entre le sodium et les matériaux de structure peut avoir lieu et être problématique pour les matériaux de structure. Ainsi, on assiste par exemple à une décarburation des aciers ferritiques si leur teneur en chrome est inférieure à 5% massique [Sannier 1975]. Cela conduit à une dégradation des propriétés mécaniques : résistance à la traction, en fluage, etc. Au contraire, ces aciers austénitiques sont plus souvent carburés, ce qui se traduit par une plus grande fragilité. Ces phénomènes seront détaillés en section 1.2.2. Le carbone est transporté libre dans le sodium ou sous forme liée : Na_2C_2 , Na_2CO_3 , NaCN , etc. La présence potentielle de Na_2CO_3 explique le fait que la teneur en oxygène dans le sodium influence la solubilité en carbone [Borgstedt 1986].

Une étude a cependant permis de montrer que ces carbonates ne sont stables au contact du sodium liquide qu'à haute température ($T > 932\text{K}$) et pour une teneur importante en carbone et en oxygène [Migge 1982]. Un exemple des domaines de stabilité est donné en figure 26. A basse température, ils vont se décomposer en carbone et en oxydes de sodium.

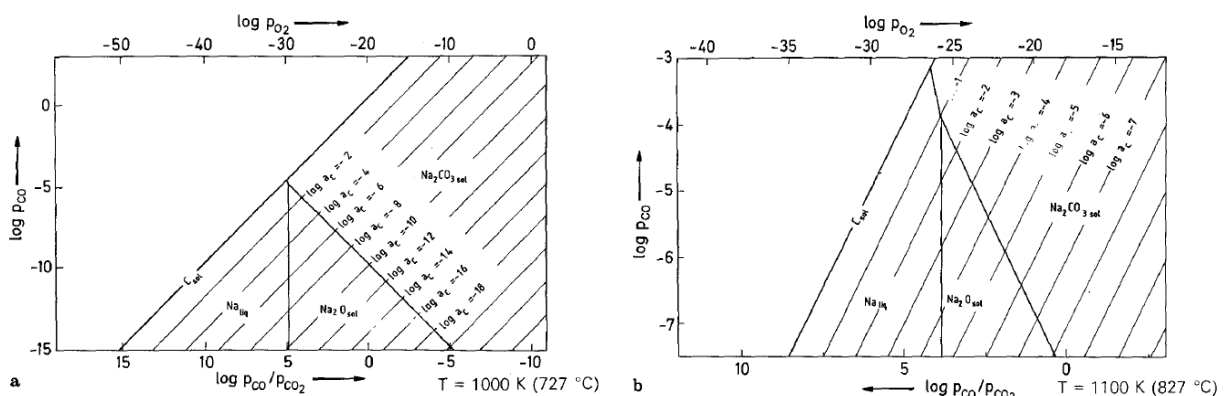


Figure 26 : Domaines de stabilité de différents composés présents dans le système Na-C-O à a) 1000K, b) 1100K [Migge 1982]

Réaction avec les halogènes

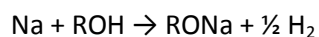
Le sodium étant un fort réducteur, il aura tendance à réagir avec les oxydants. C'est le cas des halogènes à qui il manque un électron sur la couche de valence. Le produit de la réaction est le sel correspondant.

Réaction avec les produits organiques

Le sodium est fréquemment utilisé en chimie organique comme agent de réduction. Il réagit à température ambiante avec les composés comportant un groupement hydroxyle ou un élément oxygène dans leur groupement fonctionnel. On retrouve donc les alcools, les acides carboxyliques, certains aldéhydes, cétones, esters et les peroxydes. Les hydrocarbures saturés et aromatiques sont par contre sans réaction avec le sodium à température ambiante. Ils sont utilisés pour sa conservation (huile, dérivé pétrolifère, etc.). Les solvants chlorés provoquent avec le sodium la formation de dichloroacétylène qui engendre une réaction explosive, de même qu'avec le tétrachlorure de carbone [Rodriguez 1997].

Cas des alcools

Plus modérée que celle du sodium avec l'eau, la réaction exothermique suivante se produit:



avec R la chaîne hydrocarbonée. Plus la chaîne carbonée est courte plus la cinétique est rapide. La tendance a donc été de privilégier des chaînes longues. Cependant, plus la chaîne est longue, plus le risque de décomposition thermique est grand, ce qui peut donner lieu à un emballement thermique.

Réaction avec l'oxygène

Le diagramme de phase du système sodium - oxygène est donné en figure 27.

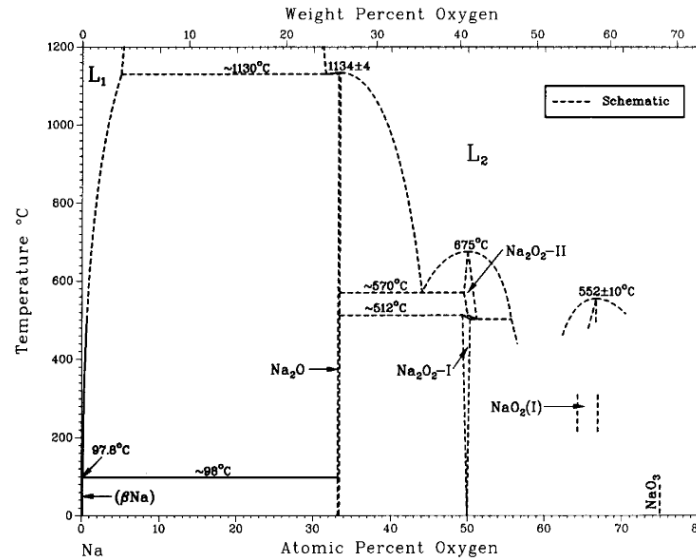
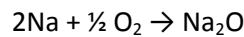


Figure 27 : Diagramme de phases sodium – oxygène [Wriedt 1987]

On constate qu'il existe plusieurs composés sodium - oxygène susceptibles de se former en fonction des conditions physico-chimiques. Le composé Na₂O est le plus susceptible de se former dans nos conditions (basse teneur en oxygène). Sa formation a déjà été mentionnée lors des réactions du sodium au contact de l'air. Cependant, jusqu'à une certaine limite, fonction de la température, l'oxygène est soluble dans le sodium. On peut noter que l'oxygène, lorsqu'il est dissous dans le sodium, est présent sous la forme ionique O²⁻. Au-delà de la limite de solubilité, il y a formation de Na₂O.



Son enthalpie libre de formation peut être estimée grâce à l'expression suivante donnée par Sreedharan [Sreedharan 1980].

$$\Delta G_{f,T}^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}) = -421530 + 141,41T$$

avec T la température en K et $\Delta G_{f,T}^{\circ}(\text{Na}_2\text{O})$ l'enthalpie libre de formation exprimée en J/mol Na₂O.

Plusieurs lois permettent d'estimer la solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide. Parmi celles-ci, la loi de Thorley, issue d'une revue critique et complète de la littérature, est couramment utilisée [Thorley 1989].

$$\log[\text{O}^{2-}] = 5,153 - \frac{1803}{T}$$

avec $[\text{O}^{2-}]$ la concentration en oxygène en µg/g et T la température en K. Il est à noter que cette expression est valide sur l'intervalle [387 K; 799 K] et uniquement lorsque le sodium contient une faible teneur en hydrogène. En effet, l'oxygène peut réagir avec l'hydrogène et augmenter sensiblement sa solubilité. Ce point sera détaillé plus loin. La solubilité de l'oxygène d'après la formule établie par Thorley est tracée en figure 28.

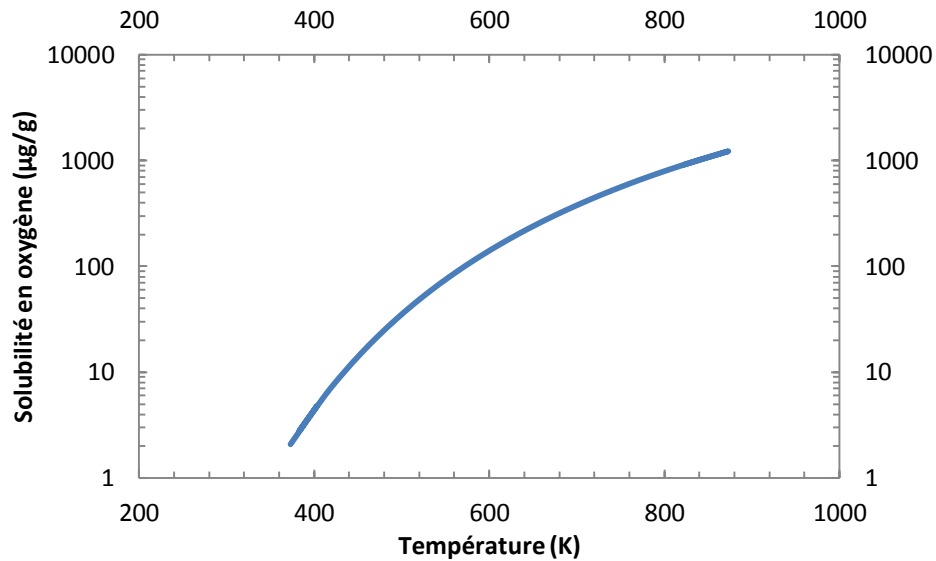


Figure 28 : Solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide en fonction de la température

On constate sur cette figure que la solubilité de l'oxygène augmente significativement avec la température. Ainsi, la teneur en oxygène avoisine zéro pour une température proche du point de fusion du sodium. Cette propriété est souvent utilisée dans les RNR et les boucles anisothermes. En effet, on peut contrôler la teneur du sodium en impuretés en fixant la température en un point à une valeur basse, où les impuretés précipitent lorsqu'elles sont en sursaturation, permettant ainsi un contrôle simple de la teneur en oxygène. Ceci est particulièrement important car certains mécanismes de corrosion sont activés par l'oxygène. La limitation de la concentration en oxygène permet aussi d'éviter le bouchage des conduits et les pertes de refroidissement par formation de dépôts.

On peut noter que la pression d'oxygène en équilibre avec du sodium saturé en oxygène est extrêmement basse. Concrètement, cela signifie que tout l'oxygène présent dans l'atmosphère sera dissous dans le sodium ou présent sous forme de Na_2O . En effet, d'après des calculs thermodynamiques, Jansson estime la pression d'oxygène saturante à environ 10^{-95} atm à 400 K [Jansson 1970].

Réaction avec l'hydrogène

De la même façon que l'oxygène, l'hydrogène a une certaine solubilité dans le sodium liquide et peut interagir avec celui-ci. Un diagramme de phase établi à une pression de 108 bars est visible en figure 29.

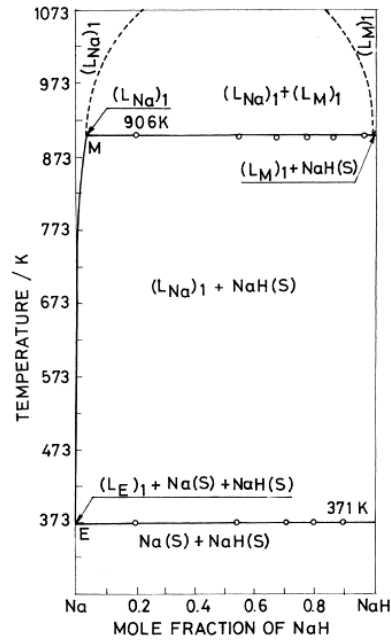


Figure 29 : Diagramme de phase du système Na-NaH à une pression de 108 bars

En solution, il est présent sous la forme de protons (ions H^-). Plusieurs lois permettent de donner une estimation de sa solubilité. La plus utilisée a été établie par Whittingham [Whittingham 1976] :

$$\log[H^-] = 6,467 - \frac{3023}{T}$$

avec $[H^-]$ la concentration en hydrogène en $\mu\text{g/g}$ et T la température en K. Cette expression est valide sur l'intervalle [423 K; 677 K] et uniquement lorsque le sodium ne contient qu'une faible teneur en oxygène dissous.

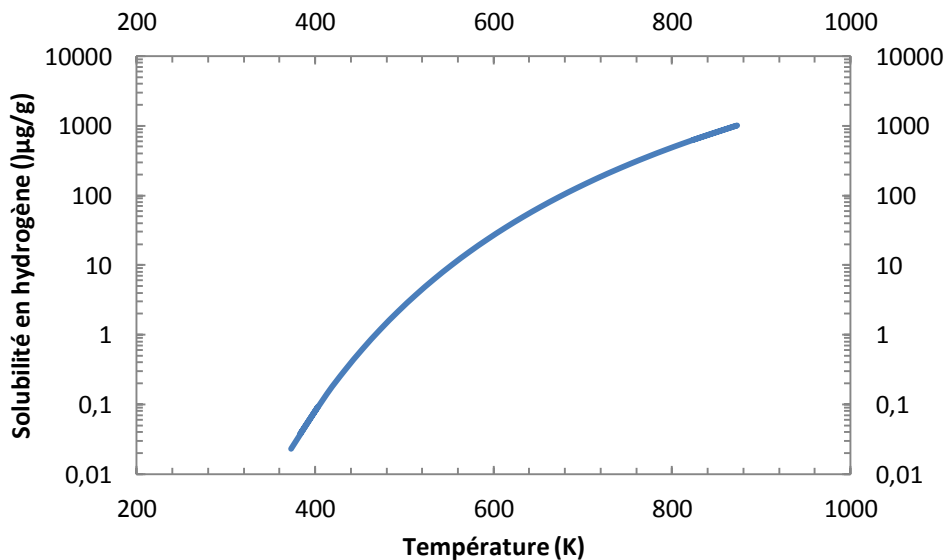


Figure 30 : Solubilité de l'hydrogène dans le sodium liquide en fonction de la température

L'hydrogène respecte la loi de Henry dans le sodium liquide :

$$a(H) = \gamma(H) \cdot [H^-]_{Na}$$

avec $a(H)$ l'activité de l'hydrogène dans le sodium liquide et $\gamma(H)$ le coefficient d'activité qui est égal à l'inverse de la solubilité en hydrogène, définie précédemment.

Dans le domaine où le sodium n'est pas saturé en hydrogène, la loi de Sieverts s'applique et permet de décrire la teneur du sodium en hydrogène en fonction de la pression partielle d'hydrogène :

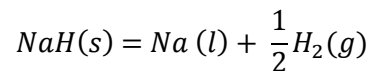
$$[H^-]_{Na} = Ks \cdot pH_2^{\frac{1}{2}}$$

avec $[H^-]_{Na}$ la concentration en hydrogène du sodium liquide en $\mu\text{g/g}$, pH_2 la pression partielle en hydrogène en bar et Ks la constante estimée par Vissers [Vissers 1974] dont l'expression sur l'intervalle [644K ; 773K] est :

$$\log Ks = 2,298 - \frac{122}{T}$$

avec T la température en Kelvin et Ks en $\mu\text{g} \cdot \text{bar}^{-1/2} / \text{g}$.

Au-delà de la limite de solubilité, le sodium est saturé en hydrogène et il se forme du NaH. On rencontre ainsi fréquemment l'hydruide de sodium (NaH), qui se décompose suivant l'équilibre suivant :



Whittingham a estimé la pression d'hydrogène à l'équilibre à saturation, qui est donnée par l'expression suivante :

$$\log(pH_{2, sat}) = 13,82 - \frac{6122}{T}$$

avec T la température en Kelvins et $pH_{2, sat}$ la pression d'hydrogène à l'équilibre à saturation en Pa.

La cinétique de dissolution de l'hydrogène a également été étudiée par Whittingham [Whittingham 1976]. Elle peut être estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{dV}{dt}_{CNTP} = k_a \cdot S \cdot P$$

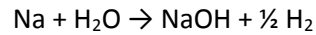
avec $\frac{dV}{dt}$ le volume d'hydrogène absorbé par seconde aux conditions normales de pression et de température, P la pression partielle d'hydrogène et S la surface de sodium liquide. La constante k_a est définie sur l'intervalle [433K ; 703K] par l'expression suivante :

$$\log k_a = 6,16 - \frac{4130}{T}$$

avec k_a en $\text{mm}^3_{\text{NTP}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$ et T la température en Kelvin. Cette expression est valable seulement dans le cas d'un sodium à basse teneur en oxygène. La présence de ce dernier aura tendance à augmenter sa cinétique de dissolution [Pulham 1973].

Réaction avec l'eau

Comme cité précédemment, le sodium réagit avec l'eau. Voici un rappel de la réaction qui se produit:



La réaction est très fortement exothermique. La chaleur de réaction est de 138 kJ/mol de sodium à laquelle il faut parfois rajouter 46 kJ/mol de chaleur de dilution de la soude si l'eau est largement en excès. La réaction est immédiate, il est donc impossible de définir une vitesse de réaction. Cela explique ses caractéristiques bien connues : très violente et production de gaz, dont l'hydrogène qui est explosif au contact de l'air ou de l'oxygène si sa concentration est supérieure à 4%. La nature hétérogène de la réaction conduit aux remarques suivantes: la réaction a lieu en surface du sodium et conduit à la formation d'une pellicule d'hydrogène et de vapeur d'eau (phénomène de caléfaction). Cette pellicule aura tendance à limiter la réaction en séparant le sodium de l'eau. L'autre espèce formée est l'hydroxyde de sodium, ou soude caustique. C'est un solide blanc translucide dont la température de fusion est 594K. Ce composé est également à l'origine de phénomènes de corrosion sous contrainte [Humphries 1967].

L'hydroxyde de sodium est stable au contact du sodium à haute température et pour de hautes activités chimiques en oxygène et en hydrogène et se décompose dans le sodium liquide pour des températures inférieures à 680K [Jansson 1970]. Un exemple de diagramme de stabilité de différents composants du système Na-O-H à 800K est donné en figure 31.

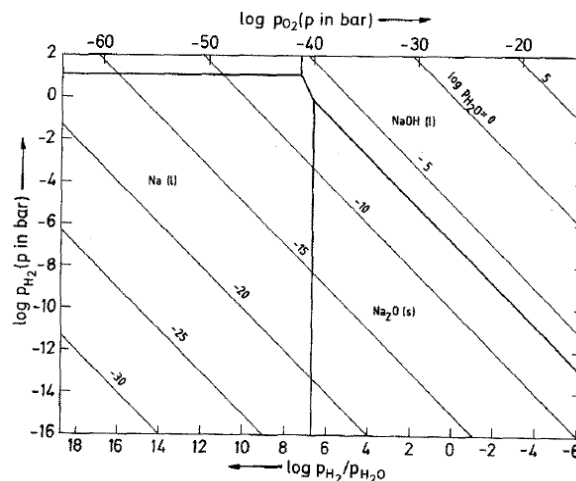
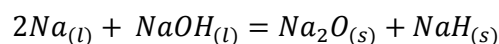
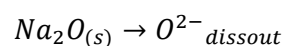


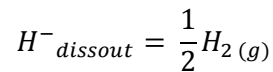
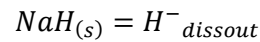
Figure 31 : Diagrammes de stabilité de différents composants du système Na-O-H en fonction des pressions partielles en oxygène et en hydrogène à 800K

Smith et Whittingham ont étudié la décomposition de l'hydroxyde de sodium dans le sodium liquide. Les étapes suivantes ont été identifiées :

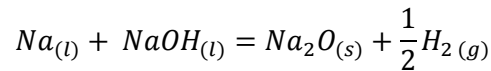


Et





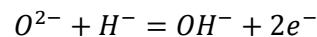
Il est à noter que la première réaction est rapide alors que les deux suivantes procèdent plus lentement. L'équation suivante apporte aussi sa contribution à la décomposition de l'hydroxyde de sodium :



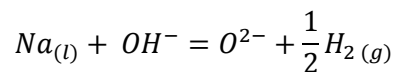
Cependant, on peut noter que sa contribution est beaucoup plus marginale et que, même à 773K, on peut considérer qu'elle est principalement régie par les équations précédentes.

Interactions oxygène-hydrogène

Nous avons vu précédemment que l'oxygène ainsi que l'hydrogène peuvent exister sous forme dissoute dans le sodium liquide. Ces deux ions ont tendance à réagir entre eux selon l'équilibre :



D'après Katsuta [Katsuta 1973], 99% de l'hydrogène se trouve sous forme d'ions hydroxydes à 393K et seulement 20% à 473K. La constante de la réaction n'a pas été mesurée directement. Cependant, celle de la réaction suivante a été étudiée.



Les mesures et les calculs thermodynamiques ont abouti à une constante d'équilibre de 0,2 ou 0,6 atm^{1/2} [Minushkin 1973].

La présence de ces interactions va modifier les différentes estimations données précédemment si plusieurs impuretés sont en présence. La cinétique de dissolution de l'hydrogène est modifiée, de même que sa solubilité. Une revue des nombreuses données disponibles a été effectuée [Gnanasekaran 1999]. Des données obtenues pour des températures comprises entre 723 K et 773 K en ont été extraites, et la constante de Sievert en fonction de la teneur en oxygène s'estime par l'expression suivante.

$$K's = 120,4 + 0,737[O^{2-}] \pm 19$$

avec $K's$ la constante de Sievert en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1/2}$ et $[O^{2-}]$ la teneur en oxygène du sodium liquide. La plage de température n'est pas mentionnée, cependant l'augmentation de la constante de Sievert avec la température étant faible, elle est probablement négligée dans cette estimation et incluse dans l'intervalle d'erreur associée à la formule.

1.2.2. Corrosion des aciers & interactions avec le sodium

Nous avons vu précédemment que le sodium est un milieu potentiellement riche en impuretés. Celles-ci sont aussi les solutés interstitiels des matériaux, et leur transfert peut avoir des conséquences importantes. Afin de mieux comprendre dans quelle mesure ils peuvent influencer la sensibilité des aciers à la FML, nous allons nous intéresser aux différentes interactions qui peuvent survenir dans le sodium liquide. Une synthèse des interactions entre les aciers et le sodium et ses impuretés est présentée dans la suite.

Oxydation

Nous avons mentionné précédemment qu'une certaine solubilité en oxygène existait dans le sodium liquide. Cette propriété peut potentiellement donner lieu à des phénomènes d'oxydation. En effet, l'oxygène dissous va avoir tendance à réagir avec les différentes espèces chimiques en contact avec le sodium. Nous allons nous focaliser ici sur les aciers et leurs principaux constituants (à savoir le fer, le chrome et le nickel).

L'élément majoritaire dans les aciers est le fer. Aucun oxyde binaire de fer n'est rapporté comme stable dans le sodium dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans un réacteur. Il existe par contre de nombreux oxydes ternaires Fe-Na-O. Ils sont rassemblés dans un diagramme de phase présenté en figure 32 [Huang2003].

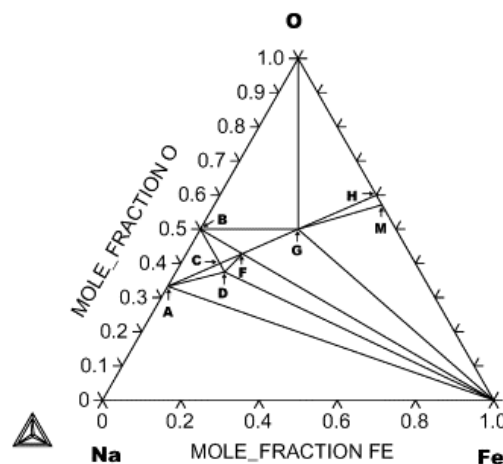


Figure 32 : Coupe isotherme du diagramme ternaire Na-Fe-O sur l'intervalle de température 298–536 K avec (A) Na_2O ; (B) Na_2O_2 ; (C) Na_5FeO_4 ; (D) Na_4FeO_3 ; (F) Na_3FeO_3 ; (G) NaFeO_2 ; (H) Hématite; (M) Magnétite

Seul le composé Na_4FeO_3 est susceptible de se former dans les conditions d'une boucle anisotherme. Sa présence a d'ailleurs été rapportée expérimentalement par Thorley [Thorley 1982a]. Des calculs thermodynamiques montrent qu'il n'est stable qu'à haute température et pour des teneurs en oxygène importantes dans le sodium liquide [Bhat 1988]. Bhat a mesuré son enthalpie libre de formation sur l'intervalle de température [723 K ; 873 K]. Elle est décrite par l'expression suivante.

$$\Delta G_{f,T}^\circ(\text{Na}_4\text{FeO}_3) \pm 2100 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -1212202 + 351,10T$$

avec T la température en K et $\Delta G_{f,T}^{\circ}(Na_4FeO_3)$ l'enthalpie libre de formation en J/mol de Na_4FeO_3 .

Un autre élément constitutif des aciers qui nous intéresse est le chrome. Les oxydes de chrome formés à l'air ne sont généralement pas stables dans le sodium liquide. Cependant, un oxyde ternaire $NaCrO_2$ (chromite de sodium) est susceptible de se former, même à basse teneur en oxygène. La formation de ce composé est bien connue, de même que son domaine de stabilité. Son enthalpie libre de formation a fait l'objet d'une revue critique [Pillai 1995]. L'expression qui permet de l'estimer est donnée ci-dessous.

$$\Delta G_{f,T}^{\circ}(NaCrO_2) = -913762,8 + 237,10T$$

avec T la température en K et $\Delta G_{f,T}^{\circ}(NaCrO_2)$ l'enthalpie libre de formation en J/mol de $NaCrO_2$.

La teneur en oxygène dissous nécessaire à la stabilité de la chromite de sodium peut donc être estimée. Pour cela, il faut également connaître l'activité du chrome de l'alliage étudié. A partir de données de la littérature, Pillai calcule ces teneurs dont un extrait est donné dans le tableau 4 [Pillai1995].

| Acier / température | 573 K | 773 K | 973 K |
|---------------------|--------|-------|-------|
| 304SS | 0,0076 | 0,619 | 8,244 |
| 9Cr-1Mo | 0,0031 | 0,394 | 7,03 |

Tableau 4 : Teneurs en oxygène du sodium nécessaires à la formation de chromite de sodium dans l'acier 304SS et 9Cr-1Mo en $\mu\text{g/g}$

La formation de chromite de sodium a une influence importante sur la composition du matériau en proche surface. En effet, le chrome est absorbé lors de la formation de l'oxyde, ce qui conduit à l'apparition d'une couche appauvrie en chrome juxtaposée à la chromite de sodium. Cette modification de la chimie locale du matériau va avoir une conséquence sur les phénomènes de carburation/décarburation mis en œuvre localement. Ce point est détaillé dans le paragraphe suivant.

L'oxydation du nickel est peu discutée dans la littérature. Cela s'explique par l'absence d'oxyde, binaire ou ternaire, stable en milieu sodium. L'oxyde qui est le plus proche de la stabilité est l'oxyde Na_2NiO_2 . La stabilité de cet oxyde a été étudiée par Mathews en 1997 [Mathews 1997]. D'après ses résultats, une estimation de son enthalpie libre de formation est donnée ci-dessous.

$$\Delta G_{f,T}^{\circ}(Na_2NiO_2) = -684100 + 257T$$

avec T la température en K et $\Delta G_{f,T}^{\circ}(Na_2NiO_2)$ l'enthalpie libre de formation en J/mol de Na_2NiO_2 .

Les différentes données thermochimiques présentées dans cette partie sont rassemblées dans le diagramme d'Ellingham tracé en figure 33, permettant d'estimer les domaines de stabilité des différents oxydes potentiellement présents dans le sodium. Les données sur les oxydes Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO , extraites des tables JANAF, ont été ajoutées au diagramme. L'enthalpie libre de formation du composé NiO a également été ajoutée au diagramme à partir des données issues de [Comert 1984]. Les valeurs de l'activité en chrome, en nickel et en fer ont été prises égales à 1 pour les oxydes faisant intervenir l'élément chrome, nickel et fer respectivement. On remarque qu'aucun oxyde de nickel n'est stable. De même, hormis à haute température et pour une activité élevée en oxygène, où on entre dans le domaine de stabilité du composé Na_4FeO_3 , aucun oxyde de fer n'est

stable. Enfin, l'oxyde ternaire NaCrO_2 est plus stable que les oxydes natifs des alliages fer - chrome (- nickel), bien qu'il ne le soit pas si l'activité en oxygène est très faible (pas d'oxyde stable) ou très élevée à haute température (domaine de stabilité de Cr_2O_3).

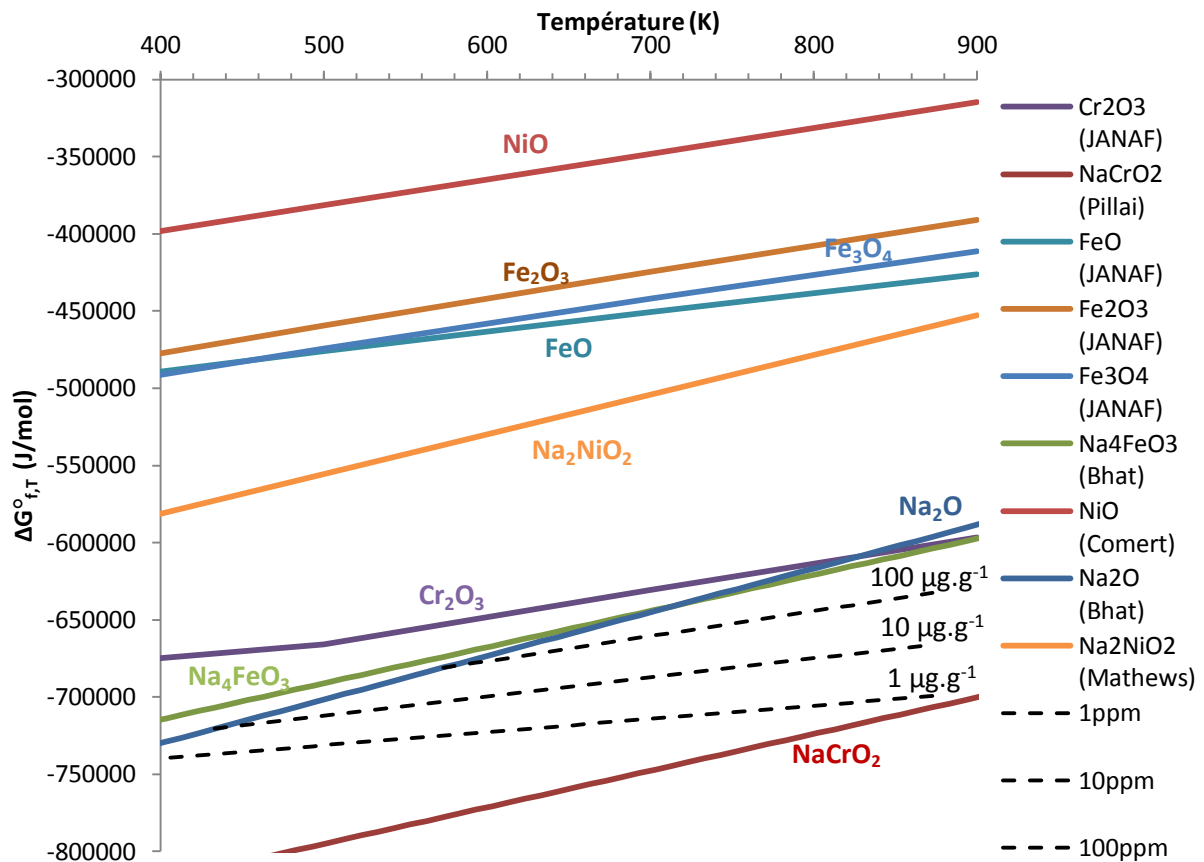


Figure 33 : Diagramme d'Ellingham résumant les domaines de stabilité de différents oxydes de fer, de chrome et de nickel en fonction de la teneur du sodium en oxygène

Carburation

Nous avons vu dans la partie précédente que le sodium pouvait contenir une quantité limitée de carbone dissous. Celui-ci est à l'origine de phénomènes de carburation/décarburation des matériaux. Cela se traduit par une modification locale de la teneur en carbone des aciers à cause du gradient d'activité en carbone entre les deux milieux. En fonction du signe de ce gradient, on peut observer soit une perte de carbone de la part de l'acier (décarburation), soit un gain de carbone (carburation). Ce phénomène dépend de nombreux paramètres tels que le temps, la température, l'activité en carbone du sodium ou encore la microstructure du matériau. Dans certains cas, les conséquences sur le plan mécanique peuvent être importantes [Pillai 2011].

La première loi de Fick, uniquement valable dans le cas d'un mélange idéal, peut être réécrite dans une dimension [Mehrer 2007]:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}$$

Avec J_i le flux de matière du composant i , D_i le coefficient de diffusion du composant i , C_i la concentration en composant i et μ_i le potentiel chimique du composant i . Le gradient de potentiel chimique entre les deux milieux va servir de force motrice à la diffusion du carbone d'un milieu vers l'autre. Des phénomènes diffusifs contrôlent donc la carburation/décarburation qui est de fait thermiquement activée. La distance affectée peut être aisément estimée en utilisant les lois de Fick. Un exemple de profil de carburation est donné en figure 34. Les cinétiques sont donc également intrinsèquement dépendantes de la structure cristalline du matériau. Le coefficient de diffusion est de plusieurs ordres de grandeurs supérieur dans la ferrite par rapport à l'austénite. Le mode de stockage du carbone γ est également différent puisque la solubilité du carbone dans la matrice est extrêmement faible dans la ferrite ($\approx 50 \mu\text{g/g}$ à 823 K [Merlin 2004]), alors qu'elle est importante dans l'austénite (plus de 2 % dans le fer γ à 1420 K). Dans la ferrite, le gain de carbone est donc principalement stocké sous forme de carbures, alors que dans l'austénite, il peut être stocké à la fois sous forme de carbures et en solution solide dans les sites interstitiels octaédriques. Ce deuxième mode de stockage conduit à une augmentation importante de la dureté du matériau. Lorsque le carbone est présent sous forme de carbure, sa résistance aux phénomènes de carburation/décarburation dépend étroitement de la nature du carbure et de sa stabilité. On constate que pour une activité en carbone fixe, en augmentant la température, on tend à passer d'un régime carburant à basse température à un régime décarburant. Etant donné que la nature du transfert de carbone est différente en fonction de la structure cristalline, nous allons étudier séparément les aciers ferritiques et austénitiques.

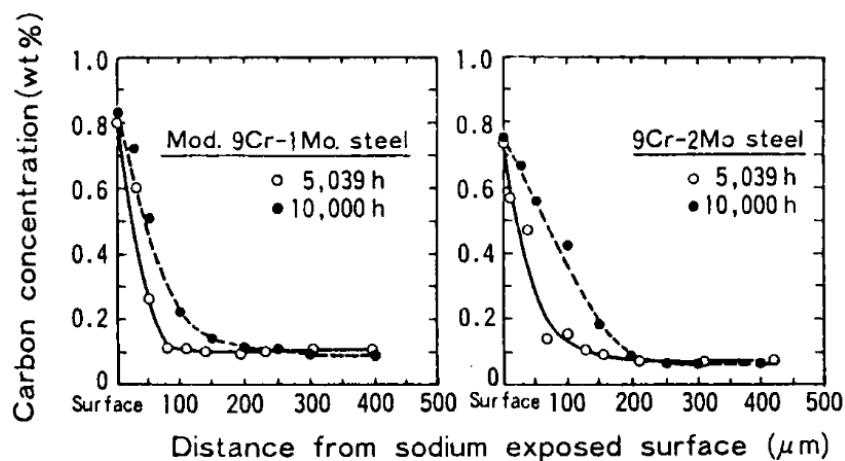


Figure 34 : Exemple de profil de carburation d'aciers à 9% de chrome pour une exposition au sodium à 773 K

Les aciers ferritiques 2¼Cr-1Mo et 9Cr-1Mo sont les plus étudiés. Leurs comportements sont rapportés comme singulièrement différents. L'acier 2¼Cr-1Mo a tendance à être décarburé alors que l'acier 9Cr-1Mo a plutôt tendance à être carburé [Natesan 2009]. Rademaker et Sannier ont exposé au sodium des aciers ferritiques contenant diverses teneurs en chrome [Rademaker 1981] [Sannier 1975]. Ils constatent que les aciers avec une teneur en chrome inférieure à 5 % sont décarburés alors que ceux dont la teneur est supérieure à 5 % sont carburés. Cela peut être mis en relation avec les calculs thermodynamiques de Pillai [Pillai 1995]. Il montre en effet que le potentiel chimique du carbone est modifié par la teneur en chrome de l'acier, influençant directement la stabilité des composés en présence qui contiennent la grande majorité du carbone de l'acier. La décarburation des matériaux ferritiques tels que l'acier 2¼Cr-1Mo conduit à une forte diminution des propriétés mécaniques locales du matériau [Saltelli 1983], que ce soit en traction ou en fluage (peu d'effet en

fatigue). Au contraire, la carburation des aciers avec une teneur de chrome plus importante, tels que les aciers 9Cr-1Mo, n'entraîne pas de modification significative des propriétés mécaniques [Ito 1992].

Les aciers austénitiques sont, quand à eux, généralement sensibles à la carburation dans la gamme de température et d'activité en carbone rencontrée en réacteur (figure 35). On constate que si la courbe associée à l'acier étudié (316 ou 304L) est située au dessous de la zone associée à la teneur en carbone dans le sodium, le matériau aura tendance à être décarbure, et inversement. Cela permet de mettre en évidence une forte influence de la température sur le sens du transfert de carbone. Comme mentionné précédemment, on voit qu'à basse température, les aciers austénitiques ont tendance à être carburés, alors qu'à haute température, ils sont décarbure. En régime carburant, on notera que la modification des propriétés mécaniques est plus importante que dans le cas des aciers ferritiques à teneur en chrome supérieure à 5%. Cette carburation se traduit par une augmentation de la dureté et une réduction de la ductilité [Natesan 2009].

De plus, un transfert de carbone peut s'opérer entre les aciers ferritiques à basse teneur en chrome, qui sont une source de carbone, et des aciers austénitiques qui sont un puit de carbone. En conséquence, la teneur en carbone dissous a tendance à s'équilibrer vers une valeur imposée par les matériaux au contact du sodium. C'est pourquoi la teneur du sodium en carbone varie peu au cours du temps dans une boucle anisotherme. Cette analyse thermodynamique est à corrélérer aux vitesses effectives de diffusion qui dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius. A basse température, on peut n'observer aucun effet, les cinétiques étant trop lentes.

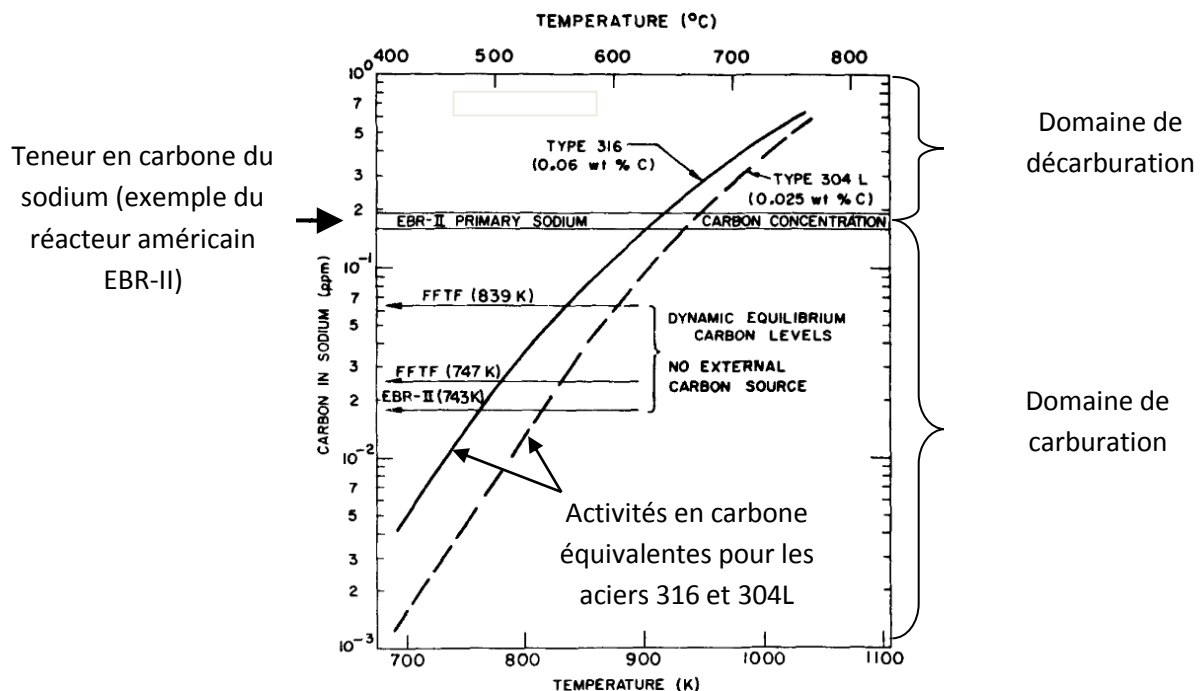


Figure 35 : Régime de carburation/décarburation en fonction de la température et de l'activité en carbone du sodium pour des aciers de type 316 et 304L [Snyder 1976]

Nitruration

Aucun nitrure n'est stable dans le sodium liquide [Borgstedt 1987]. La solubilité de l'azote est très faible dans le sodium. C'est probablement pourquoi peu d'études se sont focalisées sur la

nituration en sodium. Toutefois, Saltelli [Saltelli 1982] et Atsumo [Atsumo 1976] se sont intéressés au sujet. Les aciers ont ainsi tendance à se dénitrurer en milieu sodium liquide. Un exemple est donné en figure 36 pour des aciers à 9 % de chrome. On constate que cette perte d'azote est négligeable pour les températures inférieures à 820 K sur des durées de plusieurs milliers d'heures. Pour des températures plus élevées et des durées d'exposition plus longues, elle augmente et devient notable.

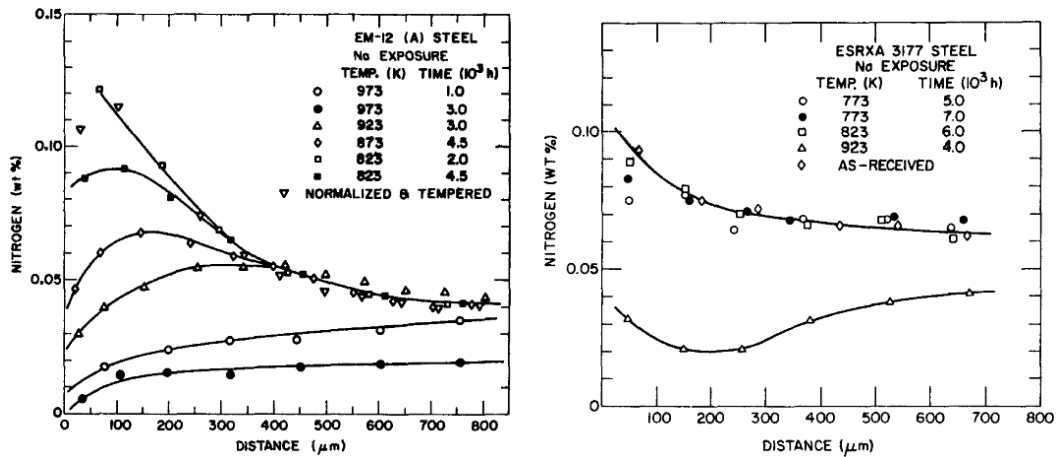


Figure 36 : Profil de concentration en azote de deux aciers à 9% de chrome après des durées variables d'exposition au sodium à diverses températures [Saltelli 1982] [Atsumo 1976]

Dissolution d'espèces métalliques et transfert de masse

Il a été rapporté précédemment que les espèces non-métalliques ont une solubilité non nulle dans le sodium liquide. Les espèces métalliques ont également une solubilité qui est propre à chaque élément (Figure 37). Cela conduit à la dissolution préférentielle de certains. L'appauvrissement en éléments Cr, Ni et Mn de la proche surface des aciers en est un bon exemple [Thorley 1982a]. Il dépend de la température, de la teneur en oxygène, de la vitesse du sodium et de la composition du matériau. L'appauvrissement en nickel constaté dans du sodium à basse teneur en oxygène est le cas le plus flagrant pour les aciers. En effet, la solubilité du nickel dans le sodium est plus importante que celle du chrome par exemple (figure 37). Cela conduit généralement à la formation d'une couche appauvrie en nickel sur les aciers austénitiques et donc à un gradient de composition des couches affectées par la corrosion. Le nickel étant de plus stabilisateur de l'austénite, cette couche prend progressivement une microstructure ferritique.

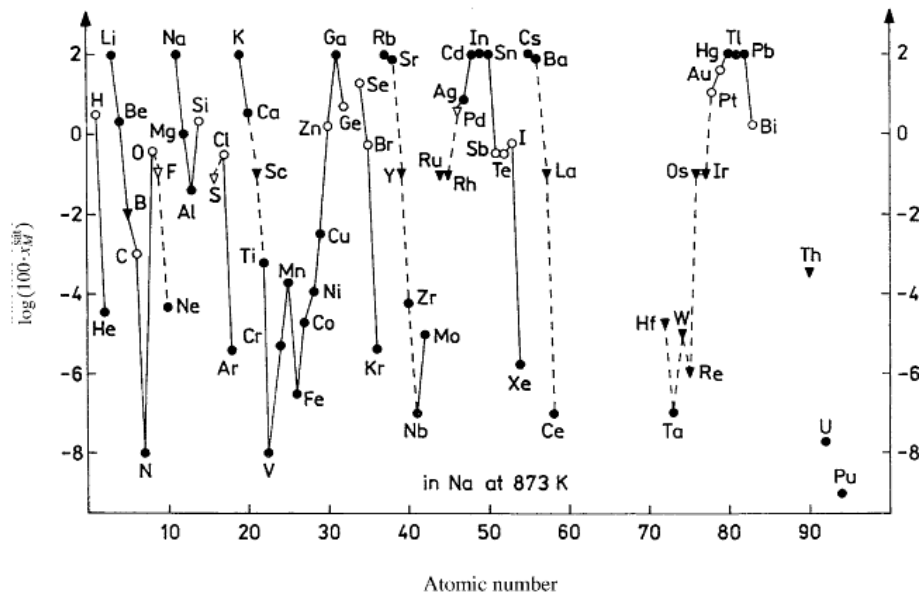


Figure 37 : Solubilité en éléments métalliques dans du sodium liquide à 873 K [Borgstedt 2000]

Ces phénomènes sont intensifiés par la nature anisotherme des boucles dans lesquelles sont généralement étudiés les phénomènes de corrosion. En effet, la stabilité des composés (oxydes) et la solubilité des éléments étant dépendante de la température, certains ont tendance à se dissoudre dans les zones de haute température pour se déposer dans les zones de basse température où leur solubilité est moindre.

Il semble également que l'oxygène joue un rôle sur les phénomènes de dissolution. En effet, une augmentation de la teneur en oxygène semble augmenter significativement la solubilité du fer par exemple [Borgstedt 1986]. Thorley décrit ainsi des phénomènes de transfert de masse mettant en jeu des composés ternaires [Thorley 1982a], similaires à ceux présentés lors de la description des phénomènes d'oxydation (Na_4FeO_3). Ces derniers permettraient de transporter la matière en se formant dans une zone avec des conditions particulières et en se dissolvant là où les conditions locales le rendent instable. En conséquence, les espèces métalliques en sursaturation précipitent. On notera toutefois que les composés évoqués pour le transport du fer [Thorley 1982b] ne sont pas stables dans les conditions thermodynamiques rencontrées dans une boucle anisotherme. Dans le sodium liquide, l'oxygène dissous est supposé être entouré d'ions sodium sous la forme d'un cluster plus ou moins stable. Kolster, quant à lui, suggère que le fer pourrait se situer à la frontière d'un tel cluster et permettre ainsi de réduire l'énergie libre nécessaire à la formation d'un complexe à partir de ces clusters [Kolster 1975]. Ce phénomène pourrait conduire à l'augmentation de la solubilité du sodium en fer avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Cependant ce mécanisme semble difficile à mettre en évidence expérimentalement. Le rôle de l'oxygène reste donc à clarifier, les mécanismes proposés restant essentiellement spéculatifs.

Gravage aux joints de grains

Lorsqu'un métal polycristallin est recuit à haute température, des sillons sont formés à l'intersection des joints de grains et de la surface du métal. Leur formation est régie par l'équilibre entre les tensions interfaciales γ_{GB} (énergie du joint de grains) et γ_{SL} (énergie de l'interface solide

/ liquide). Cet équilibre conduit à la présence d'un angle en fond de sillon défini par l'équation suivante (figure 38a).

a

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SL} \cos \theta$$

b

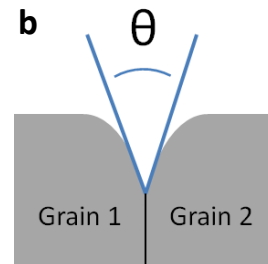


Figure 38 : a) Equation définissant l'angle en fond de sillon, b) Schéma représentant l'angle en fond de sillon

avec θ l'angle diédral en pointe de sillon (figure 38b).

Les bases des différents formalismes diffusionnels applicables à la cinétique de croissance du sillon thermique sous atmosphère gazeuse ont été établies par Mullins [Mullins1957]. Cette cinétique dépend principalement du mécanisme diffusionnel impliqué (condensation-dissolution, diffusion surfacique, diffusion volumique). En effet, le mécanisme associé est la condensation-dissolution si la croissance du sillon est proportionnelle à $t^{\frac{1}{2}}$, la diffusion volumique si elle est proportionnelle à $t^{\frac{1}{3}}$ et la diffusion superficielle si elle est proportionnelle à $t^{\frac{1}{4}}$.

Le gravage aux joints de grains du fer dans le sodium a été étudié en détail par Eberhart [Eberhart 1970]. Pour cela, il a exposé du fer au sodium sur une plage de température de 873 K à 1153 K. L'étude de la croissance des sillons en fonction du temps et de la température a permis de montrer que la diffusion superficielle est vraisemblablement le mode de transport impliqué dans le cas du couple sodium / fer. Dans ce cas, la profondeur du sillon peut-être estimée par l'expression suivante.

$$w = 4,6 (Bt)^{\frac{1}{4}}$$

avec w la profondeur du sillon, t le temps et B une constante pour une température donnée, qui peut être exprimée, d'après la théorie de Mullins [Mullins 1957] :

$$B = \frac{D_{SL}\Omega v \gamma_{SL}}{k_B T}$$

avec D_{SL} le coefficient de diffusion pour le transport des atomes de métal solide le long de l'interface solide / liquide, Ω le volume atomique, v la concentration surfacique en atomes de métal solide, γ_{SL} l'énergie de surface, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Les valeurs de B en fonction de la température ne sont pas données, mais ont servi à estimer le coefficient de diffusion superficielle du fer dans le sodium. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe suivant traitant des phénomènes de diffusion. L'angle diédral en pointe de sillon est estimé à environ $158 \pm 5^\circ$.

Une autre étude sur le gravage aux joints de grains d'un acier de type 304 a été effectuée [Hopenfeld 1969]. Celui-ci est exposé à du sodium contenant moins de $10 \mu\text{g/g}$ d'oxygène à une température de 923 K. A partir de la croissance des sillons, l'auteur essaye de déterminer la solubilité

limite du fer dans le sodium liquide. Toutefois, dans cette étude, l'auteur n'étudie pas le mode de transport impliqué et suppose qu'une diffusion volumique est impliquée. Ces résultats sont donc en contradiction avec ceux d'Eberhart [Eberhart 1970], et cette différence de méthodologie pourrait expliquer l'écart de plusieurs ordres de grandeur entre les résultats obtenus dans cette étude et les données expérimentales sur la solubilité du fer dans le sodium liquide présentes dans le reste de la littérature.

Diffusion

Diffusion de surface du fer dans le sodium

Comme mentionné précédemment, Eberhart a estimé le coefficient de diffusion superficielle du fer dans le sodium à partir de résultats sur le gravage aux joints de grains [Eberhart 1970]. L'expression correspondante est mise sous la forme suivante.

$$D_{SL} = D_{SL}^0 e^{-\frac{Q_{SL}}{k_B T}}$$

avec $D_{SL}^0 = 10^{2,2 \pm 0,5}$ le préfacteur en cm^2/s , k_B la constante de Boltzmann en $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ et $Q_{SL} = 1,7 \pm 0,1$ l'énergie d'activation en eV liée à la diffusion du sodium sur le fer. La diffusivité superficielle est tracée en fonction de la température dans le diagramme de la figure 39.

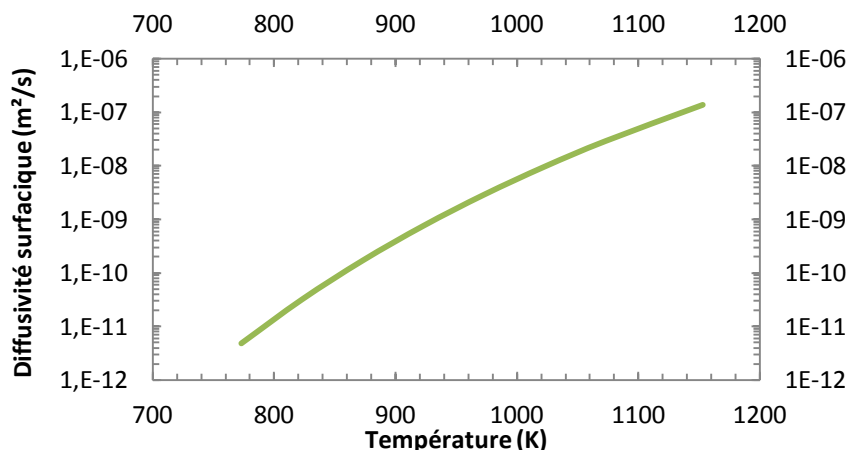


Figure 39 : Coefficient de diffusion superficielle du fer dans le sodium en fonction de la température

Diffusion du sodium dans les joints de grains

La diffusion du sodium dans le fer a été mise en évidence [Tomilov 68]. L'utilisation de traceurs radioactifs (Na^{24} $t_{1/2} = 15\text{h}$) a permis d'étudier ce phénomène et d'estimer le coefficient de diffusion associé en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées sur du fer Armco et sur du fer de qualité électrolytique, sur une plage de température allant de 783 K à 1073 K. Il est noté, sans donner de valeur, que les concentrations mises en jeu sont très faibles. Pour le fer Armco, l'expression suivante a été établie :

$$D = 4,10 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-\frac{58158}{RT}}$$

Pour le fer électrolytique, l'expression suivante a été établie :

$$D = 5,75 \cdot 10^{-15} \cdot e^{\frac{-52250}{RT}}$$

avec D le coefficient de diffusion en m^2/s , R la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et T la température en K. Les coefficients de diffusion sont tracés en fonction de la température en figure 40.

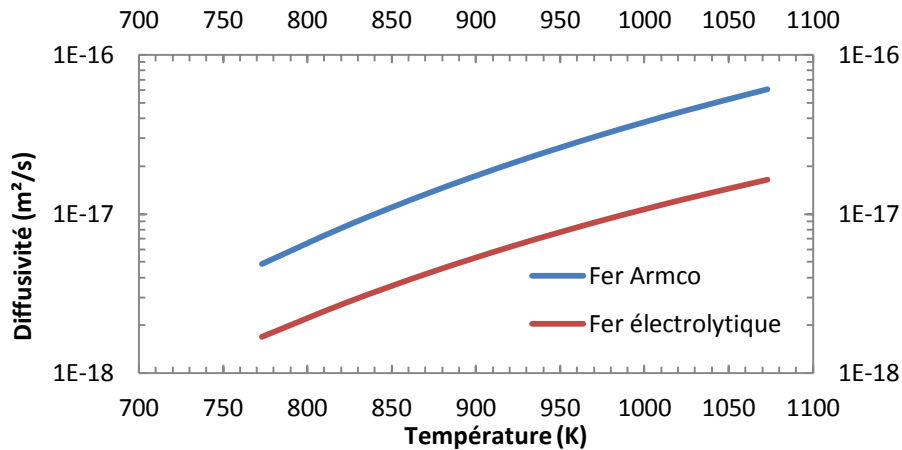


Figure 40 : Coefficient de diffusion du sodium dans le fer Armco et dans le fer de qualité électrolytique en fonction de la température

On constate une influence des impuretés contenues dans le fer sur la diffusivité du sodium à travers une modification du pré-facteur et de l'énergie d'activation. L'auteur attribue cela à leur ségrégation dans les joints de grains : plus la teneur en impuretés ségrégées est importante, plus la diffusion du sodium est rapide.

Une seconde étude a été publiée à ce sujet [Kehrel 1990]. Le sodium est cette fois implanté dans le matériau (fer et acier de type 316) et sa diffusion est mise en évidence lors de recuits à différentes températures. Toutefois, cette étude ne donne pas lieu à des mesures quantitatives de la diffusion. Bien que ce phénomène n'ait pas été discuté dans la littérature dans le cadre d'études de corrosion, on constate que des travaux récents ont mis en évidence une pénétration du sodium dans la matrice d'aciers exposés au sodium [Courouau 2013].

1.2.3. Mouillage des aciers par le sodium liquide

Nous avons vu que le mouillage est un paramètre essentiel à prendre en compte lors de l'étude de la FML. Sa définition, ainsi que les paramètres usuellement utilisés, seront introduits, puis le cas du mouillage par le sodium sera décrit en détail.

Cas général du mouillage

Le mouillage caractérise la propension d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. La qualité du mouillage peut être décrite par l'angle de contact φ à la ligne triple entre les phases solide, liquide et vapeur (également appelée ligne de contact). Il est défini comme illustré en figure 41.

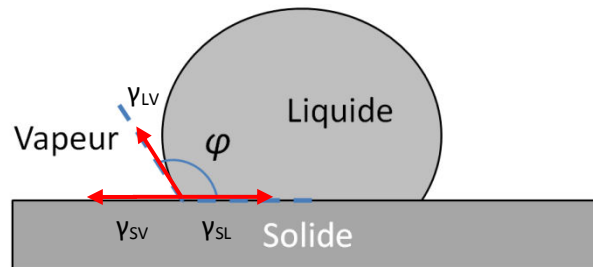


Figure 41 : Définition de l'angle de contact φ

Trois types de mouillages peuvent être observés :

- Un mouillage parfait, caractérisé par un angle de contact φ nul. Dans ce cas, la goutte est parfaitement étalée sur le substrat solide.
- Un mouillage partiel, caractérisé par un angle de contact φ compris entre 0° et 180° . Si cette valeur est inférieure à 90° le système est dit mouillant, tandis que si elle est supérieure à 90° le système est dit non-mouillant.
- Un mouillage nul, caractérisé par un angle de contact φ égal à 180° .

La valeur de cet angle est donnée par la loi de Young-Dupré dans le cas d'un système partiellement mouillant au paramètre d'étalement S négatif. Ce paramètre S est exprimé comme un bilan des tensions de surface.

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouillé}^{substrat}$$

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

avec $E_{sec}^{substrat}$, $E_{mouillé}^{substrat}$ respectivement les énergies associées au substrat sec et au substrat mouillé, et γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} respectivement les tensions de surface solide / vapeur, solide / liquide et liquide / vapeur. Dans le cas d'une surface idéale (chimie homogène et rugosité nulle), on calcule l'angle de mouillage grâce à l'expression suivante (loi de Young-Dupré), qui traduit l'équilibre à la ligne triple.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Ces équations montrent l'importance des valeurs prises par les paramètres de tension superficielle. Ces grandeurs étant dépendantes de la nature du substrat solide et du liquide, le mouillage est une propriété particulière d'un couple qui peut varier en fonction des conditions physico-chimiques.

Malheureusement, les surfaces réelles ne sont généralement pas des surfaces idéales : la composition en surface est généralement hétérogène et elles possèdent une certaine rugosité. Ces déviations du cas idéal, décrit par la loi de Young-Dupré, ont plusieurs conséquences sur les angles de mouillage mesurés dont les principales sont les suivantes :

- Dans un cas non-mouillant par exemple, on peut avoir un mouillage composite dû à la présence d'aspérités. C'est-à-dire que du gaz reste piégé sous la goutte de liquide conduisant non pas à une interface solide / liquide, mais à une alternance de contacts solide / liquide et liquide / vapeur. Ceci modifie donc l'angle de contact mesuré.
- Le fait que l'angle mesuré expérimentalement soit macroscopique ne rend pas compte des conditions de mouillage locales. En effet, l'hétérogénéité de la composition de la surface et sa rugosité peuvent ancrer ou faciliter le déplacement de la ligne triple localement. Par exemple, si on fait avancer le liquide de manière quasi-statique sur une surface (expérience de la goutte posée), l'angle de mouillage diminue jusqu'à une valeur appelée angle de recul minimum. Si on le fait reculer (expérience de la plaque immergée), l'angle de mouillage diminue jusqu'à une valeur appelée angle d'avance minimum. Ces deux valeurs sont différentes à cause de la nature non-idéale de la surface. Ce phénomène est appelé hystérésis de mouillage [De Gennes 2005].

Rôle des oxydes

Un des principaux facteurs affectant la mouillabilité d'un couple métal liquide / métal solide est la présence d'une couche d'oxyde. Son influence a notamment été mise en évidence pour le couple fragilisant acier / eutectique plomb-bismuth [Hojna 2011] [Auger 2008] [Auger 2004]. En effet, la réduction ou la modification de la nature de la couche d'oxyde présente en surface influence fortement la sensibilité à la FML, en modifiant les propriétés de mouillage du matériau. C'est pourquoi nous allons décrire les différents oxydes natifs, ainsi que le mouillage par le sodium, des principaux composants des aciers.

Oxydes présents en surface du fer, du chrome et du nickel

En atmosphère oxydante anhydre, les différents oxydes observés sur le fer, le nickel et le chrome purs ont été passés en revue par Bouttemy [Bouttemy 2006] :

- En surface du fer, la chimisorption dissociative des molécules d'oxygène conduit à la formation d'îlots de FeO. Ceux-ci coalescent à la suite d'une croissance latérale et sont ensuite couverts de Fe₂O₃ pour des durées d'exposition longues. Pour des températures supérieures à 623 K, l'oxydation procéderait de manière similaire, bien que l'oxyde FeO soit remplacé par Fe₃O₄. La nature de la couche d'oxyde semble peu influencée par la présence d'H₂O [Stambouli 1993]
- L'oxydation du nickel se fait également dans un premier temps par la chimisorption dissociative des molécules de dioxygène permettant la formation d'îlots de NiO. Jusqu'à l'obtention d'une monocouche, ces îlots sont coexistants avec l'oxygène chimisorbé. La croissance se fait rapidement jusqu'à 2 monocouches puis par un épaissement lent de la couche d'oxydes. La présence de vapeur d'eau ne modifie pas la nature de la couche d'oxyde observée [Payne 2009].
- Enfin sur le chrome pur, la chimisorption dissociative de l'oxygène conduit à la formation d'îlots de Cr₂O₃, puis à leur coalescence pour construire une couche homogène croissante avec le temps [Palacio 1987].

Oxydes présents en surface d'acier inoxydables

Sous oxydation sèche, les alliages fer-chrome sont recouverts d'un oxyde mixte dont la composition est donnée par la formule $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$, où x est dépendant des conditions de formation de l'oxyde. La formation d'oxyde de chrome se produit initialement du fait de la grande affinité du chrome avec l'oxygène. Les cations de fer, plus mobiles que ceux du chrome migrent ensuite en surface et forment une couche d'oxyde de fer en surface. L'épaisseur de cette couche est dépendante de la teneur en chrome. Plus la teneur en chrome est importante, plus son épaisseur est faible, probablement à cause de la présence d'une couche d'oxyde de chrome relativement épaisse, faisant barrière à la diffusion des cations de fer [Bouttemy 2006].

Les alliages fer-chrome-nickel, typiques des aciers austénitiques de type 304 ou 316, fréquemment utilisés, ont une couche d'oxyde similaire à celle décrite précédemment pour les alliages fer-chrome [Hakiki 2000]. On constate également que l'augmentation de la température d'oxydation augmente l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer mais peu celle de l'oxyde mixte. On note cependant que l'oxyde mixte est plus riche en chrome à basse température qu'à haute température pour une même composition d'acier.

Cas du mouillage par le sodium

Dans notre cas, nous allons nous intéresser au mouillage des aciers par le sodium liquide. Les données sur le mouillage du fer, du chrome, du nickel et des aciers en général seront donc traitées ici. Nous considérerons que les autres éléments sont très minoritaires et n'influencent pas significativement le mouillage. Quatre équipes différentes se sont intéressées à la problématique du mouillage dans le sodium liquide. Leurs résultats n'étant pas en accord quantitatif, nous allons les détailler séparément pour chaque type de matériau et enfin synthétiser les conclusions.

Fer et nickel

En 1969, Barlow [Barlow 1969] a étudié la mouillabilité de différents métaux purs par le sodium liquide en utilisant une technique de bombardement d'ions argon afin de débarrasser le substrat solide de toute couche d'oxyde modifiant ses propriétés de mouillage. Il constate qu'un mouillage total est obtenu (angle de contact proche de zéro) pour le nickel et le fer à 423 K. Cependant, en pratique, il est difficile de s'affranchir de la présence d'une couche d'oxyde. Celle-ci peut par exemple avoir été formée lors de l'exposition à l'air du matériau. Longson [Longson 1967], Hodkin [Hodkin 1976] et Addison [Addison 1984] ont étudié le mouillage du fer et du nickel sans bombardement ionique préliminaire. Un comportement similaire est généralement rapporté pour ces deux métaux.

A partir d'une expérience de plaque verticale, Longson a pu établir que l'angle de contact a tendance à diminuer au cours du temps. Le mouillage est lent à basse température et s'accélère avec une augmentation de la température. Cet effet est visible en figure 42. L'oxygène semble également être un paramètre important, puisque lorsque le sodium est enrichi en oxygène (par voie gazeuse ou directement dissous), le mouillage est grandement accéléré comme illustré en figure 43 [Longson1967].

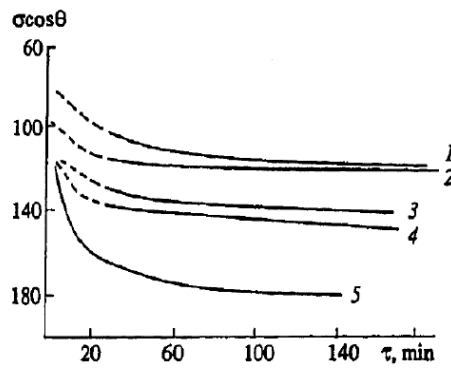


Figure 42 : Effet du temps et de la température sur le mouillage du fer et du nickel : 1 Nickel à 473 K, 2 Nickel à 488 K, 3 Fer à 523 K, 4 Nickel à 523 K, 5 Nickel à 543 K [Longson 1967] (σ est la tension de surface du sodium liquide et θ l'angle de contact)

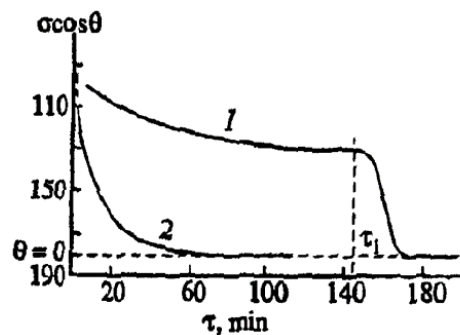


Figure 43 : Influence de l'oxygène sur le mouillage du fer à 523 K : 1 sodium passé dans un piège froid à 393 K sous atmosphère d'argon pur, où est ajouté de l'oxygène gazeux après 150 minutes, 2 Sodium saturé en Na_2O [Longson 1967] (σ est la tension de surface du sodium liquide et θ l'angle de contact)

Il est toutefois constaté que pour une température inférieure à une température critique le mouillage n'est jamais obtenu. Cette température est de 523 K pour les deux matériaux d'après Longson. En effet, à 523 K dans du sodium « pur », l'angle de contact limite est de 20° , alors qu'à une température plus élevée (543 K) ou dans du sodium enrichi en oxygène l'angle de contact atteint 0° . Selon l'auteur, le mouillage est un processus qui se fait en deux temps. Tout d'abord, les atomes de sodium déplacent les atomes d'argon adsorbés en surface du substrat, c'est pourquoi il observe des angles de contact de 20° à basse température, puis une fois le sodium adsorbé sur la couche d'oxyde du substrat, la réduction de la couche d'oxyde a lieu et conduit ensuite à un angle de mouillage de 0° . En accord avec cette interprétation, l'auteur de ces travaux a également constaté que plus la surface du substrat est fraîchement polie, plus son mouillage se fait rapidement. En effet, la couche d'oxyde en surface est probablement plus fine.

Addison a également utilisé une expérience de plaque verticale pour étudier le mouillage du nickel et du fer [Addison 1984]. Dans ses conditions, le mouillage ne se fait qu'à partir d'une température critique de 413 K pour le fer et 468 K pour le nickel. Celle-ci est associée, d'après l'auteur, à la réaction de réduction de l'oxyde présent en surface du substrat par le sodium, qui n'a pas lieu (ou très lentement) pour une température inférieure à la température critique de mouillage. En effet, pour le fer et le nickel, aucun oxyde n'est stable dans les conditions où sont effectuées les expériences de mouillage. Addison suggère que le mouillage se fait par réduction du film d'oxyde formé à l'air, dont la force motrice est la différence d'énergie libre entre l'oxyde et le sodium [Addison 1984]. Ceci est supporté par la modification de la courbe du temps de mouillage en fonction

de la température avec la modification de la nature de l'oxyde. C'est par exemple le cas avec le fer pour lequel la couche d'oxyde est modifiée au-delà de 493 K et devient uniquement composée de Fe_3O_4 (au lieu d'un mélange de Fe_2O_3 et Fe_3O_4). Cela se traduit par la rupture de la courbe, visible en Figure 44 [Addison1984]. L'addition d'éléments ayant une plus forte affinité avec l'oxygène que le sodium tel que le calcium ou le baryum, permet d'accélérer le mouillage du substrat de fer et confirme le rôle de la réduction de la couche d'oxyde. La diminution de la teneur en oxygène libre dans le sodium liquide a cette fois un effet inverse de celui mis en évidence par Longson en augmentant la vitesse de mouillage du fer et du nickel.

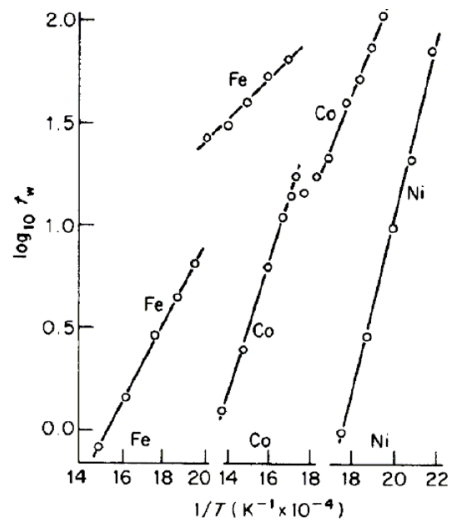


Figure 44 : Influence de la température sur le temps nécessaire à l'obtention d'un mouillage total pour une faible teneur en oxygène du sodium [Addison 1984]

On peut noter que Hodkin a également brièvement étudié le mouillage du fer et du nickel dans le sodium [Hodkin 1976], cette fois par le biais d'une expérience de goutte posée. Les résultats sont significativement différents de ceux de Longson [Longson 1967] et Addison [Addison 1984] notamment dans la mesure où la température de transition de mouillage se situe entre 573 K et 623 K (figure 45). Il faut toutefois noter que l'expérience mise en place (goutte posée) permet la mesure des angles d'avance, contrairement aux autres ([Addison 1984] [Longson 1967]), qui utilisent la méthode de la plaque verticale. Il faut aussi noter que les expériences sont courtes (10 minutes), contrairement à celles de Longson par exemple qui s'étendent sur plusieurs dizaines d'heures.

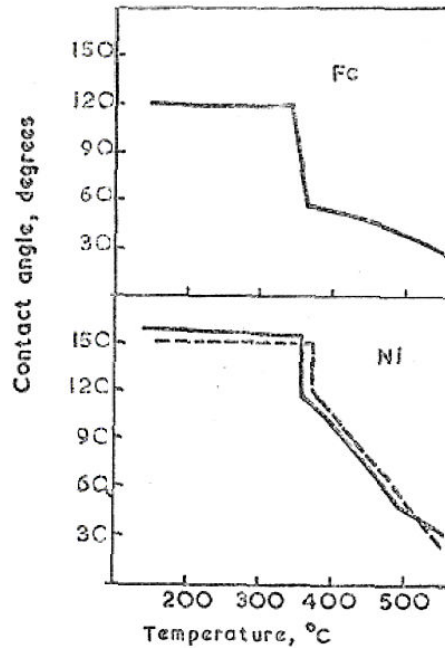


Figure 45 : Mouillabilité du fer et du nickel en fonction de la température (l'angle de contact est mesuré après 10 minutes de maintien) [Hodkin 1976]

Chrome

Le cas du chrome a été bien moins étudié que celui du fer ou encore du nickel. Les conditions de contact sont fondamentalement différentes puisqu'une couche d'oxyde (NaCrO_2) est stable et aura tendance à se former dans les conditions de l'essai. Addison mentionne l'existence d'une température critique supérieure à 433 K [Addison 1984] que Longson établit à 503 K [Longson 1967]. Hodkin a également étudié brièvement le mouillage du chrome [Hodkin 1976]. Il montre que le chrome est plus facilement mouillé que le fer ou le nickel dans les conditions de ses expériences, c'est-à-dire, pour des temps courts et des températures relativement hautes. D'après les données thermodynamiques présentées précédemment (section 1.2.2), il est probable que le mouillage s'effectue sur une couche de chromite de sodium.

Aciers

Longson a étudié le mouillage d'un acier de type 316. Il observe une dépendance du mouillage au temps et à la température similaire à celle relevée pour le fer et le nickel. L'auteur montre notamment que l'angle de contact ne descend jamais au-dessous d'une valeur d'environ 30° quelque soient les conditions. Ceci est, d'après lui, signe que le mouillage se fait sur une couche d'oxyde. Il montre également que le mouillage est conservé une fois établi, par exemple lorsque le sodium est solidifié puis fondu à nouveau. Ce n'est pas le cas si le sodium est enlevé du matériau (exposition à la vapeur d'eau ou distillation du sodium puis maintien sous argon). Aucune influence notable n'est relevée pour un matériau écroui (20 % de déformation à froid). Enfin, l'auteur montre également que l'augmentation de la teneur en oxygène du sodium liquide n'a pas le même effet que sur le fer et le nickel et semble plutôt ralentir le mouillage.

Hodkin a fait de nombreux essais de mouillage sur les aciers (M316, 316L, Nimonic 80A, PE16, FV548, etc.). Ces aciers ont une teneur en chrome comprise entre 12,5 % massiques et 23 %

massiques et sont donc des aciers inoxydables. Leur comportement est similaire à celui qu'il reporte pour les métaux purs : aucun mouillage jusqu'à 573 K, une amélioration de la mouillabilité au-delà et un mouillage total au-dessus de 773 K. Il note enfin qu'une corrélation existe entre la teneur en chrome des alliages et leur comportement en mouillage. A basse température, les angles de contact pour l'acier PE16 semblent également liés au ratio oxygène / chrome à la surface du substrat, mesurée en spectroscopie d'électrons Auger. Plus la quantité d'atomes d'oxygène par atome de chrome sera faible, plus l'angle de contact sera petit.

L'auteur étudie également l'influence de nombreux paramètres sur le mouillage des aciers tels que la méthode de préparation de surface, la rugosité, l'épaisseur de la couche d'oxydes, etc. Conformément aux résultats de Barlow [Barlow 1969] pour le fer, le bombardement ionique augmente la mouillabilité des aciers, au contraire du polissage électrolytique ou de l'attaque chimique. Le caractère délétère de ces techniques de préparation envers le mouillage est supposé lié à une modification de la chimie de la surface. La présence d'une couche d'oxyde plus importante à cause d'une étape de pré-oxydation ne semble pas influencer significativement la mouillabilité des aciers, de même que l'écroutissage du matériau (ceci est en accord avec les observations de Longson [Longson 1973]). La diminution de la teneur en oxygène du sodium conduit à une diminution de l'angle de contact, et donc un meilleur mouillage ($< 5 \mu\text{g/g}$). Ce comportement est contraire à celui reporté précédemment pour le fer et le nickel [Longson 1973].

En conclusion, le mouillage dans le sodium liquide est encore mal compris. Il est difficile d'obtenir des résultats comparables entre deux montages expérimentaux, ce qui conduit à des interprétations difficiles. Quelques grandes tendances peuvent toutefois être tirées. L'augmentation du temps ou de la température d'exposition au sodium améliore la mouillabilité du matériau. Les différentes méthodes permettant d'éliminer la couche d'oxyde permettent également d'accélérer le mouillage. L'oxygène dissous accélère lui aussi les cinétiques de mouillage de manière significative pour le fer et le nickel, même si un comportement inverse est observé pour les aciers inoxydables. Ces différents points mettent en évidence un rôle essentiel de la nature et de la réaction de réduction de la couche d'oxyde native en fonction de la teneur en chrome notamment.

1.2.4. Synthèse

Une bonne connaissance des différents types d'interactions entre les aciers et le sodium est essentielle à une étude expérimentale de la sensibilité à la FML des aciers dans le sodium liquide. La grande réactivité du sodium implique de prendre des précautions particulières telles qu'une manipulation et une conservation sous atmosphère inerte ou encore son élimination en petites quantités dans l'éthanol plutôt que dans l'eau. Une certaine solubilité en impuretés existe, elle est à prendre en compte lors d'une étude de la FML dans le sodium liquide. La chimie des impuretés est toutefois complexe car les interactions entre les différentes impuretés sont nombreuses et parfois encore mal caractérisées. L'étude de ce point était donc particulièrement importante car l'hydrogène, une espèce fragilisante bien connue, est soluble en quantité non négligeable dans le sodium liquide. C'est également le cas pour l'oxygène et le carbone qui vont interagir avec les matériaux au contact du sodium, mais qui peuvent également être tenus responsables de certains phénomènes de fragilisation sous certaines conditions.

De plus, les études de corrosion montrent notamment qu'une interface complexe résulte d'une exposition longue au sodium, ce qui influencera sa microstructure (corrosion, transport de masse), son comportement mécanique (carburation / décarburation), son mouillage (couches d'oxydes stables, influence du ratio oxygène / chrome) et indirectement sa sensibilité à la FML. On reporte toutefois un manque d'études dédiées liant la mouillabilité et la sensibilité à la FML, en particulier dans le sodium liquide où il a été montré que la structure de l'interface sodium / acier et son évolution sont complexes.

Bibliographie

- [Auger 2011] T. Auger, D. Gorse, Z. Hamouche-Hadjem, J. Van den Bosch, G. Coen, A. Almazouzi, A. Hojna, et al. « Fracture mechanics behavior of the T91 martensitic steel in contact with liquid lead–bismuth eutectic for application in an accelerator driven system ». *Journal of Nuclear Materials* 415, n° 3 (31 août 2011): 293–301.
- [Auger 2008] T. Auger, I. Serre, G. Lorang, Z. Hamouche, D. Gorse, et J.-B. Vogt. « Role of oxidation on LME of T91 steel studied by small punch test ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 336–340.
- [Auger 2005] T. Auger, T., et G. Lorang. « Liquid metal embrittlement susceptibility of T91 steel by lead–bismuth ». *Scripta Materialia* 52, n° 12 (juin 2005): 1323–1328.
- [Addison 1984] C. C. Addison. « The Chemistry of the Liquid Alkali Metals », John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [Barlow 1969] M. Barlow, P. J. Planting. « Wetting of Metal Surfaces by Liquid Alkali Metals. » *Z. Metallk.*, 60: 719–22 (Sept. 1969). (1 janvier 1969).
- [Atsumo 1976] H. Atsumo, S. Yuhara, A. Maruyama, S. Kanoh, N. Aoki, and K. Mochizuki. « Sodium Compatibility and Corrosion Tests for Component Materials ». *Proc. Intl. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production. CONF- 760503-P2*, 849 (1976).
- [Beal 2012] C. Beal, Xavier Kleber, Damien Fabregue, et Mohamed Bouzekri. « Liquid zinc embrittlement of twinning-induced plasticity steel ». *Scripta Materialia* 66, n° 12 (juin 2012): 1030–1033.
- [Bhat 1988] N. P. Bhat, et H.U. Borgstedt. « Thermodynamic stability of Na₄FeO₃ and threshold oxygen levels in sodium for the formation of this compound on AISI 316 steel surfaces ». *Journal of Nuclear Materials* 158 (août 1988): 7–11.
- [Borgstedt 1986] H. U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, H. S. Khatak, Z. Perić, et B. Seith. « The Influence of Liquid Sodium on the Fracture of Stainless Steel ». *International Journal of Fracture* 32, n° 2 (1 octobre 1986): R23–R28.
- [Borgstedt 1986] H. U. Borgstedt. « Chemical reactions in alkali metals ». In *Analytical Problems*, 125–156. *Topics in Current Chemistry* 134. Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [Borgstedt 1987] H. U. Borgstedt, et C. K. Mathews. *Applied Chemistry of the Alkali Metals*. Plenum Press, 1987.
- [Borgstedt 1991] H. U. Borgstedt, H.U., et H. Huthmann. « Influence of sodium on the creep-rupture behaviour of Type 304 stainless steel ». *Journal of Nuclear Materials* 183, n° 3 (1 août 1991): 127–136.
- [Borgstedt 2000] H. U. Borgstedt, et Cezary Guminski. « Solubilities and Solution Chemistry in Liquid Alkali Metals ». *Monatshefte Für Chemie / Chemical Monthly* 131, n° 9 (1 septembre 2000): 917–930.
- [Bouttemy 2006] M. Bouttemy. « Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr » (2006).
- [Carpio 2009] J. Carpio, J.A. Casado, J.A. Álvarez, et F. Gutiérrez-Solana. « Environmental factors in failure during structural steel hot-dip galvanizing ». *Engineering Failure Analysis* 16, n° 2 (mars 2009): 585–595.
- [Chopra 1983] O.K. Chopra, Effects of sodium and lithium environments on mechanical properties of ferrous alloys, *Journal of Nuclear Materials* 115 (1983) 223–238.
- [Comert 1984] H. Comert, et J.N. Pratt. « The standard molar Gibbs free energy of formation of NiO from high-temperature e.m.f. measurements ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* 16, n° 12 (décembre 1984): 1145–1148.
- [Courouau 2013] J.-L. Courouau, V. Lorentz, M. Tabarant, S. Bosonnet, et F. Balbaud-Céli er. « Corrosion by oxidation and carburization in liquid sodium at 550°C of austenitic steels for sodium fast reactors ». *Proceedings for the Fast Reactor 2013 conference* (2013).

- [Dai 2006] Y. Dai, Y., B. Long, et F. Groeschel. « Slow strain rate tensile tests on T91 in static lead–bismuth eutectic ». *Journal of Nuclear Materials* 356, n° 1-3 (2006): 222-228.
- [De Gennes 2005] P.-G. de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, et David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris: Belin, 2005.
- [Dinda 1976] S. Dinda, et W.R. Warke. « The effect of grain boundary segregation on liquid metal induced embrittlement of steel ». *Materials Science and Engineering* 24, n° 2 (août 1976): 199-208.
- [Dmukhovska 1993] I.H. Dmukhovs'ka, et V. V. Popovych. « Influence of Stress Concentrators on the Temperature Dependence of the Liquid Metal Embrittlement of Armco Iron ». *Materials Science* 29, n° 5 (1 septembre 1994): 501-506.
- [Eberhart 1970] J. G. Eberhart, F. A. Cafasso, H. M. Feder, et W. Kremsner. « Grain Boundary Grooving of Iron in Liquid Sodium » Pp 461-7 of *Corrosion By Liquid Metals*. /Draley, Joseph E. (ed.). New York Plenum Publishing Corp. (1970).
- [Fernandes 1994] P. L. J. Fernandes, R. E. Clegg, et D. R. H. Jones. « Failure by liquid metal induced embrittlement ». *Engineering Failure Analysis* 1, n° 1 (mars 1994): 51-63.
- [Fernandes 1997] P. L. J. Fernandes, et D. R. H. Jones. « The effects of microstructure on crack initiation in liquid-metal environments ». *Engineering Failure Analysis* 4, n° 3 (septembre 1997): 195-204.
- [Fidler 1978] R. S. Fidler, *The Effect of Liquid Sodium on the Creep and Rupture Properties of Alloy 800*. CERL, Central Electricity Research Laboratories, 1978.
- [Glickman 2000] E. E. Glickman. « Dissolution Condensation Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Liquid Metals: Driving Force and Crack Kinetics ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 42, n° 2 (1 décembre 2010): 250-266.
- [Glickman 2003] E. E. Glickman, « Grain Boundary Grooving Accelerated by Local Plasticity as a Possible Mechanism of Liquid Metal Embrittlement ». *Interface Science* 11, n° 4 (1 octobre 2003): 451-459.
- [Gordon 1982] P. Gordon, et H. H. An. « The Mechanisms of Crack Initiation and Crack Propagation in Metal-induced Embrittlement of Metals ». *Metallurgical Transactions A* 13, n° 3 (1 mars 1982): 457-472.
- [Gorse 2011] D. Gorse, T. Auger, J.-B. Vogt, I. Serre, A. Weisenburger, A. Gessi, P. Agostini, et al. « Influence of liquid lead and lead–bismuth eutectic on tensile, fatigue and creep properties of ferritic/martensitic and austenitic steels for transmutation systems ». *Journal of Nuclear Materials* 415, n° 3 (31 août 2011): 284-292.
- [Griffith 1921] A. A. Griffith. « The Phenomena of Rupture and Flow in Solids ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221, n° 582-593 (1 janvier 1921): 163-198.
- [Hakiki 2000] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, et M. da Cunha Belo. « Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel ». *Corrosion Science* 42, n° 4 (1 avril 2000): 687-702.
- [Hamouche 2008] Z. Hamouche-Hadjem, T. Auger, I. Guillot, et D. Gorse. « Susceptibility to LME of 316L and T91 steels by LBE: Effect of strain rate ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 317-321.
- [Hamdane 2012] O. Hamdane, J. Bouquerel, I. Proriol-Serre, J.-B. Vogt, Effect of heat treatment on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 2085-2090.
- [Hancock 1971] P. C. Hancock, et M.B. Ives. « The role of plastic deformation in liquid metal embrittlement ». *Canadian Metallurgical Quarterly* 10, n° 3 (1971): 207-211.
- [Hideaki 1987] A. Hideaki, et Shimoyashiki Shigehiro. « Time dependent crack growth of type 304 stainless steel in elevated temperature sodium ». *Engineering Fracture Mechanics* 26, n° 5 (1987): 657-667.

[Hilditch 1995] J.P. Hilditch, J. R. Hurley, P. Skeldon, D. R. Tice, The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium, *Corrosion Science* 37 (1995) 445-454.

[Hirth 1980] J. P. Hirth, et J. R. Rice. « On the Thermodynamics of Adsorption at Interfaces as It Influences Decohesion ». *Metallurgical Transactions A* 11, n° 9 (1 septembre 1980): 1501-1511.

[Hodkin 1976] E.N. Hodkin, et M.G. Nicholas. « The wetting of cladding materials and other materials and alloys by sodium », *AERE – R 7406*, May 1976

[Hojna 2011] A. Hojna, et F. Di Gabriele. « On the kinetics of LME for the ferritic–martensitic steel T91 immersed in liquid PbBi eutectic ». *Journal of Nuclear Materials* 413, n° 1 (1 juin 2011): 21-29.

[Hopenfeld 1969] J. Hopenfeld, et W. M. Robertson. « Grain Boundary Grooving Measurement of Effective Solubility of Stainless Steel in Sodium ». *Corrosion* 25, 9 (1969): 365-&.

[Huang 2003] J. Huang, T. Furukawa, et K. Aoto. « Thermodynamic study of sodium–iron oxides: Part II. Ternary phase diagram of the Na–Fe–O system ». *Thermochimica Acta* 405, n° 1 (14 octobre 2003): 67-72.

[Humphries 1967] M.J. Humphries, et R.N. Parkins. « Stress-corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additional substances ». *Corrosion Science* 7, n° 11 (1967): 747-761.

[Huntington 1914] J. Huntington, *Inst. Metals*, 11 (1914), 108

[Hugo 2000] R. C. Hugo, et R.G. Hoagland. « The kinetics of gallium penetration into aluminum grain boundaries—in situ TEM observations and atomistic models ». *Acta Materialia* 48, n° 8 (11 mai 2000): 1949-1957.

[Ichinose 1968] H. Ichinose, et Oouchi, C., « the strain rate dependance of the ductile to brittle transition temperature of aluminium in liquid metals ». *Tras. Japan Inst. Metals*, 9, 41-47 (1968)

[Ito 1992] T. Ito, S. Kato, M. Aoki, E. Yoshida, T. Kobayashi, et Y. Wada. « Evaluation of Carburization and Decarburization Behavior of Fe-9Cr-Mo Ferritic Steels in Sodium Environment ». *Journal of Nuclear Science and Technology* 29, n° 4 (1992): 367-377.

[Jansson 1970] S. A. Jansson. « Thermochemistry and Solution Chemistry in the Sodium-Oxygen-Hydrogen System ». In *Corrosion by Liquid Metals*, édité par Joseph E. Draley et John R. Weeks, 523-560. Springer US, 1970.

[Johnson 1977] W. H. Johnson, Breyer, N. N., and Dallyy, J.W., “environmental sensitivity of structural metals: some dynamic aspects of liquid metal embrittlement”, proceeding, Environmental degradation of engineering materials, Blacksburg, Virginia, U.S, (1977)

[Johnston 1963] T. L. Johnston, R. G. Davies, et N. S. Stoloff. « Slip character and the ductile to brittle transition of single-phase solids ». *Philosophical Magazine* 12, n° 116 (1965): 305-317.

[Joseph 1999] B. Joseph, F. Barbier, et M. Aucouturier. « Embrittlement of Copper by Liquid Bismuth ». *Scripta Materialia* 40, n° 8 (19 mars 1999).

[Kamdar 1973] M. H. Kamdar, « Embrittlement by liquid metals ». *Progress in Materials Science* 15, n° 4 (1973): 289-374.

[Kannan 2009] R. Kannan, R. Sandhya, V. Ganesan, M. Valsan, K. Bhanu Sankara Rao, Effect of sodium environment on the low cycle fatigue properties of modified 9Cr-1Mo ferritic martensitic steel, *Journal of Nuclear Materials* 384 (2009) 286-291.

[Kannan 2011] R. Kannan, V. Ganesan, K. Mariappan, G. Sukumaran, R. Sandhya, M.D. Mathew, K. Bhanu Sankara Rao, Influence of dynamic sodium environment on the creep-fatigue behaviour of Modified 9Cr-1Mo ferritic-martensitic steel, *Nuclear Engineering and Design* 241 (2011) 2807-2812.

- [Kargol 1977] J. A. Kargol, et D. L. Albright. « The Effect of Relative Crystal Orientation on the Liquid Metal Induced Grain Boundary Fracture of Aluminum Bicrystals ». *Metallurgical Transactions A* 8, n° 1 (1 janvier 1977): 27-34.
- [Katsuta 1973] H. Katsuta, K. Furuwaka, Hydrogen behavior at low concentration in liquid sodium, in S.A. Jansson (Eds.), *Chemical aspects of corrosion and mass transfert in liquid sodium*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973, pp: 351-363.
- [Kehrel 1990] A. Kehrel, K.P. Lieb, N. Scapellato, et M. Uhrmacher. « Diffusion of implanted sodium in iron and AISI 316 Ti stainless steel ». *Journal of Nuclear Materials* 173, n° 3 (octobre 1990): 284-288.
- [Kolster 1975] B. H. Kolster, B.H. « Mechanism of Fe and Cr transport by liquid sodium in non-isothermal loop systems ». *Journal of Nuclear Materials* 55, n° 2 (février 1975): 155-168.
- [Krishtal 1969] M. A. Krishtal. « Formation of Dislocations in Metals During the Diffusion of Low-solubility Surface-active Substances ». *Soviet Materials Science : a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 5, n° 6 (1 novembre 1972): 537-541.
- [Krishtal 1989] M. A. Krishtal, A. A. Borgardt, A. V. Katsman, et P. V. Loshkarev. « Nucleation and Development of the Dislocation Structure in Diffusion Interaction ». *Soviet Materials Science : a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 24, n° 5 (1 septembre 1989): 451-455.
- [Legris 2000] A. Legris, G Nicaise, J.-B Vogt, J Foct, D Gorse, et D Vançon. « Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead ». *Scripta Materialia* 43, n° 11 (2000): 997-1001.
- [Long 2008] B. Long, et Y. Dai. « Investigation of LBE embrittlement effects on the fracture properties of T91 ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 341-345.
- [Longson 1967] B. Longson, A. W. Thorley. « THE WETTING BEHAVIOUR OF SOME ALLOYS BASED ON IRON, NICKEL, AND CHROMIUM IN LIQUID SODIUM. », *The Alkali Metals (Proc. Int. Symp. Held at Nottingham on July 199-22, 1966)*, Chem. Soc. Spec. Publ., no. 22, pp 153-166, 1967.
- [Ludwig 2005] W. Ludwig, E. Pereiro-López, et D. Bellet. « In situ investigation of liquid Ga penetration in Al bicrystal grain boundaries: grain boundary wetting or liquid metal embrittlement? » *Acta Materialia* 53, n° 1 (2005): 151-162.
- [Lynch 1984] S. P. Lynch. « Metal-induced embrittlement of ductile materials and dislocation emission from crack tips ». *Scripta Metallurgica* 18, n° 5 (mai 1984): 509-513.
- [Lynch 1988] S. P. Lynch. « Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process ». *Acta Metallurgica* 36, n° 10 (octobre 1988): 2639-2661.
- [Lynch 1989] S. P. Lynch. « Solid-metal-induced embrittlement of aluminium alloys and other materials ». *Materials Science and Engineering: A* 108 (février 1989): 203-212.
- [Lynch 1992] S. P. Lynch. « Metal-induced embrittlement of materials ». *Materials Characterization* 28, n° 3 (avril 1992): 279-289.
- [Marié 2001] N. Marié, K. Wolski, et M. Biscondi. « Intergranular penetration and embrittlement of solid nickel through bismuth vapour condensation at 700°C ». *Journal of Nuclear Materials* 296, n° 1-3 (juillet 2001): 282-288.
- [Martin 2012] M. L. Martin, T. Auger, D.D. Johnson, et I.M. Robertson. « Liquid-metal-induced fracture mode of martensitic T91 steels ». *Journal of Nuclear Materials* 426, n° 1-3 (juillet 2012): 71-77.
- [Martinelli 2011] L. Martinelli, J.-L. Courouau, et F. Balbaud-Célérier. « Oxidation of steels in liquid lead bismuth: Oxygen control to achieve efficient corrosion protection ». *Nuclear Engineering and Design* 241, n° 5 (mai 2011): 1288-1294.

- [Mathews 1997] T. Mathews, D. Krishnamurthy, et T. Gnanasekaran. « An electrochemical investigation of the thermodynamic properties of Na₂Mo₂O₇ and Na₂NiO₃ ». *Journal of Nuclear Materials* 247 (1 août 1997): 280-284.
- [McLean 1957] M. P. Seah, et E. D. Hondros. « Atomistic Mechanisms of Intergranular Embrittlement ». In *Atomistics of Fracture*, édité par R. M. Latanision et J. R. Pickens, 855-887. Springer US, 1970.
- [Medina 2008] L. Medina-Almazán, T. Auger, et D. Gorse. « Liquid metal embrittlement of an austenitic 316L type and a ferritic-martensitic T91 type steel by mercury ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 312-316.
- [Mehrer 2007] H. Mehrer. *Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-controlled Processes*. Berlin; New York: Springer, 2007.
- [Migge 1982] H. Migge. « Thermochemistry in The Systems Na-O-C, Na-Al-O-C And Na-C-N with Respect to Interactions of Oxygen, Carbon and Nitrogen in Sodium ». In *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, édité par H. U. Borgstedt, 351-364. Boston, MA: Springer US, 1982.
- [Minushkin 1973] B. Minushkin, G. Kissel, Hydrogen-oxygen interactions in liquid sodium, in S.A. Jansson (Eds.), *Chemical aspects of corrosion and mass transfert in liquid sodium*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973, pp: 333-351.
- [Mishra 1992] M. P. Mishra, H.U. Borgstedt, G. Frees, B. Seith, S.L. Mannan, et P. Rodriguez. « Microstructural aspects of creep-rupture life of Type 316L(N) stainless steel in liquid sodium environment ». *Journal of Nuclear Materials* 200, n° 2 (avril 1993): 244-255.
- [Mullins 1957] W. W. Mullins. « Theory of Thermal Grooving ». *Journal of Applied Physics* 28, n° 3 (1957): 333-339.
- [Natesan 2009] K. Natesan, , Meimei Li, O.K. Chopra, S. Majumdar, Sodium effects on mechanical performance and consideration in high temperature structural design for advanced reactors, *Journal of Nuclear Materials* 392 (2009) 243-248.
- [Nicaise 2001] G. Nicaise. « Sensibilité de l'acier martensitique Z10CDNbV9-1 à la fragilisation par les métaux liquides » (2001).
- [Nicholas 1979] M. G. Nicholas, et C. F. Old. « Liquid metal embrittlement ». *Journal of Materials Science* 14, n° 1 (janvier 1979): 1-18.
- [Nicholas 1991] M. G. Nicholas, et P. J. Fernback. « Tensile properties of high-purity nickel stressed in alkali metal environments ». *Journal of Materials Science* 26, n° 15 (août 1991): 4008-4021.
- [Old 1973] C.F. Old, P. Trevena, Preliminary investigations into the possibility of liquid metal embrittlement of some ferrous alloys by sodium and lithium, U.K.A.E.A., 1979.
- [Old 1980] C. F. Old. « Liquid metal embrittlement of nuclear materials ». *Journal of Nuclear Materials* 92, n° 1 (août 1980): 2-25.
- [Palacio 1993] C. Palacio, H.J. Mathieu, V. Stambouli, et D. Landolt. « XPS study of in-situ oxidation of an Fe-Cr alloy by low pressure oxygen in the presence of water vapor ». *Surface Science Letters* 295, n° 1-2 (20 septembre 1993): A697.
- [Payne 2009] B.P. Payne, M.C. Biesinger, et N.S. McIntyre. « The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 175, n° 1-3 (décembre 2009): 55-65.
- [Pereiro-Lopez 2005] E. PEREIRO-LOPEZ, W. LUDWIG, D. BELLET, P. CLOETENS, C. LEMAIGNAN, " Liquid Ga penetration of Al bicrystals: direct evidence of grain deformation using in-situ synchrotron imaging", *Physical Review Letters* 95, 215501 (2005).

- [Pillai 1995] S. Rajendran Pillai, H.S. Khatak, et J.B. Gnanamoorthy. « Formation of NaCrO₂ in sodium systems of fast reactors and its consequence on the carbon potential ». *Journal of Nuclear Materials* 224, n° 1 (juillet 1995): 17-24.
- [Pillai 2011] S. Rajendran Pillai. « Carbon Transfer in Sodium System Under Thermal Cycling-Possibility of "Metal Dusting" ». *Journal of Materials Engineering and Performance* 20, n° 7 (2011): 1140-1143.
- [Pulham 1973] R. J. Pulham, P. A. Simm, Solutions of hydrogen and oxygen in liquid sodium, in S.A. Jansson (Eds.), *Chemical aspects of corrosion and mass transfert in liquid sodium*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973, pp: 317-332.
- [Rabkin 2000] E. Rabkin. « Grain Boundary Embrittlement by Liquid Metals ». In *Multiscale Phenomena in Plasticity: From Experiments to Phenomenology, Modelling and Materials Engineering*, édité par Joël Lépinoux, Dominique Mazière, Vassilis Pontikis, et Georges Saada, 403-414. NATO Science Series 367. Springer Netherlands, 2000.
- [Rabkin 2006] L. Klinger, et E. Rabkin. « The effect of stress on grain boundary interdiffusion in a semi-infinite bicrystal ». *Acta Materialia* 55, n° 14 (août 2007): 4689-4698.
- [Rademakers 1981] P. L. F. Rademakers, et B.H. Kolster. « Corrosion of various ferritic steels in an isothermal sodium loop system ». *Journal of Nuclear Materials* 97, n° 3 (avril 1981): 309-318.
- [Robertson 1966] W. M. Robertson, « Propagation of a crack filled with liquid metal ». *Transactions of the metallurgical society of AIME* 236 (octobre 1966).
- [Robertson 1970] W. M. Robertson. « Embrittlement of Titanium by Liquid Cadmium ». *Metallurgical Transactions* 1, n° 9 (1 septembre 1970): 2607-2613.
- [Rostoker 1960] W. Rostoker, J.M. McCaughey, H. Marcus, *Embrittlement by liquid metals*, Rheinhold, New York, 1960.
- [Saltelli 1982] A. Saltelli, O.K. Chopra, et K. Natesan. « An assessment of carburization-decarburization behaviour of Fe-9Cr-Mo steels in a sodium environment ». *Journal of Nuclear Materials* 110, n° 1 (septembre 1982): 1-10.
- [Sannier 1975] J. Sannier, J. Paidassi, J. Dixmier, D. Leclercq, et O. Konovaltschikoff. « Decarburization des aciers ferritiques dans le sodium en circulation entre 475 et 550°C ». *Journal of Nuclear Materials* 55, n° 2 (février 1975): 169-176.
- [Seah 1983] M. P. Seah, et E. D. Hondros. « Atomistic Mechanisms of Intergranular Embrittlement ». In *Atomistics of Fracture*, édité par R. M. Latanision et J. R. Pickens, 855-887. Springer US, 1970.
- [Serre 2007] I. Serre, et J.-B. Vogt. « Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by small punch test ». *Nuclear Engineering and Design* 237, n° 7 (avril 2007): 677-685.
- [Serre 2008] I. Serre, et J.-B. Vogt. « Heat treatment effect of T91 martensitic steel on liquid metal embrittlement ». *Journal of Nuclear Materials* 376, n° 3 (15 juin 2008): 330-335.
- [Shunk 1974] F. A. Shunk, et William R. Warke. « Specificity as an aspect of liquid metal embrittlement ». *Scripta Metallurgica* 8, n° 5 (mai 1974): 519-526.
- [Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, *Corrosion Science* 36 (1994) 593-610.
- [Slavin 1984] T.P. Slavin, et N.S. Stoloff. « Environmental cracking of metallic glasses ». *Materials Science and Engineering* 68, n° 1 (décembre 1984): 55-71.

- [Snyder 1976] R. B. Snyder, K. Natesan, T. F. Kassner « An analysis of carbon transport in the EBR II and FFTF primary sodium systems ». International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, P.A., May 3-6, 1976.
- [Sreedharan 1980] O. M. Sreedharan, et J.B. Gnanamoorthy. « Oxygen potentials in alkali metals and oxygen distribution coefficients between alkali and structural metals — an assessment ». Journal of Nuclear Materials 89, n° 1 (mars 1980): 113-128.
- [Stambouli 1993] V. Stambouli, C. Palacio, H.J. Mathieu, et D. Landolt. « Comparison of in-situ low-pressure oxidation of pure iron at room temperature in O₂ and in O₂/H₂O mixtures using XPS ». Applied Surface Science 70-71, Part 1 (2 juin 1993): 240-244.
- [Stoloff 1968] N. S. Stoloff. « Liquid Metal Embrittlement ». In Surfaces and Interfaces II, édité par John J. Burke, Norman L. Reed, et Volker Weiss, 157-182. Sagamore Army Materials Research Conference Proceedings 14. Springer US, 1968.
- [Stroh 1957] A.N. Stroh. « A theory of the fracture of metals ». Advances in Physics 6, n° 24 (1957): 418-465.
- [Tanaka 1969] M. Tanaka, et H. Fukunaga. « On the embrittlement of mild steel by liquid metals ». Journal of the society of materials science 18 (1969) 411-417
- [Thompson 1979] R. Thompson. Carbon solubility and solute species in liquid sodium, IAEA Specialists meeting – Carbon in sodium – Harwell. (Novembre 1979).
- [Thorley 1982a] A. W. Thorley, Mass transfer of stainless steels in pumped sodium loops and its effect on microstructure, in: H.U. Borgstedt (Eds.), Materials behavior and physical chemistry in liquid metal systems, Plenum Press, New York, 1982, pp: 19-35.
- [Thorley 1982b] A. W. Thorley, A. Blundell, J. A. Bardsley, The corrosion of iron in sodium and the influence of alloying elements on its mass transfer behavior, in: H.U. Borgstedt (Eds.), Materials behavior and physical chemistry in liquid metal systems, Plenum Press, New York, 1982, pp: 19-35.
- [Thorley 1989] A. W. Thorley, Solubility of oxygen in liquid sodium, Northern Research Laboratory – Risley July 1989
- [Tomilov 1968] A. V. Tomilov, et G. V. Shcherbedinskii. « A Study of Diffusion of Sodium and Potassium in Iron ». Soviet Materials Science: a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR 3, n° 3 (1 mai 1968): 187-189.
- [Van den bosch 2006] J. Van den Bosch, D. Sapundjiev, et A. Almazouzi. « Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of T91 material tested in liquid lead bismuth eutectic ». Journal of Nuclear Materials 356, n° 1-3 (15 septembre 2006): 237-246.
- [Veleckis 1969] E. Veleckis, K. E. Anderson, F. A. Cafasso, et H. M. Feder. Solubilities of Nitrogen Gas and Sodium Cyanide in Liquid Sodium. Argonne National Lab., Ill., 31 octobre 1969.
- [Verleene 2007] A. Verleene, J.-B. Vogt, I. Serre, et A. Legris. « Low cycle fatigue behaviour of T91 martensitic steel at 300 °C in air and in liquid lead bismuth eutectic ». International Journal of Fatigue 28, n° 8 (2006): 843-851.
- [Vigilante 1999] G. Vigilante, et Army armament research development and engineering center watervliet ny benet labs. « Liquid Metal Embrittlement of ASTM A723 Gun Steel by Indium and Gallium ». Army armament research development and engineering center watervliet ny benet labs, 1999.
- [Vissers 1974] D. Vissers, J. Holmes, et Bartholm.ig. « Hydrogen-Activity Meter for Liquid-Sodium and Its Application to Hydrogen Solubility Measurements ». Nuclear Technology 21, n° 3 (1974): 235-244.

[Westwood 1979] A. R. C. Westwood, and R. M. Latanision (1979). Adsorption-induced embrittlement by liquid metals. Corrosion of liquid metal of the 1969 fall meeting of the metallurgical society of AIME, Philadelphia, Pennsylvania, Plenum Press

[Whittingham 1976] A. C. Whittingham. « An equilibrium and kinetic study of the liquid sodium-hydrogen reaction and its relevance to sodium-water leak detection in LMFBR systems ». *Journal of Nuclear Materials* 60, n° 2 (mai 1976): 119-131.

[Wolski 2008] K. Wolski, et V. Laporte. « Grain boundary diffusion and wetting in the analysis of intergranular penetration ». *Materials Science and Engineering: A* 495, n° 1-2 (15 novembre 2008): 138-146.

[Wriedt 1987] H. A. Wriedt. « The Na-O (Sodium-Oxygen) System ». *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8, n° 3 (1 juin 1987): 234-246.

[Zhang 2009] J. Zhang. « A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth ». *Corrosion Science* 51, n° 6 (juin 2009): 1207-1227.

[Zhou 1994] S. J. Zhou, A. E. Carlsson, et Robb Thomson. « Crack blunting effects on dislocation emission from cracks ». *Physical Review Letters* 72, n° 6 (7 février 1994): 852-855.

2. Matériaux étudiés et protocole expérimental

2.1. Matériaux étudiés

Les travaux de cette thèse se sont principalement focalisés sur l'étude de la sensibilité de l'acier T91 à la FML par le sodium liquide à cause de l'intérêt qui lui est porté en tant que matériau candidat pour les RNR-Na. C'est pourquoi la composition et la microstructure du matériau seront décrites en détail, en lien avec sa métallurgie et ses propriétés mécaniques. Dans un objectif de compréhension de la FML, d'autres matériaux d'étude ont été choisis et seront utilisés dans une moindre mesure au cours de ces travaux. Ainsi, l'acier ferritique XC10 a été sélectionné pour sa microstructure et sa composition « modèle » (peu d'éléments d'alliage, gros grains de ferrite) et l'étude du comportement de l'acier austénitique 304L permettra d'évaluer une potentielle différence de sensibilité des aciers austénitiques à la FML. C'est pourquoi les propriétés du T91 seront détaillées dans cette partie et celles de l'XC10 et du 304L seront traitées plus succinctement. Enfin, la composition des différents aciers mentionnés tout au long du manuscrit est présentée en annexe 2.

2.1.1. T91

La nuance T9, mise au point dans les années 1930 et dont la composition nominale est Fe–9.0Cr–1.0Mo–0.6Si–0.45Mn–0.12C, a servi de base à l'élaboration du T91. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau à haute température, et en conséquence d'augmenter la température maximale d'utilisation de l'acier, des ajouts de vanadium et de niobium ont été effectués par rapport à la composition de l'acier T9. Des spécifications plus strictes en carbone, chrome, silicium, molybdène, phosphore et soufre ainsi qu'une teneur maximale en nickel et en aluminium ont été ajoutées [Swindeman2004]. L'acier T91 est un alliage mis au point dans les années 1970 à 1985 [Klueh2004] dont les propriétés (bonne résistance au fluage, faible gonflement sous irradiation, faible dilatation thermique, etc.) le rendent particulièrement intéressant dans l'industrie nucléaire, mais aussi pétrolière notamment.

Composition

Le fournisseur du matériau est Industeel. Sa composition est donnée dans le tableau 5.

| Elément | C | Cr | Mo | Mn | P | Cu | Ni | Ti | Si | S | Al | Nb | V | Fe |
|---------------|-----|------|------|------|------|------|------|-------|------|--------|------|------|------|------|
| % massique | 0,1 | 8,90 | 0,89 | 0,40 | 0,02 | 0,08 | 0,12 | 0,004 | 0,24 | 0,0007 | 0,01 | 0,08 | 0,20 | Bal. |

Tableau 5 : Composition de l'acier T91 en pourcentage massique

Le rôle des principaux éléments d'alliage utilisés est décrit ci-dessous.

Le carbone et l'azote ont tendance à stabiliser l'austénite, dans laquelle ils présentent une grande solubilité. Cependant, dans le cas du T91, ils conduisent à la formation de carbures et de nitrures dans la ferrite du fait de leur faible solubilité.

Le chrome est un élément alphagène, c'est à dire qu'il augmente le domaine de stabilité de la ferrite. Il permet également de protéger le matériau contre l'oxydation et la corrosion. Au-delà d'environ 10 à 15 % de chrome, un oxyde protecteur (couche passive) se forme à l'air et permet de protéger le matériau de son environnement. Son rôle de durcissement par solution solide est léger. Il réagit également avec le carbone et l'azote pour former différents types de carbures et nitrures.

Le molybdène est également un élément alphagène. Sa teneur doit cependant être limitée afin d'éviter la formation de ferrite delta et de phases de Laves. Il est présent et dans les différents carbures formés, mais également dans le matériau en solution solide, ce qui conduit à un effet durcissant important [Strang 1997].

Le vanadium et le niobium permettent de former des carbures, nitrures ou carbo-nitrures. Les précipités formés à partir de vanadium sont souvent des nitrures de petite taille qui contribuent au durcissement du matériau. Les carbures de niobium sont stables aux températures typiques d'austénitisation du matériau. Cela permet de limiter la croissance des grains lors de cette phase. En effet, la croissance des grains n'a lieu que pour une température supérieure à 1373 K [Brachet 1991].

Microstructure

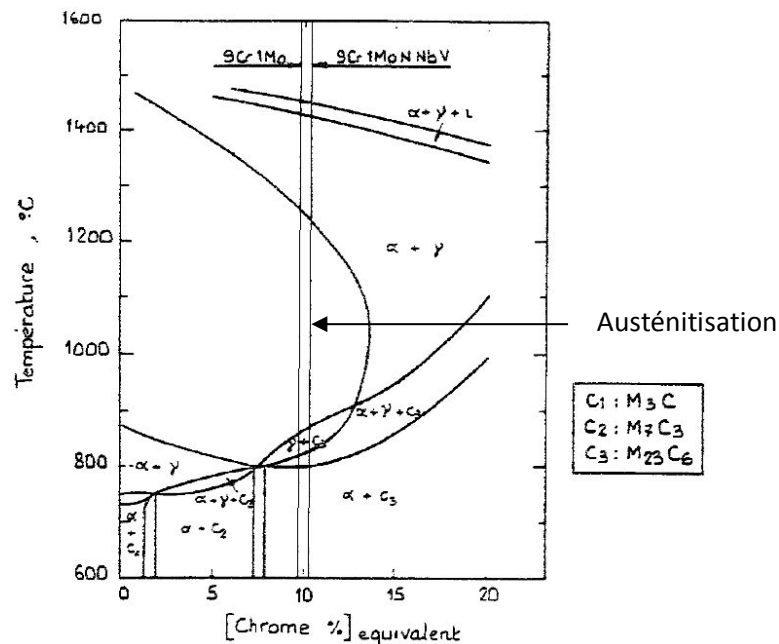


Figure 46 : Coupe du diagramme de phases Fe-Cr-C avec 0,1 % C issue de Metal Handbook Vol. 8 ASM [Brachet 1991]

Dans son état standard, l'acier T91 subit une austénitisation de 30 minutes à 1323 K. Celle-ci permet la mise en solution de tous les éléments d'alliage et la formation d'une microstructure austénitique (figure 46). Comme mentionné précédemment, la présence de carbures de niobium, stables à cette température, permet de limiter la taille des grains austénitiques. Ce maintien en température est suivi d'une trempe à l'air. Celle-ci donne lieu à la formation d'une microstructure

martensitique comme visible sur le diagramme TRC présenté en figure 47. On constate que des vitesses de trempe relativement lentes, de l'ordre de quelques K par minute, permettent d'obtenir une microstructure intégralement martensitique, ce qui en fait un matériau apprécié des élaborateurs. Le carbone résiduel qui n'est pas associé aux carbo-nitrures de niobium se retrouve piégé en solution solide. Après la trempe, la microstructure contient une densité de dislocations importante. La microstructure martensitique, associée à la forte densité de dislocations présente, conduit à une dureté très importante du matériau ainsi qu'à une ductilité réduite.

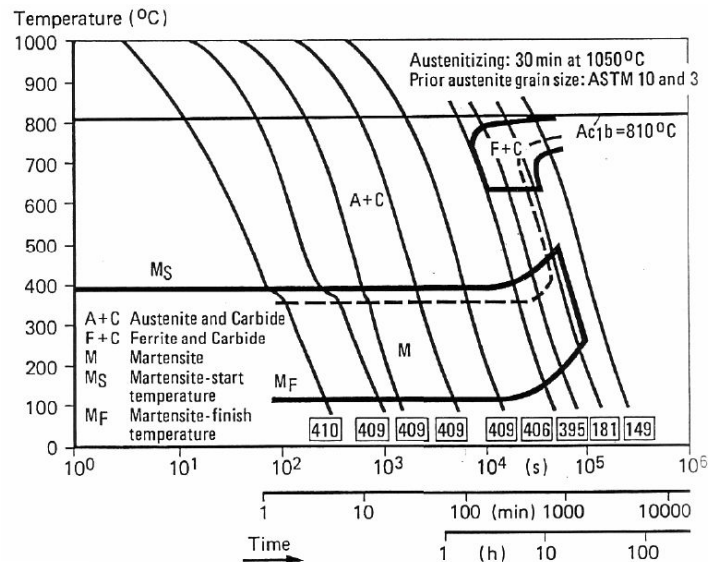


Figure 47 : Diagramme TRC d'un acier T91 [Rache 1991] (la dureté du matériau est indiquée dans les encadrés)

Afin d'adoucir le matériau, un revenu d'une heure est appliqué à 1023 K. Les lattes deviennent des sous-grains allongés d'une largeur de l'ordre de 0,25 - 0,5 μm et les structures de dislocations résultant de la trempe sont partiellement restaurées. Les sous-grains (également désignés lattes dans la suite) sont regroupés dans les anciens grains austénitiques dont le diamètre est d'environ 20 μm . La structure des lattes ainsi que leur agencement dans les anciens grains austénitiques sont visibles en figure 48. La microstructure résultante est qualifiée de « martensite revenue », ce qui traduit en réalité une matrice de ferrite contenant des précipités [Vitek 1983]. Une densité de dislocations élevée, de l'ordre de 10^{13} - 10^{14} m^{-2} , est conservée.

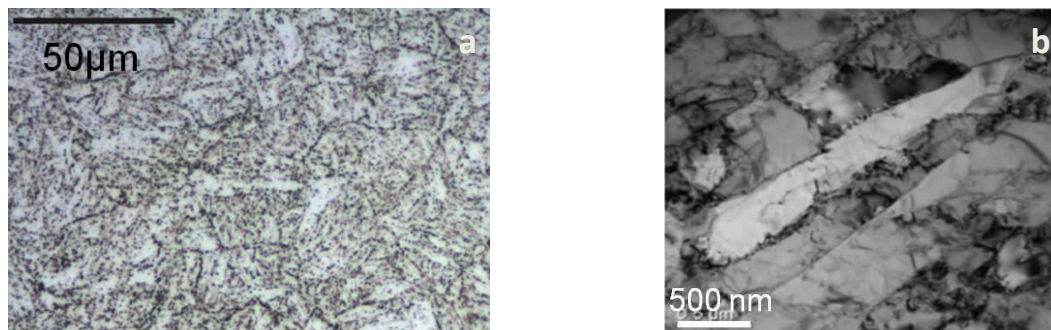


Figure 48 : A gauche : micrographie optique après attaque avec le réactif Villela illustrant la présence de lattes dans les anciens grains austénitiques, à droite : Micrographie MET illustrant la structure en lattes et la présence de dislocations issue de [Gupta 2006]

Le revenu permet également la précipitation de carbures de chrome de type M_{23}C_6 à structure cubique à faces centrées (M=Cr principalement). En réalité, leur composition est plus

complexe et la teneur en éléments métalliques est en moyenne de 68 % massiques de chrome, 26 % massiques de fer et 6 % massiques de molybdène [Strang 1997]. Ces derniers sont préférentiellement formés dans les joints de lattes et dans les anciens joints de grains austénitiques. Leur diamètre moyen est d'environ 79 nm et il varie entre 50 nm et 200 nm [Cerri 1998]. Largement majoritaires, ils représentent environ 85 - 90 % du nombre total de précipités [Gieseke 1993]. Leur répartition en taille est visible en figure 49. Etant donné la taille de ces carbures, ils n'ont qu'une faible influence sur la dureté du matériau mais permettent de stabiliser la microstructure à haute température.

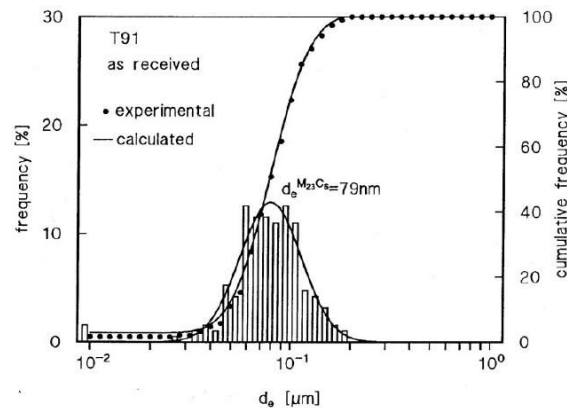


Figure 49 : Distribution en taille des précipités d'un acier T91 [Cerri 1998]

On trouve également des carbonitrides MX ($M = \text{Nb}$ ou V et $X = \text{C}$ ou N) de structure cristalline cubique à faces centrées. Ce sont généralement des nitrures de vanadium ou des carbonitrides de niobium présents à la fois dans les joints de lattes et au cœur des lattes. Ils représentent quant à eux les 10 - 15 % de précipités restant (respectivement 10 - 13 % sont riches en vanadium et 1 - 2 % sont riches en niobium [Gieseke 1993]). Plus petits que les carbures de chrome, leur taille est de 20 à 80 nm [Vitek 1983]. Ils ont donc un effet durcissant plus important en épinglant les dislocations lors de la déformation du matériau. Alors que les précipités riches en niobium sont déjà présents à l'état trempé non-revenu du matériau, les précipités riches en vanadium sont formés au cours du revenu.

Pour un revenu d'une heure ou plus à une température comprise entre 973 K et 1053 K, tout le carbone en solution a précipité sous forme de carbures $M_{23}C_6$ [Vitek 1983]. Une prédiction par calcul thermodynamique des différentes phases en équilibre en fonction de la température est présentée en figure 50. On note que lors du revenu, des ségrégations de phosphore, de chrome et de silicium sont observées dans les anciens joints de grains austénitiques [Klueh 2001]. Ce n'est pas le cas dans les joints de lattes, sauf après vieillissement comme décrit plus loin.

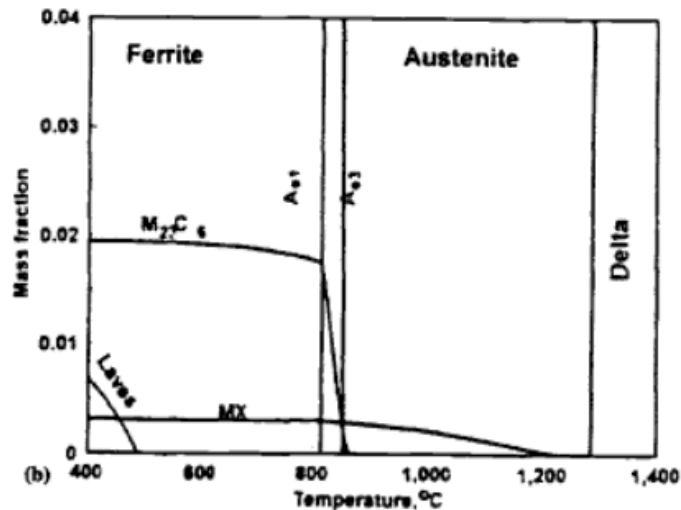


Figure 50 : Prédiction des phases en équilibre calculée avec le logiciel THERMOCALC pour un acier P91 [Strang 1997]

Effet du vieillissement thermique

L'effet du vieillissement thermique est un point important lorsque des matériaux sont utilisés à haute température. Ces températures sont généralement d'environ 773 K - 873 K. On constate une diminution progressive de la densité de dislocations présentes. Ce phénomène est d'ailleurs accéléré en cas de mise sous contrainte du matériau. Les carbures $M_{23}C_6$ grossissent, et simultanément le ratio Cr/Fe des atomes qui les composent augmente [Thomas Paul 2008]. Les précipités MX grossissent également mais à une vitesse plus lente. Ces différents phénomènes conduisent à une diminution de la dureté et des propriétés mécaniques du matériau. On note également qu'après un vieillissement thermique de 1000 h à 823 K, des ségrégations de phosphore, de chrome et de molybdène ont été observées aux joints de lattes et aux anciens joints de grains austénitiques [Vatter 1987].

Pour les durées d'exposition importantes (typiquement 5000 h à 823 K), la formation de phases de Laves $(Fe,Cr)_2Mo$, déjà évoquées dans la figure 50, commence autour de précipités $M_{23}C_6$. Le début de la formation des phases de Laves est représenté en figure 51 en fonction de la température et de la durée du vieillissement. Lors de telles expositions, le matériau a tendance à converger vers sa microstructure d'équilibre dont la composition a été donnée en figure 50.

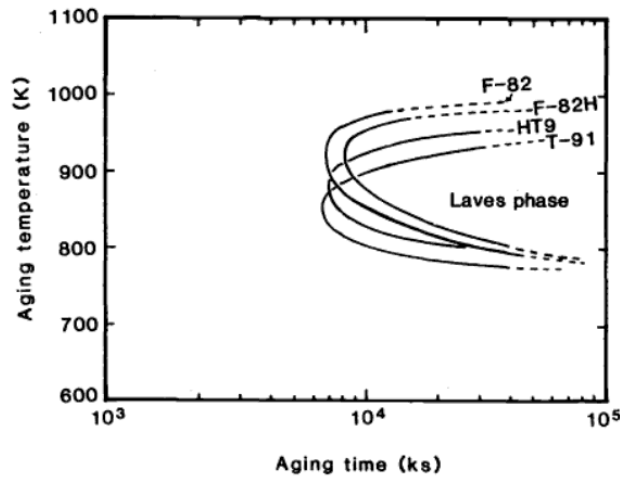


Figure 51 : Diagramme représentant le début de la formation des phases de Laves en fonction de la température et de la durée du vieillissement pour des aciers avec 8 % à 12 % de chrome (F-82, F-82-H, T91 et HT-9) [Klueh2001]

Propriétés mécaniques

Module de Young

Le module de Young de l'acier T91 est dépendant de la température de l'essai mécanique. Son évolution en fonction de la température est donnée en figure 52 pour une vitesse de déformation de $5.10^{-5} s^{-1}$.

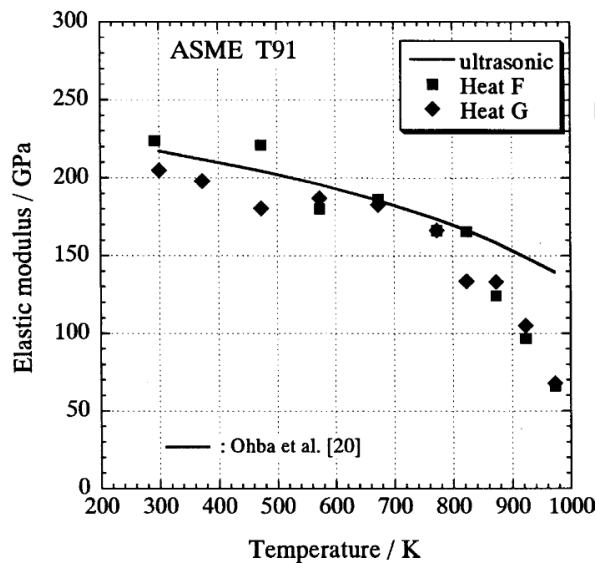


Figure 52 : Evolution du module de Young d'un acier T91 en fonction de la température pour une vitesse de déformation de $5.10^{-5} s^{-1}$ [Sawada2005]

On note que le module de Young décroît fortement au-delà de 800 K. Cette diminution est attribuée à présence de déformation anélastique (flexion des lattes de l'acier) [Sawada2005]. Ce phénomène est visible à cause de la vitesse de déformation relativement lente utilisée pour les essais mécaniques (représentés par des points sur la figure 52). L'utilisation d'ultrasons pour mesurer le module de Young permet de s'affranchir de ce comportement. Les résultats associés sont représentés par une ligne en figure 52.

Limite élastique et contrainte à rupture

Les échantillons de T91 utilisés lors de cette étude ont tous été extraits d'une même plaque. Celle-ci a déjà été caractérisée mécaniquement par Van Den Bosch [Van Den Bosch 2008]. Les courbes contrainte - déformation du matériau en fonction de la température pour une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} sont données dans la suite.

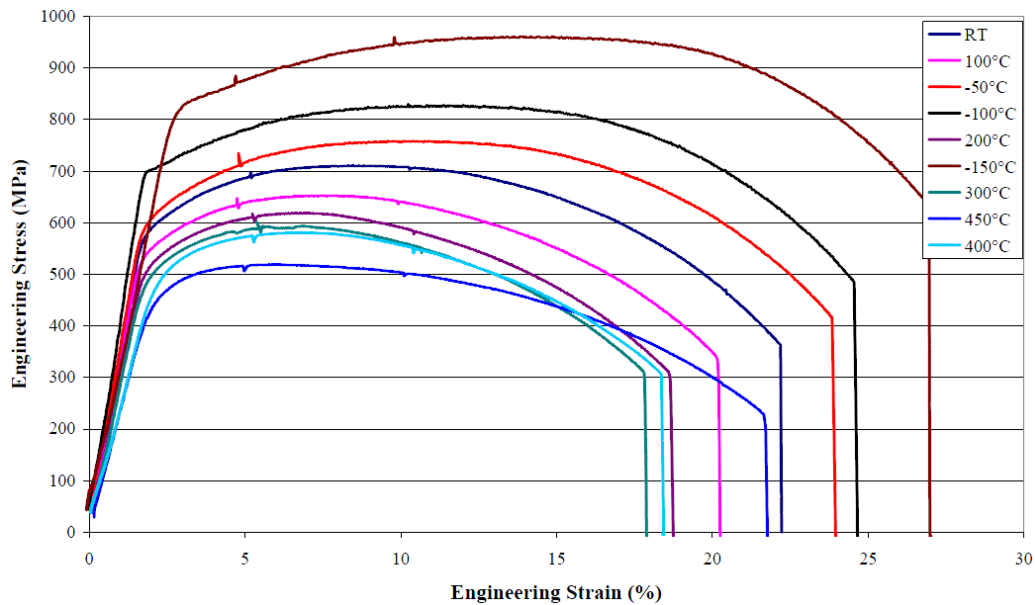


Figure 53 : Courbes contrainte – déformation de l'acier T91 utilisé dans notre étude en fonction de la température d'essai pour une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1}

Les différentes valeurs de la limite d'élasticité ($\sigma_{p0.2}$), de la résistance à la traction (σ_{UTS}), de l'allongement uniforme (ϵ_u), de l'allongement total (ϵ_t) et de la réduction de section (Z) tirées de ces courbes sont rassemblées dans le tableau 6.

| Test temperature (°C) | $\sigma_{p0.2}$ (Mpa) | σ_{UTS} (Mpa) | ϵ_u (%) | ϵ_t (%) | Z (%) |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------------|------------------|---------|
| -150 | 811 | 957 | 10.97 | 24.90 | 61.3 |
| -100 | 704 | 827 | 9.18 | 23.39 | 69.8 |
| -50 | 595 | 756 | 8.22 | 22.71 | 73.7 |
| RT | 580 | 708 | 6.66 | 21.13 | 77.5 |
| 100 | 536 | 650 | 5.61 | 19.18 | 78 |
| 200 | 511 | 616 | 4.79 | 17.55 | 79.2 |
| 300 | 488 | 590 | 4.51 | 16.69 | 76.2 |
| 400 | 478 | 580 | 4.35 | 17.11 | 75.5 |
| 450 | 440 | 520 | 3.71 | 20.95 | 78.5 |

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques de traction de l'acier T91 en fonction de la température d'essai pour une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1}

On constate une réduction progressive des propriétés mécaniques ($\sigma_{p0.2}$, σ_{UTS} , ϵ_u , ϵ_t) avec l'augmentation de la température d'essai jusque 673 K. Au-delà, la limite d'élasticité, la résistance à la traction, l'allongement uniforme chutent rapidement alors que l'allongement total tend à augmenter contrairement à la tendance observée au-dessous de cette température. Ce phénomène

s'explique en étudiant les mécanismes de déformation plastique qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

Mécanismes de déformation plastique et effet Portevin-Le Châtelier

Keller a étudié l'influence de la température sur le comportement mécanique d'un acier T91 à une vitesse de déformation de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sur la plage 300 K – 700 K [Keller 2010]. Il montre que la plasticité, associée au mouvement de dislocation vis (majoritairement de vecteur de Burgers $1/2 \langle 111 \rangle$), évolue en fonction de la température et que 3 plages distinctes peuvent être identifiées.

- Entre 290 K et 420 K, l'auteur montre que le volume d'activation des dislocations mobiles augmente avec la température, traduisant une augmentation du parcours libre moyen des dislocations. En effet, à basse température, une friction importante est imposée par les vallées de Peierls alors qu'à plus haute température les obstacles au mouvement des dislocations deviennent les arbres de la forêt ou les clusters d'atomes en solution solide.
- De 430 K à 500 K, le parcours libre moyen des dislocations atteint une valeur maximale grâce à l'activation thermique.
- L'effet Portevin-LeChatelier (PLC) est observé sur la plage de température allant de 500 K à 700 K. L'auteur montre que ce phénomène gouverne le mouvement des dislocations sur cette plage de température. Les interactions entre dislocations se font à plus courte distance, à cause de la diffusion d'éléments en solution dans le cœur des dislocations mobiles. Les interactions à grande distance sont également réduites, probablement à cause d'une réduction de la tendance à former d'importantes structures de dislocations et d'une augmentation des interactions des dislocations mobiles avec des différents types de carbures présents. Ces résultats sont en accord avec les observations de Roy [Roy 2009]. L'effet PLC se traduit expérimentalement par la présence d'oscillations sur les courbes mécaniques du matériau. Il est reporté que ces oscillations n'ont lieu que pour une déformation supérieure à une valeur critique. Celle-ci diminue avec la température. Sa dépendance vis-à-vis de la vitesse de sollicitation est plus complexe et dépend de la nature des oscillations [Choudhary 2013]. L'énergie d'activation associée à ce phénomène est généralement de l'ordre de 60 - 100 kJ/mol. Keller suggère que l'effet Portevin-LeChatelier est associé à la diffusion du molybdène [Keller 2012], ce qui est en contradiction avec les travaux de Choudhary incriminant le carbone [Choudhary 2013].

Transition fragile-ductile

Il est bien connu que les aciers à structure cristalline cubique centrée sont sensibles à un phénomène de fragilisation dû à la réduction de la mobilité des dislocations à basse température. Afin de connaître l'ordre de grandeur de cette température, des essais de résilience ont été effectués en utilisant un mouton-pendule de Charpy sur la même plaque que celle utilisée lors de notre étude. Les résultats de ces essais sont présentés en figure 54 [Van Den Bosch 2008].

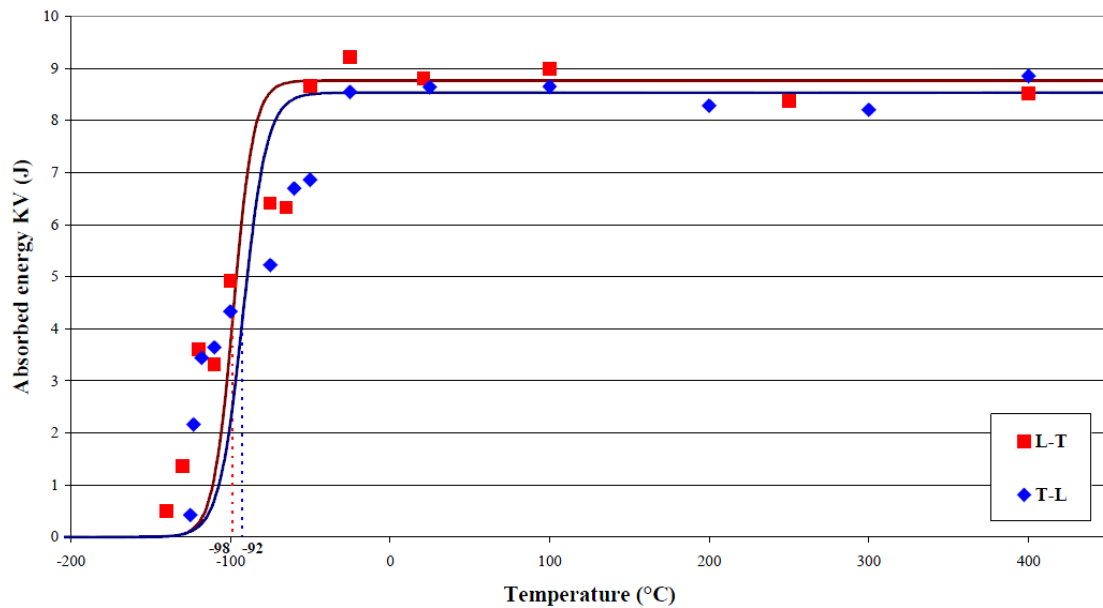


Figure 54 : Energie absorbée par la rupture de l'éprouvette entaillée « mini-Charpy » en fonction de la température de l'essai (L-T : direction longitudinale, T-L : direction transversale)

On constate d'après les résultats des essais mécaniques que la température de transition fragile / ductile de l'acier T91 est de l'ordre de 180 K - 190 K).

2.1.2. XC10

L'acier XC10 est un acier faiblement allié avec une teneur en carbone d'environ 0,1 % massiques. Sa faible teneur en éléments d'alliage (système fer – carbone principalement) et sa microstructure simple permettent une analyse plus aisée des résultats de FML.

Composition et microstructure

L'acier a été fourni par Sofymetal sous forme d'un rond de 100 mm de diamètre. La composition chimique du matériau répond aux exigences de la norme qui donne des spécifications présentées dans le tableau 7.

| Elément | C | Si | Mn | P | S | Fe |
|------------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|------|
| % massique | 0,07-0,12 | 0,15-0,35 | 0,30-0,60 | ≤ 0,035 | ≤ 0,035 | Bal. |

Tableau 7 : Spécifications de composition exigées pour un acier XC10

La présence de 0,1 % massiques de carbone en fait un acier hypoeutectoïde (figure 55a). Sa microstructure sera donc constituée de ferrite et de perlite.

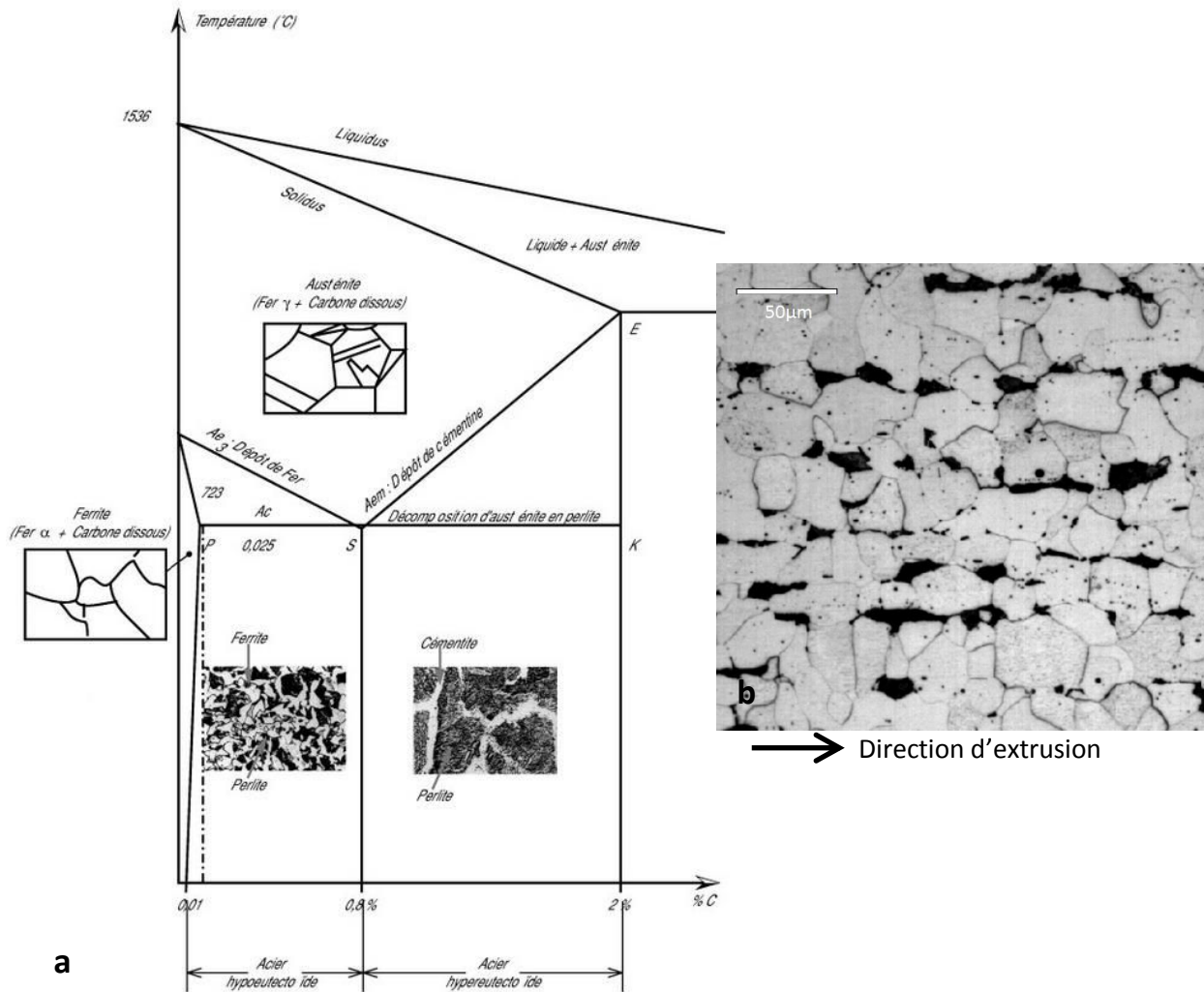


Figure 55 : a) Diagramme de phases fer-carbone [Techniques de l'ingénieur 2004], b) Micrographie optique après attaque au nital

La microstructure de l'acier a été étudiée après un vieillissement thermique de 117 h à 823 K, qui est représentatif du vieillissement thermique subi par le matériau lors des expositions au sodium. Sa microstructure a été observée en microscopie optique après polissage mécanique jusqu'à une granulométrie de 1 μm et attaque chimique avec du nital (éthanol + 1 % d'acide nitrique). On observe la présence de grains de ferrite équiaxes de taille moyenne d'environ 20 μm et de bandes de perlite dans la direction d'extrusion du rond (figure 55b). La dureté de l'acier est d'environ 110 HV.

Déformation plastique

Malgré une composition sensiblement différente, les modes de déformation de l'XC10 sont relativement similaires à ceux présentés pour l'acier T91 dans la section 2.1.1. En effet, ce matériau à base fer et à structure cristalline cubique centrée se déforme principalement comme du fer pur. Il est cependant également sensible au phénomène Portevin-LeChatelier sur une plage de température s'étendant de 423 K à 658 K, comme en attestent les essais de Mohan sur un matériau à la composition et la microstructure similaire [Mohan 1997]. La présence d'éléments en insertion suggère également la possible présence de bandes de Portevin-Lüders lors de sa déformation.

Transition fragile-ductile

Tout comme le T91, l'acier XC10 est sujet à une transition fragile/ductile à basse température. La température de la transition fragile-ductile est dépendante de la teneur en carbone de l'acier comme illustré en figure 56. Celle-ci est de l'ordre de 233 K pour une teneur équivalente à celle de l'acier XC10.

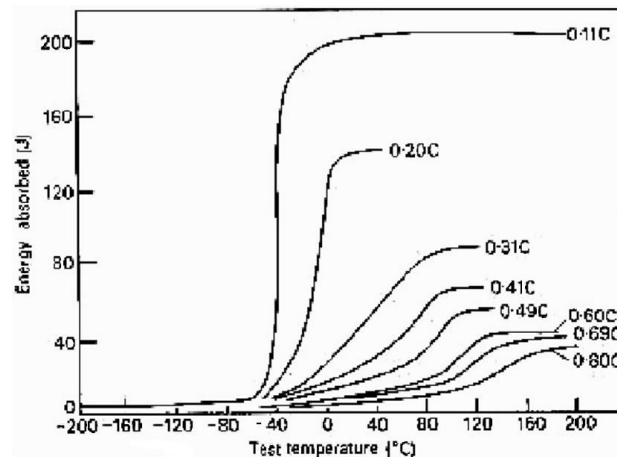


Figure 56 : Evolution de l'énergie absorbée lors d'un essai de résilience en fonction de la teneur en carbone

2.1.3. Acier 304L

Des essais ont également été effectués sur l'acier 304L afin d'étudier la sensibilité potentielle des aciers austénitiques à la FML par le sodium liquide, les données sur ce type de matériau étant limitées.

Composition et microstructure

L'acier 304L est un acier austénitique qui contient environ 18 % massiques de chrome et 10 % massiques de nickel. Le suffixe L de sa désignation est une abréviation de « low-carbon », associée à une spécification sur la teneur en carbone qui doit être inférieure à 0,03 % massiques. La composition, donnée par le fournisseur de la plaque (Tonnetot), est présentée dans le tableau 8. Les spécifications ASTM sont également présentées en annexe 2.

| Elément | C | Cr | Co | Mn | P | Ni | Si | S | Fe |
|------------|-------|------|------|------|-------|-----|------|-------|------|
| % massique | 0,015 | 18,6 | 0,10 | 1,48 | 0,023 | 9,0 | 0,42 | 0,001 | Bal. |

Tableau 8 : Composition de l'acier 304L utilisé dans notre étude

Sa microstructure a été étudiée après un vieillissement thermique de 250 h à 823 K, qui est représentatif du vieillissement thermique subi par le matériau lors des expositions au sodium. La microstructure a été observée en microscopie optique après polissage mécanique jusqu'à 1 μm et attaque électrolytique de 3 minutes à l'acide oxalique à 10 % (tension de 10 V). Une micrographie est

montrée en figure 57. On observe la présence de grains de taille moyenne d'environ 30 μm . Sa dureté est d'environ 170 HV.

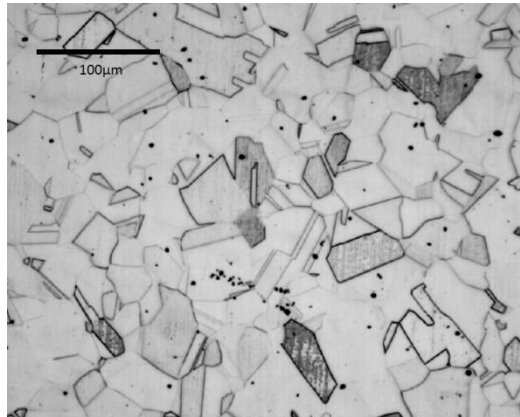


Figure 57 : Micrographie optique de la microstructure de l'acier 304L après attaque électrolytique à l'acide oxalique

Propriétés mécaniques

Module de Young

Le module de Young des aciers dépend de la température de l'essai mécanique. Sa dépendance sur la plage 300 K – 900 K pour un acier de type 304 est donnée en figure 58 [Garfalo 1960].

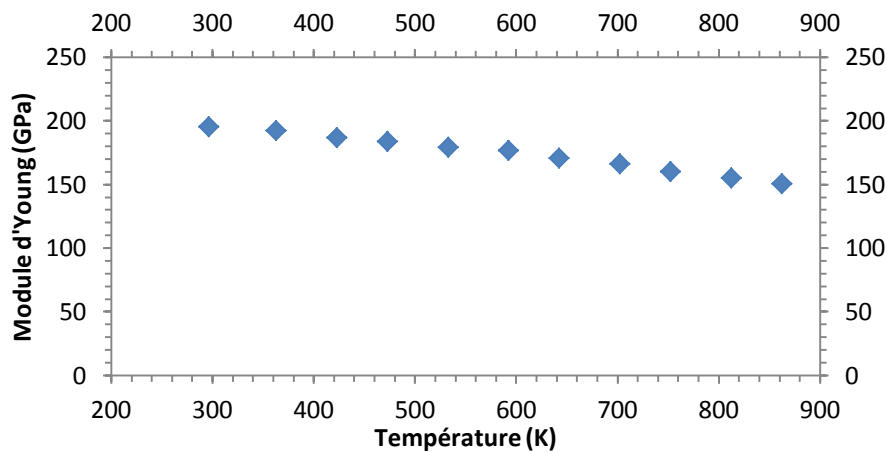


Figure 58 : Evolution du module de Young d'un acier 304 en fonction de la température de l'essai mécanique [Garfalo 1960]

Ces données sont présentées à titre indicatif, l'acier étant légèrement différent du nôtre, en particulier au niveau de la teneur en carbone. Toutefois, peu d'influence est attendue de cette légère variation de composition.

Résistance à la traction, limite d'élasticité et allongement à rupture

Les propriétés mécaniques de l'acier fourni n'ont pas été étudiées. Cependant, un exemple de propriétés mécaniques obtenues pour un acier de type 304 en fonction de la température est donné en figure 59 [Simmons 1952].

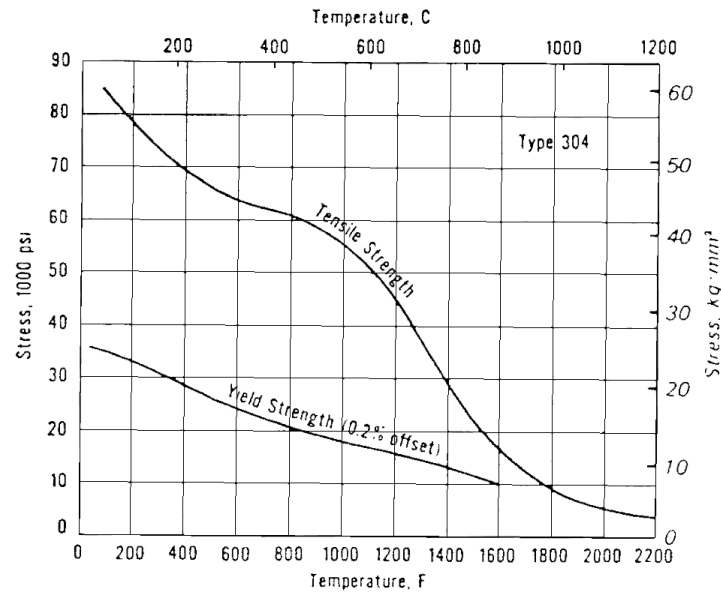


Figure 59 : Evolution de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction d'un acier 304 en fonction de la température de l'essai mécanique [Simmons 1952]

Mécanismes de déformation

La déformation de l'acier 304L fait intervenir plusieurs modes de déformation à température ambiante. Ceux-ci ont notamment été étudiés par Shen à des vitesses de déformations comprises entre 10^{-1} s^{-1} et 10^{-3} s^{-1} [Shen 2012]. Ses travaux ont pu confirmer que, dans ces conditions, la déformation plastique se fait par une activité des dislocations, la formation de fautes d'empilement, du maclage et des transitions de phase.

Un des principaux paramètres régissant la déformation des matériaux à structure cristalline cubique à faces centrées est l'énergie de faute d'empilement (EFE). Dans notre cas, elle est faible: de l'ordre de 21 mJ/m^2 à température ambiante [Schramm 1975]. Cette valeur conduit à une formation relativement aisée de fautes d'empilement et de macles de déformation. Les macles de déformation se font selon les systèmes $\{111\} \langle 112 \rangle$. L'acier 304L est, de plus, métastable à l'état de réception. Les sollicitations mécaniques conduisent donc à des transitions de phases et à la formation de phases martensitiques ϵ et α' .

Shen a effectué des essais arrêtés afin de caractériser les différents mécanismes impliqués en fonction du niveau de déformation du matériau. Aux faibles déformations, seules des dislocations sont présentes. A partir de 10 %, des fautes d'empilement et de la martensite ϵ apparaissent. Au-delà de 20 %, le maclage devient significatif et l'apparition de martensite α' se fait au-delà de 30 % de déformation. Passé 55 % de déformation, la martensite ϵ ainsi que les fautes d'empilement ont tendance à disparaître. Ces différents stades sont présentés en figure 60 et figure 61.

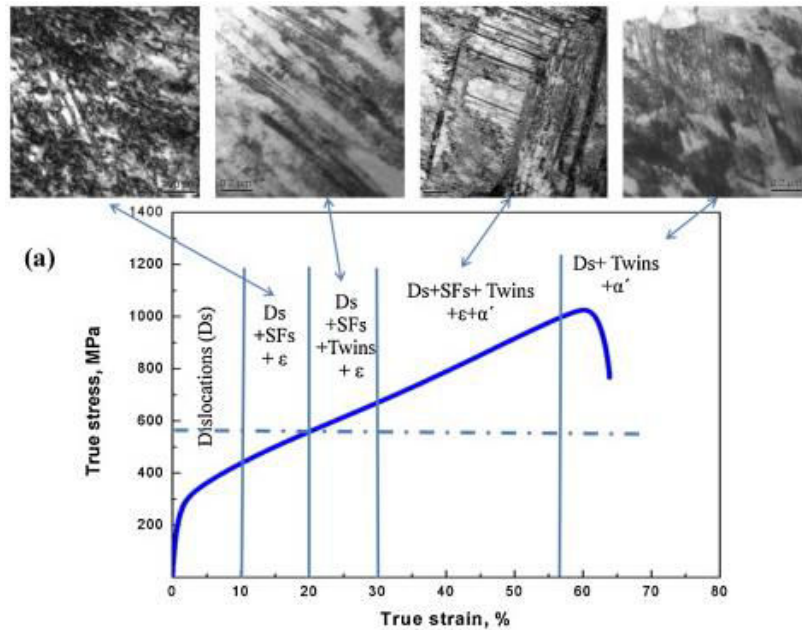


Figure 60 : Mécanismes de déformation d'un acier 304L en fonction de la déformation à température ambiante [Shen 2012] (Ds = dislocations, SFs = fautes d'empilement, twins = macles)

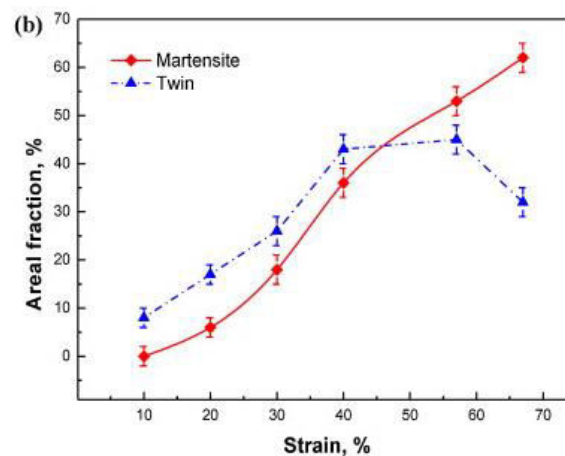


Figure 61 : Fraction surfacique de martensite et de macles en fonction de la déformation à température ambiante [Shen 2012]

Ces mécanismes de déformation sont également influencés par la température de l'essai. En effet, l'énergie de faute d'empilement est sensible à la température. Celle-ci a tendance à augmenter en fonction de la température [Latanision 1971]. Avec l'augmentation de cette valeur, on voit une transition du mode de déformation basé sur la formation de martensite ϵ vers un mode de déformation basé sur le maillage, puis sur le glissement des dislocations [Choi 1997] [Allain 2004]. C'est donc suivant cet ordre que devraient évoluer les mécanismes de déformation avec l'augmentation de la température de l'essai mécanique.

2.2. Protocole expérimental

Un état de l'art des connaissances liées à la FML a été présenté dans la partie bibliographique. L'accent a été porté tout particulièrement sur l'influence du milieu sodium liquide sur le comportement des aciers. Les informations accumulées ont permis d'établir un cahier des charges précis des différentes caractéristiques des montages à concevoir et du protocole expérimental à adopter. L'ensemble du protocole et des instruments utilisés est décrit dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Pré-exposition au sodium liquide

Nous avons vu dans la partie bibliographique que le mouillage est essentiel à l'observation de la FML. Celui-ci devra donc être garanti. Contrairement à d'autres métaux liquides, le sodium est très réactif. Cette caractéristique empêche l'utilisation de flux chimiques pour réduire la couche d'oxyde native de l'acier. Nous avons cependant constaté en section 1.2.1 que ces couches d'oxydes sont instables en milieu sodium liquide dont la teneur en oxygène est limitée. Pour cela, une étape de pré-exposition des éprouvettes au sodium liquide sera effectuée. Celle-ci se fait dans l'installation CORRONa (CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/LECNA), qui est constituée d'une boîte à gant dédiée à l'étude de la corrosion en milieu sodium liquide statique [Courouau 2011].

Le sodium est contenu dans un creuset en molybdène placé au fond d'un pot thermique. Ce pot est accroché au plancher d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Cette atmosphère inerte, purifiée en continu à l'aide d'un tamis moléculaire, permet l'accès au sodium tout en limitant au maximum sa contamination. Lors des manipulations, qui sont effectuées à basse température (383 K), les teneurs en oxygène et en humidité de l'atmosphère de la boîte à gants sont inférieures à 10^{-4} % atomiques.

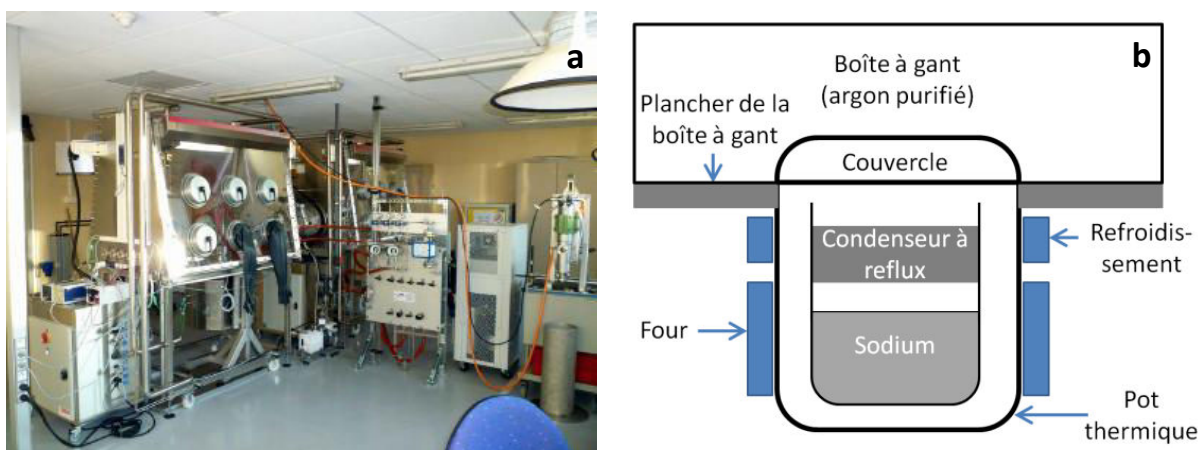


Figure 62 : a) Photographie de l'installation CORRONa, b) Schéma représentant l'intégration du pot thermique dans la boîte à gant

Lors de l'exposition d'échantillons au sodium, le chauffage du pot thermique est effectué par un four placé à l'extérieur de celui-ci et permettant au sodium d'atteindre une température de 923 K. La partie haute du pot, en contact avec le plancher de la boîte à gants, est quant à elle refroidie par

une circulation d'huile terphénique (thermocryostat). Le pot est fermé par un couvercle étanche et le faible volume d'argon piégé se trouve en équilibre avec le sodium pendant l'essai. Enfin la présence d'un condenseur à reflux permet d'éviter l'accumulation d'aérosols dans la partie haute du pot thermique, une fois le pot fermé.

Il a été montré que les impuretés ont une influence sur la FML du T91 dans le sodium liquide [Skeldon 1994]. Il est donc indispensable de maintenir leur concentration à un niveau faible. Pour cela, des procédures de purification, établies en prenant pour base celles utilisées dans l'eutectique plomb-bismuth [Courouau 2007], ont été appliquées systématiquement. Le sodium solide reçu est gratté en surface afin d'évacuer les différents oxydes déjà présents avant de le faire fondre. Ensuite, une fois placé dans le creuset de molybdène, il est maintenu 48 h à 383 K afin que les impuretés en sursaturation aient le temps de cristalliser à sa surface. Cette température est choisie la plus basse possible afin d'obtenir une solubilité en impuretés la plus faible possible. Celles-ci sont ensuite recueillies lors d'un écrémage minutieux de la surface, puis évacuées. Le bain de sodium résultant contient une concentration d'oxygène évaluée à environ 10 µg/g. Cette valeur a été établie par des mesures ponctuelles effectuées au cours d'essais de corrosion par sonde électrochimique (avec une électrode de référence In/In₂O₃/Mo). On note également que des ouvertures du pot à basse température peuvent avoir lieu pour insérer ou extraire des échantillons. Etant donné la pureté de l'atmosphère de la boîte à gant, on peut considérer que la contamination du sodium est négligeable. Ceci est confirmé par le fait que la réflectivité du sodium n'en est pas modifiée, la solubilité de l'oxygène à la température d'ouverture du pot étant de 2 à 4 µg/g [Thorley 1989].

Teneur en espèces métalliques

Certaines pré-expositions de T91 ont été effectuées après des essais de corrosion de longue durée (4200 h - 5000 h). Ceci a pour conséquence une légère modification de la chimie du bain de sodium et notamment une augmentation de la teneur du sodium en espèces métalliques constituantes des aciers (fer, chrome, nickel principalement) dont les solubilités sont mentionnées en section 1.2.2. Par exemple, après un essai de corrosion de 5000 h à 823 K, la teneur du sodium en fer a été estimée à 0,28 µg/g pour une solubilité d'environ 0,5 µg/g à cette température. Sont concernées par ces expositions, certaines éprouvettes exposées 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène (étude en température et en vitesse de sollicitation) et les éprouvettes testées en sodium à haute teneur en oxygène (toutes les éprouvettes).

D'après une comparaison du comportement mécanique de ces éprouvettes par rapport à celui d'éprouvettes ayant été exposées dans du sodium neuf dans des conditions similaires, aucune modification significative n'a été attribuée à la variation de la teneur du sodium en impuretés métalliques. En effet, ces éléments ne sont pas connus comme fragilisants et les différences observées entre les deux expositions de 48 h à 723 K avec une teneur différente en impuretés métalliques est plutôt à rapprocher d'une différence de la teneur en oxygène entre les bains utilisés que d'une influence des impuretés métalliques. En effet, un état de mouillage différent a été observé et sera discuté en section 4.2. De plus, l'effet observé (pas de dégradation des propriétés mécaniques pour une faible teneur en impuretés métalliques dissoutes) est contraire au comportement attendu d'après les mécanismes de FML de Glickman [Glickman 2003] et Robertson [Robertson 1966]. En

conséquence, cette légère variation des conditions expérimentales ne sera pas mentionnée par la suite.

Teneur en oxygène

Différentes conditions de teneur en oxygène ont été utilisées au cours de notre étude. Skeldon ayant montré une influence des impuretés sur la FML du T91 en milieu sodium liquide sans toutefois identifier celle mise en jeu (O, H) [Skeldon1994], des procédures spécifiques ont été mises en place lors de la pré-exposition afin de faire varier la teneur du sodium en oxygène indépendamment. L'ensemble des conditions d'exposition appliquées au T91 est rappelé dans le tableau 9.

Sodium à haute teneur en oxygène

La première condition utilisée est constituée d'un bain de sodium avec une teneur importante en oxygène ($\approx 200 \mu\text{g/g}$). Afin d'obtenir cette condition, le bain de sodium résultant des procédures initiales de purification ($[\text{O}^{2-}] \approx 10 \mu\text{g/g}$) est enrichi en oxygène en y ajoutant des oxydes binaires de sodium. Ces oxydes sont composés principalement de monoxyde de sodium (Na_2O) et de 14,8 % massiques de peroxyde de sodium (Na_2O_2). La quantité ajoutée est équivalente à environ $200 \mu\text{g/g}$ d'oxygène. Pour garantir leur dissolution, le sodium est ensuite maintenu 48 h à 823 K puis ramené à 383 K. En ouvrant le pot thermique, on constate que le Na_2O est présent à la surface du sodium car en sursaturation à cette température. En figure 63, l'aspect du sodium est comparé sans ajout d'oxydes après 1200 h à 823 K et avec ajout d'oxydes après 2500 h à 823 K. Dans cette condition à haute teneur en oxygène, les éprouvettes de T91 sont exposées 48 h à 723 K.

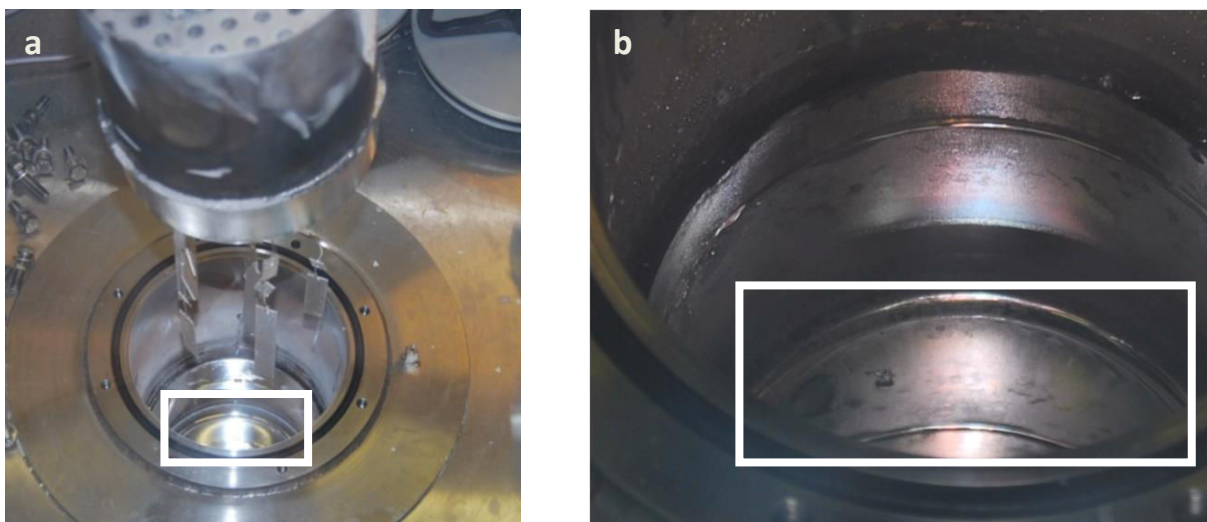


Figure 63 : Photographies de l'aspect du sodium liquide (encadré en blanc) : a) sans ajout de Na_2O après 1200 h à 823 K, b) avec ajout de Na_2O après 2500 h à 823 K

Sodium à basse teneur en oxygène

Des expositions avec une teneur en oxygène intermédiaire sont ensuite mises en place. Après les procédures de purification initiales, le bain de sodium est directement utilisé pour l'étape de pré-exposition. Comme mentionné précédemment, cela correspond à une teneur en oxygène de l'ordre de $10 \mu\text{g/g}$. Plusieurs températures et durées d'exposition ont été utilisées sur le T91 afin d'observer

l'influence de ces paramètres sur une éventuelle sensibilité à la FML. Les caractéristiques de ces expositions sont présentées dans le tableau 9.

Sodium à très basse teneur en oxygène

Une exposition avec une très faible teneur en oxygène a également été mise en place. Pour cela, les impuretés résiduelles des procédures initiales de purification sont éliminées à l'aide de pièges de zirconium. Pour cela, une feuille de zirconium est insérée dans le pot contenant le sodium, qui est ensuite amené à 873 K pendant 70 h. Ces conditions sont estimées suffisantes pour piéger les impuretés en solution. Après réouverture du pot, les éprouvettes sont ensuite plongées dans le sodium et une exposition de 160 h à 823 K est lancée en gardant le zirconium immergé dans le sodium liquide.

| Teneur en oxygène (µg/g) | Température d'exposition (K) | Durée d'exposition (h) | Note |
|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|
| 200 | 723 | 48 | |
| 10 | 723 | 24 | |
| 10 | 723 | 48 | Effectuée deux fois |
| 10 | 723 | 72 | |
| 10 | 823 | 48 | |
| 10 | 823 | 117 | |
| <3 | 823 | 160 | |

Tableau 9 : Tableau bilan des différentes conditions d'exposition utilisées sur le T91

2.2.2. Transport

Le montage destiné aux essais mécaniques n'étant pas situé sur le site du CEA Saclay mais sur celui de l'Ecole Centrale Paris, les éprouvettes doivent être transportées tout en limitant la contamination du sodium au maximum. Pour cela, les éprouvettes sont enfermées sous une atmosphère d'argon dans deux boîtes en nylon étanches enfermées l'une dans l'autre. En sortant les éprouvettes sous une atmosphère inerte, le caractère brillant du sodium est encore présent, ce qui traduit l'efficacité de cette procédure.

Pour limiter la quantité de sodium à transporter et faciliter le montage des éprouvettes, l'excédent de sodium situé au niveau des mors est enlevé mécaniquement dans la boîte à gants du montage CORRONa.

Afin de limiter la contamination du sodium sur les éprouvettes lors du transport et du montage sur le montage de traction, une fine pellicule de paraffine a été déposée sur l'entaille de certaines éprouvettes en même temps que l'excédent de sodium a été éliminé. La paraffine n'est pas réactive avec le sodium et coule lors du chauffage de l'éprouvette, ce qui conduit probablement à un contact du sodium avec l'atmosphère d'argon lors de l'essai mécanique. Des essais mécaniques en milieu sodium ont permis de montrer que la présence de paraffine n'a pas d'influence significative sur la sensibilité à la FML (résultats non-présentés ici). Cette protection ne peut toutefois pas être utilisée pour les essais à une température élevée (> 473 K) à cause de la vaporisation rapide de la

paraffine dans ces conditions. Celle-ci peut en effet créer des bouchons dans les circuits ou endommager les appareils de mesure.

2.2.3. Essais mécaniques sous atmosphère inerte

L'étude bibliographique présentée dans la partie précédente a permis de définir les différentes caractéristiques de l'essai mécanique à mettre en place afin d'étudier la sensibilité de l'acier T91 à la fragilisation par le sodium. Nous avons notamment vu que l'étude de la sensibilité à la FML d'un couple métal liquide/métal solide doit se faire par le biais d'une vaste campagne expérimentale et que pour ce faire, des essais de traction monotone sont généralement utilisés. Un tel mode de sollicitation, dont la durée de l'essai est relativement limitée comparée à celle d'un essai de fluage ou de fatigue, va permettre de limiter les problèmes de vaporisation du sodium et d'évolution de la chimie du sodium au cours de l'essai. En effet, les impuretés dissoutes dans le sodium liquide ont été rapportées comme responsables d'une fragilisation de l'acier T91 [Skeldon 1994]. C'est pourquoi toutes les étapes de l'essai seront à effectuer sous une atmosphère inerte dont la teneur en impuretés (oxygène, humidité) sera maintenue la plus basse possible et mesurée en continu.

En début de thèse, un montage expérimental permettant d'effectuer ces essais de traction sous atmosphère inerte a été mis en place. Deux étapes distinctes doivent être effectuées sous atmosphère inerte : le montage de l'éprouvette et l'essai de traction. Afin de limiter le volume de gaz à purifier, deux enceintes indépendantes vont être utilisées : une enceinte externe dédiée au montage de l'éprouvette et une enceinte interne dédiée à l'essai mécanique. L'ensemble de l'instrumentation liée à l'essai doit également être intégré autour d'une machine de traction (analyse des gaz, contrôle de la température). Pour notre étude, nous allons utiliser une machine de traction électro-mécanique MTS 20/MH associée à une cellule de force de 100 kN. L'agencement des organes principaux est présenté en figure 64.

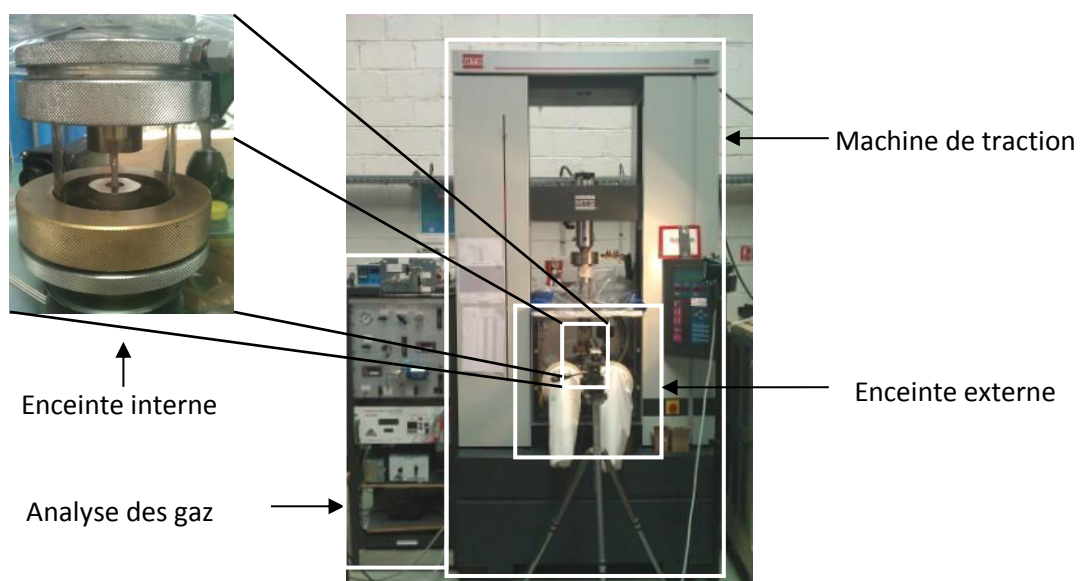


Figure 64 : Agencement des principaux organes du dispositif de traction sous atmosphère inerte

Enceinte et circuit externes

L'enceinte externe a pour objectif de permettre le montage des éprouvettes sur les mors de la machine de traction. Une enceinte de grande taille a donc été intégrée à l'intérieur de la machine de traction afin de permettre des mouvements amples, nécessaires aux manipulations liées au montage. Au lancement d'un essai, un balayage d'argon est mis en place de manière à remplacer l'air par de l'argon avec une faible teneur en impuretés. Pour cela une pompe de circulation, dont le débit est réglable, est mise en route à la fois pour évacuer l'air de l'enceinte et pour le conduire vers un analyseur d'oxygène afin de mesurer la teneur en oxygène dans l'enceinte. L'analyseur en oxygène est fabriqué par Setnag. Il utilise une jauge électrochimique à oxygène à référence interne métallique. On commence le montage de l'éprouvette (ouverture des boîtes de transport) quand la teneur en oxygène est inférieure à $25 \cdot 10^{-3}$ % atomique (environ une heure et demie de purification). Un schéma simplifié du circuit de balayage de l'enceinte externe est présenté en figure 65. Le montage de l'éprouvette dure en moyenne une dizaine de minutes. Bien que la teneur en humidité ne soit pas mesurée en continu, des mesures ponctuelles sont effectuées en utilisant la sonde d'humidité du circuit interne (présenté plus loin). Au début du montage de l'éprouvette, la teneur en humidité est inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ pourcent atomique.

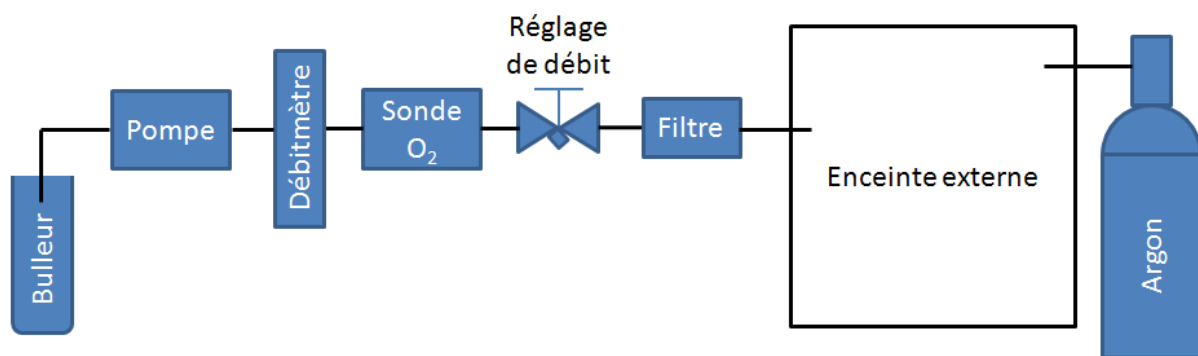


Figure 65 : Schéma simplifié du circuit de balayage de l'enceinte externe

Enceinte et circuit internes

L'enceinte interne a été conçue pour permettre des essais mécaniques de longue durée avec une contamination minimale du sodium liquide. L'obtention d'une haute pureté est donc d'importance critique. Pour cela, un balayage d'argon est utilisé tout au long de l'essai. Le volume de l'enceinte a été réduit au maximum pour limiter le temps de purification à partir de l'atmosphère de l'enceinte externe. Afin d'obtenir une pureté de gaz maximale, de l'argon de qualité Alphagaz 2 fourni par Air Liquide est utilisé pour le balayage ($[O_2] < 10^{-5}$ % atomique, $[H_2O] < 5 \cdot 10^{-5}$ % atomique). Les teneurs en oxygène et en humidité sont mesurées en continu.

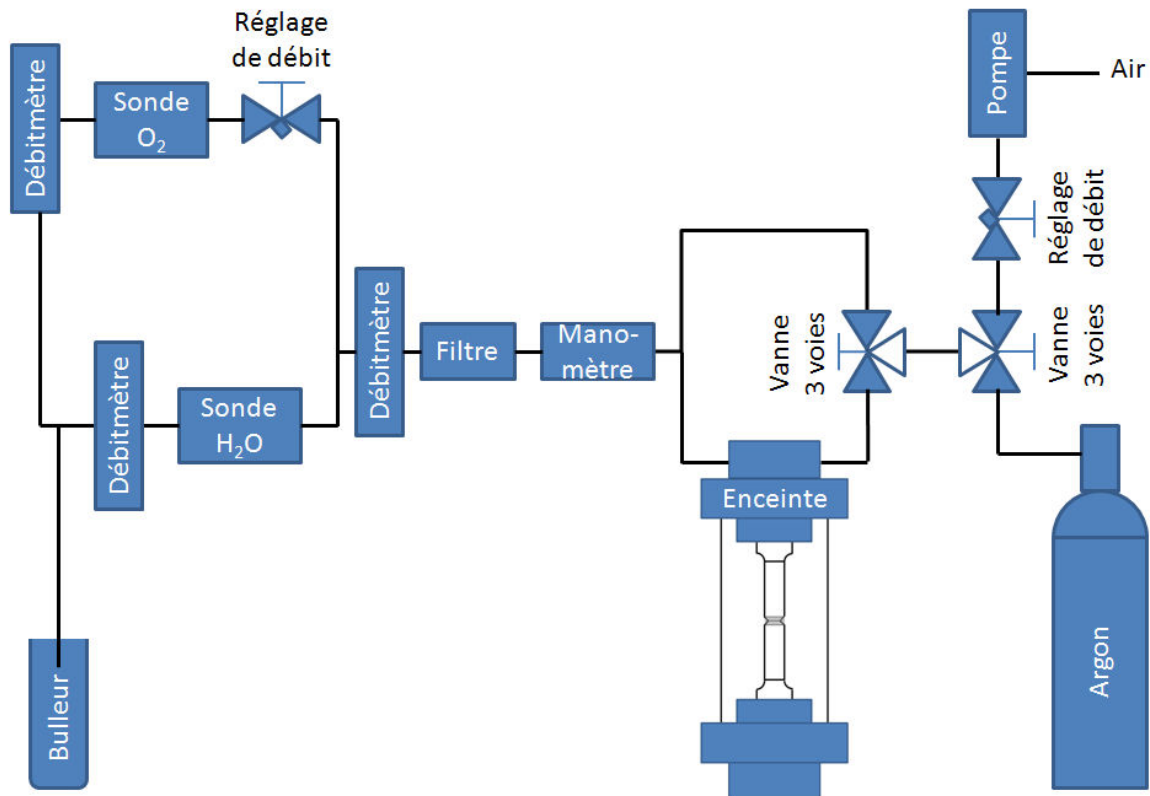


Figure 66 : Schéma simplifié du circuit de balayage de l'enceinte interne

En sortie de l'enceinte, le gaz passe à travers un filtre à particules afin de protéger les instruments de mesure. Il est ensuite dirigé vers les sondes de mesure. La mesure de la teneur en oxygène est effectuée par le biais d'une sonde Zirox, constituée d'une électrode d'oxyde de zirconium dopée à l'yttrium maintenue à 1023 K. Un réglage du débit est présent en entrée de la sonde afin de se conformer au débit nominal d'utilisation du capteur. La teneur en humidité est mesurée en utilisant une sonde Shaw, constituée d'un tamis moléculaire modifié, comme diélectrique adsorbant, avec un dépôt d'or conducteur. Un schéma simplifié du circuit de gaz est présenté en figure 66. On note la présence d'un court-circuit de l'enceinte interne afin d'avoir un circuit direct de gaz (argon ou air) permettant l'étalonnage des capteurs et une mesure de la pureté des gaz. L'essai est lancé quand la teneur en oxygène est inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ % atomique et celle en humidité à $5 \cdot 10^{-3}$ % atomique (entre 1 h et 4 h de balayage). On note que l'essai mécanique est effectué à pression atmosphérique ($\pm 0,02$ bar).

Consigne et mesure de la température

Afin de s'affranchir de la présence d'un four, le chauffage de l'éprouvette se fait par effet joule. Un courant passe par la colonne de traction, permettant d'augmenter la température de la zone avec la plus faible section, soit l'éprouvette utilisée. Le contrôle de la température se fait manuellement en temps réel, d'après un relevé de la température fait par un pyromètre Impac 140 focalisé sur l'éprouvette. Sa plage de fonctionnement est de 50 – 1200 °C et la longueur d'onde utilisée est de 2 à 2,8 μm . Le pyromètre est situé à l'intérieur de l'enceinte externe et à l'extérieur de l'enceinte interne. Ceci conditionne l'utilisation de quartz anhydre (Anusil 100) comme matériau pour la paroi de l'enceinte interne afin de ne pas parasiter la mesure. Généralement, la température est maintenue environ 10 minutes afin d'être stabilisée avant de lancer l'essai mécanique. On notera

que l'utilisation d'un courant électrique pour chauffer l'échantillon a impliqué d'isoler électriquement toute l'installation de la colonne de traction.

Teneur en hydrogène

L'influence de la teneur en hydrogène sur la sensibilité à la FML a également été étudiée. Pour cela, certains essais ont été effectués avec du sodium enrichi en hydrogène. Pour cela, un gaz Ar + 5 % H₂ a été utilisé comme gaz de couverture dans l'enceinte interne pendant les essais. La préparation de l'essai est identique aux conditions non-hydrogénées dans un premier temps. Lors de la purification de l'atmosphère de l'enceinte interne, une fois le critère de pureté de lancement de l'essai atteint ([O₂] < 5.10⁻⁴ % atomique et [H₂O] < 5.10⁻³ % atomique), le balayage d'argon est changé en argon hydrogéné. Lorsque la composition de l'atmosphère est à l'équilibre, le chauffage est lancé. Lors de cette étape, le gaz passe toujours à travers la sonde à oxygène et la plupart de l'oxygène résiduel réagit avec l'hydrogène gazeux pour former de l'eau au contact de l'électrode de platine de la sonde chauffée localement à 1023 K. En conséquence, l'espèce oxydante au niveau de la sonde devient H₂O, ce qui impose donc un potentiel lié à ce nouvel équilibre. Cela permet de connaître le moment où la composition de l'atmosphère se stabilise en observant la valeur du potentiel affiché par la sonde à oxygène. La suite de l'essai se déroule de façon similaire aux essais en condition non hydrogénée.

Cette méthode d'enrichissement par voie gazeuse avec maintien de l'atmosphère hydrogénée pendant l'essai permet de garder l'hydrogène en équilibre en solution dans le sodium liquide grâce à la pression partielle d'hydrogène dans l'atmosphère. Il faut cependant vérifier que l'hydrogène a le temps de se dissoudre dans le sodium liquide et estimer la concentration d'hydrogène à l'équilibre.

Whittingham [Whittingham1975] a étudié les cinétiques de dissolution de l'hydrogène dans le sodium liquide. Il a établi l'équation suivante :

$$\left[\left(\frac{dV}{dt}\right)\right]_{NTP} = k_a SP$$

avec $\left[\left(\frac{dV}{dt}\right)\right]_{NTP}$ la vitesse de dissolution de l'hydrogène gazeux aux conditions normales de pression et de température en mm³/s, S la surface du sodium en contact en mm² avec l'hydrogène gazeux et P la pression partielle d'hydrogène gazeux en Pa. D'après cette même référence, pour l'intervalle de température [433 K – 703 K], k_a est donné par :

$$\log_{10} k_a \left(\frac{mm^3_{NTP}}{s.N}\right) = 6,16 - \frac{4130}{T}$$

avec T la température de l'essai en Kelvin.

On connaît P qui est d'environ 5 % de la pression atmosphérique, soit 5.10³ Pa. Les essais sous atmosphère hydrogénée sont effectués sur des éprouvettes axisymétriques entaillées. Pour calculer S , on détermine la hauteur h de l'entaille de profondeur p égale à 500 μm, avec un angle au sommet α de 60° et dont la forme est approximée par un triangle (on néglige le rayon à sa pointe). On peut donc écrire :

$$S = 4\pi R p \tan \alpha$$

avec R le rayon extérieur de l'éprouvette, soit 2 mm.

La valeur obtenue est d'environ $7,26 \text{ mm}^2$. On en déduit la vitesse de dissolution $\left[\left(\frac{dV}{dt}\right)\right]_{NTP}$ en mm^3/s pour des conditions normales de pression et de température. On se ramène à v , la vitesse de dissolution en mol/s, en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

en prenant 298 K pour T , $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour R et 10^5 Pa pour P , avec n la quantité de matière en mol et V le volume occupé en m^3 .

Il reste à estimer la quantité d'hydrogène à dissoudre dans le sodium pour arriver à l'équilibre. Avec les approximations faites précédemment sur la forme de l'entaille, on peut estimer son volume V_e . On le surestime légèrement en multipliant la section par le périmètre extérieur de l'éprouvette :

$$V_e = 2\pi R p^2 \tan \alpha$$

avec R , h et p définis précédemment. On obtient une valeur d'environ $1,81 \text{ mm}^3$.

Avec le volume molaire du sodium V_m , tiré de l'expression de la densité et de la masse molaire du sodium, on détermine la quantité de sodium contenu dans l'entaille n_{Na} :

$$n_{Na} = \frac{V_e}{V_m}$$

A partir de la concentration finale attendue en pourcents atomiques C_H (estimée à partir des données présentées en section 1.2.1), on connaît la quantité n_H d'hydrogène à incorporer dans le sodium en moles.

$$n_H = C_H n_{Na}$$

On note que les valeurs de C_H utilisées ne prennent pas en compte une éventuelle contamination du sodium en oxygène et/ou en hydrogène, ainsi que les interactions entre oxygène et hydrogène.

Enfin, le temps de dissolution en secondes peut être calculé :

$$t = \frac{n_H}{\left[\left(\frac{dV}{dt}\right)\right]_{NTP}}$$

Les valeurs obtenues pour k_a , $\left[\left(\frac{dV}{dt}\right)\right]_{NTP}$, C_H , t et v , la vitesse de dissolution de l'hydrogène en mol/s, en fonction de la température sont résumées dans le tableau 10.

| T (K) | k_a ($\text{mm}^3_{\text{NTP}} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | C_H ($\mu\text{g/g}$) | v (mol/s) | t (s) |
|-------|--|---------------------------|------------------------|---------|
| 473 | $2,68 \times 10^{-3}$ | 1,2 | $3,98 \times 10^{-12}$ | 495 |
| 573 | $8,96 \times 10^{-2}$ | 15,5 | $1,33 \times 10^{-10}$ | 186 |
| 673 | 1,06 | 30 | $1,57 \times 10^{-9}$ | 30 |

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des valeurs de k_a , de C_H la concentration en hydrogène dans le sodium à l'équilibre, v la vitesse de dissolution et t le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre en fonction de la température

On constate que les temps de dissolution sont rapides et facilement réalisables au cours de nos essais mécaniques. Ces grandeurs étant très inférieures au temps de maintien en température avant le lancement de la sollicitation mécanique, on en conclut à la faisabilité d'éventuels ajouts d'hydrogène par phase gazeuse juste avant que l'essai mécanique ne commence sans modifier le temps d'exposition au sodium, et donc sans modifier les conditions expérimentales.

Essais de référence

Des essais de référence sont effectués afin de permettre une évaluation de la dégradation des propriétés mécaniques due à la présence de sodium liquide. Dans la mesure du possible, ces essais sont effectués sous atmosphère inerte dans des conditions similaires à celles appliquées pour les essais en sodium. Les critères de pureté de l'atmosphère d'argon sont également identiques à ceux utilisés pour les essais en sodium. Toutefois, l'étape de montage des éprouvettes utilisées pour les essais de référence se fait à l'air libre et non sous argon. La purification de l'atmosphère de l'enceinte interne est ensuite faite de manière similaire aux essais en sodium.

Les éprouvettes utilisées pour les essais de référence ont généralement pu subir soit un traitement thermique dans un four à vide ($P < 10^{-8}$ bar) de même durée et de même température que l'exposition au sodium, soit une exposition au sodium simultanée à celle des éprouvettes destinées aux essais en sodium. Les éprouvettes exposées au sodium et destinées aux essais de référence sont ensuite nettoyées dans l'éthanol afin d'éliminer le sodium résiduel à leur surface. Ces traitements permettent ainsi de décorrélérer une éventuelle dégradation des propriétés mécaniques liée à la FML des conséquences de la corrosion ou du vieillissement thermique résultant de l'exposition au sodium. Dans la suite, les traitements subis par les éprouvettes de référence sont précisés pour chaque condition d'essai.

Enfin, les essais de référence correspondant aux essais effectués en sodium sous atmosphère hydrogénée sont également effectués sous une atmosphère d'argon hydrogénée ($\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$).

2.2.4. Géométrie des éprouvettes

Géométrie axisymétrique entaillée

La géométrie principalement utilisée pour les essais mécaniques est axisymétrique entaillée. Cette géométrie a été sélectionnée car fréquemment utilisée pour les études de sensibilité à la FML [Old 1980] [Fernandez 1997]. De plus, l'effet d'entaille, déjà décrit en section 1.1.2, augmente la sensibilité d'un matériau à la FML. Les dimensions de la géométrie utilisée sont illustrées en figure

67b. La présence d'une entaille permet de contenir une goutte de sodium, qui sera aspirée par capillarité en pointe de fissure lors de sa propagation.



Figure 67 : a) Photographie d'une éprouvette, b) schéma d'une éprouvette avec les dimensions de la zone utile en millimètres

La géométrie de l'entaille est cruciale pour le comportement mécanique de l'éprouvette. La concentration de contrainte évolue fortement avec sa géométrie. L'entaille étant usinée à l'aide d'un outil à fileter, le rayon en pointe dépend de l'usure de l'outil. L'ensemble des éprouvettes utilisées au cours de l'étude n'ayant pas été usiné en même temps, le rayon de fond d'entaille varie de 25 à 60 μm . Cependant, aucune influence de cette légère différence de triaxialité des contraintes en fond d'entaille n'est attendue sur les résultats de l'étude.

Du fait de la géométrie utilisée, la présentation des résultats en termes de contrainte – déformation n'est pas aisée. L'énergie à rupture (J) de l'essai sera donc utilisée afin de comparer les différentes conditions d'essai. L'énergie à rupture est calculée en intégrant les courbes brutes force – déplacement de traverse. Un exemple de courbe obtenue lors d'un essai mécanique effectué sous argon à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min, après vieillissement thermique de 48 h à 723 K sous vide de l'éprouvette, est donné en figure 68. Dans la suite de l'étude, les résultats des essais mécaniques sont souvent présentés sous forme d'un ratio d'énergie à rupture R_E , qui est le ratio de l'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette en sodium sur celle nécessaire à la rupture de l'éprouvette en argon. Plus la valeur de R_E est faible, plus la dégradation des propriétés mécaniques en milieu sodium est importante. En plus d'avoir un sens physique en étant directement reliée à la valeur de l'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette, cette grandeur permet de limiter les écarts dus aux variabilités géométriques de ces éprouvettes. En effet, il est difficile d'en usiner deux séries parfaitement identiques au niveau de l'entaille (usure de la pointe de l'outil, placement par rapport au repère machine, etc.).

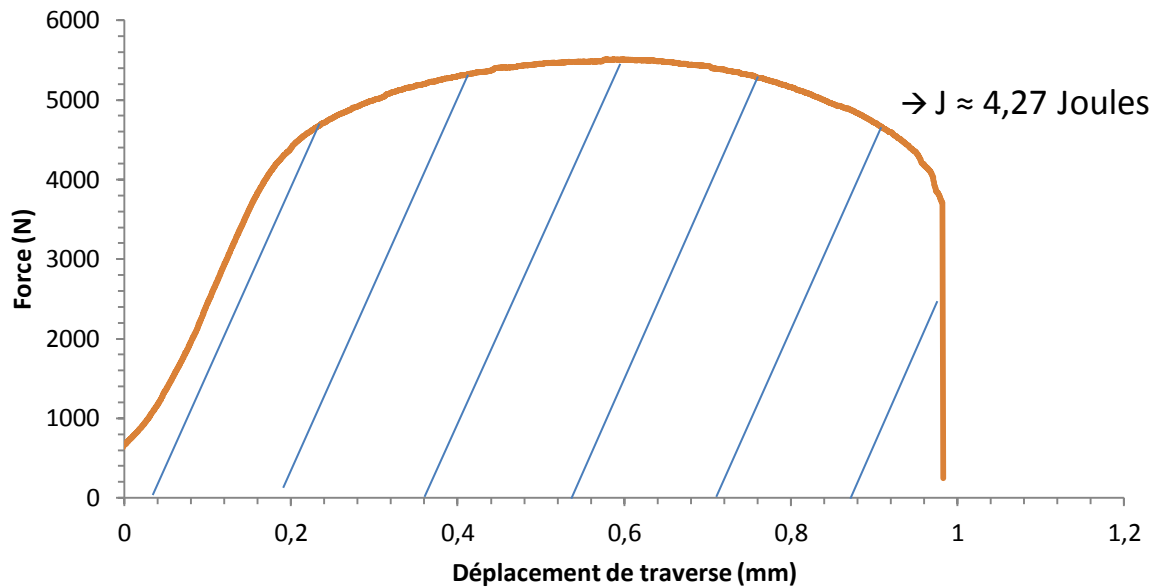


Figure 68 : Courbe force – déplacement de traverse d’une éprouvette axisymétrique entaillée testée à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (l’aire sous la courbe est hachurée)

Autres géométries

Quelques essais sur des éprouvettes cylindriques sans entaille ont été effectués. Les dimensions des éprouvettes sont similaires à celles décrites précédemment (figure 69a). Autour de la zone utile est enroulé un fil de molybdène afin de maintenir du sodium autour de l’éprouvette et de constituer ainsi un réservoir pour éviter une pénurie à cause de sa vaporisation pendant l’essai.

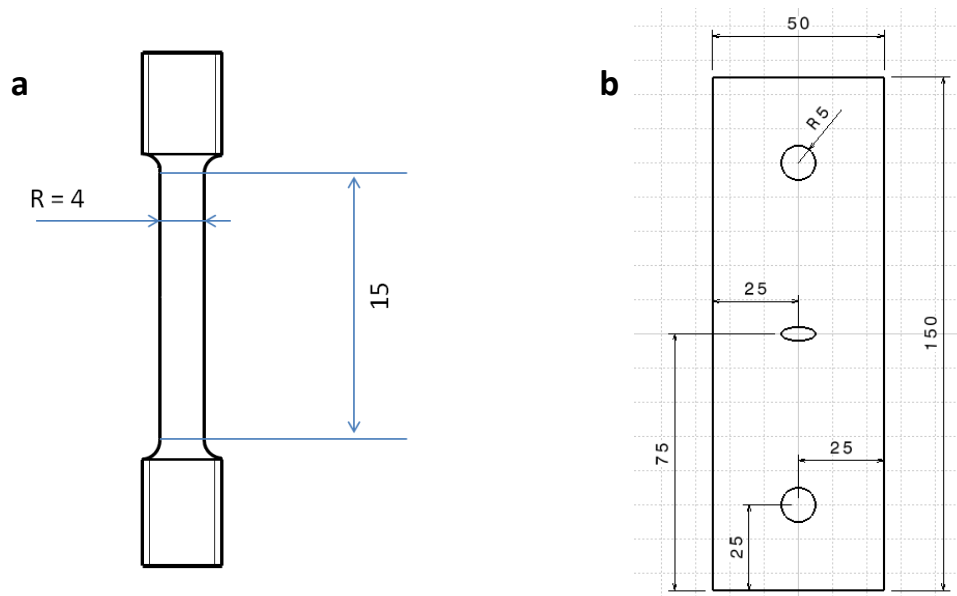


Figure 69 : a) Schéma d’une éprouvette axisymétrique non-entaillée avec les dimensions de la zone utile en millimètres, b) Schéma d’une éprouvette CCT où les principales dimensions sont indiquées en millimètres

Quelques essais ont également été effectués sur des éprouvettes CCT (Center Cracked Tensile). Les dimensions principales des éprouvettes sont présentées en figure 69b. Celles-ci ont une épaisseur de 1,5 mm et le rayon en pointe d’entaille est de 500 μm . La présence de cette entaille

permet de contenir une goutte de sodium, qui sera aspirée par capillarité en pointe de fissure lors de sa propagation.

Ces essais auront pour objectif de quantifier l'effet du sodium sur le comportement mécanique du T91. Les éprouvettes cylindriques permettront de calculer la contrainte et la déformation à l'amorçage des fissures, et les éprouvettes CCT d'estimer la ténacité du T91 dans le sodium liquide.

L'utilisation de trois géométries au cours des différentes campagnes d'essais permettra également de discuter l'influence de la géométrie de l'éprouvette sur la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide (effet d'entaille, géométrie de contraintes planes/déformations planes, etc.).

Bibliographie

- [Allain 2004] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, et N. Guelton. « Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys ». *Materials Science and Engineering: A* 387-389 (2004): 158-162.
- [Brachet 1991] J.-C. Brachet. « Alliages martensitiques 9Cr-1Mo : effets de l'addition de l'azote, du niobium et du vanadium sur la microstructure, les transformations de phase et les propriétés mécaniques » (1991).
- [Cerri 1998] E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli, et P. Bianchi. « Evolution of microstructure in a modified 9Cr-1Mo steel during short term creep », *Materials Science and Engineering A* 245 (1998): 285-292.
- [Choi 1997] J.-Y. Choi, et J. Won. « Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels ». *Scripta Materialia* 36, n° 1 (1997): 99-104.
- [Choudary 2013] Choudhary, B.K. « Influence of strain rate and temperature on serrated flow in 9Cr–1Mo ferritic steel ». *Materials Science and Engineering: A* 564 (2013): 303-309.
- [Courouau 2011] J.-L. Courouau, F. Balbaud-Célérier, V. Lorentz et T. Dufrenoy. « Corrosion by liquid sodium of materials for sodium fast reactors: the CORRONa testing device ». In: *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '11)*, Nice, France, 2011, paper 11152.
- [Courouau 2007] J.-L. Courouau, Chapter 4: Chemistry control and monitoring systems. In : *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*, NEA/OECD, 2007, pp. 129-177
- [Fernandes 1997] P. L. J. Fernandes, et D.R.H. Jones. « The effects of microstructure on crack initiation in liquid-metal environments ». *Engineering Failure Analysis* 4, n° 3 (1997): 195-204.
- [Garfalo 1960] F. Garfalo. « Temperature Dependence of the Elastic Moduli of Several Stainless Steels ». *Proc. ASTM* 60 (1960): 738.
- [Gieseke 1993] B. Gieseke, C. Brinkman, et P. Maziasz. « The influence of thermal aging on the microstructure and fatigue properties of modified 9Cr-1Mo steel ». In *Microstructures and mechanical properties of aging material*, TMS The Minerals, Metals & Materials Society (1993).
- [Glickman 2000] E. E. Glickman. « Dissolution Condensation Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Liquid Metals: Driving Force and Crack Kinetics ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 42, n° 2 (1 décembre 2010): 250-266.
- [Gupta 2006] G. Gupta, Z. Jiao, A.N. Ham, J.T. Busby, et G.S. Was. « Microstructural evolution of proton irradiated T91 ». *Journal of Nuclear Materials* 351, n° 1-3 (2006): 162-173.
- [Honeycombe 1981] R.W.K. Honeycombe et P. Hancock, *Steels, Metallurgy and Material Science Series*, Edward Arnold publication, 1981.
- [Keller 2010] Keller, C., M.M. Margulies, Z. Hadjem-Hamouche, et I. Guillot. « Influence of the temperature on the tensile behaviour of a modified 9Cr–1Mo T91 martensitic steel ». *Materials Science and Engineering: A* 527, n° 24-25 (2010): 6758-6764.
- [Keller 2012] Keller, C., M.M. Margulies, et I. Guillot. « Experimental analysis of the dynamic strain ageing for a modified T91 martensitic steel ». *Materials Science and Engineering: A* 536 (2012): 273-275.

[Klueh 2004] R.L. Klueh. « Elevated-temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors ». November 2004. ORNL/TM-2004/176.

[Old 1980] C. F. Old. « Liquid metal embrittlement of nuclear materials ». Journal of Nuclear Materials 92, n° 1 (août 1980): 2-25.

[Rache 1991] C. Rasche, W. Bendick, et J. Orr. « Physical properties, transformation behavior and microstructure of grade T91 ». In The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries ed British Steel Technical, paper 2.2 (1992).

[Robertson 1966] W. M. Robertson, « Propagation of a crack filled with liquid metal ». Transactions of the metallurgical society of AIME 236 (octobre 1966).

[Roy 2009] Roy, Ajit K., Pankaj Kumar, et Debajyoti Maitra. « Dynamic strain ageing of P91 grade steels of varied silicon content ». Materials Science and Engineering: A 499, n° 1-2 (2009): 379-386.

[Sawada 2005] Sawada, K., T. Ohba, H. Kushima, et K. Kimura. « Effect of microstructure on elastic property at high temperatures in ferritic heat resistant steels ». Materials Science and Engineering: A 394, n° 1-2 (2005): 36-42.

[Schramm 1975] Schramm, R. E., et R. P. Reed. « Stacking Fault Energies of Seven Commercial Austenitic Stainless Steels ». Metallurgical Transactions A 6, n° 7 (1975): 1345-1351.

[Shen 2012] Y. F. Shen, X.X. Li, X. Sun, Y.D. Wang, et L. Zuo. « Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel ». Materials Science and Engineering: A 552 (2012): 514-522.

[Simmons 1952] W. F. Simmons, et H. C. Cross. « Report on the Elevated-Temperature Properties of Stainless Steels ». ASTM Spec. Tech. Pub. N° 124 (1952).

[Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, Corrosion Science 36 (1994) 593-610.

[Strang 1997] A. Strang, W.M. Banks, R.D. Conroy, et M.J. Goulette. « Advances in turbine materials, design and manufacturing ». London: The Institute of Materials, (1997)

[Swindeman 2004] Swindeman, R.W, M.L Santella, P.J Maziasz, B.W Roberts, et K Coleman. « Issues in replacing Cr–Mo steels and stainless steels with 9Cr–1Mo–V steel ». International Journal of Pressure Vessels and Piping 81, n°6 (2004): 507-512.

[Techniques de l'Ingénieur 2004] Les aciers non alliés. Les Techniques de l'Ingénieur. TB1048 (2004).

[Thomas Paul 2008] Thomas Paul, V., S. Saroja, et M. Vijayalakshmi. « Microstructural stability of modified 9Cr–1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures ». Journal of Nuclear Materials 378, n° 3 (2008): 273-281.

[Thorley 1989] A. W. Thorley, Solubility of oxygen in liquid sodium, Northern Research Laboratory – Risley July 1989.

[VanDenBosch 2008] Joris Van den Bosch. « ADS candidate materials compatibility with Liquid Metal in neutron irradiation environment ».

[Vatter 1987] I.M. Vatter et J.M. Titchmarsh. « Transmission Electron Microscope investigation of boundary composition in 9%Cr-1%Mo steel ». UKAEA report AERE-R12562 (1987).

[Vitek 1983] J.M. Vitek, et R.L. Klueh. « Precipitation reactions during the heat treatment of ferritic steels ». Metallurgical Transaction A 14, n°5 (1983): 1047-1055.

[Whittingham 1975] Whittingham, A.C. « An equilibrium and kinetic study of the liquid sodium-hydrogen reaction and its relevance to sodium-water leak detection in LMFBR systems ». Journal of Nuclear Materials 60, n° 2 (1976): 119-131.

3. Evolution de l'interface sodium / T91

La première étape de la procédure expérimentale appliquée afin d'étudier la sensibilité de l'acier T91 à la fragilisation par le sodium liquide est une étape de pré-exposition au sodium liquide. Celle-ci vise à promouvoir le mouillage du matériau, cependant de nombreux phénomènes de corrosion, déjà décrits dans la partie 1.2.2, vont modifier l'interface acier / sodium. La teneur en oxygène est un des principaux paramètres qui contrôlent la corrosion dans le sodium liquide et donc l'évolution de l'interface. En conséquence, il est probable que l'oxygène influence indirectement la sensibilité à la fragilisation par les métaux liquides et les propriétés mécaniques du matériau. Une étude détaillée de la structure de l'interface sodium / acier dans nos conditions d'exposition et en particulier pour les différentes teneurs en oxygène utilisées (décrites en partie 2.2.1) est donc nécessaire.

Lors d'une exposition à très basse teneur en oxygène ($[O^{2-}] < 3 \mu\text{g/g}$), les échantillons ne sont pas mouillés par le sodium liquide. Leur surface est encore brillante, suggérant une évolution limitée de l'interface avec le sodium. C'est pourquoi des analyses de composition de la surface ont été effectuées par XPS sur ces échantillons, afin de pouvoir identifier des couches d'oxydes de faible épaisseur ($< 10 \text{ nm}$). Un spectromètre XPS Thermo Scientific Escalab 250xi a été utilisé (source X incidente Al- $\text{K}\alpha$ monochromatée). La zone d'analyse est de l'ordre $900 \mu\text{m}$ de diamètre. A cause du caractère magnétique de l'échantillon, la lentille magnétique du spectromètre ne peut être utilisée, engendrant une perte d'intensité importante.

Pour les teneurs plus importantes en oxygène ($10 \mu\text{g/g} < [O^{2-}] < 200 \mu\text{g/g}$), les échantillons sont au moins partiellement mouillés et leur surface est terne. Cela traduit la présence de couches corrodées d'épaisseur plus importante. Afin de les caractériser, des analyses par SDL ont été effectuées. L'appareil utilisé est un Horiba Jobin-Yvon GD-Profilier 2 en mode radio fréquence (30 W & 800 Pa). En complément, des analyses par microsonde de Castaing ont également été effectuées avec une microsonde CAMECA SX 100. Enfin, des observations en microscopie électronique à balayage ont également été effectuées afin de visualiser la structure des couches sera effectuée avec un microscope Leo 1530 à pointe FEG.

Enfin, l'influence de la corrosion, et en particulier de la carburation, sur la microstructure et le comportement mécanique de l'acier T91 a également été caractérisée afin de décorréliser les conséquences de l'exposition au sodium d'un effet de FML.

3.1. Evolution de l'interface en fonction de la teneur en oxygène du sodium

3.1.1. Evolution de l'interface à très faible teneur en oxygène

Des analyses XPS¹ ont été réalisées sur un échantillon immergé pendant 162 h à 823 K dans du sodium à très faible teneur en oxygène ($[O^{2-}] < 3 \mu\text{g/g}$). Comme dit précédemment, l'échantillon est relativement brillant après extraction et le sodium n'y est pas adhérent. Sa surface présente un aspect hétérogène avec des zones plus ou moins métalliques et brillantes. Trois zones d'analyse ont été sélectionnées afin de caractériser la composition de la surface pour les différents types d'aspects observés.

Dans deux des trois zones (les zones ayant un aspect plus terne), on observe en extrême surface (profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm) uniquement la présence de carbonate et/ou d'hydroxyde de sodium. Le chrome et le fer ne sont pas détectés en surface. La présence de ces composés traduit un lavage incomplet de l'échantillon. En effet, son nettoyage à l'éthanol est relativement rapide afin de ne pas dégrader les couches d'oxydes potentiellement en présence.

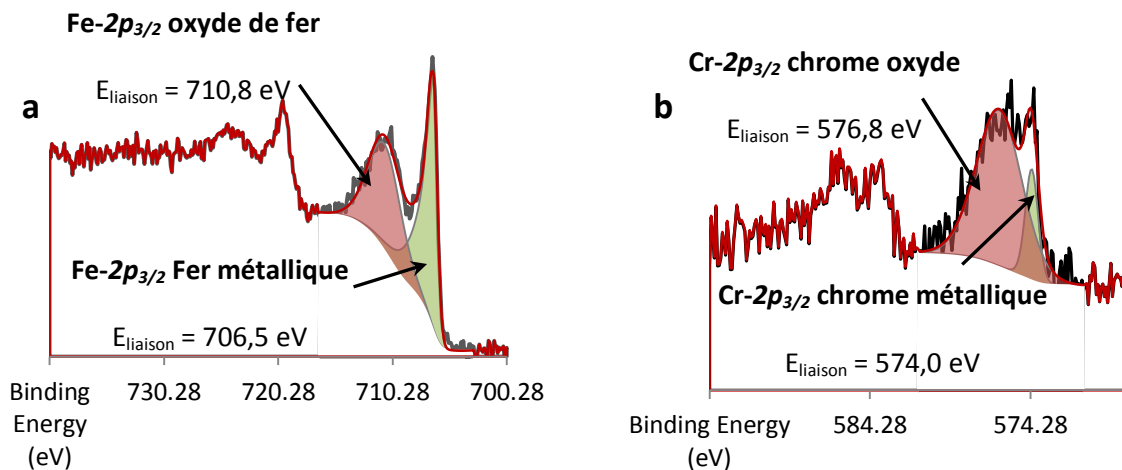


Figure 70 : a) Spectre de niveaux 2p du fer, b) spectre de niveaux 2p du chrome

Pour la troisième zone, on constate la présence de fer et chrome. Les spectres de niveaux 2p du fer et du chrome sont présentés en figure 70. On remarque que le fer et le chrome se trouvent à la fois sous forme oxydée et métallique. Les contributions métalliques se situent respectivement à $706,5 \pm 0,3$ eV et $574,0 \pm 0,3$ eV pour les niveaux 2p_{3/2} du fer et chrome respectivement. La présence de contributions métalliques indique que la couche d'oxyde a une épaisseur inférieure à la profondeur d'analyse de la spectroscopie XPS. La couche d'oxyde est formée d'oxyde de chrome et de fer avec une proportion 67 % atomiques d'oxyde de fer (sous forme de valence III, E_{liaison} du niveau Fe-2p_{3/2} se trouvant à $710,8 \pm 0,3$ eV) et 33 % atomiques d'oxyde de chrome (également à la valence III, E_{liaison} du niveau Cr-2p_{3/2} se trouvant à $576,8 \pm 0,3$ eV). Cela suggère la présence d'une couche d'oxyde similaire à celle formée à l'air à température ambiante [Bouttemy 2006]. Aucun oxyde de fer n'étant stable dans ces conditions d'exposition, deux hypothèses peuvent être faites sur l'origine de

¹ Les analyses XPS ont été effectuées au CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/LECA avec la collaboration de Frédéric Miserque

cette couche. Elle pourrait s'être formée entre l'extraction de l'échantillon du bain de sodium et l'analyse XPS. En effet, l'échantillon subit un court séjour à l'air libre. Cette hypothèse impliquerait cependant qu'aucune couche d'oxyde n'ait été présente à la fin de l'exposition au sodium liquide. Dans ce cas, un bon mouillage aurait dû être constaté à la sortie de l'échantillon conformément à ce qui a été observé par Barlow lors de l'élimination de la couche d'oxyde par bombardement ionique [Barlow 1969]. Puisque nos observations sont en contradiction avec cette hypothèse (pas de film de sodium adhérent visible en surface du T91), on en conclut que la couche d'oxyde était présente tout au long de l'exposition au sodium. Bien qu'elle soit thermodynamiquement instable, l'exposition au sodium n'a pas permis de la réduire intégralement. Nos résultats montrent donc que la réduction de la couche d'oxyde native du T91 est très lente dans cette condition. Les analyses présentées ici reflètent probablement l'état de l'interface au cours de la phase de démarrage de la corrosion, préalable au régime stationnaire. Dans ces conditions de contact (non-mouillage, couche d'oxyde native résiduelle), aucune modification de l'interface telle que celles décrites dans la partie bibliographie (oxydation, carburation) n'est attendue.

3.1.2. Evolution de l'interface à faible teneur en oxygène

Temps moyens (250 h à 823 K)

Conditions d'étude

Afin d'étudier l'évolution de l'interface dans du sodium à faible teneur en oxygène, une exposition de 250 h à 823 K a été effectuée ($[O_2] \approx 10 \mu\text{g/g}$). De telles conditions sont représentatives d'une partie de celles utilisées dans notre étude pour promouvoir le mouillage, mais permettent également la formation de couches corrodées suffisamment épaisses pour être analysées aisément. L'état de surface de l'échantillon avant exposition est brut d'usinage.

Analyse par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

La technique d'analyse par spectroscopie à décharge lumineuse permet l'abrasion progressive d'un disque d'un diamètre de 4 mm par pas successifs de 2,5 nm sur une profondeur totale pouvant aller jusqu'à 100 μm . Elle permet ainsi d'obtenir un profil élémentaire de composition en épaisseur du matériau. Avant analyse, l'échantillon est nettoyé à l'éthanol afin d'éliminer le sodium en surface. Le profil obtenu lors des analyses² est présenté en figure 71.

² Les analyses SDL ont été effectuées au CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS/LISL avec la collaboration de Michel Tabarant

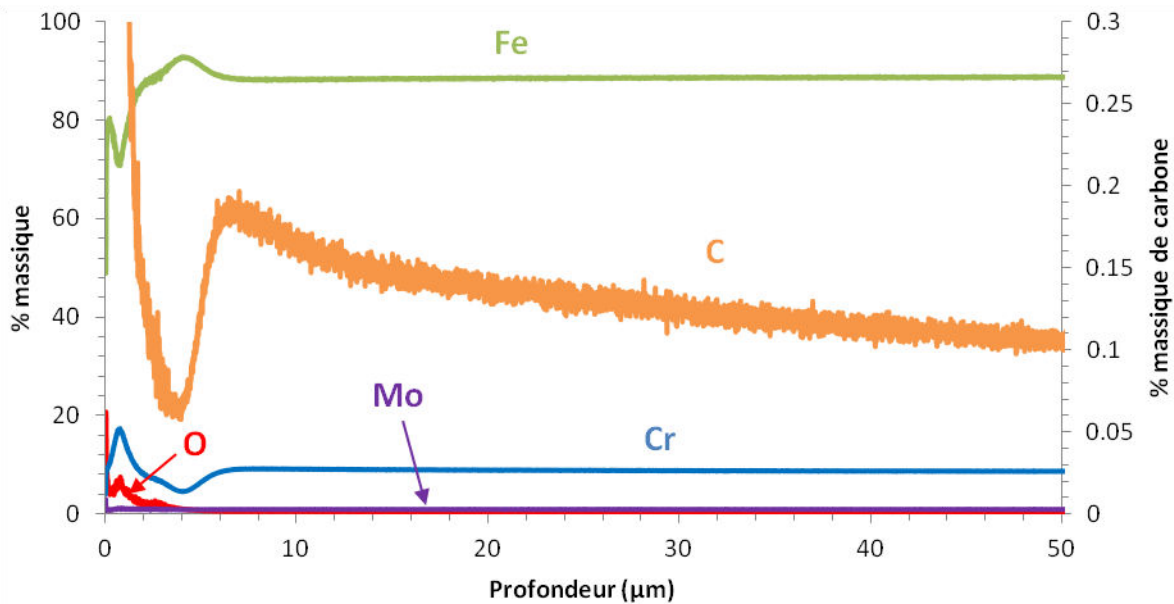


Figure 71 : Profil de composition élémentaire obtenu par SDL après 250 h d'exposition au sodium liquide à 823 K

Sur ce profil, on constate la présence de plusieurs couches distinctes.

- A l'extrême surface, le pic de carbone et d'oxygène est lié à la présence de carbonates de sodium, dont l'observation est récurrente sur les échantillons lavés à l'éthanol. C'est le signe d'une pénétration du sodium dans les couches de corrosion. Le lavage « doux » le maintient en place, mais il réagit avec l'atmosphère. On observe également la présence d'un pic de fer en surface de l'échantillon. Il semble décorrélié de tout autre élément. Cette augmentation de la concentration est potentiellement due à la présence de cristallites riches en fer en surface d'échantillons. En effet, ce phénomène a été décrit récemment sur des aciers austénitiques (15-15Ti et 316LN) exposés au sodium dans des conditions similaires (température, sodium statique, teneur en oxygène) [Courouau 2013a].
- Plus à l'intérieur du matériau, on observe un pic de chrome (17,5 % massiques) associé à un pic d'oxygène (6,5 % massiques), également coïncident avec une diminution de la teneur en fer (70 % massiques) par rapport aux teneurs associées à ces différents éléments au cœur de l'alliage. Le seul oxyde de chrome stable dans nos conditions physico-chimiques est la chromite de sodium (section 1.2.2). Celui-ci a de plus été identifié par DRX après une exposition de plus longue durée d'un échantillon de T91 dans des conditions similaires à celles utilisées ici [Courouau 2013b]. Le sodium n'étant pas analysé ici, un pic éventuel n'est pas observé. Cette couche est d'une épaisseur de l'ordre de 1 µm. Le fait que la teneur en fer ne tombe pas à 0 % massique alors qu'aucun oxyde de fer n'est stable dans ces conditions d'exposition, peut s'expliquer de plusieurs façons. Soit les oxydes ne recouvrent pas intégralement la surface du matériau mais sont plutôt répartis en îlots, ce qui conduirait à une présence de T91 en contact avec le sodium, soit la moyenne en composition effectuée sur un diamètre de 4 mm ne traduit ni la composition, ni l'épaisseur réelle de l'oxyde à cause de la rugosité de la surface et de l'irrégularité de la couche d'oxydes. Cette couche sera désignée « couche d'oxyde » par la suite.
- Juxtaposée à cette couche, on observe une diminution de la teneur en chrome et en carbone, associée à une augmentation de la teneur en fer. De telles caractéristiques, à

l'exception de l'appauvrissement en carbone, ont été décrites dans la littérature par Thorley [Thorley 1982]. La formation de la couche d'oxyde en surface conduit à un appauvrissement en chrome de la matrice à proximité. La teneur en chrome passe d'environ 9 % à 4,5 % massiques. Or, des études de Sannier et Rademaker ont montré qu'au dessous d'une certaine teneur en chrome (environ 5 %), les aciers ferritiques ont tendance à passer d'un domaine carburant à décarburant dans cette gamme de température [Sannier 1975] [Rademaker 1981]. La diminution de la teneur en carbone est donc probablement associée au passage du matériau à un régime décarburant localement et semble corrélée avec la diminution de la teneur en chrome. Ce comportement est à rapprocher des calculs de Pillai [Pillai 1995], qui montrent que le changement de la teneur en chrome aura tendance à modifier la stabilité des carbures à une activité de carbone donnée. Cette couche sera désignée « couche appauvrie en chrome ».

- Enfin, la composition du matériau est identique à celle à cœur à l'exception du profil de carbone qui montre une légère carburation. Celle-ci s'étend sur 50 μm de profondeur environ avec un maximum de 0,18 % massique à l'interface de la couche appauvrie en chrome. Cette couche sera désignée « couche carburée » par la suite.

Observation en Microscopie Electronique à Balayage

La structure des couches affectées par la corrosion est visible sur une coupe transverse qui a été préparée à partir d'un échantillon poli mécaniquement jusqu'à 1 μm . L'échantillon est ensuite passé sur une table vibrante dans une solution de silice colloïdale pour éliminer la couche écrouie résultante de l'étape de polissage mécanique. L'échantillon est enfin nettoyé à l'éthanol. Une micrographie des couches affectées par la corrosion est présentée en Figure 72.

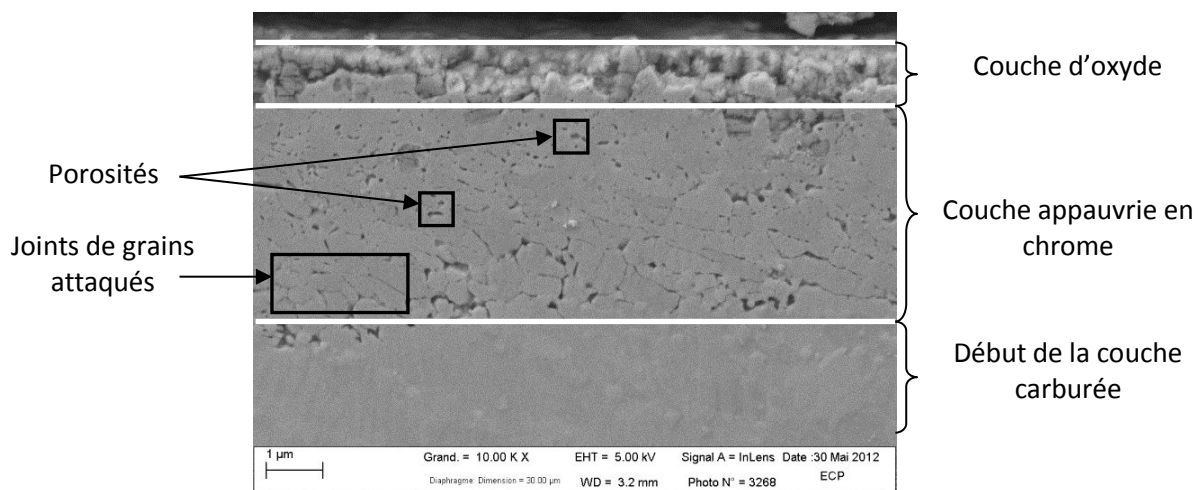


Figure 72 : Micrographie MEB d'une coupe transverse des couches affectées par la corrosion d'un échantillon exposé au sodium 250 h à 823 K

On voit sur cette micrographie deux couches distinctes affectées par la corrosion. La première couche, très irrégulière et poreuse ou endommagée lors du polissage mécanique, semble être une couche d'oxyde d'après les analyses SDL présentées précédemment. Celle-ci correspond en effet au pic d'oxygène près de la surface en SDL. Juste au-dessous, on observe une couche très poreuse dont les différents joints de la microstructure semblent attaqués. Sa localisation suggère

qu'elle corresponde à la couche appauvrie en chrome. L'attaque des joints ainsi que les porosités observées peuvent avoir plusieurs origines. La diffusion du sodium dans le fer est un phénomène connu [Tomilov 1968] et pourrait constituer une explication à un tel phénomène. En effet, il a été observé sur des aciers austénitiques que des porosités similaires étaient en réalité remplies de sodium [Courouau 2013a]. Nous allons estimer la longueur de diffusion du sodium après 250 h à 823 K en faisant l'hypothèse que le T91 est un milieu semi-infini où une concentration en sodium est imposée à sa surface. Dans ces conditions, l'équation régissant la concentration en sodium dans le T91 en fonction de la distance à l'interface T91 / sodium et du temps est la suivante :

$$C = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

avec C la concentration en sodium, C_s la concentration en sodium maintenue à l'équilibre au contact du T91, x la distance à l'interface sodium / T91, D le coefficient de diffusion du sodium dans le T91 et t le temps. On retrouve dans cette équation la grandeur $l = 2\sqrt{Dt}$ caractéristique de la distance de diffusion qui va donc permettre de l'estimer. Dans cette expression, D et t sont définis précédemment. En approximation, nous allons utiliser le coefficient de diffusion du sodium dans le fer Armco pour appliquer cette expression au T91. On obtient une longueur de diffusion d'environ $6,37 \mu\text{m}$, ce qui semble cohérent avec l'épaisseur de la couche appauvrie en chrome ($\approx 4 \mu\text{m}$). A titre de comparaison, une telle exposition permet une diffusion du chrome dans les joints de grains du fer d'environ $57 \mu\text{m}$ [Kaur 1989] et de $0,6 \mu\text{m}$ dans le volume [Bowen 1970]. En conséquence, si seule la diffusion du chrome contrôlait l'appauvrissement constaté en chrome, celui-ci serait probablement beaucoup moins localisé et ne se limiterait pas à la « couche appauvrie en chromée ». Il est donc envisageable que la diffusion du sodium dans les joints de grains du T91 soit à l'origine de ces observations. Il est également possible qu'un ou plusieurs autres phénomènes soient impliqués dans l'attaque des joints de grains constatée, tels que la dissolution préférentielle de certaines impuretés comme observé avec le phosphore ségrégué aux joints de grains d'alliages base nickel [Thorley 1968] ou dans les céramiques [Kano 1995]. D'autre part, nous avons vu lors de l'analyse de la composition du matériau par SDL que cette couche a une teneur réduite en carbone et en chrome. La très grande majorité du carbone présent dans le T91 étant sous forme de carbures, principalement associé au chrome, cela implique une diminution la fraction massique de carbures. En disparaissant, ceux-ci sont probablement à l'origine des porosités sphériques observées aux joints de lattes et aux joints de grains. On peut noter que leur taille est cohérente avec le diamètre moyen des carbures de chrome dans le T91 à l'état trempé - revenu ($\approx 79 \text{ nm}$).

Analyses par Microsonde de Castaing

Après ces différentes analyses de la structure et de la composition des couches affectées par la corrosion, l'évolution de la composition n'est pas définie localement par rapport à la microstructure de l'acier. De plus, l'effet de moyenne présent lors des analyses SDL est important à cause de la rugosité de l'interface et de la superficie conséquente (plusieurs mm^2) de la zone d'étude. Des analyses plus locales sont donc indispensables afin de quantifier la composition des différentes couches. En conséquence, des analyses par microsonde de Castaing³ ont été effectuées sur le même

³ Les analyses par microsonde de Castaing ont été effectuées au CEA/DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M avec la collaboration de Didier Hamon

échantillon que précédemment afin de compléter la caractérisation de l'interface. Un des objectifs de ces analyses est notamment d'obtenir un profil de quantitatif de la teneur en carbone. Pour ce faire, les conditions opératoires ont été optimisées pour le dosage du carbone qui n'est que semi-quantitatif par SDL :

- Fort courant ($I = 100 \text{ nA}$), temps de comptage important (90 secondes) sur le pic (PK) de la raie d'émission du carbone et les deux bruits de fond (BG+, BG-).

- Utilisation du piège froid, de la fuite moléculaire et d'un temps de décontamination suffisant afin de limiter la contamination de la surface de l'échantillon (temps d'attente avant de commencer à faire la mesure fixé à 60 secondes).

Pour doser quantitativement le carbone, un étalon de SiC a été utilisé.

Avant d'étudier la couche carburée en détail, la zone en proche surface a été étudiée. Pour cela, une cartographie des éléments Mn, C, Cr, Mo et Si de taille $30 \times 20 \mu\text{m}^2$ a été réalisée en mode faisceau avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$ (300×200 pixels). Les cartographies élémentaires obtenues sont présentées en figure 73. A partir de ces cartographies, on distingue bien la couche appauvrie en chrome, qui est également appauvrie en manganèse. Cet appauvrissement, décrit dans la partie bibliographique et dû à la dissolution du manganèse, est bien observé. Il est cependant possible qu'il soit également présent dans la couche d'oxyde comme observé sur la cartographie associée au manganèse, mais également sur le profil SDL (non-visible en figure 71). Le comportement du manganèse semble donc très proche de celui du chrome. On observe également une répartition du silicium très hétérogène. En effet, une zone appauvrie dans la couche carburée est juxtaposée à un liseré où sa teneur est très importante entre la couche carburée et la couche appauvrie en chrome. Enfin dans cette dernière, la répartition du silicium est très hétérogène. La résolution de la microsonde ne permet pas de savoir où le silicium est présent en détail. Les étapes de polissage peuvent notamment laisser du silicium dans les porosités de l'échantillon. Cependant, la déplétion observée au-delà de la couche appauvrie en chrome suggère que ces observations ne sont pas uniquement dues à une contamination de l'échantillon, mais bien à des phénomènes de corrosion.

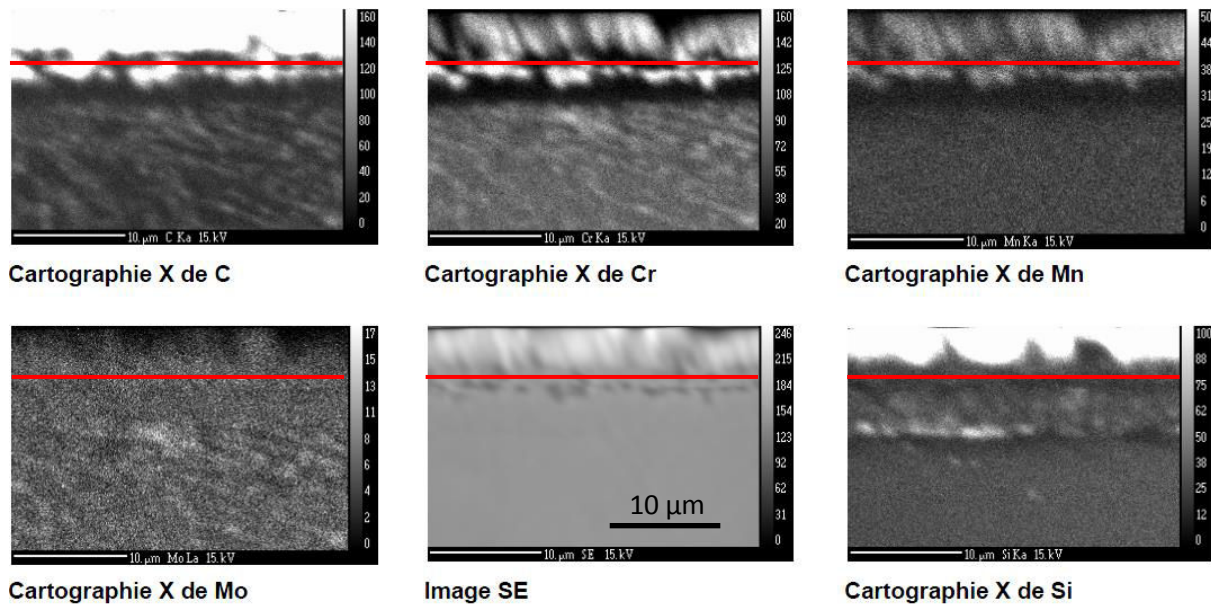


Figure 73 : Cartographies de composition élémentaire en C, Cr, Mn, Mo, Si et l'image de la zone en électrons secondaires (SE) prises au bord de l'échantillon (interface T91 / sodium indiquée en rouge)

A partir de 5 filiations, la composition moyenne de la couche appauvrie en chrome est mesurée. Les résultats sont présentés dans le tableau 11. Par rapport au matériau à cœur, on voit que le carbone a probablement complètement disparu. La teneur en chrome passe de 9 % à 3 % massiques et celle de manganèse de 0,4 % à 0,1 % massique. Comparées aux valeurs obtenues par SDL, on constate une différence relativement importante entre les résultats. Une grande partie du carbone a disparu, alors que la valeur donnée par la SDL, de 0,065 % massique, est deux fois plus élevée. La teneur en chrome a diminué jusqu'à 3 % massiques environ contre 6,4 % par SDL. Celle du manganèse est de 0,1 % massique alors que la valeur donnée par SDL est de 0,15 % (teneur non tracée en figure 71).

| | C | Si | V | Cr | Mn | Fe | Nb | Mo | Ni | Total |
|------------|-------------|------|------|-------------|-------------|-------|------|------|------|--------|
| Moyenne | 0,03 | 0,20 | 0,15 | 2,99 | 0,10 | 95,91 | 0,05 | 0,78 | 0,13 | 100,34 |
| Ecart type | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,34 | 0,01 | 0,68 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,58 |

Tableau 11 : Teneurs moyennes en % massiques de C, Si, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, Ni et total du T91 exposé au sodium liquide pendant 250 h à 823 K dans la couche appauvrie en chrome mesurées par microsonde

Une telle diminution de la teneur en chrome (< 5 % massique) implique probablement une transition d'un régime carburant en milieu sodium à l'état de réception vers un régime décarburant après 250 h d'exposition au sodium à 823 K. Cela explique que la teneur du carbone soit nulle dans la zone appauvrie en chrome. Cela confirme la disparition totale des carbures présents initialement. On constate également que la « couche déchromée », qui a été désignée ainsi d'après les premières observations, subit en réalité des changements beaucoup plus importants.

Ensuite, la couche carburée a également été caractérisée par microsonde. Malgré les précautions prises, une contamination par le carbone est présente. Afin de s'en affranchir, on fait la différence entre la teneur en carbone mesurée avec une série de mesures au centre de l'échantillon où la véritable teneur en carbone est connue et la teneur réelle du matériau. Les valeurs sont ainsi corrigées de 2900 µg/g. 5 filiations ont été effectuées avec un pas d'analyse de 2 µm en mode band scan (50 x 1 µm). Les profils correspondants sont donnés en figure 74.

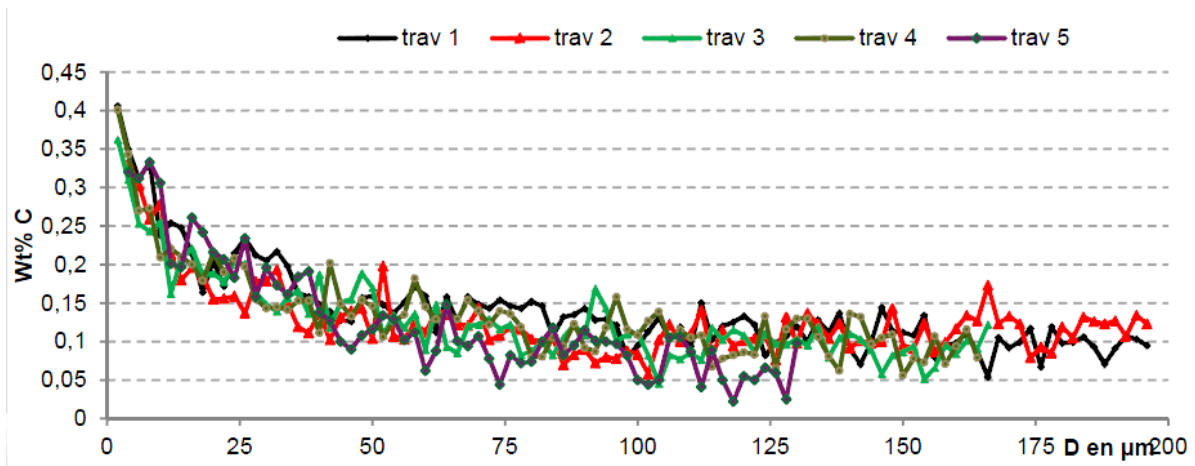


Figure 74 : Filiations perpendiculaires à l'interface, teneur moyenne en % massique de C (l'origine est le début de la couche carburée)

D'après ces résultats, il est constaté que la teneur réelle en carbone à l'interface de la couche carburée est nettement plus importante d'un facteur 2 environ que celle donnée en SDL, probablement en partie à cause de l'effet de moyenne résultant de l'analyse SDL. La valeur maximale atteinte est d'environ 0,39 % massique de carbone contre 0,19 % massique mesuré en SDL.

Afin de constater comment est réparti le gain de carbone, des cartographies ont également été effectuées dans la couche carburée (figure 75). On voit clairement l'augmentation de la teneur en carbone, alors que les teneurs en chrome et molybdène sont plus homogènes en profondeur. On remarque que le carbone est associé systématiquement à du chrome et à du molybdène. Ceci nous suggère que des carbures de chrome se forment lors de la carburation. Le molybdène étant un élément fréquemment rencontré dans la composition des carbures $M_{23}C_6$ présents dans le T91 à l'état de réception (voir section 2.1.1), cela explique son association avec le chrome et le carbone.

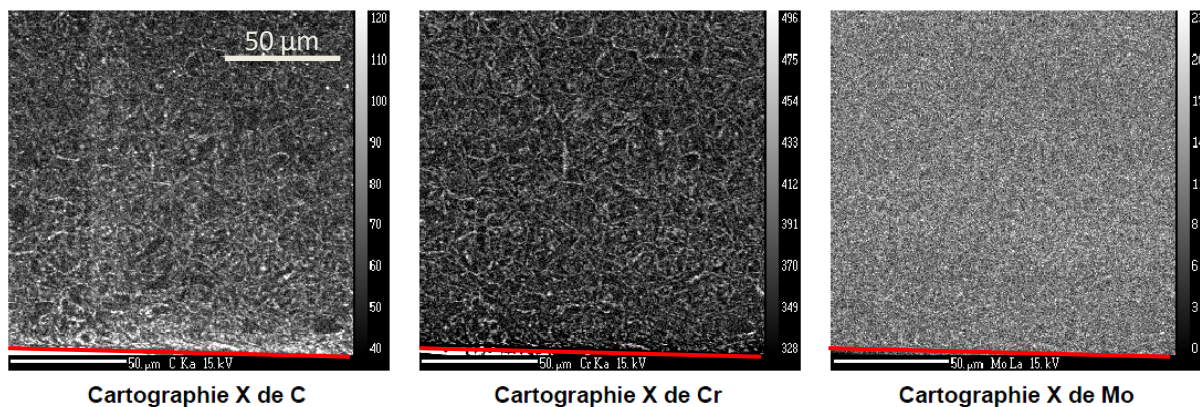


Figure 75 : Cartographies de composition élémentaire en C, Cr et Mo prises dans la zone carburée (interface sodium/T91 indiquée en rouge)

Temps courts (48 h à 723 K)

Les conditions d'exposition ont été modifiées au cours de notre étude, notamment lors de l'étude de leur influence sur le mouillage par le sodium et la sensibilité du T91 à la FML. Puisque l'analyse des couches de corrosion présentée dans le paragraphe précédent portait sur une

exposition de relativement longue durée (250 h) pour une température élevée (823 K), il était intéressant de la comparer à une évolution de l'interface sur une durée plus faible pour une température moins élevée également. Dans cette optique, un profil de composition élémentaire du matériau a été obtenu par SDL après une exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène. Ce profil est présenté en figure 76.

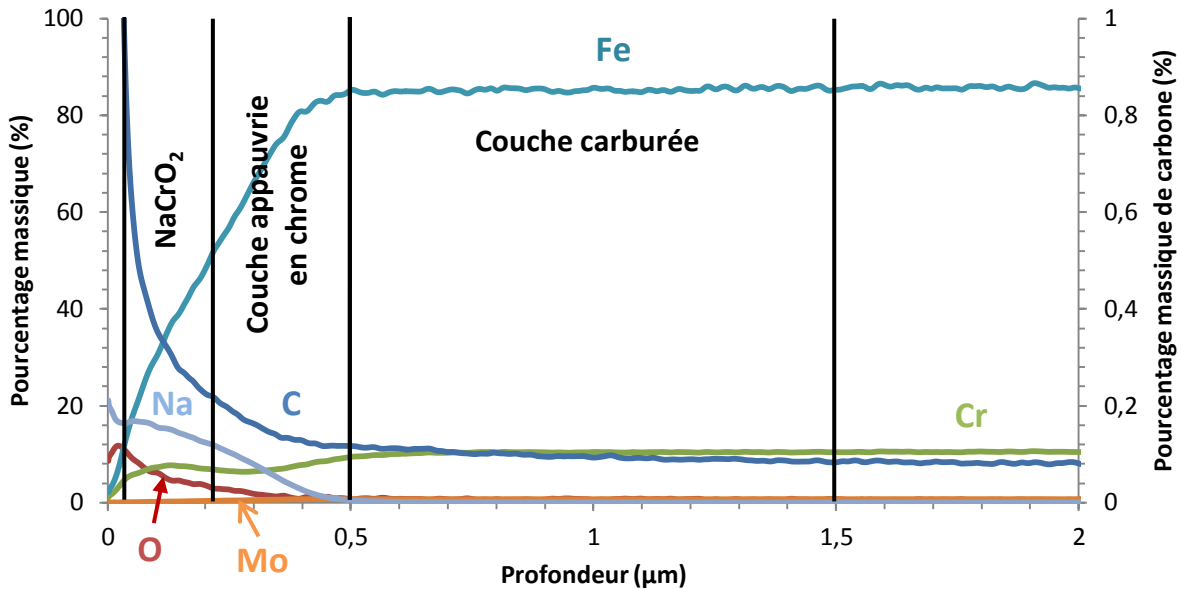


Figure 76 : Profil de composition du matériau obtenu par SDL après une exposition au sodium de 48 h à 723 K

On observe sur le diagramme les mêmes tendances que pour les durées moyennes. En effet, un léger pic de chrome, associé avec un enrichissement en oxygène, en sodium et une déplétion en chrome sont présents en surface. Ces observations sont cohérentes avec la formation de chromite de sodium [Pillai 1995] [Courouau 2013a] [Thorley 1982a]. Il est cependant possible que la surface ne soit pas couverte par l'oxyde étant donné la faiblesse de la taille du pic de chrome. Seul le chrome est significatif pour donner un indice sur sa formation puisque le sodium et l'oxygène peuvent être présents sous forme d'autres composés en surface (oxydes de sodium, carbonates, etc.). La présence d'une couche d'oxyde natif potentiellement résiduelle n'a pu être ni confirmée, ni infirmée du fait de l'épaisseur de cette couche (quelques nanomètres).

On observe également une couche appauvrie en chrome qui est juxtaposée à la couche d'oxyde. On note que le sodium est présent jusqu'à une profondeur de 0,5 µm. Cette présence semble décorrélié du pic de l'oxygène qui décroît fortement au niveau de la couche déchromée. Étant donné qu'aucun composé intermétallique de sodium n'est reporté dans la littérature, cela suggère une présence de sodium métallique dans la couche déchromée. Au cours de notre analyse, une observation de sodium métallique est permise par l'abrasion du matériau, ce qui permet de mettre à nu le sodium résiduel. Le sodium n'avait pas été analysé en SDL pour la durée moyenne, ce qui empêche de faire une comparaison. Cependant, et comme suggéré lors de la description de cette couche, il est fort probable que du sodium soit également présent, notamment dans les porosités observées sur la coupe transverse présentée en figure 72 [Courouau 2013a].

Enfin, on constate une diminution progressive de la teneur en carbone sur environ 1,5 µm. Ceci constitue probablement les premiers stades de la formation d'une couche carburée. En

conclusion, l'évolution de l'interface sodium / T91 est similaire quelle que soit la durée de l'exposition et la température utilisée. Alors que ces couches sont bien formées après 250 h à 823 K, celles-ci sont encore à l'état d'ébauches après 48 h à 723 K.

3.1.3. Evolution de l'interface à haute teneur en oxygène

Des expositions de T91 au sodium à haute teneur en oxygène ($[O_2] \approx 200 \mu\text{g/g}$) ont également été effectuées. La structure de l'interface n'a pas été analysée pour des raisons de temps, toutefois on peut faire des prévisions sur son évolution dans cette condition. Pour une telle teneur en oxygène, les données thermodynamiques indiquent que les composés susceptibles d'être présents sont identiques à ceux identifiés pour une faible teneur en oxygène. On en déduit que l'évolution de l'interface se fera probablement de façon similaire à celle observée lors de l'exposition au sodium dans une condition de faible teneur en oxygène. On peut toutefois s'attendre à une cinétique potentiellement différente, que ce soit vis-à-vis de la dissolution de la couche d'oxyde native du T91 ou des différents phénomènes de corrosion décrits ci-dessus.

3.1.4. Synthèse

L'interface après exposition au sodium liquide est particulièrement complexe. Dans tous les cas étudiés ici, une couche d'oxyde est présente en surface. Dans le premier cas, la présence de la couche d'oxyde native du T91 a été mise en évidence après 160 h d'exposition à 823 K dans un sodium à très basse teneur en oxygène. Il est donc évident que l'étape de réduction des oxydes natifs n'est pas intégralement accomplie pour cette condition d'exposition.

La situation change lorsque la teneur en oxygène dissous est plus importante, même pour des durées et des températures d'exposition inférieures. Cette couche d'oxyde native est probablement réduite et les phénomènes de corrosion ont pu commencer. Une représentation schématique des principaux phénomènes impliqués est donnée en figure 77. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature présentés en section 1.2.2. On observe également quelques phénomènes encore peu ou pas décrits tels que la pénétration du sodium dans le matériau ou la modification de la répartition du silicium par exemple. Ce résultat suggère également que la cinétique de réduction des oxydes du T91 dans le sodium liquide est probablement étroitement dépendante de la teneur du sodium en oxygène dissous. Elle semble en effet plus rapide lorsque la teneur du sodium en oxygène dissous est importante, conformément aux résultats de Longson sur le fer pur [Longson 1967].

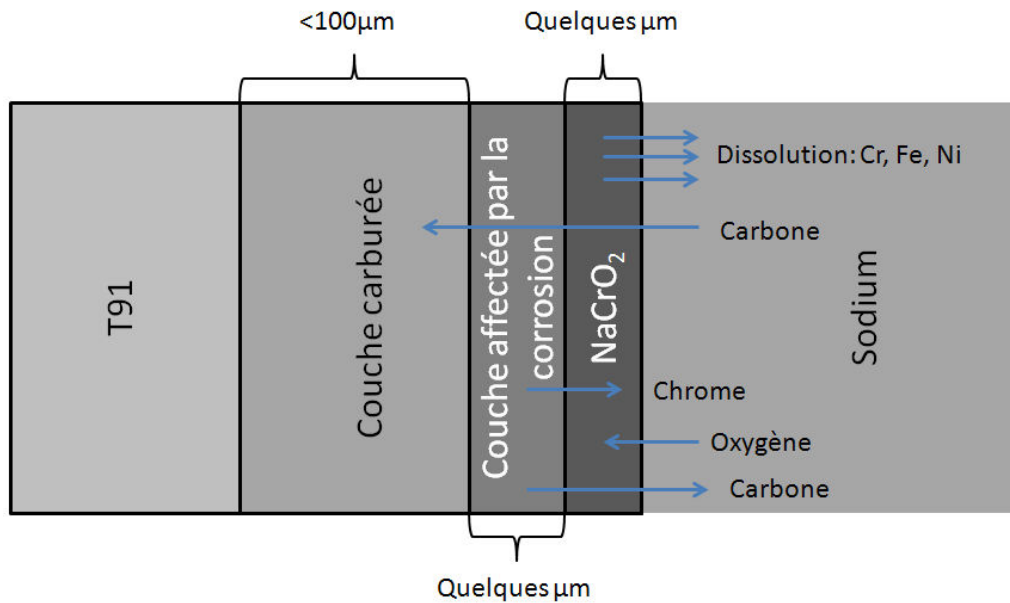


Figure 77 : Représentation schématique des principaux phénomènes impliqués dans la corrosion du T91

Pour une teneur en oxygène suffisante, la chromite de sodium est thermodynamiquement stable. Cela semble conduire à la formation d'une couche d'oxyde principalement constituée de NaCrO_2 à l'interface entre le sodium et le T91. Le cas où la teneur en oxygène est insuffisante n'a pas pu être étudié sur une durée suffisante pour permettre l'étude des phénomènes de corrosion. Cependant, cela constitue probablement une condition de contact alternative sans couche d'oxyde intermédiaire, dans ce sens similaire à celle d'un acier dépourvu de chrome tel que l'acier XC10. Dans ce cas, la composition des couches affectées par la corrosion est encore à étudier en détail.

Ces résultats montrent donc que l'obtention du mouillage en milieu sodium liquide est loin d'être facile, en particulier pour la durée des essais habituellement mis en place pour étudier la FML. Différentes couches oxydes ont été identifiées et leur influence à la fois sur le mouillage et sur la sensibilité à la FML reste à caractériser. Ce point sera détaillé en section 4.

3.2. Influence de la corrosion sur le comportement mécanique du T91

La formation d'une couche carburée au cours de l'exposition du T91 au sodium liquide a été mise en évidence dans le paragraphe précédent. La présence de cette couche est conforme à ce qui a été rapporté par d'autres auteurs sur le même type d'acier exposé au sodium. La carburation des aciers entraîne potentiellement une modification des propriétés mécaniques ainsi que du mode de rupture. Nous avons caractérisé ce phénomène en détail afin de décorrélérer une modification des propriétés mécaniques due à la carburation lors de la pré-exposition en sodium d'une potentielle fragilisation par les métaux liquides. Dans un premier temps, les données de la littérature vont être utilisées afin de mieux connaître les caractéristiques de la carburation (activité carburante du sodium, distances affectées). Afin de mieux comprendre les conséquences de cette couche sur les propriétés mécaniques, les modifications microstructurales seront étudiées (type de carbures, effet sur la composition du T91). Enfin, des analyses par nano-indentation ont été effectuées pour quantifier la modification des propriétés mécaniques engendrée par la corrosion et des calculs analytiques tenteront de confirmer les valeurs obtenues.

3.2.1. Etude du transfert de carbone

Estimation de la teneur en carbone dissous dans le sodium

Le sodium utilisé lors de notre étude contient une teneur en carbone de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g/g}$ lors de sa réception. Ce carbone est présent sous la forme de divers composés, cependant seul le carbone libre est directement impliqué dans les phénomènes de carburation. La quantité de carbone libre dissous dans le sodium liquide au cours des expositions au sodium est donc inconnue.

Saltelli a étudié la carburation des aciers à 9 % de chrome [Saltelli 1982]. Etant donné que l'équilibre est rapidement établi à l'interface sodium / acier, il a pu établir une table de correspondance entre la teneur en carbone à l'interface sodium / acier et l'activité carburante du sodium à partir de milieux où l'activité carburante est bien connue (sodium, CH_4). Ces données lui ont permis d'établir la formule empirique suivante :

$$C_c^{Na} = 0,16. a_c^{0,14} + 10,5. a_c^{2,2}$$

avec a_c l'activité du carbone dans le sodium et C_c^{Na} la teneur en carbone dans le sodium en % massiques. Il est donc possible d'estimer l'activité du sodium en carbone en connaissant la teneur en carbone à l'interface sodium / couche carburée à l'équilibre. Nous pouvons considérer que la teneur obtenue après 250 h à 823 K peut être utilisée, puisqu'après une exposition au sodium de 5000 h à la même température et dans des conditions similaires, une teneur d'environ 0,2 % massique a été mesurée par SDL à l'interface (contre 0,19 % massique après 250 h). Toutefois, la valeur obtenue par microsonde de Castaing est la plus fiable. C'est pourquoi une teneur à l'interface de 0,39 % massique sera retenue pour estimer l'activité en carbone du sodium.

L'activité en carbone correspondante ainsi calculée est d'environ 0,187. Etant donné que la concentration en carbone dans le sodium liquide est faible (coefficient d'activité proche de 1), la

teneur en carbone dans le sodium peut être estimée en exprimant l'activité en carbone de la façon suivante :

$$a_c = \frac{C_c^{Na}}{C_c^{SatNa}}$$

avec C_c^{SatNa} la solubilité du carbone dans le sodium liquide. La valeur de la solubilité présentée dans la partie bibliographique à partir des résultats de Thompson [Thompson 1979] est de 4,1 µg/g à 823 K. On obtient donc une teneur en carbone dans le sodium de 0,77 µg/g. Le sodium n'est donc probablement pas saturé en carbone libre à la fin des expositions.

Diffusion du carbone dans le T91

Les longueurs de diffusion du carbone dans l'acier T91 mesurées expérimentalement sont beaucoup plus faibles que celles prédites en utilisant les coefficients de diffusion dans la ferrite [Homan 1964]. Dans ses travaux, Ito établit une formule empirique du coefficient de diffusion du carbone dans les aciers 9Cr-1Mo [Ito 1992]. Cette formule est donnée ci-dessous :

$$D = 0,0122 \cdot e^{\left(\frac{-146,7}{RT}\right)}$$

avec D le coefficient de diffusion apparent en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et T la température en K. Pour une température de 823 K, le coefficient de diffusion est d'environ $5,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'épaisseur de la couche carburée en fonction du temps peut être estimée en utilisant la formule suivante dont le cadre d'utilisation a été précisé en section 3.1.2 :

$$l = 2\sqrt{Dt}$$

avec l la longueur de diffusion du carbone dans le matériau, D le coefficient de diffusion apparent et t le temps de diffusion.

On peut en déduire la profondeur de diffusion du carbone en fonction du temps à 823 K. Celle-ci est représentée en figure 78.

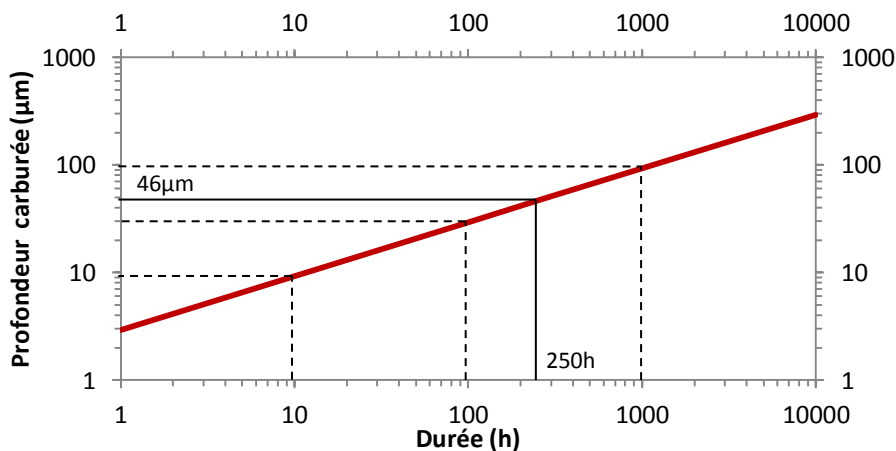


Figure 78 : Estimation de la profondeur de diffusion du carbone en microns en fonction du temps dans le T91 à 823 K

Après 250 h à 823 K, l'épaisseur de la couche carburée, estimée grâce aux données d'Ito, est d'environ 46 μm contre environ 70 μm d'après les analyses par SDL. La distance obtenue est cohérente avec notre résultat expérimental. La diffusion du carbone dans le T91 se fait très probablement principalement aux joints de grains, similairement à la diffusion dans le fer pur. En effet, la diffusivité dans les joints de grains est environ quatre ordres de grandeur plus rapide que dans les grains [Bokshtein 1961]. Cette caractéristique de la diffusion pourrait expliquer le coefficient relativement bas de la diffusion du carbone dans le T91 par rapport à celui dans le fer (entre 4 et 5 ordres de grandeur). En effet, le piégeage du carbone par le chrome pour former des précipités aux joints de grains est probablement responsable de cette réduction importante de la diffusivité.

3.2.2. Caractérisation de la carburation pour une durée moyenne d'exposition

Afin de mieux caractériser la carburation, une analyse microstructurale est également nécessaire. Il est connu que la solubilité du carbone dans la ferrite est très faible (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ % massique à 823 K [Merlin 2004]). Le carbone semble donc être stocké sous la forme d'une autre phase, probablement des carbures de chrome, comme suggéré d'après les analyses par microsonde de Castaing. L'observation de ces carbures a été effectuée en microscopie électronique à balayage. Pour cela, une coupe transverse a été effectuée sur un échantillon exposé au sodium liquide à 823 K pendant 250 h. Elle a été polie mécaniquement jusqu'à 1 μm puis passée à la table vibrante dans une solution de silice colloïdale. Afin de révéler les carbures, une attaque de deux secondes au réactif de Murakami (10 g de potassium et 10 g de ferrocyanide de potassium dans 100 mL d'eau) a été réalisée à température ambiante. L'échantillon est ensuite observé au microscope électronique à balayage (figure 79).

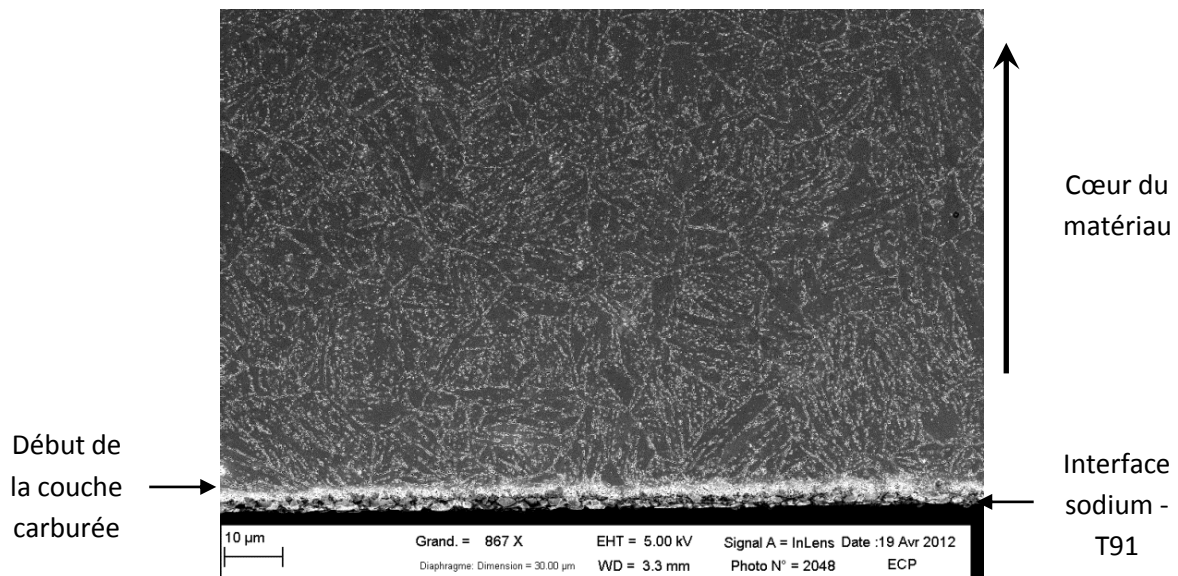


Figure 79 : Micrographie MEB obtenue après une exposition au sodium de 250 h à 823 K (attaque avec le réactif de Murakami)

On constate clairement un accroissement de la fraction surfacique de carbures en se rapprochant de la surface en contact avec le sodium liquide, comme visible en microsonde (figure

75). Ces carbures sont présents aux joints de lattes et aux joints de grains, tout comme les carbures $M_{23}C_6$ présents dans l'alliage à l'état standard.

Type de carbure formé

Le type de carbure susceptible de se former au cours de la carburation du T91 va être déterminé en utilisant des données thermodynamiques. La formation de carbures de chrome a été suggérée lors de la partie décrivant les résultats des analyses par microsonde de Castaing. En conséquence et afin de simplifier l'étude thermodynamique, nous allons uniquement nous restreindre au diagramme ternaire fer – chrome – carbone. Une coupe de ce diagramme pour une température de 823 K et une pression de 1 atm a été obtenue avec le logiciel ThermoCalc et est présentée en figure 80.

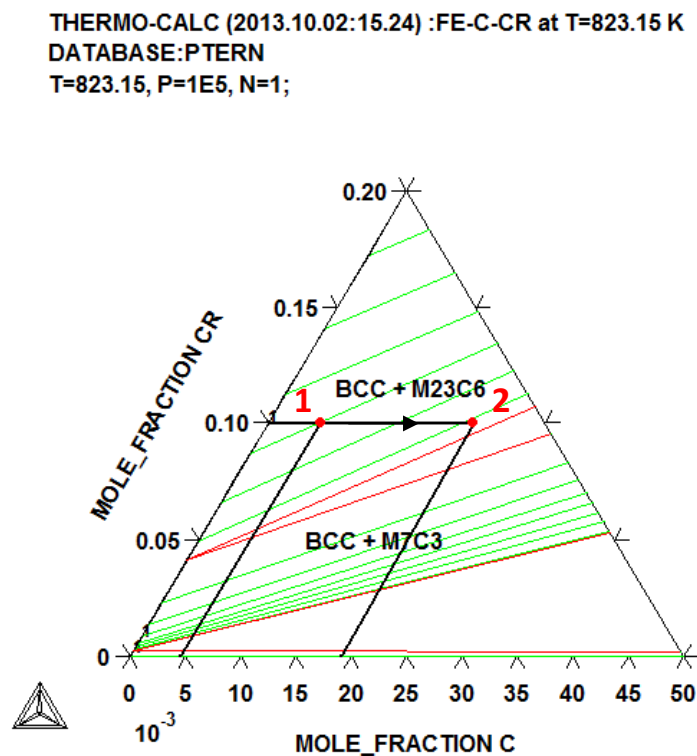


Figure 80 : Coupe du diagramme ternaire Fe – Cr - C pour une température de 823 K et une pression de 1 atm (en 1 la condition avant carburation, en 2 la condition après carburation d'après les données obtenues en microsonde de Castaing)

Les conditions associées à la composition du matériau avant et après l'exposition au sodium sont identifiées par les points 1 et 2 respectivement. On constate que les données thermodynamiques prédisent toujours que le carbone est essentiellement sous forme de carbures $M_{23}C_6$. Le chrome étant le seul élément en solution susceptible de former des carbures et présent en quantité suffisante, on en conclut que les carbures formés sont bien des carbures $M_{23}C_6$. Il est toutefois probable que leur composition soit légèrement modifiée par rapport aux données présentées dans la partie 2.1.1, étant donné que la formation de carbures modifie la répartition des différents éléments dans la microstructure, et donc les activités chimiques correspondantes.

Influence de la formation des carbures sur la microstructure

Les phénomènes de carburation/décarburation observés conduisent à une modification de la microstructure de l'acier. Dans la « couche appauvrie en chrome », les carbures semblent avoir complètement disparus d'après la teneur en carbone mesurée par microsonde de Castaing. Le chrome résiduel (≈ 3 % massiques) est donc présent en solution solide dans les grains de fer α . Il est toutefois intéressant de comparer cette valeur à la teneur en chrome présente en solution solide pour le T91 à l'état de réception. Connaissant la composition approximative des carbures (voir partie 2.1.1), il est facile de l'estimer. Les éléments métalliques composant les carbures sont constitués de 68 % massique de chrome. Dans un matériau avec 0,1 % massique de carbone que l'on supposera entièrement stocké dans des carbures $M_{23}C_6$, environ 1,06 % massique de chrome est sous forme de carbures. Restent donc 7,94 % de chrome en solution solide. Dans la zone déchromée, la teneur descendant à 3 %, on constate une réduction importante de la teneur en chrome même dans la matrice. Ce résultat montre que les carbures et le chrome présent en solution solide sont tous les deux affectés par la formation de $NaCrO_2$.

Les phénomènes de carburation observés dans la couche carburée ont également une forte influence sur la composition de la matrice. En effet, la teneur en carbone atteint 0,39 % massique à l'interface de la « couche carburée » et de la « couche déchromée ». En supposant la composition de ces carbures identique à celle des carbures présents à l'état de réception et en négligeant le carbone stocké dans les autres types de carbures et en solution, la diminution de la teneur en chrome de la matrice peut être estimée. Dans ces conditions, environ 4,12 % massiques sont mobilisés dans les carbures. La teneur de la matrice n'est donc que de 4,88 % massiques contre 7,94 % massiques à l'état de réception.

Dans la « couche carburée », comme dans la « couche déchromée », la composition de la matrice est fortement affectée par la formation de carbures et de $NaCrO_2$, qui conduit à un appauvrissement important en chrome de la matrice.

3.2.3. Influence de la corrosion sur le comportement mécanique du T91

Nous avons observé que la carburation du T91 entraîne la précipitation de carbures aux joints de grains, modifiant éventuellement leur type, leur nombre, leur taille, etc. Ce phénomène a généralement des répercussions sur la dureté du matériau, c'est pourquoi celle-ci est souvent utilisée comme indicateur de la répartition du carbone. Nous allons tenter d'estimer grossièrement la variation de dureté au cours de la carburation en fonction de l'évolution de la population de carbures et confronter ces résultats à des mesures par nano-indentation.

Mesure d'évolution de la dureté par nano-indentation

L'échantillon a été préparé de la même façon que pour l'observation en MEB de la répartition des carbures. Une coupe transverse, suivie d'un polissage mécanique jusqu'à 1 μm et d'un passage sur une table vibrante, ont donc été effectués. Les mesures sont effectuées sur un NanoIndenterXP fourni par MTS et équipé d'un module DSM. L'indenteur est une pointe de Berkovich qui est commandée en déplacement et enfoncée dans le matériau sur une profondeur de 700 nm. La

mesure de la dureté se fait sur la zone de 600 nm à 700 nm de profondeur. Connaissant la taille de la couche carburée, les paramètres expérimentaux de nano-indentation ont été soigneusement choisis afin d'avoir une résolution suffisante pour décrire correctement les variations locales de propriétés mécaniques tout au long de la couche, tout en ayant une surface de mesure assez grande pour être la plus représentative possible du matériau. Afin d'augmenter la résolution des mesures, les profils de pointés seront inclinés à environ 5 ° pour un pas d'éloignement de la surface de 1 µm en moyenne. Après l'essai, la distance à la surface est réévaluée en microscopie optique. Le profil moyen obtenu à partir de 8 filiations est présenté en figure 81.

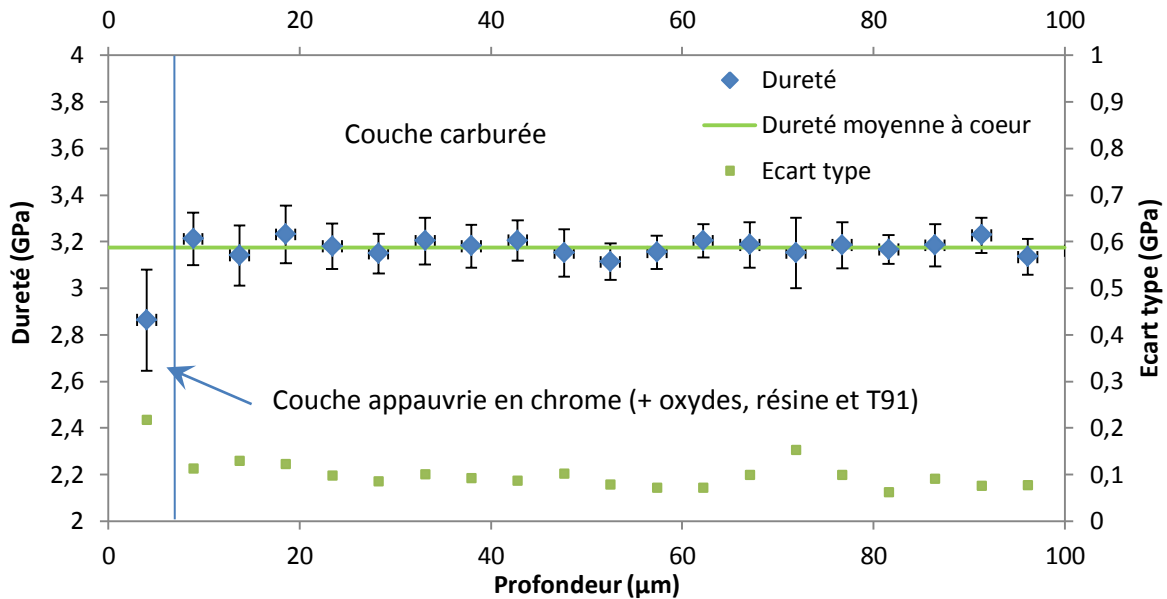


Figure 81 : Profil de dureté en fonction de la distance à l'interface

Sur le graphique, on constate une faible valeur de la dureté très près du bord. Cette valeur correspond à la zone appauvrie en chrome. La diminution des propriétés mécaniques locales du matériau peut s'expliquer par la nature poreuse de cette couche. Il est à noter que la valeur de la dureté n'est pas représentative uniquement de la couche appauvrie en chrome étant donné la taille de l'empreinte de l'indenteur ($\approx 6 \mu\text{m}$). En conséquence, cette valeur est probablement légèrement affectée par les couches d'oxyde et carburée voisines. Toutefois, ces résultats montrent une dégradation des propriétés mécaniques locales du matériau.

Des essais mécaniques ont été effectués sur des éprouvettes exposées au sodium qui a été préalablement éliminé dans l'éthanol afin d'observer les modifications des propriétés mécaniques liées à la corrosion. Ces essais ont été effectués sur des éprouvettes CCT exposées au sodium liquide pendant 250 h à 823 K.

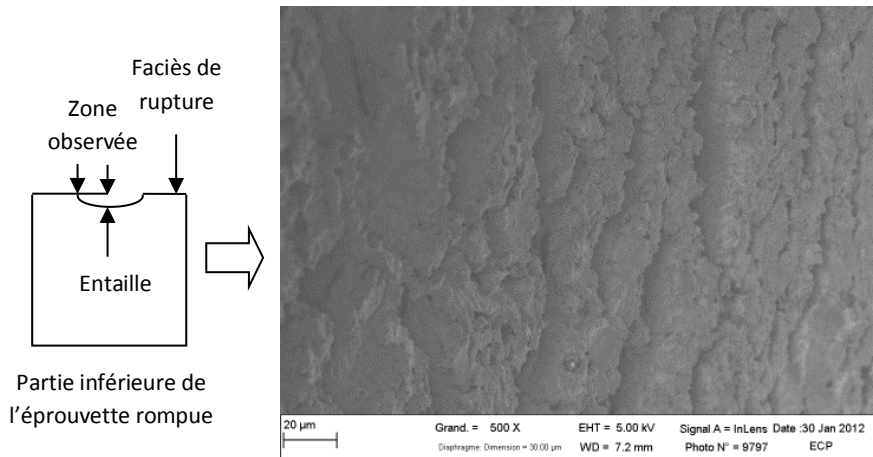


Figure 82 : Micrographie MEB de la surface de l'éprouvette CCT à l'intérieur de l'entaille après essai mécanique (la zone observée est localisée sur un schéma à gauche)

On observe de nombreuses fissures à l'intérieur de l'entaille des éprouvettes, dont la direction est perpendiculaire à l'axe de traction. Ces fissures sont peu profondes (quelques microns) et très émoussées. Cela suggère donc qu'elles sont limitées à la couche appauvrie en chrome et que ces fissures se sont formées très tôt dans le processus de déformation du T91. Ce dernier point est en accord avec la porosité de la couche qui induirait une rupture précoce de l'acier. Les faciès de rupture présentés en figure 83 montrent un faciès particulier dont les marques de rupture sont rares et difficiles à distinguer des conséquences de l'électroérosion. Certaines zones sont localement couvertes de nano-cupules comme illustré en figure 83. Il a toutefois été vérifié que ces fissures émoussées n'étaient pas observées sur des éprouvettes non exposées au sodium.

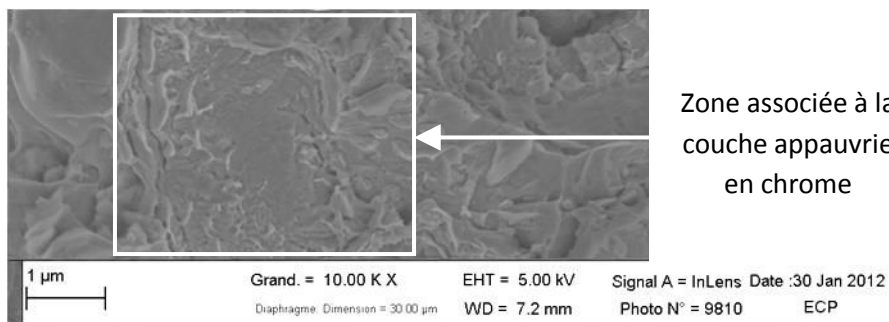


Figure 83 : Micrographie MEB représentative de la rupture dans la couche appauvrie en chrome

Enfin, il n'est pas observé de modification significative de la dureté du matériau dans la zone carburée. On en conclut que l'augmentation potentielle de la dureté est inférieure à 100 MPa (ordre de grandeur de l'écart type).

Etude analytique de l'influence de la carburation sur le comportement mécanique du T91

Dans notre cas, aucune influence significative de l'évolution de la population de carbures n'a été observée sur la dureté du T91. Nous allons donc essayer d'estimer analytiquement l'ordre de grandeur de l'augmentation attendue de la dureté associée à ce gain en carbone. Ainsi, la variation de dureté au cours de la carburation peut être estimée à partir des caractéristiques de la population de carbures. La dureté est fréquemment décomposée de la façon suivante [Moon 2007]:

$$H_0 = H_0^* + H_{SS} + H_{Oro}$$

avec H_0^* la dureté de la matrice de ferrite, sans prendre en compte l'effet durcissant des atomes en solution solide et des précipités, H_{SS} la contribution des atomes en solution solide et H_{Oro} la contribution des précipités. On peut calculer la contribution des précipités à l'augmentation de la dureté, en faisant l'hypothèse que les dislocations ont tendance à contourner les précipités selon le mécanisme d'Orowan. Cette hypothèse semble raisonnable étant donné que la matrice du T91 et les carbures $M_{23}C_6$ n'ont pas la même structure cristallographique (respectivement cubique centrée contre cubique à face centrées) et des paramètres de maille différents (respectivement 0,2886 nm contre 1,054 nm). En conséquence, l'augmentation de résistance par le mécanisme d'Orowan peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\tau_{Oro} = \frac{Gb}{\lambda}$$

avec τ_{Oro} l'augmentation de la résistance par le mécanisme d'Orowan, G le module de cisaillement du matériau, b son vecteur de Burgers et λ la distance interparticulaire. Cette dernière est définie telle que :

$$\lambda = \left[\left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\pi}{2} \right] r$$

avec f la fraction volumique de particules et r le rayon moyen des particules.

En utilisant le modèle de Taylor, on peut écrire :

$$\sigma_{Oro} = M\tau_{Oro}$$

avec σ_{Oro} la contrainte liée au contournement des précipités et M le facteur de Taylor, estimé à 2,75 dans le cas d'un réseau cristallin cubique centré. Enfin, en utilisant à nouveau la relation de Tabor $H \sim 3\sigma$, on se ramène à une expression de la contribution en dureté des précipités :

$$H_{Oro} \approx \frac{3MGb}{\lambda}$$

Les valeurs des constantes utilisées pour les applications numériques effectuées à partir des expressions précédentes sont résumées dans le tableau 12.

| Constante | Symbole | Valeur |
|--|---------|----------|
| Vecteur de Burgers (ferrite α) | b | 0,254 nm |
| Module de cisaillement | G | 81 GPa |
| Facteur de Taylor | M | 2,75 |

Tableau 12 : Valeurs des constantes utilisées pour l'estimation de la contribution des précipités à la dureté du matériau

D'autres grandeurs, telles que le diamètre moyen d et la fraction volumique f des précipités, sont également nécessaires aux calculs et demandent une identification propre au matériau dans la condition carburée ou non.

La fraction volumique et le diamètre moyen des précipités vont être approximés en utilisant des données tirées d'analyses métallographiques. L'observation des carbures va être effectuée en

utilisant le réactif de Murakami conformément à la méthode décrite dans les paragraphes précédents. Elle est appliquée à un échantillon de T91 à l'état de réception et un échantillon ayant séjourné 250 h dans le sodium. L'observation des carbures se fait par microscopie électronique à balayage et de larges clichés sont pris à un grandissement de x 7500 (figure 84).

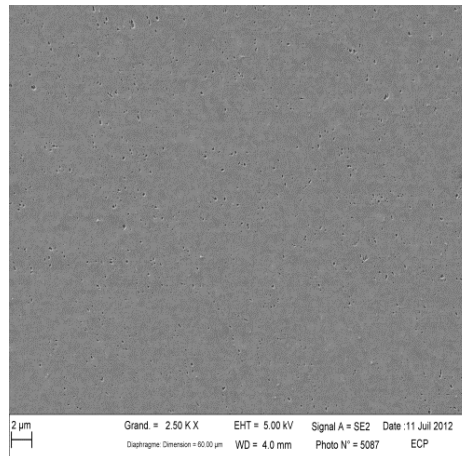


Figure 84 : Micrographie MEB d'une coupe transverse obtenue à cœur du T91 après une exposition au sodium de 250 h à 823 K et attaque de 2 s avec le réactif de Murakami

Les images obtenues sont ensuite retraitées utilisant le logiciel ImageJ afin de mettre les carbures en évidence. Les différentes étapes de traitement sont :

- Soustraction du fond (sans homogénéisation et rayon de la boule de 10 pixels)
- Augmentation du contraste (0,4 % de pixels saturés)
- Seuillage avec comparaison de l'image initiale simultanément afin de limiter la perte d'information

Un exemple d'image obtenue après traitement est donné en figure 85.

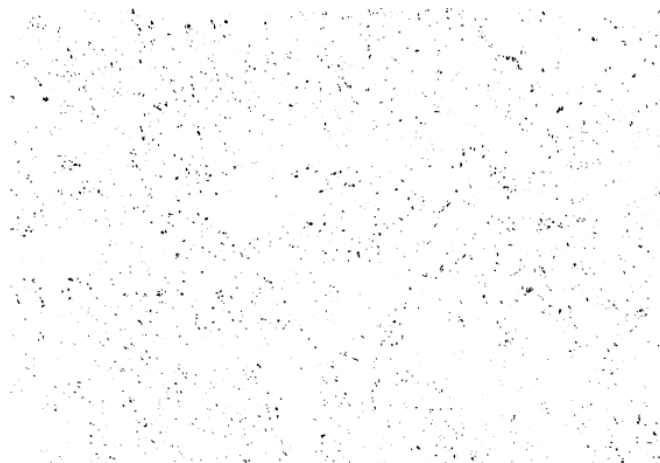


Figure 85 : Micrographie MEB obtenue après une exposition au sodium de 250 h à 823 K attaquée avec le réactif de Murakami après traitement avec le logiciel ImageJ

On mesure directement la fraction surfacique des carbures à partir de ces images, les différents défauts du type rayure de polissage ayant été retraités préalablement. On fera l'hypothèse que la fraction surfacique est similaire à la fraction volumique de carbures en considérant que la répartition des carbures est homogène dans le matériau, que la zone d'étude est suffisamment

grande pour être représentative et que les carbures ainsi que la microstructure sont isotropes. Ces valeurs sont toutefois légèrement inférieures à celles attendues, 1,1 % au lieu de 1,6 % d'après les données thermodynamiques à l'équilibre. On introduit donc un indice, indicateur de l'augmentation de la fraction volumique des précipités étudiés, qui nous permet d'estimer les fractions volumiques des différents échantillons. Cet indice est calculé comme le ratio des fractions surfaciques des carbures mesurées au cours de nos observations. Il est ensuite multiplié par la fraction volumique obtenue à l'équilibre thermodynamique pour obtenir celle après évolution de la microstructure (carburation ou vieillissement thermique).

Le diamètre moyen est mesuré par la fonction d'analyse des particules du logiciel ImageJ. Les particules de taille égale à 1 pixel ne sont pas prises en compte afin de s'affranchir du bruit. Cela interfère peu avec la détection d'un carbure potentiel. En effet, si on considère qu'un précipité sphérique de diamètre 80 nm (diamètre moyen des carbures à l'état de réception) est coupé de façon équiprobable selon le plan de coupe de l'échantillon, ceux dont la section est équivalente à un pixel représentent 0,4 % des carbures. Les mesures des particules sont comparées entre les différents échantillons et permettent l'établissement d'un indice, indicateur de l'augmentation du diamètre moyen par rapport au T91 de référence. On utilise le diamètre moyen reporté dans la littérature des $M_{23}C_6$ mesuré dans le T91 pour estimer les valeurs dans les cas présents [Cerri 1998].

| | T91 | T91 250h à cœur | T91 250h sur une bande de 4 μm située à 4 μm du bord |
|------------------------|-----|-----------------|--|
| Fraction volumique (%) | 1,1 | 1,2 | ≈ 3 |
| Diamètre moyen (nm) | 79* | 84,5 | 114,5 |

Tableau 13 : Valeurs de la fraction volumique et du diamètre moyen obtenues d'après les analyses métallographiques sur du T91 à l'état de réception, vieilli 250h à 823K et carburé dans du sodium liquide (* valeur de référence issue de [Cerri 1998])

Les valeurs montrent une augmentation du diamètre des carbures ainsi que de la fraction volumique dans la zone carburée. On voit également que le traitement thermique de 250 h à 823 K entraîne une légère augmentation du diamètre des carbures conformément aux résultats de la littérature traitant du vieillissement thermique de l'acier T91 (partie 2.1.1). On peut ensuite utiliser les valeurs obtenues pour estimer la contribution de l'évolution de la population de carbures à la dureté du matériau. Les résultats sont présentés en tableau 14.

| | A cœur | Zone carburée |
|--|---------|---------------|
| Diamètre moyen des précipités (d) | 84,5 nm | 114,5 nm |
| Fraction volumique des précipités (f) | 2,1 % | 6,3 % |
| Contribution au durcissement (H_{oro}) | 312 MPa | 450 MPa |
| Ecart avec le cœur du matériau | 0 MPa | 138 MPa |

Tableau 14 : Valeurs du diamètre moyen des précipités, de la fraction volumique des précipités, de la contribution des précipités au durcissement et l'écart de contribution avec le cœur du matériau sur un échantillon ayant passé 250 h dans le sodium

Conclusion

L'augmentation de dureté calculée (138 MPa) a été obtenue à partir de nombreuses hypothèses et approximations. Cette approche qualitative, malgré les hypothèses importantes effectuées, permet d'obtenir une valeur indicative de l'ordre de grandeur de l'augmentation de dureté à attendre dans notre cas. En comparant ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement par nano-indentation, on constate une bonne corrélation, puisque cette valeur est proche de l'écart type de nos mesures. Ils sont donc en accord avec le fait qu'aucune modification des propriétés n'ait pu être observée, l'effet durcissant de la carburation dans ces conditions n'ayant qu'une faible influence sur le comportement mécanique du T91. Si toutefois l'augmentation estimée est légèrement supérieure à l'écart type des mesures, le fait que les carbures soient situés aux joints de grains ou de lattes est une limite certaine au réalisme de cette estimation puisque le contournement de ces précipités par les dislocations est probablement fortement affecté par la présence du joint.

3.2.4. Synthèse

L'influence de la corrosion sur le comportement mécanique du T91 a été étudiée et on constate que chaque couche corrodée a un comportement mécanique différent. La résistance mécanique de la couche appauvrie en chrome, poreuse, semble très faible. A contrario, la carburation du T91 tend à augmenter la résistance du matériau. Cette augmentation est toutefois minimale. De plus, la profondeur de la zone affectée peut être aisément estimée d'après les données de la littérature sans avoir à répéter une analyse de composition. Il sera donc facile de décorrélérer un effet de la carburation, dont la distance affectée est relativement limitée dans nos conditions d'exposition (quelques dizaines de microns au maximum), d'un effet de FML.

Bibliographie

- [Barlow 1969] M. Barlow, P. J. Planting. « Wetting of Metal Surfaces by Liquid Alkali Metals. » *Z. Metallk.*, 60: 719-22 (Sept. 1969). (1 janvier 1969).
- [Bokshtein 1961] Z. Bokshtein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich, et L. M. Moroz. « Peculiarities of the Diffusion of Carbon in Iron ». *Metal Science and Heat Treatment of Metals* 3, n° 1-2 (1 janvier 1961): 6-9.
- [Bouttemy 2006] M. Bouttely. « Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr ». Thèse de doctorat de l'université Paris XI. (2006).
- [Bowen 1970] A. W. Bowen, et G. M. Leak. « Solute Diffusion in Alpha- and Gamma-iron ». *Metallurgical Transactions* 1, n° 6 (1970): 1695-1700.
- [Courouau 2013a] J.-L. Courouau, V. Lorentz, M. Tabarant, S. Bosonnet, et F. Balbaud-Célérier. « Corrosion by oxidation and carburization in liquid sodium at 550°C of austenitic steels for sodium fast reactors ». *Proceedings for the Fast Reactor 2013 conference* (2013).
- [Courouau 2013b] J.-L. Courouau. « Communications privées »
- [Cerri 1998] E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli, et P. Bianchi. « Evolution of microstructure in a modified 9Cr-1Mo steel during short term creep ». *Materials Science and Engineering: A* 245, n° 2 (1 mai 1998): 285-292.
- [Homan 1964] C. G. Homan. « Diffusion of carbon in alpha iron ». *Acta Metallurgica* 12, n° 9 (septembre 1964): 1071-1079.
- [Ito 1992] T. Ito, S. Kato, M. Aoki, E. Yoshida, T. Kobayashi, et Y. Wada. « Evaluation of Carburization and Decarburization Behavior of Fe-9Cr-Mo Ferritic Steels in Sodium Environment ». *Journal of Nuclear Science and Technology* 29, n° 4 (1992): 367-377.
- [Kaur 1989] I. Kaur, et W. Gust. *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data*. Ziegler Press, 1989.
- [Longson 1967] B. Longson, A. W. Thorley. « THE WETTING BEHAVIOUR OF SOME ALLOYS BASED ON IRON, NICKEL, AND CHROMIUM IN LIQUID SODIUM. », *The Alkali Metals (Proc. Int. Symp. Held at Nottingham on July 199-22, 1966)*, Chem. Soc. Spec. Publ., no. 22, pp 153-166, 1967.
- [Merlin 2004] J. Merlin, P. Merle, S. Garnier, M. Bouzekri, et M. Soler. « Experimental Determination of the Carbon Solubility Limit in Ferritic Steels ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 35, n° 6 (1 juin 2004): 1655-1661.
- [Moon 2007] J. Moon, Sanghoon Kim, Jae-il Jang, Jongbong Lee, et Changhee Lee. « Orowan strengthening effect on the nanoindentation hardness of the ferrite matrix in microalloyed steels ». *Materials Science and Engineering: A* 487, n° 1-2 (25 juillet 2008): 552-557.
- [Pillai 1995] S. Rajendran Pillai, H.S. Khatak, et J.B. Gnanamoorthy. « Formation of NaCrO₂ in sodium systems of fast reactors and its consequence on the carbon potential ». *Journal of Nuclear Materials* 224, n° 1 (juillet 1995): 17-24.
- [Rademakers 1981] P. L. F. Rademakers, et B.H. Kolster. « Corrosion of various ferritic steels in an isothermal sodium loop system ». *Journal of Nuclear Materials* 97, n° 3 (avril 1981): 309-318.
- [Saltelli 1982] A. Saltelli, O.K. Chopra, et K. Natesan. « An assessment of carburization-decarburization behaviour of Fe-9Cr-Mo steels in a sodium environment ». *Journal of Nuclear Materials* 110, n° 1 (septembre 1982): 1-10.

[Thompson 1979] R. Thompson. Carbon solubility and solute species in liquid sodium, IAEA Specialists meeting – Carbon in sodium – Harwell. (Novembre 1979).

[Tomilov 1968] A. V. Tomilov, et G. V. Shcherbedinskii. « A Study of Diffusion of Sodium and Potassium in Iron ». Soviet Materials Science: a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR 3, n° 3 (1 mai 1968): 187-189.

[Thorley 1982a] A. W. Thorley, The corrosion of iron in sodium and the influence of alloying elements on its mass transfer behavior, in: H.U. Borgstedt (Eds.), Materials behavior and physical chemistry in liquid metal systems, Plenum Press, New York, 1982, pp: 19-35.

4. Influence des conditions d'exposition et des impuretés sur la FML du T91

Afin de promouvoir le mouillage, condition nécessaire à l'observation de la FML, une étape de pré-exposition des éprouvettes avant les essais mécanique a été mise en place. Il est essentiel de connaître l'influence des différents paramètres de cette exposition (durée, température, teneurs en impuretés), à la fois sur le mouillage des échantillons et sur la sensibilité à la FML, afin d'optimiser les conditions de mouillage pour l'étude de la sensibilité du T91 à la FML et ainsi de garantir des résultats significatifs et reproductibles.

Les différents paramètres à étudier seront traités séparément. Dans un premier temps, l'influence de la durée et de la température de l'exposition sera étudiée par le biais de différentes conditions d'exposition aux conditions physico-chimiques similaires. D'autre part, Skeldon a montré une influence des impuretés non-métalliques en solution (O, H) sur la FML du T91 dans le sodium liquide [Skeldon 1994]. L'impureté impliquée n'a toutefois pu être identifiée par la méthode opératoire employée. En effet, l'auteur a purifié le sodium par piège froid et avec un piège de zirconium. Ces deux méthodes ont pour conséquence de réduire à la fois la teneur du sodium en oxygène et en hydrogène. Nous allons ici étudier séparément l'influence des différentes impuretés en utilisant des oxydes de sodium pour enrichir le sodium en oxygène dès l'étape de pré-exposition. Celle-ci permettra l'étude de l'influence de l'oxygène sur la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide. Enfin, une atmosphère hydrogénée sera utilisée afin d'enrichir le sodium uniquement en hydrogène. Dans ce cas, la modification de la chimie du sodium n'est effectuée qu'une fois l'éprouvette installée sur le montage de traction et non avant la pré-exposition au sodium.

4.1. Influence de la durée et de la température d'exposition

Afin d'étudier spécifiquement l'influence de la durée et de la température de pré-exposition sur la sensibilité du T91 à la fragilisation par le sodium liquide, un bain de sodium neuf à basse teneur en oxygène ($\approx 10 \mu\text{g/g [O}^2\text{]}$) a été utilisé. Toutes les expositions ont été effectuées dans ce même bain. L'utilisation d'un bain unique a permis d'éviter au maximum les fluctuations des conditions physico-chimiques liées à la préparation d'un nouveau bain. Le contrôle de la teneur en impuretés se faisant par écrémage manuel des impuretés précipitées en surface avant l'essai, il est par exemple difficile d'obtenir des concentrations parfaitement identiques dans deux bains différents. De plus, la durée totale des expositions étant relativement courte ($< 200 \text{ h}$), les modifications de la composition du bain de sodium sont probablement limitées. En effet, la teneur du sodium en impuretés peut être influencée par la dissolution d'espèces métalliques constitutives de l'acier ou la formation d'oxydes. Dans ces conditions, différentes durées et températures d'exposition ont été utilisées afin d'étudier leur influence sur la sensibilité du T91 à la FML.

4.1.1. Expositions

Des expositions de 24 h et 48 h ont été mises en place à 723 K, puis de 48 h et 117 h à 823 K. Les conditions de pré-exposition associées aux paramètres d'essais mécaniques sont rappelées dans le tableau 15. Une estimation qualitative du mouillage est effectuée à la sortie des échantillons du bain de sodium. Les échantillons couverts d'un film adhérent de sodium seront qualifiés de « mouillés », tandis que ceux qui ne sont pas dotés d'un tel film seront qualifiés de « non-mouillés ». Dans le cas où un film de sodium couvre partiellement l'éprouvette, on utilisera « partiellement mouillés ». On notera également que les éprouvettes utilisées pour les essais de référence ont été exposées au sodium simultanément aux éprouvettes destinées à être testées en sodium. Le sodium présent sur ces éprouvettes est ensuite éliminé dans l'éthanol avant l'essai mécanique. Quelque soient les paramètres d'exposition, des essais mécaniques sont ensuite effectués dans des conditions similaires en température et en vitesse de sollicitation. Un essai est effectué à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min et le second à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015mm/min. Les courbes obtenues lors de ces essais mécaniques sont présentées en annexe 3. On note qu'une pellicule de paraffine a été déposée sur tous les échantillons testés en sodium à 398 K contrairement à ceux testés à 573 K ou 398 K sans sodium.

4.1.2. Mouillage

L'état de mouillage des éprouvettes à leur sortie du sodium liquide est la première différence visible entre les diverses conditions d'exposition. Il est estimé visuellement directement sur les échantillons. Un bilan des différents états de mouillage en fonction des conditions d'exposition est présenté en tableau 15.

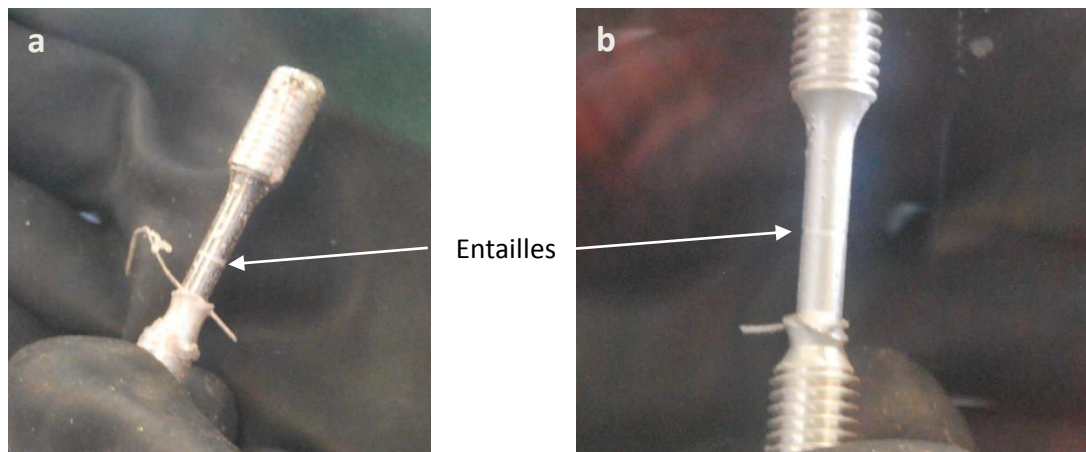


Figure 86 : Photographies d'une éprouvette après exposition au sodium pendant a) 48h à 723K (non mouillée), b) 48h à 823K (mouillage partiel)

Après 24 h ou 48 h à 723 K, les échantillons ne sont pas mouillés. Après 48 h à 823 K, ils le sont presque entièrement. Quelques zones montrent cependant du T91 à nu. Enfin le mouillage est complet sur les éprouvettes exposées 117 h à 823 K. Des photographies représentatives des échantillons sont visibles en figure 86. L'élimination rapide de ce film dans l'éthanol permet de confirmer qu'on est bien en présence d'un film de sodium et non simplement de couches de corrosion. En effet, le NaCrO_2 est résistant dans l'éthanol, comme l'ont montré les analyses en partie 3.1.2, et de couleur verdâtre contrairement au film observé. Les observations après 48 h à 723 K et 823 K montrent une amélioration notable du mouillage avec l'utilisation d'une température plus élevée. D'après les deux expositions à 823 K, on constate également que plus le temps d'exposition est long, plus le film de sodium a tendance à recouvrir intégralement l'éprouvette. On note toutefois qu'à ces températures, on s'attend à un temps plus court pour obtenir un bon mouillage des échantillons [Longson 1967] [Hodkin 1976] [Addison 1984].

4.1.3. Essais mécaniques

Exposition 24 h à 723 K

Les éprouvettes exposées 24 h à 723 K ont été testées à 398 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min. Les courbes obtenues lors des essais mécaniques dans les deux milieux sont similaires. L'énergie nécessaire à la rupture d'une éprouvette est supérieure de 3 % en milieu sodium par rapport à l'essai de référence. Cette modification mineure n'indique pas de réduction des propriétés mécaniques en milieu sodium.

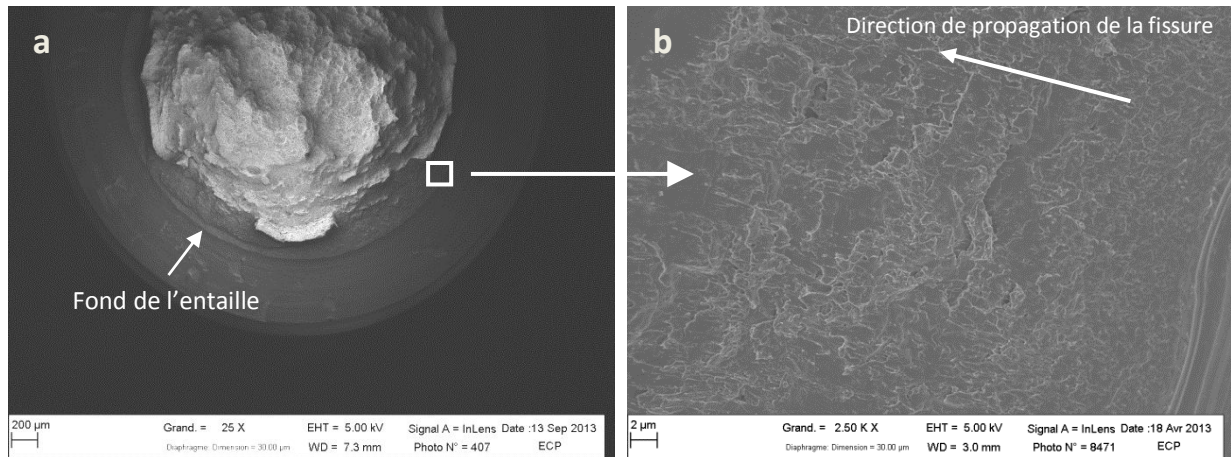


Figure 87 : Micrographie MEB du faciès de rupture d'une éprouvette testée à 398K en milieu sodium liquide après une exposition de 24 h à 723 K

Les observations MEB du faciès de rupture confirment également la rupture ductile dont une illustration est donnée en figure 87.

Exposition 48h à 723K

Les éprouvettes exposées 48 h à 723 K ont été testées à 398 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min et à 573 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Les ratios d'énergies à rupture sont représentés en figure 88.

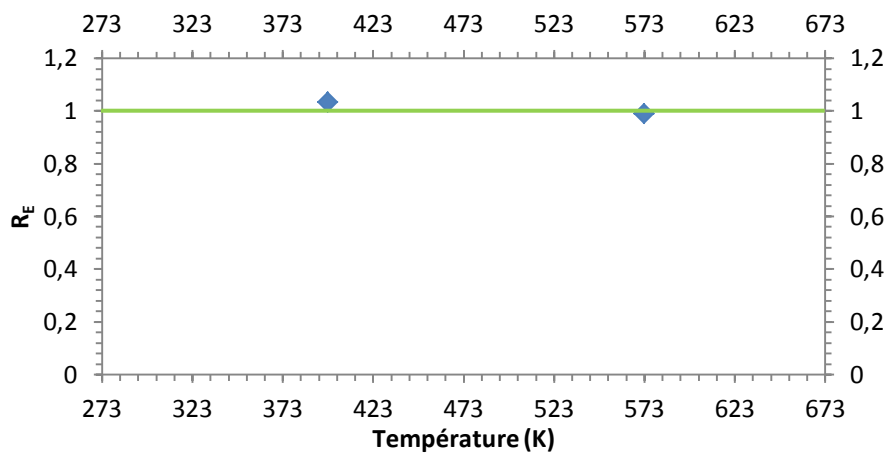


Figure 88 : Evolution du ratio d'énergie à rupture en sodium et en argon en fonction de la température de l'essai mécanique effectué sur des éprouvettes exposées au sodium pendant 48 h à 723 K

A 398 K comme à 573 K, on ne constate pas de dégradation des propriétés mécaniques pour cette condition d'exposition. Aucune influence de la température de l'essai mécanique n'est donc visible pour cette condition d'exposition.

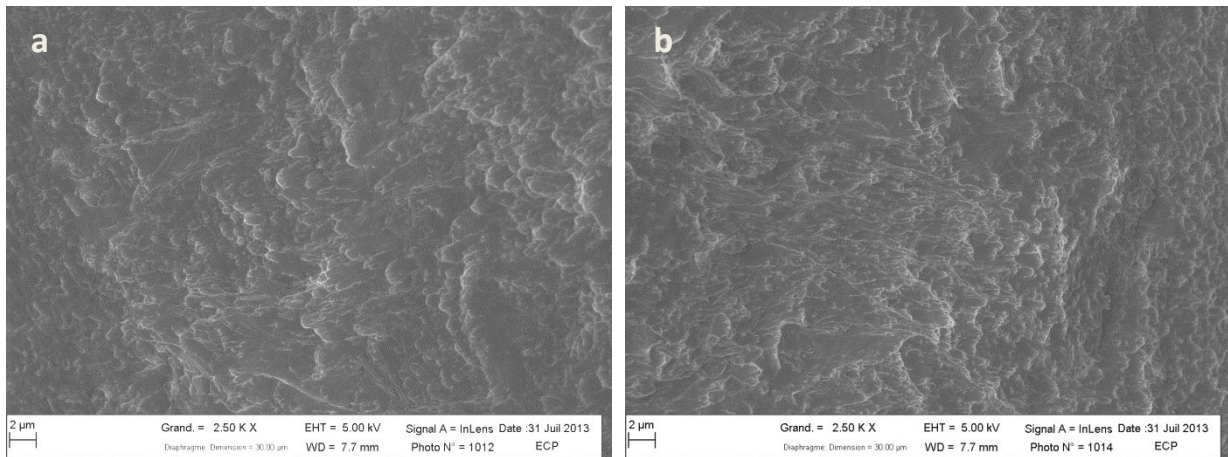


Figure 89 : Micrographie MEB du faciès de rupture d'une éprouvette testée en milieu sodium liquide après une exposition de 48 h à 723 K à a) 398 K, b) 573 K

Les observations MEB du faciès de rupture confirment également la rupture ductile aux deux températures d'essai (figure 89).

Exposition 48 h à 823 K

Les éprouvettes exposées au sodium 48 h à 823 K ont également été testées à 398 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min et à 573 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Les ratios d'énergies à rupture obtenus sont présentés en figure 90.

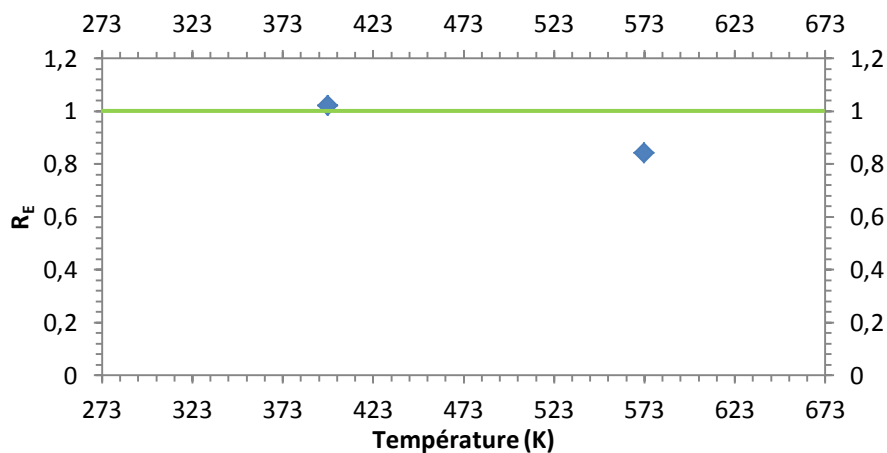


Figure 90 : Evolution du ratio d'énergie à rupture en sodium et en argon en fonction de la température de l'essai mécanique effectué sur des éprouvettes exposées au sodium pendant 48 h à 823 K

Contrairement à 398 K, on constate une réduction des propriétés mécaniques à 573 K. A cette température, on relève donc une différence par rapport à l'essai effectué après une exposition de même durée à 723 K (décrit dans le paragraphe précédent). Ces observations sont confirmées par les analyses MEB du faciès de rupture. En effet, des cupules sont présentes sur la surface de rupture des éprouvettes, à l'exception de celle testée en sodium à 573 K (figure 91). Cette observation est caractéristique d'une rupture ductile. A contrario, celles-ci sont absentes du faciès de rupture de l'éprouvette rompue en sodium à 573 K sur une distance de plusieurs centaines de microns à partir de l'entaille, ce qui traduit une rupture fragile du matériau. Les dimensions de cette zone, dont le

mode de rupture est fragile exclut donc une modification des propriétés mécaniques uniquement liée à la corrosion du T91. Ces faciès seront étudiés en détail en section 5.3. Avec ces paramètres d'exposition, la FML du T91 n'a lieu que pour l'essai mécanique effectué à 573 K. Une influence de la température de l'essai mécanique est donc constatée dans cette condition.

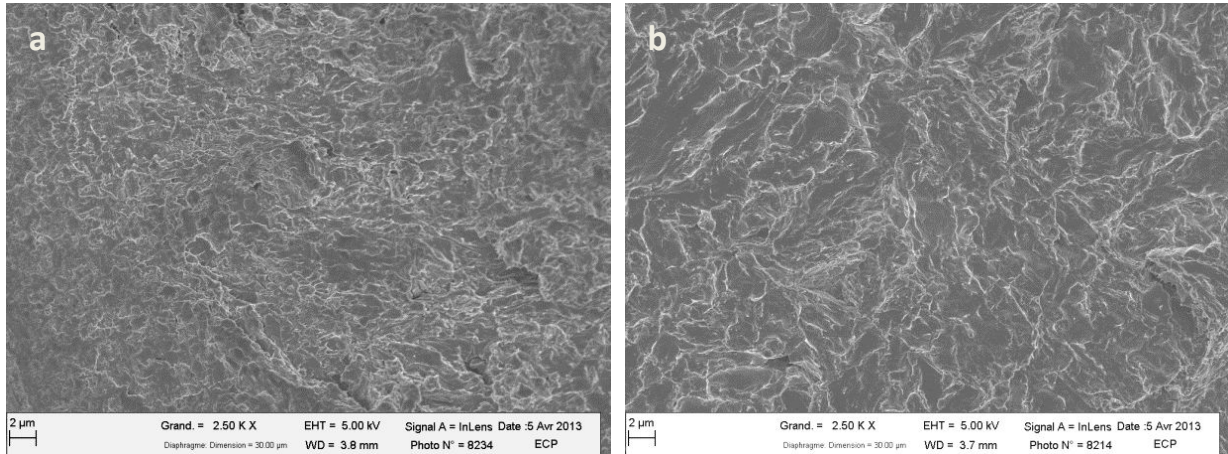


Figure 91 : Micrographies MEB d'une éprouvette testée à 398 K et 0,005 mm/min à gauche et à 573 K et 0,015 mm/min à droite après exposition au sodium à faible teneur en oxygène pendant 48 h à 823 K

Exposition 117 h à 823 K

Les échantillons exposés au sodium pendant 117 h à 823 K ont ensuite été testés à 398 K avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min. L'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette testée en sodium est réduite de 3 % par rapport à l'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette testée sous argon uniquement. Cette différence ne paraît toutefois pas significative et ne traduit donc, a priori, pas la présence de FML. Faute d'éprouvettes après 117 h à 823 K, l'essai mécanique à 573 K n'a pu être effectué.

Cependant, le faciès de rupture montre l'occurrence de FML. Les micrographies présentées en figure 92 ont toutes été prises à proximité du bord de l'entaille. On note que le faciès est fragile en milieu sodium sur une courte distance ($\approx 20 \mu\text{m}$). Certaines zones sont mixtes comme illustré dans les images suivantes, alors que le mode de rupture est intégralement ductile en absence de sodium. La courte longueur fragile explique la faible intensité de l'effet mécanique qui n'est pas observable sur les courbes de traction.

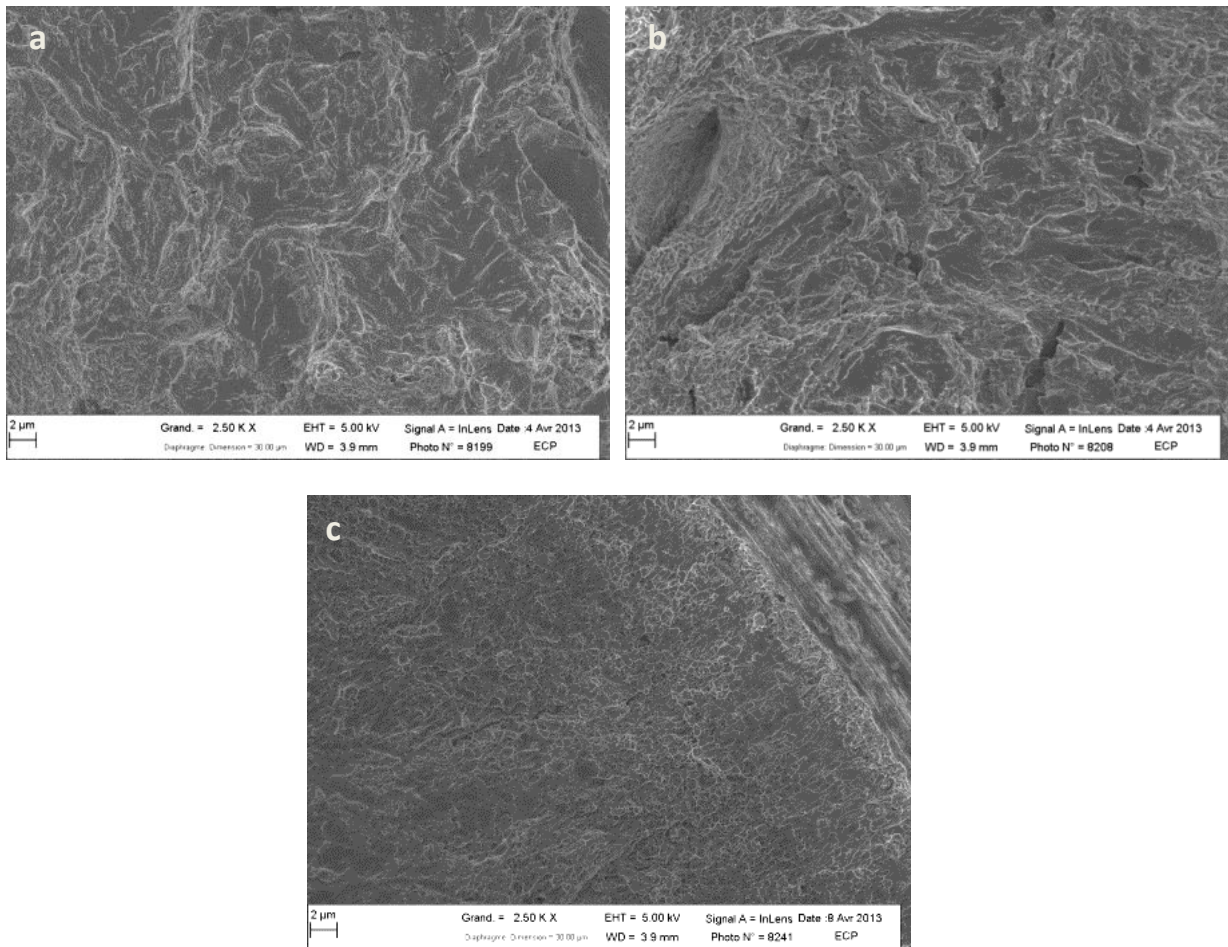


Figure 92 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'éprouvettes testées à 398 K et 0,005 mm/min après exposition au sodium pendant 117 h à 823 K et prises à proximité de l'entaille : a) zone fragile d'une éprouvette testée en sodium, b) zone fragile présentant une fraction ductile plus importante d'une éprouvette testée en sodium et c) faciès ductile d'une éprouvette testée en argon

| T (K) | t (h) | Mouillage | FML à 298 K | FML à 573 K |
|-------|-------|-----------|-------------|-------------|
| 723 | 24 | Non | Non | (-) |
| 723 | 48 | Non | Non | Non |
| 823 | 48 | Partiel | Non | Oui |
| 823 | 117 | Oui | Oui | (-) |

Tableau 15 : Bilan des conditions d'exposition et des observations liées au mouillage et aux essais mécaniques effectués (-) : essai non-effectué)

4.1.4. Discussion

Ces différentes conditions d'exposition ont permis d'étudier l'influence de la durée et de la température de l'exposition au sodium sur la sensibilité du T91 à la FML. Une influence des paramètres mécaniques de l'essai a également été observée. La présence de fragilisation à 573 K après 48 h d'exposition à 823 K alors qu'elle est absente à 398 K montre que le T91 est plus sensible à la FML à 573 K qu'à 398 K. On doit tout de même noter que la vitesse de sollicitation est légèrement différente. L'influence de ces paramètres sera étudiée et discutée en détail dans la suite

(section 5.1). Le rôle protecteur de la paraffine y sera également traité. On peut cependant discuter l'influence de la durée et de la température de l'exposition au sodium.

La température de l'exposition a une influence à la fois sur le mouillage et sur la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide. En effet, après 48 h à 723 K, aucun film de sodium n'est adhérent alors qu'après une durée d'exposition similaire à 823 K, un film couvre partiellement l'éprouvette. De plus, l'apparition de la FML a lieu à 573 K uniquement après l'exposition à 823 K. Cela traduit à la fois une amélioration de la mouillabilité et une plus grande susceptibilité à la FML pour des températures d'exposition plus élevées. Cette caractéristique de la mouillabilité est en accord avec les différentes études décrivant une cinétique de mouillage par le sodium augmentant avec la température quel que soit le matériau étudié [Longson 1967] [Hodkin 1976] [Addison 1984].

A 723 K, l'augmentation de la durée de l'exposition (de 24 h à 48 h) n'a eu de conséquence ni sur l'état de mouillage, ni sur la sensibilité du T91 à la FML. A 823 K, après 117 h d'exposition au sodium, le T91 est sensible à la FML à 398 K alors qu'il ne l'est pas après seulement 48 h d'exposition. Ce changement de comportement est coïncident avec une amélioration du mouillage, qui se traduit par l'observation d'un film de sodium couvrant intégralement l'éprouvette après 117 h d'exposition alors qu'après seulement 48 h, le film ne couvre l'éprouvette que partiellement. Le mouillage du T91 par le sodium liquide évolue donc dans le temps et s'améliore avec l'augmentation de la durée de l'exposition. Les expositions effectuées à 723 K ont probablement été de trop courtes durées (24 h et 48 h) pour détecter une évolution de la mouillabilité du T91 par le sodium lors de nos observations. En effet, il a été mis en évidence dans le paragraphe précédent que l'évolution du mouillage est plus lente à 723 K qu'à 823 K. Une exposition au sodium à 723 K d'une durée plus importante, de l'ordre de plusieurs centaines d'heures, permettrait de confirmer cette hypothèse. Enfin, on constate que l'augmentation de la durée de l'exposition a également tendance à augmenter la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide.

On note que pour tous ces essais, l'occurrence de FML semble coïncider avec l'observation d'un mouillage plus ou moins accompli (partiel ou complet). Ceci est en accord avec le fait que le mouillage est une condition nécessaire à l'observation de la FML. Cependant, les conditions d'exposition donnant lieu au mouillage de l'éprouvette par le sodium correspondent au domaine où la formation de chromite de sodium a été reportée en section 3.1. Cela suggère que le sodium mouille en réalité une couche d'oxydes et que celle-ci ne protège pas le matériau contre la FML.

4.2. Influence de la teneur en oxygène

L'état de l'art des connaissances concernant le mouillage du fer et des aciers par le sodium liquide, présenté en section 1.2.3, a permis de mettre en évidence une influence de la teneur en oxygène sur les cinétiques de mouillage des métaux. Le fer et les aciers inoxydables ont toutefois une sensibilité différente. En effet, l'oxygène accélère le mouillage du fer contrairement à celui des aciers inoxydables. Afin de statuer sur la mouillabilité de l'acier T91 en fonction de la teneur en oxygène, des conditions d'exposition avec trois teneurs différentes en oxygène ont été utilisées. Une exposition a ainsi été effectuée avec une très basse teneur en oxygène grâce à l'utilisation de pièges de zirconium. Une condition intermédiaire, dont une partie des essais ont été décrits dans le paragraphe précédent a également été utilisée. Enfin, une dernière exposition, dans un sodium à haute teneur en oxygène, a été effectuée en enrichissant le sodium à l'aide d'oxydes de sodium. Les détails de la mise en place de ces différentes teneurs en oxygène sont décrits en détail en section 2.2.1. Les durées et les températures associées à ces conditions de pré-exposition sont résumées dans le tableau 16. La comparaison de la mouillabilité du T91 pour ces trois teneurs en oxygène va nous permettre de discuter l'influence de l'oxygène dissous sur le mouillage. Une estimation qualitative du mouillage est effectuée à la sortie des échantillons du bain de sodium. De même que précédemment, les échantillons couverts d'un film adhérent de sodium seront qualifiés de « mouillés », tandis que ceux qui ne sont pas dotés d'un tel film sont qualifiés de « non-mouillés ». Dans le cas où un film de sodium couvre partiellement l'éprouvette, on utilisera « partiellement mouillée ».

Enfin, nous avons également cherché à établir une corrélation entre mouillabilité et sensibilité à la FML. Des essais mécaniques ont donc été effectués sur les éprouvettes exposées au sodium avec différentes teneurs en oxygène. Ces essais ont été menés dans les mêmes conditions dans la mesure du possible, quel que soit la teneur en oxygène, à savoir à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min et à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Les courbes obtenues lors de ces essais mécaniques sont présentées en annexe 3. Une pellicule de paraffine est déposée sur le sodium présent dans l'entaille des éprouvettes destinées aux essais en sodium à 398 K.

4.2.1. Condition à très basse teneur en oxygène

Exposition & mouillage

Pour une très basse teneur en oxygène, les essais mécaniques sont effectués après une exposition de 160 h à 823 K dans du sodium liquide. A leur sortie, les échantillons ne sont pas couverts d'un film adhérent de sodium. Un dépôt de sodium reste toutefois présent dans l'entaille de l'éprouvette, permettant d'effectuer des essais mécaniques en milieu sodium. On notera que les éprouvettes de référence ont été exposées au sodium simultanément aux éprouvettes destinées aux essais mécaniques en sodium. Le sodium résiduel en surface de ces éprouvettes a été éliminé à l'éthanol avant l'essai mécanique.

Résultats des essais mécaniques

Pour les deux conditions de température et de vitesse de déplacement testées, nous n'avons constaté aucune dégradation des propriétés mécaniques. Les ratios d'énergie à rupture associés à ces essais sont présentés en figure 93.

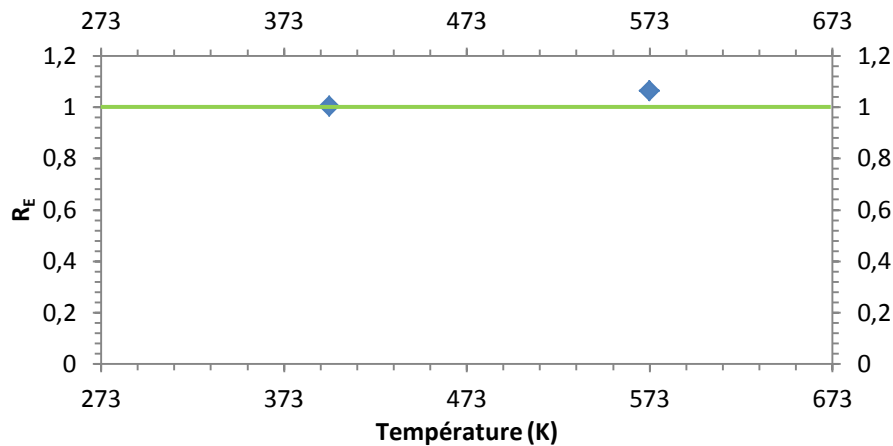


Figure 93 : Ratios de l'énergie à rupture en milieu sodium après 160 h d'exposition à 823 K dans du sodium à très basse teneur en oxygène sur celle en argon en fonction de la température de l'essai

On ne constate aucune influence significative du milieu sodium sur le comportement mécanique des éprouvettes exposés 160 h à 823 K dans du sodium à très basse teneur en oxygène quelle que soit la température de l'essai.

Des observations du faciès de rupture en microscopie électronique à balayage ont été effectuées. Tous les essais ont donné lieu à un même type de faciès de rupture, quel que soit le milieu (sodium ou argon) et la température de l'essai mécanique. Un exemple représentatif est donné en figure 94. On constate la présence de cupules allongées dans la direction de la propagation de la fissure, caractéristiques d'une rupture ductile (figure 94).

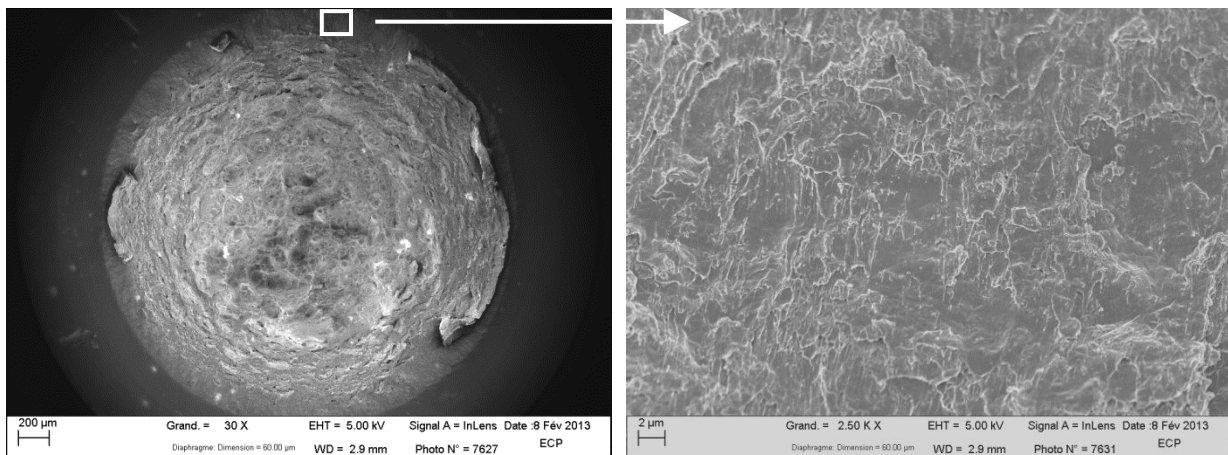


Figure 94 : Faciès de rupture d'une éprouvette testée en milieu sodium à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min pour une très faible teneur en oxygène

4.2.2. Condition à basse teneur en oxygène

Les observations résultant d'une partie des expositions et des essais mécaniques pour la condition à basse teneur en oxygène ont été présentées dans le paragraphe précédent (4.1). Une exposition de 48 h à 723 K a toutefois été répétée dans un bain différent. Les éprouvettes utilisées pour les essais de référence ont subi un vieillissement thermique de 48 h à 723 K dans un four à vide ($P < 10^{-5}$ mBar).

Exposition & mouillage

Après une exposition au sodium de 48 h à 723 K dans un bain de sodium à faible teneur en oxygène ($\approx 10 \mu\text{g/g}$), un film adhérent de sodium couvre partiellement les éprouvettes.

Essais mécaniques

Des essais mécaniques ont été effectués à 398 K et 573 K. Les éprouvettes destinées aux essais de référence étant vieilles thermiquement sous vide et non en milieu sodium, les états initiaux sont différents pour les deux types d'éprouvettes. Cela conduit donc potentiellement à une modification de l'amorçage des fissures et une influence, limitée, du milieu d'exposition sur les résultats des essais mécaniques. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la dégradation des propriétés mécaniques associée à ces phénomènes, un échantillon exposé au sodium pendant 48 h à 723 K a été nettoyé dans l'éthanol et testé à 573 K pour une vitesse de déplacement de 0,015 mm/min. Les différents ratios d'énergie à rupture obtenus après ces essais sont présentés en figure 95.

La corrosion de l'éprouvette en milieu sodium affecte son énergie à rupture de l'ordre de 10 % par rapport aux échantillons vieillis thermiquement sous vide. Cette considération prise en compte, on ne constate pas de réduction significative des propriétés mécaniques à 398 K. A contrario, les propriétés mécaniques du T91 apparaissent significativement réduites à 573 K.

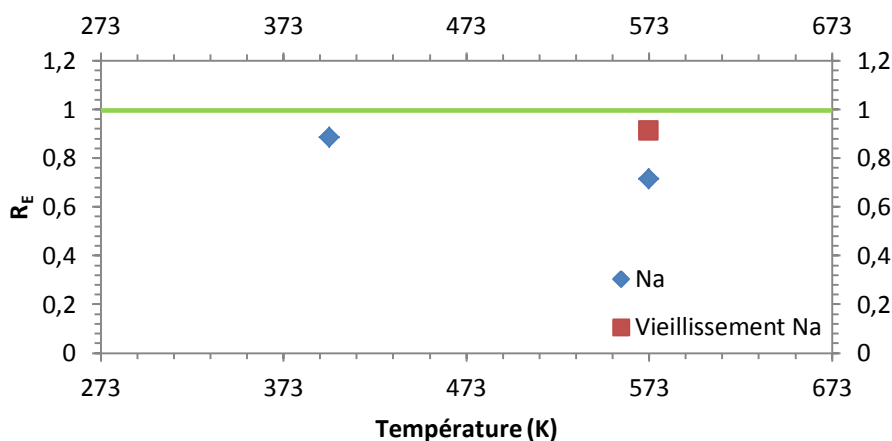


Figure 95 : Ratios de l'énergie à rupture en milieu sodium après une exposition de 48 h à 723 K en milieu sodium liquide à basse teneur en oxygène sur celle en argon en fonction de la température de l'essai

Les observations du faciès de rupture en microscopie électronique à balayage confirment l'interprétation faite des résultats des essais mécaniques. A 398 K, le faciès de rupture est

caractéristique d'une rupture ductile quel que soit l'environnement (figure 96a). A 573 K, une zone au mode de rupture fragile est présente autour de l'éprouvette testée en sodium (figure 96b).

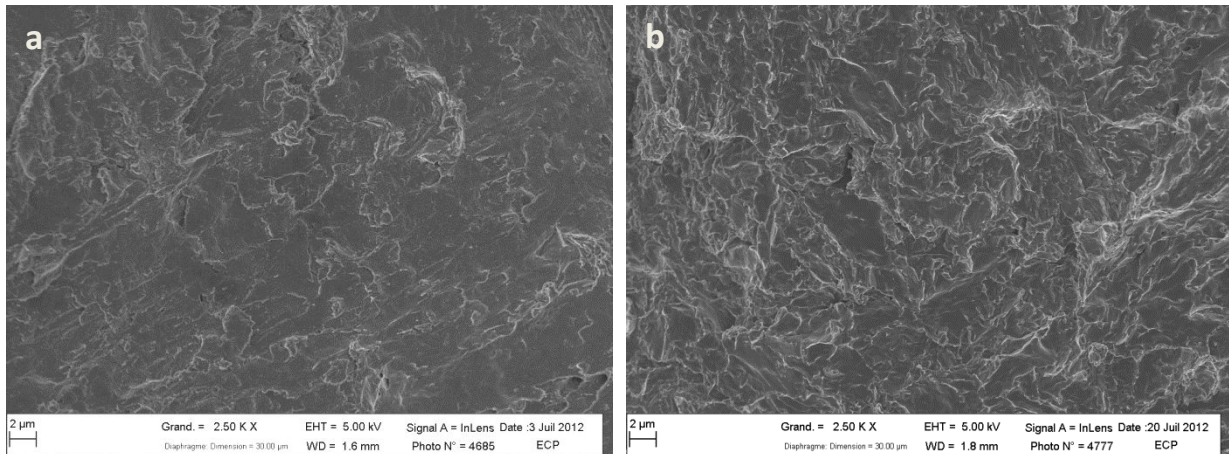


Figure 96 : Micrographies MEB du faciès de rupture après 48 h d'exposition en milieu sodium liquide à 723 K et un essai mécanique a) à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min, b) à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

4.2.3. Condition à haute teneur en oxygène

Exposition & mouillage

Des essais mécaniques ont été effectués après une exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à haute teneur en oxygène ($\approx 200 \mu\text{g/g}$). A la sortie du bain de sodium, un film adhérent recouvre intégralement les éprouvettes. L'éprouvette utilisée pour l'essai de référence n'a subi ni vieillissement thermique, ni exposition au sodium. Toutefois, hormis une légère modification du comportement mécanique à cause de la présence de couches corrodées liées à l'exposition au sodium, aucune modification du mode de rupture n'est attendue.

Essais mécaniques

Dans cette condition, seul un essai à 398 K a été effectué. L'essai pris pour référence a été effectué à une vitesse de 0,1 mm/min faute d'éprouvettes disponibles. Toutefois, nous n'attendons pas un changement qualitatif des conclusions. On constate une légère dégradation des propriétés mécaniques en sodium (17 %) dont l'intensité n'est probablement pas significative, puisque l'éprouvette utilisée pour l'essai de référence n'a pas subi de phénomènes de corrosion en sodium, qui peuvent influencer l'amorçage des fissures par exemple. Cependant, le mode de rupture de l'éprouvette rompue en milieu sodium est différent de celui de l'éprouvette utilisée pour l'essai de référence sur une longueur de quelques dizaines de microns (figure 97). Le faciès de rupture est similaire à celui déjà observé sur les éprouvettes fragilisées dans les paragraphes précédents.

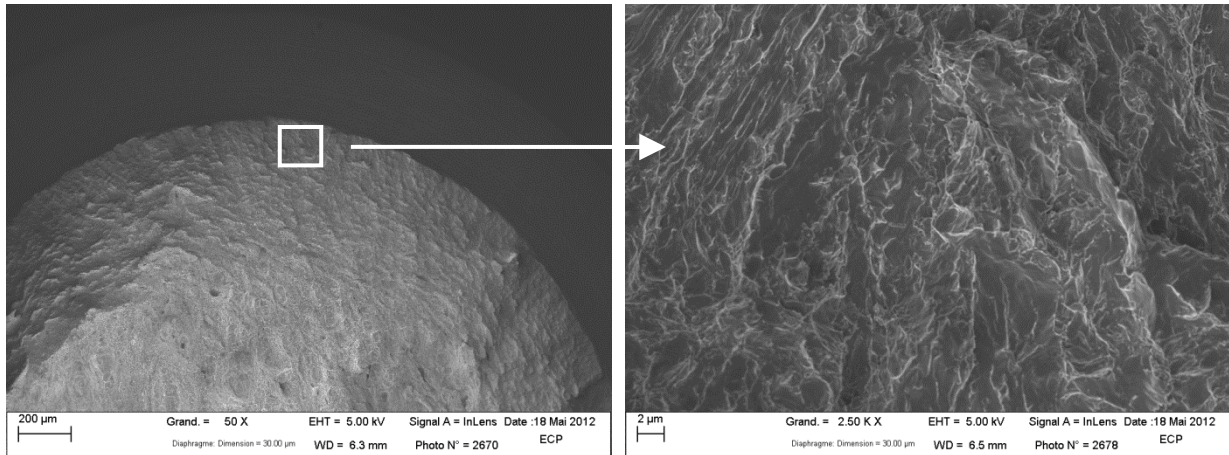


Figure 97 : Micrographies MEB du faciès de rupture après 48 h d'exposition en milieu sodium liquide à haute teneur en oxygène à 723 K et un essai mécanique à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min

Ce mode de rupture fragile montre l'occurrence de la FML lors de cet essai. Son intensité semble comparable à celle relevée dans le sodium à faible teneur en oxygène après une exposition de 117 h à 823 K. En effet, bien que les conséquences sur le plan mécanique soient faibles, une modification du mode de rupture est constatée sur une distance limitée.

4.2.4. Discussion

Discussion des résultats des essais

En utilisant plusieurs conditions d'exposition avec trois teneurs différentes en oxygène, l'influence de l'oxygène dissous sur la FML a pu être étudiée. Les caractéristiques des expositions et les résultats associés sont rassemblés dans le tableau 16.

| $[O^{2-}]$ ($\mu\text{g/g}$) | T (K) | t (h) | Mouillage | FML à 398 K | FML à 573 K |
|--------------------------------|-------|-------|-----------|-------------|-------------|
| <3 | 823 | 160 | Non | Non | Non |
| 10 | 723 | 24 | Non | Non | Non |
| 10 | 723 | 48 | Non | Non | Non |
| 10 | 723 | 48 | Partiel | Non | Oui |
| 10 | 823 | 48 | Partiel | Non | Oui |
| 10 | 823 | 117 | Oui | Oui | (-) |
| 200 | 723 | 48 | Oui | Oui | (-) |

Tableau 16 : Bilan des différentes conditions d'exposition utilisées lors de notre étude de l'influence de la teneur en oxygène du sodium liquide et des différents résultats associés

Un schéma de lecture des résultats est proposé en figure 98. L'effet de la température de l'exposition au sodium y est négligé. Les différentes conditions d'exposition sont donc représentées en fonction de leur durée et de la teneur en oxygène dissous. Les résultats ont été séparés en deux graphiques en fonction de la température de l'essai mécanique. Sur chaque graphique, on constate la présence d'un domaine où la FML est observée et un domaine où elle ne l'est pas. Une droite a été tracée afin de matérialiser qualitativement la frontière entre ces deux domaines. Pour les essais effectués à 573 K, la droite passe par la condition d'exposition de 48 h pour une basse teneur en oxygène ($[O^{2-}] \approx 10 \mu\text{g/g}$) puisque celle-ci a donné lieu à la fois à un comportement ductile et à un comportement fragile. On peut donc faire l'hypothèse qu'elle se trouve approximativement au

niveau de la transition du mode de rupture. Cette droite aura également tendance à être décalée en fonction de la température de l'exposition comme montré précédemment (voir partie 4.1). Plus la température d'exposition est élevée, plus la sensibilité à la FML sera importante et donc plus la transition sera décalée vers le bas. Les deux domaines observés semblent à la fois liés au mouillage de l'éprouvette et à sa sensibilité à la FML.

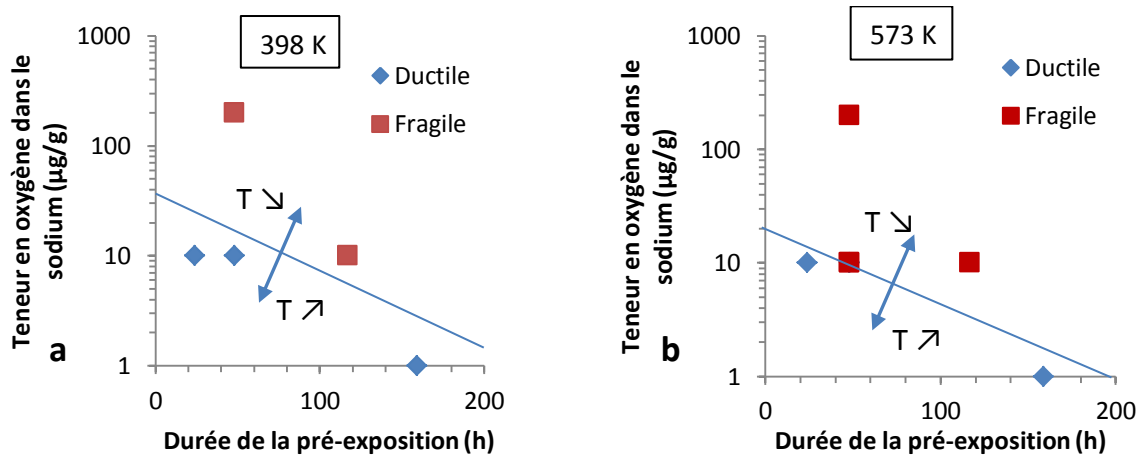


Figure 98 : a) Schéma de lecture des résultats des essais mécaniques à 398 K en fonction de la température et de la teneur du sodium en oxygène, b) schéma de lecture des résultats des essais mécaniques à 573 K en fonction de la température et de la teneur du sodium en oxygène

L'influence de la température et de la durée de l'exposition ayant été mises en évidence précédemment, l'influence de la teneur en oxygène dissous dans le sodium au cours de la pré-exposition peut être discutée. Deux différences de comportement notables peuvent être attribuées à la teneur en oxygène :

- Après une exposition de 160 h à 823 K à très faible teneur en oxygène ($[O^{2-}] < 3 \mu\text{g/g}$), aucune fragilisation ainsi qu'aucun mouillage ne sont observés. A contrario, à une faible teneur en oxygène ($[O^{2-}] \approx 10 \mu\text{g/g}$), un bon mouillage et une fragilisation à 398 K sont obtenus après seulement 117 h à la même température.
- Après une exposition de 48 h à 723 K à faible teneur en oxygène ($[O^{2-}] \approx 10 \mu\text{g/g}$), le mouillage obtenu est nul ou partiel et la fragilisation n'a pas lieu à 398 K. Pour une durée et une température d'exposition similaires avec une haute teneur en oxygène ($[O^{2-}] \approx 200 \mu\text{g/g}$), l'état de mouillage des éprouvettes est avancé et la FML est observée à 398 K.

Ces deux observations tendent à montrer qu'une augmentation de la teneur en oxygène améliore la mouillabilité du T91 par le sodium liquide et augmente sa sensibilité à la FML à 398 K.

Comme suggéré lors de l'étude de l'influence de la durée et de la température de l'exposition, la sensibilité à la FML semble étroitement liée au mouillage. En examinant attentivement le tableau 16, on observe que la fragilisation à 398 K est observée uniquement lorsqu'un mouillage intégral de l'éprouvette est présent. De la même façon, pour observer de la FML du T91 à 573 K, il est nécessaire d'avoir, au minimum, un mouillage partiel de l'éprouvette.

Le mouillage se fait suite à une modification de l'interface entre l'acier et le métal liquide. Celle-ci est plus ou moins avancée en fonction de la température, de la durée et des conditions physico-chimiques de l'exposition. Dans le cas sodium/T91, l'évolution progressive de l'interface se fait probablement par la désorption des atomes gazeux adsorbés en surface, suivie d'une étape de

dissolution des couches d'oxydes natives présentes en surface du T91 [Addison 1984]. Nous avons en effet constaté que cette couche est thermodynamiquement instable dans nos conditions d'exposition. Cependant sa disparition est lente et progressive, ce qui se traduit par un mouillage lent et progressif de l'éprouvette.

Nos observations montrent que l'oxygène dissous a un effet accélérateur du mouillage du T91 par le sodium liquide. Cette observation est similaire à celle reportée par Longson pour le fer ou le nickel [Longson 1967]. Le T91 semble donc se comporter comme le fer et non comme un acier inoxydable, qui au contraire, est mouillé plus rapidement pour une faible teneur en oxygène [Hodkin 1976]. Cette influence de l'oxygène sur le mouillage permet d'établir plus facilement les conditions de contact nécessaires au déclenchement de la FML dans du sodium riche en oxygène.

Cet effet de l'oxygène permet également d'expliquer plusieurs caractéristiques des essais effectués ici. Nous avons observé que les conditions de mouillage nécessaires à l'amorçage de la FML sont moins drastiques à 573 K qu'à 398 K. Cela se traduit par un décalage de la frontière entre les domaines de fragilité et de ductilité du matériau (figure 98). Or, à 573 K, la solubilité en oxygène est plus importante dans le sodium qu'à 398 K (101,5 $\mu\text{g/g}$ à 573 K contre 4,2 $\mu\text{g/g}$ à 398 K) et celui-ci n'est pas protégé par une pellicule de paraffine lors du montage de l'éprouvette sur les mors de la machine de traction. L'atmosphère lors de cette phase étant la moins pure rencontrée par le sodium tout au long des manipulations et des essais, elle contribue à la formation de NaOH et / ou Na_2O à sa surface. Ces composés vont ensuite se dissoudre dans le sodium lors de la montée en température précédant l'essai mécanique et augmenter la teneur du sodium en oxygène, probablement jusqu'à atteindre la limite de solubilité. On peut donc s'attendre à ce que ceci permette au mouillage de s'achever rapidement lors de l'essai mécanique ou du maintien en température le précédant, leur durée cumulée étant de quelques heures. De plus, cet effet est probablement accentué par la température de l'essai, qui permet une évolution plus rapide de l'interface à 573 K qu'à 398 K.

L'exposition de 48 h à 723 K dans un sodium à basse teneur en oxygène a été effectuée deux fois. On a constaté que l'état de mouillage, et donc la sensibilité à la FML, étaient différents. Deux bains distincts ayant été utilisés pour les deux expositions, cela implique une variation des conditions physico-chimiques. En effet, la teneur en oxygène du bain étant fixée par écrémage manuel des impuretés en surface, celle-ci peut varier légèrement d'un bain à un autre. Les deux états de mouillage différents peuvent donc s'expliquer par le fait que l'oxygène dissous, probablement présent en quantité plus importante dans un bain que dans l'autre, a pu permettre une évolution de l'interface plus rapide lors de l'une des expositions. Cela montre qu'un contrôle de la teneur en oxygène est essentiel afin d'étudier la FML dans le sodium liquide mais également le mouillage des métaux par le sodium liquide.

Discussion de l'effet de l'oxygène sur la mouillabilité

Si cette influence de l'oxygène n'a pas été expliquée par les auteurs des différentes études sur la mouillabilité par le sodium liquide présentées ici, une explication potentielle de l'amélioration du mouillage du fer et du nickel avec une augmentation de la teneur en oxygène est peut-être à chercher du côté des résultats de Jourdan [Jourdan 1975] qui n'ont pas été détaillés ici car portant sur des métaux de transition peu utilisés dans les aciers (Ag, Au, Pt, Pd, Zn et Cu). Ce dernier remarque que la mouillabilité est reliée à la propension pour le substrat à avoir une solubilité

importante dans le sodium liquide. C'est notamment le cas du zinc, de l'argent, de l'or, du palladium et du platine. Cependant, ce n'est pas le cas du fer et du nickel dans du sodium à très faible teneur en oxygène par exemple. Toutefois, les différentes données sur la solubilité du fer et du nickel dans le sodium liquide ont été passées en revue par Awasthi [Awasthi 1983], et de nombreux auteurs ont constaté une augmentation de la solubilité en fer et en nickel avec l'augmentation de la teneur en oxygène du sodium liquide. Celle-ci pourrait donc potentiellement conduire à une amélioration de la mouillabilité. Des études de corrosion ont également montré que la cinétique de dissolution est proportionnelle à la différence entre la limite de solubilité et la concentration réelle dans le sodium [Furukawa 2012]. L'augmentation de la teneur en oxygène du sodium liquide entraîne une dissolution accélérée du fer et du nickel, ce qui pourrait potentiellement affecter la cinétique de dissolution des couches d'oxydes natives des aciers et constituer une explication possible de cette influence sur la mouillabilité du T91. Cette dépendance de la solubilité en éléments constitutifs des aciers à la teneur en oxygène dissous suggère également la possibilité d'un mécanisme de FML basé sur des phénomènes de dissolution tels que présentés par Robertson [Robertson 1966] et Glickman [Glickman 2000]. En effet, la solubilité en éléments constitutifs du métal solide est un paramètre important des modèles proposés. Leur adéquation avec les caractéristiques du phénomène de fragilisation observé sera décrite dans la section 5.4.2.

Malgré le peu de données existantes sur la solubilité du chrome dans le sodium liquide et en particulier en fonction de la teneur en oxygène, le comportement du chrome et des alliages riches en chrome peut également être discuté. La formation et la stabilité de l'oxyde NaCrO_2 rendent les interactions entre le sodium, l'oxygène et chrome singulièrement différentes de celles qui peuvent exister avec le fer ou le nickel. La solubilité du chrome dans le sodium liquide ne peut notamment pas être augmentée puisqu'un oxyde se forme si de l'oxygène est présent en quantité suffisante dans le sodium liquide. Cette caractéristique pourrait expliquer le comportement en mouillage du chrome et des alliages riches en chrome décrit dans la littérature. La couche d'oxydes native du T91 étant riche en fer, il est cohérent qu'une influence notable de la teneur en oxygène soit observée. Il reste toutefois certains points à étudier à ce sujet, puisque l'augmentation de la solubilité en fer et en nickel dans le sodium liquide avec la teneur en oxygène n'est pas encore bien expliquée, de même qu'une potentielle influence de la solubilité sur la cinétique de dissolution des oxydes natifs. Enfin, les données sur le mouillage sont également limitées et il faudrait confirmer les résultats de la littérature.

4.3. Influence de la teneur en hydrogène

Parmi les impuretés non-métalliques possédant une certaine solubilité dans le sodium liquide, l'hydrogène est une espèce chimique bien connue comme fragilisante pour les aciers. Il est donc susceptible d'être responsable de l'effet fragilisant observé. Toutefois, la fragilisation par l'hydrogène (FPH) est connue pour avoir lieu à basse température (typiquement à température ambiante). En effet, une étude de susceptibilité à la FPH en fonction de la température sous une atmosphère de 1 bar d'hydrogène gazeux a montré que l'acier HT-9 (relativement proche du T91) n'est pas sensible à la fragilisation dès 473 K [Hyzak 1981]. Cependant, Skeldon a mis en évidence une réduction des propriétés mécaniques dans le sodium liquide pour une température allant jusqu'à 723 K, soit 250 K au-delà de la disparition des effets connus de l'hydrogène sur ce type d'acier. L'influence de la teneur en hydrogène du sodium liquide sur la FML du T91 a donc été spécifiquement étudiée.

4.3.1. Procédure expérimentale

Afin d'obtenir une dissolution de l'hydrogène suffisamment rapide dans le sodium liquide, les essais mécaniques ont été effectués à 573 K et 673 K. Une estimation des cinétiques de dissolution est donnée en section 2.2.3. Une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min a été utilisée puisque cette valeur a permis de mettre en évidence une fragilisation significative à 573 K. Pour chaque température, quatre essais ont été effectués : un essai de référence sous argon pur, un essai de référence sous argon hydrogéné (Ar + 5 % H₂), un essai en sodium sous argon pur et un essai en sodium sous atmosphère hydrogénée (Ar + 5 % H₂). Lors des essais sous atmosphère hydrogénée, l'atmosphère d'argon pur est changée en Ar + 5 % H₂ lorsque la pureté de l'atmosphère dans l'enceinte interne est suffisante. Ce balayage est conservé tout au long de l'essai. Les détails de cette procédure expérimentale sont décrits en section 2.2.3. Les éprouvettes testées en sodium ont subi une exposition au sodium liquide à faible teneur en oxygène de 48 h à 723 K. Ces éprouvettes ont été exposées en même temps que celles utilisées pour les essais déjà présentés en section 4.2.2. Cette condition d'exposition garantit donc un état de mouillage suffisant pour déclencher la FML à 573 K. Un film de sodium est partiellement adhérent sur l'éprouvette, traduisant un mouillage incomplet. Les éprouvettes de référence (testées sans sodium, sous argon ou argon hydrogéné) ont été vieillies thermiquement pendant 48 h à 723 K dans un four à vide ($P < 10^{-5}$ mBar).

4.3.2. Essais mécaniques

Les résultats des essais mécaniques dans les différents milieux sont présentés en figure 99. Les courbes obtenues lors de ces essais mécaniques sont présentées en annexe 3.

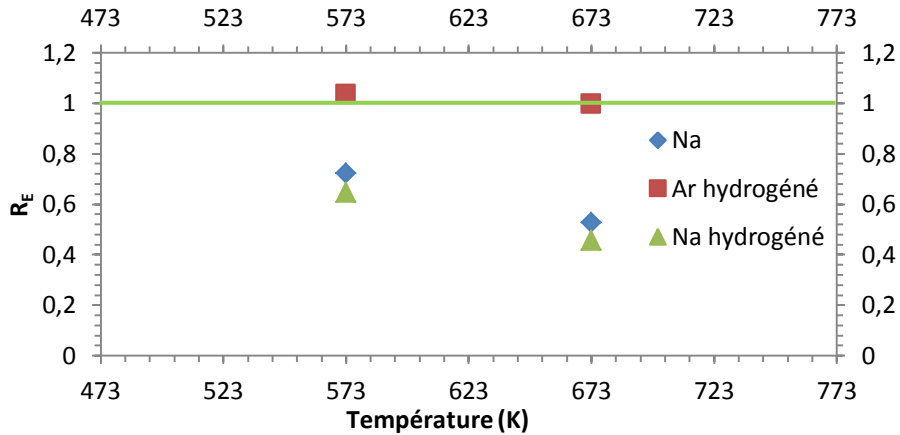
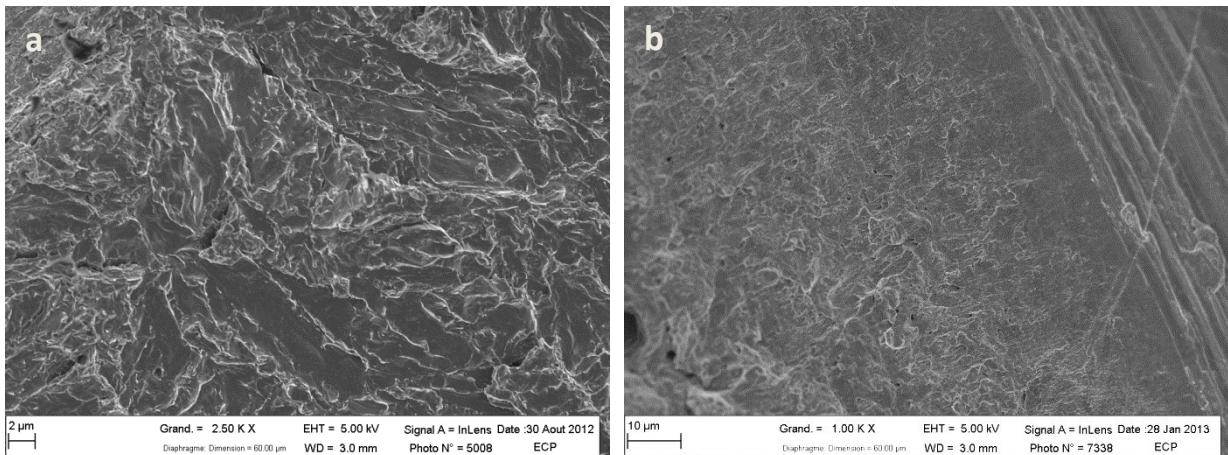


Figure 99 : Ratios de l'énergie à rupture en milieu sodium après une exposition de 48 h à 723 K en milieu sodium liquide à basse teneur en oxygène sur celle en argon en fonction de la température de l'essai et de la teneur en hydrogène

On note que les essais de référence sous atmosphère hydrogénée n'ont pas donné lieu à une réduction des propriétés mécaniques par rapport aux essais effectués sous argon. On constate qu'une légère réduction des propriétés mécaniques a lieu en sodium hydrogéné par rapport à un milieu sodium non enrichi en hydrogène. La réduction de l'énergie à rupture par rapport à leurs références respectives passe de 28 % en sodium non-hydrogéné à 35 % en sodium hydrogéné à 573 K. Cette différence étant limitée, l'essai en sodium hydrogéné a été répété afin de confirmer la réduction d'énergie à rupture. A 673 K, la réduction de l'énergie à rupture passe de 47 % à 54 % respectivement. En sodium hydrogéné et non-hydrogéné, la réduction des propriétés mécaniques augmente à 673 K par rapport à celle constatée à 573 K. La contribution à la réduction des propriétés mécaniques associée à la présence d'hydrogène apporté par voie gazeuse est par contre similaire à 673 K et à 573 K (7 % à 673 K contre 8 % à 573 K).

Les faciès de rupture ont ensuite été observés en MEB. Les faciès typiques observés sont présentés en figure 100.



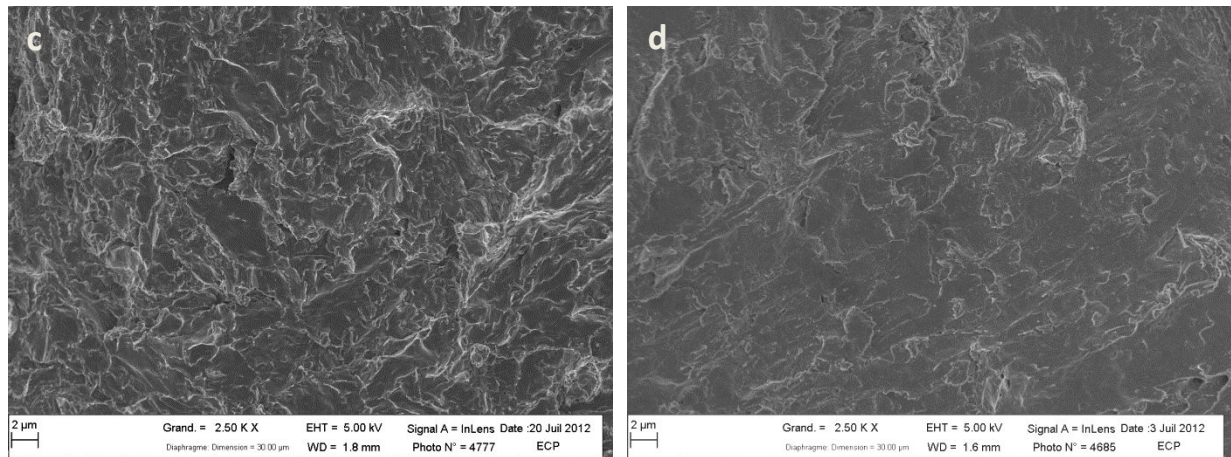


Figure 100 : Micrographies MEB obtenues sur des échantillons testés à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min en milieu a) sodium hydrogéné, b) argon hydrogéné, c) sodium non hydrogéné, d) argon non hydrogéné

Toutes les micrographies présentées en figure 100 sont issues des essais effectués à 573 K. Les faciès obtenus à 673 K sont similaires. On constate que les faciès de rupture des essais de référence sont similaires en condition hydrogénée et non hydrogénée. Ceci est en accord avec les observations faites lors des essais mécaniques, suggérant l'absence d'influence de l'hydrogène gazeux sur les propriétés mécaniques du T91 en absence de sodium.

En milieu sodium, les faciès de rupture sont visiblement fragiles, conformément aux attentes liées aux résultats des essais mécaniques. Le mode de rupture en condition hydrogénée est similaire à celui observé en condition non-hydrogénée. La surface de la zone fragile présente à l'extérieur de la section utile de l'éprouvette est similaire également. En conclusion, aucune différence entre le sodium hydrogéné et non hydrogéné n'est observée en fractographie.

4.3.3. Discussion

Pour des durées d'exposition à l'atmosphère hydrogénée courtes (10 minutes avant essai, puis la durée de l'essai mécanique), nous avons pu observer que l'ajout d'hydrogène dans le sodium liquide engendre une réduction supplémentaire des propriétés mécaniques de l'acier T91. Cet effet est limité et similaire quelle que soit la température. En absence de sodium, aucune réduction des propriétés mécaniques n'est relevée. Ce n'est pas le cas en présence de sodium, où l'hydrogène semble avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. La différence de comportement constatée entre les essais où l'hydrogène est en phase gazeuse ou dissous dans le sodium liquide peut s'expliquer par les différentes conditions d'exposition utilisées. En effet, la couche d'oxyde présente en surface des éprouvettes testées en milieu sodium liquide a été modifiée au cours de la pré-exposition. La cinétique de dissociation des molécules d'hydrogène gazeux, précédant sa diffusion dans le T91, est donc différente dans les deux conditions [Yamakazi 2006]. En conséquence, il est donc possible que l'absence de modification des propriétés mécaniques sous atmosphère hydrogénée soit due à une différence de couche d'oxyde. En effet, Guérin a montré que pour des expositions à une atmosphère He + 4 % H₂ d'une durée non spécifiée, le T91 peut être sensible à une modification des propriétés mécaniques pour une température et une durée d'essai mécanique similaire à celles utilisées [Guerin 2003].

Aux deux températures d'essai utilisées ici, la dégradation des propriétés mécaniques associée à la présence d'hydrogène dans le sodium liquide est d'intensité similaire. Cependant, aucune modification des caractéristiques de la fissuration fragile n'est observée (faciès de rupture, caractéristiques de la zone fragile). La différence de comportement mécanique du T91 observée entre les essais effectués en sodium hydrogéné et en sodium non hydrogéné suggère que le sodium n'est pas saturé en hydrogène en condition non hydrogénée. On peut donc faire l'hypothèse que la teneur en hydrogène est similaire aux deux températures. La concentration en hydrogène à l'équilibre dans le sodium liquide sous une pression partielle d'hydrogène de 0,05 bar est respectivement de 15,5 $\mu\text{g/g}$ à 573 K et de 30 $\mu\text{g/g}$ à 673 K. Ces valeurs ont été calculées d'après les formules détaillées en section 1.2.1. Deux observations peuvent être faites à partir de ces résultats. Sous atmosphère non-hydrogénée, la teneur en hydrogène dissous est similaire pour les deux températures d'essai. L'augmentation de l'intensité de la fragilisation avec la température de l'essai pour une teneur similaire en hydrogène est contraire aux observations généralement faites sur la dépendance de la FPH par rapport à la température de l'essai mécanique [Tan 1993] [Hyzak 1981]. De plus, en condition hydrogénée, la teneur en hydrogène dissous est bien plus importante à 673 K qu'à 573 K alors que la contribution à la fragilisation, apportée par l'hydrogène, est similaire. Ces observations nous suggèrent que l'hydrogène n'est pas l'unique responsable du phénomène de fragilisation observé lors de nos essais. Skeldon a déjà discuté le rôle potentiel de l'hydrogène dans la FML du T91 par le sodium liquide et montré, compte tenu de ses conditions expérimentales, que cette impureté n'est probablement pas la cause de la fragilisation observée. En effet, la pression de vapeur saturante en hydrogène étant relativement élevée, ses conditions expérimentales lui permettent de considérer que l'hydrogène est présent en quantité extrêmement réduite dans le sodium car en équilibre avec l'atmosphère. La présente étude permet d'apporter un support supplémentaire à cette hypothèse.

Enfin, l'observation d'une synergie entre les effets du métal liquide et de l'hydrogène a été faite dans l'eutectique plomb-bismuth [Guerin 2003]. Deux causes ont été suggérées : la modification de la nature de la couche d'oxyde et une influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique du T91. Dans notre cas, l'hydrogène ne modifie pas la nature de la couche d'oxyde, contrairement à ce qui est potentiellement observé en milieu plomb bismuth, mais peut modifier le comportement mécanique du T91 et notamment sa plasticité par interaction des atomes d'hydrogène avec les dislocations présentes dans le matériau.

4.4.Synthèse

4.4.1. Discussion du rôle des impuretés

Les conclusions des précédents paragraphes montrent que la sensibilité du T91 à la FML coïncide avec l'amélioration des conditions de mouillage des éprouvettes. En conséquence, celle-ci est notamment influencée par la durée et la température de l'exposition, mais aussi par la teneur du sodium en oxygène dissous. On note également que dans le cas présent le mouillage se fait sur une couche d'oxyde, non protectrice vis-à-vis de la FML.

Les impuretés font partie intégrante de la chimie du sodium. Leur influence sur les phénomènes de fragilisation a été mise en évidence par Skeldon et confirmée par notre étude. Pour la première fois, le sodium a pu être enrichi en impuretés (O, H) séparément. Cette méthodologie nous a permis d'étudier l'influence de chacune d'entre elles. Il a d'ailleurs été montré que l'oxygène joue un rôle essentiel vis-à-vis du mouillage du T91 en l'accéléralant. Il n'est toutefois pas exclu que les impuretés jouent un autre rôle directement dans le processus de rupture. De plus, l'identification de la nature de l'espèce fragilisante est difficile, uniquement à partir d'un faciès de rupture ou des résultats d'essais mécaniques. Cette caractéristique est notamment mise en évidence par l'existence de mécanismes, principalement basés sur des observations expérimentales, qui visent à décrire à la fois la fragilisation par l'hydrogène ou les métaux liquides et la corrosion sous contrainte. En conséquence, le rôle potentiel des différentes impuretés va être discuté dans la suite.

Rôle de l'oxygène dans le processus de rupture

En effet, il ne peut être exclu que l'oxygène puisse influencer directement la rupture du T91 par oxydation interne des joints de grains en amont de la pointe de fissure par exemple. Dans l'hypothèse où nous aurions affaire à un tel phénomène, des échantillons contenant chacun une pointe de fissure fragile arrêtée ont été prélevés par faisceau d'ions focalisés (FIB). Un FIB Strata 400S de FEI a été utilisé pour effectuer l'extraction des échantillons 1 et 2 tandis qu'un FIB Helios 650 de FEI a été utilisé pour extraire l'échantillon 3. Ces trois échantillons ont été extraits sur des éprouvettes rompues en milieu sodium qui avaient été préalablement exposées au sodium à basse teneur en oxygène pendant 48 h à 723 K. Deux éprouvettes ont été testées mécaniquement à une température de 673 K (échantillons 1 et 2) pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min et le troisième à une température de 523 K (échantillon 3) pour la même vitesse de déplacement de traverse.

L'extraction de l'échantillon se fait ensuite en plusieurs étapes. Tout d'abord, une zone d'intérêt contenant une fissure fragile arrêtée de longueur inférieure à 10 μm et située dans une zone dégagée (afin de permettre une manipulation aisée) est localisée sur le faciès de rupture. Une couche de platine (échantillon 3) ou de tungstène (échantillons 1 et 2) est ensuite déposée sur la zone de l'échantillon à extraire. On creuse des deux côtés de la bande déposée. L'échantillon ainsi dégagé est ensuite aminci et fixé sur une grille de cuivre (échantillon 3) ou de molybdène (échantillons 1 et 2). Des illustrations des différentes étapes de l'extraction des échantillons sont données en figure 101.

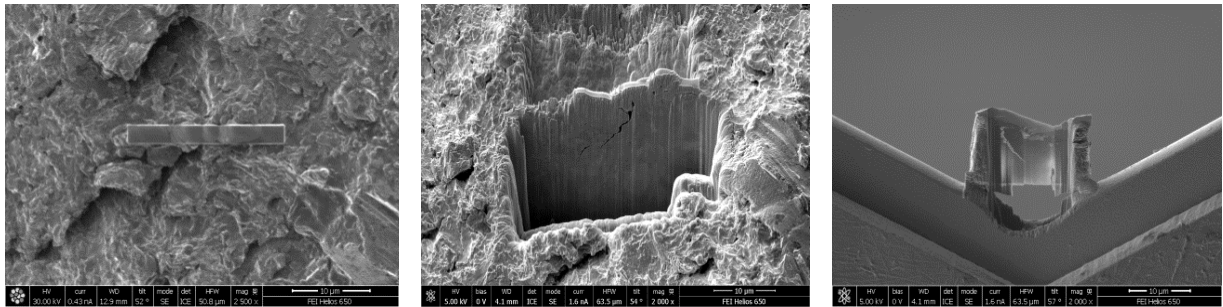


Figure 101 : Différentes étapes de la préparation de l'échantillon 3 par FIB : a) dépôt d'une couche de platine sur la zone d'intérêt, b) les côtés de l'échantillon à extraire ont été creusés, révélant le réseau de fissures sous-jacent et c) l'échantillon déposé sur une grille de cuivre après amincissement

Ces échantillons sont ensuite observés en microscopie électronique en transmission. L'objectif est d'extraire des informations sur la composition chimique de la pointe de fissure et en particulier la présence potentielle d'oxygène au-delà de la pointe de fissure. L'échantillon 3 est observé avec un microscope FEI Titan équipé de la technologie ChemiSTEM et les échantillons 1 et 2 sont observés avec un microscope Tecnai G2 F20 S-TWIN de FEI équipé d'un système EDAX. Les analyses en perte d'énergie des électrons (uniquement effectuées sur les échantillons 1 et 2) ont été effectuées avec un microscope Jeol JEM-2010 FEF équipé d'un filtre Omega.

Des analyses en spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) ont été effectuées sur l'échantillon 3 et des analyses par perte d'énergie des électrons (EELS) sur les échantillons 1 et 2. Les cartographies en oxygène sont présentées en figure 102. La pointe de fissure (PF) est désignée par une flèche. Sur l'échantillon 1, le tungstène (W) déposé pour extraire l'échantillon s'est déposé jusque la pointe de la fissure et est visible en figure 102b. Des cartographies élémentaires ont également été effectuées pour d'autres éléments (Na, Ga, Cu, Fe, Cr, Mo, Ga et C). Ces données sont présentées en annexe 4 où leur analyse est détaillée. Aucune modification de la composition en pointe de fissure n'est toutefois constatée.

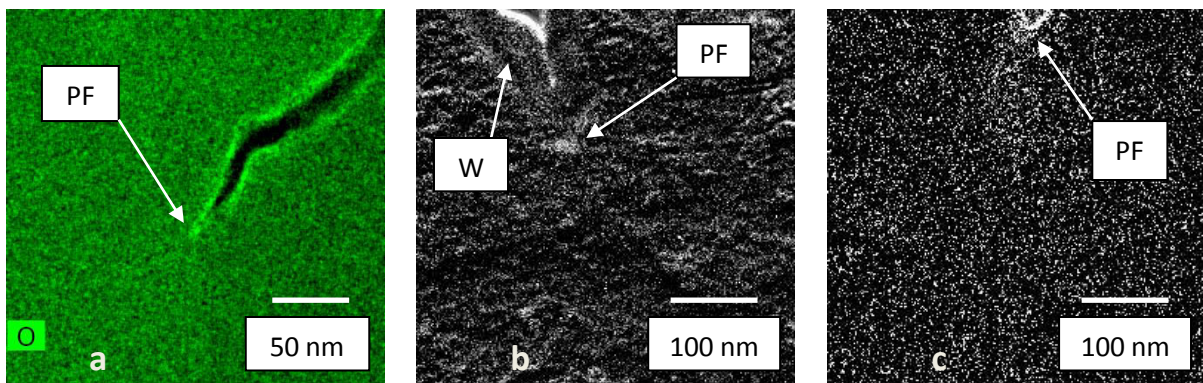


Figure 102 : Cartographies élémentaires en oxygène obtenues sur a) l'échantillon 3 par EDX, b) l'échantillon 1 par EELS et c) l'échantillon 2 par EELS

Sur tous les échantillons extraits, on note une surconcentration en oxygène sur les bords de la fissure. Celle-ci est probablement due à l'oxydation naturelle de l'échantillon, qui est particulièrement visible sur les bords qui peuvent être plus ou moins abrupts. Des exemples de bords abrupts sont visibles en figure 102 a et b. Au contraire, la figure 102 c montre une légère surconcentration plus graduée, à cause du front d'arrêt de fissure qui n'est pas orthogonal au plan de l'échantillon.

On constate donc qu'il n'est pas détecté d'oxygène au-delà de la pointe de fissure. Cela n'exclut pas la présence potentielle d'oxygène au-delà du fond de fissure mais indique qu'elle est au moins inférieure à la sensibilité lors de l'analyse (de l'ordre du pourcent atomique d'après les taux de comptages). Les travaux de Kruska, par exemple, portant sur l'étude de l'oxydation des joints de grains en MET analytique montrent que la teneur en oxygène au sein de l'oxyde est de l'ordre de 50 % atomiques [Kruska 2012]. Si ce mécanisme est impliqué, il est donc probable que l'oxygène soit détecté dans notre cas. L'hypothèse d'une fragilisation due à l'oxydation interne des joints de grains du T91 manque donc de support expérimental.

Rôle de la soude caustique dans le processus de rupture

La corrosion sous contrainte des aciers à 9 pourcents de chrome par la soude caustique pourrait également être considérée comme un mécanisme alternatif de fragilisation. Au cours de son étude à 573 K [Poulson 1982], Poulson montre que la vitesse de propagation de fissure dépend de la concentration en soude caustique. A cette température, une teneur en NaOH de 8 mol/L est encore insuffisante pour observer une vitesse de propagation de fissure similaire à celle de nos essais ($\approx 0,03 \mu\text{m/s}$ contre $\approx 0,2 \mu\text{m/s}$ à la même température au cours de nos essais). Les conditions de pureté lors de nos essais préviennent une contamination en NaOH de cette ampleur. De plus, d'après les résultats d'essais sous charge constante de Poulson, la corrosion sous contrainte peut avoir lieu pour un niveau de contrainte inférieur à la limite élastique du matériau, chose qui n'a pas été observé par Skeldon [Skeldon 1994] lors d'essais mécaniques sous charge constante. Ces données permettent d'exclure un mécanisme de corrosion sous contrainte dû à la présence d'une contamination potentielle du sodium en NaOH.

Rôle de l'hydrogène dans le processus de rupture

Enfin, pour la première fois, le rôle de l'hydrogène dissous dans le sodium liquide sur le comportement mécanique du T91 a été étudié indépendamment de celui de l'oxygène. Nos observations et conclusions, présentées dans la partie 4.3, ainsi que celles de Skeldon [Skeldon 1994] suggèrent que l'hydrogène n'est pas responsable de l'effet principal de fragilisation observé.

Synthèse

En conclusion, le rôle des impuretés non-métalliques décrit dans la littérature a été étudié beaucoup plus en détail qu'auparavant. Nos résultats permettent de constater que l'oxygène facilite le déclenchement de la FML dans le sodium liquide en améliorant significativement la mouillabilité pour des temps d'exposition courts, et en particulier des essais mécaniques sans pré-exposition comme fréquemment effectués lors des études de susceptibilité à la FML. Cependant, une modification du mode de rupture provoquée par les impuretés non-métalliques, sous forme d'oxygène, d'hydrogène ou de soude caustique, manque de support. En conclusion, le sodium semble être l'impureté fragilisante opérant ici.

4.4.2. Retour sur la bibliographie

Ces nouveaux résultats nous permettent de discuter ceux présents dans la littérature. Dans ce paragraphe, les résultats de Skeldon [Skeldon 1994] seront repris en détail pour expliquer la divergence d'analyse des causes de la FML. En effet, Skeldon incrimine les impuretés non-métalliques comme responsables du phénomène de fragilisation, ce qui est en contradiction avec les conclusions de cette étude.

Skeldon a effectué deux types d'essais. Le premier type d'essai a été effectué dans du sodium impur dont la teneur en oxygène est importante, soit à cause de la pollution naturelle du sodium, soit à cause d'ajouts de soude caustique. Ces essais ont montré l'occurrence de fragilisation à toutes les températures. Le second type d'essais a été effectué dans un sodium purifié. La purification a été obtenue de différentes manières et a donné lieu à une même conclusion : Que les impuretés aient été éliminées par un piège froid ou un piège de zirconium, aucune fragilisation n'a été observée. Les différentes conditions d'essai (exposition au sodium, teneur en oxygène) sont rappelées dans le tableau 17. Nous allons montrer qu'en réalité l'analyse faite ici est cohérente avec les résultats obtenus par Skeldon.

| Teneur en oxygène (µg/g) | Durées et températures d'exposition au sodium (maintien en température et essai mécanique) | FML |
|--------------------------|--|-----|
| >100 ou saturé | 83 h à 423 - 798 K | Oui |
| <10 | 131 h à 673 K | Non |
| <3 | 72 h à 923 K + 83 h à 673 K | Non |

Tableau 17 : Bilan des conditions d'exposition utilisées par Skeldon sur l'acier T91

Les essais mécaniques sont effectués à une vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} . Cela signifie qu'un essai dure environ 83 heures. Cette durée est probablement suffisante pour obtenir un bon mouillage du T91 par un sodium riche en oxygène ($[\text{O}_2] > 100 \text{ µg/g}^{-1}$), quelle que soit la température de l'essai. A contrario, dans le cas où le sodium a été purifié, cette durée est probablement insuffisante pour obtenir un bon mouillage. En effet, nous avons montré qu'après 160 h à 823 K, le mouillage n'est pas accompli si la teneur du sodium en oxygène est très basse. Il est donc probable que dans les conditions des essais effectués par Skeldon, le T91 n'ait pas été mouillé par le sodium liquide purifié, ce qui explique le caractère inerte du sodium rapporté par l'auteur.

En conclusion, la présente étude a permis de ré-interpréter les résultats de la littérature décrivant une influence des impuretés sur la rupture du T91 dans le sodium liquide. Le phénomène qui y est décrit est probablement le même que celui observé au cours de notre étude : L'oxygène joue en réalité un rôle d'accélérateur du mouillage et permet donc de déclencher la FML du T91.

Bibliographie

- [Addison 1984] C. C. Addison. « The Chemistry of the Liquid Alkali Metals », John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [Furukawa 2012] T. Furukawa, T., et E. Yoshida. « 5.13 - Material Performance in Sodium ». In *Comprehensive Nuclear Materials*, édité par Rudy J.M. Konings, 327-341. Oxford: Elsevier, 2012.
- [Glickman 2000] E. E. Glickman. « Dissolution Condensation Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Liquid Metals: Driving Force and Crack Kinetics ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 42, n° 2 (1 décembre 2010): 250-266.
- [Guerin 2003] Guerin, S., J.-L. Pastol, C. Leroux, et D. Gorse. « Synergy effect of LBE and hydrogenated helium on resistance to LME of T91 steel grade ». *Journal of Nuclear Materials* 318 (15 mai 2003): 339-347.
- [Hilditch 1995] J.P. Hilditch, J. R. Hurley, P. Skeldon, D. R. Tice, The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium, *Corrosion Science* 37 (1995) 445-454.
- [Hodkin 1976] E.N. Hodkin, M.G. Nicholas, « The wetting of cladding materials and other materials and alloys by sodium », AERE – R 7406, May 1976
- [Hyzak 1981] Hyzak, J.M., et R.E. Stoltz. « Hydrogen compatibility of HT-9 martensitic stainless steel ». *Journal of Nuclear Materials* 104 (1981): 877-881.
- [Kruska 2012] Kruska, Karen, Sergio Lozano-Perez, David W. Saxey, Takumi Terachi, Takuyo Yamada, et George D.W. Smith. « Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels ». *Corrosion Science* 63 (octobre 2012): 225-233.
- [Longson 1967] B. Longson, A. W. Thorley. « THE WETTING BEHAVIOUR OF SOME ALLOYS BASED ON IRON, NICKEL, AND CHROMIUM IN LIQUID SODIUM. », *The Alkali Metals (Proc. Int. Symp. Held at Nottingham on July 199-22, 1966)*, Chem. Soc. Spec. Publ., no. 22, pp 153-166, 1967.
- [Poulson 1982] Poulson, Bryan. « Caustic cracking of 9Cr 1Mo steel at 300°C ». *Corrosion Science* 22, n° 5 (1982): 473-486.
- [Robertson 1966] W. M. Robertson, « Propagation of a crack filled with liquid metal ». *Transactions of the metallurgical society of AIME* 236 (octobre 1966).
- [Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, *Corrosion Science* 36 (1994) 593-610.
- [Tan 1993] S. M. Tan, S. J. Gao, et X. J. Wan. « Temperature Effects on Gaseous Hydrogen Embrittlement of a High-strength Steel ». *Journal of Materials Science Letters* 12, n° 9 (1 janvier 1993): 643-646.

5. Etude de la fissuration du T91 dans le sodium liquide

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence que l'acier T91 peut-être fragilisé dans le sodium liquide. Le sodium semble être l'espèce fragilisante contrairement aux suggestions de la littérature. Malgré le fait que l'influence des conditions de pré-exposition ait été caractérisée, la plupart des caractéristiques de la fragilisation du T91 par le sodium, telles que l'influence de la vitesse de sollicitation ou de la température, restent encore à confirmer ou inconnues. Une étude paramétrique de la sensibilité à la FML de l'acier T91 va donc être effectuée en balayant les différents paramètres d'essais mécaniques. De plus, différents types d'éprouvettes seront utilisés afin d'étudier l'influence de la géométrie de l'éprouvette sur la sensibilité du matériau à la fragilisation.

Ces résultats permettront également de délimiter les domaines de comportement ductile et fragile du matériau en milieu sodium. Les caractéristiques de la transition entre ces deux comportements permettront de discuter les différents phénomènes potentiellement impliqués dans la fragilisation observée en regard des différents mécanismes de fragilisation proposés dans la littérature. Cette discussion sera notamment appuyée sur une analyse préalable du chemin de fissuration. En effet, bien qu'un faciès de rupture fragile ait été observé dans la partie précédente, le mode de rupture n'avait pas été étudié car il est maintenant avéré que la fractographie conventionnelle est insuffisante avec ce type d'acier.

5.1. Influence des paramètres des essais mécaniques

Les principaux paramètres étudiés lors de l'étude de la susceptibilité à la FML d'un couple métal solide / métal liquide sont la température de l'essai mécanique et la vitesse de sollicitation. Afin de procéder à une étude à conditions égales, toutes les éprouvettes ont été exposées au sodium à basse teneur en oxygène pendant 48 h à 723 K. Le sodium présent sur celles testées à une température inférieure ou égale à 473 K a été protégé par une pellicule de paraffine. Les éprouvettes destinées aux essais de référence ont été vieillies thermiquement dans un four à vide. Leur comportement mécanique ne reflète donc pas les éventuelles modifications liées à la corrosion dans le sodium liquide. Toutefois, il a été estimé en section 4.2.2 que le ratio d'énergie à rupture (R_E) est réduit d'environ 10 % à cause de ces différences expérimentales. Une analyse des couches affectées dans ces conditions est également présentée en partie 3.1.2. On évaluera la dégradation des propriétés mécaniques grâce au ratio d'énergie à rupture R_E introduit précédemment.

5.1.1. Température

Essais mécaniques

Dans un premier temps, l'influence de la température a été évaluée à une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Parmi les différentes vitesses de déplacement de traverse ayant permis de mettre en évidence la FML dans la partie précédente (0,005 mm/min et 0,015 mm/min), cette valeur a été choisie afin de limiter la vaporisation du sodium pour les températures d'essais élevées. Cette précaution n'a toutefois pas été suffisante pour permettre une évaluation de l'effet du sodium à 773 K. En effet, une vaporisation complète du sodium a eu lieu avant la fin de l'essai mécanique. Pour cette condition, le comportement mécanique de l'éprouvette ne permet donc pas d'évaluer sa sensibilité à la FML dans le sodium liquide. En conséquence, les résultats obtenus par Skeldon lors de l'étude du recouvrement de la ductilité à haute température n'ont pas pu être reproduits [Skeldon 1994]. Le confinement du sodium dans un espace fermé de faible volume au cours de l'essai mécanique lui a permis de s'affranchir des contraintes, liées à la vaporisation rapide du sodium, imposées par notre montage expérimental.

Les ratios des énergies à rupture associés aux essais mécaniques effectués à une température inférieure à 773 K sont résumés en figure 103. Les courbes force – déplacement correspondantes sont présentées en annexe 3.

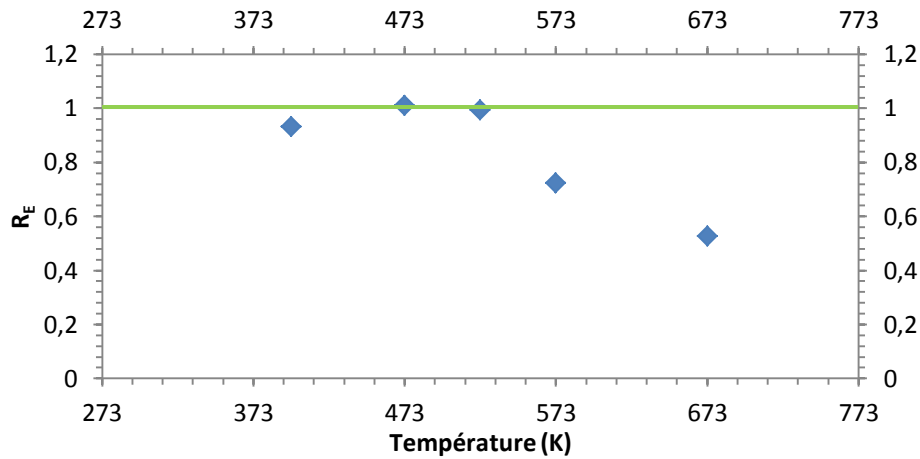


Figure 103 : Ratio d'énergie à rupture du T91 en fonction de la température à une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

On ne constate pas de réduction significative des propriétés mécaniques pour les températures inférieures ou égales à 523 K. La faible réduction de R_E observée à 398 K (6,7 %) est probablement due à la corrosion subie par l'échantillon pré-exposé au sodium liquide. Au-delà de 523 K, la réduction de l'énergie à rupture en sodium devient significative et augmente avec la température. On a ainsi une réduction de 28 % et 47 % respectivement à 573 K et 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. La fragilisation ne semble donc avoir lieu qu'au-delà d'une certaine température, du moins avec ces conditions d'amorçage.

Fractographie

L'observation des faciès de rupture en microscopie électronique à balayage est complémentaire de l'analyse des courbes associées aux essais mécaniques. L'analyse fractographique effectuée sur les éprouvettes testées à 398 K et 473 K montre une rupture ductile. Quelques fissures les différencient légèrement des faciès de rupture obtenus en argon (figure 104). Cependant, leur rareté suggère que ces fissures n'ont aucune influence sur les propriétés mécaniques macroscopiques de l'éprouvette. Ces observations sont en accord avec l'absence de modification des courbes force – déplacement de traverse relevées à ces températures.

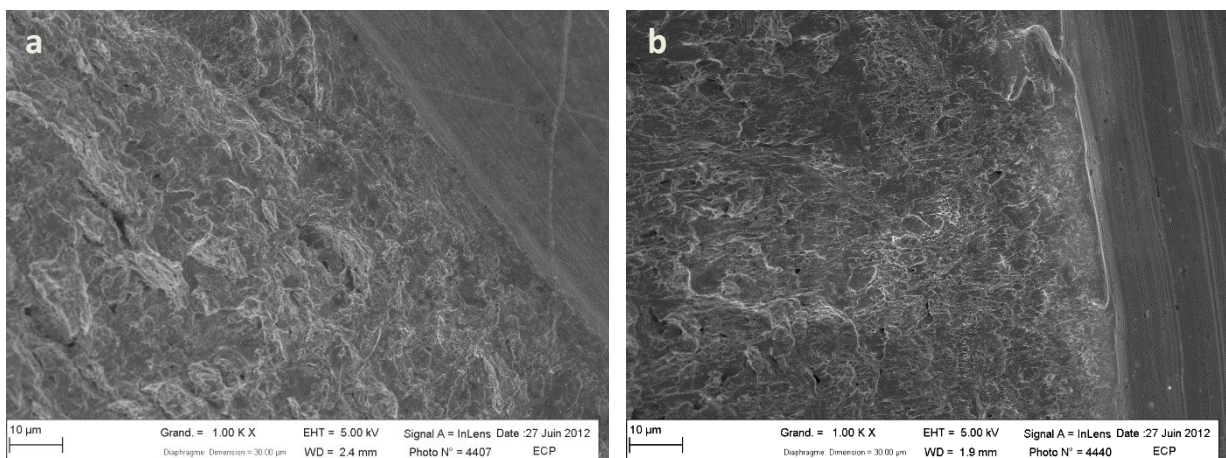


Figure 104 : Micrographies MEB obtenues après un essai mécanique à 398 K et une vitesse de sollicitation de 0,015 mm/min a) en sodium, b) en argon

A 523 K, une zone fragile est clairement visible. Celle-ci est constituée d'une couronne d'environ 100 à 150 μm de profondeur dont la mesure est difficile à cause d'une multi-fissuration de l'éprouvette à l'amorçage (figure 105). L'observation des zones affectées permet de mettre en évidence la présence de sollicitations de mode II à laquelle est couplée la sollicitation principale, de mode I. On remarque que la profondeur de la couronne fragile est grande devant la profondeur des couches affectées par la corrosion (quelques microns pour cette condition d'exposition). Le faciès de rupture est caractéristique de ce qui est généralement décrit comme du quasi-clivage, bien que certains auteurs aient montré que le mode de rupture est intergranulaire dans certains cas [Martin 2012]. Une étude dédiée au chemin de fissuration est présentée en section 5.3. Le centre de l'éprouvette est, quant à lui, couvert de cupules, caractéristiques d'une rupture ductile. Cette dualité des modes de rupture met en évidence un amorçage des fissures, fragile dans l'entaille et ductile au cœur de l'éprouvette, là où la triaxialité des contraintes est la plus importante. Le processus de rupture de l'éprouvette résulte donc d'une compétition entre la propagation de ces deux types de fissures.

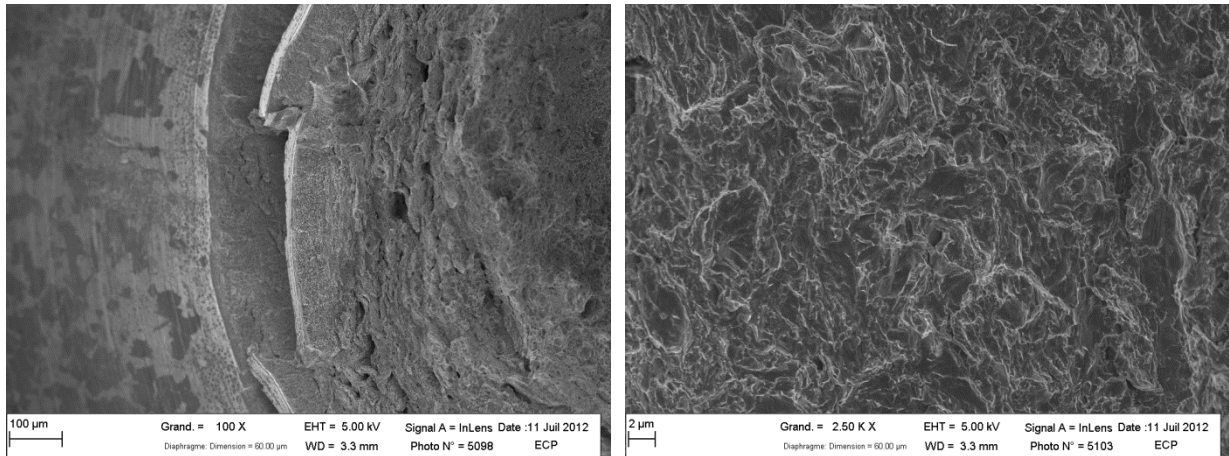


Figure 105 : Micrographies MEB du faciès de rupture après un essai en sodium à 523 K pour une vitesse de sollicitation de traverse de 0,015 mm/min

A 573 K et 673 K, une couronne fragile plus conséquente est observée (figure 106). Sa profondeur est de l'ordre de 200 μm et 700 μm à 573 K et 673 K respectivement. Le faciès de rupture est similaire à celui observé à 523 K : ductile au centre et semblable à du quasi-clivage sur la couronne extérieure.

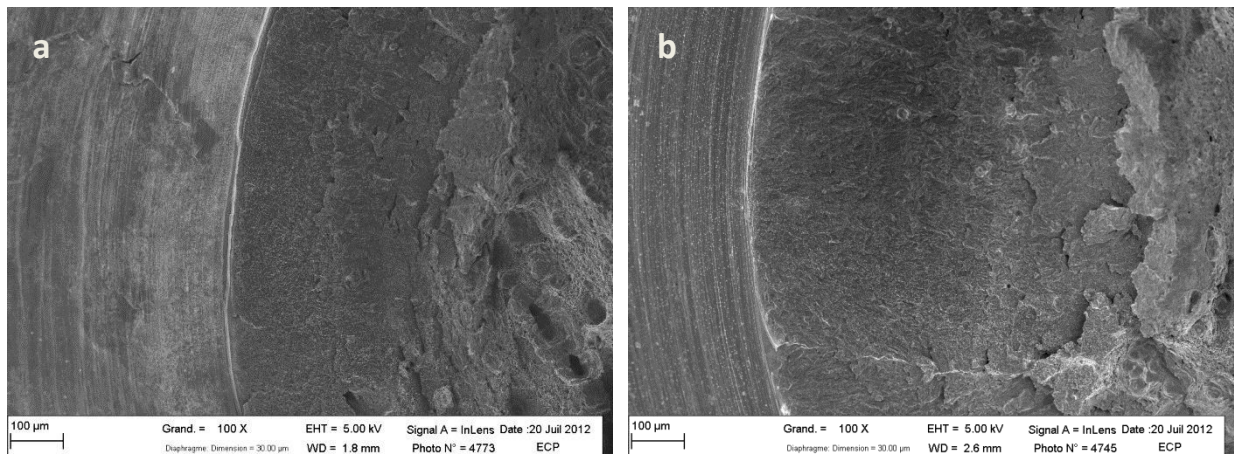


Figure 106 : Micrographies MEB du faciès de rupture après un essai en sodium pour une vitesse de sollicitation de traverse de 0,015 mm/min à a) 573 K, b) 673 K

Discussion

Plusieurs tendances peuvent être extraites des résultats de ces essais mécaniques en milieu sodium.

- La réduction des propriétés mécaniques du T91 augmente avec la température. Elle est quasi-nulle jusqu'à 523 K, puis augmente fortement. Bien qu'aucune réduction des propriétés mécaniques n'ait été relevée à 523 K, une rupture fragile est observée sur une distance significative. Cela suggère un amorçage tardif des fissures fragiles dans le processus de déformation.
- Avec l'augmentation de la température d'essai et de l'intensité de la fragilisation du T91 en milieu sodium, on constate une augmentation de la largeur de la couronne fragile. En effet, sa croissance semble grandement affectée par la température de l'essai mécanique. En utilisant les courbes force – déplacement de traverse obtenues lors des essais mécaniques ainsi que les longueurs de fissures, on peut estimer une vitesse de propagation de fissure moyenne. On considère que le départ de fissure se fait au moment où les courbes divergent et que sa propagation prend fin lors la rupture finale de l'éprouvette. On obtient ainsi une vitesse de propagation de fissure moyenne de $1,3 \times 10^{-7}$ m/s à 573 K et de $6,6 \times 10^{-7}$ m/s à 673 K. Etant donné que la courbe en sodium et celle de l'éprouvette de référence sont similaires à 523 K, il a été impossible d'estimer une vitesse de propagation de fissure moyenne pour cette condition. Ces résultats montrent toutefois une augmentation de la vitesse de propagation des fissures avec l'augmentation de la température de l'essai mécanique. Cela suggère qu'un phénomène thermiquement activé est potentiellement impliqué dans le processus de FML du couple T91 / sodium.
- On constate enfin qu'au-dessous d'une certaine température, le T91 est ductile en milieu sodium. On a toutefois montré que pour cette condition d'exposition, le mouillage n'est probablement pas complètement accompli (section 4.2.2). Il se modifie potentiellement durant l'essai ou le maintien en température le précédant à condition que la température et la teneur en oxygène soient assez élevées. Les conditions de mouillage pour une température d'essai mécanique inférieure ou égale à 473 K ne sont donc probablement pas suffisantes pour déclencher la FML.
- Skeldon a également étudié l'évolution de la sensibilité du T91 à la FML en fonction de la température de l'essai mécanique [Skeldon 1994]. Une augmentation de l'intensité de la fragilisation a été observée avec l'élévation de la température. Il a également estimé la vitesse de propagation de fissure à environ 1 $\mu\text{m/s}$ pour une température d'essai de 673 K. Ces résultats et leur analyse sont donc en accord avec ceux obtenus au cours de notre étude.

5.1.2. Vitesse de sollicitation

Essais mécaniques

Le second paramètre qui est étudié ici est la vitesse de sollicitation. Pour cela, nous nous sommes placés à 673 K, température où la fragilisation la plus importante a été observée. A cette température, la vitesse de déplacement de traverse va être variée sur plusieurs ordres de grandeur

(0,015 mm/min – 1,5 mm/min). L'évolution du ratio d'énergie à rupture en fonction de la vitesse de déplacement de traverse est présentée en figure 107. Les courbes correspondantes sont montrées en annexe 3. On note que la valeur correspondant à une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min est une réédition des données du paragraphe précédent.

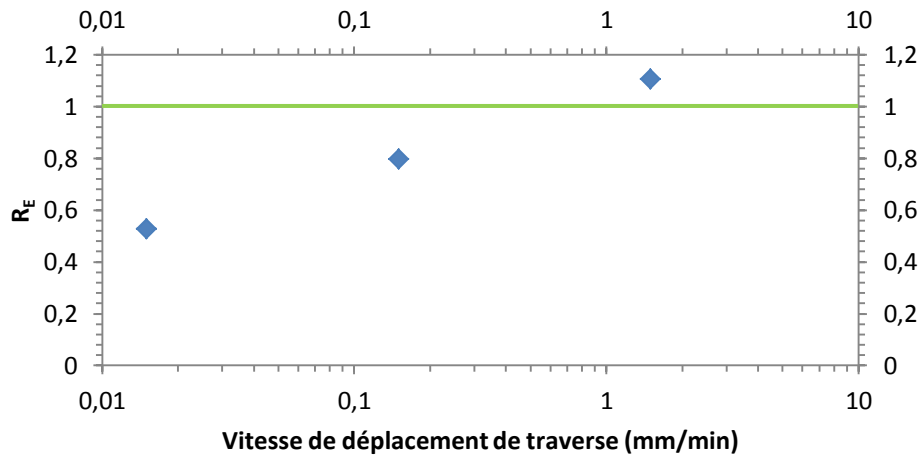


Figure 107 : Ratio d'énergie à rupture du T91 en fonction de la vitesse de déplacement de traverse à 673 K

Une réduction significative de l'énergie à rupture en milieu sodium est visible pour les essais effectués à 0,015 mm/min et 0,15 mm/min. On constate que l'intensité de la FML augmente lorsque la vitesse de sollicitation diminue. A une vitesse de 1,5 mm/min, on n'observe pas de dégradation des propriétés mécaniques. Ce résultat suggère un retour à la ductilité pour les vitesses de sollicitations rapides. Les courbes correspondant aux essais mécaniques effectués en sodium sont présentées en figure 108. On constate que l'amorçage des fissures semble se faire à une force / déplacement similaires ($\approx 0,3$ mm et 5 kN). Cela suggère un seuil en contrainte et/ou en déformation proche(s) pour les deux vitesses de sollicitation. Il est donc possible que la vitesse de sollicitation n'influence l'amorçage des fissures que dans une moindre mesure. Cette hypothèse est toutefois à prendre avec précautions car la courbe force - déplacement est peu sensible aux variations locales du niveau de contrainte et de déformation au cœur de l'entaille.

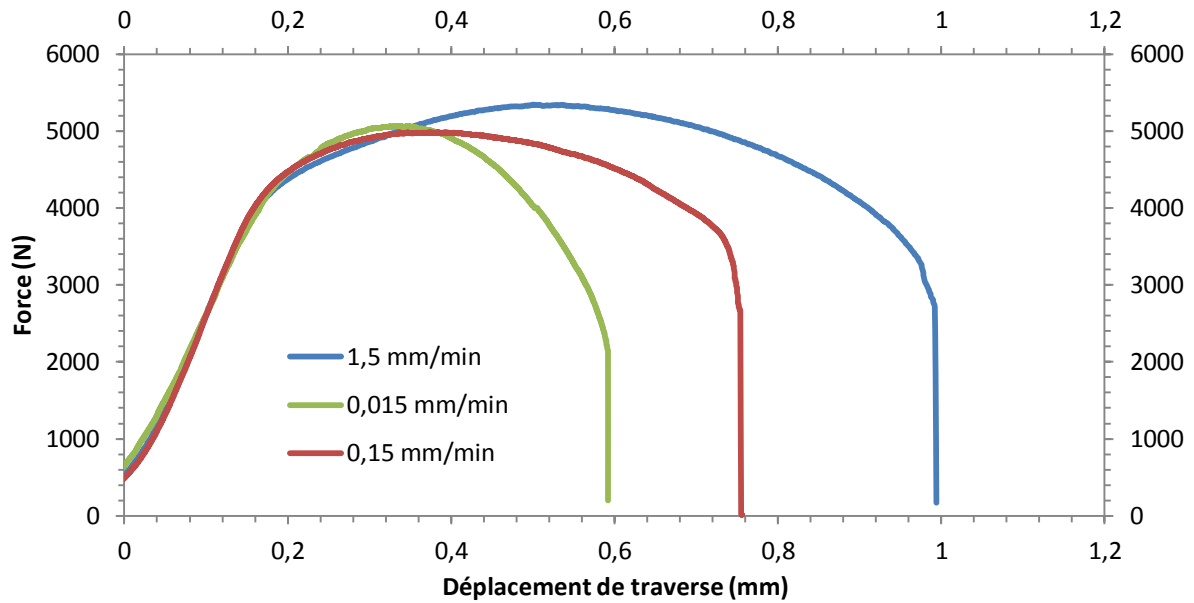


Figure 108 : Courbes force – déplacement de traverse après essais à 673 K en milieu sodium en fonction de la vitesse de déplacement de traverse

Fractographie

Des analyses fractographiques ont été effectuées sur les éprouvettes rompues pour compléter les résultats mécaniques. Des exemples de faciès de rupture obtenus en sodium sont donnés en figure 109.

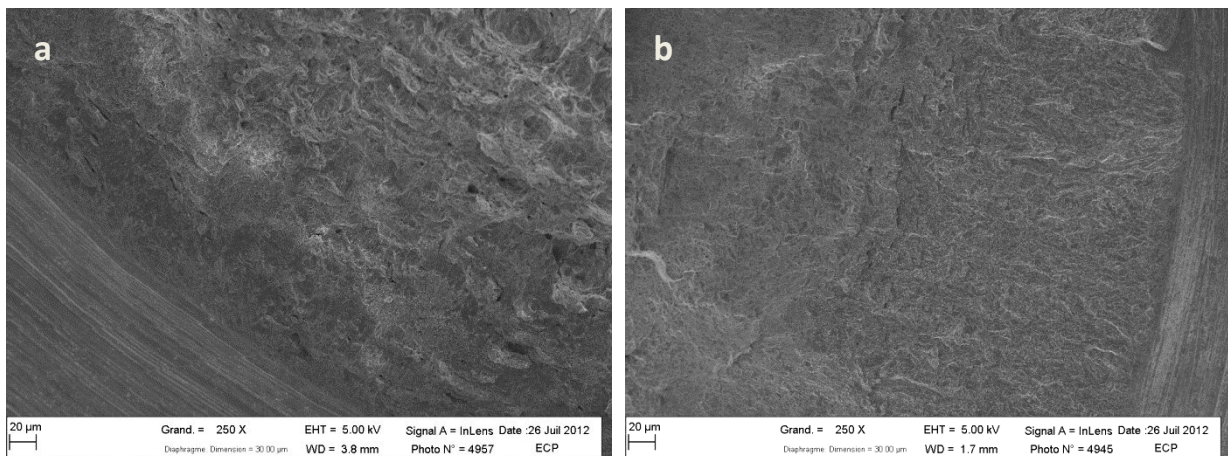


Figure 109 : Micrographie MEB du faciès de rupture après un essai à 673 K a) pour une vitesse de sollicitation de 1,5 mm/min et b) pour une vitesse de sollicitation de 0,15 mm/min

Pour une vitesse de déplacement de traverse de 1,5 mm/min, on constate que le faciès de rupture est caractéristique d'une rupture ductile. Ce résultat est conforme à ce qui était suggéré par le ratio d'énergie à rupture associé à cet essai. A 0,15 mm/min, une couronne fragile d'une longueur de l'ordre de 200 µm est visible tout autour de la section utile (figure 109b). Celle-ci est visiblement plus courte que celle observée à 0,015 mm/min (200 µm contre 700 µm). On calcule la vitesse moyenne de propagation de la fissure fragile à 0,15 mm/min en utilisant la méthodologie appliquée dans le paragraphe précédent. L'estimation de la vitesse est d'environ 1 µm/s. Elle est environ 50 %

plus élevée ($1 \mu\text{m/s}$ contre $0,66 \mu\text{m/s}$) que celle pour une vitesse de déplacement de traverse 10 fois plus lente ($0,015 \text{ mm/min}$ contre $0,15 \text{ mm/min}$).

Discussion

Ces résultats montrent que la vitesse de sollicitation a une influence forte sur l'intensité de la FML du T91 dans le sodium liquide. Une transition de comportement a été observée pour une vitesse de déplacement de traverse comprise entre $0,15 \text{ mm/min}$ et $0,015 \text{ mm/min}$. Le mode de rupture est ductile aux vitesses de sollicitation élevées, tandis qu'il est fragile aux basses vitesses de sollicitation. L'analyse des courbes force – déplacement de traverse montre que les fissures fragiles semblent s'amorcer sensiblement pour une même valeur de la contrainte et / ou de la déformation quelle que soit la vitesse de sollicitation. Cependant, les distances affectées par ce changement de mode de rupture sont singulièrement différentes. Les vitesses moyennes de propagation de fissure ont pu être estimées et varient légèrement en fonction de la vitesse de sollicitation. Pour un facteur 10 d'augmentation de la vitesse de sollicitation, la vitesse moyenne de propagation de fissure est multipliée par environ 1,5. On constate que ce résultat contraste avec ceux obtenus pour le T91 dans l'eutectique plomb-bismuth où la vitesse de propagation de fissure est directement proportionnelle à la vitesse de sollicitation [Hamouche 2008]. Les estimations des vitesses de propagation de fissure, en accord avec celles effectuées par Skeldon à cette température, sont de l'ordre de $1 \mu\text{m/s}$ quelle que soit la vitesse de sollicitation. En conséquence, lors de l'essai mécanique effectué à la vitesse de déplacement de traverse de $1,5 \text{ mm/min}$, la distance affectée par la rupture fragile n'aurait pu être que de quelques dizaines de microns au maximum. La compétition entre la propagation de la fissure fragile et la plasticité ayant lieu en pointe de fissure peut expliquer l'absence totale de zone se rompant de manière fragile. Cette analyse suggère que, dans notre cas, la transition fragile / ductile observée soit liée à la vitesse de propagation de fissure qui est relativement limitée et peu sensible à la vitesse de sollicitation.

5.1.3. Géométrie de l'éprouvette et champ de contrainte

Le champ de contrainte est un paramètre important pour la FML comme l'ont souligné Lynch [Lynch 1992] ou Fernandes [Fernandes 1997] par exemple. En effet, la présence d'une entaille peut augmenter considérablement la sensibilité d'un matériau [Fernandes 1997]. Afin d'étudier l'influence du champ de contrainte sur la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide, des essais ont été effectués sur plusieurs géométries d'éprouvettes différentes. Une géométrie cylindrique a été sélectionnée afin d'étudier l'effet associé à la présence d'une entaille, mais également d'avoir une estimation du seuil de contrainte et de déformation à l'amorçage des fissures. De plus, des essais sur des éprouvettes CCT ont été mis en place dans le but de quantifier l'influence du sodium liquide sur le T91, cependant ils nous fourniront surtout des informations sur l'influence de la géométrie de l'éprouvette utilisée.

Essais sur une géométrie cylindrique

Tout d'abord, nous allons donc utiliser une géométrie cylindrique (non-entallée) où le champ de contrainte est bien connu. Les éprouvettes ont subi une étape de pré-exposition de 69 h à 823 K dans du sodium à basse teneur en oxygène afin de promouvoir leur mouillage. Dans cette étude, nous négligerons les défauts de surface dus à l'usinage de l'éprouvette et ceux induits par l'exposition au sodium. Les éprouvettes destinées aux essais de référence ont été exposées au sodium en même temps que les éprouvettes destinées aux essais en sodium. Le sodium présent sur ces éprouvettes est ensuite éliminé dans l'éthanol avant l'essai mécanique.

Les essais mécaniques ont été effectués à 573 K pour une vitesse de déformation d'environ $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et à 673 K pour une vitesse de déformation d'environ $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cela correspond à des vitesses de déplacement de traverse respectives de 0,02 mm/min et 0,06 mm/min. On convertit ensuite les données force – déplacement de traverse en contrainte – déformation nominales avec :

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

$$\varepsilon = \frac{d}{l_0}$$

avec σ la contrainte nominale dans le matériau, F la force, S_0 la section de l'éprouvette, ε la déformation nominale de l'éprouvette dans la zone utile, d le déplacement de la traverse et l_0 la longueur utile de l'éprouvette avant l'essai. L'estimation de la déformation se fait à partir du déplacement de la traverse, le montage expérimental ne permettant pas d'utiliser un extensomètre à cause du volume réduit de l'enceinte interne.

Résultats des essais à 673 K

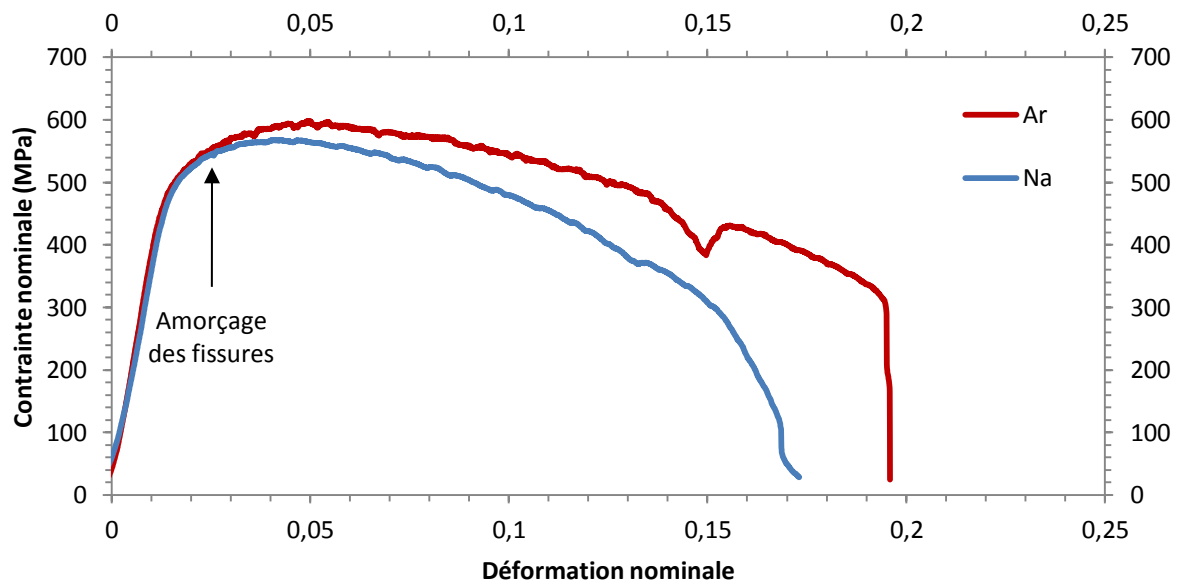


Figure 110 : Courbe contrainte – déformation du T91 testé à 673 K et $\dot{\varepsilon} \approx 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Tout d'abord, on constate sur la figure 110 une réduction importante des propriétés mécaniques en milieu sodium liquide. On observe que la limite élastique est conservée ($R_{p0,2} \approx 491 \text{ MPa}$). Ce n'est pas le cas de la résistance à la traction. Le point à partir duquel les deux courbes

divergent indique le niveau de contrainte auquel s'amorcent les fissures. Ce seuil est d'environ 542 ± 10 Mpa, ce qui est inférieur à la contrainte maximale admissible en argon (≈ 598 MPa). En corrigeant la déformation mesurée pendant le régime de déformation élastique du matériau, le niveau de déformation du matériau à l'amorçage des fissures est compris entre 1 et 2 %. On voit sur les deux courbes qu'une baisse inattendue de la contrainte a lieu pour une déformation d'environ 0,15. Celle-ci est due au début de striction du T91. Le matériau étant chauffé par effet Joule, cette réduction de section augmente localement la température de l'éprouvette dans une zone qui n'est probablement pas couverte par le pyromètre. Quand la striction devient visible, nous avons dû focaliser le pyromètre sur cette zone, mais l'augmentation de température a déjà eu lieu localement et donc affecté la force mesurée.

Les éprouvettes sont observées post-mortem. On voit à l'œil nu des fissures réparties tout le long de la zone utile (figure 111). Elles sont préférentiellement localisées sous le fil de molybdène, où était stocké le sodium au cours de l'essai. On voit d'après la déformation locale que ces fissures sont apparues alors que la déformation plastique était encore très limitée.



Figure 111 : Micrographie optique de l'éprouvette de T91 testée à 673 K et $\dot{\epsilon} \approx 6,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (les fissures sont encadrées en blanc)

Les analyses fractographiques montrent deux zones au mode de rupture distinct (figure 112). On voit une zone d'amorçage des fissures de plusieurs centaines de microns de profondeur. Dans cette zone, présente sur les bords de l'éprouvette, le mode de rupture est clairement fragile. Le reste du faciès est couvert de cupules traduisant une propagation et une coalescence ductiles de fissures amorcées en FML.

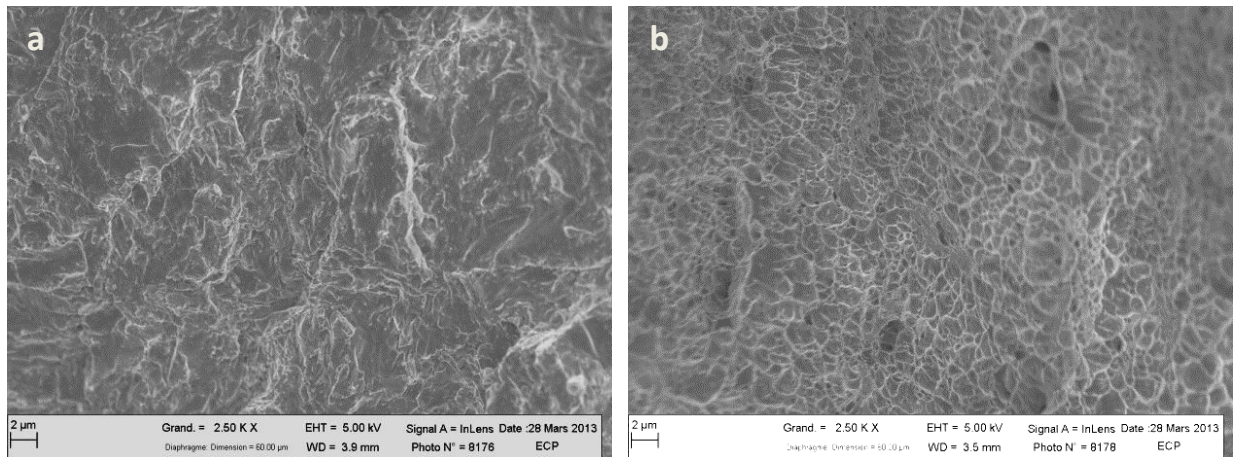


Figure 112 : Micrographies MEB de l'éprouvette de T91 testée en sodium à 673 K et $\dot{\epsilon} \approx 6,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$: a) un faciès fragile proche du bord, b) un faciès ductile issu du centre de l'éprouvette

Résultats des essais à 573 K

Des essais mécaniques ont également été effectués à 573 K pour une vitesse de déformation de $2,2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Les courbes contrainte - déformation obtenues sont présentées en figure 113.

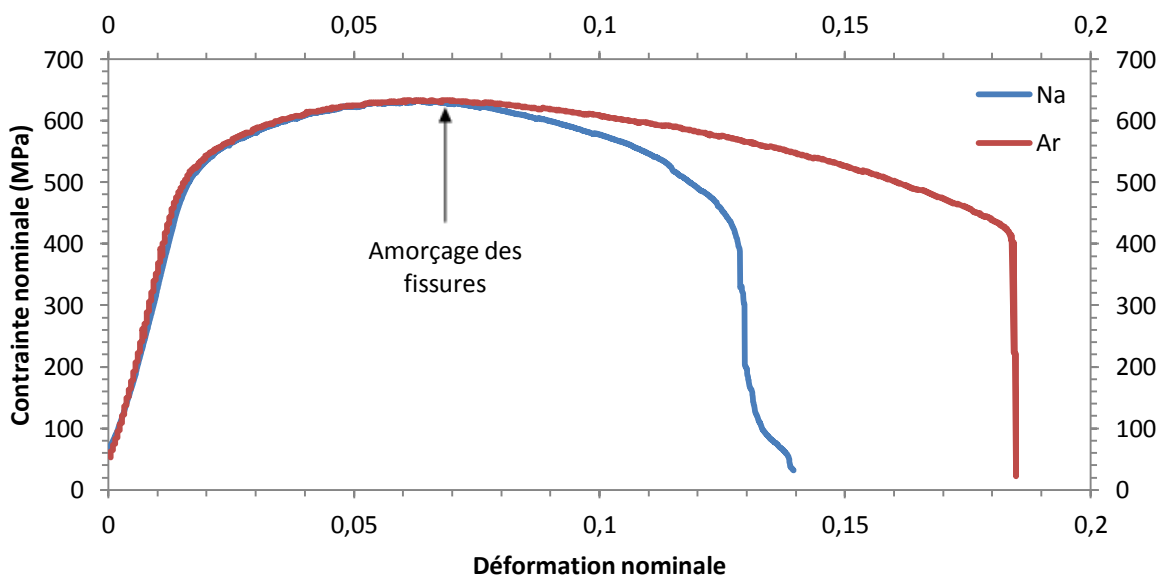


Figure 113 : Courbe contrainte - déformation du T91 testé à 573 K et $\dot{\epsilon} \approx 2,2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

A cette température, la limite élastique est également conservée ($R_{p0,2} = 513 \text{ MPa}$). La contrainte d'amorçage des fissures est d'environ 632 MPa (contre 633 MPa en argon). Cela correspond à une déformation d'environ 6,6 % (contre environ 6,9 % en argon). Elle coïncide avec la résistance à la traction en milieu sodium. Des fissures sont visibles sur la zone utile de l'éprouvette et leur nombre paraît plus élevé qu'à 673 K. Enfin, la fractographie conduit aux mêmes conclusions qu'à 673 K.

Discussion

En observant l'éprouvette, on constate que des amorces de fissure sont réparties tout le long de la zone utile de l'éprouvette, traduisant une multi-fissuration du matériau. Etant donné la

longueur limitée des fissures fragiles, leur propagation est sous-critique. Comme vu précédemment, la vitesse de propagation des fissures de FML semble limitée et la rupture se termine de manière ductile. La valeur de l'allongement à rupture du T91 semble donc être étroitement dépendante de la vitesse de sollicitation, c'est pourquoi cette valeur n'est pas discutée ici.

D'après ces résultats, on constate que le niveau de contrainte et de déformation atteint à l'amorçage semble dépendre fortement de la température. Il n'est également pas exclu que la vitesse de déformation puisse aussi avoir une influence. Il faut toutefois noter qu'à 673 K, la vaporisation du sodium est rapide et celui-ci se dépose progressivement en surface de l'enceinte interne, qui est plus froide que l'éprouvette. Ce dépôt affecte potentiellement la mesure de la température et pourrait conduire à une sous-estimation progressive de la température de l'essai en sodium. Des essais complémentaires seraient nécessaires afin de confirmer les seuils de contrainte et de déformation relevés à 673 K. On note que la vaporisation du sodium est beaucoup plus lente à 573 K et ne pose pas de problème pour la mesure de la température.

Skeldon a présenté une courbe contrainte-déformation obtenue à partir d'un essai mécanique effectué sur une éprouvette tubulaire de T91 à une température de 673 K et une vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} [Skeldon 1994]. Lors de cet essai, l'auteur utilise du sodium préalablement pollué par de la soude. Cette courbe est présentée en figure 114.

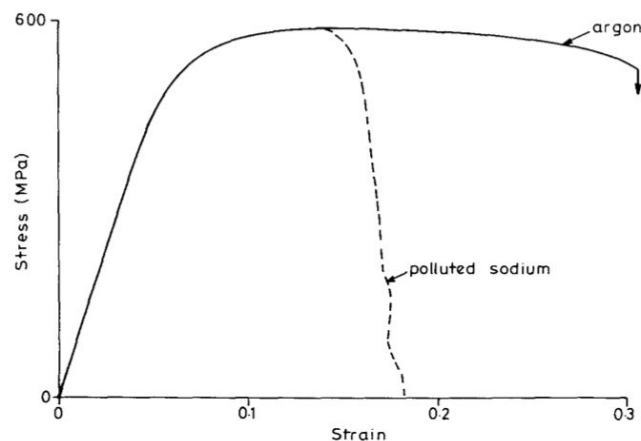


Figure 114 : Courbe contrainte-déformation obtenue par Skeldon à partir d'un essai mécanique effectué sur une éprouvette tubulaire de T91 en milieu sodium liquide pollué par de la soude pour une température de 673 K et une vitesse de sollicitation de 10^{-6} s^{-1} [Skeldon 1994]

On peut constater que cette courbe est relativement différente de celle obtenue au cours de nos essais à 673 K. Tout d'abord, le matériau testé sous argon possède un allongement à rupture plus important que celui de notre éprouvette utilisée pour l'essai de référence, mais une limite d'élasticité et une résistance à la traction similaires. Cet écart peut être attribué à une raideur différente du montage de traction, comme le suggère la pente du domaine élastique, mais également au mode de chauffage différent de l'éprouvette qui va, dans notre cas, imposer une température non uniforme quand la striction du matériau va commencer. Toutefois, la contrainte d'amorçage en sodium est plus haute dans les résultats de Skeldon que dans notre cas ($\approx 600 \text{ MPa}$ contre $\approx 542 \text{ MPa}$). Cet écart peut potentiellement s'expliquer par une composition légèrement différente des deux matériaux utilisés ou encore par l'erreur de mesure de la température qui est faite à cause du dépôt de sodium dans notre montage. L'absence de pré-exposition au sodium avant

les essais mécaniques effectués par Skeldon suggère également que le temps nécessaire à l'obtention du mouillage puisse avoir une grande influence sur ses mesures.

Les essais effectués à 573 K ont cependant permis de montrer avec certitude que l'amorçage des fissures fragiles peut se faire avant d'atteindre la résistance à la traction du T91. Cette caractéristique montre que le sodium peut provoquer une modification importante des propriétés mécaniques du matériau.

Essais sur une géométrie CCT

Afin de quantifier l'influence du sodium sur le comportement mécanique du T91, des essais ont également été effectués sur une géométrie CCT (Center Cracked Tensile). Afin de promouvoir leur mouillage, les éprouvettes sont exposées au sodium à basse teneur en oxygène pour une durée comprise entre 150 h et 250 h à 823 K. Une photographie d'éprouvette après exposition est visible en figure 115. On constate qu'une goutte de sodium est présente dans l'entaille. Les éprouvettes utilisées pour les essais de référence n'ont subi ni exposition au sodium, ni vieillissement thermique équivalent à celui subi par les éprouvettes exposées au sodium liquide.



Figure 115 : Eprouvette CCT après exposition au sodium liquide à basse teneur en oxygène

Des essais mécaniques ont été effectués à diverses températures et diverses vitesses de sollicitations en utilisant une procédure similaire à celle appliquée pour les éprouvettes axisymétriques entaillées. Les conditions d'essai sont présentées dans le tableau 18. On notera qu'à cause d'une enceinte interne légèrement plus volumineuse, la pureté du gaz à l'intérieur de cette enceinte est légèrement moins bonne que pour les éprouvettes axisymétriques.

| Température (K) | Vitesse de sollicitation (mm/min) | FML |
|-----------------|-----------------------------------|-----|
| 403 | 400 | Non |
| 403 | 20 | Non |
| 403 | 1 | Non |
| 403 | 0,1 | Non |
| 403 | 0,02 | Non |
| 473 | 0,1 | Non |
| 523 | 0,5 | Non |
| 573 | 0,5 | Non |

Tableau 18 : Bilan des conditions d'essais mécaniques utilisées avec des éprouvettes CCT

Un exemple de courbe obtenue après un essai mécanique est présenté en figure 116. On ne constate pas de réduction des propriétés mécaniques. La ductilité semble légèrement augmentée en milieu sodium. Cette caractéristique est probablement un effet du vieillissement thermique à 823 K. On note qu'aucune réduction des propriétés mécaniques n'a été relevée dans les conditions d'essai utilisées.

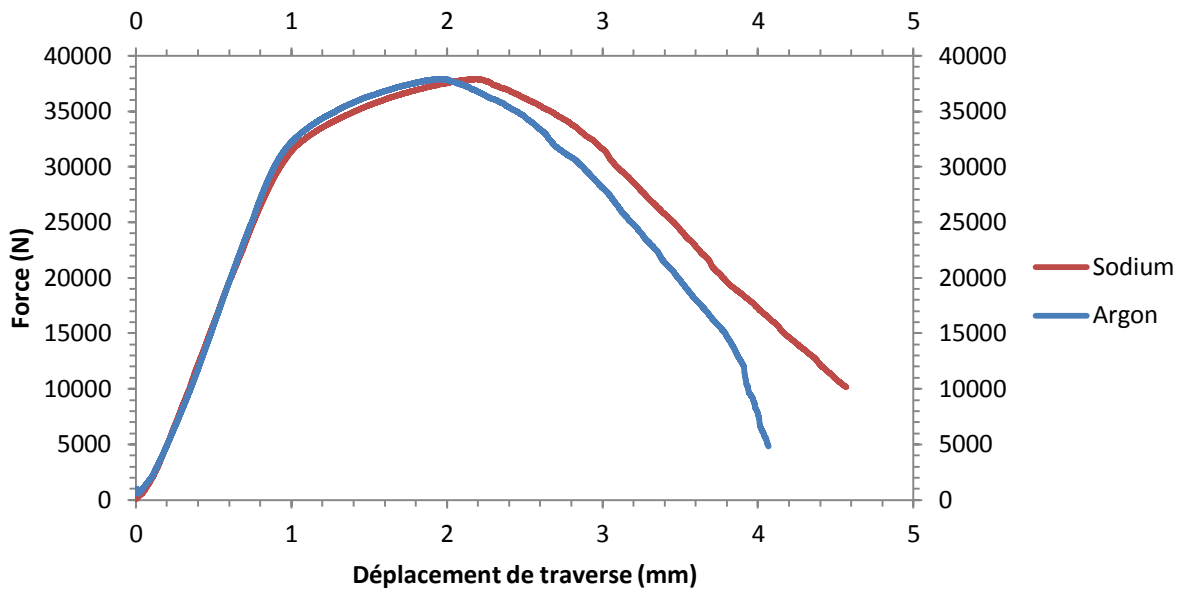


Figure 116 : Courbe force-déplacement de traverse obtenue après un essai mécanique effectué à 403 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,02 mm/min

Des observations MEB du faciès de rupture ont également été effectuées. Tout d'abord, on constate que la surface des échantillons a été soumise à des phénomènes de corrosion. Ceux-ci ont été décrits en détail en section 3. On observe ensuite que le faciès de rupture traduit une rupture très majoritairement ductile du T91. Certaines zones contiennent cependant des fissures qui ne sont pas visibles sur les éprouvettes rompues en argon, suggérant un mode de rupture mixte. Ces zones sont toutefois rares. Leur rareté explique l'absence de modification des propriétés mécaniques visible sur les courbes force – déplacement associées. Des exemples de zones entièrement ductiles ou mixtes sont visibles en figure 117.

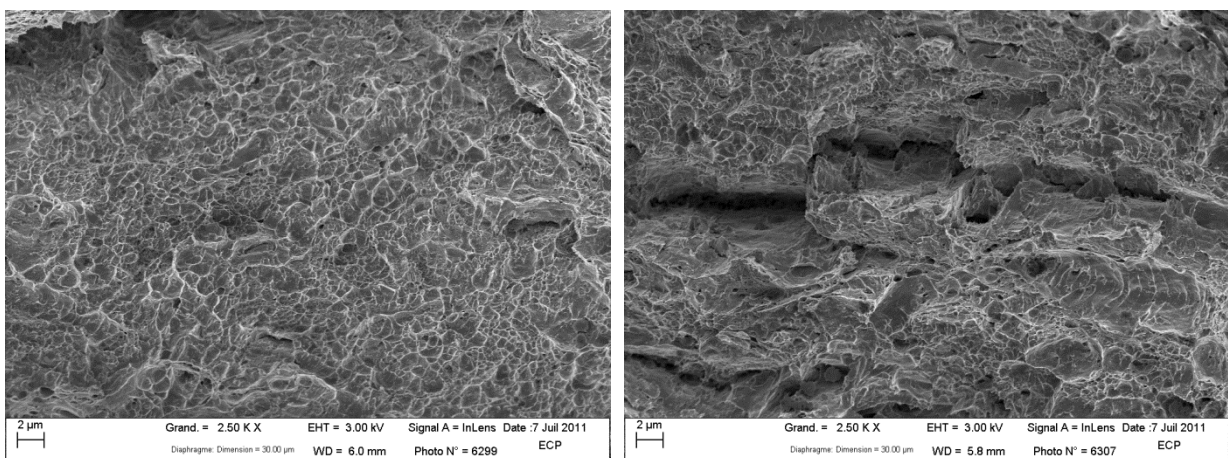


Figure 117 : Micrographies MEB du faciès de rupture d'éprouvettes CCT rompues à 403 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,1 mm/min

On constate que cette géométrie d'essai est significativement moins sensible à la FML que les autres géométries utilisées au cours de cette étude.

Discussion

Cette étude a permis d'étudier la sensibilité à la FML du T91 en utilisant 3 géométries différentes (axisymétrique, axisymétrique entaillée et CCT). On constate que seules deux géométries sont sensibles à la FML : les géométries axisymétriques entaillées ou non.

Ce comportement montre qu'une concentration de contrainte « mécanique » (entaille), n'est pas nécessaire à l'amorçage de fissures de FML dans le sodium liquide puisque la géométrie axisymétrique non entaillée n'en a pas. On notera toutefois que les phénomènes de corrosion peuvent également provoquer des concentrations de contraintes, cependant, le critère déterminant l'occurrence ou non de FML est à chercher ailleurs.

Nous avons précédemment estimé la vitesse moyenne de propagation des fissures fragiles dans le T91. Au cours de nos essais, celle-ci était maximale à 673 K et atteignait 1 $\mu\text{m/s}$. La géométrie CCT impose une propagation de fissure sur une distance de 20 mm. Il serait donc nécessaire que la fissure se propage sur une durée de 5,6 h à une température similaire. A haute température, les essais effectués ont eu une durée très inférieure (de l'ordre de la dizaine de minutes), tandis qu'à basse température des essais plus longs ont été effectués, mais la vitesse de propagation de fissure maximale étant probablement plus faible, ces essais étaient simplement trop courts. En effet, lors des essais effectués à 398 K pour une vitesse de 0,005 mm/min sur une géométrie axisymétrique entaillée (durée totale de l'essai \approx 5 h), la longueur de fissure fragile observée est de l'ordre de quelques dizaines de microns. Cela indique une vitesse de propagation des fissures entre un et deux ordres de grandeur inférieure à celle mesurée à 673 K. L'étude des vitesses de propagation de fissures dans le T91 fera l'objet d'un paragraphe dédié en section 5.2.

Cette analyse permet d'expliquer le caractère ductile du T91 en géométrie CCT contrairement aux géométries axisymétriques qui sont de dimensions bien plus réduites (2 mm de propagation de fissure au maximum contre 20 mm pour les éprouvettes CCT). Notre montage ne nous a malheureusement pas permis de faire des essais mécaniques à une vitesse adaptée. Deux cas de figure se sont présentés :

- A basse température (\approx 400 K), l'essai mécanique requis doit durer plusieurs centaines d'heures. Une vitesse de déplacement aussi lente n'est pas permise par la machine d'essai utilisée.
- A haute température (\approx 600 K), l'essai mécanique doit durer plusieurs heures. Le montage utilisé permet d'atteindre de telles vitesses de sollicitation, cependant la vaporisation du sodium étant relativement rapide dans cette gamme de température, il est cette fois impossible d'effectuer un essai mécanique au contact du sodium.

Enfin, la pertinence d'un essai dans des conditions « limites » de fragilisation, sera discutée en section 5.4.1 et suggère plutôt le besoin de mise en place d'un montage dédié avec des conditions d'étude soigneusement choisies.

5.2. Etude de la transition fragile / ductile

Au cours du paragraphe précédent, nous avons pu constater que l'intensité de la FML est fortement dépendante de la température et de la vitesse de sollicitation de l'essai mécanique. La modification de chaque paramètre indépendamment a permis de mettre en évidence l'occurrence d'une transition fragile / ductile à haute vitesse de sollicitation / basse température. L'objectif de cette partie est de délimiter le domaine où le comportement du T91 est fragile du domaine où il est ductile. Cette étude permettra ainsi de sonder un éventuel couplage entre la température et la vitesse de sollicitation associées à la transition fragile / ductile. Les résultats obtenus permettront également de discuter la nature des phénomènes potentiellement impliqués dans le mécanisme de FML du T91 par le sodium liquide.

5.2.1. Procédure expérimentale

Des essais mécaniques ont été effectués avec diverses conditions de vitesse de déplacement de traverse et de température afin d'encadrer au plus près la transition fragile / ductile du T91 dans le sodium liquide. Avant les essais mécaniques, les éprouvettes ont été exposées au sodium liquide à basse teneur en oxygène pendant 72 h à 723 K. Etant donné le temps nécessaire à la mise en place d'un essai, les conditions utilisées sont soigneusement choisies à partir des résultats des essais effectués précédemment. Par exemple, les essais décrits dans les paragraphes précédents ont montré qu'à 673 K, la transition fragile / ductile se situe pour une vitesse de déplacement de traverse comprise entre 0,15 et 1,5 mm/min. Les vitesses de déplacement de traverse utilisées pour localiser la transition de comportement sont donc choisies sur cette plage de vitesses. Aux autres températures, étant donné que l'intensité de la FML diminue lorsque la température diminue, on part sur l'hypothèse que la vitesse de déplacement de traverse à la transition fragile / ductile diminue également. Lorsque le comportement du matériau est fragile, on augmente la vitesse pour l'essai suivant afin de passer dans le domaine ductile et inversement.

Il a été observé lors d'essais à 398 K et 523 K qu'une éprouvette peut rompre de manière fragile sans que son comportement mécanique macroscopique ne soit affecté. Il est donc indispensable de créer un critère de « fragilité » permettant de classer les conditions d'essais mécaniques comme donnant lieu à un comportement fragile ou ductile du matériau en milieu sodium. Une éprouvette sera considérée comme « fragile » si une couronne fragile est présente tout autour de sa section. Au contraire, une éprouvette sera considérée comme « ductile » si l'intégralité de sa couronne est ductile. Le cas intermédiaire, où seule une partie de la couronne est ductile, sera désigné comme « mixte ». Des schémas représentatifs de faciès caractéristiques d'éprouvettes « fragiles » et « ductiles » ainsi définis sont donnés en figure 118. La réponse mécanique du matériau n'est pas prise en compte dans ce critère. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer un essai de référence associé à chaque condition d'essai en sodium.

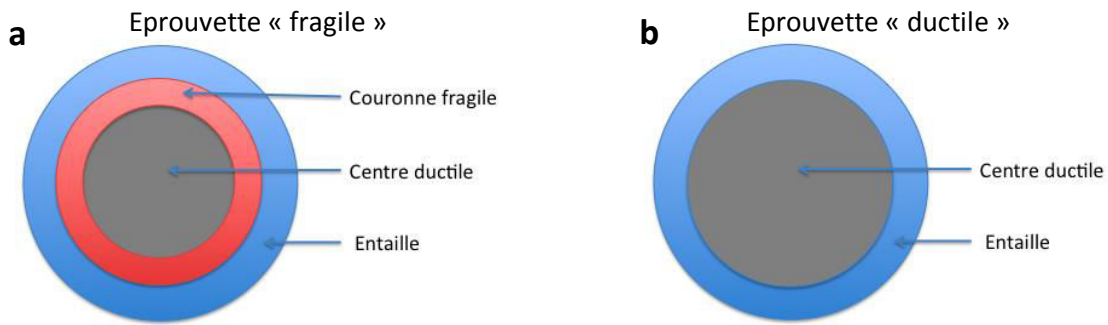


Figure 118 : Représentation schématique a) d'une éprouvette considérée comme « fragile », b) d'une éprouvette considérée comme « ductile »

5.2.2. Résultats expérimentaux

Les différentes conditions utilisées pour les essais mécaniques (9 au total) sont présentées dans le tableau 19. Le mode de rupture est renseigné par une légende colorée.

| Température | 573 K | 623 K | 673 K |
|---|-------|-------|-------|
| Vitesses de déplacement de traverse (mm.min ⁻¹) | 0,15 | 0,32 | 0,85 |
| | 0,085 | 0,235 | 0,5 |
| | 0,05 | 0,15 | 0,32 |

Tableau 19 : Conditions en température et en vitesse de déplacement de traverse utilisées pour les essais mécaniques nécessaires à la caractérisation de la transition fragile-ductile et mode de rupture associé (rouge = « fragile », orange = « mixte », vert = « ductile »)

On constate que pour les trois températures utilisées, la transition de comportement a pu être encadrée assez finement. Il est observé que la vitesse de déplacement de traverse associée à la transition fragile / ductile augmente avec la température. Cela révèle à la fois un couplage entre la température de l'essai et la vitesse de sollicitation associée à la transition fragile / ductile et une activation thermique du phénomène de FML.

L'activation thermique de la transition fragile / ductile peut être mise sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Pour cela, nous allons utiliser l'expression la plus simple :

$$v = v_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

avec v la vitesse de déplacement de traverse à la transition fragile / ductile, v_0 une constante, Q l'énergie d'activation associée à la transition fragile / ductile du T91 dans le sodium liquide, R la constante des gaz parfaits et T la température. La figure 119 présente un diagramme de ce type où sont placés les points expérimentaux.

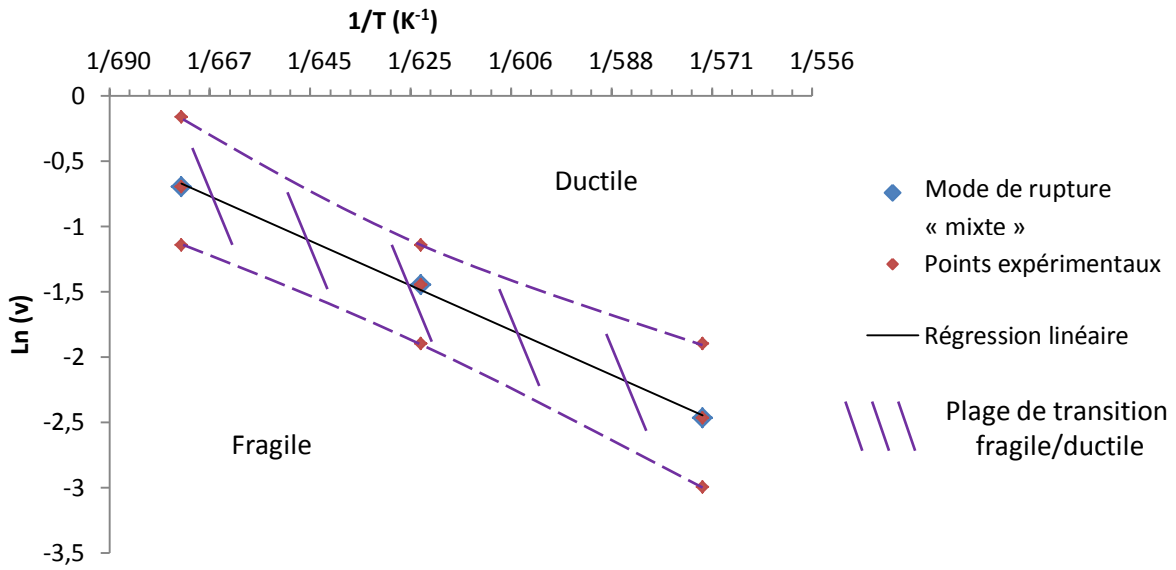


Figure 119 : Diagramme des conditions expérimentales représentées en fonction du logarithme de la vitesse déplacement de traverse et de l'inverse de la température

Une régression linéaire a été effectuée en utilisant les points « mixtes » représentant le comportement de transition. On constate sur la figure 119 que la transition, matérialisée par ces points dans un premier temps, suit une droite dans ce repère. La corrélation suit bien une loi d'Arrhenius. Celle-ci apparaît donc comme adaptée à la description de ce cas de transition fragile / ductile. Afin de déterminer une valeur de l'énergie d'activation associée à cette transition et l'erreur inhérente à la mesure, les points « fragiles » et « ductiles » sont utilisés pour connaître les pentes extrêmes que peut prendre la droite associée à la transition. En faisant passer une droite par le point correspondant à la condition « fragile » à 673 K et par celui correspondant à la condition « ductile » à 573 K, on peut calculer une énergie d'activation minimale. En utilisant le point correspondant à la condition « fragile » à 573 K et celui correspondant à la condition « ductile » à 673 K, on obtient la valeur maximale que pourrait prendre l'énergie d'activation d'après nos résultats. A partir de ces deux valeurs, on en déduit une valeur médiane de l'énergie d'activation et l'intervalle d'erreur associé. Ces résultats sont résumés dans le tableau 20. La valeur de 49 ± 25 kJ/mol est retenue pour la suite de l'étude.

| | |
|------------------|-----------|
| Q_{\max} | 74 kJ/mol |
| Q_{\min} | 24 kJ/mol |
| Q_{med} | 49 kJ/mol |

Tableau 20 : Valeurs des extrema possibles pour l'énergie d'activation et de la valeur médiane d'après les résultats de cette étude sur la plage 573 K – 673 K

Toutes les conditions expérimentales utilisées au cours de notre étude sur une géométrie axisymétrique entaillée ont été placées sur un graphique de la vitesse de déplacement de traverse en fonction de l'inverse de la température. Ce graphique est visible en Figure 120. Lorsqu'une condition a donné lieu à un essai « fragile », celle-ci sera notée « fragile » même si plusieurs essais ductiles ont également été obtenus. Au cours de notre étude, ces changements de mode de rupture ont toujours pu être attribués à un mauvais mouillage de l'éprouvette. La transition fragile / ductile qui a été caractérisée sur la plage de température 573 K - 673 K, a été extrapolée aux plus basses températures et ajoutée au diagramme.

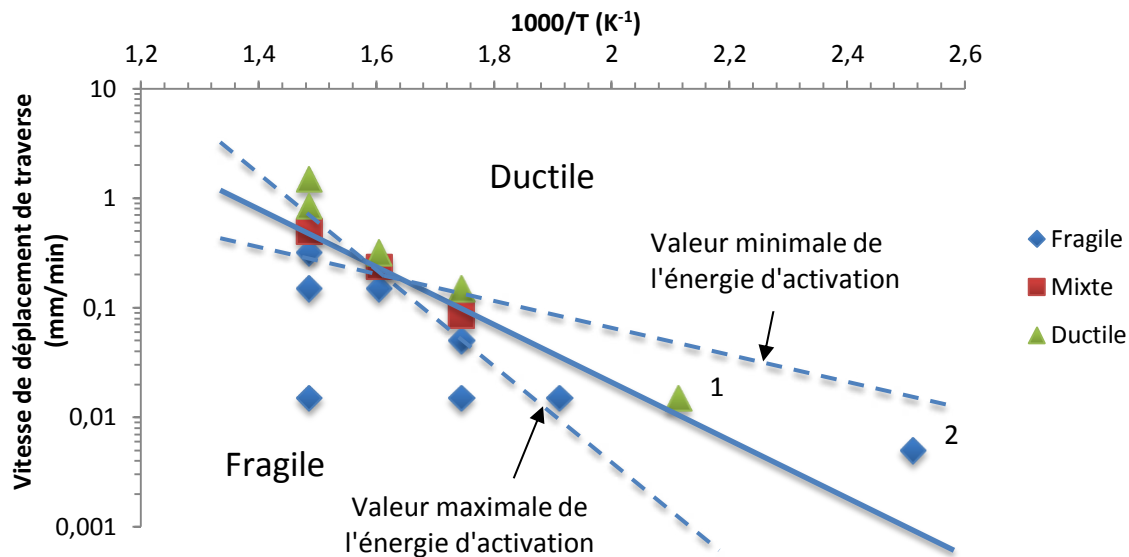


Figure 120 : Bilan de la totalité des conditions expérimentales utilisées sur des éprouvettes axisymétriques entaillées de T91

On constate que les deux domaines sont globalement respectés. Tous les points obtenus à partir d'essais à 673 K, 573 K et 523 K sont en accord avec la transition caractérisée précédemment. Les points repérés par 1 et 2 semblent toutefois légèrement dévier de la frontière établie sur la plage 573 K - 673 K. Tout d'abord le point 1, représentant un comportement « ductile » est potentiellement anormalement bas. Il faut rappeler que le mouillage de cet essai effectué à 473 K était incomplet (exposition de 48 h à 723 K dans un sodium à basse teneur en oxygène), ce qui explique le comportement ductile observé. Enfin, le point 2 est relativement haut par rapport à la transition à cette température (398 K). Tout d'abord, on peut noter que l'effet fragilisant observé sur ces éprouvettes est très faible (pas d'influence mécanique visible sur les courbes, longueur fragile $\approx 20 \mu\text{m}$) et suggère que cette condition d'essai mécanique se situe « à proximité » de la transition fragile ductile. Ensuite, à 398 K, les propriétés mécaniques du T91 sont légèrement différentes de celles sur la plage de température où la transition fragile / ductile a été caractérisée (module de Young, limite élastique). Son mode de déformation est également affecté par la température de l'essai (pas d'effet Portevin-LeChatelier à 400 K contrairement à la plage 500 K - 700 K). Ces évolutions des propriétés du matériau peuvent expliquer le léger décalage de ce point qui reste cependant à l'intérieur des plages d'erreur.

5.2.3. Discussion sur la vitesse de propagation de fissure

Peu de données sur les vitesses de propagation de fissures peuvent être extraites de nos essais. En effet, seules les éprouvettes dont le comportement mécanique en sodium est fortement affecté permettent de donner une estimation, puisque celle-ci se fait en utilisant l'écart entre les courbes mécaniques en sodium et celles de référence. Les essais permettant une estimation de la vitesse de propagation de fissure sont donc ceux effectuées à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (2 essais) et à 673 K pour des vitesses de déplacement de traverse de 0,15 mm/min (1 essai) et 0,015 mm/min (1 essai). L'ensemble des vitesses moyennes de propagation de fissures estimées est présenté dans le tableau 21.

| Température (K) | Vitesse de sollicitation (mm/min) | Vitesse de propagation de fissure (m/s) |
|-----------------|-----------------------------------|---|
| 573 | 0,015 | 2×10^{-7} |
| 573 | 0,015 | $1,3 \times 10^{-7}$ |
| 673 | 0,15 | 1×10^{-6} |
| 673 | 0,015 | $6,6 \times 10^{-7}$ |

Tableau 21 : Vitesses moyennes de propagation de fissures dans le T91 en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation

En faisant l'hypothèse que la vitesse de propagation de fissure est constante tout au long de la propagation de la fissure, on peut comparer les valeurs obtenues. On constate tout d'abord une augmentation significative des vitesses moyennes de propagation de fissures avec l'augmentation de la température. Cela confirme l'activation thermique associée au phénomène de FML. On observe aussi une faible dépendance à la vitesse de déplacement de traverse. Si on suppose que l'évolution de la vitesse moyenne de propagation de fissure peut être décrite par une loi d'Arrhénius, on peut estimer une valeur d'énergie d'activation associée à la propagation des fissures fragiles. Elle est d'environ 55 kJ/mol. Cette valeur est proche de celle associée à la transition fragile / ductile. Ces données sont clairement insuffisantes pour établir une loi générale mais suggèrent à nouveau une possible relation entre la transition fragile / ductile et la vitesse limite de propagation de fissure. Cette méthodologie sera également appliquée à l'acier XC10 dans la partie suivante afin d'approfondir cette étude et de caractériser en détail la vitesse de propagation des fissures fragiles. C'est, en effet, une caractéristique importante du phénomène de fragilisation permettant sa comparaison avec les mécanismes proposés dans la littérature, mais également sa modélisation. De plus, si la relation entre l'activation thermique de la vitesse de propagation de fissure et celle de la transition fragile / ductile se confirme, la mesure des vitesses de propagation de fissures pourrait également constituer une méthode de mesure alternative de l'énergie d'activation associée au phénomène de FML, du moins dans le cas du sodium. Cette méthode serait particulièrement avantageuse car elle nécessite un nombre d'essais plus réduit.

5.3. Etude du mode de rupture

Les faciès de rupture obtenus lors de la rupture du T91 en milieu sodium sont généralement décrits comme du quasi-clivage. Cependant, le mode de rupture des polycristaux en milieu métal liquide est généralement identifié comme intergranulaire. Il serait donc surprenant que le chemin de fissuration soit différent dans le cas du couple T91 / sodium. De plus, Martin a montré que le mode de rupture d'un acier T91 rompu dans l'indium ou le plomb-bismuth, généralement qualifié de quasi-clivage, est en réalité une rupture interlattes ou intergranulaire [Martin 2012]. La connaissance du mode de rupture étant une caractéristique essentielle pour la compréhension ou la modélisation d'un tel phénomène, une étude détaillée du chemin de fissuration a été réalisée dans le cas T91 / sodium.

5.3.1. Observation MEB

Tout d'abord, le faciès de rupture a été observé au MEB. Des micrographies de la surface de rupture sont présentées en figure 121.

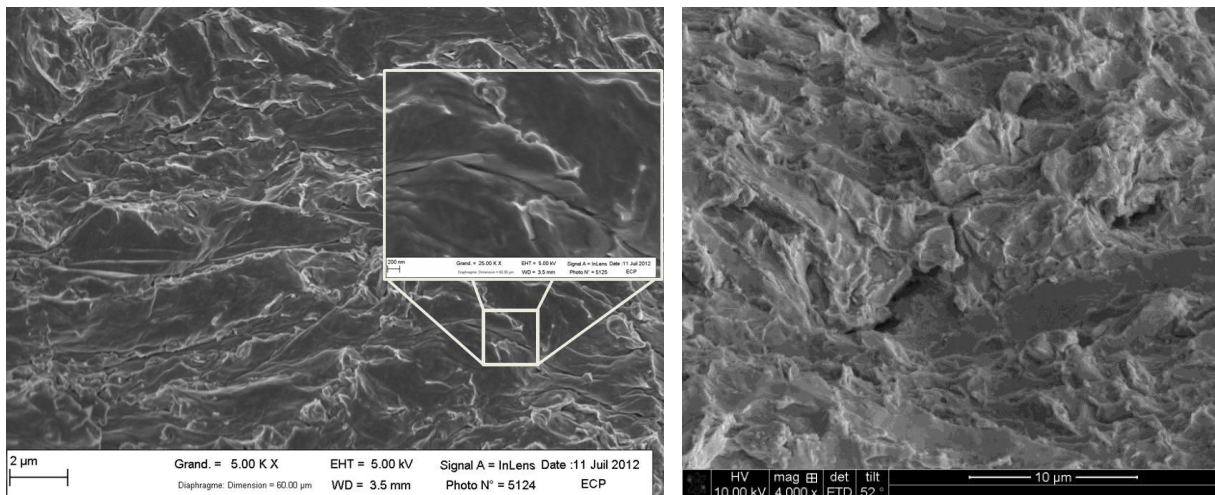


Figure 121 : Micrographies MEB sous différents angles et différents grossissements du faciès de rupture fragile du T91

On constate sur ces différentes micrographies que l'identification du mode de rupture est complexe. L'observation du faciès sous un angle différent (rotation de 52°) permet de mettre en évidence un certain relief et la présence de fissures secondaires. La longueur caractéristique visible sur la surface de rupture est de l'ordre de 500 nm. Cela suggère que les anciens joints de grains austénitiques ne sont pas un chemin préférentiel de fissuration. La fissure semble plutôt se propager à travers ou entre les lattes du matériau. Cependant, l'échelle d'observation en MEB ainsi que le manque de données sur les orientations cristallographiques ne permet pas de statuer sur un mode de rupture plutôt transgranulaire ou intergranulaire.

5.3.2. Résultats FIB-MET

Afin de permettre une caractérisation plus détaillée du chemin de fissuration, les échantillons prélevés par FIB afin d'étudier la composition en pointe de fissure ont été à nouveau observés en MET. Les détails de l'extraction des échantillons ainsi que leurs caractéristiques sont détaillés en section 4.4.1. Une micrographie en champ clair et une micrographie en champ sombre, obtenues à partir de l'échantillon 3, sont présentées en figure 122.

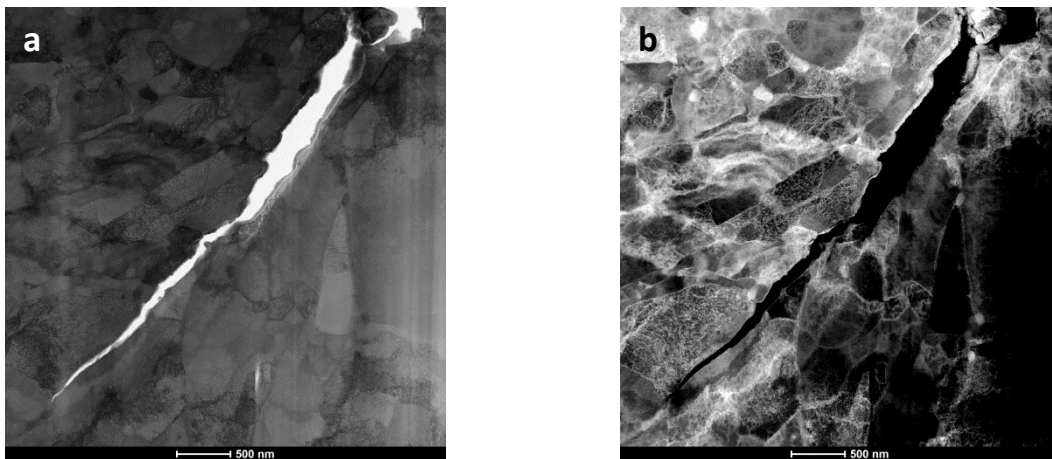


Figure 122 : Micrographies de la microstructure entourant la fissure de l'échantillon 3 : a) en champ clair, b) en champ sombre

Les défauts de la microstructure (dislocations, interfaces, etc.) sont mis en évidence sur ces micrographies. En utilisant les contrastes, on peut distinguer les différentes lattes de la microstructure. Un exemple est donné en figure 123.

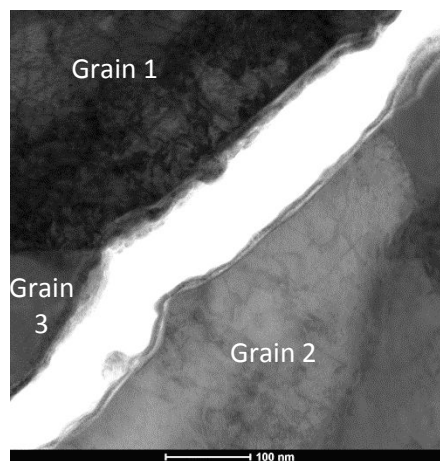


Figure 123 : Micrographie en champ clair de la microstructure à proximité de la fissure

On peut voir sur la figure 123 que deux grains, en haut sur l'image, sont en vis-à-vis avec un unique grain, en bas sur la même image. La géométrie de ces grains, ainsi que les structures de dislocations visibles, montrent que ces grains étaient déjà trois cristaux distincts avant le passage de la fissure. Cet exemple suggère une propagation interlatte ou intergranulaire de la fissure.

Afin de confirmer cette hypothèse, des clichés de diffraction, caractéristiques de l'orientation locale du cristal, ont été pris de part et d'autre de la fissure dans des zones où la microstructure était

en vis-à-vis avant la rupture. Ces clichés sont présentés en figure 124. L'emplacement où ils ont été pris est indiqué sur une micrographie de la fissure en champ sombre annulaire à grand angle.

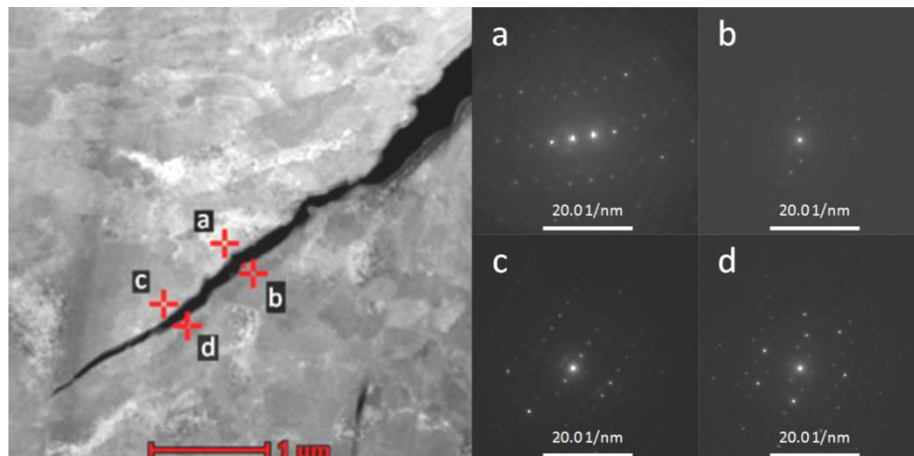


Figure 124 : Micrographie en champ sombre annulaire à grand angle où sont identifiés des clichés de diffraction pris de part et d'autre de la fissure, présentés sur la droite

On voit que ces clichés sont différents de part et d'autre de la fissure. Cela confirme le caractère intergranulaire / interlatte du mode de rupture du T91 en milieu sodium liquide.

5.3.3. Résultats EBSD

Afin de compléter cette étude, des analyses par cartographies d'orientation ont été effectuées. Pour cela, la technique EBSD a été utilisée sur un échantillon testé à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min après une exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène. Une section transverse est préparée par polissage ionique en utilisant un Jeol Cross Section Polisher. La zone analysée est présentée en figure 125.

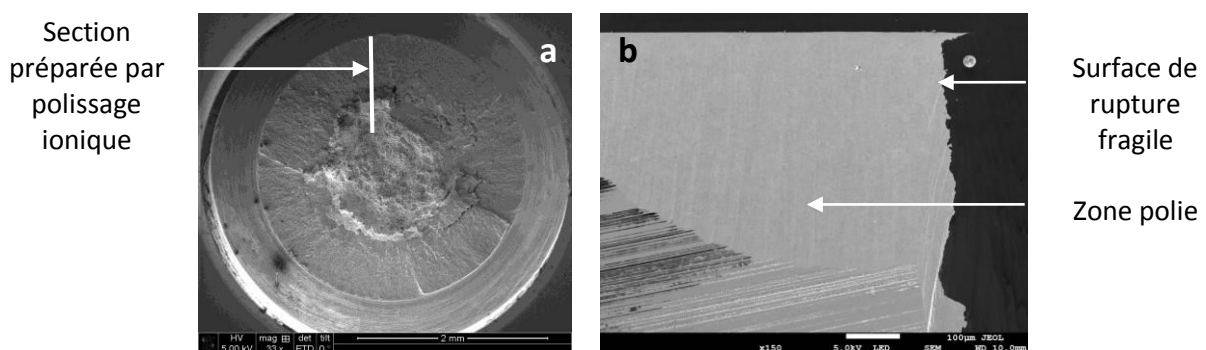


Figure 125 : a) Vue d'ensemble du faciès de rupture de l'échantillon sur lequel a été effectuée la coupe transverse, b) micrographie de la coupe transverse et de la zone polie

Afin d'avoir l'ensemble de la microstructure entourant la fissure, les analyses EBSD ont été effectuées sur les zones où étaient présentes des fissures arrêtées (figure 126). On remarque que ces zones sont relativement peu nombreuses par rapport à la taille de la zone fragile (3 zones pour une longueur fragile de 400 à 500 µm). L'acquisition se fait avec une tension de 20 kV. Une étape de nettoyage des cartographies a lieu après la collecte des orientations. La fonction « grain dilation » est utilisée pour que les points rattachés à des grains de diamètre inférieur à 150 nm, soient rattachés

aux grains de taille supérieure à 150 nm qui les entourent. Les fissures sont représentées par un mouchetis, constitué de points dont les clichés de diffraction n'ont pas pu être indexés correctement.

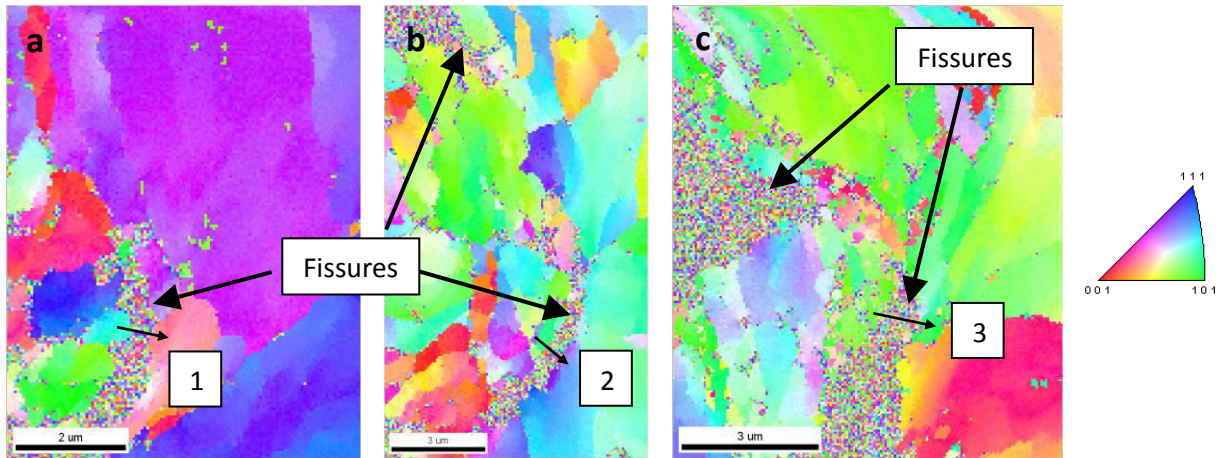
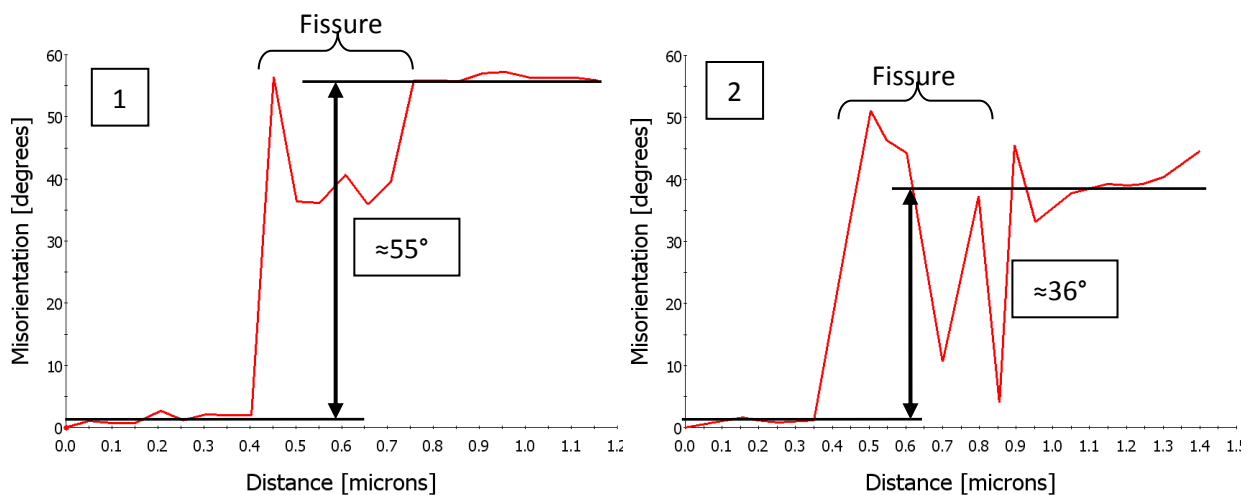


Figure 126 : a), b) c) Cartographies d'orientation obtenues par EBSD sur un échantillon testé en sodium à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

Ces cartographies permettent une mesure de la désorientation entre des grains présents de part et d'autre de la fissure. Trois exemples sont donnés en figure 127. Étant donné la profondeur de ces fissures, le déplacement du matériau dû à une sollicitation en mode III est négligeable. En effet, une rotation importante aurait pour conséquence de ne pas aligner sur une même section deux grains ayant été en contact avant la rupture du matériau. Afin d'identifier le chemin de fissuration, la désorientation entre deux grains situés de part et d'autre de la fissure est comparée avec l'ouverture de la fissure, afin de compenser la rotation des grains imposée après la rupture. Si ces deux angles sont comparables, le mode de rupture est probablement transgranulaire alors que, le cas échéant, la fissure aurait plutôt un chemin intergranulaire. Ce critère est illustré en figure 128.



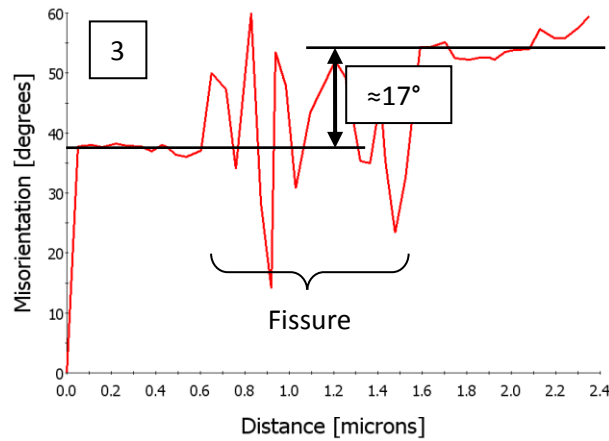


Figure 127 : Profils de désorientation relevés sur les cartographies d'orientation présentées en figure 126

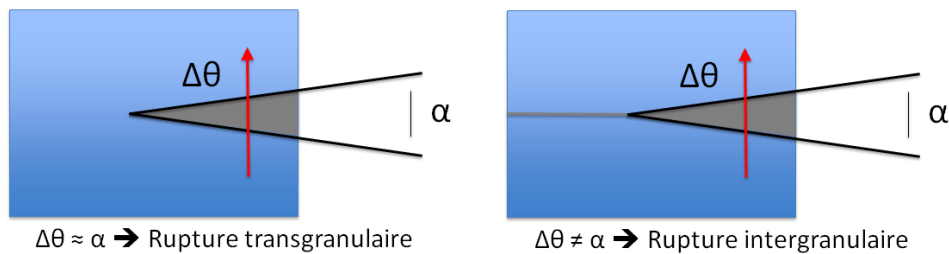


Figure 128 : Représentation schématique du critère utilisé pour la détermination du mode de rupture dans le sodium liquide

D'après les cartographies de la figure 127, on constate une désorientation importante entre les bords de la fissure. Celle-ci est supérieure à la désorientation due à l'ouverture de la fissure, qui est de quelques degrés pour les fissures 1 et 2. Les couleurs vertes présentes de part et d'autre de la fissure 3 reflètent une désorientation d'environ 17°. Cependant, l'ouverture de la fissure étant d'environ 30°, on en conclut que les bords de la fissure étaient désorientés les uns par rapport aux autres avant d'être séparés par le passage de la fissure.

Conformément aux conclusions des analyses effectuées au MET, ces résultats confirment une propagation de fissure interlatte ou intergranulaire. L'analyse faite par Skeldon dans le cas de FML sodium / T91 est en réalité une interprétation erronée du faciès de rupture, probablement à cause de la finesse de la microstructure et d'une déformation plastique importante.

5.4. Discussion

5.4.1. Etudes de sensibilité des aciers à la FML dans le sodium liquide

Les résultats précédents ont montré l'existence d'une transition fragile / ductile à haute vitesse de déplacement de traverse et relativement basse température. En réalité, cette frontière s'ajoute à celle caractérisée par Skeldon, présente à haute température et basse vitesse de sollicitation [Skeldon 1994]. Celle-ci n'a pas pu être étudiée au cours de nos essais à cause d'une vaporisation rapide du sodium aux températures concernées (723 K – 773 K). Cependant, en utilisant ses données, on peut donner un ordre de grandeur de l'énergie d'activation du phénomène en supposant que la frontière peut être décrite par une loi d'Arrhenius. Cette approximation semble d'ailleurs justifiée d'après les travaux de Rostoker [Rostoker 1960] ou Johnston [Johnston 1977] effectués dans d'autres métaux liquides (couple fer / plomb par exemple). L'énergie d'activation associée à cette transition est de l'ordre de 300 kJ/mol. Cette estimation n'est qu'un ordre de grandeur, car issue de seulement deux points. C'est pourquoi elle ne sera pas discutée en détail. On rappellera toutefois que cette transition de comportement a été attribuée à une diminution du niveau de contrainte admissible par le T91 dans cette gamme de température (723 K – 773 K). Comme souligné dans la partie bibliographie, les résultats de Hamdane sur un matériau durci semblent confirmer cette hypothèse [Hamdane 2012]. En effet, des essais mécaniques en milieu sodium montrent que la température associée à la transition fragile / ductile se situe au-delà de 823 K pour un T91 dont le niveau de la contrainte admissible est augmenté par une température de revenu réduite (823 K au lieu de 1023 K).

Le mode de rupture en fonction de la vitesse de déformation et de la température de l'essai est présenté en figure 129. La frontière mise en évidence par Skeldon est matérialisée par une droite de couleur verte, alors que celle mise en évidence et étudiée lors de notre étude est matérialisée par une droite de couleur rouge. On constate ainsi que seul un quart du domaine des conditions d'essai semble permettre l'observation de la FML du T91 par le sodium liquide (pourvu que les conditions de mouillage soient suffisantes). En effet, une faible vitesse de sollicitation, ainsi qu'une basse température, sont nécessaires à l'occurrence de FML. Si une de ces deux caractéristiques n'est pas respectée, hormis les phénomènes liés à la corrosion, aucun effet du sodium liquide n'est susceptible d'être observé. On notera enfin qu'une troisième dimension peut être associée au niveau de contrainte, étant donné que la présence d'un seuil a été mise en évidence dans notre étude et par celle de Skeldon [Skeldon 1994]. Celle-ci mériterait d'être étudiée en détail afin d'évaluer la sensibilité du T91 à la FML lors d'essais de fatigue ou de fluage, où le niveau de la contrainte reste inférieur à la résistance à la traction du matériau. L'observation d'un mode de rupture fragile lors de quelques essais mécaniques effectués par Chopra suggère que certaines conditions de fatigue oligocyclique permettent l'observation de FML [Chopra 1983].

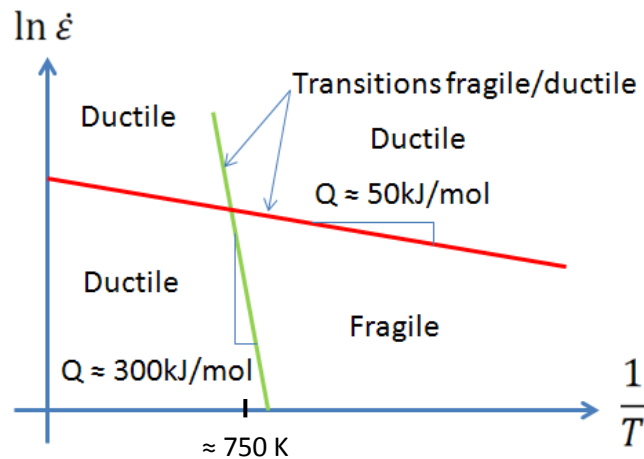


Figure 129 : Domaines de fragilité et de ductilité du T91 en fonction de la vitesse de sollicitation et de la température

L'étude de l'influence des paramètres d'essais mécaniques a permis de constater que les comportements fragiles et ductiles sont tous les deux possibles en milieu sodium. Celui-ci dépendra de la vitesse de sollicitation du matériau, ainsi que de la température à laquelle est effectué l'essai. Il est donc essentiel de prendre en compte la dualité des comportements possibles lors d'études de susceptibilité à la FML dans le sodium liquide. Ainsi, un nombre très limité de conditions d'essai, tel qu'effectué par Rostoker, Tanaka ou Old, ne peut attester d'une manière certaine d'une sensibilité à la FML [Rostoker 1960] [Tanaka 1969] [Old 1973]. Les résultats peuvent être d'autant plus trompeurs, que contrairement à certains couples où la sensibilité à la FML est d'autant plus importante que la vitesse de sollicitation est importante et la température est basse, le comportement inverse est observé pour le couple T91 / sodium. Les essais à vitesse de sollicitation élevée sont donc à proscrire pour l'étude de la sensibilité à la FML en milieu sodium.

Il est également essentiel de tenir compte des vitesses de propagation de fissures. En effet, celles relevées ici sont relativement faibles ($< 1 \mu\text{m/s}$). De plus, elles semblent décroître avec la diminution de la température de l'essai mécanique. Il est donc essentiel de choisir une géométrie adaptée à l'étude de telles vitesses et leur observation. Il est évident qu'un essai sur une géométrie de propagation de fissure sur plusieurs centimètres va nécessiter des essais particulièrement lents ($\approx 30 \text{ h}$ par centimètre à 673 K).

Enfin, le caractère thermiquement activé de la FML du T91 par le sodium liquide doit être mis en regard des résultats de Skeldon [Skeldon 1994]. A l'intérieur du domaine de fragilité, ses essais mécaniques décrivent une augmentation de la dégradation des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température, ce qui est en accord avec nos résultats. On peut noter que la vitesse de déformation utilisée (10^{-6} s^{-1}) est particulièrement lente et permet probablement de négliger le temps de propagation de fissure devant la durée des essais (plusieurs dizaines d'heures). Cette analyse confirmerait également la diminution de la déformation critique du matériau nécessaire à l'amorçage des fissures avec l'augmentation de la température observée sur les éprouvettes axisymétriques non-entaillées.

En conclusion, nos résultats confirment qu'il est nécessaire d'effectuer de vastes campagnes expérimentales afin d'évaluer la sensibilité d'un matériau à la FML, mais également de bien choisir les conditions à utiliser pour quantifier son effet en vue d'un dimensionnement. Le cas échéant, il est en effet très probable de sous-estimer les conséquences de la FML.

5.4.2. Discussion de l'énergie d'activation

Le milieu sodium liquide a été largement étudié à cause de ses applications de caloporteur. En conséquence, les interactions sodium – acier sont particulièrement bien caractérisées. Ces connaissances accumulées, dont une synthèse est présentée en section 1.2.2, permettent de mettre en relation l'énergie d'activation mesurée ici avec certains phénomènes physiques et de discuter de leur implication dans la FML du T91 par le sodium liquide. On notera que l'énergie d'activation mesurée (≈ 50 kJ/mol) n'est pas similaire à celle observée dans le cadre de la transition fragile / ductile à basse température pour les aciers à 9 % de chrome. Celle-ci est en effet de l'ordre de 10 kJ/mol [Tanaka 2008], ce qui suggère que cette transition fragile / ductile n'est pas associée à l'activation thermique du glissement des dislocations comme dans la théorie classique de la rupture fragile telle que formulée par Stroh par exemple [Stroh 1957].

Nous allons donc discuter à nouveau le rôle des impuretés non-métalliques sur le processus de fragilisation observé. Celui du sodium sera ensuite traité en regard des différents phénomènes potentiellement impliqués dans la FML.

Rôle des impuretés non-métalliques

Certains auteurs ont attribué le phénomène de fragilisation des aciers dans le sodium liquide aux impuretés non-métalliques présentes en solution [Skeldon 1994]. Bien que nous ayons suggéré précédemment que ces espèces puissent ne pas être responsables de ce phénomène, leur implication peut tout de même être discutée en regard des résultats acquis sur la transition fragile / ductile.

Rôle de l'oxygène

La fragilisation des aciers et autres alliages métalliques par l'oxygène est une problématique bien connue et décrite dans la littérature sous le nom de « fragilisation dynamique » par des auteurs tels que MacMahon [MacMahon 1995]. Celle-ci est provoquée par une diffusion accélérée par la contrainte mécanique de l'oxygène au-delà de la pointe de fissure. Le phénomène limitant serait donc la diffusion d'impuretés au-delà de la pointe de fissure. Si le caractère thermiquement activé associé à ce phénomène de diffusion est en accord avec celle observé sur la FML du T91 dans le sodium liquide, nous pouvons la discuter sur un plan plus quantitatif.

La diffusion de l'oxygène dans le fer polycristallin a été étudiée par Takada [Takada 1986]. Ses mesures de la diffusivité de l'oxygène entre 1073 K et 1173 K sur des alliages fer – silicium lui ont permis d'extraire une énergie d'activation liée à la diffusion de l'oxygène dans le fer de $89,5 \pm 7,2$ kJ/mol. En négligeant l'influence des éléments d'alliages du T91 (principalement Si, Cr et Mo), la valeur de l'énergie d'activation mesurée lors de nos essais (49 ± 25 kJ/mol) permet d'effectuer une comparaison. On constate que l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le fer est bien plus élevée que celle mesurée au cours de nos essais, même en tenant compte des intervalles d'erreur des deux mesures. Ceci suggère que la fragilisation du T91 ne se fait pas à cause de l'oxygène dissous dans le sodium liquide via un mécanisme de diffusion similaire aux cas de

fragilisation dynamique. Cette analyse est renforcée par les analyses EELS et EDX effectuées en pointe de fissures arrêtées présentées en section 4.4.1, où nous avons conclu à une absence d'oxygène en fond de fissure.

Rôle de l'hydrogène

De la même façon, la diffusion de l'hydrogène dans le fer a été largement étudiée. Les données disponibles permettent de discuter d'une fragilisation potentiellement limitée par la diffusion d'hydrogène dans le T91 au-delà de la pointe de fissure pendant l'essai mécanique. Il est bien connu que la diffusion de l'hydrogène est très faiblement activée par la température. Son énergie d'activation est de l'ordre de 10 kJ/mol [Johnson 1988]. Cette valeur est bien au-dessous de celle de l'énergie d'activation obtenue au cours de nos essais, même en incluant les plages d'erreur. Cela semble exclure une diffusion de l'hydrogène comme seul mécanisme limitant la fragilisation observée au cours de cette étude.

Il faut toutefois noter que ces comparaisons ne sont valables que si ce phénomène de diffusion est le seul phénomène activé thermiquement limitant la fragilisation du T91. Si, au contraire, la fragilisation est le résultat d'interactions complexes entre différents phénomènes activés thermiquement, la discussion devient plus délicate en se basant uniquement sur ces données.

Rôle du sodium

Les différentes considérations du rôle des impuretés non-métalliques au cours de notre étude tendent à montrer que le sodium est responsable de la fragilisation observée. Les différents mécanismes de FML proposés dans la littérature, et décrits en section 1.1.3, sont basés sur différents phénomènes physiques tels que l'adsorption, la diffusion en pointe de fissure ou la dissolution. L'énergie d'activation est une prédiction majeure de ces différents modèles. On peut donc sélectionner les mécanismes susceptibles d'être impliqués dans la FML du T91 par le sodium liquide par leur dépendance à la température. Celle qui est associée aux mécanismes basés sur l'adsorption est liée à la désorption atomes de métal liquide. Ils sont donc incompatibles avec le comportement rapporté au cours de notre étude. Dans la plupart des cas, la dépendance à la température des mécanismes basés sur la dissolution en pointe de fissure est uniquement due à la diffusion des atomes de métal solide dans le liquide. Dans le cas du sodium, la situation est légèrement différente à cause de la dépendance de la solubilité de certains éléments à la teneur en oxygène. L'éventualité d'un mécanisme de fragilisation par dissolution en pointe de fissure sera donc discutée dans la suite. Enfin, le phénomène de diffusion du sodium dans les joints de grains présente également une énergie d'activation potentiellement en adéquation avec les mesures effectuées expérimentalement. En effet, la diffusion intergranulaire est un phénomène potentiellement impliqué dans la FML d'après les mécanismes de Gordon [Gordon 1982] et Krishtal [Krishtal 1969] notamment.

Dissolution du fer en pointe de fissure

Les mécanismes de Roberston et Glickman, décrits en section 1.1.3, sont basés sur un phénomène de dissolution en pointe de fissure assisté par la contrainte mécanique. Plus prédictifs que les mécanismes basés sur l'adsorption, ils permettent d'estimer la vitesse de propagation de fissure. D'après le modèle GALOP de Glickman [Glickman 2000], la vitesse de propagation de fissure s'écrit :

$$V_{\infty} = \frac{C}{\Delta L^{*2}} \left(\tan \frac{\theta}{2} \right)^3$$

avec V_{∞} la vitesse maximale de propagation de fissure, ΔL^* la longueur de sillon entre deux étapes d'émoussement de fissure. C est défini tel que :

$$C = \frac{D_L C_{\infty} \gamma_{SL} \Omega}{k_B T}$$

avec D_L le coefficient de diffusion du métal solide dans le métal liquide, C_{∞} la solubilité du métal solide dans le métal liquide, γ_{SL} l'énergie interfaciale solide / liquide, Ω le volume atomique, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La vitesse de propagation de fissure maximale dans le cas fer / sodium peut donc être estimée en fonction de la température. Les valeurs retenues pour les différentes constantes sont présentées dans le tableau 22.

| Paramètre | Valeur [Référence] |
|---------------|--|
| γ_{SL} | 2 N/m [Eberhart 1970] |
| Ω | $1,17 \times 10^{-29}$ m ³ /atome |
| ΔL^* | 10^{-9} m [Glickman 2000] |
| ϑ | 158 ± 5 ° [Eberhart 1970] |

Tableau 22 : Valeur utilisées pour l'estimation de la vitesse de propagation de fissure selon le mécanisme de Glickman

Si γ_{SL} n'a pas été mesuré directement, sa valeur a été estimée par Eberhart [Eberhart 1970]. Le coefficient de diffusion du fer dans le sodium liquide est approximé à l'aide de la loi de Stokes-Einstein, valable pour les liquides :

$$D_L = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, r le rayon atomique du fer et η la viscosité dynamique du sodium. Le rayon atomique du fer est d'environ 140 pm. Une revue de la dépendance à la température de la viscosité dynamique du sodium a été donnée dans [Sobolev 2012]. L'expression retenue est la suivante :

$$\eta = 0,0844 e^{\frac{6500}{RT}}$$

avec η la viscosité dynamique du sodium en mPa.s, T la température en K et R la constante des gaz parfaits en J/mol/K.

De nombreux auteurs ont étudié la solubilité du fer dans le sodium liquide et montré que celle-ci est influencée la teneur du sodium en oxygène [Awasthi 1983]. Etant donné que lors de nos essais le sodium est probablement saturé en oxygène, nous allons utiliser la relation de solubilité du fer dans le sodium liquide rapportée par Polley [Polley 1977] :

$$\log C_{\infty} = -0,89 - \frac{2347}{T} + 1,45 \log C_{Ox}$$

avec C_{∞} la solubilité en fer dans le sodium liquide en $\mu\text{g/g}$ et C_{Ox} la solubilité en oxygène dans le sodium liquide en $\mu\text{g/g}$. La relation de Thorley [Thorley 1989], déjà présentée en section 1.2.1, sera

utilisée afin d'estimer la solubilité en oxygène dans le sodium liquide en fonction de la température. On fait l'hypothèse qu'au cours de nos essais le sodium est saturé en oxygène et ne contient pas de fer dissous en début d'essai mécanique.

La vitesse de propagation de fissure maximale a donc pu être estimée dans le fer. Les valeurs obtenues en fonction de la température sont données dans le tableau 23.

| Température (K) | Vitesse de propagation de fissure (m/s) |
|-----------------|---|
| 373 | 4.32×10^{-13} |
| 473 | 4.36×10^{-10} |
| 573 | 3.94×10^{-8} |
| 673 | 9.33×10^{-7} |

Tableau 23 : Vitesse de propagation des fissures estimées d'après le modèle de Glickman

On constate que cette estimation est uniquement cohérente avec la vitesse de propagation de fissure mesurée à 673 K. En effet, à 573 K, le modèle GALOP prédit une vitesse de propagation de fissure d'environ 4×10^{-8} m/s contre une vitesse observée d'environ 2×10^{-7} m/s. Cela suggère une activation thermique importante de la propagation des fissures. D'après nos hypothèses, les seuls paramètres affectés significativement par la température sont la viscosité dynamique du sodium, ainsi que la solubilité en fer. D'après ces expressions, on peut calculer l'activation thermique associée à la propagation des fissures, qui est d'environ 101,5 kJ/mol. Cette valeur est deux fois supérieure à celle observée pour le T91 (environ 55 kJ/mol). Ces résultats nous suggèrent que le mécanisme de Robertson - Glickman n'est pas adapté pour décrire le cas de fragilisation observé ici.

Diffusion du sodium dans les joints de grains du fer

La diffusion intergranulaire du sodium dans le fer Armco et le fer pur a été étudiée par Tomilov sur une plage de température de 773 K à 1073 K [Tomilov 1968]. L'énergie d'activation de la diffusion du sodium dans le fer Armco est d'environ 58,2 kJ/mol. Cette valeur est proche de celle obtenue expérimentalement pour la transition fragile / ductile du T91 dans le sodium liquide et contenue dans les erreurs de mesure (49 ± 25 kJ/mol). On peut supposer que cela traduit l'existence d'une étape de diffusion du sodium dans les joints de grains du T91, limitante pour le phénomène de fragilisation. On notera également que les résultats de Seah [Seah 1983] indiquent que le sodium est potentiellement une impureté fragilisante dans les joints de grains du fer. Ce caractère fragilisant du sodium ségrégué dans des joints de gains est bien connu dans les alliages aluminium – manganèse par exemple [Horikawa 2001].

Nous allons vérifier analytiquement que la vitesse de sollicitation à la transition fragile / ductile est directement reliée au coefficient de diffusion, fonction de la température de l'essai. Pour cela, supposons qu'un certain taux de couverture critique θ_c de sodium doit être atteint sur un joint de grain de fer pour provoquer la propagation de la fissure. Cela correspond à une concentration critique de sodium macroscopique C^* , définie telle que $\theta_c = \frac{wC^*}{\rho}$ où θ_c est le taux de couverture critique, w la largeur du joint de grain et ρ la fraction volumique de joints de grains. Ce critère développé au-delà de la pointe de fissure est illustré en Figure 130.

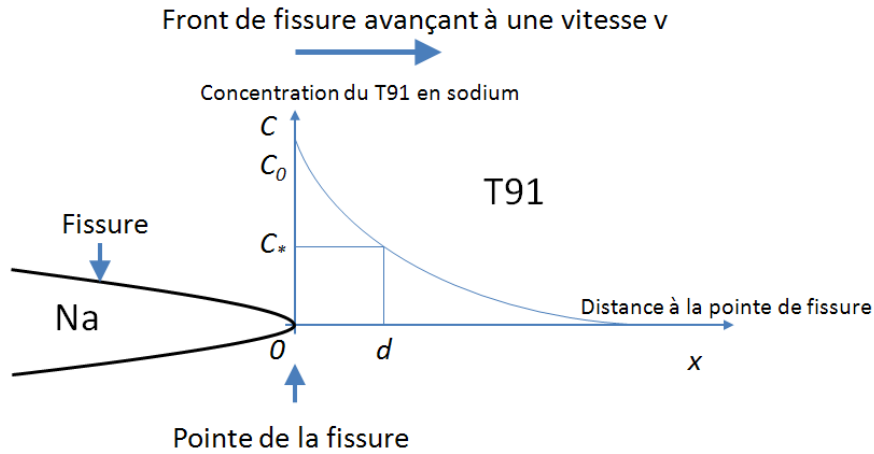


Figure 130 : Schéma représentatif du mécanisme de diffusion du sodium dans un joint de grain au-delà de la pointe de fissure

En conséquence, la diffusivité du sodium dans le fer impose une vitesse de propagation de fissure fragile v . En négligeant l'effet de la contrainte sur les processus de diffusion, on peut considérer un champ de diffusion quasi-stationnaire dans un joint de grain au-delà de la pointe de fissure se déplaçant à une vitesse v . La concentration en sodium étant nulle dans le matériau avant l'essai mécanique, on peut exprimer la solution stationnaire pour un fond de fissure avançant à une vitesse constante telle que [Sutton 1995] :

$$D \frac{dC}{dx} + vC = 0 \quad (1)$$

avec C la concentration en sodium en amont de la pointe de fissure et D le coefficient de diffusion qui s'écrit sous la forme d'une loi d'Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (2)$$

avec D_0 le facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation associée à la diffusion du sodium, R la constante des gaz parfaites et T la température.

On peut intégrer l'équation (1) pour obtenir une expression de la concentration en sodium en fonction de la vitesse de propagation de la fissure et de la distance à la pointe de la fissure. Dans nos conditions, cette solution est donnée par :

$$C^* = C_0 e^{\left(-\frac{vd}{D}\right)} \quad (3)$$

avec C_0 la concentration à l'équilibre maintenue directement adjacente au joint de grain et d la distance sur laquelle le taux de couverture est suffisant pour propager la fissure fragile. v est donc la vitesse d'avance du front de concentration C^* . On peut en déduire la relation de proportionnalité liant directement la diffusivité à la vitesse de propagation de fissure.

$$v = \ln\left(\frac{C_0}{C^*}\right) * \frac{D}{d} \quad (4)$$

En se plaçant dans le cadre des hypothèses de la mécanique linéaire de la rupture, l'ouverture de la fissure δ peut être approximée :

$$\delta = \frac{\sigma^2 \pi a}{m \sigma_y E} \quad (5)$$

avec σ est la contrainte appliquée, σ_y la limite d'élasticité, m un facteur géométrique, E le module de Young du matériau et a la longueur de la fissure.

On peut en déduire une relation de proportionnalité entre la vitesse de déformation et la vitesse de propagation de fissure :

$$\dot{\varepsilon} \approx \frac{\dot{\delta}}{\delta_0} = \frac{\sigma^2 \pi v_f}{m \sigma_y E \delta_0} \quad (6)$$

Cette expression est en désaccord avec nos observations en FML, qui montrent une faible sensibilité de la vitesse de fissuration à la vitesse de sollicitation. Elle est donc uniquement valide dans le cas de la rupture ductile. A la transition fragile / ductile, les équations (2), (4) et (6) sont valides et $v = v_f$. On peut en déduire que :

$$\dot{\varepsilon}_{TFD} \propto D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (7)$$

Où $\dot{\varepsilon}_{TFD}$ est la vitesse de déformation à la transition fragile / ductile, D_0 est le pré-facteur de la diffusivité du sodium dans le fer, Q l'énergie d'activation associée à la diffusion du sodium dans le fer, R la constante des gaz parfait et T la température.

Dans ces conditions, on peut considérer que l'énergie d'activation mesurée lors de nos essais est qualitativement celle liée à la diffusion du sodium dans les joints de grains du T91. Cela justifie également la faible sensibilité de la vitesse de fissuration à la vitesse de sollicitation et une énergie d'activation similaire quelle que soit la méthode de mesure (essais mécaniques ou vitesse de fissuration). On constate toutefois une limite importante à cette ébauche de modèle : la faible diffusivité du sodium dans les joints de grains du fer.

En utilisant l'équation (4), on peut estimer la vitesse de propagation de fissure. En prenant le ratio $\frac{C_0}{C^*}$ arbitrairement égal à 10 et d égal à 1 nm, conformément à l'ordre de grandeur suggéré par Krishtal par exemple, la vitesse de propagation de fissure est de l'ordre de 3×10^{-9} m/s. Or, nous avons vu qu'à 673 K, la vitesse de propagation de fissure est de l'ordre de 10^{-6} m/s. Une diffusivité plus grande de deux à trois ordres de grandeur environ serait donc nécessaire pour justifier que la fragilisation observée est uniquement due à la diffusion du sodium dans les joints de grains du fer. Ce scénario, tel que considéré, ne permet donc pas de retrouver la vitesse de fissuration observée. Cependant, la contrainte appliquée, ainsi que la plasticité importante en pointe de fissure, pourraient accélérer grandement la diffusion du sodium, conformément au mécanisme de Krishtal [Krishtal 1969], qui est malheureusement très qualitatif. En effet, des études récentes montrent que la diffusivité subit une augmentation de plusieurs ordres de grandeur dans des matériaux à grains ultra fins, obtenus par le biais d'une déformation plastique importante [Sauvage 2012] [Wang 2003]. Cette accélération semble liée à la structure « hors-équilibre » des joints de grains. En FML, la localisation de la déformation en pointe de fissure pourrait éventuellement conduire à une structure similaire du matériau. Cette possibilité est cependant à vérifier, d'autant plus qu'on ne peut pas exclure qu'une modification de l'énergie d'activation associée à la diffusion puisse être induite dans ces conditions. Une quantification de l'accélération de la diffusion dans une microstructure déformée serait donc indispensable pour valider cette théorie.

Synthèse

L'étude de la transition fragile/ductile a permis de mettre en évidence le caractère thermiquement activé de la FML du T91 dans le sodium liquide. L'estimation d'une énergie d'activation associée au phénomène de fragilisation nous a permis de discuter différentes causes éventuelles de la réduction des propriétés mécaniques rapportée. Compte tenu des hypothèses effectuées, les impuretés non-métalliques (oxygène, hydrogène) ne semblent pas être impliquées dans le processus de fissuration conformément à nos précédentes conclusions. Parmi les différents modèles de FML, seuls ceux basés sur une diffusion du sodium en pointe de fissure semblent être à même de pouvoir expliquer les caractéristiques observées. Cependant, tout au long de ces discussions, le T91 a été assimilé à du fer pur. Il est donc intéressant de comparer le comportement du T91 dans le sodium à celui d'un matériau « modèle », dépourvu d'éléments d'addition majeurs et dont la microstructure est plus simple. Si les comportements observés sont similaires, alors cela permettra de conforter les conclusions tirées de la discussion des mécanismes potentiellement impliqués. Enfin, des essais mécaniques sur une nuance d'acier très différente nous permettraient également de confronter les résultats avec ceux acquis sur le T91 et de les discuter en regard des conclusions de cette partie. A cette fin, nous allons utiliser un acier austénitique, dont la teneur en éléments d'alliage est plus importante et la structure cristalline différente. Ce choix permettra également de sonder la sensibilité de ce type d'aciers, particulièrement important sur le plan technologique.

Bibliographie

- [Awasthi 1983] S. P. Awasthi, et H.U. Borgstedt. « An assessment of solubility of some transition metals (Fe, Ni, Mn and Cr) in liquid sodium ». *Journal of Nuclear Materials* 116, n° 1 (mai 1983): 103-111.
- [Chopra 1983] O.K. Chopra, Effects of sodium and lithium environments on mechanical properties of ferrous alloys, *Journal of Nuclear Materials* 115 (1983) 223-238.
- [Fernandes 1997] P. L. J. Fernandes, et D. R. H. Jones. « The effects of microstructure on crack initiation in liquid-metal environments ». *Engineering Failure Analysis* 4, n° 3 (septembre 1997): 195-204.
- [Glickman 2000] E. E. Glickman. « Dissolution Condensation Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Liquid Metals: Driving Force and Crack Kinetics ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 42, n° 2 (1 décembre 2010): 250-266.
- [Horikawa 2001] K. Horikawa, S. Kuramoto, et M. Kanno. « Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al-5.5 mol% Mg alloy ». *Acta Materialia* 49, n° 19 (14 novembre 2001): 3981-3989.
- [Johnson 1977] W. H. Johnson, Breyer, N. N., and Dally, J.W., "environmental sensitivity of structural metals: some dynamic aspects of liquid metal embrittlement", proceeding, Environmental degradation of engineering materials, Blacksburg, Virginia, U.S, (1977).
- [Johnson 1988] Johnson, Herbert H. « Hydrogen in Iron ». *Metallurgical Transactions A* 19, n° 10 (1988): 2371-2387.
- [Krishtal 1969] M. A. Krishtal. « Formation of Dislocations in Metals During the Diffusion of Low-solubility Surface-active Substances ». *Soviet Materials Science : a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 5, n° 6 (1 novembre 1972): 537-541.
- [Lynch 1992] S. P. Lynch. « Metal-induced embrittlement of materials ». *Materials Characterization* 28, n° 3 (avril 1992): 279-289.
- [Martin 2012] M. L. Martin, T. Auger, D.D. Johnson, et I.M. Robertson. « Liquid–metal-induced fracture mode of martensitic T91 steels ». *Journal of Nuclear Materials* 426, n° 1-3 (juillet 2012): 71-77.
- [McMahon 1995] Bika, D., et C.J. McMahon Jr. « A model for dynamic embrittlement ». *Acta Metallurgica et Materialia* 43, n° 5 (mai 1995): 1909-1916.
- [Polley 1977] M. V. Polley, et G. Skyrme. « An analysis of the corrosion of pure iron in sodium loop systems ». *Journal of Nuclear Materials* 66, n° 3 (mai 1977): 221-235.
- [Rostoker 1960] W. Rostoker, J.M. McCaughey, H. Marcus, *Embrittlement by liquid metals*, Rheinhold, New York, 1960.
- [Sauvage 2012] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, et R.Z. Valiev. « Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena ». *Materials Science and Engineering: A* 540 (2012): 1-12.
- [Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, *Corrosion Science* 36 (1994) 593-610.
- [Sobolev 2012] Sobolev, V. « 2.14 - Properties of Liquid Metal Coolants ». In *Comprehensive Nuclear Materials*, édité par Rudy J.M. Konings, 373-392. Oxford: Elsevier, 2012.
- [Stroh 1957] A. N. Stroh. « A theory of the fracture of metals ». *Advances in Physics* 6, n° 24 (1957): 418-465.
- [Sutton 1995] A. P. Sutton, et R. W. Balluffi. *Interfaces in Crystalline Materials*. OUP Oxford, 1995.

[Takada 1986] Takada, Jun, et Masao Adachi. « Determination of Diffusion Coefficient of Oxygen in α -iron from Internal Oxidation Measurements in Fe-Si Alloys ». *Journal of Materials Science* 21, n° 6 (1986): 2133-2137.

[Tanaka 1969] M. Tanaka, H. Fukunaga, *Journal of the society of materials science* 18 (1969) 411-417

[Tanaka 2008] M. Tanaka, A. J. Wilkinson, et S. G. Roberts. « Ductile–brittle transition of polycrystalline iron and iron–chromium alloys ». *Journal of Nuclear Materials* 378, n° 3 (2008): 305-311.

[Thorley 1989] A. W. Thorley, Solubility of oxygen in liquid sodium, Northern Research Laboratory – Risley July 1989.

[Tomilov 1968] A. V. Tomilov, et G. V. Shcherbedinskii. « A Study of Diffusion of Sodium and Potassium in Iron ». *Soviet Materials Science: a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 3, n° 3 (1968): 187-189.

[Wang 2003] Z. B. Wang, N.R. Tao, W.P. Tong, J. Lu, et K. Lu. « Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment ». *Acta Materialia* 51, n° 14 (15 août 2003): 4319-4329.

6. Influence des paramètres matériaux sur la FML dans le sodium liquide

Dans les chapitres précédents, la FML du T91 par le sodium liquide a été étudiée et caractérisée. Bien qu'une part importante des travaux portant sur la fragilisation des aciers par le sodium soit focalisée sur ce matériau [Skeldon 1994] [Hamdane 2012], Hilditch a brièvement étudié le comportement mécanique de plusieurs nuances d'aciers ferritiques dans le sodium avec le même protocole expérimental que celui utilisé par Skeldon sur le T91 [Hilditch 1995]. Ce dernier a ainsi pu montrer que dans un sodium pollué, les aciers testés sont sensibles à la FML dans une même mesure que le T91. La méthodologie utilisée et les résultats associés sont détaillés en section 1.1.4.

En plus de permettre l'évaluation de la sensibilité d'un matériau différent à la FML, l'étude de ce type d'acier permet de se rapprocher d'un matériau modèle (peu d'éléments d'alliages, microstructure simple) afin de simplifier l'analyse des différents phénomènes impliqués. C'est pourquoi nous allons étudier la sensibilité d'un acier bas carbone (XC10) à la FML dans le sodium liquide. Cela va ainsi nous permettre de discuter la phénoménologie observée en regard avec celle du T91, mais également l'influence des paramètres matériaux.

Les aciers austénitiques sont une autre grande famille d'aciers utilisés industriellement. Peu d'études de sensibilité à la FML dans le sodium liquide avec des conditions d'essai adaptées sont rapportées dans la littérature sur ce type d'acier (bon mouillage, essais mécanique lent, géométrie d'éprouvette compacte). Cependant, de nombreux essais en fluage décrivent une modification du mode de rupture des aciers de type 304 en milieu sodium. En effet, le chemin de fissuration en milieu sodium est rapporté comme intergranulaire. Ce changement de comportement reste inexpliqué car les auteurs des études à ce sujet n'ont pas trouvé d'accord sur le phénomène à incriminer. Les différents résultats de ces travaux sont exposés en section 1.1.4. C'est pourquoi, il est particulièrement intéressant d'effectuer une étude de sensibilité à la FML de l'acier 304L dans le sodium liquide. Les rares travaux focalisés sur la fragilisation des aciers austénitiques par le sodium liquide indiquent généralement une insensibilité à la FML de ce type d'acier. Les résultats des essais mécaniques et des analyses associées permettront donc éventuellement de confirmer cette conclusion. Dans le cas contraire, les caractéristiques de la fragilisation permettront de vérifier si la phénoménologie de la FML dans le sodium est la même que pour les aciers à structure cristalline cubique centrée.

6.1. Acier ferritique : cas de l'acier XC10

6.1.1. Corrosion et mouillage de l'XC10

Les données sur la corrosion d'aciers à basse teneur en carbone dans le sodium sont rares. Le comportement des différents éléments constitutifs de ces matériaux, bien connu dans le sodium, permet toutefois de prévoir l'évolution de leur interface. D'après le diagramme d'Ellingham présenté en partie 1.2.2, aucun oxyde de fer n'est stable dans nos conditions. En effet, les teneurs en oxygène utilisées au cours des pré-expositions sont insuffisantes pour être dans le domaine de stabilité du composé Na_4FeO_3 . La surface de l'acier, après réduction des oxydes natifs, devrait donc être à nu et garantir un contact direct entre le sodium et l'XC10. Cette analyse est supportée par l'aspect brillant d'échantillons nettoyés dans l'éthanol après leur extraction du sodium. On peut par contre prédire que la présence de 0,1 % massique de carbone va entraîner une décarburation du matériau. Les examens de Thorley sur la surface d'une boucle de sodium anisotherme, construite en acier doux, montrent en effet une décarburation du matériau [Thorley 1982a]. Ses analyses suggèrent également une dissolution du fer accélérée par la présence d'oxygène dissous, toutefois aucun composé permettant d'expliquer ce phénomène n'a été observé.

Le comportement en mouillage de l'acier XC10 par le sodium liquide peut être approximé par celui du fer pur, qui a été étudié par plusieurs auteurs [Addison 1984] [Hodkin 1976] [Longson 1967]. Aucun oxyde n'étant stable, le mouillage se fait directement sur les grains de ferrite. La dépendance à la teneur en oxygène est probablement également similaire à celle du fer. En conséquence, le mouillage de l'acier XC10 peut être grandement accéléré en augmentant la teneur en oxygène dissous dans le sodium.

6.1.2. Sensibilité à la FML

Conditions d'exposition

Afin d'étudier le comportement mécanique de l'acier XC10 dans le sodium liquide, le même protocole expérimental que celui utilisé pour le T91 a été appliqué. Les éprouvettes ont été préalablement exposées au sodium pour une durée de 117 h et 250 h à 823 K avec une teneur en oxygène respectivement de 10 $\mu\text{g/g}$ et 200 $\mu\text{g/g}$. A leur sortie du sodium, les éprouvettes sont intégralement couvertes d'un film de sodium adhérent, ce qui traduit un état de mouillage avancé. Les éprouvettes destinées aux essais de référence ont été exposées en même temps que celles destinées aux essais en sodium. Le sodium résiduel présent sur ces éprouvettes est ensuite éliminé dans l'éthanol. Deux lots d'éprouvettes ont été utilisés. Les entailles ont un rayon identique mais une profondeur légèrement différente (50 μm de différence environ). Néanmoins, aucune différence qualitative n'est attendue dans les résultats des essais mécaniques.

Conditions d'essais mécaniques

Une méthodologie similaire à celle utilisée pour le T91 a été appliquée pour diverses conditions d'essais mécaniques. Les températures et les vitesses de déplacement de traverse utilisées sont présentées dans le tableau 24. Des essais de référence ont uniquement été effectués pour les vitesses de déplacement lentes ($< 0,1$ mm/min) afin de quantifier la dégradation des propriétés mécaniques.

| Température (K) | Vitesse de déplacement de traverse (mm/min) | Caractère « Fragile » / « Ductile » |
|-----------------|---|-------------------------------------|
| 523 | 0,015 | Fragile |
| | 0,05 | Fragile |
| | 0,15 * | Ductile |
| 573 | 0,015 | Fragile |
| | 0,05 | Fragile |
| | 0,15 * | Fragile |
| | 0,6 * | Fragile |
| 623 | 0,04 | Fragile |
| | 0,3 * | Fragile |
| | 1,2 * | Ductile |

Tableau 24 : Conditions d'essai mécaniques utilisées sur le matériau XC10 en milieu sodium (* essai en sodium sans test de référence en argon)

Un exemple de courbe force – déplacement, obtenu lors d'un essai mécanique à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min, est donné en figure 131. On constate une réduction importante des propriétés mécaniques de l'acier XC10 en milieu sodium par rapport à l'essai de référence. Celle-ci est associée à une modification du mode de rupture sur une distance importante, dont une illustration est donnée en figure 132.

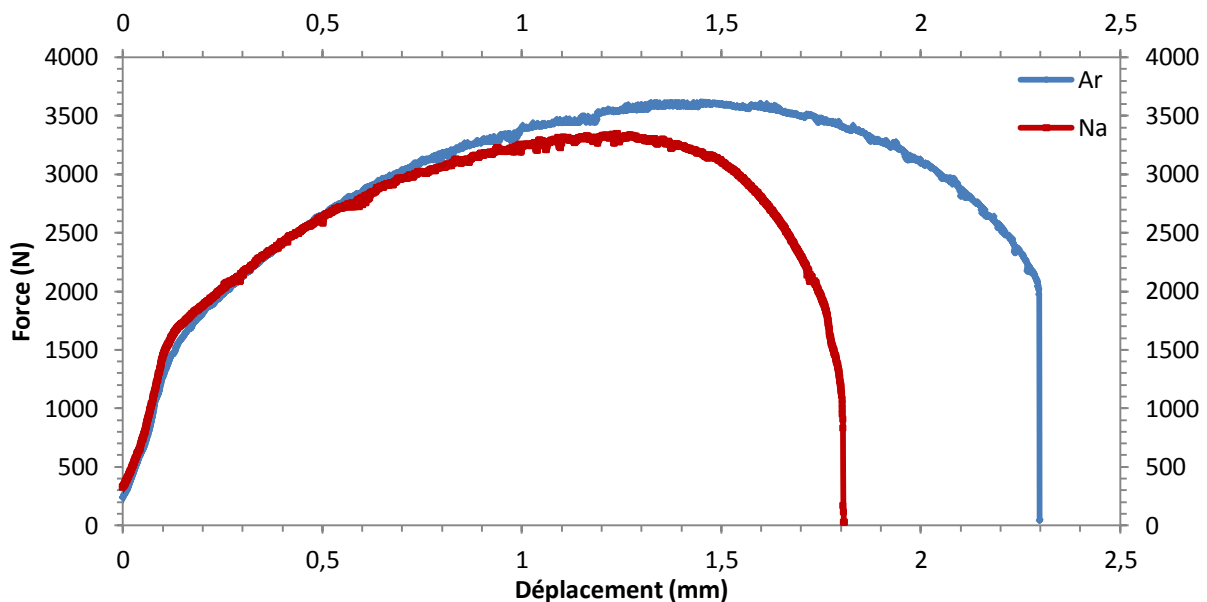


Figure 131 : Courbes force – déplacement de traverse obtenues après des essais mécaniques à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min sur l'acier XC10

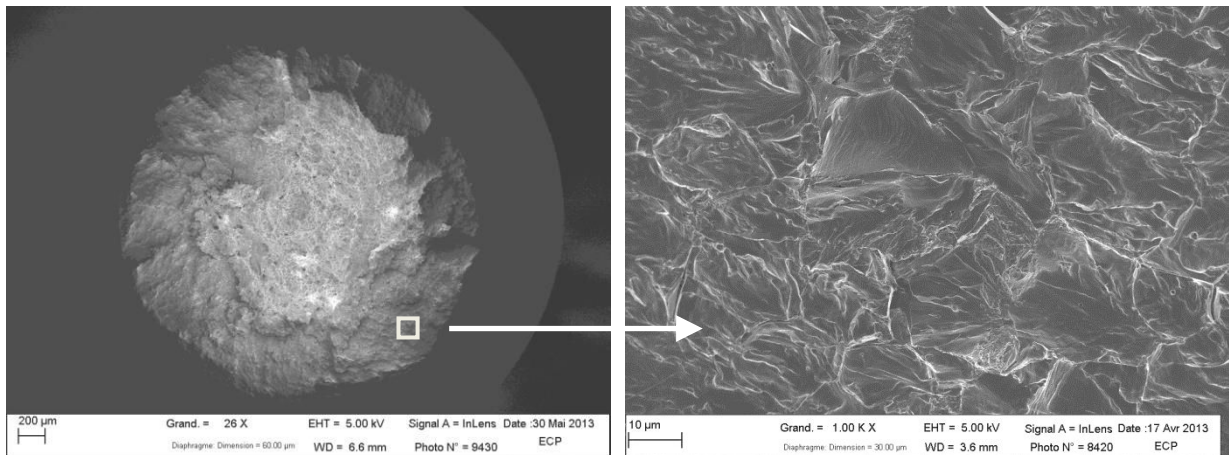


Figure 132 : Micrographies du faciès de rupture obtenu après un essai mécanique en sodium à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min sur l'acier XC10

La comparaison des faciès de rupture des aciers T91 et XC10 montre une couronne fragile nettement plus importante dans le cas de l'acier XC10 pour les mêmes conditions d'essai mécanique (environ 500 µm contre 200 µm). La surface de rupture n'est caractéristique ni d'une rupture intergranulaire ni d'une rupture transgranulaire. Une étude dédiée au mode de rupture est présentée en section 6.1.3.

Influence de la température et de la vitesse de déplacement de traverse

Des essais ont été effectués à 573 K et 523 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Un essai mécanique à une vitesse de déplacement de traverse similaire a été réalisé à 623 K mais la vaporisation rapide du sodium à cette température a conduit à sa disparition complète de l'entaille au cours de l'essai. Cet essai ne sera donc pas présenté dans la suite. L'évolution du ratio d'énergie à rupture en fonction de la température est présentée en figure 133. On constate que la réduction de l'énergie à rupture de l'XC10 en milieu sodium est légèrement plus importante lorsque la température de l'essai mécanique augmente. Ce comportement est similaire à celui observé pour l'acier T91. Afin d'étudier l'influence de la vitesse de sollicitation, des vitesses de déplacement de traverse de 0,05 mm/min et 0,015 mm/min ont été utilisées à une température de 573 K. Le ratio d'énergie à rupture en fonction de la vitesse de déplacement de traverse est présenté en figure 134. On constate une intensité de fragilisation légèrement plus importante en diminuant la vitesse de déplacement de traverse. L'influence de la vitesse de sollicitation serait donc également similaire à celle observée pour le T91. Plus de données seraient toutefois nécessaires pour une étude complète.

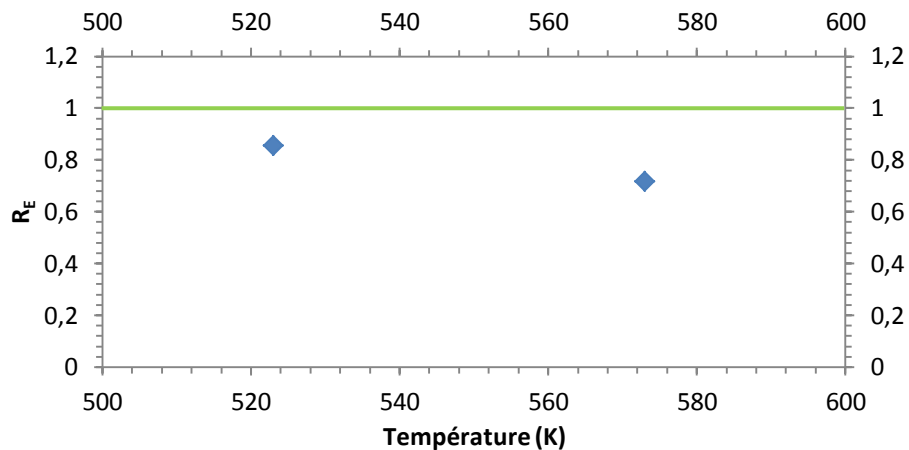


Figure 133 : Evolution du ratio d'énergie à rupture de l'acier XC10 en fonction de la température pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

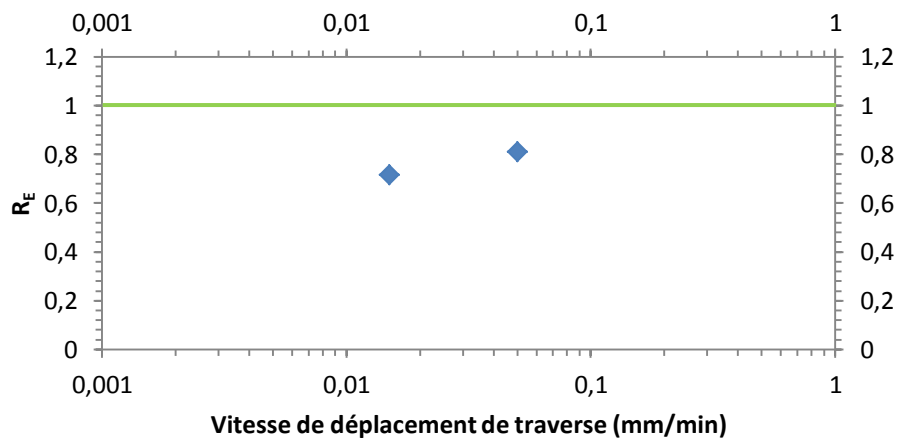


Figure 134 : Evolution du ratio d'énergie à rupture de l'acier XC10 en fonction de la vitesse de déplacement de traverse pour une température d'essai de 573 K

Transition fragile / ductile

Les différentes conditions d'essai utilisées permettent également d'étudier la transition fragile / ductile de la même façon que pour l'acier T91. La méthodologie utilisée est identique à celle présentée en partie 5.2.1. Un comportement est établi comme « fragile » lorsqu'une couronne où le mode de rupture est fragile entoure toute la zone utile de l'éprouvette. Le cas échéant, le comportement sera établi comme « ductile ». Le caractère « fragile » ou « ductile » du matériau lors de l'essai mécanique est établi grâce à des observations MEB. Les résultats des essais sont présentés dans le tableau 24. Une représentation graphique est également visible en figure 135.

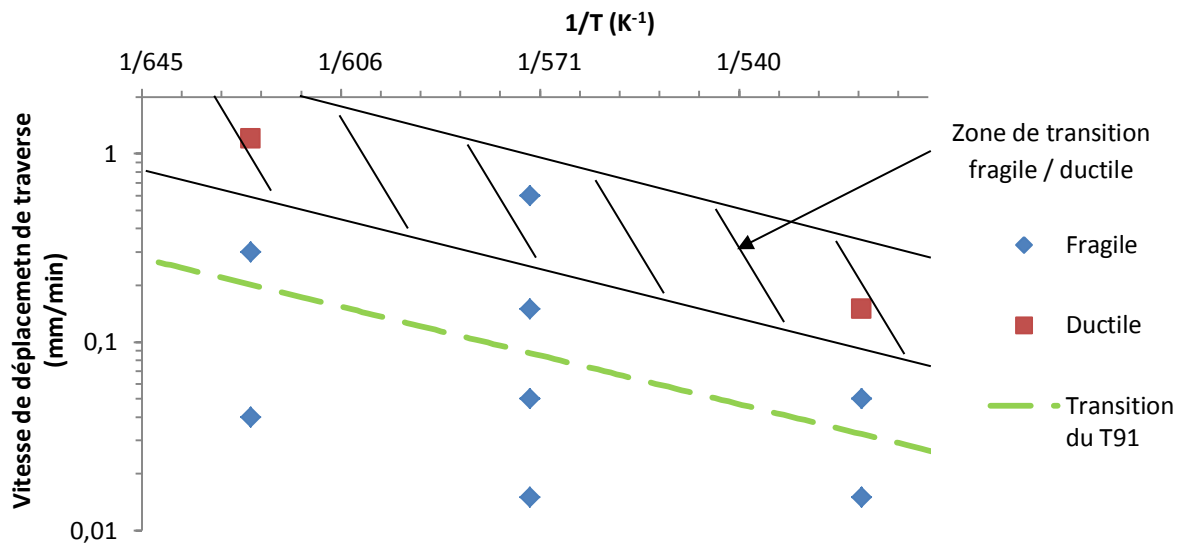


Figure 135 : Caractère fragile ou ductile de la rupture de l'acier XC10 en fonction de la température et de la vitesse de déplacement de traverse utilisés lors de l'essai mécanique

En premier lieu, on constate que seulement deux points sont « ductiles », alors que trois températures ont été testées. Par manque d'éprouvettes, nous n'avons pu tester une vitesse de sollicitation plus élevée à 573 K. Dans ces conditions, il est difficile de procéder de la même façon que pour le T91 et de mesurer la pente de la droite associée à la transition fragile / ductile afin d'estimer une énergie d'activation. On remarque cependant que la « fragilité » de l'essai mécanique effectué à 0,6 mm/min et 573 K est limitée (peu d'influence du sodium sur le comportement mécanique, longueur fragile réduite). Cela suggère que ce point se trouve dans une plage de conditions coïncidente avec la transition fragile / ductile. Cette plage est représentée qualitativement sur la figure 135. Si aucune énergie d'activation ne peut en être extraite avec précision, on constate qu'elle serait potentiellement compatible avec celle mesurée sur le T91.

On observe également sur la figure 135 que, malgré une pente similaire, la transition fragile / ductile de l'XC10 est située plus haut que son homologue pour le T91. La plage de vitesses de déplacement de traverse pour une température similaire est d'environ un facteur 2 à 10 plus grand que pour le T91. Si on prend en compte les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la vitesse de déplacement de traverse et de la température, on constate que plus les conditions utilisées lors de l'essai mécanique sont distantes de la transition fragile / ductile sur le diagramme de la figure 135, plus la réduction des propriétés mécaniques est importante.

6.1.3. Mode de rupture

Les essais mécaniques effectués sur l'acier XC10 ont permis de mettre en évidence une fragilisation importante du matériau, associée à une modification du mode de rupture. La caractérisation du chemin de fissuration est essentielle pour la compréhension du phénomène de FML. Cependant, et comme mentionné précédemment, l'analyse du mode de rupture n'est pas simple dans le cas de l'XC10. En conséquence, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées. Des

analyses préliminaires au MEB ont permis d'avoir une vue d'ensemble du faciès de rupture et ainsi distinguer les différentes phases de la fissuration (amorçage, propagation). Ensuite, des analyses EBSD vont permettre de connaître les orientations cristallines à proximité de la fissure afin de déterminer avec certitude le mode de rupture pour les cas les plus complexes.

Analyses MEB

Amorçage

Dans un premier temps, la zone d'amorçage des fissures a été observée au MEB. Des micrographies sont présentées en figure 136. Le faciès de rupture est singulièrement différent de la zone de propagation décrite plus loin et déjà présentée en figure 132.

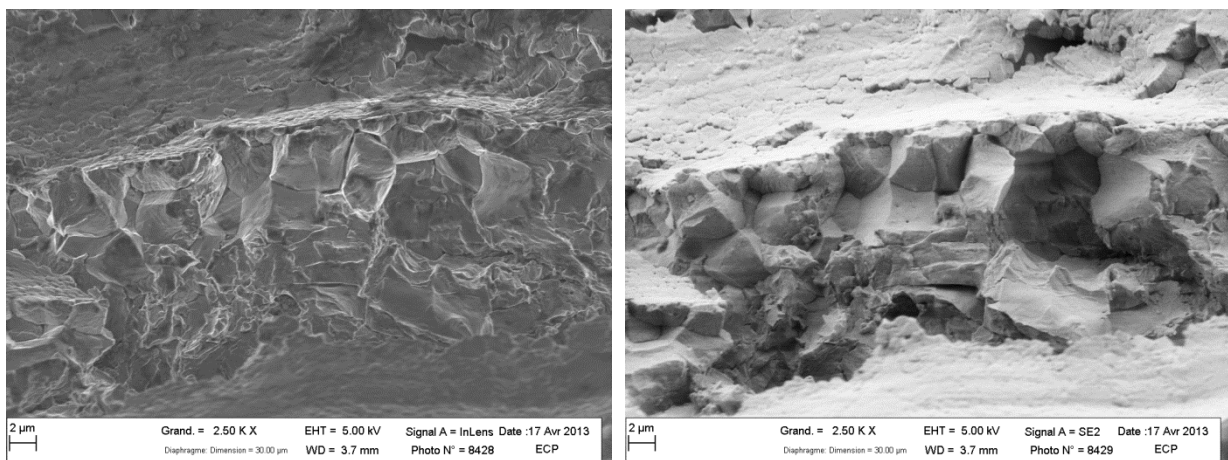


Figure 136 : Micrographies MEB de la zone d'amorçage d'une éprouvette d'XC10 rompue dans le sodium à une température de 573 K à 0,015 mm/min après une exposition de 117 h à 823 K

On distingue clairement des grains visiblement très peu déformés au niveau de l'amorçage de la fissure. Leur taille est croissante de la surface vers le centre de l'éprouvette. On constate qu'en surface ces grains ont un diamètre de l'ordre du micron. C'est très inférieur à la taille moyenne des grains de l'XC10 lors de sa réception ($\approx 20 \mu\text{m}$). Nous expliquerons cela par le fait que les grains à proximité de la surface ont accumulé de la déformation plastique lors de l'usinage des éprouvettes. Ce gradient dans la taille de grains est donc probablement dû à une recristallisation statique des grains près de la surface au cours de l'étape de pré-exposition au sodium de plusieurs centaines d'heures à 823 K.

Ces grains, déchaussés sur une distance de quelques microns, sont peu déformés. Cette observation suggère une décohésion précoce dans le processus de déformation du matériau. Ce phénomène, également présent sur les éprouvettes ayant servi pour les essais de référence, ne semble donc pas influencé par la présence de sodium lors de l'essai mécanique. La diffusion du sodium dans le fer au cours de l'étape de pré-exposition pourrait potentiellement expliquer ce phénomène. Les éprouvettes observées ayant été exposées au sodium pendant environ 117 h à 823 K, on peut estimer la longueur de diffusion du sodium dans l'acier XC10. Celui-ci sera assimilé à du fer Armco, les matériaux étant très proches en termes de composition et de microstructure. En calculant la longueur de diffusion caractéristique de diffusion $l = 2\sqrt{Dt}$ du sodium dans l'XC10 avec t la durée de l'exposition et D la diffusivité du sodium dans le fer ($\approx 8,4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ à 823 K), on obtient une longueur de diffusion d'environ $3,8 \mu\text{m}$. Cette distance est cohérente avec celle mesurée sur les

faciès de rupture (de l'ordre de $5 \mu\text{m}$). La décarburation du matériau pourrait potentiellement être une explication alternative de cette modification du mode de rupture. Cependant, avec ces conditions d'exposition, on s'attendrait à une longueur affectée beaucoup plus importante que celle observée ici. En effet, les longueurs caractéristiques de diffusion dans le fer pur sont de l'ordre du millimètre dans les joints de grains et de l'ordre de la centaine de microns dans le volume [Bokshtein 1961].

Des échantillons de fer Armco ont été exposés dans le même bain de sodium à basse teneur en oxygène ($[\text{O}^{2-}] < 10 \mu\text{g/g}$) à 823 K pour des durées de 250 h et 1000 h, afin d'estimer si la cinétique de pénétration du sodium dans le fer est parabolique. Après nettoyage à l'éthanol, des analyses SDL ont été effectuées sur ces échantillons. Les profils de concentration en sodium sont présentés en figure 137.

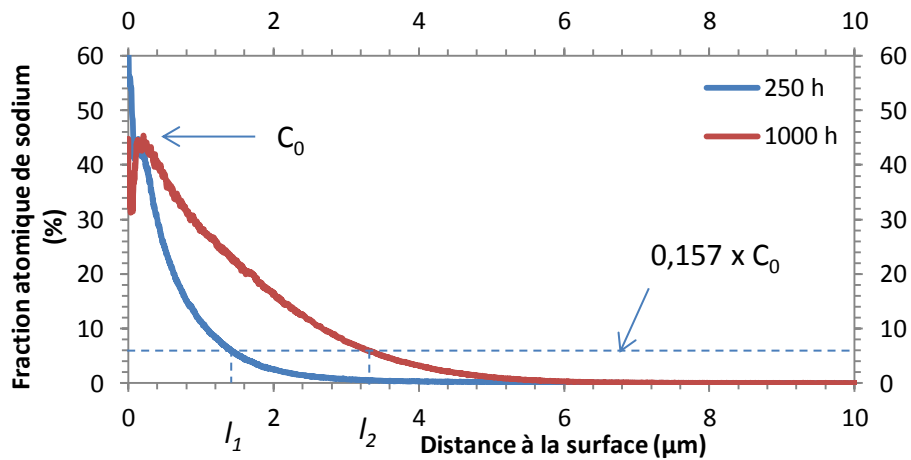


Figure 137 : Profil de concentration en sodium dans le fer Armco après des expositions de 250 h et 1000 h à 823 K

La concentration en sodium à l'interface est similaire dans les deux cas et d'environ 44 % atomiques. A partir de ce résultat, on peut faire une première estimation de la longueur de diffusion après une exposition de 250 h et de 1000 h. En effet, l'abscisse associée à une concentration en sodium de $0,16 \times C_0$ correspond approximativement à la longueur de diffusion ($\text{erfc}(1) \approx 0,157$). Connaissant la durée de l'exposition et la longueur de diffusion, on peut également estimer le coefficient de diffusion. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 25.

| Durée de l'exposition au sodium (h) | Longueur de diffusion du sodium (m) | Coefficient de diffusion du sodium dans le fer (m^2/s) |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 250 | $1,29 \times 10^{-6}$ | $4,69 \times 10^{-19}$ |
| 1000 | $3,10 \times 10^{-6}$ | $6,67 \times 10^{-19}$ |

Tableau 25 : Longueur de diffusion du sodium dans le fer Armco et coefficient de diffusion associé d'après des mesures par SDL

Les valeurs du coefficient de diffusion sont légèrement plus basses que celles prédites avec l'expression de Tomilov ($8,35 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$) [Tomilov 1968]. On constate également que la longueur effective de diffusion est multipliée par 2,4 alors que la durée d'exposition est quadruplée. L'écart par rapport à une loi parabolique peut s'expliquer par le temps nécessaire au mouillage des échantillons. A partir des longueurs de diffusion ($l_1 ; l_2$) et des coefficients de diffusion ($D_1 ; D_2$), on peut estimer le temps d'incubation (t_0), nécessaire pour que l'étape de diffusion commence, par la formule suivante :

$$t_0 = \frac{\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 t_2 - t_1}{\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 - 1}$$

Ce temps est d'environ 90 h. Cette durée paraît raisonnable, étant donné que le mouillage de T91 semble s'achever entre 48 h et 120 h à la même température. Avec la prise en compte de cette durée, le coefficient de diffusion associé est approximativement de $2,93 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle prédite par Tomilov, mais reste dans le même ordre de grandeur. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec la diffusion du sodium dans les joints de grains du fer Armco et confirment également que la décohésion observée en surface de l'XC10 est associée à la diffusion intergranulaire du sodium. On en conclut que la diffusion du sodium dans les joints de grains de l'XC10 est responsable de la décohésion intergranulaire en surface du matériau.

Par ailleurs, le gravage aux joints de grains décrit dans la littérature [Eberhart 1970] est illustré en figure 138. Cette micrographie permet également de montrer que le diamètre des grains en surface de l'entaille est d'environ 500 nm. On constate aussi la présence de canaux à certaines lignes triples. Ceux-ci sont probablement provoqués par l'action conjointe du gravage aux joints de grains et de la diffusion du sodium dans les joints de grain de l'acier XC10.

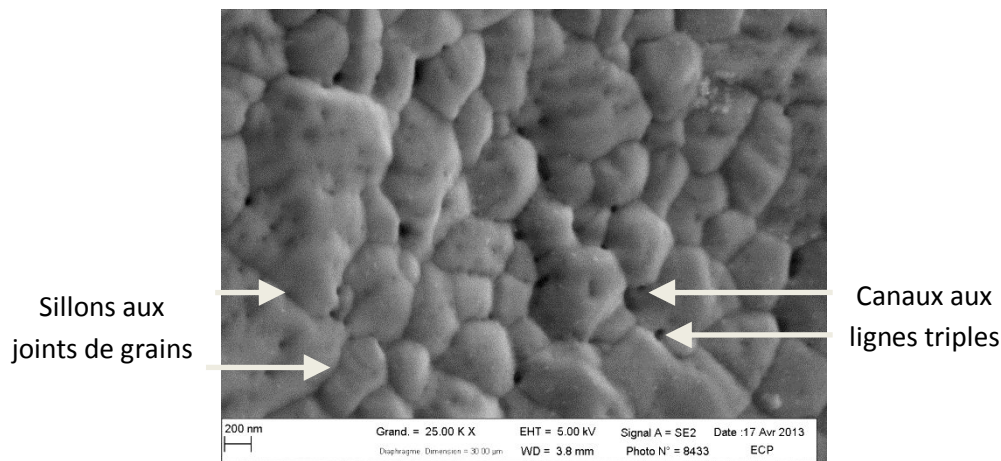


Figure 138 : Micrographie MEB de la surface de l'entaille d'une éprouvette d'XC10 rompue dans le sodium à une température de 573 K à 0,015 mm/min après une exposition de 117 h à 823 K

Propagation

Au-delà de la zone d'amorçage, le faciès de rupture change singulièrement. Un exemple de faciès observé lors de la propagation de la fissure est visible en figure 139.

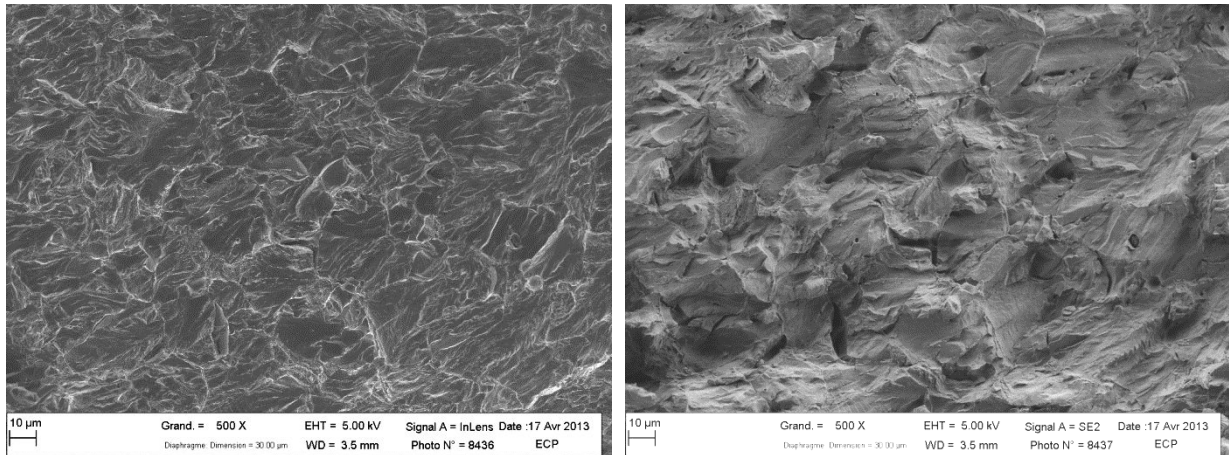


Figure 139 : Micrographies MEB du faciès de rupture de l'XC10 dans la zone de propagation fragile de la fissure après un essai mécanique à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (faible grandissement)

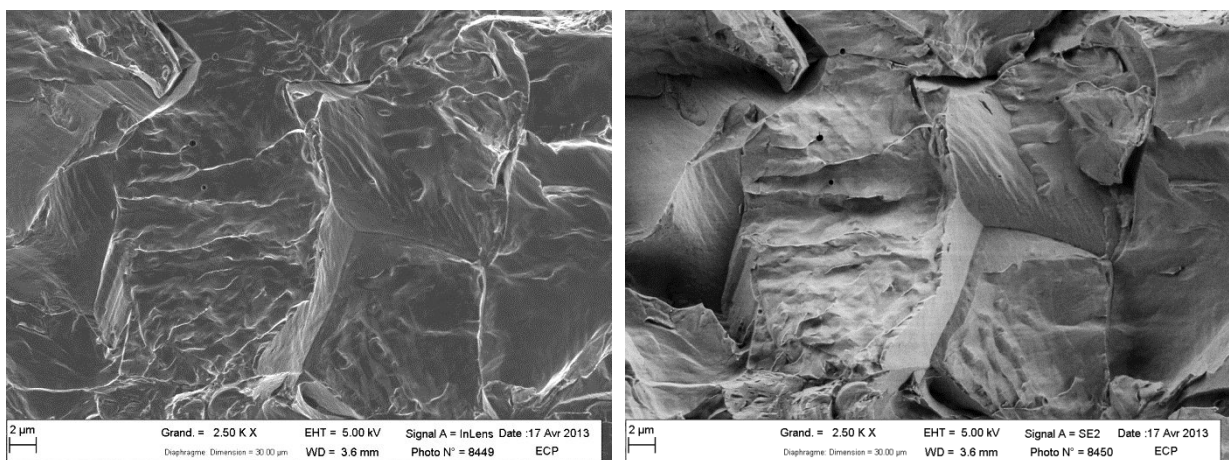


Figure 140 : Micrographies MEB du faciès de rupture de l'XC10 dans la zone de propagation fragile de la fissure après un essai mécanique à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (grand grandissement)

Contrairement à la zone d'amorçage des fissures, le faciès de rupture ne reflète pas une rupture intergranulaire intégrale du matériau. Dans certaines zones, la fissure a suivi un chemin intergranulaire, comme visible en figure 140 où des lignes triples sont apparentes. Des traces de déformation plastique sont visibles à la surface des grains sous la forme de bandes de glissement. Il est également difficile de comprendre le reste du faciès de rupture, hors des zones où la rupture est intergranulaire. En effet, comme visible en figure 140, la fissure ne semble pas suivre les joints de grains en permanence, mais plutôt traverser les grains où semblent s'être formé des sous-structures.

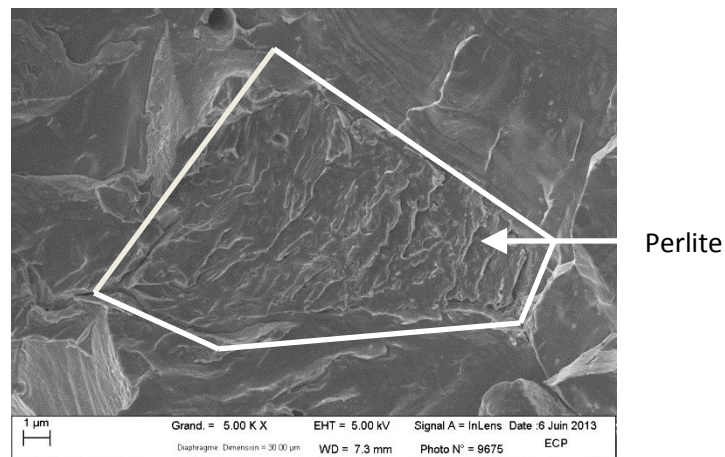


Figure 141 : Micrographie d'un îlot de perlite traversée par la fissure fragile

L'acier XC10 contient également de la perlite au sein de sa microstructure. Elle est aisément reconnaissable lors d'une analyse détaillée du faciès de rupture. La structure lamellaire associée à la présence de ferrite et de cémentite permet en effet de la différencier des grains de ferrite pure. Un exemple est donné en figure 141. La rupture semble également fragile et la fissure paraît traverser indifféremment la ferrite et la perlite.

Analyses EBSD

Nous avons constaté précédemment que la fissure semble être alternativement intergranulaire et transgranulaire. Alors qu'un chemin de fissuration intergranulaire est traditionnellement observé en FML, il est plus rare d'observer une rupture transgranulaire sur un matériau polycristallin. Afin d'étudier la partie apparemment transgranulaire du chemin de fissuration, pour identifier les plans de clivage par exemple, des analyses par cartographies d'orientation ont été entreprises. En effet, le clivage se fait préférentiellement selon les plans denses $\{001\}$ pour les matériaux à structure cristalline cubique centrée tels que le fer α [François 1995].

Préparation de l'échantillon

Des échantillons testés mécaniquement à 573 K et 623 K pour des vitesses de déplacement de traverse de 0,015 mm/min et 0,04 mm/min respectivement ont été préparés pour être analysés par EBSD. Afin de s'affranchir de problèmes de chargement électronique, sous le faisceau, de la résine à proximité de la surface des échantillons, un dépôt de nickel d'une vingtaine de microns d'épaisseur a été effectué. Afin de garantir l'adhérence du nickel en surface de l'échantillon oxydé, une couche d'or d'environ 10 nm d'épaisseur est déposée préalablement sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un métalliseur. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement jusqu'à une granulométrie de 1 µm. Enfin, les échantillons sont passés sur une table vibrante (VibroMet Buehler) pour éliminer la couche écrouie résiduelle.

Résultats

Un premier exemple de cartographie d'orientations est présenté en figure 142. L'indice qualité, en nuance de gris, est superposé aux figures de pôles inverses (IPF). Les zones d'ombre

permettent donc d'identifier les fissures. Le mouchetis visible à l'intérieur de ces fissures est dû à l'indexation automatique aléatoire de clichés de diffraction dans la zone du nickel déposé.

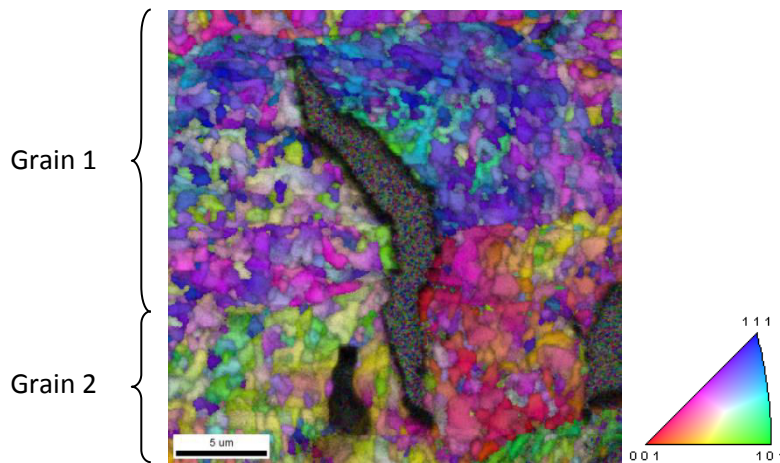


Figure 142 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD sous le faciès de rupture d'un échantillon testé mécaniquement à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (IPF superposé à l'indice qualité)

On voit sur cette cartographie que la structure en grains de ferrite d'une taille moyenne de 20 μm est toujours présente. La fissure se propage clairement à l'intérieur de ces deux grains. Toutefois, ils sont divisés en de nombreux sous-grains dont le diamètre de l'ordre du micromètre et à l'intérieur desquels l'orientation semble relativement uniforme. Cette caractéristique suggère que le matériau a subi une restauration en sous-grains.

Afin de définir si le chemin de fissuration est intergranulaire ou transgranulaire, une mesure des désorientations cristallines de part et d'autre de la fissure sera effectuée. Cette mesure sera ensuite comparée avec l'angle d'ouverture de la fissure afin de prendre en compte un éventuel effet de rotation des surfaces de rupture après la déchirure. Quelques exemples sont donnés dans la suite.

Exemple 1 :

Tout d'abord, la désorientation entre les deux lèvres de la fissure est mesurée. Sur la figure 143a, on voit qu'elle est d'environ 7°. Afin d'identifier des zones qui étaient en contact avant la rupture, on repère les aspérités en surface de la fissure ainsi que leur complément géométrique. A l'aide du logiciel OIM Analysis 6.2, le profil de désorientation est tracé entre ces deux zones (figure 143b et c). Ce profil indique une désorientation de $21 \pm 1^\circ$ entre les deux bords de la fissure. Cela montre que malgré une ouverture de fissure d'environ 7°, ces deux grains étaient déjà désorientés d'au moins 13° avant la rupture du matériau.

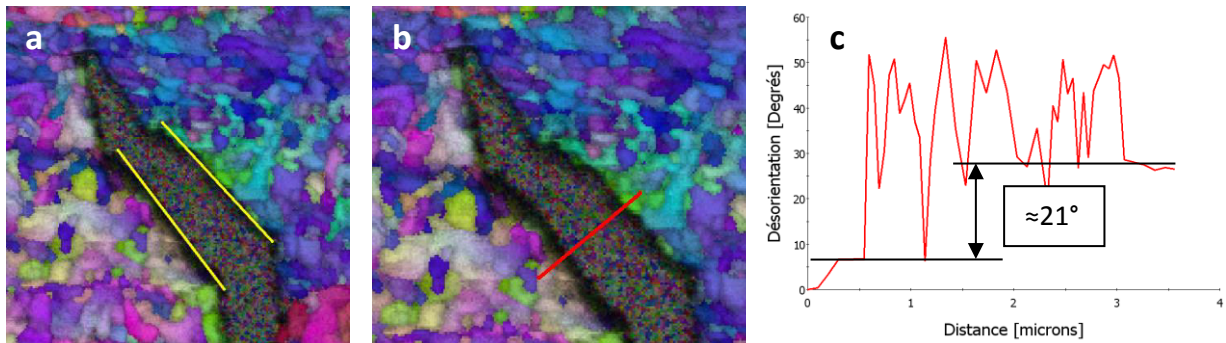


Figure 143 : a) Mesure de l'ouverture de la fissure, b) Tracé du profil de désorientation et c) Valeur de la désorientation par rapport à l'origine sur ce profil (origine en bas à gauche)

Exemple 2 :

Pour le deuxième exemple, nous allons rester sur le même segment de la fissure. La désorientation est donc similaire (7°). En procédant de la même façon, on trace un profil de désorientation. Son tracé, ainsi que la valeur de la désorientation, sont présentés en figure 144. Une désorientation de $22 \pm 2^\circ$ environ est mesurée entre les deux bords de la fissure. Cette valeur indique également une fissuration intergranulaire.

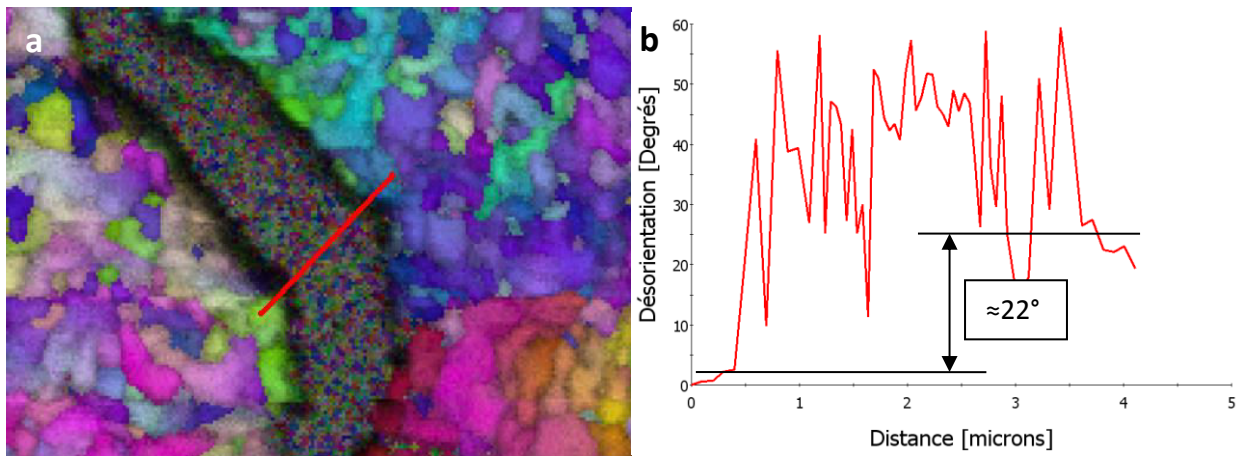


Figure 144 : a) Tracé du profil de désorientation et b) Valeur de la désorientation par rapport à l'origine sur ce profil (origine en bas à gauche)

Exemple 3 :

Pour le troisième exemple nous allons prendre une autre zone de la fissure. Cette zone est présentée en figure 145a. On mesure l'ouverture de la fissure qui est cette fois de 14° . La désorientation entre les deux bords de la fissure est d'environ $30 \pm 3^\circ$. Cet écart entre les valeurs montre une nouvelle fois le caractère intergranulaire de la fissure.

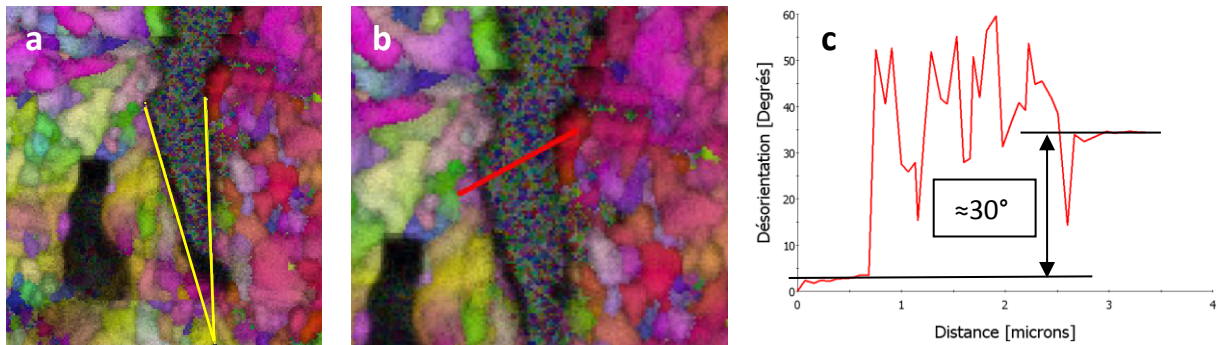


Figure 145 : a) Mesure de l'ouverture de la fissure, b) Tracé du profil de désorientation et c) Valeur de la désorientation par rapport à l'origine sur ce profil (origine en bas à gauche)

Une autre zone fissurée est présentée en figure 146. Cette cartographie montre également un mode de rupture intergranulaire. Une taille de grains réduite ($< 1 \mu\text{m}$) est visible au bord de la fissure. La microstructure semble donc avoir recristallisé localement. On remarque que la taille de grains est décroissante lorsqu'on s'écarte de la fissure : seule une zone de quelques microns a subi une recristallisation. La température, ainsi que la durée de l'essai, suggèrent une recristallisation dynamique, plutôt que statique. Il est possible que le volume restreint affecté par ce phénomène soit associé à la zone de déformation plastique présente en amont de la pointe de fissure lors de sa propagation. Le nombre important de grains traversés par la fissure, ainsi que la géométrie de la fissure a permis de mesurer avec précision de nombreuses désorientations entre les grains de part et d'autre de la fissure conformément à la méthodologie décrite précédemment. La répartition en fréquence des angles mesurés est donnée en figure 147. Sur un total de 16 valeurs, la moyenne est de 43° et l'écart type d'environ $9,2^\circ$. On constate donc que la fissure passe préférentiellement par des joints de grains généraux. Au-delà de la zone recristallisée, on observe des désorientations plus faibles à l'intérieur de grains dont les dimensions générales sont peu modifiées. Ces constatations suggèrent qu'ils ont seulement subi une restauration où des sous-joints ont été formés par polygonisation.

Ces observations contrastent avec celles effectuées sur la zone présentée en figure 142. La différence de comportement traduit probablement des champs de contrainte relativement différents dans les zones présentées en figure 142 et figure 146. Dans le premier cas, une valeur de la contrainte relativement homogène dans la zone observée permettrait une restauration sur plusieurs dizaines de microns de distance, alors que dans le deuxième cas, une recristallisation semble avoir lieu à une distance limitée, là où la déformation est la plus importante. On constate également que le diamètre des sous-grains à proximité des fissures est de l'ordre de 500 nm . Cette valeur est proche de celle observée pour les grains en surface de l'entaille (figure 138), qui ont, quant à eux, subi une recristallisation statique lors de la pré-exposition au sodium à cause de la déformation plastique accumulée lors de l'usinage de l'éprouvette.

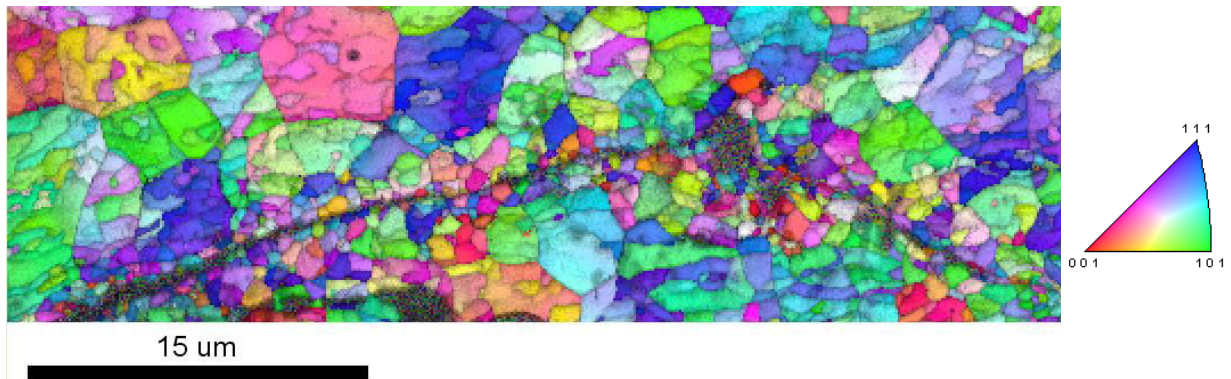


Figure 146 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD sous le faciès de rupture d'un échantillon testé mécaniquement à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min (IPF superposé à l'indice qualité)

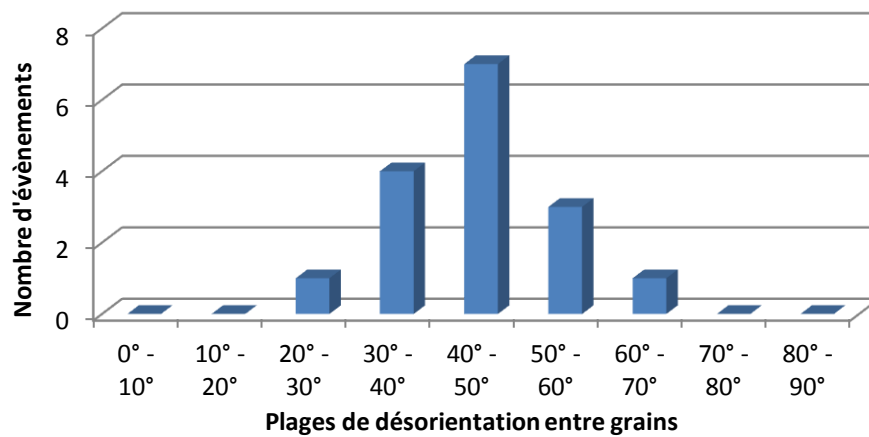


Figure 147 : Histogramme de fréquence de la désorientation entre deux grains situés de part et d'autre de la fissure

Une analyse EBSD a également été effectuée sur un échantillon rompu à 623 K pour une vitesse de déplacement de 0,04 mm/min. La cartographie correspondante est présentée en figure 148. Dans ce cas, le chemin de fissuration est aussi visiblement intergranulaire.

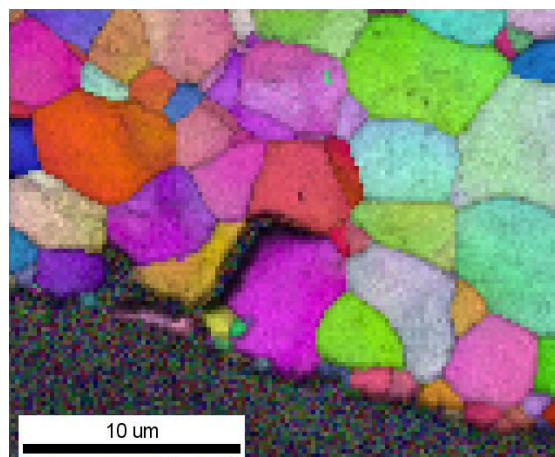


Figure 148 : Cartographie d'orientation obtenue par EBSD sous le faciès de rupture d'un échantillon testé mécaniquement à 623 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,04 mm/min (figure de pôle inverse superposée à l'indice qualité)

Grâce à ces analyses, on peut conclure de ces analyses que le mode de rupture de l'acier XC10 dans le sodium liquide est intergranulaire. Si parfois la fissure passe par les joints de grains de la microstructure à l'état de réception, la plupart de la propagation de la fissure se fait de manière

intergranulaire dans une microstructure recristallisée ou restaurée au cours de l'essai ou de la pré-exposition.

6.1.4. Etude de la propagation des fissures fragiles

Nous avons brièvement discuté les vitesses de propagation de fissures observées dans le T91 au cours de la partie 5.2.3. Au cours de ce paragraphe, nous allons mener une étude similaire avec l'acier XC10. De plus, des essais arrêtés vont nous permettre d'étudier l'évolution de la vitesse de propagation des fissures au cours d'un essai mécanique. Enfin, nous allons comparer le comportement de ces fissures dans les aciers XC10 et T91.

Essais « arrêtés »

Afin d'étudier la propagation des fissures dans la géométrie axisymétrique entaillée, des essais « arrêtés » ont mis en place. L'utilisation de plusieurs durées de propagation de la fissure fragile va permettre d'estimer la vitesse moyenne de propagation de fissure sur des zones différentes de l'éprouvette. Cela va notamment permettre de déterminer si la vitesse de propagation de ces fissures est constante tout au long de l'essai mécanique. En effet, cette caractéristique est primordiale afin de comparer les valeurs obtenues lors d'essais effectués dans des conditions différentes.

Trois essais « arrêtés » ont été effectués à une température de 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min. Les déplacements de traverse associés sont d'environ 0,9 mm (EA 1), 1,4 mm (EA 2) et 1,5 mm⁴ (EA 3). Afin de pouvoir mesurer la longueur de fissure fragile aisément, l'échantillon est rompu à grande vitesse (100 mm/min) après avoir atteint le déplacement souhaité. A cette vitesse de déplacement de traverse, il a été montré que le comportement ductile de l'acier XC10 est recouvré. Les courbes obtenues lors des essais mécaniques sont présentées en figure 149.

⁴ L'essai EA3 a été repris après une brève interruption de l'essai mécanique due à une microcoupure de courant. C'est pourquoi le début de la courbe n'apparaît pas en figure 149. La position de la traverse de début de l'essai était toutefois connue et a permis de replacer la courbe avec précision.

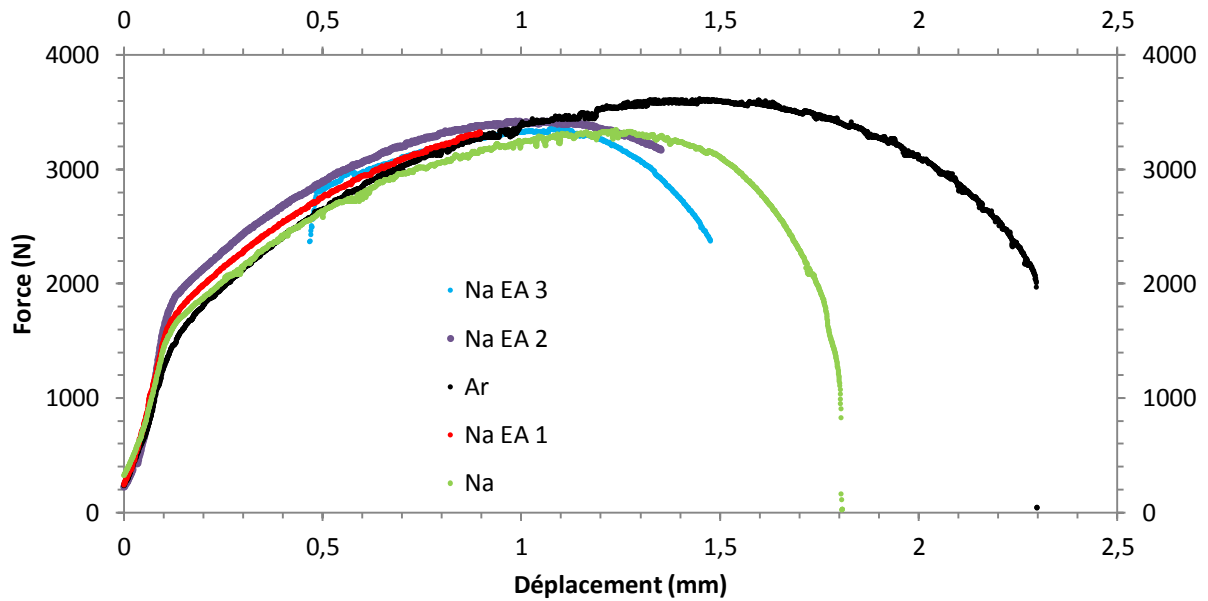


Figure 149 : Courbes force – déplacement obtenues lors des essais mécaniques arrêtés de l'XC10 à une température de 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

Afin de mesurer les vitesses de propagation de fissures, la longueur de la fissure fragile est mesurée en MEB et le temps de propagation de la fissure est obtenu grâce aux courbes mécaniques. A partir de ces données, on peut calculer une vitesse moyenne de propagation de fissure en faisant le ratio de la longueur de fissure fragile sur le temps de propagation de la fissure.

$$v = \frac{\Delta L}{\Delta t}$$

avec v la vitesse moyenne de propagation de fissure, ΔL la longueur moyenne de la fissure fragile, mesurée au cours d'observations au MEB et Δt la durée de propagation de la fissure. Cette durée est estimée à l'aide des courbes mécaniques d'après l'expression suivante.

$$\Delta t = t_f - t_i$$

avec Δt le temps de propagation de la fissure, t_i le temps correspondant à l'amorçage de la fissure, matérialisé par la divergence entre la courbe mécanique obtenue en sodium et celle de référence, et t_f le temps correspondant à la rupture finale de l'éprouvette.

Cette estimation est donc effectuée en faisant l'hypothèse que la propagation fragile de la fissure ne s'arrête qu'à la rupture finale de l'éprouvette. Les résultats sont présentés dans le tableau 26. On note que l'essai arrêté après un déplacement de 0,9 mm est intégralement ductile et n'a donc pas donné lieu à une mesure de vitesse de propagation de fissure. Cette observation confirme les résultats obtenus sur le T91 en géométrie cylindrique, qui ont permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil en contrainte et / ou déformation pour l'amorçage des fissures fragiles.

| Nom de l'essai | Temps de propagation approximatif (s) | Vitesse moyenne de fissure (m/s) | Erreur sur la mesure (m/s) |
|----------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| EA 2 | 1200 | $1,96 \times 10^{-7}$ | $\pm 0,753 \times 10^{-7}$ |
| EA 3 | 1600 | $1,97 \times 10^{-7}$ | $\pm 0,368 \times 10^{-7}$ |
| Na | 2400 | $1,88 \times 10^{-7}$ | $\pm 0,642 \times 10^{-7}$ |

Tableau 26 : Vitesses de propagation de fissures calculées à partir d'essais arrêtés (EA 2 et EA 3) et de l'essai en sodium (Na) effectués à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min

On remarque d'après ces résultats que la vitesse de propagation de fissure semble constante au cours de l'essai mécanique. Cela montre que les hypothèses effectuées ne semblent pas avoir de conséquences significatives sur les valeurs mesurées. En particulier, considérer la rupture finale de l'éprouvette comme fin de propagation de la fissure fragile semble être une hypothèse raisonnable. Ce résultat montre également que la notion de vitesse moyenne utilisée lors de cette étude est une bonne approximation de la vitesse réelle de propagation de fissure. Cette caractéristique traduit le fait que la vitesse de propagation de fissure est constante en fonction du facteur d'intensité de contrainte dans nos conditions d'essai, ce dernier évoluant avec l'avance du front de fissure. Ce comportement est couramment observé en FML au-delà d'une valeur seuil du facteur d'intensité de contrainte, comme le montre une compilation des données de la littérature (figure 150 [Glickman 2003]).

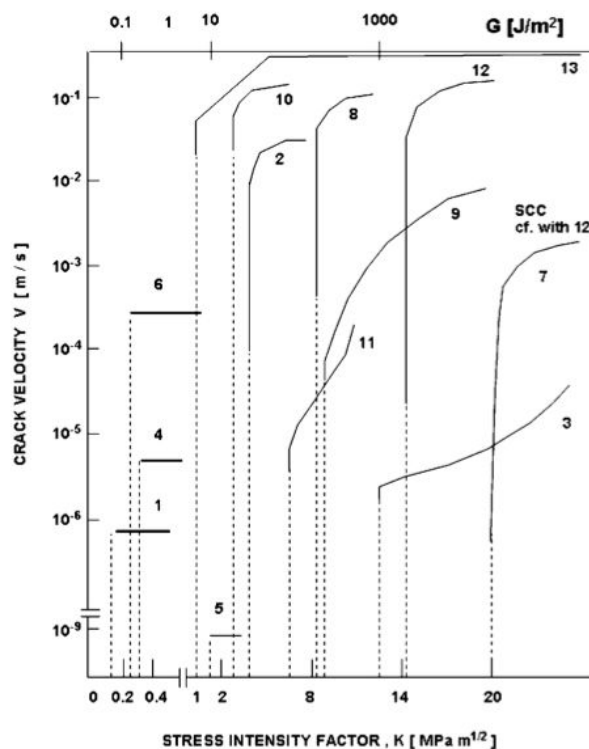


Figure 150 : Représentation de la vitesse de fissure sous-critique V en fonction du facteur d'intensité de contrainte K dans des conditions de FML, compilé par Glickman à partir des données de la littérature [Glickman 2003]. Métal solide: 1-Cuivre; 2-5-Laiton; 6-Zinc, monocristal; 7-Alliage de titane 8Al-1Mo-1V; 8-Alliage d'aluminium 1100-0; 9-Alliage d'aluminium 6061-T651; 10- Alliage d'aluminium 7075-T651; 11-Aluminium, bicristal; 12- Alliage de titane -1Mo-1V, testé dans une solution aqueuse contenant 10 M d'HCl; 13- Alliage d'aluminium 7075; 14- Alliage d'aluminium 7075-T651. Métal liquide: 1: Bi; 2-10,13: Hg; 11:Hg + 2 % Ga.

Vitesses de propagation de fissures

Les vitesses de propagation de fissures ont été mesurées sur les différents essais où la fragilisation est suffisamment importante pour affecter la courbe mécanique et permet ainsi de définir une durée de propagation de fissure. Les essais effectués à basse vitesse sont donc les seuls à permettre ces mesures. Les résultats sont présentés dans le tableau 27.

| Température (K) | Vitesse de déplacement de traverse (mm/min) | Vitesse de propagation de fissure (m/s) | Note |
|-----------------|---|---|-------------------------------------|
| 523 | 0,015 | $7,15 \times 10^{-8}$ | Moyenne incluant les essais arrêtés |
| 573 | 0,015 | $1,94 \times 10^{-7}$ | |
| 573 | 0,05 | $3,26 \times 10^{-7}$ | |
| 623 | 0,04 | $4,50 \times 10^{-7}$ | |

Tableau 27 : Vitesses de propagation de fissures calculées lors des essais mécaniques de l'XC10

On remarque une augmentation de la vitesse de propagation des fissures avec la température. La propagation des fissures est donc activée thermiquement. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus sur le T91. On constate également que ces vitesses sont proches pour des conditions d'essai similaires : $1,7 \times 10^{-7}$ m/s pour le T91 et $1,9 \times 10^{-7}$ m/s pour l'XC10 à une température de 573 K et une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min.

L'influence de la vitesse de sollicitation est plus complexe à analyser. A 573 K, deux vitesses de déplacement de traverse différentes (0,015 et 0,05 mm/min) ont permis une mesure de la vitesse de propagation de fissure. On remarque une augmentation de la vitesse d'environ 66 % en multipliant la vitesse de déplacement de traverse par un facteur trois. Conformément aux observations faites sur le T91, la vitesse de propagation de fissure n'est pas proportionnelle à la vitesse de déplacement de traverse. Cependant cette augmentation est plus importante que celle relevée sur le T91 pour une augmentation de la vitesse de sollicitation d'un facteur 10 (66 % contre 50 %). Il serait nécessaire d'approfondir l'étude de cette sensibilité, cependant elle est compliquée par plusieurs contraintes résultant de nos conditions expérimentales. En effet, elles imposent une plage limitée de conditions pour lesquelles la réduction des propriétés mécaniques est suffisante et une mesure des vitesses basée sur une longueur de propagation des fissures relativement faible. De plus, les interactions entre la fissure et la microstructure influencent probablement également la propagation dans l'XC10 notamment, où des processus de restauration et de recristallisation ont été observés. Il serait donc intéressant d'estimer ces vitesses dans des conditions métallurgiques précises et sur des éprouvettes aux géométries appropriées à l'étude de la propagation de fissures (CT, flexion).

Cependant, on ajoutera que, qualitativement parlant, l'énergie d'activation estimée à partir de l'étude de la transition fragile / ductile de l'XC10 est compatible avec l'activation thermique de la propagation des fissures en négligeant l'influence de la vitesse de déformation. Cette conclusion est similaire à celle faite pour le T91 en section 5.2.3. Toutes les vitesses de fissures mesurées au cours de notre étude ont été représentées sur la figure 151. On constate une tendance des points à suivre une droite, dont la pente correspond à une énergie d'activation de 43,7 kJ/mol avec un intervalle de confiance à 95 % de ± 5 kJ/mol. Il serait toutefois nécessaire d'obtenir plus de données afin de confirmer ce comportement, établi sur un nombre limité de points situés « à proximité » de la transition fragile / ductile et à partir d'hypothèses importantes (influence de la vitesse de déformation négligée).

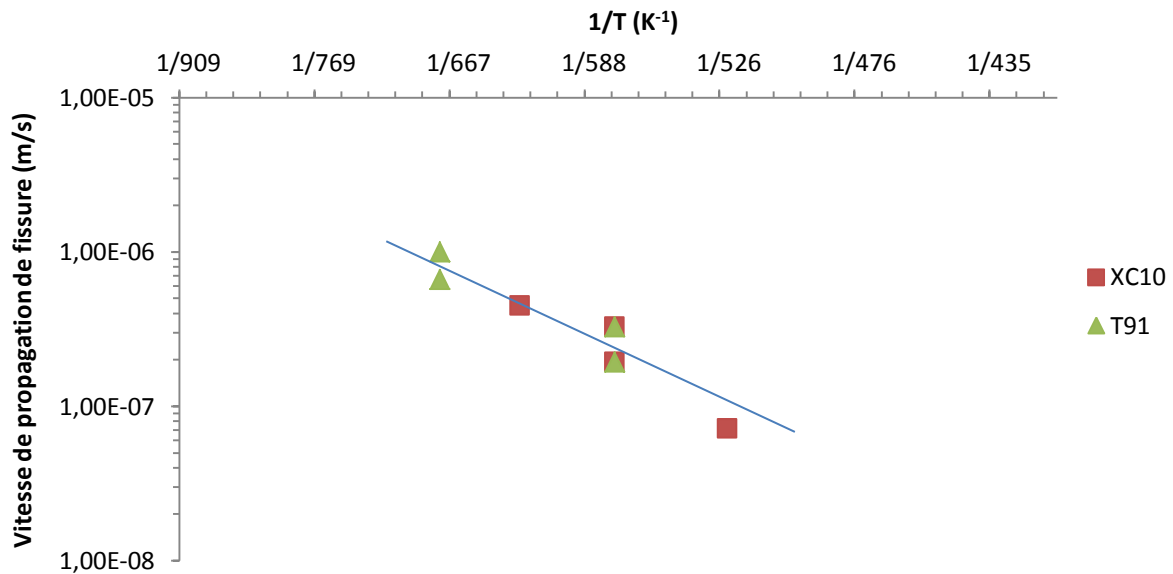


Figure 151 : Bilan des vitesses de propagation de fissures pour les aciers XC10 et T91 en fonction de la température d'essai mécanique

6.1.5. Discussion

L'étude de la sensibilité de l'acier XC10 à la FML dans le sodium liquide a permis de mettre en évidence une fragilisation pour des expositions garantissant des conditions de mouillage appropriées. Une sensibilité similaire, sinon plus importante que celle de l'acier T91, a été observée. L'influence des différents paramètres expérimentaux est toutefois semblable à celle constatée pour le T91. L'effet de la température est également en accord avec les conclusions de Hilditch. De plus, l'étude de la vitesse de transition fragile / ductile et celle de la vitesse de propagation de fissure fragile ont montré des résultats similaires, comme pour le T91, suggérant que les deux méthodes sont équivalentes. L'énergie d'activation associée au phénomène de FML de l'acier XC10 est également proche de celle du T91. Cela renforce l'idée d'une pré-étape de diffusion dans la FML de l'XC10 par le sodium liquide. De plus, le chemin de fissuration, bien que complexe, a été identifié comme étant intergranulaire. Les joints de grains étant un chemin privilégié de diffusion, cette conclusion conforte le rôle hypothétique de la diffusion.

On constate également que le domaine où l'acier XC10 est fragilisé est légèrement plus important que celui de l'acier T91. On peut en déduire une susceptibilité légèrement plus importante de l'XC10 à la FML par le sodium. Ceci est confirmé par un ratio d'énergie à rupture plus élevé, pour le T91 que pour l'acier XC10 dans les mêmes conditions de sollicitations (523 K et 573 K à 0,015 mm/min de déplacement de traverse), ce qui traduit un degré de fragilisation moindre. Il a aussi été montré que plus les conditions d'essais sont éloignées de celles de la transition fragile / ductile, plus l'intensité de la fragilisation est importante. Au cours de nos essais, cet effet peut, au moins partiellement, être attribué à la propagation lente des fissures, qui n'est pas négligeable devant le temps de l'essai. Il est donc suggéré que l'effet maximal de fragilisation du sodium liquide sur ces aciers n'a pas été observé au cours de cette étude car les limites expérimentales (vaporisation du sodium, vitesse limite de la machine de traction, etc.) imposent une vitesse de déplacement de

traverse minimale pour effectuer l'essai mécanique en milieu sodium. A cela peut potentiellement s'ajouter une modification du seuil en contrainte et en déformation en fonction de la vitesse de sollicitation. Il est donc nécessaire, pour quantifier l'effet du sodium sur le comportement mécanique d'aciers tels que le T91 ou l'XC10, de choisir des conditions d'essai particulièrement lentes et adaptées à la géométrie d'éprouvette utilisée. Ces conditions sont typiques des essais SSRT (*Slow Strain Rate Tests*) ou d'études de propagation de fissures de fluage (*Creep crack growth*), et indiquent une voie future d'étude de la FML.

L'étude de la sensibilité de l'acier XC10 confirme que la présence de chrome n'est pas essentielle à l'apparition de FML dans le sodium liquide comme l'avait déjà souligné Hilditch [Hilditch 1995]. Cela suggère que la présence d'une couche d'oxyde à l'interface ne semble pas influencer la sensibilité d'un matériau pourvu que le mouillage soit accompli.

Hamdane a montré une forte influence de la dureté sur la sensibilité à la FML dans le sodium liquide [Hamdane 2012]. Celle du T91 étant plus importante que celle de l'XC10, on constate que d'autres paramètres entrent en jeu et peuvent masquer cet effet. En effet, la vitesse de propagation de fissure est identique pour l'XC10 et le T91 alors que les niveaux de contrainte sont visiblement différents. On peut donc s'interroger sur leur influence de la contrainte sur la FML, qui semble compliquée. Si la diffusion est impliquée dans le phénomène de fragilisation, la présence de carbures ou de ségrégations aux joints de grains peut notamment constituer un obstacle à la diffusion du sodium dans le T91 et expliquer une fragilisation plus importante de l'acier XC10 où les précipités sont peu nombreux. En effet, bien que ce phénomène n'ait pas été observé au cours de la présente étude, Martin a observé des arrêts de fissures de FML en milieu indium et plomb - bismuth sur des carbures du T91 [Martin 2012], ce qui tendrait à conforter cette hypothèse.

Enfin, les différentes observations effectuées sur les échantillons d'XC10 montrent qu'il est essentiel de prendre en compte toutes les interactions qui peuvent avoir lieu entre le métal solide et le métal liquide. L'utilisation de ce matériau a permis de s'affranchir d'une partie des modifications microstructurales liées à la corrosion (oxydation du chrome par exemple). Il a été possible de mettre en évidence l'occurrence de gravage aux joints de grains. Si la profondeur affectée est relativement faible dans notre cas, des concentrations de contrainte sont générées en surface. De plus, la diffusion du sodium dans les joints de grains de l'XC10 a été mise en évidence, conformément aux données de la littérature. Elle se traduit par une décohésion des grains à proximité de la surface. Il est donc important de prendre en compte ce phénomène, par exemple en vue d'un dimensionnement. Cette pénétration du sodium influence fortement l'amorçage des fissures et génère, pour des durées d'exposition importantes, une couche en surface dont la résistance mécanique semble quasi-nulle. Par exemple, après 40 ans à 823 K, cette épaisseur peut être estimée à environ 200 μm [Tomilov 1968]. Ces considérations restent toutefois à confirmer par des études de corrosion afin de décorrélérer la diffusion du sodium dans le fer d'éventuelles interactions entre les impuretés ségréguées aux joints de grains et le sodium liquide.

6.2. Acier austénitique : cas de l'acier 304L

6.2.1. Corrosion des aciers de type 304L

La procédure expérimentale appliquée pour l'étude de la sensibilité des aciers austénitiques à la FML dans le sodium liquide est similaire à celle utilisée pour les aciers XC10 et T91. Les éprouvettes axisymétriques entaillées ont donc subi une étape de pré-exposition au sodium afin de promouvoir leur mouillage par le sodium liquide. Un coupon issu d'une tôle différente a été exposé simultanément afin de permettre une caractérisation de la structure de l'interface acier / sodium par SDL. Cette exposition, d'une durée de 250 h, a été effectuée à 823 K dans du sodium à haute teneur en oxygène (200 µg/g). Le profil semi-quantitatif de composition des couches affectées par la corrosion est présenté en figure 152.

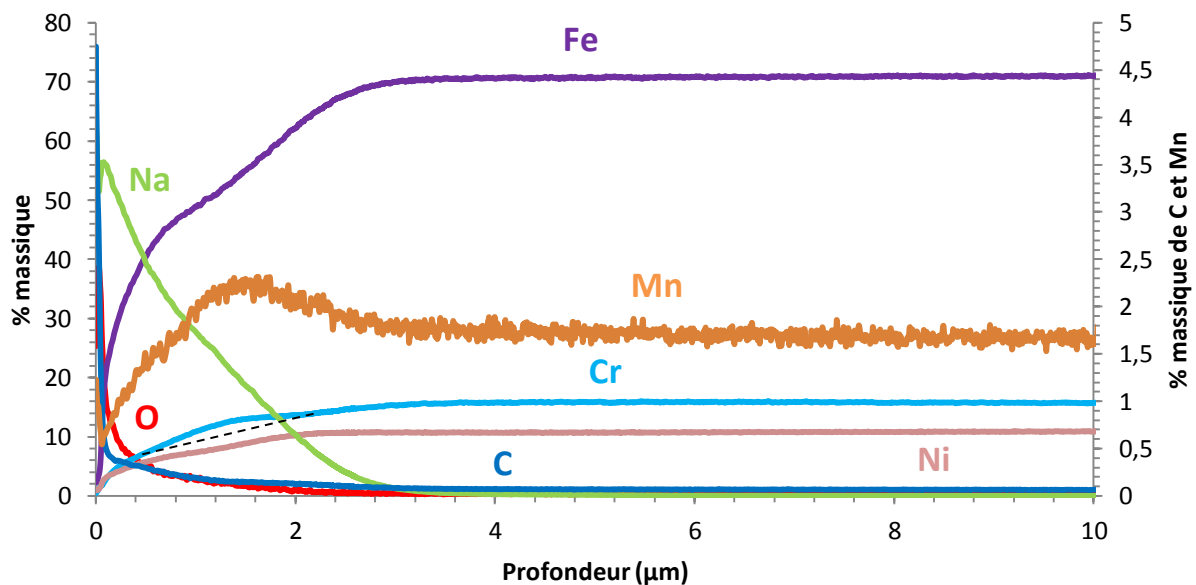


Figure 152 : Profil de composition élémentaire obtenu par SDL après 250 h d'exposition au sodium liquide à 823 K dans du sodium avec environ 200 µg/g d'oxygène dissous

Sur ce profil de composition, on observe la présence d'une pénétration de sodium dans le matériau, du même ordre de grandeur que celle dans les aciers cubiques centrés pour une durée similaire. Dans ces conditions, le seul composé stable d'après les données thermodynamiques sur les principaux constituants des aciers est la chromite de sodium. Le pic de chrome associé n'est pas clairement visible, toutefois, on peut distinguer une légère surélévation du profil entre 1 et 2 µm de profondeur. La présence de chromite de sodium est également corrélée à la présence d'un pic de manganèse. En effet, nous avons constaté sur le T91 pour une durée similaire que la couche d'oxyde, principalement composée de NaCrO_2 est également riche en manganèse, qui a le même comportement que le chrome.

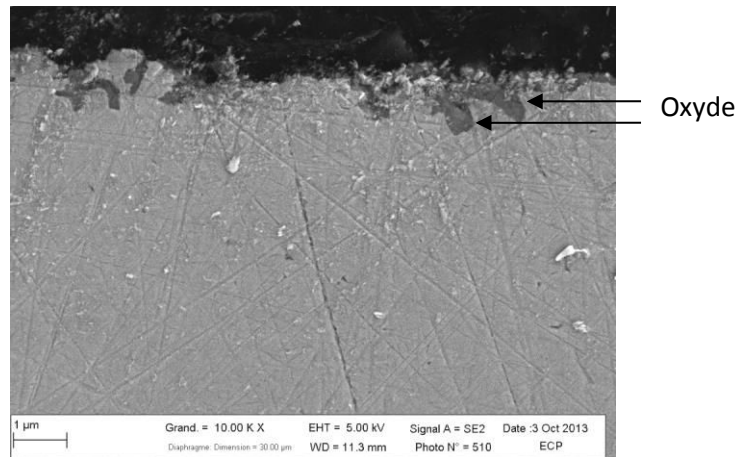


Figure 153 : Micrographie MEB des couches affectées par la corrosion après 250 h d'exposition à 823 K dans du sodium liquide avec environ 200 µg/g d'oxygène dissous

Cette analyse est supportée par une observation de la couche corrodée au MEB. On y voit la présence d'une couche corrodée très irrégulière, probablement constituée d'oxydes. Cependant, la présence d'une couche d'oxyde recouvrant l'échantillon ne peut être ni confirmée, ni infirmée. Il est toutefois observé que l'épaisseur des couches affectées par la corrosion est de l'ordre de quelques microns.

Le mouillage des aciers inoxydables a été relativement bien caractérisé par Longson [Longson 1967] et Hodkin [Hodkin 1976]. Des aciers de type 316, dont les spécifications de composition sont proches de celles des aciers 304, ont été utilisés pour ces études. Ces résultats peuvent donc être extrapolés pour connaître le comportement en mouillage de l'acier 304L utilisé ici. En conséquence, nous avons choisi une température et une durée d'exposition élevées afin de garantir un bon mouillage (250 h à 823 K). On peut également supposer que l'oxygène n'a pas d'influence marquée sur les cinétiques de mouillage. A la sortie des échantillons, un film de sodium adhérent est présent à leur surface. Ce film traduit un état de mouillage avancé par le sodium liquide. D'après les analyses SDL présentées précédemment, et conformément aux données de la littérature, il est possible que le mouillage se fasse sur une couche d'oxydes comme dans certaines conditions pour le T91.

6.2.2. Sensibilité à la FML

Après pré-exposition, les éprouvettes ont ensuite été testées mécaniquement. Les éprouvettes destinées aux essais de référence ont été exposées au sodium en même temps que celles destinées aux essais en sodium. Le sodium résiduel sur ces éprouvettes a ensuite été éliminé dans l'éthanol. Un exemple de courbe force - déplacement obtenue lors d'un essai mécanique à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,06 mm/min est présenté en figure 154.

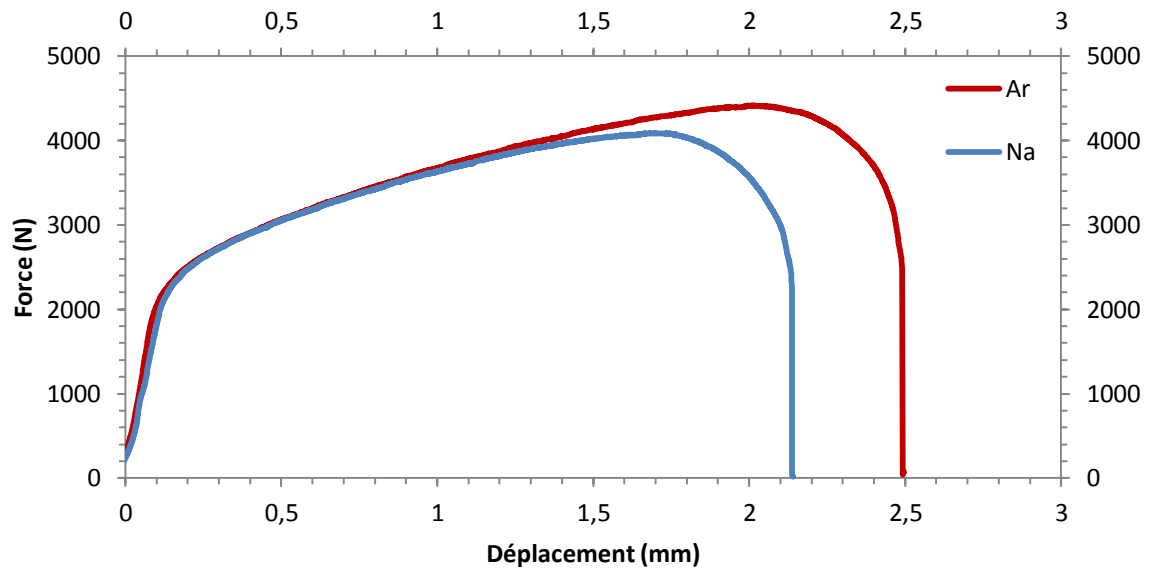


Figure 154 : Courbe force – déplacement de traverse obtenue après un essai mécanique à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,06 mm/min effectué sur une éprouvette d'acier 304L

On constate une réduction des propriétés mécaniques en sodium pour cette condition d'essai. Après observation du faciès de rupture au MEB, on constate qu'elle est associée à une modification du mode de rupture à l'extérieur de la zone utile. Une comparaison des faciès obtenus en sodium et en argon est présentée en figure 155.

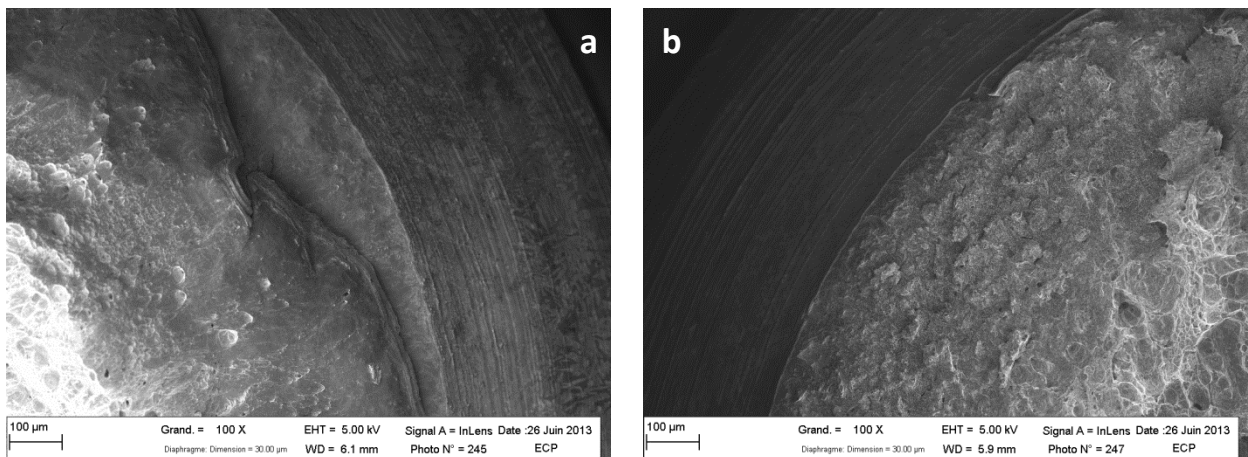


Figure 155 : Micrographies MEB du faciès de rupture obtenu après un essai mécanique effectué à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,025 mm/min sur une éprouvette d'acier 304L: a) en argon, b) en sodium

Les différentes conditions d'essai mécaniques utilisées sont résumées dans le tableau 28. Les résultats obtenus après les analyses des courbes mécaniques et les observations des faciès de rupture y sont également ajoutés. On note qu'aucune pellicule de paraffine n'a été déposée sur les éprouvettes, même à 473 K, où elle aurait pu être utilisée.

| Température (K) | Vitesse de déplacement de traverse (mm/min) | Faciès fragile | R _E | Note |
|-----------------|---|----------------|----------------|---|
| 473 | 0,012 | Non | (-) | Pas d'essai de référence correspondant |
| 523 | 0,015 | Non | 1,04 | Localement, amorçage fragile sur quelques microns |
| 573 | 0,025 | Oui | 0,76 - 0,81 | Essai répété deux fois |
| 623 | 0,045 | Oui | 0,95 | |
| 673 | 0,06 | Oui | 0,81 | |

Tableau 28 : Bilan des différentes conditions expérimentales utilisées pour les essais mécaniques de l'acier 304L

A 473 K, le faciès de rupture est caractéristique d'une rupture ductile. On note que le ratio des énergies à rupture n'a pas été mesuré à 473 K, faute d'essai de référence. Cependant, le mode de rupture observé montre que le matériau n'a pas subi de FML pour cette condition. On ne s'attend donc pas à une réduction significative des propriétés mécaniques. A 523 K, aucune réduction des propriétés mécaniques n'est observée en milieu sodium. Toutefois, localement, certaines zones d'amorce de fissure sont caractéristiques d'une rupture fragile. Une fragilisation de l'acier 304L n'est visible qu'aux températures supérieures à 523 K. Aucune tendance particulière n'est relevée sur les ratios d'énergie à rupture. La réduction d'énergie à rupture à 573 K est légèrement surestimée à cause de la dissolution progressive des composés formés au contact des impuretés (O, H₂O) lors du montage des éprouvettes. En effet, la dissolution de ces composés provoque une modification de l'émissivité du sodium en cours d'essai mécanique et donc indirectement de la température de l'éprouvette via la régulation. Malgré la légère modification des vitesses de déplacement de traverse, la tendance est similaire à celle relevée sur le T91 et l'XC10 : l'acier 304L semble plus sensible à la FML par le sodium liquide à haute température. Une étude paramétrique complète en vitesse de sollicitation et en température serait toutefois nécessaire pour caractériser intégralement la sensibilité de l'acier 304L à la FML dans le sodium liquide.

6.2.3. Mode de rupture

Fractographie

Dans un premier temps, l'observation des faciès de rupture en MEB a été effectuée. Quelques exemples de micrographies sont présentés en figure 156.

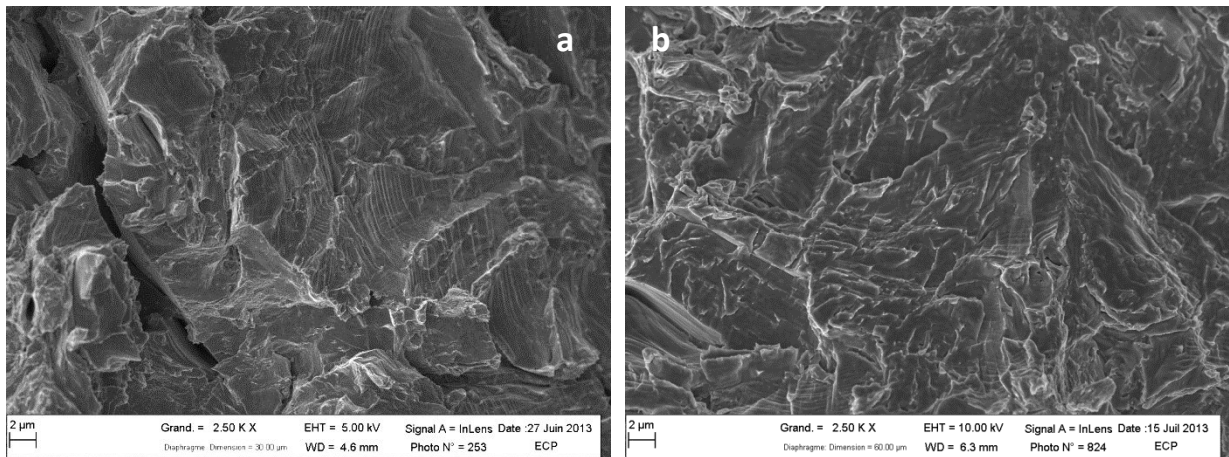


Figure 156 : Micrographies du faciès de rupture de l'acier 304L dans le sodium liquide a) à une température de 573 K et une vitesse de sollicitation de 0,025 mm/min, b) à une température de 623 K et une vitesse de sollicitation de 0,045 mm/min

Comme pour l'XC10 et le T91, les faciès de rupture en sodium sont complexes à interpréter. La longueur caractéristique visible sur les différentes micrographies est très inférieure à la taille des grains avant la déformation. Cela suggère une forte évolution de la microstructure au cours de la déformation et un mode de rupture complexe. En effet, l'acier 304L se déforme par le biais de plusieurs processus de déformation (dislocations, macles de déformation, changements de phase) [Shen 2012]. Plusieurs types d'interfaces avec une sensibilité variable à la FML, peuvent notamment résulter de cette évolution de la microstructure, comme par exemple les macles de déformation, l'interface martensite / austénite, etc.

Sur le faciès de rupture, on remarque de nombreuses stries qui sont en général orientées perpendiculairement à la direction de propagation de la fissure. Un exemple est donné en figure 157. Ces stries peuvent avoir plusieurs origines : arrêts de fissures, bandes de glissement, macles de déformation, etc.

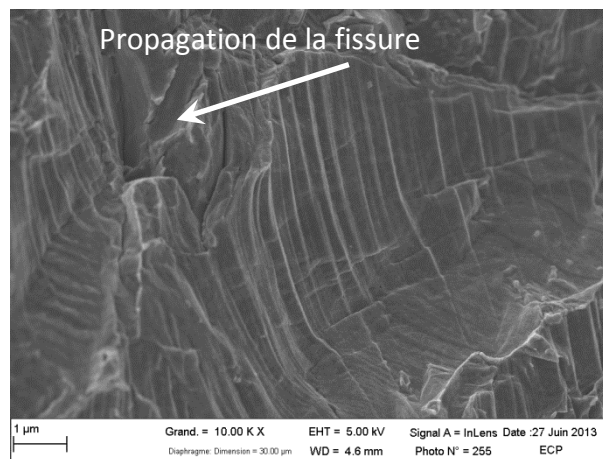


Figure 157 : Micrographies de stries présentes sur le faciès de rupture de l'acier 304L dans le sodium liquide à une température de 573 K et une vitesse de sollicitation de 0,025 mm/min (la direction de propagation de la fissure est indiquée par une flèche)

Analyses EBSD

Afin d'approfondir la caractérisation du mode de rupture de l'acier 304L dans le sodium liquide, des analyses EBSD ont été effectuées sur un échantillon rompu à une température de 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,06 mm/min. L'échantillon a été préalablement préparé suivant la même méthodologie que celle utilisée pour l'analyse du chemin de fissuration dans l'acier XC10 (section 6.1.3). Un exemple de cartographie d'orientation est présenté en figure 158.

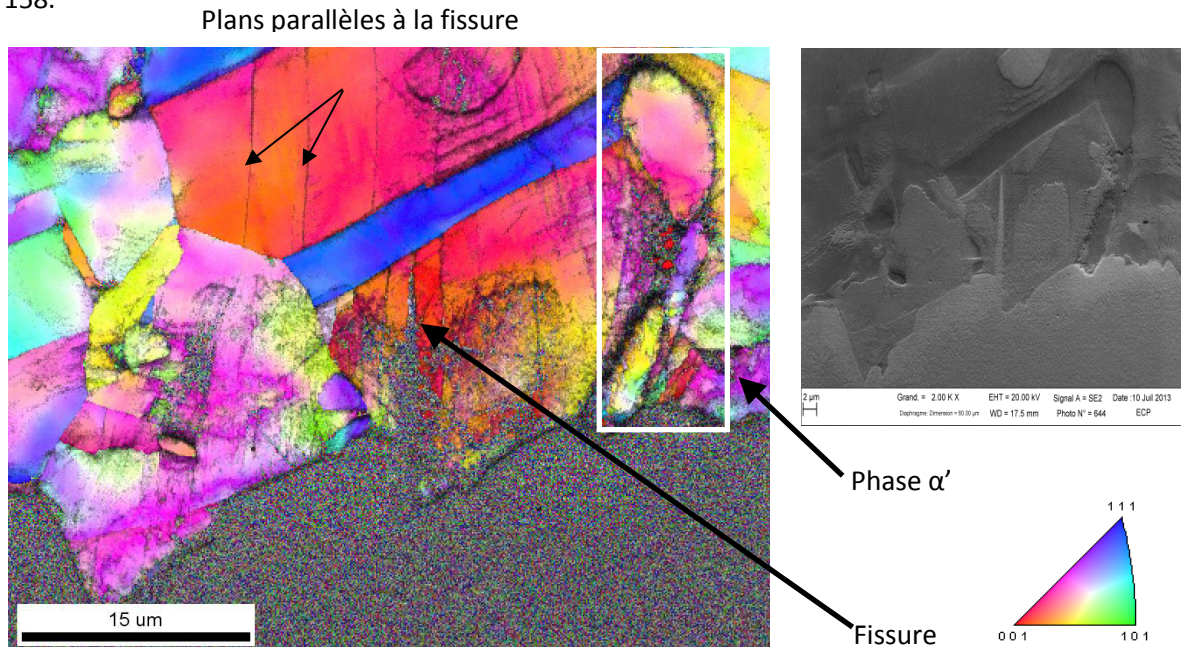


Figure 158 : Cartographies d'orientation obtenues par EBSD sur une coupe transverse d'éprouvette rompue en milieu sodium liquide à une température de 573K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,025mm/min

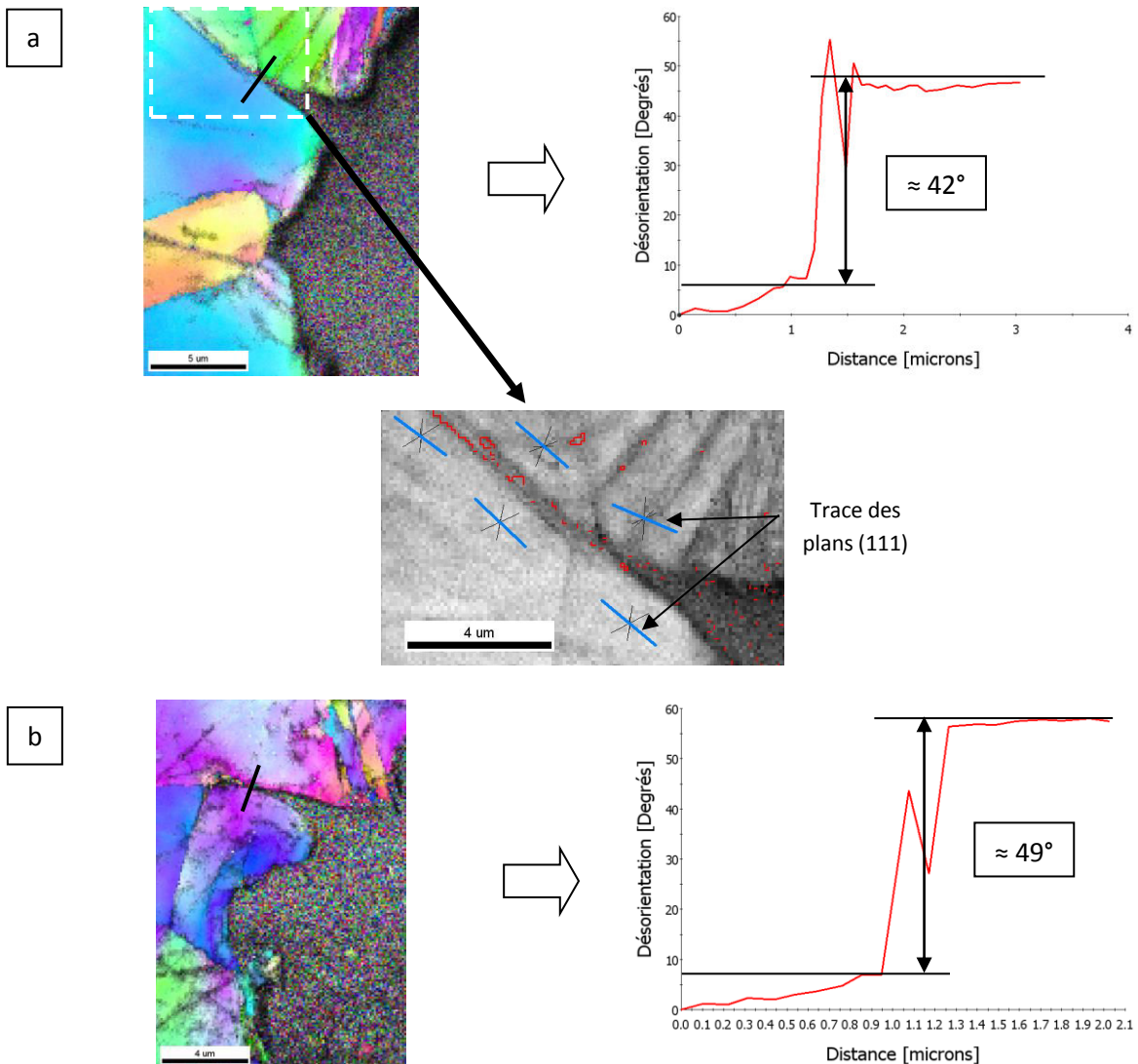
Plusieurs observations peuvent être faites grâce à ces analyses. Tout d'abord, on observe la présence de phase α' , identifiée par EBSD (encadrée en blanc). Celle-ci ne semble toutefois pas former un chemin préférentiel de propagation de la fissure dans nos essais. Le gradient de désorientation présent à l'intérieur des grains traduit une déformation importante du matériau avant sa rupture. Cette déformation détériore la qualité des clichés et leur indexation. Il est donc plus difficile d'identifier le chemin de fissuration que pour l'acier T91 ou XC10. Contrairement au cas de FML de l'acier XC10, la restauration et la recristallisation du matériau ne sont pas observés ici. Sur cette cartographie, on peut également distinguer une fissure fragile traversant un grain, jusqu'à atteindre une macle. La direction de cette fissure est parallèle à des plans identifiés sur les cartographies par leur mauvais indice qualité. Ces plans ne correspondent pas à la famille des plans $\{111\}$. Ce résultat exclut donc qu'une latte de martensite ϵ ou une macle de déformation ait guidé cette fissure à travers le grain.

Dans certaines zones, le chemin de fissuration est toutefois visiblement intergranulaire. Des cartographies d'orientations illustrant cette caractéristique, ainsi que les profils de désorientation associés, sont présentés en figure 159a, b et c. La désorientation locale est mesurée par rapport à l'orientation cristalline à l'origine du profil. Le joint de grain dans lequel passe la fissure en figure 159a semble être un joint de grain $\Sigma 3$ (ou macle) d'après le critère de Brandon. Ce critère spécifie que les plans cristallins du joint doivent être des plans de la famille $\{111\}$ et sa désorientation de $60^\circ \pm 15 \Sigma^{1/2}$ (où $\Sigma = 3$). Les interfaces satisfaisant ce critère sont présentées en rouge sur l'image en nuances de gris de la figure 159a. L'intersection des plans $\{111\}$ parallèles à la surface de rupture

avec le plan de coupe est présentée en bleu. Elle suit la courbure de la surface de part et d'autre de la fissure, ce qui suggère que ce type de joint de grain était également présent dans la zone fissurée et qu'il permet donc la propagation de fissures de FML par le sodium liquide.

Sur la cartographie de la figure 159c, on distingue également des macles à l'intérieur d'un grain. Celles-ci sont probablement des macles de déformation étant donné leur géométrie. Cette observation montre que les mécanismes de déformation observés à température ambiante (maclage, transition de phase, dislocations) sont également présents dans nos conditions d'essais mécaniques (673 K et vitesse de déplacement de traverse de 0,06 mm/min).

Malgré ces observations, une partie du chemin de fissuration reste encore à clarifier. Compte tenu de la déformation du matériau et de la complexité de la microstructure, des analyses complémentaires à une échelle plus fine sont nécessaires afin d'avoir une meilleure compréhension du mode de rupture.



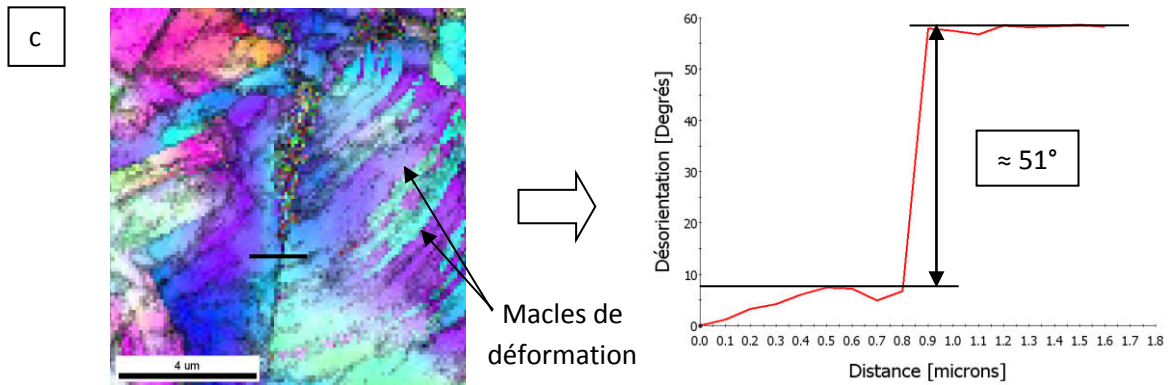


Figure 159 : Cartographies d'orientation et profils de désorientation associés à différentes fissures arrêtées observées sur une éprouvette d'acier 304L testé mécaniquement dans le sodium à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,06 mm/min (le profil de désorientation est tracé en noir)

6.2.4. Etude de la propagation des fissures fragiles

Une réduction des propriétés mécaniques associée à une modification du mode de rupture du matériau a été constatée pour trois conditions d'essai différentes (tableau 28). En utilisant une méthodologie similaire à celle appliquée au T91 et à l'XC10, les vitesses de propagation de fissure ont été estimées. Les valeurs associées sont présentées dans le tableau 29.

| Température (K) | Vitesse de déplacement de traverse (mm/min) | Vitesse de propagation de fissure (m/s) |
|-----------------|---|---|
| 573 | 0,025 | $3,35 \times 10^{-7}$ |
| 573 | 0,025 | $3,28 \times 10^{-7}$ |
| 623 | 0,045 | $4,6 \times 10^{-7}$ |
| 673 | 0,06 | 7×10^{-7} |

Tableau 29 : Vitesses de propagation de fissures estimées dans l'acier 304L en fonction des conditions d'essai mécanique

En négligeant l'influence de la vitesse de sollicitation, on constate que la vitesse de propagation de fissure augmente avec la température. La propagation des fissures de FML dans l'acier 304L semble donc thermiquement activée. Il a été montré précédemment qu'une première estimation de l'énergie d'activation pouvait être extraite de ces valeurs. Pour cela, les caractéristiques des essais ont été représentées dans un repère $\ln(v) - 1/T$. L'alignement des points traduit que l'évolution de la vitesse de propagation de fissure en fonction de la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation associée est d'environ 23 kJ/mol avec un intervalle de confiance à 5 % de $\pm 2,5$ kJ/mol.

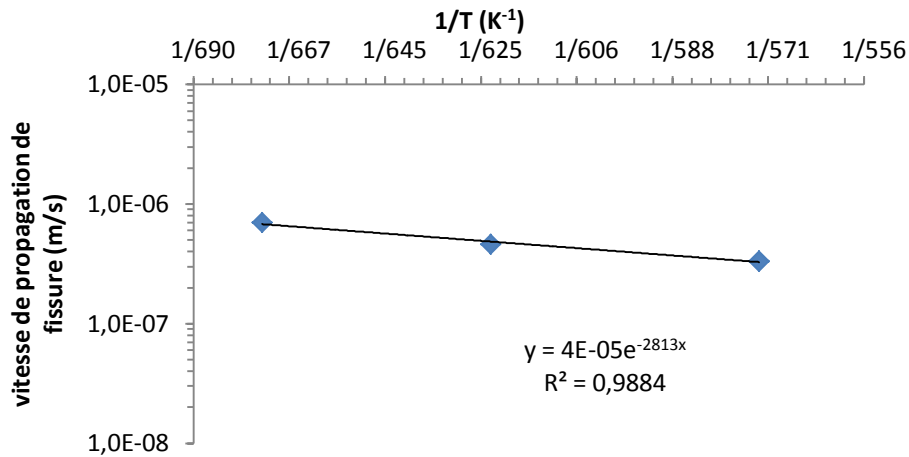


Figure 160 : Bilan des vitesses de propagation de fissures pour l'acier 304L en fonction de la température d'essai mécanique

6.2.5. Discussion

Les essais mécaniques effectués sur l'acier 304L montrent, pour la première fois, que les aciers austénitiques sont également sensibles à la FML dans le sodium liquide. Comme dans le cas du T91, le mouillage se fait sur une couche d'oxyde (NaCrO_2 principalement). Cette couche d'oxyde, formée au cours de la pré-exposition au sodium, n'est pas protectrice contre la FML. La fragilisation de l'acier 304L semble thermiquement activée, au même titre que celle de l'acier XC10 ou T91. D'après ces résultats préliminaires, l'énergie d'activation associée est d'environ 23 kJ/mol. Cette valeur est plus faible que celle mesurée pour l'XC10 et le T91 (≈ 50 kJ/mol). Cette différence de comportement peut avoir plusieurs sources :

- Les aciers XC10 et 304L ont des structures cristallines différentes. En conséquence, l'énergie d'activation liée à la diffusion du sodium dans ces deux matériaux est potentiellement différente. Nous avons suggéré précédemment que la diffusion est potentiellement impliquée dans le phénomène de FML, il est donc naturel de s'attendre à une énergie d'activation différente. Cette caractéristique permet également d'exclure les mécanismes de FML par dissolution en pointe de fissure, puisque ces mécanismes ne présentent pas de différence de sensibilité en température pour des matériaux aux structures cristallines différentes, mais de compositions proches comme ici.
- Le mode de déformation de l'acier 304L est plus complexe que celui des aciers ferritiques. De plus, l'importance relative des différents mécanismes impliqués dans la déformation du matériau est notamment dépendante de la température de l'essai mécanique. Etant donné qu'il est probable que des interactions entre la FML et les structures formées au cours de la déformation aient lieu, il est également probable que l'énergie d'activation mesurée soit affectée par les différents mécanismes de déformation opérant au cours de l'essai. Une meilleure connaissance du chemin de fissuration permettrait notamment d'apporter les premiers éléments nécessaires à la compréhension de ces éventuelles interactions.

En effet, le mode de rupture n'a pas pu être identifié avec certitude bien qu'il semble au moins partiellement intergranulaire. Les processus complexes régissant la déformation de l'acier 304L rendent l'analyse du chemin de fissuration difficile. Il est donc indispensable de procéder à des analyses à une échelle plus fine, par exemple en MET. L'observation d'une macle fissurée suggère que ce type de joints de grains n'est pas insensible à la FML dans le sodium. En effet, Kane a montré que ces joints particuliers ne sont pas complètement immunisés contre une fragilisation due à la diffusion d'impuretés (oxygène) [Kane 2009]. Ils sont cependant probablement plus résistants que des joints de grains généraux comme montré dans d'autres cas de fissuration assistée par l'environnement [Krupp 2003] [Gupta 2006]. Il serait toutefois intéressant de confirmer cette hypothèse par des études plus statistiques, qui permettraient également d'ouvrir des perspectives d'application de procédés tels que l'ingénierie des joints de grains afin de limiter l'effet de la FML par le sodium liquide.

Enfin, l'intensité de la fragilisation de l'XC10 et de l'acier 304L peut être qualitativement comparée à 573 K. Les valeurs du ratio d'énergie à rupture de l'acier XC10 en sodium et en argon sont d'environ 0,72 et 0,8 pour des vitesses de déplacement de traverse de 0,015 mm/min et 0,05 mm/min respectivement. Dans le cas de l'acier 304L, le ratio est de l'ordre de 0,8 pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,025 mm/min. On constate donc que ce dernier est sensible de manière similaire.

6.3. Retour sur les résultats de la littérature

Lors de la partie 5.4.1, nous avons mis en évidence la nécessité d'effectuer des essais mécaniques lents sur des géométries adaptées à la propagation lente de fissures dans le cas du T91. Les faibles vitesses de propagation de fissure mesurées sur les aciers XC10 et 304L permettent de confirmer cette conclusion. Cela implique donc de prendre des précautions similaires pour les études portant sur ces matériaux afin d'éviter une conclusion erronée quant à la sensibilité d'un matériau à la FML dans le sodium liquide.

Il est probable que ces caractéristiques aient conduit Old à une conclusion erronée sur la sensibilité d'un acier bas carbone à la FML dans le sodium liquide [Old 1973]. En effet, des vitesses de déformation relativement rapides ont été utilisées ($\dot{\epsilon} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) sur une géométrie similaire à la nôtre (axisymétrique entaillée). Or, il a été montré dans cette partie, mais aussi par Hilditch [Hilditch 1995] que les aciers faiblement alliés sont également sensibles à la FML dans le sodium liquide.

En regard des nouveaux résultats acquis, nous allons pouvoir réinterpréter ces essais. Des températures de 473 K, 673 K et 873 K ont été utilisées pour les essais mécaniques. A 873 K, le comportement ductile observé s'explique par le fait que la température de retour à la ductilité est certainement dépassée ($\approx 750 \text{ K}$ pour le T91 [Skeldon 1994]). L'essai à 673 K est le plus intéressant car cela constitue probablement la condition où la sensibilité à la FML par le sodium liquide est la plus importante d'après les résultats de notre étude. Old a effectué une pré-exposition de 30 minutes à 923 K pour promouvoir le mouillage. Même si aucune vérification n'est mentionnée, il est probable que le mouillage y ait été accompli étant donné que la teneur en oxygène était de $20 \mu\text{g/g}$. La vitesse de déformation citée par l'auteur est toutefois ambiguë et correspond probablement à celle utilisée pour des éprouvettes non-entaillées. Une vitesse de déplacement de traverse de 1 mm/min a donc certainement été utilisée pour les essais sur une géométrie axisymétrique entaillée. La géométrie est relativement similaire à celle utilisée dans notre étude (longueur utile 15 mm dans les deux cas, diamètre de 3 mm contre 4 mm ici) et les possibles différences de géométrie d'entaille n'affectent probablement pas significativement les résultats des essais mécaniques. On peut donc comparer directement les résultats pour des vitesses de déplacement de traverse similaires. En extrapolant les résultats obtenus pour l'acier XC10 (figure 135), on constate que pour une vitesse de déplacement de traverse de 1 mm/min , l'essai se fait autour de la zone de transition fragile / ductile, du côté du domaine fragile. Ceci peut expliquer l'absence de fragilisation observée par Old à cette température, puisqu'aucune dégradation des propriétés mécaniques n'est probablement visible sur la courbe force - déplacement de traverse. Il est toutefois possible que des fissures fragiles se soient amorcées et propagées sur une courte distance. Ce phénomène expliquerait la difficulté d'interprétation des essais mécaniques mentionnée par l'auteur. Aucune observation MEB des faciès de rupture n'est mentionnée et ces fissures potentielles auraient pu passer inaperçues. Enfin, l'essai effectué à 473 K dans les mêmes conditions de vitesse de sollicitation se place, quant à lui, dans le domaine de comportement ductile du matériau.

Une discussion similaire peut être tenue sur l'étude de susceptibilité à la FML dans le sodium liquide effectuée sur l'Incoloy 800. Le mouillage du matériau a été promu par un maintien en sodium à 673 K [Cordwell 1975]. Cordwell a montré une dégradation des propriétés mécaniques de l'Incoloy 800 à haute température uniquement (873 K – 973 K) pour une vitesse de sollicitation rapide (durée

de l'essai comprise entre 3 et 5 minutes). L'auteur conclut qu'un phénomène thermiquement activé est impliqué dans le phénomène de fragilisation et exclut en conséquence la FML des phénomènes potentiellement impliqués. Or depuis cette époque, de nombreuses études ont suggéré qu'une activation thermique n'est pas à exclure en FML [Krishtal 1969] [Gordon 1982] [Wolski 2008]. Hormis cette conclusion, les résultats de Cordwell sont en accord avec ceux de la présente étude et confirment à la fois que les aciers austénitiques ne sont pas insensibles à la FML par le sodium liquide et que ce phénomène de fragilisation est thermiquement activé.

Enfin, Borgstedt, notamment, a mis en évidence un phénomène de fragilisation des aciers de type 304 en fluage [Borgstedt 1991]. Celui-ci se traduit par la présence d'une réduction du fluage tertiaire, ainsi qu'un mode de rupture intergranulaire plus fréquemment observé. La mise en évidence d'une sensibilité de l'acier 304L à la FML par le sodium liquide, permet de soulever la question d'une fragilisation liée à la FML. En effet, le mode de rupture est, au moins partiellement, partagé. Les observations de Borgstedt suggèrent également une formation et une propagation des fissures facilitées en milieu sodium. Ces caractéristiques sont conformes à ce qui a été observé au cours de nos essais mécaniques, où la rupture s'amorce plus tôt en milieu sodium que sous argon. Il est donc possible que l'accélération du fluage tertiaire de l'acier 304L, observée en boucle anisotherme à basse teneur en oxygène, soit associée à l'occurrence de FML. Cette analyse suggérerait également que la température de retour à la ductilité puisse être potentiellement haute pour les aciers austénitiques (> 823 K). Toutefois, des interactions de la fissure avec les phénomènes de corrosion ne sont pas à exclure et pourraient constituer une autre explication à ces observations. Des études supplémentaires, afin de caractériser en détail la fragilisation des aciers austénitiques par le sodium et la sensibilité d'autres nuances susceptibles d'être utilisées en milieu sodium, seraient donc intéressantes.

Bibliographie

- [Addison 1984] C. C. Addison. « The Chemistry of the Liquid Alkali Metals », John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [Bokshtein 1961] S. Z. Bokshtein, M. A. Gubareva, I. E. Kontorovich, et L. M. Moroz. « Peculiarities of the Diffusion of Carbon in Iron ». *Metal Science and Heat Treatment of Metals* 3, n° 1-2 (1961): 6-9.
- [Borgstedt 1991] H. U. Borgstedt, H.U., et H. Huthmann. « Influence of sodium on the creep-rupture behaviour of Type 304 stainless steel ». *Journal of Nuclear Materials* 183, n° 3 (1 août 1991): 127-136.
- [Cordwell 1975] J. E. Cordwell, et R. D. Nicholson. « Effect of liquid sodium on the tensile and creep-rupture properties of Incoloy 800: Preliminary study ». Berkley Nuclear Laboratories EGB-RD-B-N-3195 (1975).
- [Eberhart 1970] J. G. Eberhart, F. A. Cafasso, H. M. Feder, et W. Kremsner. « Grain Boundary Grooving of Iron in Liquid Sodium » Pp 461-7 of *Corrosion By Liquid Metals*. /Draley, Joseph E. (ed.). New York Plenum Publishing Corp. (1970).
- [François 1995] D. François, A. Pineau, et A. Zaoui. *Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact*. Paris: Hermès, 1993.
- [Gordon 1982] P. Gordon, et H. H. An. « The Mechanisms of Crack Initiation and Crack Propagation in Metal-induced Embrittlement of Metals ». *Metallurgical Transactions A* 13, n° 3 (1 mars 1982): 457-472.
- [Gupta 2006] G. Gupta, Z. Jiao, A.N. Ham, J.T. Busby, et G.S. Was. « Microstructural evolution of proton irradiated T91 ». *Journal of Nuclear Materials* 351, n° 1-3 (2006): 162-173.
- [Hamdane 2012] O. Hamdane, J. Bouquerel, I. Proriol-Serre, J.-B. Vogt, Effect of heat treatment on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 2085-2090.
- [Hilditch 1995] J. P. Hilditch, J. R. Hurley, P. Skeldon, D. R. Tice, The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium, *Corrosion Science* 37 (1995) 445-454.
- [Hodkin 1976] E.N. Hodkin, et M.G. Nicholas. « The wetting of cladding materials and other materials and alloys by sodium », AERE – R 7406, May 1976
- [Kane 2009] W. M. Kane, et C.J. McMahon Jr. « Part II. Effects of grain-boundary structure on the path of cracking in polycrystals ». *Materials Science and Engineering: A* 507, n° 1-2 (2009): 61-65.
- [Krishtal 1969] M. A. Krishtal. « Formation of Dislocations in Metals During the Diffusion of Low-solubility Surface-active Substances ». *Soviet Materials Science: a Transl. of Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR* 5, n° 6 (1 novembre 1972): 537-541.
- [Krupp 2003] U. Krupp, William M Kane, Xinyu Liu, Olaf Dueber, Campbell Laird, et Charles J McMahon Jr. « The effect of grain-boundary-engineering-type processing on oxygen-induced cracking of IN718 ». *Materials Science and Engineering: A* 349, n° 1-2 (2003): 213-217.
- [Longson 1967] B. Longson, A. W. Thorley. « THE WETTING BEHAVIOUR OF SOME ALLOYS BASED ON IRON, NICKEL, AND CHROMIUM IN LIQUID SODIUM. », *The Alkali Metals (Proc. Int. Symp. Held at Nottingham on July 199-22, 1966)*, Chem. Soc. Spec. Publ., no. 22, pp 153-166, 1967.
- [Longson 1973] B. Longson, et J. Prescott. « Some experiments on the wetting of stainless steel, nickel and iron in liquid sodium », *Proceedings of the international Conference on Liquid Alkali Metals*, 171-176, 1973.
- [Martin 2012] M. L. Martin, T. Auger, D.D. Johnson, et I.M. Robertson. « Liquid-metal-induced fracture mode of martensitic T91 steels ». *Journal of Nuclear Materials* 426, n° 1-3 (juillet 2012): 71-77.
- [Old 1973] C. F. Old, P. Trevena, Preliminary investigations into the possibility of liquid metal embrittlement of some ferrous alloys by sodium and lithium, U.K.A.E.A., 1979.

[Shen 2012] Shen, Y.F., X.X. Li, X. Sun, Y.D. Wang, et L. Zuo. « Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel ». *Materials Science and Engineering: A* 552 (30 août 2012): 514-522.

[Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, *Corrosion Science* 36 (1994) 593-610.

[Thorley 1982a] A. W. Thorley, The corrosion of iron in sodium and the influence of alloying elements on its mass transfer behavior, in: H.U. Borgstedt (Eds.), *Materials behavior and physical chemistry in liquid metal systems*, Plenum Press, New York, 1982, pp: 19-35.

[Wolski 2008] K. Wolski, et V. Laporte. « Grain boundary diffusion and wetting in the analysis of intergranular penetration ». *Materials Science and Engineering: A* 495, n° 1-2 (15 novembre 2008): 138-146.

Conclusion

Résultats

Le couple sodium / acier est un cas particulier de la fragilisation par les métaux liquides. En effet, les aciers sont considérés comme insensibles à la FML par le sodium liquide dans la littérature, alors qu'aucun critère connu ne permet d'expliquer cette spécificité. Cette caractéristique a motivé une réévaluation de l'influence du sodium liquide sur le comportement mécanique des aciers au cours des travaux de thèse. L'acier T91, matériau candidat à de nombreuses applications dans le domaine de l'énergie nucléaire notamment, a été montré comme sensible à la FML dans plusieurs autres métaux liquides. C'est pourquoi l'objectif était principalement d'étudier sa sensibilité à la fragilisation par le sodium liquide.

L'état de l'art des connaissances au sujet de la FML, en particulier concernant le couple sodium / acier, a été effectué à travers une bibliographie étendue, qui s'est naturellement orientée vers la physico-chimie du sodium. L'accumulation de ces données a permis la mise en place d'un protocole expérimental et d'un montage d'essais mécaniques dédiés à l'étude de la sensibilité de l'acier T91 à la fragilisation par le sodium liquide. Parmi les particularités du couple sodium / acier, une influence des impuretés non-métalliques présentes en solution était indiquée sur la rupture du T91. Cela a donc impliqué de définir chaque étape du protocole expérimental autour de l'exigence d'une pureté maximale accessible du sodium liquide. Ce point souligne également l'importance cruciale de la physico-chimie dans le cas présent. De plus, avant tout essai mécanique, il est essentiel de s'assurer que le mouillage entre l'acier et le sodium s'est bien établi. Afin de le promouvoir, une étape de pré-exposition dans le sodium liquide avec des conditions de physico-chimie précises a été effectuée dans les pots à sodium de l'installation CORRONa du CEA Saclay.

Des analyses ont permis de caractériser l'interface entre le sodium et le T91 a posteriori de cette exposition, dans le but de connaître les conditions dans lesquelles sont effectués les essais mécaniques et d'obtenir des essais répétables. Cette pré-exposition consiste en réalité en une étape de corrosion à part entière mettant en jeu des interactions complexes entre de nombreux phénomènes (réduction d'oxydes, oxydation, dissolution, carburation, diffusion, etc.). Un des résultats principaux de ces analyses est qu'une couche d'oxyde (principalement NaCrO_2) se forme à l'interface sodium / T91, contrairement à ce qui serait attendu dans un milieu réputé réducteur comme le sodium. Le contact est donc indirect et le mouillage se fait sur cette couche d'oxyde. Il a également été remarqué que l'influence de la carburation, subie au cours de l'exposition au sodium, sur le comportement mécanique du T91 était limitée. Cela, ajouté à une bonne connaissance des ordres de grandeur des distances affectées par la corrosion, a permis de décorrélérer un effet de FML d'un effet mécanique lié à des phénomènes de corrosion opérant lors de la pré-exposition.

L'utilisation d'un montage spécifiquement conçu pour l'étude de la corrosion a permis de balayer différentes valeurs des paramètres de pré-exposition. L'influence de sa durée, de sa température et de la teneur en oxygène dissous dans le sodium ont pu être étudiées à la fois sur le mouillage et la sensibilité du T91 à la FML. Si l'augmentation de la durée et de la température d'exposition permet d'améliorer les conditions de mouillage, conformément à la littérature. Il a été

mis en évidence que l'augmentation de la teneur en oxygène dissous a un effet similaire. En confirmant le lien étroit existant entre les conditions de mouillage et la sensibilité à la FML, nos essais ont également montré que ces paramètres ont une influence directe sur la sensibilité du T91 à la FML dans le sodium liquide. Ce résultat a permis de suggérer que le rôle des impuretés non-métalliques décrit par Skeldon conduit en réalité à une amélioration de la mouillabilité en sodium oxygéné [Skeldon 1994]. De plus, des essais en atmosphère hydrogénée et des analyses chimiques en pointe de fissure n'ont pas permis d'apporter de preuve d'un processus de fragilisation par l'hydrogène ou lié à la diffusion de l'oxygène en pointe de fissure selon un mécanisme de fragilisation dynamique. Cela indique que le phénomène de fragilisation par le sodium liquide doit être pris en compte au même titre que celui observé dans les autres métaux liquides.

Ce résultat établi, les caractéristiques de la FML par le sodium liquide ont pu être étudiées sur l'acier T91 dans un premier temps. L'étude de l'influence des différents paramètres d'essais mécaniques a permis de confirmer les résultats de Skeldon obtenus dans du sodium riche en impuretés non-métalliques. En effet, la diminution de la vitesse de sollicitation et / ou l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la sensibilité à la FML. L'occurrence d'une transition fragile / ductile, fonction de ces deux paramètres a été constatée. En effet, la vitesse de sollicitation associée à la transition fragile / ductile est étroitement dépendante de la température, et montre qu'il y a une activation thermique du phénomène de FML. En outre, plus les paramètres des essais mécaniques ($\dot{\epsilon}$, T) ont des valeurs différentes de celles associées à cette transition, plus la dégradation des propriétés mécaniques est importante. Ce point est essentiel en vue d'une quantification de ces effets de fragilisation sur le comportement mécanique des aciers. De plus, il a été montré que la vitesse de propagation des fissures est également thermiquement activée. L'énergie d'activation impliquée dans la transition fragile / ductile est similaire. Enfin, une analyse poussée des faciès de rupture, à l'aide de plusieurs techniques d'analyse adaptées à l'échelle étudiée (EBSD, MET), a permis de montrer que le chemin de fissuration est interlatte ou intergranulaire, contrairement aux conclusions présentes dans la littérature (quasi-clivage).

La compréhension d'un phénomène passant souvent par une multiplication des conditions et une étude sur des matériaux modèles, la sensibilité de l'acier bas carbone XC10 à la FML dans le sodium a également été étudiée. Les nombreuses conditions d'essai associées à l'étude du comportement mécanique de cet acier ont montré un comportement à la FML similaire en tous points à celui de l'acier T91. Cela a permis de confirmer les conclusions précédemment établies sur le T91. Les caractéristiques de la fragilisation (mode de rupture intergranulaire, énergie d'activation associée à la transition fragile / ductile d'environ 50 kJ/mol) suggèrent un mécanisme commun et semblent compatibles avec la présence d'une étape de diffusion du sodium dans les joints de grains du fer comme déjà énoncé dans les mécanismes de Krishtal et Gordon.

Enfin, il a également été montré que les aciers austénitiques ne sont pas insensibles à la FML dans le sodium liquide, par le biais d'une étude de sensibilité portant sur l'acier 304L. Si le nombre d'essais n'a pas permis de discuter d'un mécanisme potentiel, c'est la première fois qu'un cas de FML d'un acier austénitique dans le sodium liquide est identifié.

Ces nouveaux résultats ont été confrontés avec ceux issus de la littérature. Une nouvelle interprétation est permise en regard des données accumulées lors de notre étude. Celle-ci met en

évidence deux points sur lesquels il est nécessaire d'être extrêmement vigilant lors des études de sensibilité à la FML dans le sodium :

- Le mouillage est absolument nécessaire à l'observation de la FML. Celui-ci est toutefois largement influencé par les conditions physico-chimiques des essais dans le sodium. Celles-ci nécessitent donc d'être caractérisées et prises en compte lors de l'analyse des résultats.
- La fragilisation par le sodium liquide a lieu pour des vitesses de sollicitation lente, la vitesse de propagation des fissures étant limitée. Cela implique une adéquation de la vitesse de sollicitation à imposer lors des essais mécaniques avec la géométrie de l'éprouvette. A cela doit également être ajoutée la prise en compte de l'influence de la température de l'essai mécanique, autre paramètre déterminant pour le mode de rupture.

En conclusion, pourvu que toutes ces conditions soient réunies, le sodium est un milieu fragilisant pour les aciers au même titre que l'indium, le plomb, le mercure, le gallium ou le bismuth par exemple. Il reste à quantifier la réduction des propriétés mécaniques dans des expériences de mécanique de la rupture adaptées au sodium, afin de la prendre en compte dans le dimensionnement des structures.

Perspectives

Une amélioration de la mouillabilité du T91 avec l'augmentation de la teneur en oxygène a été mise en évidence. Cette propriété avait déjà été découverte par Longson sur le fer et le nickel purs [Longson 1967]. Bien que le rôle de l'oxygène semble avoir un lien fort avec les mécanismes de corrosion, le fait qu'il soit encore inexplicé suggère que les différentes étapes liées au mouillage des métaux par le sodium sont encore mal connues. Ceci est notamment illustré par un mauvais accord quantitatif entre les études existantes. Ce sujet mériterait donc une étude dédiée afin d'améliorer sa compréhension.

Les résultats de cette étude suggèrent que le rôle des impuretés non-métalliques est essentiellement limité à une amélioration de la mouillabilité. Une confirmation de ces conclusions pourrait être obtenue par la mise au point d'essais mécaniques in-situ dans une boucle anisotherme ou dans le montage CORRONa, afin d'améliorer encore le contrôle de la teneur en impuretés lors de l'essai mécanique. Dans ces conditions, il serait toutefois indispensable d'effectuer une étape de pré-exposition dans le sodium pour garantir le mouillage des éprouvettes.

Les différents résultats obtenus ont également permis d'avancer sur le plan de la compréhension de la FML. La phénoménologie similaire observée lors de la FML du T91 et de l'acier XC10, indique qu'un mécanisme commun semble régir la FML des aciers à structure cristalline cubique centrée. L'ensemble des données suggère que la diffusion du sodium dans les joints de grains est potentiellement impliquée et pourrait constituer l'étape limitante de la FML dans le sodium. Comme précisé en partie 1.2.2, la diffusivité du sodium dans les joints de grains du fer est relativement lente, et la diffusion hors contrainte mécanique ne permet pas d'expliquer les vitesses de propagation de fissures observées. Il est de plus constaté que la fissuration ne se déclenche qu'après une certaine déformation plastique, comme mis en évidence par Hancock sur d'autres

couples métal liquide / métal solide [Hancock 1971]. Celle-ci influence donc probablement la diffusivité du sodium dans le fer. Cependant, les données de diffusion sous contrainte et en présence de déformation plastique sont malheureusement trop limitées à notre connaissance et mériteraient également une étude dédiée.

Il a également été montré que, dans des conditions propices à l'observation de la FML, les aciers austénitiques sont eux aussi sensibles au phénomène de fragilisation par le sodium. La caractérisation faite du phénomène à leur sujet au cours de cette étude est toutefois succincte et mérite d'être approfondie. En effet, le mode de rupture n'a pas pu être formellement identifié, notamment à cause d'interactions complexes entre la fissure et la microstructure, dues à des mécanismes de déformation également plus complexes. Ensuite, il serait intéressant pour la compréhension des mécanismes régissant la FML dans le sodium de confronter une étude détaillée sur les aciers austénitiques aux conclusions tirées de ces travaux, portant essentiellement sur les aciers ferritiques. Enfin, ces aciers ont un large champ d'applications, et notamment dans le domaine de l'énergie nucléaire et les RNR-Na. Bien que l'influence du sodium sur le comportement mécanique semble limitée dans les conditions d'essai utilisées, il est essentiel de caractériser en détail la sensibilité des nuances potentiellement au contact du sodium liquide.

Tout au long de leur histoire, les aciers vont subir des changements microstructuraux à cause du vieillissement, de l'irradiation ou des méthodes d'assemblage telles que la soudure par exemple (ségrégation aux joints de grains, changement de la taille des grains, grossissement des carbures, etc.). Lors de leur mise en forme, les matériaux peuvent également subir un pré-écrouissage. Toutes ces modifications ont un effet encore inconnu sur la sensibilité de aciers à la FML dans le sodium liquide. Celui-ci reste donc à étudier. Cependant, une compréhension des phénomènes impliqués dans la FML à l'échelle atomique serait très utile pour prévoir, au moins qualitativement, la nature de l'influence de ces modifications microstructurales.

Bibliographie

[Hancock 1971] P. C. Hancock, et M.B. Ives. « The role of plastic deformation in liquid metal embrittlement ». Canadian Metallurgical Quarterly 10, n° 3 (1971): 207-211.

[Longson 1967] B. Longson, A. W. Thorley. « THE WETTING BEHAVIOUR OF SOME ALLOYS BASED ON IRON, NICKEL, AND CHROMIUM IN LIQUID SODIUM. », The Alkali Metals (Proc. Int. Symp. Held at Nottingham on July 199-22, 1966), Chem. Soc. Spec. Publ., no. 22, pp 153-166, 1967.

[Skeldon 1994] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, Corrosion Science 36 (1994) 593-610.

Annexe 1 : Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel

ARTICLE IN PRESS

Corrosion Science xxx (2013) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Corrosion Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci

Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel

S. Hémyery^a, T. Auger^{a,*}, J.L. Courouau^b, F. Balbaud-Céli er^c^a ECP/MSSMAT, UMR CNRS 8579, Grande voie des vignes, 92295 Chatenay-Malabry, France^b CEA, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France^c CEA, DEN, EC, DADN, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 February 2013
Accepted 5 July 2013
Available online xxxxx

Keywords:
A. Steel
A. Sodium
B. TEM
C. LME

ABSTRACT

The liquid sodium embrittlement susceptibility of the T91 steel in a standard metallurgical state has been studied with varying dissolved oxygen levels. The experimental procedure consists of a pre-exposure wetting step in static sodium before mechanical testing in liquid sodium. The oxygen impurity plays the role of a wetting promoter that facilitates LME of the T91 steel rather than taking part in the fracture process. Brittle grain boundary decohesion is observed using transmission electron microscopy on focused ion beam prepared foils. This settles the issue about the susceptibility of steels to liquid metal embrittlement in liquid sodium.

  2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The use of liquid sodium is currently considered as coolant for fast nuclear reactors. Because of the potential impact of such environment on the components, there is interest in revisiting the interactions of sodium with structural materials. Its influence on steels has been reviewed recently in [1–3]. Steels, exposed to a liquid metal, experience corrosion phenomena and potentially liquid metal embrittlement (LME). LME is defined here as a change in the fracture mode from ductile to brittle. The martensitic T91 steel is one of the materials selected for fast reactors due to its high strength at elevated temperature, its low thermal expansion, its good corrosion and irradiation resistance. The standard metallurgical state of this material is a tempered martensite obtained after a normalization heat treatment (1 h austenitization at 1323 K followed by tempering at 1023 K). In this metallurgical state, T91 has been found sensitive to LME with liquid indium [4], mercury [5] or lead–bismuth eutectic [6–9]. Screening tests with sodium were carried out early in the history of LME phenomenology. A quenched and tempered steel was tested by Rostoker [10] at a single temperature (398 K) without the protection of an inert gas. A mild low alloy steel was later tested at 423 K and 523 K by Tanaka [11]. Low carbon steel and 316 stainless steel were subsequently tested in high purity sodium at 473 K and 573 K by Old [12]. While the Fe/Na system belongs to the same thermodynamical class than the Fe/In–Hg–Pb–Bi systems (i.e. low mutual solubilities and no intermetallic phases), no embrittlement was reported and the so-

dium medium was then accordingly reported as an inert environment. Tensile, creep and fatigue testing in a well controlled sodium chemistry (sodium loop purified by cold trapping) were later performed by Chopra [13] on austenitic and martensitic steels at working temperatures of a sodium cooled reactor (over 800 K). Recently, low cycle fatigue [14] and creep fatigue [15] testing were performed in high purity sodium at the temperatures of 823 K and 873 K. These mechanical tests in sodium at high temperature did not show any embrittlement issue, strengthening the generally held opinion that sodium is not an embrittling medium for iron based materials. Phenomenological criteria for LME are low mutual solubilities, no intermetallic phases and good wetting [16]. This applies to the Fe/Na couple therefore it could potentially be prone to LME. Consequently, one has to be careful about the mechanical tests parameters (stress concentration, temperature and strain rate) and about the specific chemistry of sodium (dissolved impurities and the nature of the liquid metal/solid metal interface). An extended survey of the test parameters is required to fully assess the LME susceptibility. These preliminary studies, being limited to a small window of parameters, may have missed the range where LME can happen. It could also be an incomplete or absence of wetting as Old was already warning about in his LME review [17]. Indeed, it was shown with sodium that the wetting behavior on pure metals (including iron) is totally changed from non-wetting to total wetting when removing the native oxide by ion bombardment [18]. Good wetting is therefore far from warranted, simply with exposure in a reductive medium such as sodium. Nevertheless it might occur after long term evolution.

The first signs of embrittlement in a sodium media were established in tensile tests, precisely on the T91 steel in its standard

* Corresponding author. Tel.: +33 1 41 13 15 97.
E-mail address: thierry.auger@ecp.fr (T. Auger).

metallurgical state [19]. The triggering factor was the presence of intentionally added impurities in sodium. In these experiments, addition of NaOH was used to saturate sodium in both oxygen and hydrogen (soda decomposes into sodium at temperatures lower than 685 K). The authors extended their investigations to various iron based materials, showing an equally detrimental influence of polluted liquid sodium [20]. Upon purification of sodium by cold trapping (a standard purification process) the LME behavior of these materials could be mitigated. The authors, then, suggested that the non-metallic impurities, hydrogen and/or oxygen, are responsible for the ductile to brittle transition observed at temperatures between 423 K and 748 K. With respect to these impurities, sodium itself was therefore still viewed as an inert environment. In such conditions (sodium saturated with soda), the embrittlement phenomenon is temperature and strain rate sensitive. It was notably found that increasing the strain rate, as well as lowering the temperature, leads to a reduction of the intensity of the embrittlement. It is to be noted that strain rate has the same influence on T91 embrittlement than reported in other liquid metals like mercury [5] or lead bismuth eutectic [21], where decreasing the testing strain rate also leads to a higher reduction of the mechanical properties. The LME susceptibility of metallurgically modified T91 has been recently investigated in sodium [22]. The authors found LME manifestations at slow strain rate between 573 K and 823 K with clear intergranular cracking but only in a metallurgically hardened state, obtained by performing an incomplete tempering at a lower temperature than the one recommended. Its intensity increases with temperature in a similar manner than in the work of Skeldon [19]. While in the standard T91/Na case, a ductility recovery temperature is reported beyond 748 K, no ductility recovery is observed with hardened T91. This is coherent with the generally observed detrimental influence of the stress level on LME susceptibility [19]. Indeed, the recovery in the standard state has been attributed to the onset of stress relaxation at high temperature whereas the stress levels are significantly higher in the hardened tempering condition.

The review of the known experimental results suggests that the sensitivity of standard T91 to LME by nominal Na is not yet settled. Considering each impurity separately, only hydrogen is known to have a detrimental effect on T91 but it is essentially observed at low temperature close to room temperature [23]. For example, the hydrogen embrittlement of a similar steel (HT9) is known as a function of temperature in a gaseous hydrogen environment [24]. No hydrogen embrittlement occurs beyond 473 K on HT9. However one can find embrittlement for T91 in polluted sodium up to 748 K, almost 300 K above any known hydrogen embrittlement at short term exposure. While it cannot be completely excluded, it is therefore unlikely that hydrogen is the root cause for this embrittlement case as also noted by Skeldon [19]. This motivates the study presented here that revisits the embrittlement case of T91 steel in a standard metallurgical state by liquid sodium. As a check for the hydrogen immunity of T91, the influence of high hydrogen contents in sodium was nevertheless investigated. Since a good wetting is necessary to assess the potential LME effect, pre-exposure steps were introduced to promote wetting prior to mechanical testing. Oxygen being an important factor in wetting [25], the oxygen content was varied (three conditions) using chemical processes to qualitatively assess the potential influence of dissolved oxygen on T91 wettability. Since the wettability depends on the kinetics of interfacial reactions, various temperatures and durations of exposures were then applied in order to look for the right wetting conditions. We could perform mechanical tests in different wettability states and therefore test the link between LME and wettability.

Knowing the crack path is essential in any environmental fracture problem. It leads to a better understanding of the fracture

mechanism and a better analysis of fracture surfaces. It is also a fundamental input for modeling. The T91 steel microstructure is a fine and complex martensitic microstructure potentially highly deformed before fracture. These types of investigations require the use of nanoscale resolution tools for a correct assessment. The crack path has therefore been characterized by TEM observation of FIB machined TEM foils from the fracture surface of specimens tested following the approach pioneered in [4]. Chemical analysis (EDX and EELS) enables us to discuss the residual chemistry of the crack tip with nanoscale resolution at arrested cracks. It is used to assess a potential grain boundary oxidation mechanism that would be an alternative degradation mechanism to LME.

2. Materials and experiments

2.1. Materials

The composition of the steel, provided by Industeel, is given in Table 1.

In the as-received state, the material was normalized for 1 h at 1323 K and tempered for 1 h at 1023 K. The resulting microstructure is a tempered martensitic microstructure with prior austenitic grains of 20 μm mean size and martensite tempered laths of 0.5 μm mean width. M_{23}C_6 carbides decorate prior austenitic grains and lath boundaries and finer MX precipitates are present within the lath and at the boundaries [26]. The average Vickers hardness of the steel is 220 HV. Plane strain condition is more prone to LME than plane stress condition [27]. Therefore, a cylindrical notched geometry is used to assess the influence of liquid sodium on the mechanical behavior of T91 steel. This enables testing in higher triaxiality conditions than in most of the previous studies in liquid sodium. The tensile specimens have a gauge diameter of 4 mm and a gauge length of 15 mm. A notch of 500 μm depth with an opening angle of 60° was mechanically machined. Due to different machining times, samples have a tip radius between 25 μm and 60 μm . It leads to a slight change in triaxiality between the different samples batches. It is not expected to affect the results and the conclusion of this study. The notch is used to hold liquid sodium in place providing a convenient test geometry. High purity sodium was provided by Métaux Speciaux. The chemical analysis provided by the manufacturer is given in Table 2.

2.2. Experimental procedure

The notched tensile specimens have been pre-exposed in static sodium with varying oxygen levels. This step is performed to promote sodium wetting on T91 when possible. The pre-exposure setup consists of a glove box system for static corrosion testing under pure inert cover gas condition [28]. The sodium is contained in a molybdenum crucible that is disposed within an alcove at the bottom of a high purity argon glove box. The oven is located outside the box around the alcove for safety. The temperature

Table 1
T91 martensitic steel composition.

| Element | Cr | Mo | V | Mn | Si | Ni | C | Nb | Fe |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| Weight % | 8.90 | 0.89 | 0.20 | 0.40 | 0.24 | 0.12 | 0.10 | 0.08 | Balance |

Table 2
Sodium chemical analysis.

| Element | Ca | Cl | Fe | K | Na |
|----------------------|----|----|----|---|---------|
| $\mu\text{g g}^{-1}$ | <2 | 4 | 1 | 4 | >99.95% |

ARTICLE IN PRESS

S. Hémerly et al./Corrosion Science xxx (2013) xxx–xxx

3

can be set up to 923 K. The alcove is sealed during exposure with 99.9999% pure argon. The glove box has a closed loop argon cover gas system which is constantly purified by molecular sieves. The oxygen and moisture contents of the atmosphere of the glove box never exceed 10^{-4} atomic%. This enables specimen handling without concern for oxygen and water gaseous reaction. For each test, a new lot of high purity sodium is used (after use, the sodium is disposed off). A purification procedure, similar to the one used for lead–bismuth eutectic [29], is first applied to ensure the lowest achievable pollution of the liquid sodium. It consists of a mechanical scratch of the sodium ingots surfaces before melting into the inert crucible inside the glove box. The sodium is then held liquid at a temperature of 383 K for 48 h. This is performed to provide enough time for crystallization of impurities at the surface (Na_2O , NaH) which are then removed by carefully skimming the free surface. This preparatory procedure was used as a basis for all the exposure conditions.

The first sodium conditioning, a sodium batch with a very low content in oxygen, was prepared by the following procedure. The oxygen content of the sodium bath is first lowered close to the solubility limit at 383 K using the preparatory steps described previously. After insertion of a zirconium foil, the sodium batch was maintained at 873 K for 70 h prior to the specimen exposures. The oxygen content of sodium is then lowered to at least 4.3×10^{-4} atomic%. Tests carried out with this condition will be labeled “very low oxygen sodium”. The sodium bath is then brought to 383 K and the crucible is opened to introduce the specimens. Observation of the sodium free surface revealed a highly reflective metallic like aspect. This indicated a very low level of dissolved

oxygen because the saturation at 383 K is 4×10^{-4} atomic% (see the graph a in Fig. 1 [30]). Re-opening the crucible to insert specimens can only change the content of oxygen and hydrogen impurities in a very limited extent due to the short time and the high purity of the cover gas. After then the zirconium foil was kept in the sodium bath and specimens were exposed 160 h at 823 K. The sodium batch is disposed off at the end of the exposure.

The second sodium conditioning is thus obtained after preparing a new sodium bath in similar manner than described in the preparatory procedure. Although the oxygen content is not continuously monitored, measurements of the oxygen content at 823 K were carried out occasionally during similar corrosion tests with a sodium oxygen probe (an $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ reference electrode). The oxygen content was measured at 1×10^{-3} atomic% after 900 h [28] in accordance with the Thorley oxygen solubility relation [30] (graph a in Fig. 1). Tests carried out with this condition will be labeled “low oxygen sodium”. The exposure was performed in this condition for 48 h at 723 K. In addition to the tensile specimens, a corrosion specimen, mechanically abraded up to 1200 SiC paper, was added in this pre-exposure condition to characterize the evolution of the interface by glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES). Some specimens were extracted after 24 h to investigate the influence of the duration of the exposure. The same sodium bath was then heated to 823 K for 117 h to investigate the influence of the temperature of the exposure. Some specimens were extracted after 48 h.

To assess a potential influence of dissolved metallic species, some LME pre-exposures were done at the end of long term sodium corrosion tests (unrelated with this study) with similar oxy-

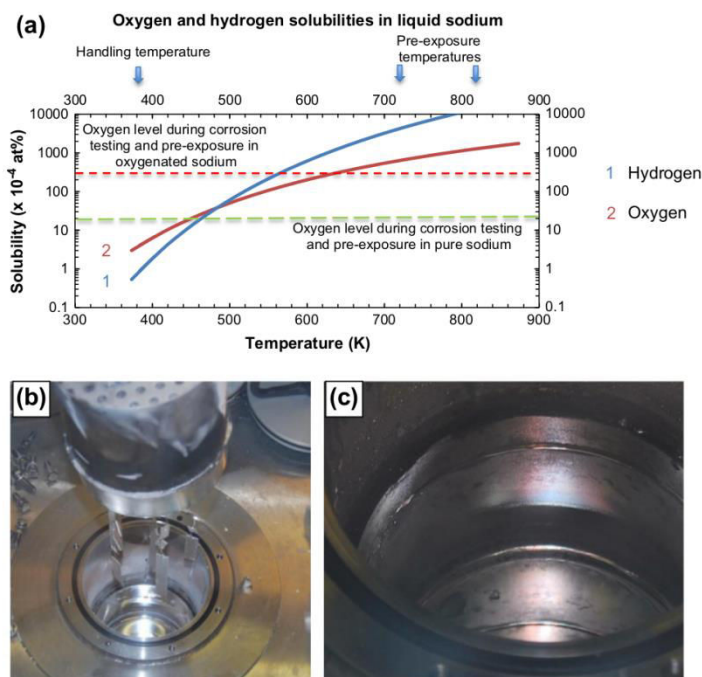


Fig. 1. Some pictures during the corrosion step: (a) Graph of the oxygen solubility in liquid sodium as a function of temperature [30,32], (b) Picture of the reflective low oxygen sodium bath after 1200 h of corrosion testing, (c) Picture of the oxides covered oxygenated sodium bath after 2500 h of corrosion testing (For interpretation to colours in this figure, the reader is referred to the web version of this paper).

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

gen content. Corrosion testing was performed from 4200 to 5000 h at 823 K. This brings the iron concentration close to saturation ($\sim 0.21 \times 10^{-4}$ atomic% at 823 K [31]). The saturation level for other metalloids at such temperature is near 10^{-4} atomic% but none could be detected conclusively by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). After the corrosion tests, no change was noticed on the reflectivity of the sodium surface at 383 K which still have a highly reflective metallic like aspect (Fig. 1b). The resulting sodium bath was then re-used for our pre-exposure step and LME test. No difference in LME susceptibility was noted therefore we disregard the level of metalloids dissolved in sodium in our analysis.

The sodium exposure condition with the highest oxygen content was set up by adding analytical grade Na_2O compound corresponding to 2.88×10^{-2} atomic%. Unlike the addition of soda that releases hydrogen, the dissolution of Na_2O enables direct assessment on the potential role of oxygen without interference from hydrogen. Na_2O was added to a new batch of sodium prepared as the previous ones. Corrosion specimens were then introduced and tested during 4200 h at 823 K. Here again, we disregard the change in the level of metalloids due to this long time exposure. The pre-exposure wetting step was performed thereafter. Tests carried out with this condition will be labeled “oxygenated sodium”. It is to be noted that after cooling down to 383 K, the surface no longer looked shiny and bright but precipitated Na_2O was clearly visible on the surface confirming the presence of excess oxygen (Fig. 1c). It is clear that during handling, oxygen was oversaturated and that during the pre-exposure of 48 h at 723 K, it is expected that oxygen is fully dissolved in sodium providing the dissolved oxygen condition we are looking for.

After exposure of the tensile notched specimens, the specimens are removed from the crucible. The excess of sodium is mechanically removed under the protection of the cover gas in the glove box and only the sodium filling the notch is kept. This procedure enables an easy handling of the specimens by limiting the amount of sodium to be dealt with. Traces of oxygen and water that are present in the mechanical test mounting glove box atmosphere potentially react with solid sodium during the time exposure required for handling and lead to the formation of traces of Na_2O and NaOH. The film formed will dissolve then in the liquid sodium [32], slightly increasing the content of dissolved oxygen and hydrogen. The sodium filling the notch of these specimens was therefore covered with a thin film of paraffin to prevent contamination during mechanical test mounting where the purity of the cover gas is

not as good as in the pre-exposure setup. This proved to be an efficient method at low temperature, as paraffin is not reactive with sodium and the potential dissolution of carbon or hydrogen in sodium has not shown any consequence on the behavior of the material during tests in high purity sodium. However, this method was not applied to specimens tested above 473 K due to the vaporization and redeposition of paraffin above that temperature. The samples were then enclosed in two argon filled polyamide air-tight boxes put inside one another to protect them from oxygen and humidity during the transfer to the tensile testing setup. The mechanical testing setup is presented in Fig. 2. It consists of an electromechanical universal testing machine MTS 20/M 100 kN equipped with a glove box under flowing argon. The oxygen content and the moisture of the cover gas atmosphere are continuously monitored in order to start the transfer when the oxygen and water vapor partial pressures reach the lowest achievable levels in the current setup (oxygen content $< 2.5 \times 10^{-2}$ atomic%, moisture content $< 5 \times 10^{-2}$ atomic%). The specimens are first mounted on the tensile testing machine while staying inside the transfer glove box. The transfer time was usually less than a quarter of an hour. A secondary enclosure is then mounted to properly isolate the specimen during testing. It is swept by a high purity argon flow (alphagaz 2 from AirLiquide quality with certified oxygen and moisture content $< 5 \times 10^{-5}$ atomic%) that purifies the atmosphere. The oxygen content and the moisture inside the secondary enclosure are monitored during testing using a zirconium oxygen sensor (Zirox® probe) and a moisture analyzer (Shaw® probe) respectively. The tensile tests are started when the oxygen content is less than 5×10^{-4} atomic%. The residual moisture content is less than 5×10^{-3} atomic% in these conditions. When the atmosphere has been purified by flowing argon, the assembly is heated by Joule effect and the temperature is monitored by a pyrometer (Impac® IP140, spectral range $4.3 \mu\text{m}$ wavelength) with a precision of ± 5 K. Due to the high purity of the cover gas of the secondary enclosure, there is minute amount of contamination by non-metallic impurities of sodium during tensile testing. In the very low and low oxygen sodium conditions, the surface was highly reflective after melting, indicating no absorption of impurities. In the oxygenated sodium condition, a surface film could be seen during mechanical testing attesting clearly the presence of Na_2O . The specimens have been tested either with varying cross-head displacement rates (between $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ and $2.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) and within a temperature range from 398 K up to 673 K.

Tests performed under hydrogenated atmosphere were performed on specimens exposed to the low oxygen condition.

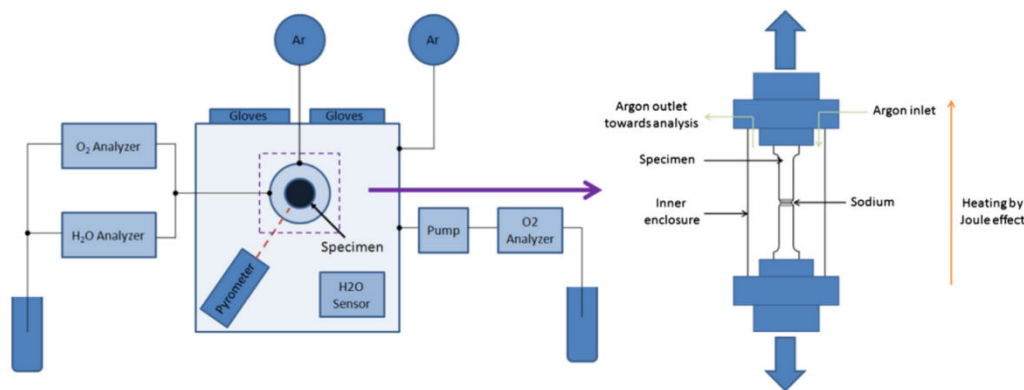


Fig. 2. Presentation of the tensile testing setup.

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

ARTICLE IN PRESS

S. Hémerly et al./Corrosion Science xxx (2013) xxx–xxx

5

Hydrogenated sodium was obtained by supplying hydrogenated argon (Ar + 5% H_2) before rising the temperature of the specimen. The notched tensile specimen is held at the test temperature for 10 min before the tensile test begins to ensure dissolution of hydrogen into liquid sodium. The kinetics of hydrogen dissolution into liquid sodium is fast enough to guarantee equilibrium hydrogen content in liquid sodium at 573 K and 673 K [32]. Such partial pressure of hydrogen ensures hydrogen saturation of liquid sodium at 573 K (the saturation concentration of hydrogen is 3.6 atomic% at 573 K in oxygen free sodium and 6.9 atomic% at 673 K) [33]. With such cover gas condition, the surface quickly becomes grey indicating that NaH is formed. Tests carried out with this condition will be labeled “hydrogenated sodium”.

Due to the limited availability of specimens, only two mechanical testing conditions (398 K for a crosshead displacement rate of $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ and 573 K for a crosshead displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$) were tested for all oxygen condition (very low oxygen, low oxygen and oxygenated conditions). Most of the specimens were used to carry out a complete scan as a function of strain rate and temperature in the low oxygen condition. A scan for LME susceptibility as a function of strain rate in the oxygenated sodium condition and as a function of temperature was performed in the hydrogenated sodium condition. After testing, the specimens were washed with pure ethanol. For each tensile test in sodium, a reference test has been performed in high purity argon. Reference specimens were thermally aged prior testing either in a furnace under secondary vacuum (<1 mPa) or in static sodium for comparable durations. This enables to compare samples with the same thermal history and to rule out any unexpected aging induced by the pre-exposure. The corresponding reference tests after furnace aging were performed in hydrogenated atmosphere using the same gas as in hydrogenated sodium tests.

Fracture surfaces have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a LEO 1530 FEG-SEM. The composition profile of the low oxygen sodium corrosion layers have been assessed by GD-OES using the Horiba Jobin-Yvon GD-Profilier 2 in the radio-frequency mode (30 W and 800 Pa). The Focused Ion Beam (FIB) lift-out has been carried out using a FEI Helios 650 Dual beam FIB on samples tested in sodium at 523 K and 673 K. The transmission electron microscope (TEM) observations to characterize the crack path and the chemical composition at the crack tip were carried out with a FEI Titan Chemistem microscope for energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and a Jeol JEM-2010 FEF for the electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis.

3. Results

3.1. Characterization of the sodium–steel interface

The native oxide of T91 is a nanometer thick iron–chromium oxide at room temperature. Sodium is seen as a reducing agent and dissolution of native oxide scales on steels is taken for granted. However corrosion by liquid metals can also lead to the formation of new phases and modified layers. GD-OES depth profile for different elements was performed on corrosion specimen exposed in low oxygen sodium. The 2 μm profile after the 48 h of pre-exposure at 723 K (low oxygen sodium) is shown in Fig. 3. Enrichment in sodium and oxygen on a thickness of approximately 400 nm is observed at the interface. The major element, iron, continuously decreases close to the surface. The formation of NaCrO_2 oxide in the sodium/steel systems is expected in our pre-exposure conditions based on past thermodynamical studies [34]. Because the exposure time of our preparation is short, there may be some remaining native oxide scale too thin to be detected. The varying profiles of iron, chromium, sodium and oxygen suggest an irregular sodium chromite steel interface. One can notice slight chromium depletion within an adjacent layer of approximately 200 nm that would be naturally explained by the selective Cr oxidation occurring during the sodium chromite oxide formation [34,35]. At longer time exposure, one indeed observes the formation of a thicker NaCrO_2 oxide scale. The extent of sodium penetration in T91 is not clear as there seems to be a notably high concentration of sodium up to the T91 matrix zone. The nanoscale characterization of the interface is left for future work. The measurement of the carbon content is qualitative by GD-OES, but it indicates a slight increase in concentration that hints at the formation of a carburized layer up to a depth of about 1.3 μm . The formation of this layer is indeed well known for 9Cr steels in liquid sodium with carbon impurity [36,37]. No significant mechanical changes are expected to be induced by such tiny carburized layer. Samples exposed for longer duration (250 h) were observed by SEM after etching using Murakami's reagent (1 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ and 1 g KOH for 10 mL H_2O) and tested by nanoindentation. An increase of the number of carbides, a coarsening of the existing ones and a slight increase of the hardness were observed.

3.2. Wettability in sodium as a function of the oxygen content and LME at 398 K and 573 K

As mentioned in the motivation of this study, the wettability when one starts from the native substrate oxide depends on the

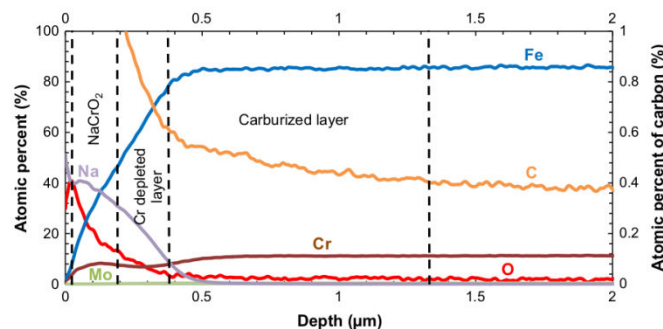


Fig. 3. GD-OES profile of 2 μm depth from the surface of a corrosion specimen after 48 h at 723 K in low oxygen sodium (For interpretation to colours in this figure, the reader is referred to the web version of this paper).

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

kinetics of interfacial reactions (dissolution, phase change). Various temperatures and durations of exposures were thus applied for the pre-exposure conditions. The analysis of qualitative visual estimation of wetting, mechanical tests results and SEM observations of the fracture surface are reported in Table 3.

After extraction of the specimens from the very low oxygen sodium bath, there was no sodium film adherent on the specimens gauge length (some sodium remained in the notch). This hints that no wetting was achieved in this exposure condition while the presence of a remaining sodium drop still enabled to carry out a mechanical test in a meaningful way. The samples were mechanically tested (in sodium and reference sample) at a temperature of 398 K with a crosshead displacement rate of $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ and at a temperature of 573 K with a crosshead displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ (slightly higher there to avoid sodium vaporization before the end of the test). No difference could be seen for the mechanical behavior and the fracture surface between the reference test in argon and the test performed in sodium.

For the specimens exposed in low oxygen sodium at 723 K for 24 h, the results are the same than the very low oxygen sodium condition. No adherent sodium film is present on the specimens and no embrittlement was observed. The results started to vary while increasing the temperature of the pre-exposure or the temperature of the mechanical test. At an exposure duration of 48 h at 723 K, one could observe one case showing partial wetting (a sodium film was partially covering the specimen) and LME was observed at 573 K but not at 398 K. At an exposure temperature of 823 K, the wettability started to be qualitatively different from the previous conditions. After 48 h of exposure, an adherent sodium film covers part of the specimen. The coverage was integral after 117 h exposure. This shows that a full wetting of the specimen occurred between 48 h and 117 h exposure at 823 K. Therefore, an increase of the exposure duration enhances the

wettability of T91. Since we found an oxide layer in that condition, wetting takes place on the in situ built oxide. LME at 398 K is only observed after an exposure time of 117 h while it can be observed after only 48 h of exposure if the test is performed at 573 K. Other exposure conditions in sodium led to a similar mechanical behavior than reference tests performed in argon and ductile cracking mode. This suggests that LME is coincident with a good wetting of the specimen. Typical force-cross head displacement curves obtained at constant cross head displacement rates of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ and at a temperature of 573 K are shown in Fig. 4.

In the oxygenated sodium condition, specimens extracted from the sodium bath were fully covered by liquid sodium after 48 h exposure at 723 K. The sets of specimens tested in very low oxygen and low oxygen sodium did not show any LME at 398 K after a similar duration and temperature of exposure. This therefore constitutes an interesting test condition for any possible role of oxygen. The specimens exposed to oxygenated sodium were tested at 398 K at a crosshead displacement rate of $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$. A change in the fracture mode is observed in this condition, particularly on the fracture surface that will be described later. Due to the notched geometry, the mechanical data are analyzed by computing the fracture energy J obtained by integrating the load – cross head displacement raw curves. The relative fracture energy (R_f) is calculated using the ratio of the fracture energy in sodium and the reference fracture energy in argon. The results for all oxygen levels are presented in Fig. 5 to compare directly all sodium conditions.

Tests at temperatures of 473 K, 523 K and 673 K for a crosshead displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ were also performed. At 523 K and below, the difference between tests conducted in low oxygen sodium and in argon is not significant. The load–displacement curves do not show any evidence of embrittlement at these temperatures either. However, at temperature over 523 K, one can notice a significant reduction of R_f suggesting an occurrence

Table 3

Analysis of qualitative visual estimation of wetting, results of mechanical tests performed at 398 K for a crosshead displacement rate of $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ and 573 K for a crosshead displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ and SEM observations of the fracture surface as a function of the duration, the temperature and the oxygen content of the exposure.

| [O ²⁻] ($\times 10^{-4}$ atomic%) | Exposure duration (h) | Exposure temperature (K) | Wetting | LME at 398 K |
|--|-----------------------|--------------------------|---------|--------------|
| <4.3 | 160 | 823 | No | No |
| 10 | 24 | 723 | No | No |
| 10 | 48 | 723 | No | No |
| 10 | 48 | 723 | Partial | No |
| 10 | 48 | 823 | Partial | No |
| 10 | 117 | 823 | Yes | Yes |
| 288 | 48 | 723 | Yes | Yes |

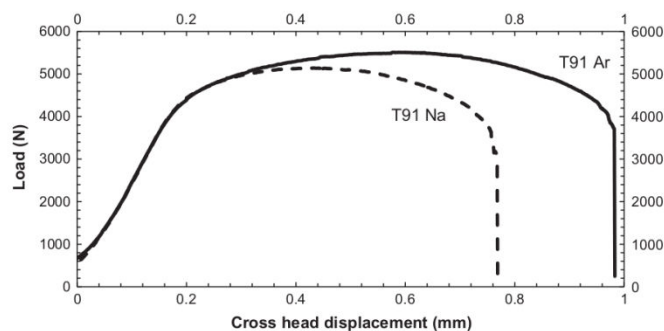


Fig. 4. Comparison of the force versus cross-head displacement of tensile tests of T91 steel at 573 K and $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ in sodium. “T91 Na” stands for test in low saturated sodium, and “T91 Ar” stands for test in argon of vacuum aged specimen (48 h at 723 K).

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

ARTICLE IN PRESS

S. Hémary et al./Corrosion Science xxx (2013) xxx–xxx

7

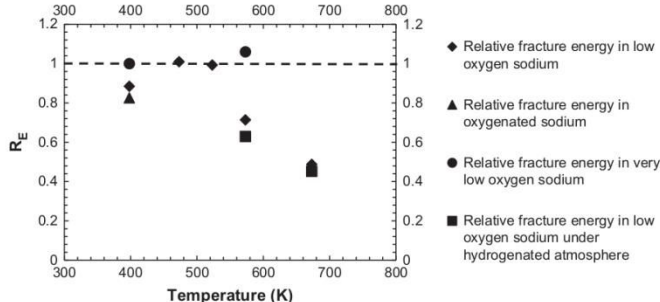


Fig. 5. Relative fracture energy as a function of temperature at $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ for temperatures from 473 K to 673 K and $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ for a temperature of 398 K as a function of the sodium condition.

of LME. The degree of embrittlement is increasing with temperature as R_E decrease. Ductility recovery reported in [19] over 748 K could not be observed. The test was performed but fast sodium vaporization (due to its high vapor pressure) rules out the measurement given the limited amount of sodium available in our setup.

3.3. Influence of the strain rate in the embrittlement regime

The influence of strain rate has been first investigated at 673 K, the temperature at which the LME effect is maximum (Fig. 5). The cross-head displacement rate was tested from $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ up to $2.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. The corresponding load–displacement curves show a degradation of the mechanical properties in sodium as the strain rate is decreased. The relative fracture energy R_E is plotted in Fig. 6. It decreases with decreasing strain rate. At the cross head displacement rate of $2.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, T91 in sodium behaves, from a mechanical point of view, like the reference test in argon. Therefore, there exists a recovery of a ductile behavior at high strain rate possibly indicative of a rate limiting process for the LME mechanism. The maximum embrittlement was observed at 673 K and a displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ with a reduction of 51% of R_E . In the strain rate regime where brittle cracking occurs, the embrittlement is strain rate sensitive with a maximum intensity at low strain rate. A similar investigation was performed at 398 K for crosshead displacement rates of $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ and $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. No embrittlement has been noticed at both cross-

head displacement rates, but such conditions enable a comparison with the oxygenated sodium condition. The specimens exposed to oxygenated sodium were thus similarly tested at 398 K at several displacement rates ($8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$, $1.7 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ and $8.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$). A similar effect of strain rate is observed with a ductility recovery at high strain rate as observed in the low oxygen sodium condition at 673 K. The width of the brittle area on the fracture surface increases while reducing displacement rate.

3.4. Results of tests in hydrogenated sodium

Tests in hydrogenated sodium were performed at 573 K and 673 K and at a cross-head displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. The reduction in fracture energy of the specimens is presented in Fig. 5 to compare directly with the results obtained in the low oxygen sodium condition. Both tests consistently resulted in a slightly higher embrittlement than in the low oxygen sodium condition. The large increase in dissolved hydrogen did not affect significantly the embrittlement. One can also notice that reference specimens tested in hydrogenated atmosphere did not show any mechanical properties reduction. SEM observations showed a similar fracture surface to the one observed in low oxygen sodium, suggesting a similar operating cracking mode. The crack length is not modified between hydrogenated and non-hydrogenated condition. One would expect that increasing the level of hydrogen would dramatically affect the brittle fracture. Instead we found a limited effect.

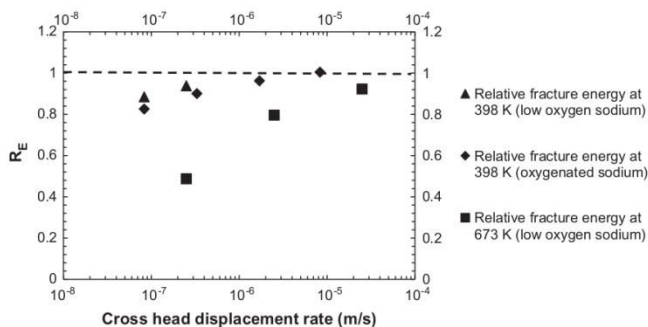


Fig. 6. Relative fracture energy as a function of cross head displacement rate at 673 K and 398 K after a 48 h exposure at 723 K in low oxygen sodium and at 398 K in oxygenated sodium.

Please cite this article in press as: S. Hémary et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

3.5. Fracture mode: fractography and TEM analysis

Fractographic observations of reference specimens tested in argon (Fig. 7) show the expected ductile fracture mode with void dimples covering the fracture surface. The thermal aging treatment carried out on reference samples did not modify either the microstructural features or the fracture behavior of T91. For the specimens that fractured mechanically in an identical manner than reference specimens (specimens tested at 398 K, 473 K and one at 573 K after a 48 h exposure at 723 K in low oxygen sodium condition), the fracture surface presents a ductile aspect. However, some shallow cracks, which are not observed for the reference tests in argon, are scattered on the fracture surface. For the specimens that fractured in a brittle manner, the fracture surface morphology, usually coined quasi cleavage, is similar to the one reported by Skeldon [19]. A flat ring of several hundred microns width originating from the surface of the notch indicates a change in the failure mode in the area in contact with the liquid metal (Fig. 7a and b). Its width is large compared to the width of the corrosion affected layers. Consequently, the corroded layer cannot be the cause for the modification of the mechanical behavior. Crack branching is rarely observed, except at the end of the brittle cracked area when the crack reaches the central part of the specimen. The width of the brittle zone increases with temperature revealing faster crack propagation rates with higher temperature. Decreasing the strain rate leads to a greater width of the brittle area in accordance with the reduction in fracture energy. Using the SEM crack depths observations, load–displacement curves and tests durations, the average crack propagation rate can be estimated. At a cross-head displacement rate of $2.5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ and a temperature of 673 K, the apparent crack propagation rate is of the order of 10^{-6} m s^{-1} . This is the fastest sub-critical crack propagation rate observed. For every specimen tested, the fracture surface at the center of the specimen is covered with dimples coming from the final ductile fracture. Indeed, for such geometry with high stress triaxiality at its center, cracking is known to initiate both at the surface and at the center of the specimen. There is clearly a competition between two propagating cracks of the two competing fracture

modes. The first one initiating at the notch in contact with liquid sodium propagates in a brittle fracture mode. The fracture at the center of the specimen proceeds by standard ductile void growth followed by void linkage.

Based on mechanical properties analysis the difference between the tests in low oxygen and oxygenated sodium seems limited (Fig. 5). Nevertheless, the SEM observation of the fracture surface reveals that brittle cracking occurs also at low temperature (398 K) but only in oxygenated sodium. The fracture surface is similar to the brittle one found in low oxygen sodium at higher test temperature. Some typical brittle fracture surfaces are presented in Fig. 8. The fracture pattern is therefore similar to the one observed at higher temperature in our tests and in Skeldon's work when soda was added to sodium [19], but only oxygen was added to sodium in this case.

In order to clarify the fracture mode at the microstructural level in our experimental conditions, three electron transparent samples for TEM were prepared by focused ion beam (FIB). They were extracted from the brittle zone of two specimens tested in low oxygen sodium at 523 K (TEM 1) and 673 K (TEM 2 and 3) at a crosshead displacement rate of $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. The embrittling effect, as measured by R_E , is large with the sample tested at 673 K, while it is not measurable for the one tested at 523 K. In order to keep an entire crack with its surrounding microstructure into the FIB machined sample, an isolated crack branching area was selected on a flat area. To avoid any effect that could come from machining the notch, the extraction area was located at distances from 20 μm to 300 μm from the notch tip. A platinum or tungsten strip (both were used) was deposited on the fracture surface (Fig. 9a) to extract a sample containing the underlying crack, perpendicularly to the fracture surface. Both sides were ion milled to unveil the crack network (Fig. 9b). Before the final ion thinning step for electron transparency, the samples were transferred on a copper grid for the first lift out and a molybdenum grid for the two other lift out (Fig. 9c). Since the sodium inside the crack had been eliminated during the ethanol washing, the cracks are free of remaining metallic sodium and are exposed to air oxidation.

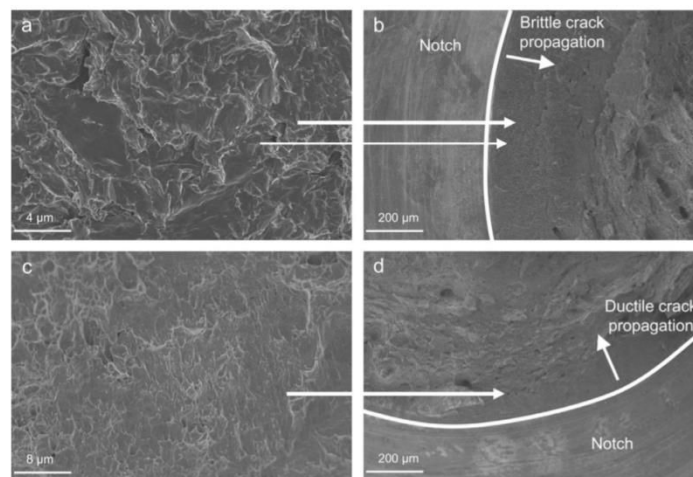


Fig. 7. SEM micrographs of the fracture surface of T91 tested at 573 K and $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$: (a and b) Brittle fracture near the surface for a specimen tested after a 48 h exposure at 723 K in low oxygen sodium and its position on the fracture surface, (c and d) ductile fracture near the surface of a specimen tested in argon and its position on the fracture surface.

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

ARTICLE IN PRESS

S. Hémary et al./Corrosion Science xxx (2013) xxx–xxx

9

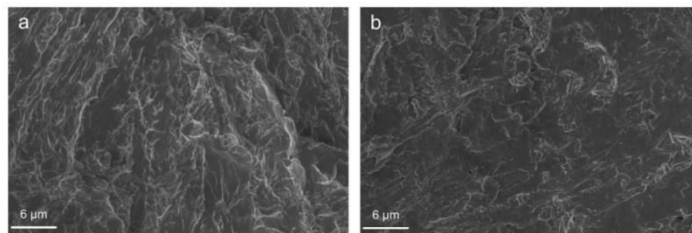


Fig. 8. SEM micrographs of the fracture surface of T91 tested at 398 K and $8.3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$: (a) Brittle fracture near the surface for a specimen tested after a 48 h exposure at 723 K in oxygenated sodium and (b) ductile fracture near the surface of a specimen tested after a 48 h exposure at 723 K in low oxygen sodium.

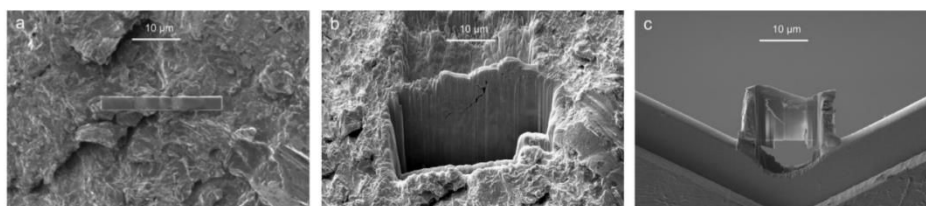


Fig. 9. Subsequent steps of sample 1 preparation using FIB: (a) platinum strip deposition at the estimated position of the underlying crack tip, (b) sides milling of the sample revealing the subjacent crack network, (c) electron transparent sample placed on the copper grid.

The transversal cut obtained during sample preparation reveals the existence of a subjacent crack network (Fig. 9b). The fracture process is therefore more complex than one would deduce from SEM investigation. A dark field TEM image of the transverse cut is presented in Fig. 10a. It clearly shows that the crack path is either interlath or intergranular. Diffraction patterns (Fig. 10b) from each side of the crack confirmed this interpretation. The local level of deformation was not estimated but well formed dislocations cells are clearly seen on the dark field image. The T91 steel was plastically deformed before the crack finds its way in the microstructure following an intergranular path. It is therefore clear that two processes concurrently occurs namely standard plastic deformation and the sodium induced cracking process. The conditions for further crack propagation must have ceased at the sampled area and the crack stopped in place. These typical observations are true of the three FIB lift out that were performed which all contained at least one crack. The same conclusion has

been made in cases of LME of T91 in contact with indium or lead–bismuth eutectic [4]. With a thorough look at the fracture surface by SEM (not shown here), the occurrence of these crack branching events is not rare. We then deduce that intergranular or interlath decohesion is the main cracking mode with low oxygen sodium.

The EDX analysis performed at high magnification on the sample tested in low oxygen sodium at 523 K (Fig. 11) has been used to characterize the chemical composition at the crack tip. The cartography of oxygen reveals a higher concentration as a thin layer on the crack lips. It is most likely due to the native oxide built on the surface of the sample during air exposure. As EDX measures the oxygen along the thickness of the TEM lift out, in 2D projection, this appears as a surconcentration. Areas away from the edge of the crack tip were analyzed. There is not any detectable oxygen along boundaries in the prolongation of the crack tip. One complication was that when a copper grid was used (TEM 1) the potential

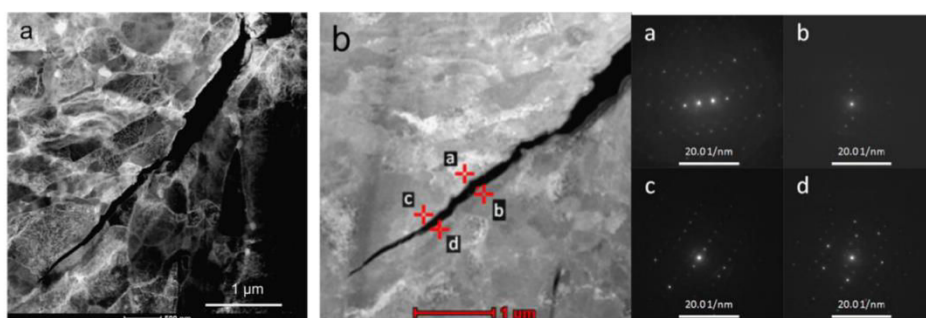


Fig. 10. (a) Dark field image of the crack path for T91 tested in low oxygen sodium at 523 K (sample 1) taken on a FIB lay-out, (b) diffraction patterns at various locations along a crack branch revealing interlath or intergranular crack path through crystalline disorientation (sample 1).

Please cite this article in press as: S. Hémary et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, Corros. Sci. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

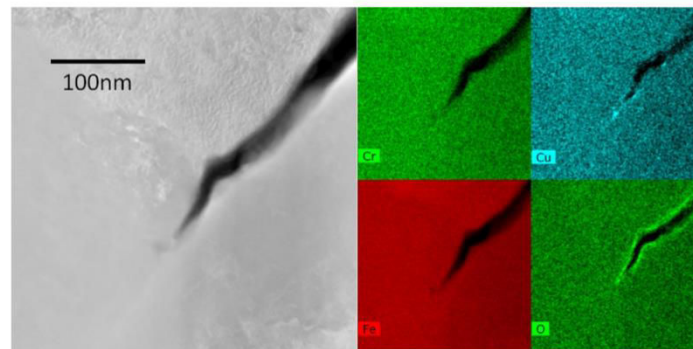


Fig. 11. EDX map of the crack tip of the FIB sample 1 extracted from the fracture surface of a specimen tested in low oxygen sodium at 523 K and $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ (For interpretation to colours in this figure, the reader is referred to the web version of this paper).

presence of sodium cannot be assessed using EDX as the X-ray peaks of copper (copper atoms on the TEM sample scattered during the final thinning to obtain electron transparency) and gallium (implanted by the FIB) unfortunately overlap with the EDX sodium peak. The multiple analyses that were performed on the two other samples (where a molybdenum grid was used instead) did not detect any sodium beyond the crack tips. In order to check the presence of oxygen, an EELS elemental map was performed for the TEM 2 and 3 tested at 673 K (Fig. 12). The oxygen was detected using the 532 eV $K\alpha$ ray. No oxygen was found beyond of the crack tip by this complementary analytical means. The level of sensitivity of EDX or EELS analysis is of the order of 0.1%. This does not preclude a thin layer of oxygen diffusion at the grain boundary. This would require however an extremely high grain boundary oxygen diffusion coefficient.

4. Discussion

In very low oxygen sodium, no embrittlement is reported at 398 K after 160 h exposure at 823 K. The results in low oxygen sodium for similar mechanical tests conditions also showed a ductile behavior except after 117 h exposure time at 823 K. This illustrates the influence of the exposure duration on the LME susceptibility in that condition. The oxygenated sodium exposure condition induced a change in the fracture mode at 398 K after 48 h exposure

at 723 K. At the same time, exposure in low oxygen sodium at the same temperature led to a ductile fracture case. This suggests an influence of the oxygen content of the liquid sodium on LME susceptibility. As a matter of fact, a further lowering of the oxygen content resulted in a normal ductile fracture even when the exposure temperature has been increased (823 K in very low oxygen sodium). The interface analysis by GDOES (performed for the low oxygen condition) showed that there exists a complex layered structure between liquid sodium and T91. The presence of an oxide scale (sodium chromite and potentially some native oxides) is a byproduct of our pre-exposure wetting step. Oxygen dissolved in sodium (even in a low amount such as in the low oxygen sodium condition) leads to the built-up of an oxide layer preventing intimate metallic contact between the steel and sodium. Intimate contact between liquid and solid metal is usually thought to be an essential condition to observe LME, while complex dependence of the oxide nature have been shown to have an influence on the occurrence of LME [38,39]. Several studies have been carried out on wetting of iron, nickel, chromium and stainless steels by liquid sodium [40,41]. On iron and nickel, the native oxides are reduced by sodium. Increasing the oxygen content dissolved in liquid sodium enhances the dissolution kinetics. Therefore dissolved oxygen acts as a strong wetting promoter on iron and nickel [40]. The wetting behavior of liquid sodium on chromium is different. The native chromium oxide is reduced and the ternary sodium

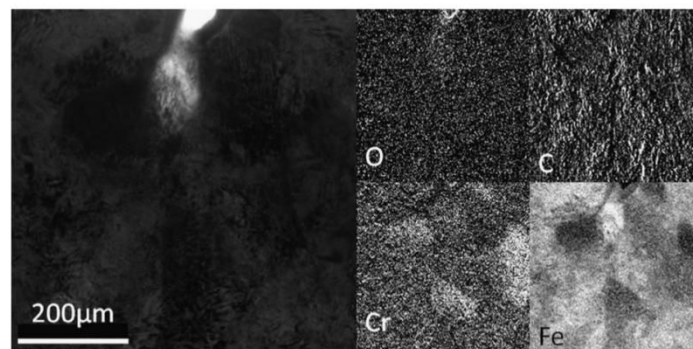


Fig. 12. EELS map of the crack tip of the FIB sample 2 extracted from the fracture surface of a specimen tested in low oxygen sodium at 673 K and $2.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$.

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, *Corros. Sci.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

chromite compound forms. This is also found in the exposure of stainless steel to sodium where an outer layer of NaCrO_2 is formed. The native oxide layer present on the surface of T91 steel (iron chromium spinel) is not stable in sodium at the temperature of pre-exposure but, as in stainless steels, NaCrO_2 oxide is formed at the surface. In these conditions, one should not attribute the good observed wetting by sodium of the T91 steel to come from intimate contact. Instead, it can result from wettability on a complex oxide layer. It is known in this case that the oxygen partial pressure influences the wettability [25]. It is startling that embrittlement is coincident in our results with the onset of wetting of the specimens by sodium. Whenever an incomplete wetting is obtained, a ductile behavior of T91 in liquid sodium is observed. This is a key element in understanding the LME susceptibility observed here which, we believe, is triggered by a change in wettability with the change in oxygen concentration. The high initial content of oxygen of sodium then changes the contact conditions such that it opens the way for LME.

Faster reactions kinetics involved in oxides reduction, influenced by oxygen content, could be responsible for the evolution of the interface, leading to wetting depending on physico-chemical conditions. In addition, this would be well supported by the influence of the duration and the temperature of the applied exposure conditions. Such behavior shows that oxygen is highly influencing the wettability of T91 in a similar way to iron, rather than stainless steel [40]. This is probably due to the different native oxide scales, which have to be dissolved in sodium enabling wetting to occur. Further detailed investigations of the wettability as a function of the oxygen content, the oxide composition and its evolution in temperature would be of interest for this system.

The detailed TEM observations on FIB lift outs from arrested cracks next to the fracture surface reveal an interlath or intergranular crack path. Unlike the often used quasi-cleavage fracture mode [19], it is an interface embrittlement case (at least at the scale investigated here). The correct interpretation of fractography is complicated by the very complex fine martensitic microstructure and the relatively high level of plastic deformation reached before final cracking. The observation of arrested cracks by TEM lead to similar results to the one obtained in [4]. High plastic deformation, as well as fine microstructure, leads to ubiquitous fracture surface. Only TEM investigations on FIB lift out lead to the correct fracture mode assessment. This clarifies the fracture mode of T91 in sodium, suggesting that diffusion of sodium at grain boundaries could be a driving force for LME. This is indeed already known to occur for iron between 773 K and 1073 K [46].

A question arise from these results: is there a possible influence of impurities on the fracture process itself taking place at grain boundaries? The sole influence of impurities in the fracture process in sodium would imply that the contact with metallic sodium is fundamentally different from the contact with other liquid metals (Hg, In, Pb Bi) which is doubtful. Let us consider each of the impurities separately.

Tests performed under hydrogenated atmosphere showed that hydrogen slightly increases embrittlement. Hydrogen contributes to the embrittlement when dissolved in sodium while it has no effect during short gaseous exposures for the reference tests. As a consequence, the low oxygen sodium used at 573 K was certainly not saturated in hydrogen. Otherwise there would be no difference between low oxygen and hydrogenated sodium. Given the fact that the preparatory steps are similar at 573 K and 673 K, one can expect similar hydrogen content at the two temperatures. However, the degree of embrittlement increases with temperature. This indicates that hydrogen is not the specie involved in the embrittlement. Furthermore, the main features of fracture remain unmodified compared to the low oxygen condition (crack length and fracture mode). It has already been observed that hydrogen

at such a temperature has an effect on the T91 plasticity which probably also occurs in this case [42]. Considering the low oxygen tests, the possible sources of hydrogen in our experiment are an uptake during pre-exposure at 723 K in sodium or a source coming from contamination during handling. The first possibility is excluded by the tests of specimens performed in low oxygen sodium at 398 K and 473 K. The tensile tests do not show any brittle cracking occurrence. An effect of hydrogen uptake during pre-exposure on fracture would also imply that the tests performed in high purity sodium at low temperature should display embrittlement but this is not observed. Moreover, oxygen additions in sodium in presence of dissolved hydrogen lead to the formation of hydroxide ions [31,43]. One important consequence is that it reduces the hydrogen content of the liquid sodium. As the susceptibility of the embrittlement increases in oxygenated sodium, we conclude that hydrogen cannot be the embrittling specie involved in this study.

One alternative explanation from the observation of brittle cracking in sodium is a stress corrosion cracking (SCC) by soda which has been reported on 9Cr steel [44]. According to this work, the crack propagation rates are dependent on NaOH content. In order to reproduce the crack rates observed in the present study at 573 K, an equivalent of $8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ NaOH concentration would be required. We are confident that large amounts of NaOH are excluded by our experimental procedure. The fracture case reported here bears no resemblance to such SCC phenomenon. Moreover, the EDX and EELS maps performed on the FIB samples do not show any oxygen ahead of the captured crack tips, which is commonly observed in case of SCC of steels [45]. This excludes the potential occurrence of internal oxidation at the scale investigated and at a level above the sensitivity of these techniques. Therefore the hypothesis that dissolved oxygen could be responsible for cracking in sodium presently lacks experimental support.

The potential role of oxygen on wetting leads us to reconsider the role of NaOH addition in the results reported in [19]. Soda decomposition in sodium also provides dissolved oxygen in sodium. As the temperature is raised, large amount of oxygen can be dissolved by this reaction path, thereby leading to a similar interface evolution. We suggest that the embrittlement case in [19] is due to sodium while the added NaOH compound would enhance the wettability by increasing the amount of dissolved oxygen. These results are then strictly compatible with the tests reported here. However, they differ by the contamination source to get oxygenated sodium, either Na_2O addition or NaOH addition.

The preliminary tests of steels in sodium failed to detect LME [10–13]. The tests parameters (strain rate, temperature and chemistry) were presumably not adequate. The mechanical testing was either carried out in a high temperature range where ductility recovery occurs [13] or carried out using tensile geometries and strain rates leading to high deformation rates incompatible with the observation of any effect [10–12].

5. Conclusion

The present work enabled us to reassess liquid sodium embrittlement of T91 steel. The experimental procedure used here consists of a pre-exposure wetting step in sodium followed by a mechanical test on a cylindrical notched geometry. The results show that T91 in its standard metallurgical state can be embrittled by sodium and that the dissolved oxygen influences the wettability, a necessary requirement for LME. Although it was not investigated in previous searches for LME, the interface between liquid sodium and T91 is greatly modified during sodium exposure even for short time (48 h at 723 K). An oxide layer, as well as corrosion affected layers, results from pre-exposure in our conditions. Influences of dissolved hydrogen and oxygen have been studied

separately for the first time (oxygenated and hydrogenated sodium conditions). The addition of hydrogen did not change fundamentally LME and it is unlikely to be the embrittling specie operating here. An oxygen role into the cracking mechanism is not supported by TEM analysis of crack tip chemistry. TEM observations of FIB lift-outs extracted from the fracture surface enabled to identify the crack path as interlath and intergranular. Quasi-cleavage is not the cracking mode operating in this case. The lath and grain boundary diffusion of sodium or the grain boundary sodium penetration as a wetting film could be an essential ingredient of the LME mechanism in steels.

The results are in agreement with prior Skeldon's work, provided one understand the role of impurities on the sodium wettability [19]. He recalled that the lack of awareness of LME for steels in liquid sodium applications may be explained, to a certain extent, by the design and fabrication procedures that ensure low stress on components. It is to be noticed that in the case of the T91 steel in contact with liquid metals, all the known cases lead to an intergranular or interlath fracture mode. This cracking mode seems to be generic whatever the liquid metal which leads us to assume that they should all share the same atomic scale mechanism. The details of triggering LME depend upon the specific physico-chemistry of each system.

Acknowledgements

This work is part of a French program developed for Generation 4 sodium-cooled fast breeder reactors. Financial support by the CEA-Generation 4/Structural material project (P. Dubuisson, F. Dalle), as well as the GEDEPEON program are gratefully acknowledged. Dominique Delille from FEI is thanked for the help provided with the Titan Chemistem. M. Tabarant (CEA Saclay) is thanked for performing the GD-OES analysis. Gilbert Le Gal is thanked for machining the specimens and help in designing part of the experimental setup.

References

- [1] K. Natesan, Meimei Li, O.K. Chopra, S. Majumdar, Sodium effects on mechanical performance and consideration in high temperature structural design for advanced reactors, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 243–248.
- [2] T. Furukawa, S. Kato, E. Yoshida, Compatibility of FBR materials with sodium, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 249–254.
- [3] D. Gorse-Pomonti, V. Russier, Liquid metals for nuclear applications, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 3600–3614.
- [4] M.L. Martin, T. Auger, D.D. Johnson, I.M. Robertson, Liquid-metal-induced fracture mode of martensitic T91 steels, *J. Nucl. Mater.* 426 (2012) 71–77.
- [5] L. Medina-Almazán, T. Auger, D. Gorse, Liquid metal embrittlement of an austenitic 316L type and a ferritic–martensitic T91 type steel by mercury, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 312–316.
- [6] T. Auger, G. Lorang, Liquid metal embrittlement susceptibility of T91 steel by lead–bismuth, *Scr. Mater.* 52 (2005) 1323–1328.
- [7] G. Coen, J. Van den Bosch, A. Almazouzi, J. Degriek, Investigation of the effect of lead–bismuth eutectic on the fracture properties of T91 and 316L, *J. Nucl. Mater.* 398 (2010) 122–128.
- [8] Z. Hadjem-Hamouche, T. Auger, I. Guillot, Temperature effect in the maximum propagation rate of a liquid metal filled crack: The T91 martensitic steel/Lead–bismuth eutectic system, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2580–2587.
- [9] B. Long, Y. Dai, Investigation of LBE embrittlement effects on the fracture properties of T91, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 341–345.
- [10] W. Rostoker, J.M. McCaughey, H. Marcus, *Embrittlement by Liquid Metals*, Reinhold, New York, 1960.
- [11] M. Tanaka, H. Fukunaga, *J. Soc. Mater. Sci.* 18 (1969) 411–417.
- [12] C.F. Old, P. Trevena, Preliminary investigations into the possibility of liquid metal embrittlement of some ferrous alloys by sodium and lithium, U.K.A.E.A., 1979.
- [13] O.K. Chopra, Effects of sodium and lithium environments on mechanical properties of ferrous alloys, *J. Nucl. Mater.* 115 (1983) 223–238.
- [14] R. Kannan, R. Sandhya, V. Ganesan, M. Valsan, K. Bhanu Sankara Rao, Effect of sodium environment on the low cycle fatigue properties of modified 9Cr–1Mo ferritic martensitic steel, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 286–291.
- [15] R. Kannan, V. Ganesan, K. Mariappan, G. Sukumaran, R. Sandhya, M.D. Mathew, K. Bhanu Sankara Rao, Influence of dynamic sodium environment on the creep-fatigue behaviour of Modified 9Cr–1Mo ferritic–martensitic steel, *Nucl. Eng. Des.* 241 (2011) 2807–2812.
- [16] B. Joseph, M. Picat, F. Barbier, Liquid metal embrittlement: a state-of-the-art appraisal, *Eur. Phys. J. – Appl. Phys.* 5 (1999) 19–31.
- [17] C.F. Old, Liquid metal embrittlement of nuclear materials, *J. Nucl. Mater.* 92 (1980) 2–25.
- [18] M. Barlow, P.J. Planting, Wetting of metal surface by alkali liquid metals, *Zeitschrift für Metallkunde* 60 (1969) 719–722.
- [19] P. Skeldon, J.P. Hilditch, J.R. Hurley, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of non-metallic impurities, *Corros. Sci.* 36 (1994) 593–610.
- [20] J.P. Hilditch, J.R. Hurley, P. Skeldon, D.R. Tice, The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium, *Corros. Sci.* 37 (1995) 445–454.
- [21] Z. Hamouche-Hadjem, T. Auger, I. Guillot, D. Gorse, Susceptibility to LME of 316L and T91 steels by LBE: effect of strain rate, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 317–321.
- [22] O. Hamdane, J. Bouquerel, I. Proriol-Serre, J.-B. Vogt, Effect of heat treatment on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 2085–2090.
- [23] C.A. Hipsley, N.P. Haworth, Hydrogen and temper embrittlement in 9Cr–1Mo steel, *Mater. Sci. Technol.* 4 (1988) 791–802.
- [24] J.M. Hyzak, R.E. Stoltz, Hydrogen compatibility of HT-9 martensitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 103–104 (1981) 877–882.
- [25] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*, Pergamon, Oxford, 1999.
- [26] S.P. Lynch, Metal-induced embrittlement of materials, *Mater. Charact.* 28 (1992) 279–289.
- [27] J.M. Vitek, R.L. Klueh, Precipitation reactions during the heat treatment of ferritic steels, *Metall. Trans. A* 14A (1983) 1047–1055.
- [28] J.-L. Courouau, F. Balbaud-Célière, V. Lorentz, T. Dufrenoy, Corrosion by liquid sodium of materials for sodium fast reactors: the CORRONa testing device, in: *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '11)*, Nice, France, 2011, paper 11152.
- [29] J.-L. Courouau, Chapter 4: Chemistry control and monitoring systems, in: *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*, NEA/OECD, 2007, pp. 129–177.
- [30] A.W. Thorley, Solubility of oxygen in sodium, UKAEA NRL-R-1043(R) (1989).
- [31] S.P. Awasthi, H.U. Borgstedt, An assessment of solubility of some transition metals (Fe, Ni, Mn and Cr) in liquid sodium, *J. Nucl. Mater.* 116 (1983) 103–111.
- [32] T. Gnanasekaran, Thermochemistry of binary Na–NaH and ternary Na–O–H systems and the kinetics of reaction of hydrogen/water with liquid sodium – a review, *J. Nucl. Mater.* 274 (1999) 252–272.
- [33] A.C. Whittingham, An equilibrium and kinetic study of the liquid sodium–hydrogen reaction and its relevance to sodium–water leak detection in LMFBR systems, *J. Nucl. Mater.* 60 (1976) 119.
- [34] S. Rajendran Pillai, H.S. Khatak, J.B. Gnanamoorthy, Formation of NaCrO₂ in sodium systems of fast reactors and its consequence on the carbon potential, *J. Nucl. Mater.* 224 (1995) 17–24.
- [35] A.W. Thorley, The corrosion of iron in sodium and the influence of alloying elements on its mass transfer behavior, in: H.U. Borgstedt (Ed.), *Materials Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, Plenum Press, New York, 1982, pp. 19–35.
- [36] T. Ito, S. Kato, M. Aoki, E. Yoshida, T. Kobayashi, Y. Wada, Evaluation of carburization and decarburization behavior of Fe–9Cr–Mo ferritic steels in sodium environment, *J. Nucl. Sci. Technol.* 29 (1992) 367–377.
- [37] A. Saltelli, O.K. Chopra, K. Natesan, An assessment of carburization–decarburization behaviour of Fe–9Cr–Mo steels in a sodium environment, *J. Nucl. Mater.* 110 (1982) 1–10.
- [38] T. Auger, L. Lorang, S. Guérin, J.-L. Pastol, D. Gorse, Effect of contact conditions on embrittlement of T91 steel by lead–bismuth, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 227–231.
- [39] T. Auger, I. Serre, G. Lorang, Z. Hamouche, D. Gorse, J.-B. Vogt, Role of oxidation on LME of T91 steel studied by small punch test, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 336–340.
- [40] C.C. Addison, *The Chemistry of the Liquid Alkali Metals*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [41] B. Longson, A.W. Thorley, The wetting behavior of some alloys based on iron, nickel, and chromium in liquid sodium, in: Chemical Society (Ed.), *The Alkali Metals*, Special Publication, vol. 22, Chemical Society, London, 1967, pp. 153–166.
- [42] S. Guerin, J.-L. Pastol, C. Leroux, D. Gorse, Synergy effect of LBE and hydrogenated helium on resistance to LME of T91 steel grade, *J. Nucl. Mater.* 318 (2003) 339–347.
- [43] H. Katsuta, K. Furuwaka, Hydrogen behavior at low concentration in liquid sodium, in: S.A. Jansson (Ed.), *Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973, pp. 351–363.
- [44] B. Poulson, Caustic cracking of 9Cr 1Mo steel at 300 C, *Corros. Sci.* 22 (1982) 473–486.
- [45] Y.H. Lu, Q.J. Peng, T. Sato, T. Shoji, An ATEM study of oxidation behavior of SCC crack tips in 304L stainless steel in high temperature oxygenated water, *J. Nucl. Mater.* 347 (2005) 52–68.
- [46] A.V. Tomilov, G.V. Shcherbedinskii, A Study of Diffusion of Sodium and Potassium in Iron, *Soviet Mater. Sci.: a Transl. Fiziko-khimicheskaya Mekhanika Materialov/Acad. Sci. Ukrainian SSR* 3 (1968) 187–189.

Please cite this article in press as: S. Hémerly et al., Effect of oxygen on liquid sodium embrittlement of T91 martensitic steel, *Corros. Sci.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.018>

Annexe 2 : Composition des alliages mentionnés au cours de l'étude

Le tableau suivant présente différentes spécifications de composition pour les alliages mentionnés au cours de cette étude. Seuls les éléments d'alliages les plus fréquemment rencontrés sont présentés. On note notamment que l'Incoloy 800 possède également une spécification en aluminium et en titane (Al : 0,15-0,60 % massiques, Ti : 0,15-0,60 % massiques et la somme des teneurs en aluminium et en titane doit être comprise entre 0,30 et 1,20 % massique) et que les teneurs en azote pour les aciers de type 304 et 316 doivent être inférieures à 0,1 % massique. L'acier HT-9 contient également environ 0,5 % massique de tungstène. L'acier 15-15Ti, également désigné AIM1, contient, en plus des éléments présentés ci-dessous, 0,4 % massique de titane et 0,005 % de bore.

| Désignation de l'acier | Spécifications en pourcents massiques | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|--------|---------------|---------------|
| | C | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | P | S | Nb | V |
| T91 | 0,07- 0,14 | 8,0- 9,5 | <0,40 | 0,85- 1,05 | 0,30- 0,60 | 0,20- 0,50 | <0,02 | <0,01 | 0,06- 0,10 | 0,18- 0,25 |
| EM10 ⁵ | 0,1 | 9,0 | 0,20 | 1,0 | 0,50 | 0,30 | <0,008 | - | - | - |
| 2 ¼ Cr-1Mo | 0,05- 0,15 | 1,90- 2,60 | - | 0,87- 1,13 | 0,30- 0,60 | <0,50 | <0,025 | <0,025 | - | - |
| A508III | <0,25 | 0,25 | 0,40- 1,00 | 0,45- 0,60 | <1,5 | <0,40 | <0,025 | <0,025 | - | 0,05 |
| 15Mo3 | <0,20 | <0,30 | - | 0,25- 0,40 | 0,45- 0,85 | 0,10- 0,35 | <0,035 | <0,035 | - | <0,04 |
| 316SS | <0,08 | 16-18 | 10-14 | 2-3 | <2 | <0,75 | <0,045 | <0,03 | - | - |
| 316L | <0,03 | 16-18 | 10-14 | 2-3 | <2 | <0,75 | <0,045 | <0,03 | - | - |
| 304SS | <0,08 | 18-20 | 8-10,5 | - | <2 | <0,75 | <0,045 | <0,03 | - | - |
| 304L | <0,03 | 18-20 | 8-10,5 | - | <2 | <0,75 | <0,045 | <0,03 | - | - |
| Incoloy 800 | <0,10 | 19-23 | 30-35 | - | <0,5 | <1 | - | <0,015 | - | - |
| 15-15Ti / AIM1 ⁵ | 0,1 | 15 | 15 | 1,2 | 1,5 | 0,6 | 0,007 | - | - | - |
| HT-9 ⁵ | 0,2 | 12 | 0,5 | 1 | 0,6 | 0,4 | - | - | - | 0,25 |

⁵ Composition typique

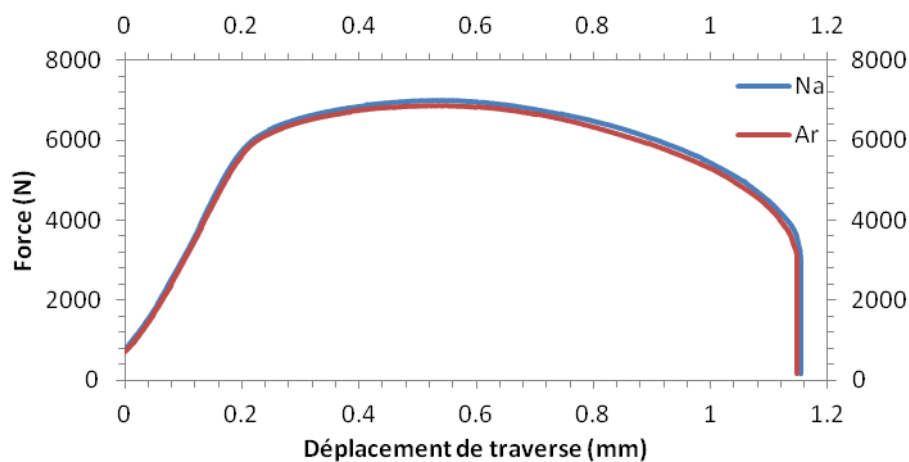
Annexe 3 : Courbes mécaniques associées aux mesures d'énergie à rupture sur le T91

1. Influence des conditions d'exposition et des impuretés sur la FML du T91

1.1. Influence de la durée et de la température d'exposition

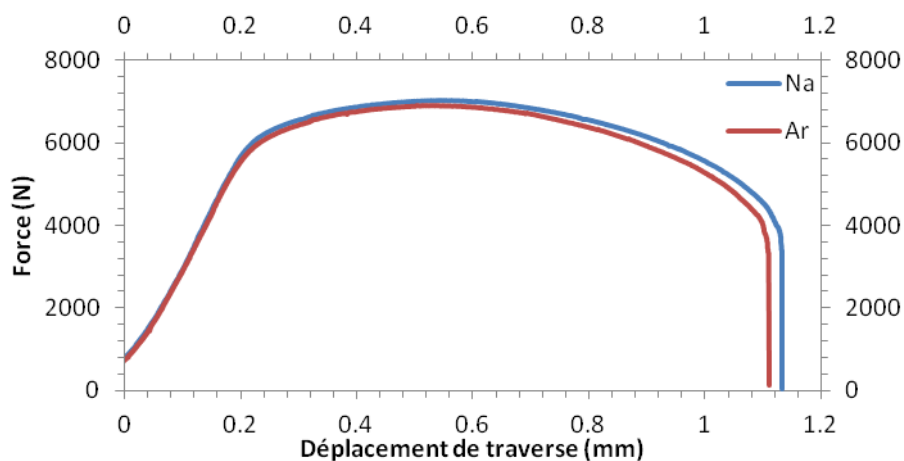
Exposition de 24 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :

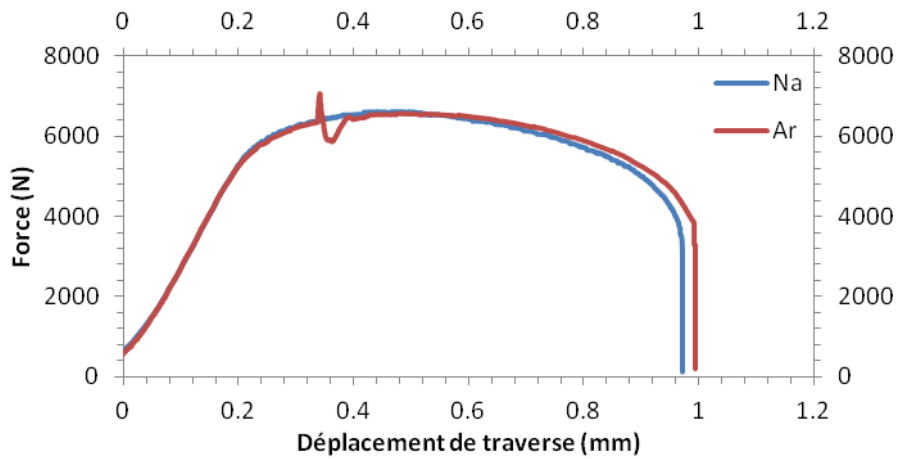


Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :

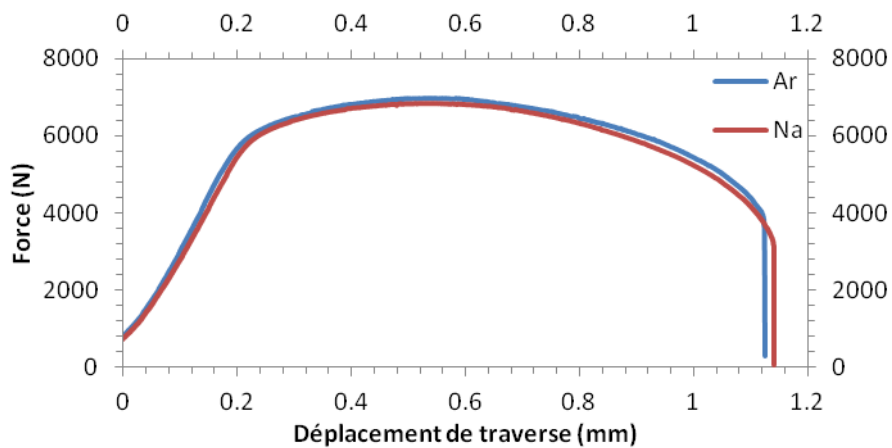


Essais mécaniques à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :

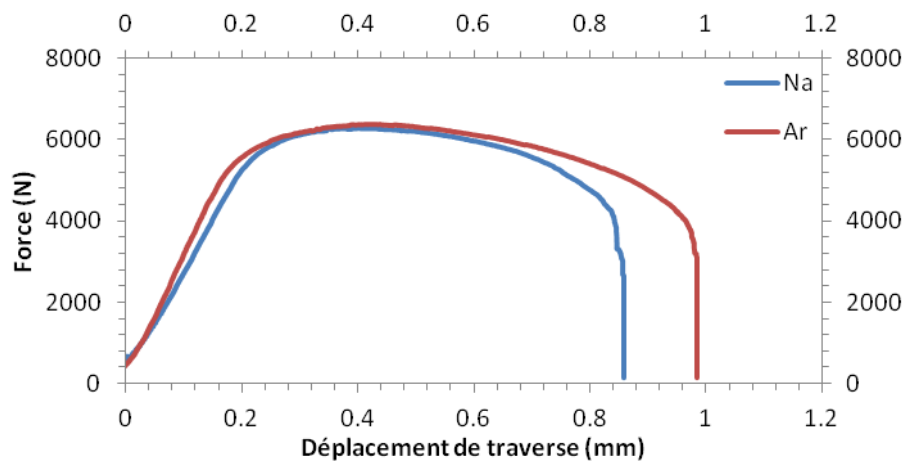


Exposition de 48 h à 823 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :

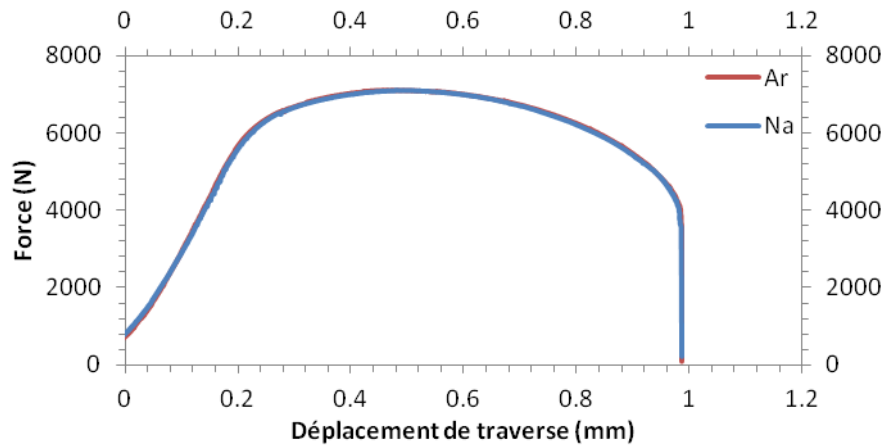


Essais mécaniques à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :



Exposition de 117 h à 823 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

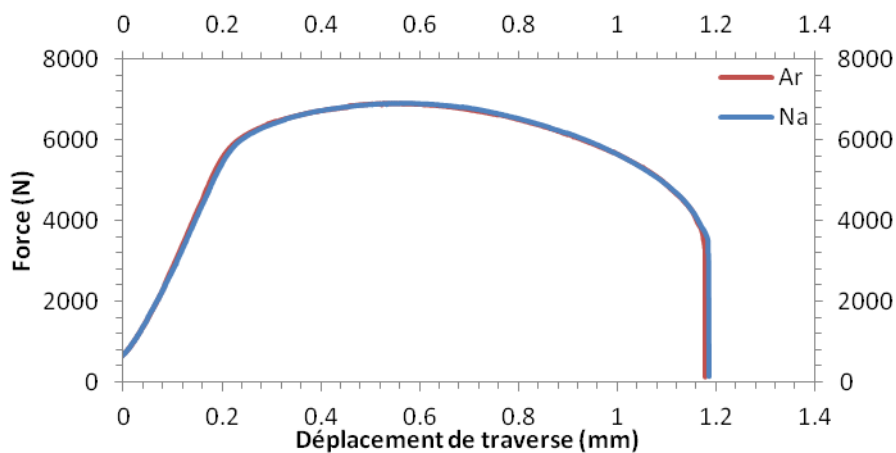
Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :



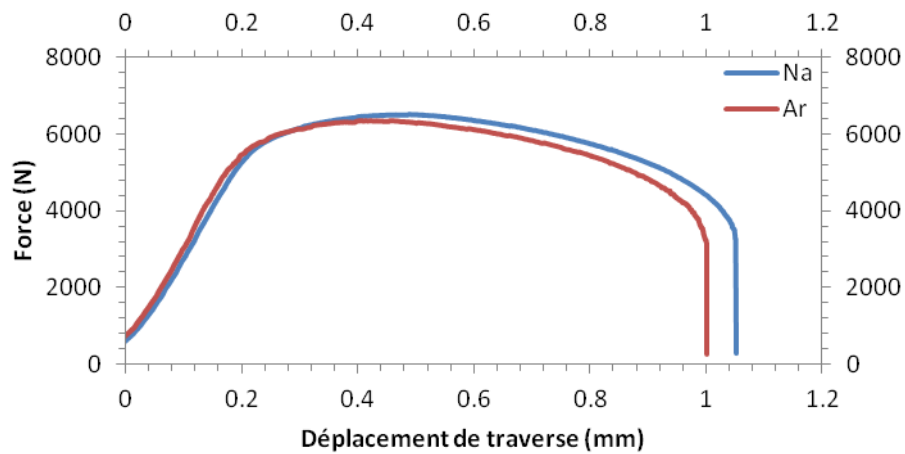
1.2. Influence de la teneur en oxygène

Exposition de 160 h à 823 K dans du sodium à très basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :

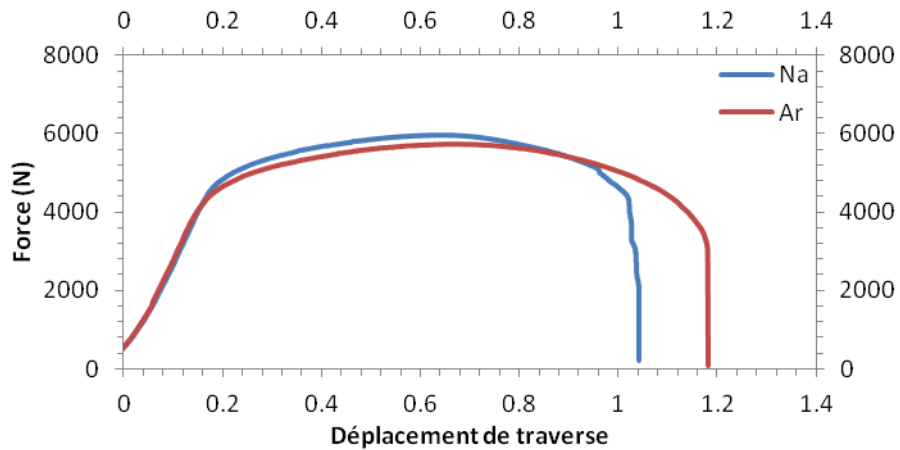


Essai mécanique à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :

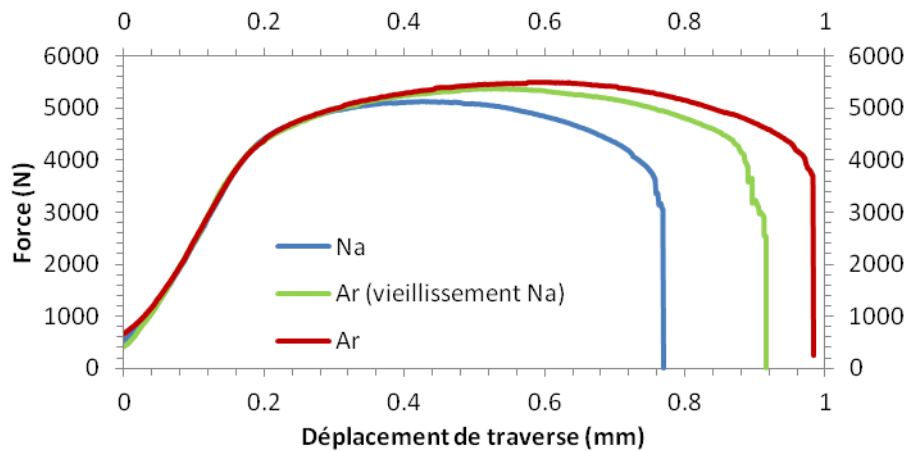


Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min :

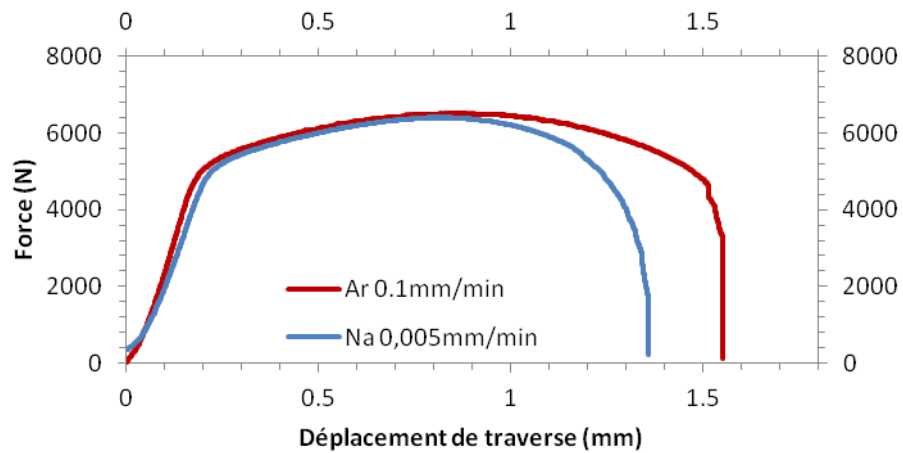


Essais mécaniques à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :



Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à haute teneur en oxygène

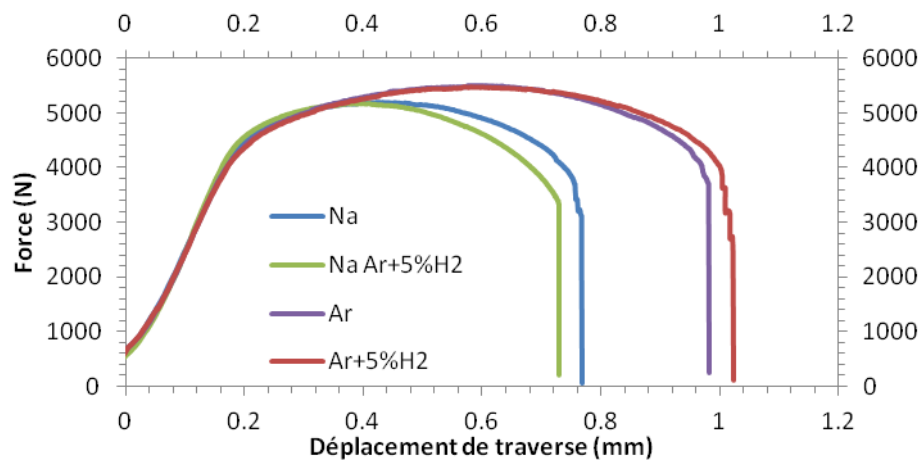
Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min (sauf référence):



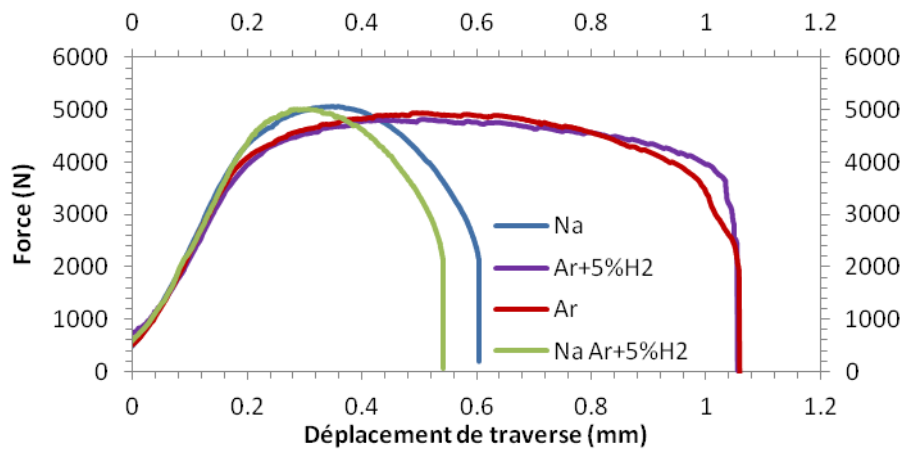
1.3. Essais sous atmosphère hydrogénée

Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 573 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :



Essais mécaniques à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :

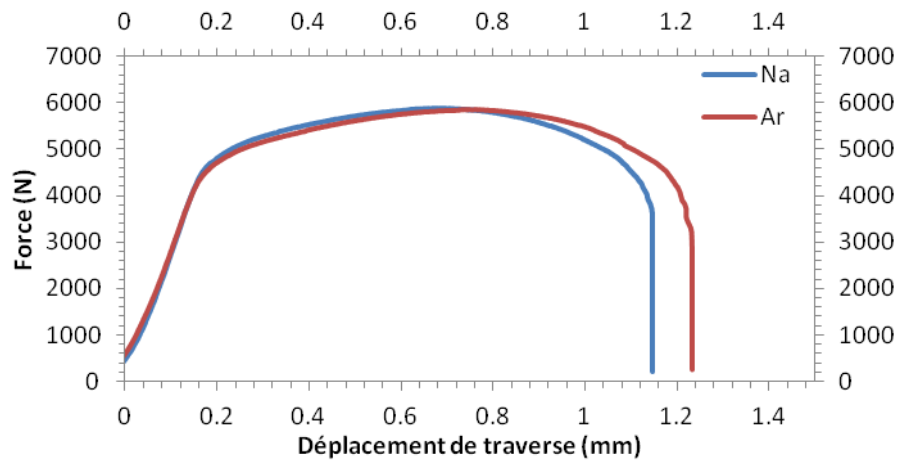


2. Etude de la fissuration du T91 dans le sodium liquide

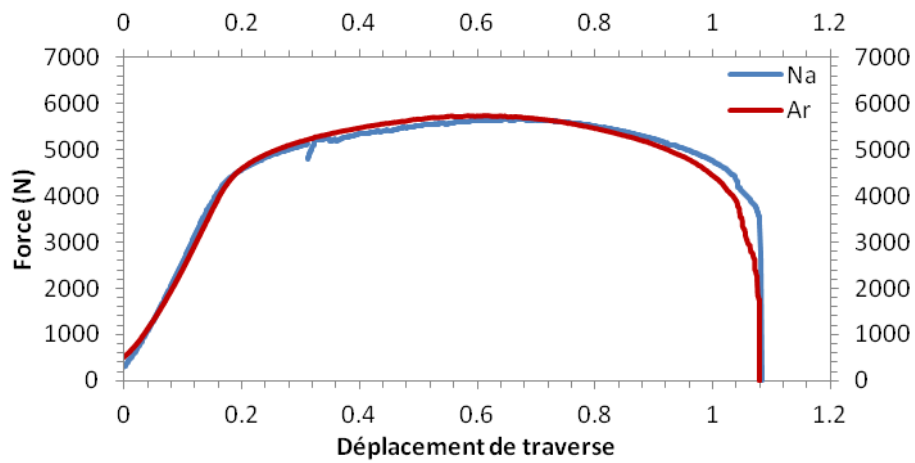
2.1. Influence de la température

Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

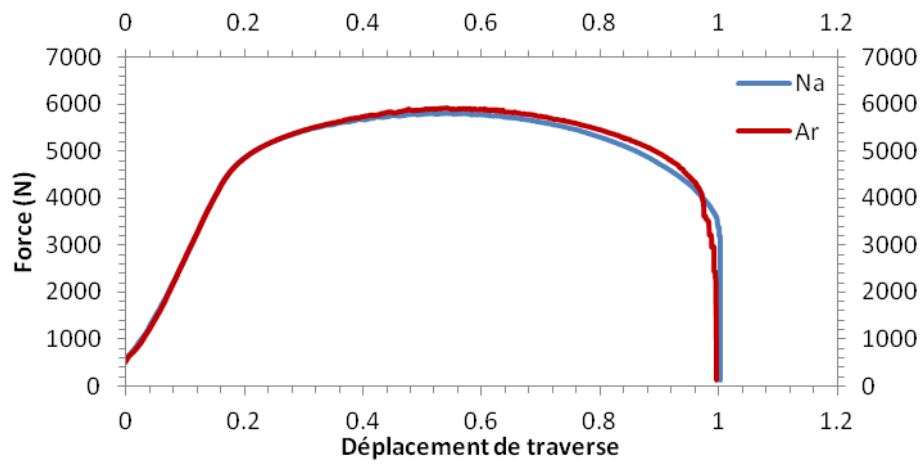
Essais mécaniques à 398 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :



Essais mécaniques à 473 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :



Essais mécaniques à 523 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min :

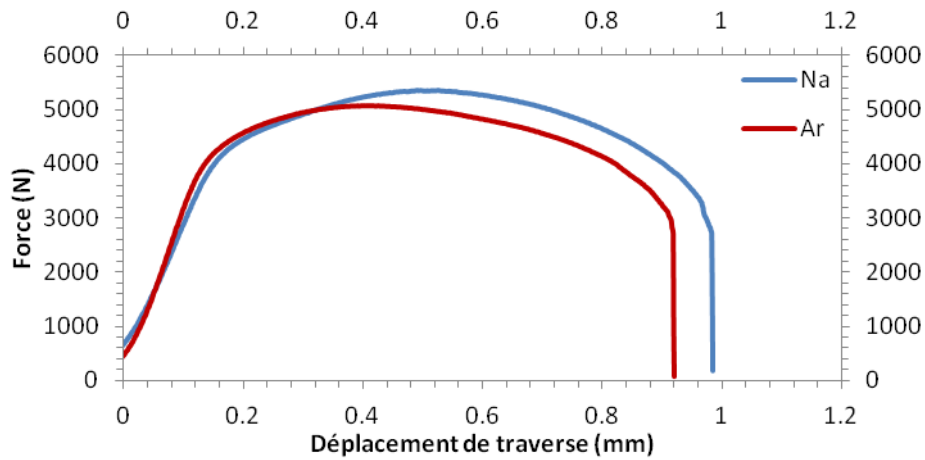


Les essais mécaniques à 573 K et 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min ont été présentés lors des essais en atmosphère hydrogénée.

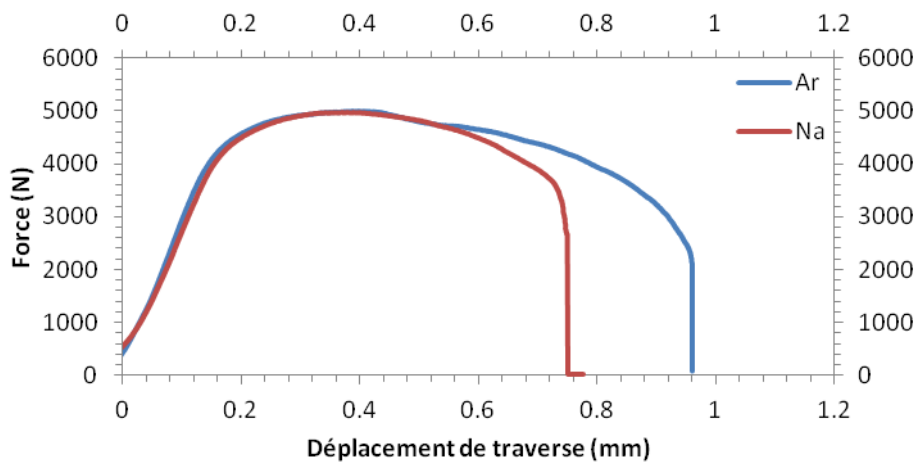
2.2. Influence de la vitesse de sollicitation

Exposition de 48 h à 723 K dans du sodium à basse teneur en oxygène

Essais mécaniques à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 1,5 mm/min :



Essais mécaniques à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,15 mm/min :



L'essai mécanique effectué à 673 K pour une vitesse de déplacement de traverse de 0,015 mm/min a été présenté lors des essais en atmosphère hydrogénée.

Annexe 4 : Analyses de composition en pointe de fissure en MET

L'extraction d'échantillons pour observation en microscopie électronique en transmission a été effectuée en pointe de fissures arrêtées. La méthodologie et les outils utilisés sont décrits en détail en partie 4.4.1. Dans cette partie, seule la détection d'une potentielle présence d'oxygène au-delà de la pointe de fissure nous intéressait et a, en conséquence, été décrite. Cependant, des analyses élémentaires complémentaires ont également été effectuées. Deux échantillons ont ainsi été analysés par perte d'énergie des électrons et analyse dispersive en énergie des rayons X (échantillons 1 et 2) et un troisième par analyse dispersive en énergie des rayons X (échantillon 3).

1. Analyses par perte d'énergie des électrons (EELS)

La composition chimique en pointe de fissure de deux échantillons a donc été étudiée en spectroscopie par perte d'énergie des électrons en utilisant un MET Jeol 2010. Des analyses en oxygène, carbone, gallium, chrome et en fer ont été effectuées. Les raies utilisées ainsi que les niveaux d'énergie associés sont présentés dans le tableau 30.

| Elément | Raie | Niveau d'énergie (eV) |
|---------|------------------|-----------------------|
| Oxygène | K | 532 |
| Carbone | K | 284 |
| Gallium | M | 103 |
| Chrome | L _{2,3} | 573 |
| Fer | L _{2,3} | 708 |

Tableau 30 : Raies utilisées et niveaux d'énergie associés pour l'analyse EELS de différents éléments

Les cartographies en O, C, Ga, Cr et Fe sur les échantillons 1 et 2 sont présentées en figure 161 et figure 162 respectivement.

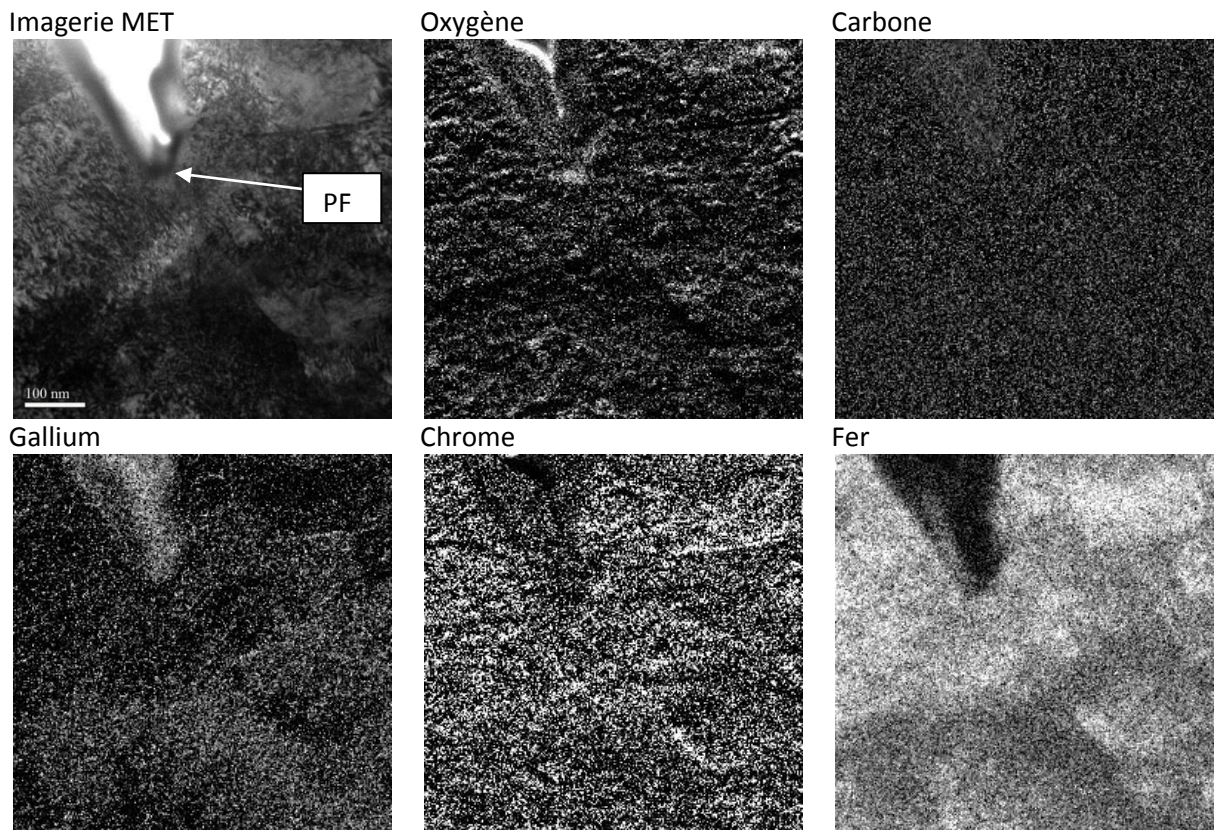


Figure 161 : Cartographies en O, C, Ga, Cr et Fe obtenue par EELS sur l'échantillon 1 (la pointe de fissure est localisée par l'indication PF)

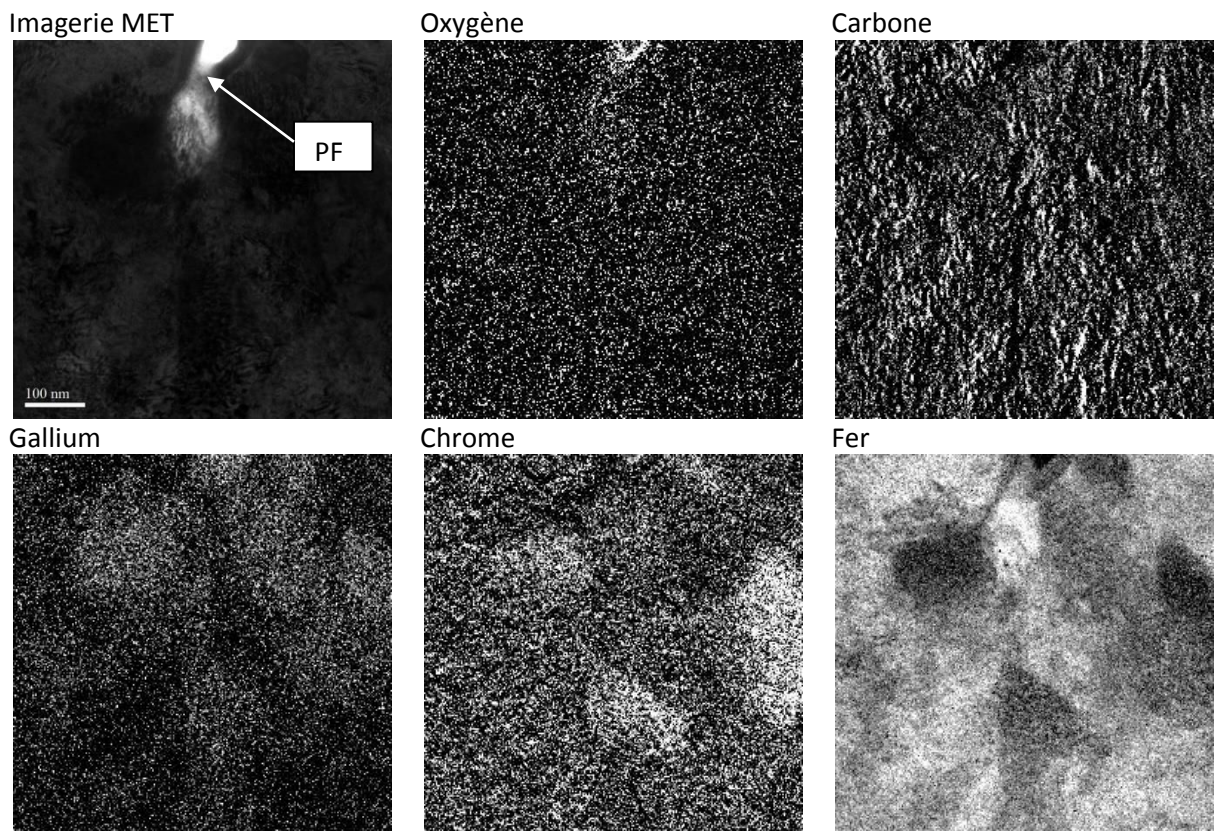


Figure 162 : Cartographies en O, C, Ga, Cr et Fe obtenue par EELS sur l'échantillon 2 (la pointe de fissure est localisée par l'indication PF)

Les deux échantillons ne montrent pas de singularités de composition en pointe de fissure. Les répartitions en carbone et en oxygène sont relativement homogènes. Aucune présence d'oxydation ailleurs que sur les lèvres de la fissure ou du dépôt de tungstène, due à une oxydation naturelle du matériau n'est observée. De même, aucune structure de carbures particulière ou de diffusion de carbone n'est visible. On note par contre que la répartition du fer et du chrome ne sont pas homogènes dans le matériau. Cependant, aucune tendance particulière ne semble justifier l'arrêt de la fissure. Des analyses en gallium ont également été effectuées afin d'observer la répartition d'ions gallium déposés lors de la découpe de l'échantillon par FIB.

2. Analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX)

La composition de la pointe de fissure de l'échantillon 3 a tout d'abord été analysée par EDX en utilisant un FEI Titan Chemistem. Les cartographies en Na, O, Cr, Fe, Cu et Mo sont présentées **Erreur ! Argument de commutateur inconnu..**

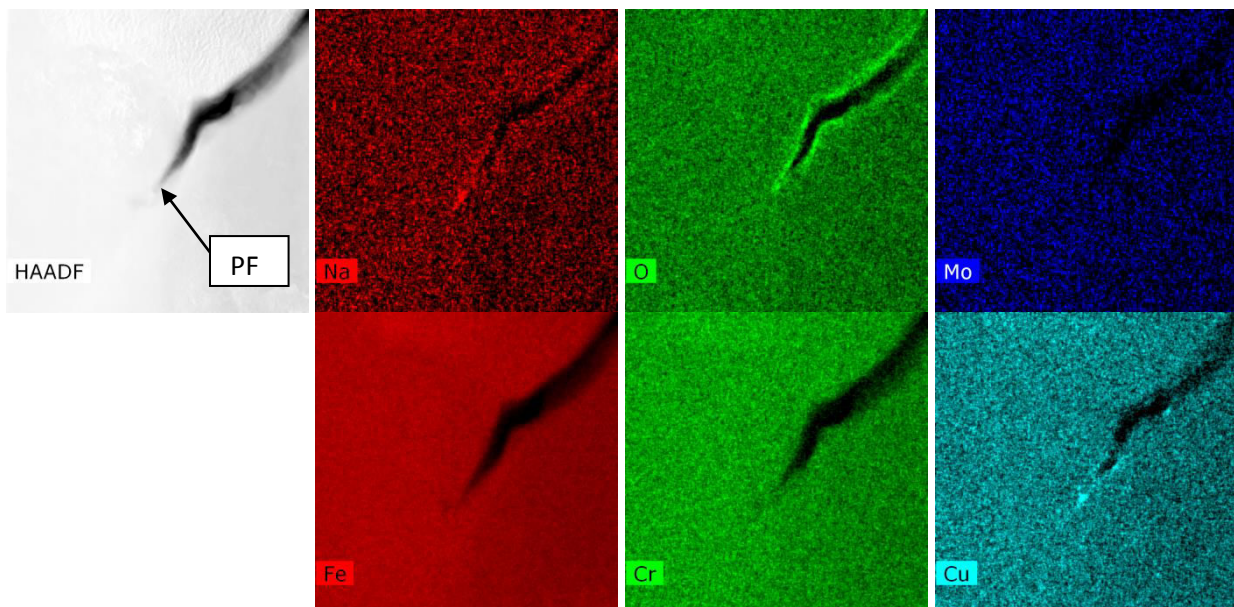


Figure 163 : Cartographies en Na, O, Mo, Fe, Cr et Cu obtenue par EDX sur l'échantillon 3 (la pointe de fissure est localisée par l'indication PF)

Les cartographies obtenues en EDX sur l'échantillon 3 confirment les observations précédentes (pas de conditions de composition caractéristique au niveau de la zone d'arrêt de la fissure, pas de diffusion d'oxygène au-delà de la pointe de la fissure). L'EDX a permis d'effectuer des analyses complémentaires en molybdène, grâce à l'utilisation d'une grille de cuivre pour déposer l'échantillon. En effet, l'utilisation d'une grille de molybdène entraîne une pollution des mesures à cause des atomes de la grille qui se trouvent déposés sur l'échantillon lors de l'amincissement final de l'échantillon. On constate toutefois une répartition homogène du molybdène, ce qui ne suggère pas d'influence particulière sur la rupture du T91. Contrairement à la méthode de perte d'énergie des électrons, l'EDX permet de détecter la présence de sodium (le niveau d'énergie du sodium est masqué par les plasmons en EELS). On observe la présence d'un signal en pointe de fissure, toutefois la raie du sodium est très proche de celles du cuivre et du gallium. Les signaux dus à la présence de

ces éléments sont donc superposés et il est difficile de distinguer si cette surconcentration est réellement due au sodium ou au cuivre déposé sur l'échantillon lors de l'amincissement final de l'échantillon ou encore au gallium déposé lors de la découpe. Ces mesures ne permettent donc malheureusement pas de statuer sur la présence de sodium en amont de la pointe de fissure.

Des mesures complémentaires ont été effectuées avec un FEI Tecnai G2 sur les échantillons 1 et 2 dont la grille est faite de molybdène, évitant donc la présence de cuivre dans le signal détecté. Certaines sont présentées en figure 164 et figure 165 .On constate que les raies du gallium et du sodium sont toujours superposées, cependant il est plus aisé de décorrélérer le sodium des différents pics. Sur l'échantillon 2, on ne constate pas de présence de sodium en pointe de fissure, alors que des traces sont visibles sur l'échantillon 1. Ces traces diminuent au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la pointe de fissure. Il est cependant possible que ce sodium soit associé par exemple à de l'oxygène et de l'hydrogène et soit un résidu du lavage de l'échantillon ou de son passage à l'air libre. En effet, le front d'arrêt de la fissure n'est pas orthogonal au plan de l'échantillon dans ce cas et cela peut conduire à l'analyse d'un composé présent en surface de la fissure et non au-delà de sa pointe. Il est donc difficile de conclure sur la présence de sodium au-delà de la pointe de fissure.

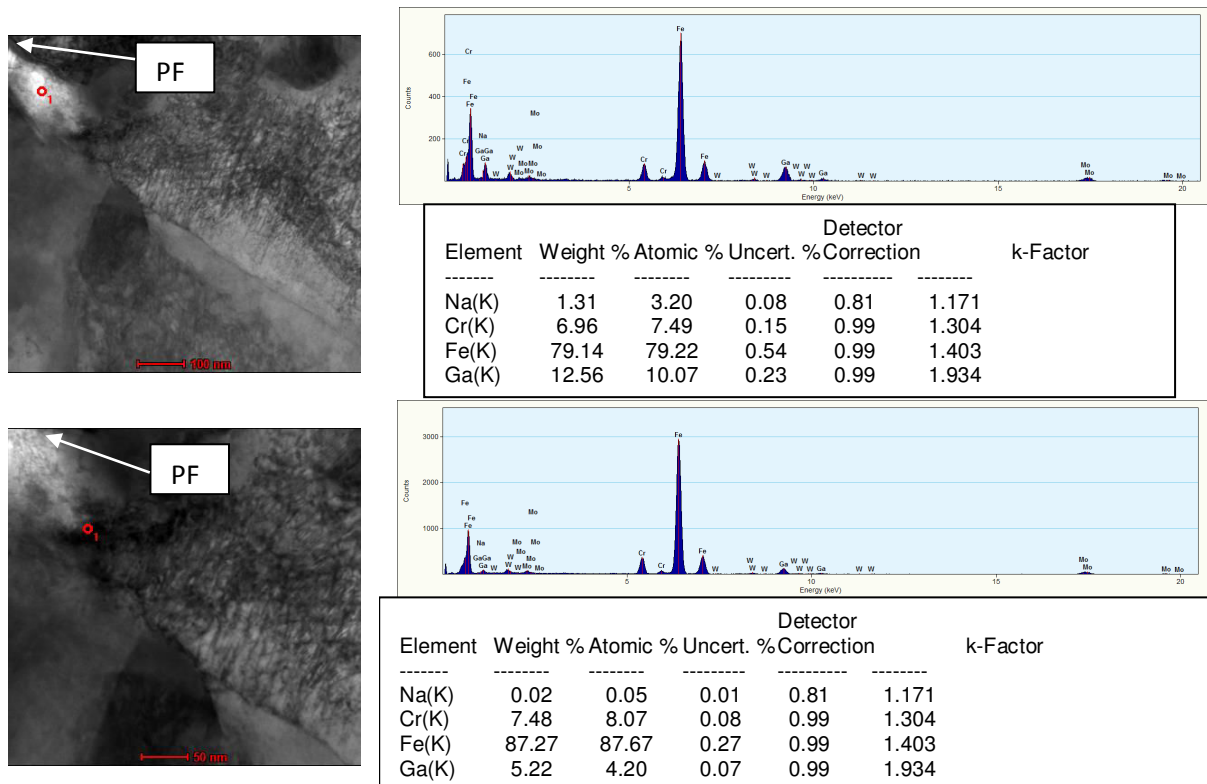


Figure 164 : Analyses ponctuelle par EDX au-delà de la pointe de fissure de l'échantillon 1 (la pointe de fissure est localisée par l'indication PF)

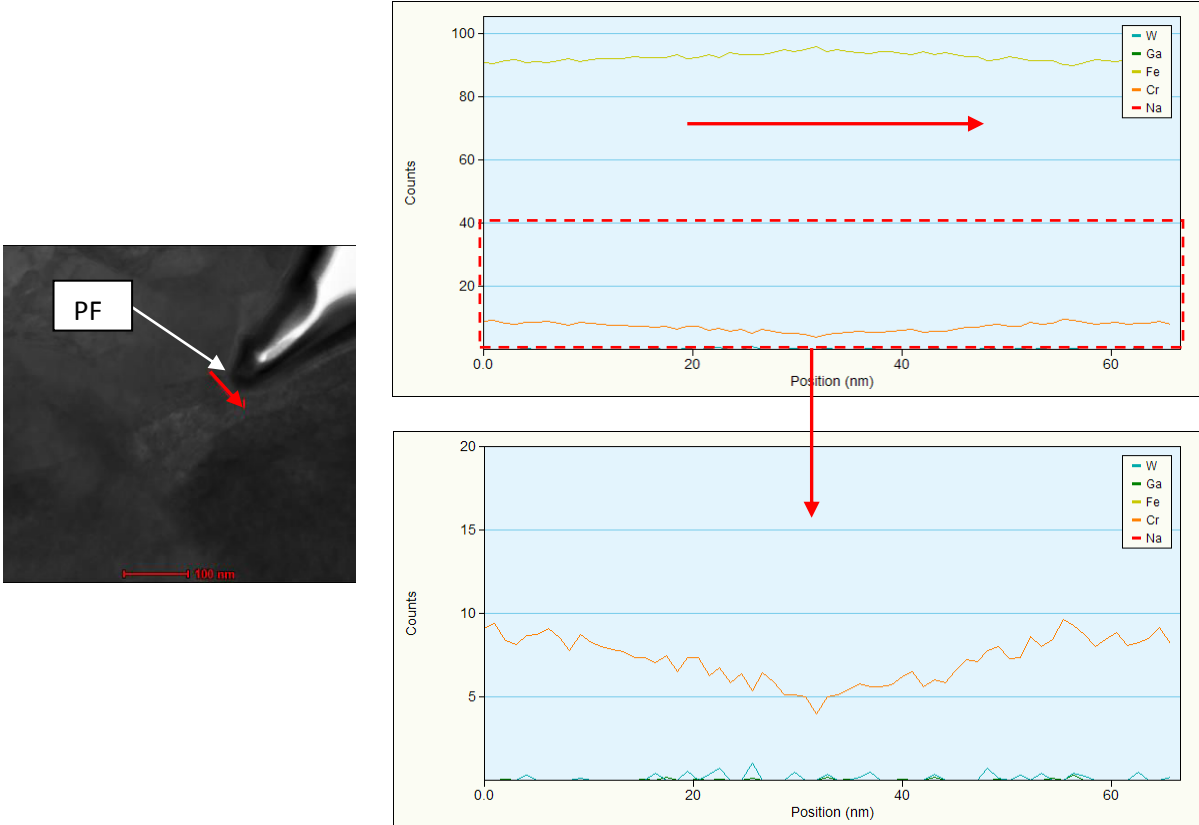


Figure 165 : Analyses linéique par EDX au-delà de la pointe de fissure de l'échantillon 2 (la pointe de fissure est localisée par l'indication PF)

Etude de l'influence du sodium liquide sur le comportement mécanique de l'acier T91

Nous avons étudié la sensibilité du T91 à la fragilisation par le sodium liquide. Une procédure expérimentale a été mise en place afin de procéder à des essais mécaniques en sodium sous atmosphère inerte. Grâce à l'introduction d'une étape préliminaire d'exposition au sodium, la mouillabilité du T91 par le sodium liquide et la structure de l'interface sodium/acier ont pu être étudiés en fonction des différents paramètres d'exposition. Une réduction significative des propriétés mécaniques est observée quand le mouillage de l'acier par le sodium est bon. L'utilisation de différents teneurs en oxygène et en hydrogène suggère que l'oxygène joue un rôle primordial dans l'amélioration de la mouillabilité du T91.

La sensibilité du phénomène de fragilisation à la vitesse de sollicitation et à la température a été caractérisée. A partir de ces résultats, l'existence d'une transition fragile/ductile, fonction de ces deux paramètres a été mise en évidence. L'étude de cette transition suggère qu'une étape de diffusion du sodium dans les joints de grains du T91 est limitante pour la fragilisation. Des analyses en microscopie électronique en transmission et par cartographies d'orientation de fissures arrêtées ont également permis de constater que le mode de rupture est interlath ou intergranulaire, fournissant ainsi une image cohérente du processus de fragilisation.

La même méthodologie a été appliquée à l'acier non allié XC10. Les résultats montrent un comportement en tous points similaire à celui de l'acier T91 et suggèrent donc un mécanisme commun pour les aciers cubiques centrés. De plus, ils confirment que la transition fragile ductile observée semble la conséquence d'une vitesse de propagation de fissure fragile relativement limitée. Cette propagation est activée thermiquement avec une énergie d'activation d'environ 50 kJ/mol. Enfin, il a été montré que l'acier austénitique 304L est également sensible à la fragilisation par le sodium liquide. Certaines surfaces de rupture témoignent clairement d'une rupture intergranulaire, cependant des interrogations persistent à propos du chemin de fissuration.

Mots clés : Fragilisation par les métaux liquides, sodium, acier, transition fragile/ductile, rupture intergranulaire

Study of the influence of liquid sodium on the mechanical behavior of T91 steel in liquid sodium

We studied the sensitivity of T91 steel to embrittlement by liquid sodium. An experimental procedure was set up to proceed to mechanical testing in sodium under an inert atmosphere. The introduction of a liquid sodium pre-exposure step prior to mechanical testing enabled the study of both the wettability of T91 by sodium and the structure of the sodium steel/interface as a function of the exposure parameters. The mechanical properties of T91 steel are significantly reduced in liquid sodium provided the wetting conditions are good. The use of varying oxygen and hydrogen concentrations suggests that oxygen plays a major role in enhancing the wettability of T91.

The sensitivity of the embrittlement to strain rate and temperature was characterized. These results showed the existence of a ductile to brittle transition depending on both parameters. Its characterization suggests that a diffusion step is the limiting rate phenomenon of this embrittlement case. TEM and EBSD analysis of arrested cracks enabled us to establish that the fracture mode is interlath or intergranular. This characteristic is coherent with the crack path commonly reported in liquid metal embrittlement.

A similar procedure was applied to the unalloyed XC10 steel. The results show a behavior which is similar to the one of T91 steel and suggest a common mechanism for liquid sodium embrittlement of body centered cubic steels. Moreover, they confirm that the ductile to brittle transition seems associated with a limited crack propagation rate. The propagation is thermally activated with activation energy of about 50 kJ/mol. Finally, it was shown that 304L austenitic steel is sensitive to liquid sodium embrittlement as well. Some fracture surfaces testify of an intergranular fracture mode, but some questions still remain about the crack path.

Key words : Liquid metal embrittlement, sodium, steel, ductile to brittle transition, intergranular fracture