



HAL
open science

Mécanismes d'oxydation de l'acier liquide lors de l'Interaction Corium-Béton à haute température en cas d'accident grave de réacteur nucléaire

Mathieu Sanchez-Brusset

► **To cite this version:**

Mathieu Sanchez-Brusset. Mécanismes d'oxydation de l'acier liquide lors de l'Interaction Corium-Béton à haute température en cas d'accident grave de réacteur nucléaire. Génie civil. Université de Perpignan, 2015. Français. NNT: 2015PERP0015 . tel-01202083

HAL Id: tel-01202083

<https://theses.hal.science/tel-01202083>

Submitted on 18 Sep 2015

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par

UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale

Energie et Environnement ED 305

Et de l'unité de recherche

Laboratoire de Physique et de Modélisation des Accidents graves
Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire

Spécialité :

Sciences de l'ingénieur

Présentée par

Mathieu Sanchez-Brusset

**Mécanismes d'oxydation de l'acier liquide lors de
l'Interaction Corium-Béton à haute température en
cas d'accident grave de réacteur nucléaire.**

Soutenue le 17 juin 2015

devant le jury composé de

M. Jacques POIRIER, Pr, CEMHTI-CNRS

Rapporteur

M. Michel VILASI, Pr, Université de Lorraine

Rapporteur

Mme Agnès SMITH, Pr, Centre Européen de la Céramique

Membre du jury

M. Bruno TOURNIAIRE, EDF-SEPTEN

Membre du jury

M. Christophe JOURNEAU, HDR, CEA Cadarache

Membre du jury

Mme Marianne BALAT-PICHELIN, DR, PROMES-CNRS

Membre du jury

M. Pascal PILUSO, CEA-CADARACHE

Membre du jury

Remerciements

L'écriture de cette dernière page est pour moi l'occasion de remercier les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail et qui ont fait en sorte que ces années de thèse soient riches en enseignement.

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse, je remercie Jacques Poirier, et Michel Vilasi. Je remercie également Agnès Smith, Christophe Journeau et Bruno Tourniaire de faire partie du jury.

Mes remerciements les plus chaleureux sont destinés au maître, Pascal Piluso. Ce fut un grand plaisir d'avoir été pendant tout ce temps ton jeune Padawan. Je n'oublierai pas nos échanges scientifiques et humains, ainsi que tes conseils toujours très avisés et utiles. Une fois que cette page sera tournée tu resteras un exemple à suivre.

Je tiens à remercier également Marianne Balat-Pichelin, qui malgré la distance a toujours été présente et disponible. Un grand merci aussi, pour m'avoir accueilli à Font-Romeu et m'avoir fait découvrir les fours solaires, ce fut une expérience très enrichissante.

Du côté de Karlstuhe, je remercie David Bottomley et Thierry Wiss pour leur accueil et pour m'avoir permis de travailler à leurs côtés.

Merci également à l'ensemble du LPMA pour ces trois années, avec des remerciements particuliers pour la Dream Team expérimentale. Merci pour votre soutien et votre aide précieuse. Vous avez toujours été présents pour un coup de main et trouver des solutions. Votre bonne humeur, qui me manque déjà, a rendu cette thèse moins difficile. Merci à vous : Pascal Fouquart pour tes histoires drôles, Frederic Compagnon pour ce magnifique t-shirt (tu représentes), Romuald Mallet pour ton partage de la riche culture auvergnate et enfin Marc Valerian pour rajeunir cette équipe et pour m'avoir appris la science du remorquage automobile. Serge, merci pour avoir facilité mon travail, pour ta gentillesse, grâce à toi je compte me reconvertir dans le soudage. Enfin, merci au maître (numéro 3) José, pour avoir facilité mon intégration au sein de l'équipe. Tes conseils et ton expérience m'ont beaucoup apporté. Je suis fier de dire qu'aujourd'hui j'ai atteint le niveau 3 pour pouvoir te comprendre. Je n'oublie pas non plus l'ancien, le doyen, Gerald Fritz, le plus marseillais des parisiens. Je vous attends tous dans le nord.

Du côté du LIPC, un grand merci à Brigitte Tormos, les thésards et les stagiaires ont de la chance de te trouver sur leurs chemins. Merci à Aurore Mathieu pour sa disponibilité et Serge Trambaud pour sa ponctualité. Merci à Christophe Perrais pour m'avoir laissé travailler après 16h.

Je remercie également tous les thésards et stagiaires avec qui j'ai passé de super moments, en particulier Alix, Maxime, Clemente, Clément, Julien, Laura, Yan le basque, sans oublier Nestor qui a toujours autant de mal à gérer l'ambiguïté.

Un grand merci à Mickaël pour ton implication dans cette thèse, ce fut un grand plaisir d'avoir été ton encadrant de stage, je suis persuadé que tu fais un brillant doctorant. J'attends ton invitation pour ta soutenance en 2018. En revanche, tes goûts footballistiques sont à reconsidérer...

Enfin, merci à Camal et à Chris, toujours présents, qui ont rendu ces années de thèse moins difficiles.

Merci à Jeanne, la plus belle découverte de cette thèse, soutien numéro un, on a su se motiver mutuellement et revenir plus fort à chaque coup dur. The end is near.

Pour conclure, je dédie cette thèse à mon père et à mon frère.

Sommaire

Chapitre 1: Introduction et contexte	9
1.1. Sûreté dans les réacteurs à eau sous pression	11
1.1.1. Parc nucléaire français	11
1.1.2. Défense en profondeur	12
1.1.3. Le cœur du réacteur.....	13
1.1.4. L'enceinte de confinement.....	14
1.1.5. Refroidissement du cœur	15
1.2. Accident grave nucléaire	15
1.2.1. Echelle INES	15
1.2.2. Définition d'un accident grave nucléaire et formation de corium.....	16
1.2.3. Progression de l'accident grave conduisant à l'interaction corium-béton	17
1.2.4. Les trois accidents graves nucléaires industriels	19
1.3. Interaction Corium-Béton	21
1.3.1. Problématique.....	21
1.3.2. Comportement du béton à haute température	22
1.3.3. Phénoménologie de l'interaction corium-béton.....	26
1.4. Objectif de la thèse : oxydation de la phase métallique du corium	27
Chapitre 2 : Oxydation de l'acier à haute température	31
2.1. Principes de base de l'oxydation à haute température	33
2.1.1. Approche Cinétique	33
2.1.2. Mécanismes d'oxydation	35
2.2. Oxydation sous oxygène.....	37
2.2.1. Cinétiques d'oxydation	37
2.2.2. Microstructures des couches d'oxyde formées.....	43
2.2.3. Mécanismes d'oxydation	48
2.3. Oxydation par la vapeur d'eau.....	50
2.3.1. Pression partielle en oxygène de la vapeur d'eau.....	50
2.3.2. Cinétiques d'oxydation	52
2.3.3. Microstructures des couches d'oxydes formées.....	57
2.3.4. Mécanismes d'oxydation	60
2.4. Oxydation par le dioxyde de carbone	67
2.4.1. Cinétiques d'oxydation	67
2.4.2. Microstructures des couches d'oxyde.....	71

2.4.3.	Mécanismes d'oxydation	74
2.5.	Oxydation de l'acier en présence de corium	77
2.5.1.	Oxydation lors de l'interaction corium-béton	77
2.5.2.	Oxydation du corium en cuve	82
2.6.	Synthèse de l'étude bibliographique	90
Chapitre 3 :	Oxydation à l'équilibre thermodynamique	95
3.1.	Introduction	97
3.2.	Approche thermodynamique simplifiée	97
3.3.	Approche thermodynamique par la méthode CALPHAD	99
3.3.1.	Mélange acier - gaz à haute température	99
3.3.2.	Mélange acier - corium	107
3.3.3.	Mélange acier - oxyde du béton	112
3.3.4.	Mélange acier - corium-béton	113
3.4.	Synthèse sur l'étude de l'oxydation à l'équilibre thermodynamique.....	118
Chapitre 4 :	Expériences VULCANO	121
4.1.	Expériences VULCANO-ICB oxyde-métal	123
4.1.1.	Dispositif expérimental	123
4.1.2.	Plan expérimental.....	127
4.1.3.	Démontage des sections d'essai	129
4.2.	Analyses matériaux	137
4.2.1.	Préparation des échantillons	137
4.2.2.	Microscope électronique à balayage	138
4.2.3.	Essai VBS-U1	139
4.2.4.	Essai VBS-U3	142
4.2.5.	Essai VBS-U4	147
4.2.6.	Synthèse sur l'oxydation de l'acier dans les essais VULCANO	149
4.3.	Modélisation de la cinétique d'oxydation	152
4.3.1.	Objectif et méthode.....	152
4.3.2.	Modélisation de la cinétique d'ablation	153
4.3.3.	Modélisation de la cinétique d'oxydation.....	156
4.3.4.	Synthèse sur la modélisation de l'oxydation.....	164
4.4.	Conclusion.....	166
Chapitre 5 :	Expériences analytiques	169
5.1.	Dispositif expérimental.....	171
5.1.1.	Installation VITI.....	171

5.1.2.	Four en atmosphère oxydante	173
5.1.3.	Four en atmosphère neutre.....	177
5.1.4.	Procédure expérimentale.....	179
5.1.5.	Analyses post-tests.....	180
5.2.	Oxydation de l'acier par le dioxygène et le dioxyde de carbone	181
5.2.1.	Plan d'expérience et objectifs	181
5.2.2.	Analyse dynamique de l'oxydation de l'acier inoxydable par les gaz	182
5.2.3.	Analyses post-tests.....	188
5.2.4.	Cinétique d'oxydation	218
5.2.5.	Synthèse sur l'oxydation de l'acier par CO ₂ et H ₂ O	221
5.3.	Oxydation de l'acier dans le corium.....	223
5.3.1.	Plan d'expérience et objectifs	223
5.3.2.	Observations macroscopiques	224
5.3.3.	Observations au microscope électronique à balayage	227
5.3.4.	Evaluation de la tension interfaciale acier/corium.....	235
5.3.5.	Synthèse sur l'interaction acier-corium.....	237
5.4.	Expériences d'interaction acier-béton.....	238
5.4.1.	Plan d'expérience et objectif.....	238
5.4.2.	Analyses post-tests.....	241
5.4.3.	Synthèse sur l'interaction acier-béton.....	247
5.5.	Conclusion des expériences analytiques.....	248
Chapitre 6 :	Conclusions et perspectives	251
6.1.	Conclusions.....	253
6.1.1.	Essais intégraux – Oxydation de l'acier par des mélanges corium-béton	254
6.1.2.	Essais analytiques - Oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone et l'oxygène.....	256
6.2.	Perspectives	258
Références.....		261
ANNEXE 1 :	Tableau de synthèse bibliographique	274
ANNEXE 2 :	A propos de GEMINI2	275
ANNEXE 3 :	Interaction acier-corium	277
ANNEXE 4 :	Thermocouples VULCANO	279
ANNEXE 5 :	Méthode pour la détermination du béton ablaté	280
ANNEXE 6 :	Incertitude sur la mesure de température	283

ANNEXE 7 : Interaction creuset-oxyde.....	285
ANNEXE 8 : Comparaison des mesures de surface entre Kinovea et IMAGEJ	286

Chapitre 1

Introduction et contexte

1.1. Sûreté dans les réacteurs à eau sous pression

1.1.1. Parc nucléaire français

Le parc nucléaire français se compose de Réacteurs à Eau sous Pression (REP) construits selon les mêmes règles. Au total 58 réacteurs nucléaires sont présents sur le sol français. 34 d'entre eux ont une puissance de 900 MWe, 20 réacteurs ont une puissance de 1300 MWe et enfin 4 réacteurs ont une puissance de 1450 MWe. Un nouveau réacteur, l'EPR (Evolutionary Power Reactor) dont la puissance s'élève à 1600 MWe est en construction à Flamanville, avec des règles de constructions plus strictes vis-à-vis de la sûreté. En 2013, d'après le bilan réalisé par le réseau de transport d'électricité de France, 73,3% de l'énergie produite en France était issu des réacteurs nucléaires en fonctionnement (www.rte-france.com).

Avec le temps et au fur et à mesure de leur construction, les réacteurs ont été améliorés pour répondre aux exigences de sécurité. Six familles de réacteurs se distinguent en fonction des évolutions technologiques (Jacquemain, 2013) :

- CP0 : six réacteurs de 900 MWe au Bugey et à Fessenheim ; ce sont les premiers réacteurs mis en service encore en activité,
- CPY : vingt huit réacteurs de 900 MWe au Blayais, à Chinon, à Cruas-Meysses, à Dampierre-en-Burly, à Gravelines, à Saint-Laurent-des-Eaux et au Tricastin,
- P4 : huit réacteurs de 1300 MWe à Flamanville, Paluel et Saint-Alban,
- P'4 : douze réacteurs de 1300 MWe à Belleville, Cattenom, Golfech, Nogent-sur-Seine et Penly,
- N4 : quatre réacteurs de 1450 MWe à Chooz et Civaux,
- EPR : un réacteur de 1600 MWe en construction à Flamanville (Réacteur de génération 3).

De nombreuses différences sont présentes entre ces réacteurs, par exemple les paliers P4 et P'4 se différencient des CPY par le renforcement de l'enceinte en béton, dont la paroi est doublée.

Dans tous ces réacteurs, le concept de défense en profondeur a été mis en œuvre afin de garantir leur sûreté.

1.1.2. Défense en profondeur

La sûreté nucléaire des centrales nucléaires françaises repose sur le concept de défense en profondeur (Figure 1-1). Cinq niveaux de protection sont mis en place afin de limiter au maximum la probabilité qu'un incident ou un accident dans le réacteur ait de graves conséquences à l'extérieur de celle-ci. L'objectif est de conserver le confinement de la radioactivité, même en cas d'accident (Garbolino, 2008).

Le premier niveau de protection concerne la conception du réacteur. Dans ce cadre, trois barrières de confinements sont disposées entre le combustible radioactif et l'environnement :

- les gaines combustibles dans le cœur du réacteur (première barrière),
- le circuit primaire, constitué de la cuve et du circuit de l'eau de refroidissement (deuxième barrière),
- l'enceinte de confinement (troisième barrière).

Les autres niveaux de protection concernent des dispositifs de contrôle ou encore des actions à mener en fonction du risque considéré.



Figure 1-1 : Concept de défense en profondeur (www.IRSN.fr).

1.1.3. Le cœur du réacteur

Les REP (générations II et III) constituent la flotte de réacteurs nucléaires d'EDF produisant de l'électricité en France. Le cœur du réacteur est composé d'assemblages combustibles qui sont eux-mêmes constitués de crayons combustibles (Figure 1-2). Ces crayons combustibles sont constitués d'un empilement de pastilles de combustibles nucléaire (UO_2 ou MOX) et d'une gaine en Zircaloy, un alliage à base zirconium (98% en masse). Les gaines de Zircaloy constituent la première barrière de confinement (Saito, 2010). Dans un REP-900 français (dont la puissance nominale est de 900 MWe), il y a approximativement 11 millions de pastilles de combustibles soit 85 tonnes de combustibles (www.cea.fr).

Le cœur est isolé du bâtiment réacteur par la cuve. La cuve est constituée d'acier au carbone 16 MND, et d'une couche interne en acier inoxydable (Saito, 2010). Sa hauteur est de l'ordre de 12 à 14 m et son diamètre de l'ordre de 4 à 5 m selon la puissance du réacteur, l'épaisseur de la paroi de la cuve au niveau du cœur est de l'ordre de 0,2 m (Jacquemin, 2013). Les matériaux de structure à l'intérieur de la cuve, permettant la stabilité des assemblages combustibles sont constitués d'acier inoxydable 304L (Figure 1-2). La cuve constitue avec le circuit primaire de circulation la deuxième barrière de confinement (Jacquemin, 2013 ; Seghal, 2012b).

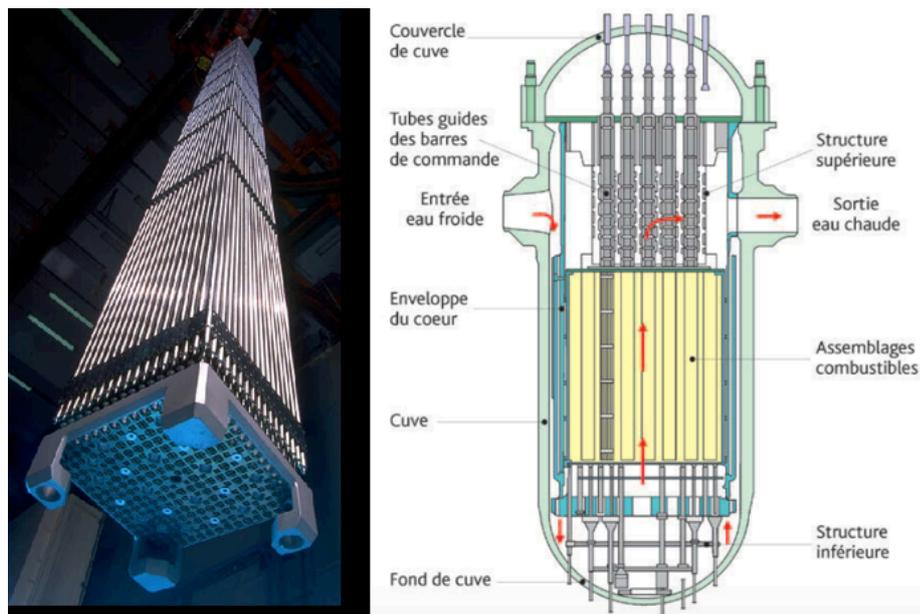


Figure 1-2 : A gauche photographie d'un assemblage combustible de REP (Philippe Lesage/Areva), à droite schéma de la cuve d'un REP (Fessenheim) (Jacquemin, 2013).

1.1.4. L'enceinte de confinement

Le bâtiment réacteur se compose d'un dôme en béton reposant sur une ou deux parois cylindriques en béton, selon la puissance du réacteur, le tout reposant sur un radier également en béton. Son rôle est de protéger le réacteur des agressions extérieures mais aussi de protéger l'environnement d'une possible contamination radioactive. Il constitue la troisième et dernière barrière de confinement (Sehgal, 2012b).

En France, l'épaisseur du radier en béton varie suivant les réacteurs (Tableau 1).

Centrales	Fessenheim	Bugey	CPY	P4	P'4	N4	EPR
Epaisseur (m)	1,5*	2,25	4	3	2,8	3	4

Tableau 1 : Epaisseur du radier des REP en France (Jacquemain 2013).

Situé autour de la cuve, le puits de cuve repose sur le radier et se compose d'un anneau en béton d'un diamètre compris entre 5 et 6 m (Figure 1-3). Son rôle est de supporter la cuve et de protéger le personnel, intervenant près du cœur, des rayonnements ionisants.

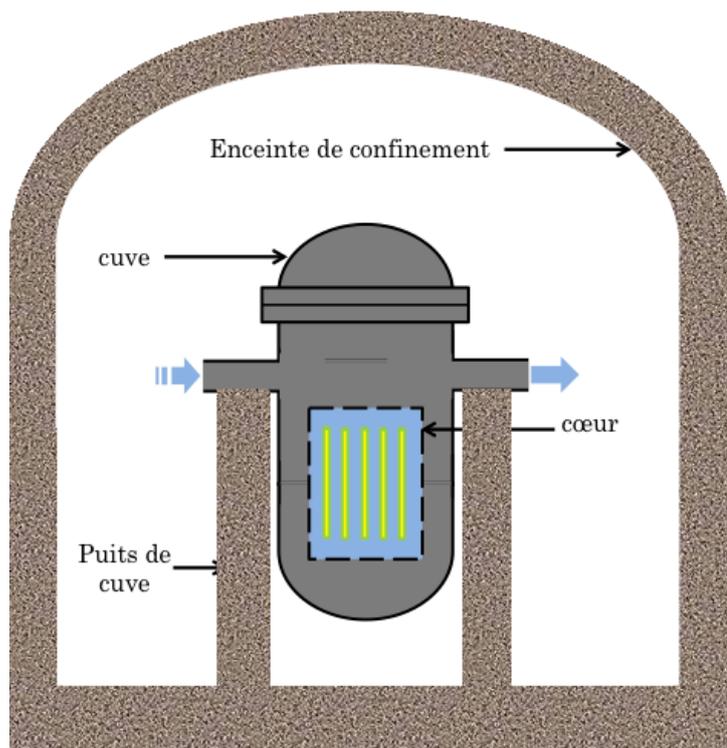


Figure 1-3 : Schéma de la cuve et du puits de cuve à l'intérieur de l'enceinte de confinement (Inspiré de Jacquemain 2013).

* augmentée à 2 m depuis 2013

1.1.5. Refroidissement du cœur

Les REP sont des réacteurs de fission nucléaire destinés à produire de l'électricité. Pour cela, dans le cœur se déroulent des réactions de fission entretenues par la production de neutrons, qui par réaction provoquent de nouvelles réactions de fissions. Le nombre de fissions par neutron est contrôlé par des barres de contrôle. La réaction de fission produit de l'énergie de l'ordre de plusieurs centaines de MeV. La présence d'eau permet de ralentir les neutrons et d'obtenir des neutrons thermiques. L'eau joue également le rôle de fluide caloporteur. L'eau, circule en circuit fermé dans le circuit primaire du réacteur à la pression de 150 bars et à une température pouvant atteindre 320 °C. Au niveau du générateur de vapeur, la chaleur récupérée par l'eau primaire est transmise à l'eau du circuit secondaire qui, n'étant pas sous pression, s'évapore et alimente la turbine du réacteur.

En fonctionnement, la quantité de neutrons influence donc directement la puissance produite. En cas d'accident grave, les barres de contrôle tombent instantanément et arrêtent la réaction de fission de l'uranium. En cas de perte de l'eau du circuit primaire, la température du cœur augmente.

Outre les neutrons, les réactions de fission produisent de nombreux isotopes radioactifs (gaz, solides). Ces éléments produisent de la chaleur et constituent la puissance résiduelle du cœur du réacteur lorsque celui est à l'arrêt ou lors d'un arrêt d'urgence. Cette puissance issue de la désintégration des éléments radioactifs décroît avec le temps, mais représente une heure après l'arrêt du réacteur, 1,5 % de sa puissance thermique en fonctionnement (Nimal, 2001). Ainsi même lorsque le réacteur est à l'arrêt, le cœur du réacteur doit être refroidi en continu afin d'évacuer la puissance résiduelle. Si il n'y a plus de refroidissement, le cœur va monter en température, ce qui peut conduire à sa dégradation voire à sa fusion thermique. Le réacteur est alors en conditions d'accident grave.

1.2. Accident grave nucléaire

1.2.1. Echelle INES

A l'échelle nationale, c'est en 1987 que le Conseil Supérieur de la Sûreté et de l'Information Nucléaires (CSSIN) établit pour la première fois une échelle hiérarchisant les incidents et accidents nucléaires dans le but d'informer le public et les médias. Cette échelle inspira

l'échelle INES (Bruchet, 2009) qui existe depuis 1991 au niveau international, et est aujourd'hui appliquée par plus de 60 pays (Figure 1-4).

Les évènements sont classés sur une échelle allant de 0 à 7, selon trois critères :

- impact sur la population et l'environnement,
- impact sur les barrières et contrôles radiologiques,
- impact sur la défense en profondeur.

Dans la catégorie des accidents nucléaires, le niveau 5 correspond à un endommagement grave du réacteur avec des rejets de matières radioactives significatifs dans le réacteur mais pas à l'extérieur. Le niveau 6 correspond à un rejet important de matières radioactives, et le niveau 7 à des conséquences considérables sur l'environnement et la santé à l'intérieur et à l'extérieur du site.

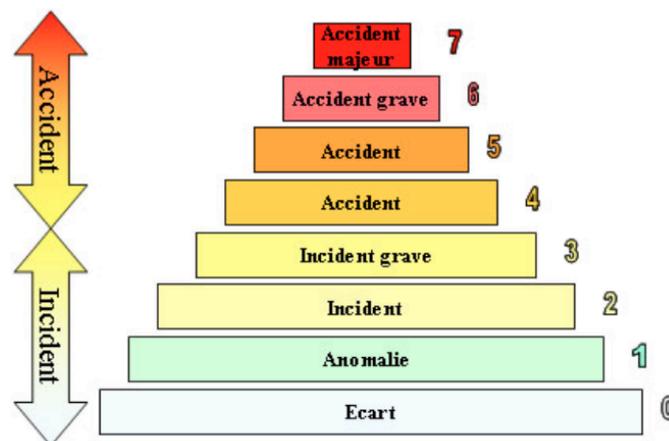


Figure 1-4 : Echelle INES (www.irsn.fr).

1.2.2. Définition d'un accident grave nucléaire et formation de corium

Un accident grave nucléaire est un accident au cours duquel le cœur du réacteur entre en fusion. Une situation d'accident grave peut se produire lorsque le cœur n'est plus suffisamment refroidi. Plusieurs scénarios peuvent conduire à la perte totale ou partielle des systèmes de refroidissement mais ceux-ci ne seront pas décrits dans ce mémoire de thèse. La fusion du cœur entraîne la formation d'un mélange fondu complexe à base de dioxyde d'uranium UO_2 et également constitué de l'ensemble des matériaux présents dans la cuve. Ce matériau est appelé corium.

Le corium est maintenu à haute température dans un état liquide par la puissance résiduelle issue des produits de fission.

Depuis les débuts de l'utilisation de l'énergie nucléaire civile, trois accidents graves de réacteurs nucléaires industriels ont eu lieu. Le premier, le 28 mars 1979, sur la deuxième tranche de la centrale de Three Miles Island (TMI-2) aux Etats-Unis ; le deuxième, le 26 avril 1986, sur la quatrième tranche de la centrale de Tchernobyl en Ukraine, et enfin récemment, le 11 mars 2011, sur trois des six réacteurs de la centrale de Fukushima Daïchi au Japon (Sehgal, 2012a). Les accidents de Tchernobyl et de Fukushima ont été classés niveau 7 sur l'échelle INES, l'accident de TMI a été classé au niveau 5.

1.2.3. Progression de l'accident grave conduisant à l'interaction corium-béton

1.2.3.1. Dégradation du cœur et formation du corium

Suite à la perte des systèmes de refroidissement, le dénoyage du cœur peut se produire. Les parties du cœur non immergées subissent une importante hausse de température, entraînant l'apparition de phénomènes physico-chimiques provoquant la dégradation du cœur jusqu'à sa fusion (Sehgal, 2012b).

- Entre 700 et 900 °C, déformation des gaines de Zircaloy.
- A partir de 1150 °C, réaction de dissolution entre l'acier des gaines et les barres de contrôles constituées de B_4C ou d'un alliage Ag-In-Cd.
- Entre 1200 et 1400 °C, formation d'eutectiques entre les pastilles d' UO_2 et le zirconium des gaines.
- A partir de 1230 °C, formation d'un eutectique entre l'acier et le zirconium.
- Entre 1430 et 1460 °C, fusion de l'acier 304 L.
- A partir de 1500 °C, accélération de l'oxydation du zirconium des gaines par la vapeur d'eau. Cette réaction exothermique produit dans les premiers instants de l'accident grave une puissance thermique supérieure à la puissance résiduelle entraînant un emballement de la réaction et de la dégradation des matériaux. Cette réaction produit de l'hydrogène pouvant conduire potentiellement à des déflagrations ou des détonations comme cela c'est produit lors de l'accident de Fukushima Daïchi.
- Entre 1800 et 2300 °C, fusion du Zircaloy entraînant une réaction de dissolution avec le combustible UO_2 , et donc une fusion locale du combustible à des températures inférieures à

sa température de fusion. Un effondrement local du cœur puis un effondrement général devient alors possible.

- A partir de 2000 °C : fusion de α -Zr(O).
- A partir de 2300 °C, formation du bain de corium. Celui-ci se compose alors majoritairement, d'un mélange oxyde type $U_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ et de métal non oxydé (Zircalloy). Si aucun moyen de refroidissement n'est mis en œuvre, le corium s'enrichit des structures internes de la cuve (acier inoxydable).
- A partir de 2540 °C fusion de $(U,Zr)O_2$.
- A partir de 2690 °C fusion de la zircone ZrO_2 .
- A partir de 2850 °C fusion du combustible UO_2 .

1.2.3.2. Relocalisation du corium et percement de la cuve

Les différents programmes expérimentaux étudiant l'écoulement de corium dans la cuve mais aussi le retour d'expérience de l'accident de Three Miles Island ont permis une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans la cuve. Suite à sa formation, le corium a tendance à s'écouler dans le fond de la cuve selon un écoulement vertical à travers le cœur mais aussi selon un écoulement radial en se frayant un chemin à travers les parties du cœur non fondues. Au contact du corium, la cuve peut être partiellement dissoute à partir de 1360 °C par la formation d'eutectique entre le fer, le zirconium et les oxydes d'uranium et de zirconium. Des études montrent que les phénomènes d'échauffement de la cuve peuvent provoquer son fluage (déformation retardée et irréversible d'un matériau sous contrainte) et induire un amincissement de l'épaisseur d'acier résiduelle (Granovsky, 2014). Une explosion de vapeur peut aussi se produire, lorsque le corium entre en contact avec l'eau présente dans le fond de cuve (Tyrpekl 2012, Tyrpekl 2015 ; Meignen, 2014).

Plusieurs modes peuvent entraîner la rupture de la cuve, ils ne seront pas décrits dans ce mémoire. Dans ce cas, le corium se déverse et interagit avec le béton du radier et du puits de cuve (Sehgal, 2012c, Sehgal 2012d).

A ce stade de l'accident grave, plusieurs compositions du corium sont possibles en fonction de l'historique de progression du corium dans la cuve. Par exemple, le degré d'oxydation du corium est « scénario dépendant » et est lié au degré d'oxydation du zirconium. Un corium totalement oxydé, appelé corium C-100, est un corium dans lequel le zirconium est uniquement sous sa forme oxydé ZrO_2 , le rapport $ZrO_2/(Zr + ZrO_2)$ vaut 1.

1.2.4. Les trois accidents graves nucléaires industriels

1.2.4.1. Accident de Three Miles Island

Le premier accident survenu le 28 mars 1979 à la centrale de Three Miles Island aux Etats-Unis a démontré la possibilité de fusion thermique du cœur. De nombreux programmes de recherches ont alors été lancés suite à cet accident pour modéliser les principaux phénomènes en cas d'accident graves. L'analyse post-accidentelle a montré que près de la moitié du cœur du réacteur 2 avait fondu et que 20 tonnes de corium avaient été relocalisées en fond de cuve (Jacquemin, 2013). L'accumulation de trois défaillances techniques, est à l'origine de la perte du refroidissement du cœur. 174 min après le début de l'accident, un mélange fondu d'oxydes $(U,Zr)O_2$ et d'éléments métalliques se serait formé au centre du cœur. Malgré les injections d'eau dans la cuve, le corium a continué à se former et son volume à s'accroître et 20 tonnes de corium ont fini par s'écouler en fond de cuve après 224 min. 16 heures après le début du refroidissement du cœur, le refroidissement stable du cœur était rétabli (Sehgal, 2012a). La Figure 1-5 montre l'état final de la cuve.

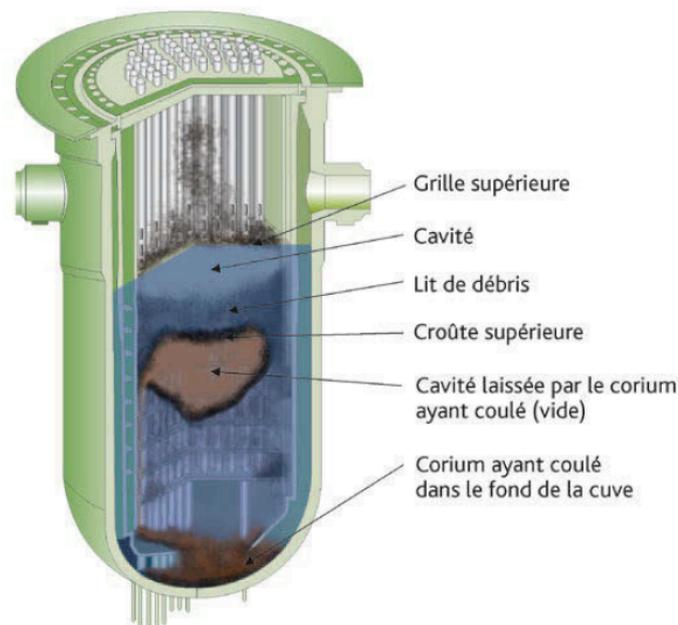


Figure 1-5: Etat final de la cuve lors de l'accident de Three Miles Island (Jacquemin, 2013).

Finalement, l'eau injectée a permis de refroidir et de solidifier le corium, la cuve a résisté aux interactions avec le corium, empêchant son percement et l'interaction ultérieure entre le corium et le béton de l'enceinte de confinement. Une des raisons expliquant la tenue de la cuve serait la formation d'un film d'eau et/ou de vapeur entre le corium et la cuve (Jacquemin, 2013, Sehgal, 2012a).

1.2.4.2. Accident de Tchernobyl

L'accident de Tchernobyl, survenu le 26 avril 1986 en Ukraine, est le plus grave de tous en terme de conséquences radiologiques sur l'environnement et la population (Smith, 2006). Les réacteurs de Tchernobyl, de types RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyy ou réacteur de grande puissance à tube de force en français), sont différents des REP. Principalement, ces réacteurs ne sont pas sous pression et ne possèdent pas d'enceinte de confinement de grand volume.

L'accident survient suite à la réalisation d'un essai de sûreté visant à tester le bon fonctionnement des groupes turboalternateurs en cas de perte du réseau électrique extérieur. Finalement une succession d'erreur et de non-respect des procédures a conduit à une augmentation de puissance incontrôlée menant à la fusion du cœur et à l'explosion du réacteur 4. Des températures supérieures à 2600 °C ont été atteintes dans le cœur et par la suite plusieurs coulées de corium ont eu lieu dans le réacteur durant six jours après l'explosion. Ces coulées ont entraîné la formation d'une poche de corium liquide, située sous le cœur, qui est restée stable, dans une croûte formant un creuset, pendant les quatre jours suivants l'explosion du réacteur. Puis six jours plus tard, après rupture de la croûte (soit dix jours après l'explosion), la poche de corium s'est divisée en trois écoulements qui ont fini par se solidifier (Jacquemin, 2013, Sehgal, 2012).

1.2.4.3. Accident de Fukushima

Le dernier accident nucléaire s'est déroulé à la centrale de Fukushima, au Japon, le 11 mars 2011. Suite à un tremblement de terre de magnitude 9 sur l'échelle de Richter, un tsunami d'une hauteur de 14 m s'est abattu sur la centrale de Fukushima située en bord de mer (Abe, 2015). Cette succession d'événements a provoqué la perte des alimentations électriques et donc des systèmes de refroidissement des cœurs des réacteurs 1, 2 et 3. Les réacteurs 5 et 6 situés 10 m plus haut n'ont pas été touchés (Fushigami, 2015 ; Sehgal, 2012a).

Les dernières observations du réacteur 1, par radiographie aux muons, indiquent que le corium n'est plus localisé dans la cuve et aurait donc interagi avec le béton (Takamatsu, 2015). Une fusion totale du cœur se serait produite, suivie d'un percement de la cuve et donc d'une interaction entre le corium et le béton. Dans les réacteurs 2 et 3, le cœur se serait dégradé de manière importante à la suite de quoi, une possible relocalisation du corium en fond de cuve et une interaction avec le béton auraient eu lieu. En 2015, le refroidissement du corium est assuré mais la récupération de l'eau injectée dans le réacteur dans les sous-sols montre que les cuves et les enceintes de confinements ne sont plus étanches (IRSN, 2013). Au cours de l'année 2015 l'envoi de robots devrait permettre d'obtenir plus d'informations.

1.3. Interaction Corium-Béton

1.3.1. Problématique

L'Interaction Corium-Béton ou ICB est un phénomène hors cuve, qui se déroule après la rupture de la cuve. Le corium s'écoule alors dans le puits de cuve et interagit avec le béton (Seghal, 2012d ; Jacquemain, 2013). Cette interaction est à l'origine de l'ablation du béton et pourrait conduire, dans certains cas, au percement du radier et à la libération de produits radioactifs dans l'environnement en l'absence de refroidissement. L'enjeu est de comprendre les mécanismes d'ablation du béton par le corium afin de prédire sa vitesse d'ablation, de déterminer le temps de percement du radier et éventuellement de stopper l'ablation par des moyens de mitigation (Allelein, 2006). Plusieurs facteurs interviennent sur la vitesse d'ablation du béton comme la puissance résiduelle présente dans le corium au moment de la rupture de la cuve, la composition du béton, la composition et la masse du corium ou encore le refroidissement si des moyens de mitigation sont mis en place.

Lors de leurs constructions, les réacteurs en fonctionnement sur le territoire français n'ont pas été dimensionnés en prenant en compte le risque d'accident grave avec rupture de la cuve et interaction corium-béton. Les épaisseurs de radier observables dans le parc électro-nucléaire français varient de 4 m pour les plus épaisses, à 2 m pour la centrale de Fessenheim. Pour cette dernière le radier a été renforcé récemment par une épaisseur de l'ordre de 50 cm de béton, le faisant passer de 1,5 m à 2 m. (IRSN, 2012).

Pour les réacteurs de types EPR, le risque d'accident grave et de formation du corium a été pris en compte dès la conception du réacteur. Sous la cuve est disposé un système de

réétention temporaire qui débouche sur un récupérateur de corium constitué d'une chambre d'étalement d'une grande surface (170 m²) afin de refroidir efficacement le corium (Fischer, 2005 ; Jacquemin, 2013).

1.3.2. Comportement du béton à haute température

1.3.2.1. Nature du béton

Le béton est un matériau composite dont la matrice est constituée par le mortier et les renforts, par les granulats. Le mortier est issu du mélange entre du ciment (généralement du ciment Portland), du sable fin et de l'eau.

Les granulats représentent en général, 65 à 80 % du volume total de béton, c'est-à-dire 75 à 90 % de la masse totale (Bazant, 1996).

Lors de la fabrication, le ciment réagit chimiquement avec l'eau lors d'une hydratation et permet de lier les granulats au mortier dans le béton. Les réactions d'hydratation conduisent principalement à la formation de portlandite Ca(OH)_2 , qui est un hydroxyde de calcium et de tobermorite, $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (ou $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ en nomenclature cimentaire) qui est un silicate de calcium hydraté. D'autres hydrates tels que $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{CaO})_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$ et $(\text{CaSO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2$ peuvent également être formés.

A la fin du processus de fabrication du béton, l'eau est présente dans le béton sous la forme d'eau « physiquement liée », c'est-à-dire présente dans les pores du mortier dont la taille peut atteindre 200 nm, et « chimiquement liée » c'est-à-dire présente sous la forme d'hydrates ou d'hydroxydes (Bazant, 1996).

La nature du béton est définie par rapport à la nature des granulats qu'il contient. Trois grands types de béton se différencient :

- les bétons siliceux, contenant principalement des granulats de silice SiO_2 ,
- les bétons calcaires, contenant principalement des granulats de carbonate de calcium CaCO_3 ,
- les bétons silico-calcaires contenant des granulats de silice et de carbonate de calcium.

Les bétons utilisés dans les centrales françaises dépendent de leur localisation géographique et des carrières situées près des sites de constructions des centrales, principalement ce sont des bétons siliceux. Dans le cas du réacteur EPR, des granulats d'hématite sont également utilisés (Nie, 2004).

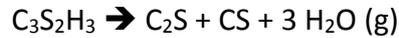
1.3.2.2. Effet de la température sur le béton

Lorsque le béton est soumis à une élévation de température, de nombreuses réactions apparaissent et dépendent de la température atteinte (Malaval, 2006) :

- entre 30 et 120 °C : évaporation de l'eau physiquement liée (Noumowe, 1995):

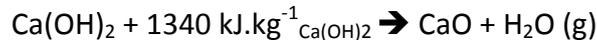


- entre 100 et 850 °C : déshydratation des hydrates, perte de l'eau chimiquement liée :



Les mêmes réactions se déroulent pour les autres hydrates, les enthalpies de réactions sont comprises entre 250 et 500 kJ.kg⁻¹_{hydrate}.

- entre 400 et 600 °C : déshydratation de la portlandite, perte de l'eau chimiquement liée (Bazant, 1996, Peehs, 1979, Noumowe, 1995) :



- à 574 °C : transformation allotropique de la silice (Chase, 1998) :



- entre 700 et 900 °C : décarbonatation des carbonates de calcium, production de dioxyde de carbone (Noumowe, 1995, Grattan-Bellew, 1996) :



Les dégagements de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone provenant du béton débutent donc respectivement à 100 et 700 °C. La quantité de dioxyde de carbone dans le béton dépend de la quantité de carbonate de calcium qu'il contient et donc de la nature du béton. Elle est de l'ordre 20 à 25 % en masse pour un béton silico-calcaire contre 5 à 10 % pour un béton siliceux.

Au cours du refroidissement du béton, des études (Razafinjato, 2014, Menou, 2004) ont montré que lors du refroidissement du béton une couche blanchâtre de portlandite Ca(OH)₂ se forme après réaction de l'oxyde de calcium (issu de la décarbonatation) et de l'humidité de l'air ambiant. Cette réaction est accompagnée d'une expansion de volume de l'ordre de 44 %. La formation de cette poudre fragilise donc le béton par une perte de son intégrité mécanique.

1.3.2.3. Dégradation du béton

De part sa nature multiphasique et multiconstituant, il n'existe pas de température de fusion du béton, la dégradation du béton est suivie à travers une température dite d'ablation, qui correspond à la température à laquelle le béton est suffisamment dégradé. A une température d'ablation correspond donc un front d'ablation qui se propage au cours de l'interaction corium-béton.

Pour les bétons silico-calcaires, l'institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) indique que la dégradation thermique du mortier et des agrégats est très proche. La température d'ablation des bétons silico-calcaires correspondrait à la température à laquelle 50 % du béton est à l'état liquide. Ce critère donne des températures d'ablation pour les bétons silico-calcaires comprises entre 1330 et 1630 °C, selon la composition.

Pour les bétons siliceux, contrairement aux bétons silico-calcaires, l'IRSN indique que le mortier se dégrade avant les granulats à cause de la grande stabilité des granulats de silice à haute température. Ainsi pour que le béton soit dégradé il faut que le mortier soit suffisamment dégradé. La température d'ablation choisie est donc un critère subjectif qui correspond à la température à laquelle une forte augmentation de la fraction massique de mortier liquide apparaît en fonction de la température, et qui correspondrait à la présence de 60 à 80 % de mortier liquide (en masse). Avec ce critère, la température d'ablation des bétons siliceux se situe entre 1380 et 1430 °C selon la composition du béton. Cet intervalle de température pourrait être réduit de 100 °C (1280 - 1380 °C) selon la teneur en alumine dans les bétons des centrales françaises

Par ailleurs, un autre critère d'ablation du béton utilisé est une température d'ablation de 1300 °C pour un béton siliceux et de 1430 °C pour un béton silico-calcaire, qui correspond dans les deux cas à la présence de 30% volumique de béton à l'état liquide. La définition d'une température d'ablation est donc toujours soumise à discussion. Dans le cadre de cette thèse, un critère différent sera adopté et justifié.

Un autre processus de dégradation du béton a été mis en évidence. Il s'agit d'un écaillage du béton qui consiste en un arrachage de béton sur une certaine épaisseur. Deux mécanismes sont à l'origine de l'écaillage, un mécanisme thermo-mécanique (Bazant 1997; Arita, 2002; Msaad, 2006) et un mécanisme thermo-hydrique (Harmathy, 1965; Lottman 2007), ce dernier étant prédominant (Bazant, 1996).

Dans le mécanisme thermo-mécanique, les contraintes de compression créées à proximité de la surface chauffée peuvent prendre des valeurs extrêmement élevées (d'autant plus grandes que les gradients de température sont élevés) et dépasser la résistance en compression du béton. L'éclatement du béton en surface pourrait alors s'expliquer par une rupture par dépassement de la contrainte limite du béton en compression.

Le processus thermo-hydrique se déroule en trois étapes (Harmathy 1965; Lottman 2007), présentées sur la Figure 1-6.

- Etape 1 : La diffusion de la température chauffe l'eau présente dans le béton. L'élévation de la température provoque la vaporisation de cette eau, la pression de vapeur d'eau augmente par conséquent dans le béton. Pour rétablir l'équilibre, le transport de la vapeur d'eau s'effectue vers les zones de basse pression (principalement par un mécanisme de gradient de pression de type Darcy). La vapeur d'eau prend deux directions, elle s'évacue vers l'extérieur par la surface chauffée et migre vers l'intérieur du béton.

- Etape 2 : L'intérieur de béton étant plus froid que la surface chauffée, la vapeur d'eau commence à se condenser dès que les conditions thermodynamiques le permettent (pression, volume et température). Un front quasi-saturé d'eau liquide se forme progressivement à quelques centimètres de la surface chauffée, constituant ainsi une barrière étanche à tout transport ultérieur de vapeur d'eau vers l'intérieur du béton. (Harmathy 1965).

- Etape 3 : La vapeur d'eau dans les pores est donc bloquée par ce bouchon relativement imperméable, provoquant ainsi une augmentation des pressions de vapeur d'eau pouvant conduire à l'écaillage du béton.

Les facteurs favorisant l'écaillage thermo-hydrique sont un chauffage rapide du béton, une faible perméabilité du béton et une faible porosité (limitant le transport de l'eau dans le béton) et enfin une forte quantité d'eau dans le béton.

Pour un béton dit « ordinaire », la perméabilité intrinsèque serait de l'ordre de 10 à 15 m^2 (Mindeguia, 2009).

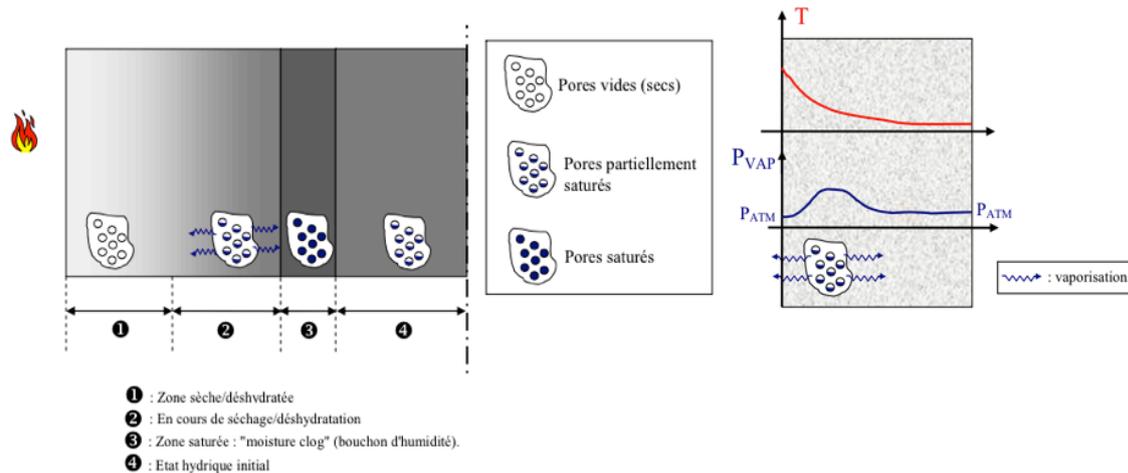


Figure 1-6 : Schéma du mécanisme d'écaillage thermo-hydrrique (Mindeguia, 2009)

1.3.3. Phénoménologie de l'interaction corium-béton

A son arrivée sur le béton, le corium est constitué principalement d'une phase métallique (Fe, Cr, Ni et Zr) et d'une phase oxyde $(U,Zr)O_2$. Typiquement pour un REP de 1300 MWe, 120 tonnes d'oxyde et 80 tonnes de métal pourraient constituer le corium en cas de fusion totale de l'ensemble des matériaux présents dans le cœur (Sehgal, 2012d, Jacquemin, 2013). Dans un puits de cuve de 6 m de diamètre, cela équivaut à une hauteur de 1 m de corium en négligeant le taux de vide. La température du corium en sortie de cuve pourrait dépasser dans certains cas 2500 °C. Cette température est bien supérieure à la température de fusion des phases du béton. Cette température élevée est due à la puissance résiduelle provenant des produits de fissions principalement localisés dans la phase oxyde. L'interaction entre le corium (fluide chaud) et le béton (solide initialement froid) conduit à l'ablation du béton (Allelein, 2006). Au cours de l'ablation, les phases condensés du béton (principalement SiO_2 et CaO) ainsi que les phases non condensées (H_2O et CO_2) viennent modifier la composition du corium et ses mouvements de convections.

Durant l'interaction corium-béton, le corium est donc composé d'une phase oxyde ($U_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ et oxydes du béton) et d'une phase métallique (Fe, Cr, Ni et Zr) ainsi que des gaz (H_2O et CO_2). Le corium est donc multi-constituant et multi-phasique avec des propriétés physico-chimiques qui évoluent dans le temps en fonction de la quantité de béton dissoute dans le corium.

Le début de l'ICB correspond à une fraction massique de béton dans le corium inférieure ou égale à 25 %, et se déroule dans les premières heures de l'ICB dans le cas réacteur. Le moyen terme de l'ICB, correspond à une fraction massique de béton pouvant aller jusqu'à 50 %, et se déroulerait entre 5 et 15 h après le début de l'ICB. Au-delà de 15 h, le long terme de l'ICB, correspond à un corium composé majoritairement des oxydes du béton. La base de données expérimentale est importante dans le cas d'une ICB avec un corium composé uniquement d'oxydes et a permis d'obtenir un bon niveau de connaissance. En effet, l'étude expérimentale avec un corium oxyde est plus simple à mettre en œuvre par rapport à un corium oxyde/métal. Cependant, dans le cas réacteur, le corium est composé d'une phase oxyde et d'une phase métallique mais la phénoménologie de l'ICB avec un tel corium est aujourd'hui mal comprise. Durant la phase d'ICB, plusieurs processus se produisent dont les phénomènes d'oxydation de la phase métallique.

L'oxydation de la phase métallique du corium est une des problématiques clés dans le cas d'un corium oxyde/métal : les mécanismes et cinétiques d'oxydation sont complexes et peu connus à ce jour et la durée de vie de la phase métallique a un impact direct sur les processus d'ablation et la production d'hydrogène.

1.4. Objectif de la thèse : oxydation de la phase métallique du corium

Dans la compréhension de l'oxydation de la phase métallique, c'est-à-dire dans les codes de calculs dédiés aux accidents graves, il est actuellement considéré que la phase métallique du corium est oxydée uniquement par les gaz issus du béton, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. L'oxydation du chrome par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont des réactions exothermiques et sont une source de chaleur supplémentaire dans le corium. La réaction entre la vapeur d'eau et l'acier produisant de l'hydrogène, pourrait représenter un danger vis-à-vis de l'intégrité de l'enceinte de confinement.

Cependant, des résultats expérimentaux (Journeau et al, 2012), présentés dans cette thèse, ont montré que les gaz du béton ablaté seuls ne suffisent pas pour expliquer les quantités de métal oxydé et qu'il existerait par conséquent d'autres sources d'oxydation mal connues à ce jour.

Durant l'ICB, la phase métallique est en interface avec trois sources d'oxydation potentielles (Figure 1-7) :

- les gaz du béton ablaté, H₂O et CO₂,

- la phase oxyde (U, Zr, Si, Ca, Fe)O_y,
- et l'air au-dessus de bain de corium.
-

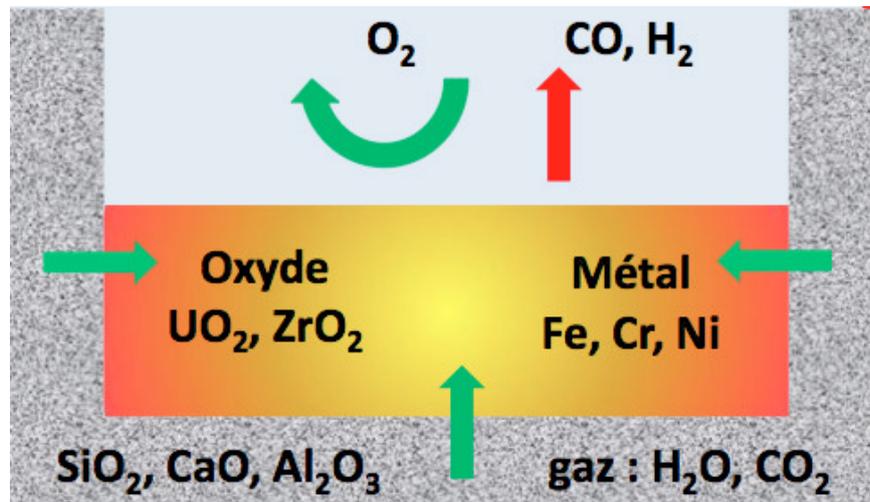


Figure 1-7: Sources potentielles d'oxydation de la phase métallique.

Les travaux de recherche menés dans cette thèse visent à déterminer les mécanismes et la cinétique d'oxydation de la phase métallique du corium au cours de l'ICB. Pour cela, les sources d'oxydation ainsi que leur mécanismes d'oxydation doivent être identifiés.

Ainsi, ce mémoire est divisé en six chapitres.

Le Chapitre 1 a permis d'introduire cette thèse et de présenter le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de recherches.

Dans le Chapitre 2, une étude bibliographique de l'oxydation de l'acier inoxydable 304L à haute température est réalisée. L'étude est consacrée à l'oxydation de l'acier par l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ainsi qu'à l'oxydation de l'acier dans le corium.

Le Chapitre 3 aborde l'oxydation de l'acier par les différentes sources d'oxydation potentielles, à l'équilibre thermodynamique à l'aide d'un minimiseur d'énergie de Gibbs.

Le Chapitre 4 est consacré à l'étude de trois essais intégraux d'interaction corium-béton oxyde/métal, proches du cas réacteur, réalisés au laboratoire. Des analyses matériaux ainsi qu'une modélisation phénoménologique de l'oxydation sont présentés.

Le Chapitre 5, se focalise sur l'approche cinétique par la réalisation d'essais analytiques, à plus petite échelle. Des lois cinétiques d'oxydation de l'acier liquide par l'oxygène et le

dioxyde de carbone sont établies. Les cinétiques d'oxydation de l'acier par le corium d'une part, et par le béton d'autre part, sont également étudiées afin d'identifier d'éventuelles nouvelles sources d'oxydation.

Enfin, le chapitre 6 conclut ces travaux de recherche et ouvre des perspectives de recherche à mener après cette thèse.

Chapitre 2

Oxydation de l'acier à haute température

Au cours d'une interaction corium-béton, l'acier peut être en contact avec différentes sources de gaz : le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou l'air. Dans ce chapitre, l'oxydation à haute température de l'acier par ces trois gaz est étudiée. Les études réalisées dans le domaine de la sidérurgie n'étant pas toujours publiées, peu d'informations concernant l'oxydation de l'acier à l'état liquide ont été trouvées, ou alors se sont révélées peu extrapolables à l'interaction corium-béton, il a donc paru pertinent de s'intéresser également à l'oxydation de l'acier à l'état solide à haute température ainsi qu'aux alliages fer-chrome qui constituent une famille de matériaux d'étude de référence. Dans une première partie, les principes de base de l'oxydation à haute température seront rappelés, suivie par un état de l'art de l'oxydation de l'acier sous oxygène, sous dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'oxydation de l'acier dans le corium.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser un état de l'art des connaissances sur l'oxydation de l'acier à haute température, de déterminer l'influence des différents gaz sur la nature des oxydes formés, leurs mécanismes ainsi que leurs cinétiques de formation.

2.1. Principes de base de l'oxydation à haute température

2.1.1. Approche Cinétique

L'approche cinétique est complémentaire de l'approche thermodynamique (présentée dans le Chapitre 3), elle renseigne sur la vitesse d'oxydation. Celle-ci est associée à la vitesse de la croissance de la ou des couches d'oxyde. Généralement, celle-ci est quantifiée par l'épaisseur de la couche d'oxyde (exprimée en cm) ou par la variation de masse par unité de surface (exprimée en g.cm^{-2}). La Figure 2-1 représente les différentes cinétiques observées lors de l'oxydation à haute température selon la nature de la couche d'oxyde formée.

La formation d'une couche non protectrice est associée à une cinétique linéaire, et donc à une oxydation importante du métal. Ce régime est contrôlé par une ou plusieurs réactions chimiques à l'interface oxyde-métal et/ou oxyde-gaz. Une cinétique linéaire est observée dans le cas où l'oxyde formé ne protège pas le métal du gaz oxydant.

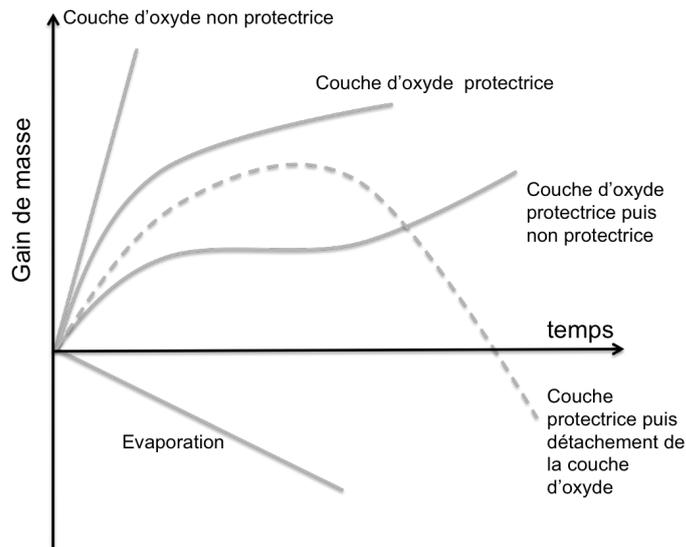


Figure 2-1: Représentation schématique des différentes cinétiques observées lors de l'oxydation à haute température (Inspiré de Antoni, Corrosion sèche des métaux, Techniques de l'ingénieur, MA 228, p9).

Cela est possible si l'oxyde formé est volatil, liquide ou poreux avec la présence de nombreuses fissures. La vitesse d'oxydation, V , ne ralentit pas et s'écrit :

$$V = \frac{\Delta m}{S} = k_l t$$

avec Δm est le gain de masse en mg, S la surface oxydée en cm^{-2} , k_l la constante de vitesse linéaire, exprimée en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et t le temps en s.

La formation d'une couche protectrice est associée à une cinétique parabolique et donc à une oxydation qui ralentit avec le temps. Ce ralentissement est dû à l'épaisseur de la couche d'oxyde qui augmente avec le temps, augmentant ainsi la distance de diffusion des espèces dans la couche d'oxyde. L'ordre de grandeur de l'épaisseur minimum pour observer un ralentissement de l'oxydation est de $0,5 \mu\text{m}$ (Landolt, 2003). Ce régime est donc limité par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde. Dans ce cas la vitesse d'oxydation parabolique s'écrit :

$$V = \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_p t$$

avec k_p est la constante de vitesse parabolique, exprimée en $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les lois d'oxydation linéaire et parabolique sont les plus répandues, cependant d'autres lois sont possibles comme la loi cubique, la loi de puissance, et d'autres mais ces différentes lois cinétiques ne seront pas détaillées dans ce mémoire.

Un autre cas répandu est la formation d'une couche protectrice temporaire. Comme le montre la Figure 2-1, dans un premier temps la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique, puis à partir d'un certain temps, l'oxydation subit une accélération de sa cinétique suivant une loi qui peut être soit parabolique soit linéaire. Ce phénomène traduit un changement important dans la couche d'oxyde, et le passage d'un comportement protecteur à un comportement non protecteur vis-à-vis de l'oxydation. En anglais ce phénomène est appelé « breakaway » de la couche d'oxyde (Evans, 199).

2.1.2. Mécanismes d'oxydation

Lors de l'oxydation des alliages, si les constituants ont des affinités différentes vis-à-vis de l'oxygène alors l'oxydation est dite sélective. Par exemple, dans un alliage fer-chrome, le chrome a une affinité plus grande que le fer avec l'oxygène d'où son oxydation préférentielle. Au contraire en cas d'affinité proche avec l'oxygène, l'oxydation est dite simultanée (Landolt, 2003).

De ces deux comportements il résulte cinq mécanismes d'oxydation possibles (Whittle, 1983) : deux mécanismes d'oxydation sélective, interne et externe, trois mécanismes d'oxydation simultanée, qui diffèrent selon la solubilité des oxydes entre eux. Ceux-ci peuvent être peu solubles, solubles ou conduire à la formation d'oxydes mixtes. Ces différents mécanismes pour un alliage A-B sont schématisés Figure 2-2.

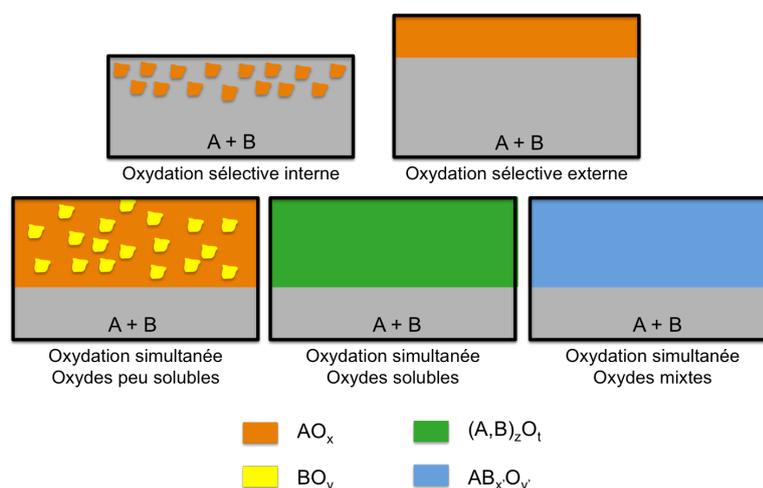


Figure 2-2 : mécanismes d'oxydation sélective et simultanée.

Lorsque l'oxydation est simultanée, si les oxydes formés ne sont pas ou peu solubles entre eux, une couche d'oxyde constituée des deux oxydes se forme. Des couches stratifiées peuvent aussi se former (Mathieu, 1986 ; Kofstad 1988). Si les oxydes sont miscibles, il se forme une seule couche d'oxyde contenant une proportion variable des cations A et B formant l'oxyde $(A,B)_zO_t$. Par exemple, l'alumine, Al_2O_3 , et l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , forment une solution solide $(Cr,Al)_2O_3$ dans laquelle les cations Cr et Al sont interchangeables. Selon la mobilité des cations dans la couche d'oxyde mais aussi selon leurs teneurs dans l'alliage, la stœchiométrie de l'oxyde varie dans la couche d'oxyde selon l'épaisseur et sa localisation dans la couche d'oxyde. L'oxydation simultanée peut également conduire à la formation d'oxydes mixtes AB_xO_y tel que le spinelle AB_2O_4 . L'oxyde mixte le plus répandu à cause de sa stabilité est l'oxyde $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ dont la composition peut changer sans que sa structure ne soit modifiée.

Lorsque l'oxydation est sélective, elle peut-être interne ou externe. La théorie de Wagner établit que deux critères doivent être respectés pour que la croissance externe d'une couche d'oxyde soit possible (Wagner, 1952). Le premier critère à remplir concerne la concentration en élément le plus oxydable. Celle-ci doit être supérieure à une valeur critique afin d'empêcher l'oxydation interne de l'alliage et permettre la formation d'une couche externe. Ce critère est un critère de transition entre les deux types d'oxydation sélective. En dessous de cette concentration seuil, l'oxydation est interne avec diffusion d'oxygène dans le métal, au dessus de cette concentration, l'oxydation est externe.

Pour l'oxydation de l'élément B dans l'alliage A-B par l'oxygène, et formant l'oxyde BO_x , l'équation s'écrit :

$$N_{B^*}^o \geq \left[f^* \left(\frac{V_m}{V_{ox}} \right) \pi \frac{N_O^S D_O}{2x D_B} \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec $N_{B^*}^o$ la fraction molaire critique de l'élément B dans l'alliage pour permettre la formation d'une couche externe d'oxyde BO. V_m le volume molaire de l'alliage, V_{ox} le volume molaire de l'oxyde, N_O^S la solubilité de l'oxygène dans l'alliage, D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage et D_B le coefficient de diffusion de B dans l'alliage. f^* est une valeur empirique qui dépend du système étudié, souvent égale à 0,3 (Essuman, 2008).

Le second critère à remplir concerne la diffusion de cet élément, du métal vers l'interface métal-oxyde, qui doit être suffisamment rapide pour alimenter la couche d'oxyde. La

diffusion doit être au moins aussi rapide que la vitesse à laquelle il est consommé par la couche d'oxyde (Wagner, 1959). L'équation s'écrit :

$$N_{B_{\min}}^o > \frac{V_m}{\nu M_O} \left(\frac{\pi k_p}{2D_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec M_O la masse molaire de l'oxydant et k_p la constante de vitesse parabolique de croissance de la couche d'oxyde.

Wagner complète ce critère en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion de l'élément le plus oxydable est indépendant de la concentration, que la cinétique est parabolique, qu'aucun autre élément n'est soluble dans la couche d'oxyde et enfin que l'interface oxyde/métal ne se déplace pas.

Dans le cas des alliages fer-chrome, les premier et deuxième critères s'écrivent :

$$N_{Cr} > \left[\frac{\pi g^*}{3} N_O^{(S)} \frac{D_O V_m}{D_{Fe-Cr} V_{CrO_{1.5}}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$N_{Cr} = \frac{V_m}{32\nu} \left(\frac{\pi k_p}{D_{Fe-Cr}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ces mécanismes sont les grandes tendances observées dans le cas d'alliages binaires. Bien souvent, plusieurs mécanismes sont observés simultanément d'autant plus pour des alliages multi-constituants tels que les aciers.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art concernant l'oxydation de l'acier ou des alliages fer-chrome, par l'air, la vapeur d'eau puis le dioxyde de carbone, le but étant d'identifier et de comparer les mécanismes et les cinétiques d'oxydation dans ces trois atmosphères oxydantes.

2.2. Oxydation sous oxygène

2.2.1. Cinétiques d'oxydation

Lussana a étudié l'oxydation de l'acier 304L par un mélange N_2 - O_2 , entre 800 et 1200 °C pendant trois heures (Lussana, 2013). Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique montrent une augmentation du gain de masse avec la température,

pouvant aller jusqu'à $0,14 \text{ mg.cm}^{-2}$ à 1200 °C (Figure 2-3). La cinétique d'oxydation se divise en deux parties, une première partie linéaire suivie d'une partie parabolique. Les constantes de vitesses linéaire et parabolique ainsi que les énergies d'activation (Annexe 1) sont obtenues par régression linéaire à partir des gains de masse expérimentaux (Figure 2-3). L'auteur en déduit une loi cinétique unique valable sur tout l'intervalle de temps étudié (courbe continue sur la (Figure 2-3) :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_l t \cdot \exp\left(\frac{-t^2}{\sigma}\right) + k_p \sqrt{t} \left(1 - \exp\left(\frac{-t^2}{\sigma}\right)\right)$$

Cette loi dépend des constantes linéaire et cinétique ainsi que d'un paramètre σ qui décrit la transition entre le régime linéaire et parabolique. Ce paramètre dépend de la température, il vaut 55 s^2 à 1200 °C , 4 à 1050 °C et 7 à 800 °C (Lussana, 2013).

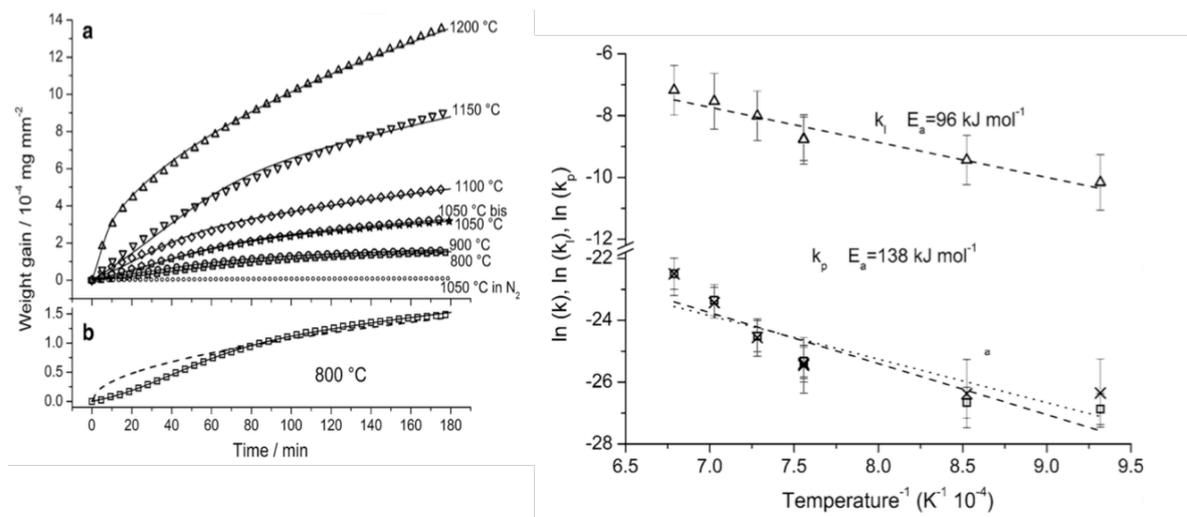


Figure 2-3 : Cinétique d'oxydation pour a) l'acier 304L et b) l'acier 430 (Lussana, 2013).

Une étude sur l'oxydation de l'acier 304L, sous air à 1000 °C pendant 20 heures, montre également une cinétique linéaire suivie d'une cinétique parabolique (Marot, 2010). Après 20 h d'oxydation le gain de masse s'élève à $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ (Figure 2-4).

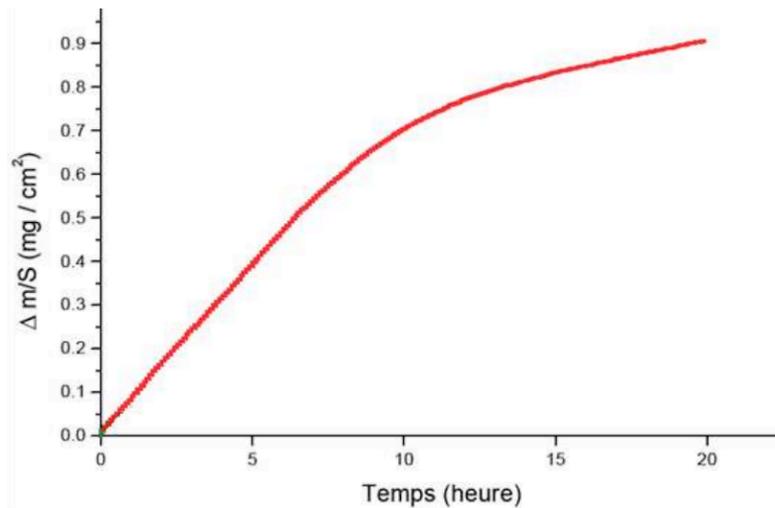


Figure 2-4 : Cinétique d'oxydation de l'acier 304L sous air à 1000 °C (Marot, 2010).

Dans l'étude de Marot, la partie linéaire est plus longue, de l'ordre de 10 h alors qu'elle est de 1h approximativement dans l'étude de Lussana. Cette différence s'explique probablement par la faible pression partielle utilisée dans l'étude de Lussana, qui est de 0,09 bar contre 0,2 bar dans l'étude de Marot.

L'oxydation de l'acier 304 sous air a mis en évidence l'apparition d'un breakaway (Habib, 2011). A 900 °C, aucun « breakaway » n'est observé (Damra, 2009). Sur la Figure 2-5, les gains de masse obtenus après 20 h d'oxydation sous air sont présentés (Habib, 2011). Au cours des deux premières heures, la cinétique d'oxydation est parabolique. Après 2 h d'oxydation, le « breakaway » apparaît entraînant une accélération de la cinétique d'oxydation. La cinétique devient linéaire puis après 20 h d'oxydation la cinétique redevient parabolique. Ce comportement est représentatif d'une protection transitoire de la couche d'oxyde. Finalement, après 20 h d'oxydation, le gain de masse atteint la valeur de 16 mg cm⁻².

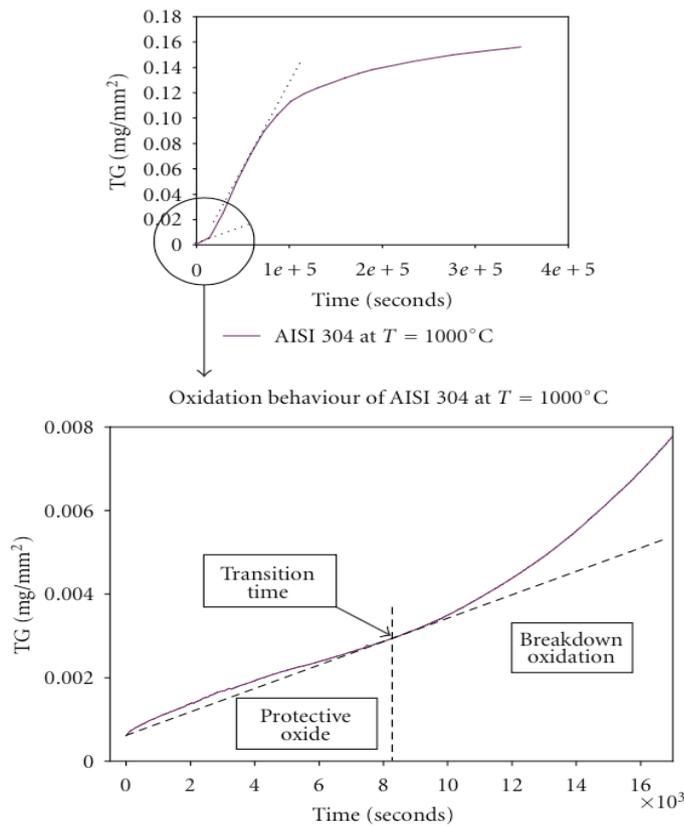


Figure 2-5: Cinétique d'oxydation de l'acier 304 sous air à 1000 °C (Habib, 2011).

Carvalho a réalisé une étude comparative de l'oxydation sous air entre 1100 et 1200 °C des aciers 304 et 430 (Carvalho, 2006). La différence entre ces deux aciers réside principalement dans l'absence de nickel et une teneur en chrome plus faible pour l'acier 430. Son étude s'intéresse aux premières 30 min de l'oxydation. Seuls trois points expérimentaux sont obtenus à chaque température mais ils décrivent une oxydation avec un comportement linéaire qui augmente avec la température (Figure 2-6). Les constantes de vitesse linéaire et les énergies d'activation sont obtenues par régression linéaire à partir des points expérimentaux. L'énergie d'activation pour l'acier 430 est de 123 kJ/mol contre 225 kJ/mol pour l'acier 304 traduisant une meilleure protection vis-à-vis de l'oxydation pour l'acier 304 par rapport à l'acier 430. Cela serait principalement dû à la quantité de chrome plus faible dans l'acier 430. L'influence de la quantité de chrome sur l'oxydation des alliages fer-nickel-chrome à 1000 °C dans l'oxygène pur est montrée sur la Figure 2-6. De 0 à 10 % de chrome (en masse), le gain de masse est maximum. Entre 10 et 20 %, la résistance à l'oxydation est grandement améliorée. Le gain de masse est minimum avec 20 % de chrome. A noter que la

teneur en nickel influence aussi la résistance à la corrosion : plus la teneur en nickel est importante, meilleure est la résistance à la corrosion (Croll, 1972).

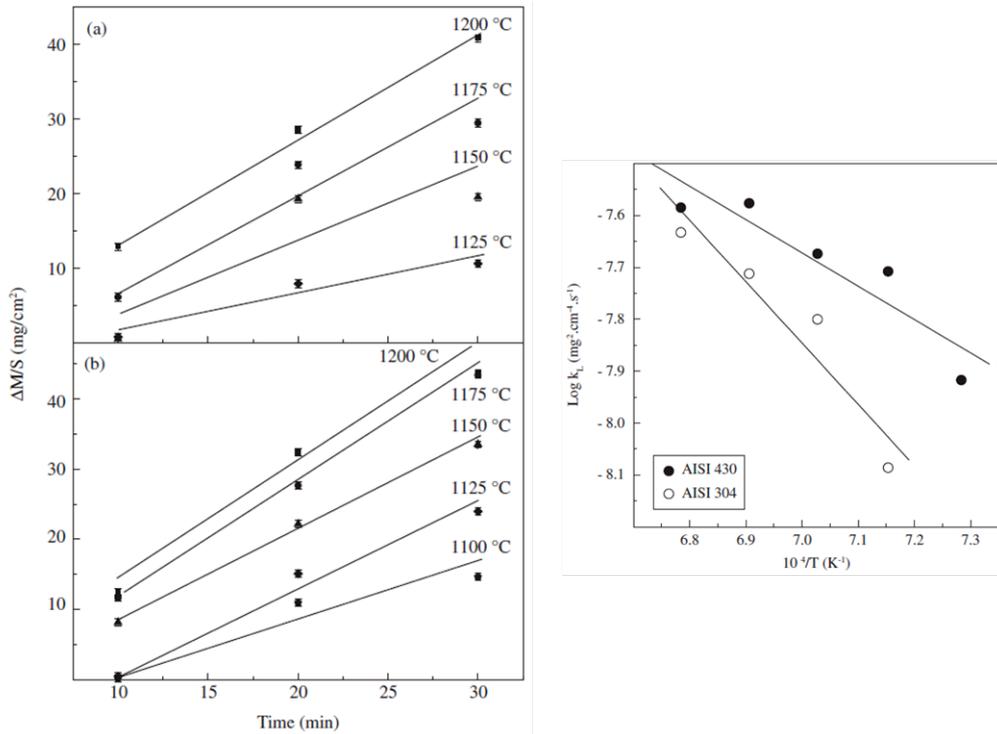


Figure 2-6 : Influence de la teneur en chrome et en nickel sur le gain de masse lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Ni à 100 °C (Carvalho, 2006).

Une seule étude concernant l'oxydation des aciers inoxydables à l'état liquide a été trouvée (Valin, 2000). Valin a réalisé une étude comparative de l'oxydation du fer et de l'acier 316L par un mélange N₂-60% O₂ et sous air entre 1600 et 1750 °C. L'oxydation est suivie par un gain de masse. L'auteur met tout d'abord en évidence que le gain de masse dépend de la hauteur libre du métal dans le creuset (Figure 2-7). La hauteur libre correspond à la distance entre la surface libre du métal et la surface libre du creuset. Lorsque la hauteur libre augmente le gain de masse baisse. Une explication serait un enrichissement du gaz en azote au-dessus du métal liquide ainsi qu'un débordement en dehors du creuset des oxydes formés. Donc pour être comparables, les essais doivent être réalisés à la même hauteur libre.

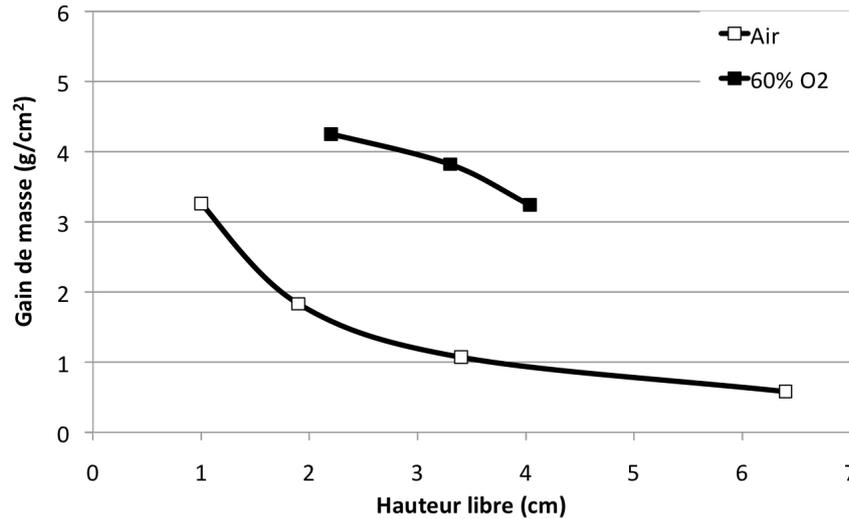


Figure 2-7 : Evolution du gain de masse lors de l'oxydation du fer liquide à 1700 °C pendant 2h (Valin, 2000).

Pour l'étude de l'oxydation du fer, deux études cinétiques sont réalisées, l'une dans l'air et l'autre dans 60 % d'oxygène (Figure 2-8). Les résultats montrent des cinétiques d'oxydation très proches. Néanmoins, ces résultats sont difficilement exploitables car les deux séries d'expériences n'ont pas été réalisées avec la même hauteur libre. Les hauteurs libres sous air et sous oxygène sont respectivement de 1,4 et 3 cm. En relatif l'oxydation sous air est donc surestimée par rapport à l'oxydation sous oxygène, cependant, ces résultats donnent un ordre de grandeur de l'oxydation pour le fer liquide. L'influence de la température sur le gain de masse lors de l'oxydation sous oxygène est présentée dans le Tableau 2-1. Entre 1600 et 1700 °C l'écart est relativement faible. Une augmentation du gain de masse est observable au-delà de 1700 °C. Sous air, les constantes de vitesse sont données dans le Tableau 2-2.

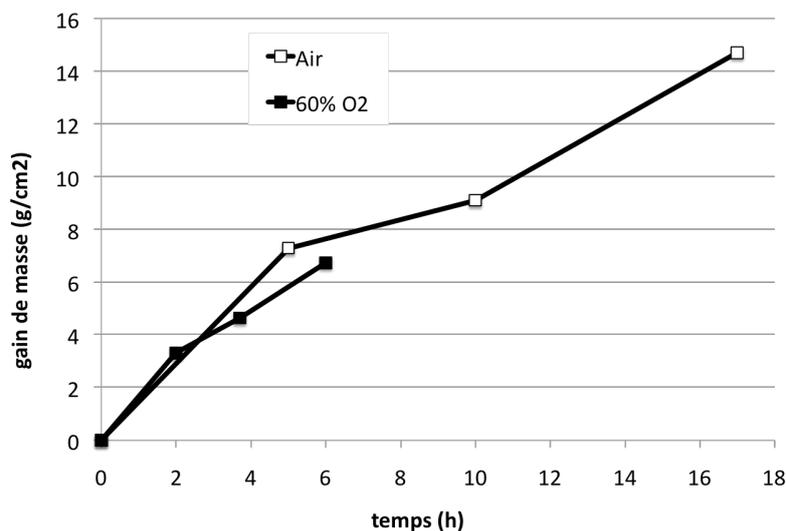


Figure 2-8: Oxydation du fer liquide sous air et sous oxygène à 1700 °C (Valin, 2000).

Température (°C)	Gain de masse (g cm ⁻²)
1600	3,46
1650	3,79
1700	3,82
1750	4,55

Tableau 2-1 : Influence de la température sur le gain de masse lors de l'oxydation du fer liquide sous oxygène pendant 2h (Valin, 2000).

Température (°C)	Constante de vitesse (cm h ^{-0,5})
1600	1,37
1650	1,5
1700	1,6
1750	1,8

Tableau 2-2: Constantes de vitesse d'oxydation lors de l'oxydation du fer liquide sous air (Valin, 2000).

Valin a aussi étudié l'oxydation de l'acier 316L liquide (Valin, 2000). Lors de l'oxydation de l'acier, l'auteur montre que la hauteur initiale d'acier liquide dans le creuset a une influence sur l'oxydation. Plus la hauteur est faible, plus l'oxydation est importante. En effet, le gain de masse après 8h d'oxydation sous air s'élève à 1,67 g.cm⁻² contre 0,72 g.cm⁻² après 10h d'oxydation, seule la hauteur d'acier étant différente entre ces deux essais (46 mm pour l'essai de 8 h et 60 mm pour l'essai de 10 h).

L'auteur montre également que, toutes conditions étant égales par ailleurs, l'oxydation du fer liquide est plus forte que l'oxydation de l'acier 316L. Après 10 h d'oxydation à 1700 °C, l'oxydation de l'acier 316L est accompagnée d'un gain de masse de seulement 0,72 g.cm⁻² contre 9,10 g.cm⁻² pour le fer.

2.2.2. Microstructures des couches d'oxyde formées

Les cinétiques vues précédemment sont fortement liées à la nature de la couche d'oxyde. Celle-ci peut être protectrice ou au contraire non protectrice vis-à-vis de l'oxydation. Asteman observe lors de l'oxydation de l'acier 304L à 600 °C que les propriétés protectrices de la couche d'oxyde Cr₂O₃ s'atténuent avec le temps. Ce phénomène est lié à la formation d'oxydes riches en fer : de spinelle (Fe,Cr)₃O₄ puis de wustite et d'hématite (Asteman, 2002). Dans son étude, Marot compare les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de 304L oxydés après 4 h (cinétique linéaire) et 20 h (cinétique parabolique). Les diffractogrammes de DRX sont présentés sur la Figure 2-9 (Marot, 2010).

Après 4 h, l'oxyde formé, est principalement le spinelle FeCr_2O_4 , et après 20 h, $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ s'est formé en proportion équivalente avec le spinelle FeCr_2O_4 . De plus, après 20 h d'oxydation, le pic correspondant à la phase austénitique de l'acier a disparu au détriment de la phase ferritique traduisant un changement de composition de l'acier sous la couche d'oxyde. Des résultats d'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à une analyse par dispersion d'énergie (EDS), montrent qu'après 20 h d'oxydation, la surface de l'acier n'est plus uniforme, des îlots d'oxyde riche en fer et appauvris en chrome se sont formés à la surface d'une couche d'oxyde riche chrome (Figure 2-10).

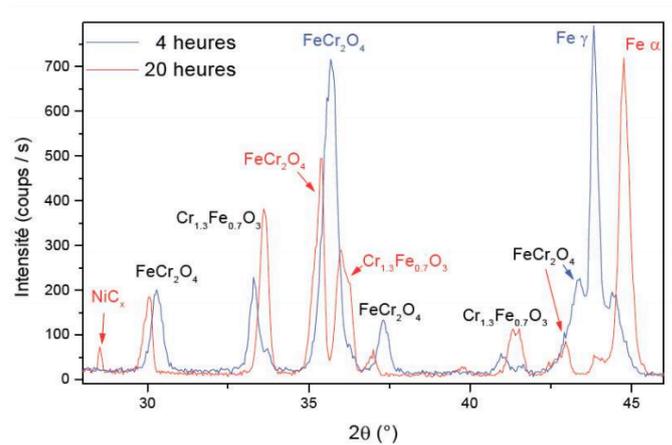


Figure 2-9: Diffractogrammes de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'air à 1000 °C pendant 4h et 20h (Marot, 2010).

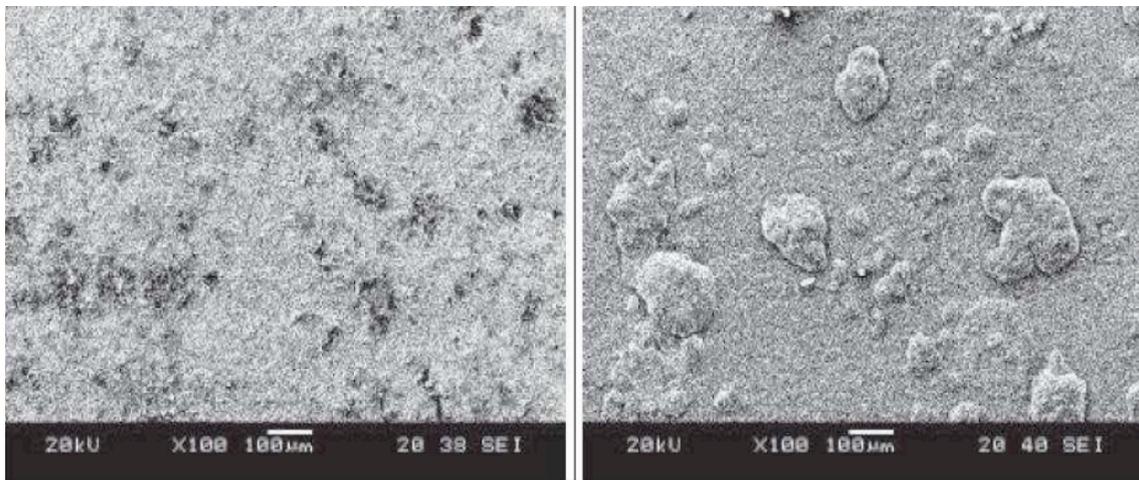


Figure 2-10 : Image MEB d'une plaquette de 304L oxydée sous air à 1000 °C après 4 h (à gauche) et 20 h (à droite) (Marot, 2010).

Lussana observe lui aussi par DRX l'apparition d'une phase ferritique en plus de la phase austénitique. Ses résultats montrent qu'après 3 h d'oxydation dans l'air la nature de l'oxyde formé évolue avec la température. Il observe que seul l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est présent à 800 °C. Le pic correspondant au spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ apparaît à partir de 1000 °C. Enfin la présence d'hématite, Fe_2O_3 , est observée seulement à des températures plus élevées. Ces résultats sont confirmés par ceux de Carvalho sur l'oxydation de l'acier 304 (Carvalho, 2006). Une analyse quantitative, par la méthode de Rietveld, sur un échantillon d'acier 304L après 2 h d'oxydation montre que l'oxydation entraîne la formation de 20 % (massique) d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , 51 % d'hématite et 29 % de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Dans ces études, aucune oxydation du nickel n'est observée.

La caractérisation par DRX des oxydes formés lors de l'étude de Habib (Habib, 2011) montre que les deux principaux oxydes formés sont Fe_2O_3 et $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$. La couche protectrice d'oxyde de chrome n'est pas présente. Selon l'auteur, l'absence d'oxyde de chrome est due au « breakaway » de la couche d'oxyde. Ce lien entre l'absence d'oxyde de chrome et le « breakaway » est aussi observé dans d'autres études (Sedriks, 1996 ; Khanna, 2002 ; Lai, 1990 ; Schutze, 1997 ; Meetham, 2000). Une analyse MEB de la surface des échantillons (Figure 2-11) confirme les résultats observés par Marot (Figure 2-10), c'est-à-dire une surface riche en chrome sur laquelle se trouvent des îlots riches en fer, Fe_2O_3 .

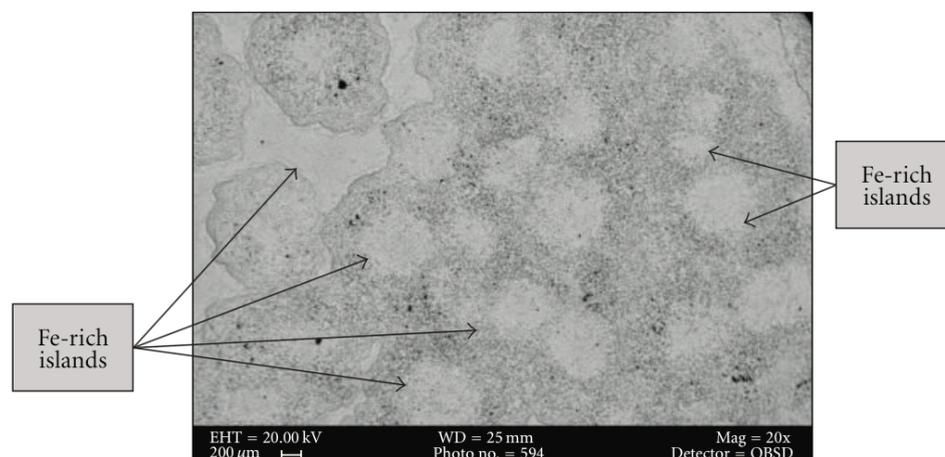


Figure 2-11 : Microstructure de la surface de la couche d'oxyde lors de l'oxydation de (Habib, 2011)

L'analyse d'une coupe verticale met en évidence trois couches d'oxydation, une couche d'oxydation interne d'une épaisseur de 2 μm , une couche d'oxydation intermédiaire d'épaisseur variable à l'interface métal-oxyde et enfin une couche d'oxyde externe d'une épaisseur de l'ordre de 130 μm (Figure 2-12). Une discontinuité de quelques microns est observable entre la couche intermédiaire et externe ainsi que de nombreuses microfissures.

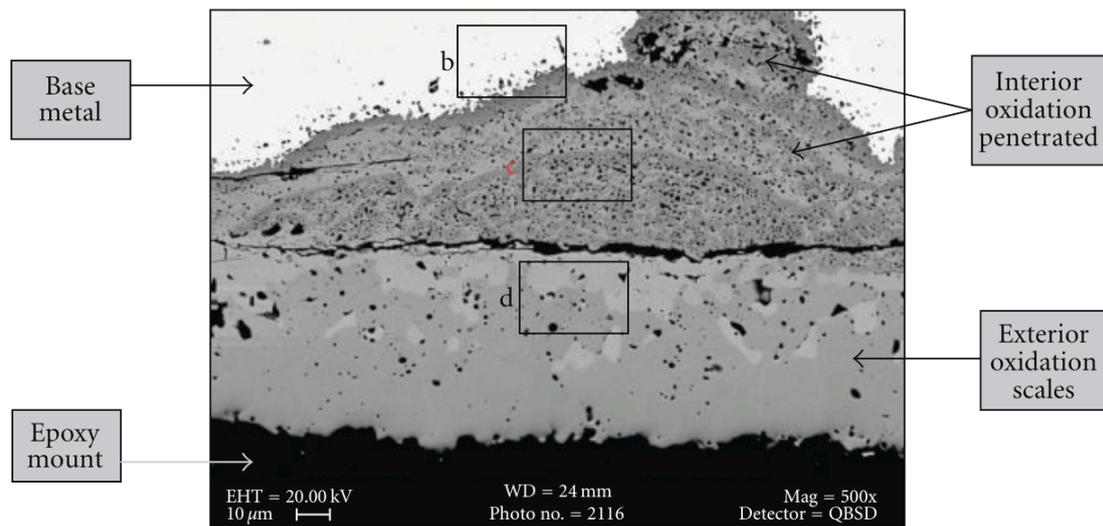


Figure 2-12: Image MEB d'une coupe verticale d'acier 304 oxydé à l'air à 1000 °C pendant 100 heures (Habib, 2011).

Les analyses EDS révèlent que la couche d'oxydation interne est constituée d'oxydes fer-chrome. La couche intermédiaire est constituée à 40 % d'oxyde de chrome, 47 % de magnétite et 13 % de nickel. La couche d'oxyde externe est constituée à 7 % d'oxyde de chrome et 93 % d'hématite. Seuls les travaux de Habib montrent une possible oxydation du nickel. Ainsi, la concentration en oxyde de fer augmente en périphérie de la phase oxyde, alors que la concentration en chrome augmente à l'intérieur. Ces résultats sont confirmés par une cartographie EDX des éléments sur une ligne traversant toute la couche d'oxyde (Figure 2-13).

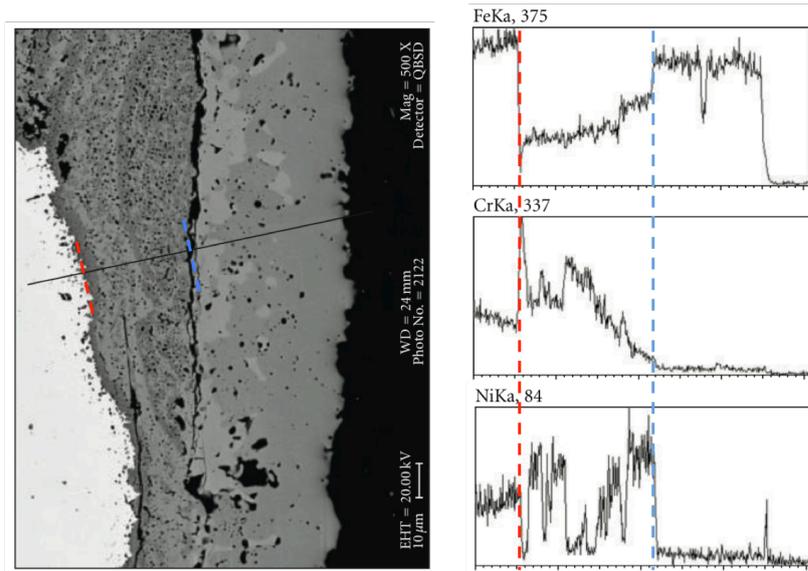


Figure 2-13 : Image MEB (à gauche) et analyses EDX du Fe, Cr, Ni, (à droite) d'une coupe verticale d'acier 304 oxydé à l'air à 1000 °C pendant 100 heures (Habib. 2011)

Lors de l'oxydation de l'acier liquide, Valin a analysé par MEB les oxydes formés après 8h d'oxydation de l'acier 316L sous air à 1700 °C. Les résultats montrent que la phase métallique s'est appauvrie en chrome de l'ordre de 24 %, la couche d'oxyde est composée principalement de $(FeCr)_3O_4$. D'autres oxydes sont observés :

- $Cr_{0,26}Mg_{0,07}Mn_{0,04}O_{0,61}$,
- $Si_{0,18}Mg_{0,09}Cr_{0,02}O_{0,68}$,
- $Si_{0,15}Mg_{0,13}Fe_{0,08}Mn_{0,04}O_{0,57}$,
- SiO_2 .

Dans la phase oxyde, des îlots métalliques constitués uniquement de fer (95 % en masse) et de nickel (5 %) sont observés. La taille de ces îlots varie de 10 à 100 μm . Dans le cas des essais avec une grande épaisseur initiale d'acier liquide (à partir de 40 mm) les analyses MEB montrent la formation d'une couche d'oxyde externe constitué de Cr_2O_3 . De plus, à l'interface oxyde-métal, une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 adhérente à l'acier est observée. Si l'épaisseur d'acier est plus faible, l'oxydation est interne dans toute l'épaisseur de l'acier et conduit à la formation de spinelle $FeCr_2O_4$. Les deux types d'oxydation sont schématisés Figure 2-14.

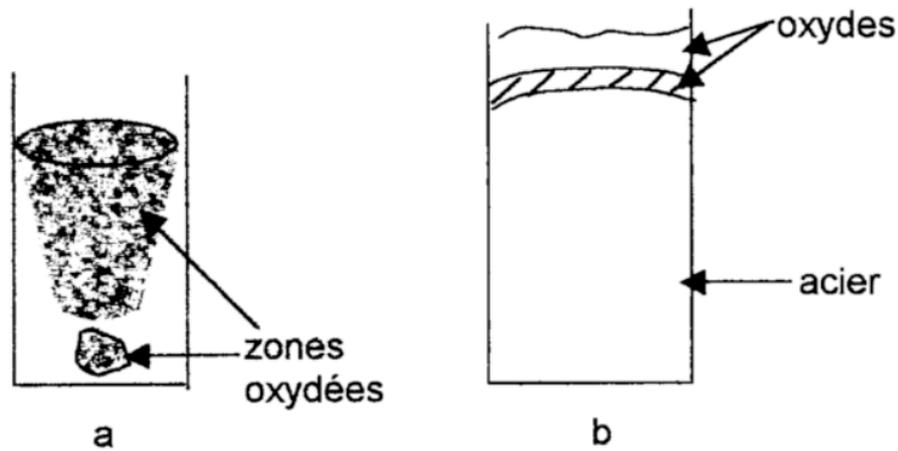


Figure 2-14 : Schématisation de l'oxydation de l'acier sous air pour des faibles hauteurs (a) et des grandes hauteurs (b) (Valin, 2000).

Selon l'auteur, avec de fortes épaisseurs d'acier, l'apport en chrome à l'interface oxyde-métal est suffisant pour former l'oxyde de chrome alors que dans le cas de faibles épaisseurs la concentration en chrome au front d'oxydation est insuffisante, entraînant l'oxydation du chrome mais aussi du nickel. L'épaisseur d'acier agirait comme une réserve en chrome pour la formation d'une couche de Cr_2O_3 protectrice.

2.2.3. Mécanismes d'oxydation

De nombreuses études sur l'oxydation de l'acier 304L montrent que la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion des cations dans la couche d'oxyde (Asteman, 2002 ; Riffard, 2004 ; Marot 2010 ; Habib, 2011). Initialement, une couche d'oxyde de chrome se forme à la surface de l'acier. Dans le cas où cette couche d'oxyde ne peut croître ou être conservée, le principal produit d'oxydation devient le spinelle enrichi en chrome $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. A cause de la présence de fer, cette couche de spinelle possède des propriétés de protection plus faibles que l'oxyde de chrome et permet le transport de fer vers l'interface oxyde-gaz et le transport d'oxygène vers l'interface oxyde-métal. A l'extérieur se forme alors des oxydes riches en fer tels que l'hématite ou la magnétite et à l'intérieur se développe une couche de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Les auteurs parlent de « breakaway » qui traduit le changement des propriétés protectrices de la couche d'oxyde. Plusieurs facteurs favorisent la formation de spinelle au détriment de l'oxyde de chrome (Halvarsson, 2006 ; Essuman 2007) : principalement les hautes températures, la faible teneur en chrome et/ou un appauvrissement en chrome sous l'oxyde de chrome, le cyclage thermique et enfin la

présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant (Evans, 1999). La Figure 2-15, montre l'effet de la teneur en chrome dans un alliage fer-chrome sur les couches d'oxyde à 1000 °C dans l'oxygène (Whittle, 1967). Un appauvrissement en chrome, inférieur à 16% favorise la formation de spinelle et d'oxydes de fer. Au dessus de 20 % en masse de chrome, une couche de Cr_2O_3 se forme associée à une constante de vitesse faible.

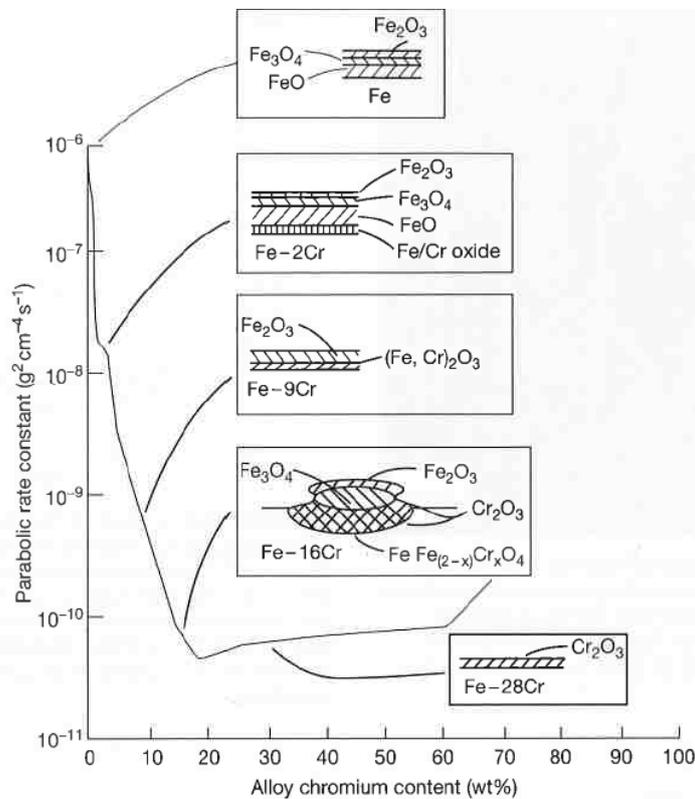


Figure 2-15 : influence de la teneur en chrome dans un alliage Fe-Cr sur la nature des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation à 1000 °C dans l'oxygène (Whittle, 1967).

D'autres auteurs expliquent que le breakaway serait dû d'une part, à un enrichissement en fer dans la couche d'oxyde et d'autre part, à un appauvrissement en chrome de la couche d'oxyde par évaporation lors de la formation de CrO_3 qui est volatil au-dessus de 950 °C. (Hindam 1982 ; Quan, 1986 ; Pieraggi, 1987 ; Aguilar, 1991). Le « breakaway » de la couche d'oxyde aurait donc des origines chimiques mais aussi mécaniques comme le soulignent d'autres auteurs (Wagner, 1959 ; Schutze 1988, 1995 ; Habib, 2011 ; Evans, 1989). En effet, comme le montre la Figure 2-16, bien que globalement adhérente et uniforme la couche d'oxyde de chrome présente des zones de décollement ou une surface facettée avec des zones non recouvertes par l'oxyde de chrome. Des fissures au niveau de ces décollements

permettent un contact entre le gaz oxydant et l'acier. L'oxydation du fer apparaît alors entraînant la formation d'une nouvelle couche d'oxyde de type spinelle, contenant du fer, et donc moins protectrice. L'oxydation est accélérée. Ce phénomène est très courant dans le cas des alliages fer-chrome à cause de la faible adhérence de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage (Hou, 2010).

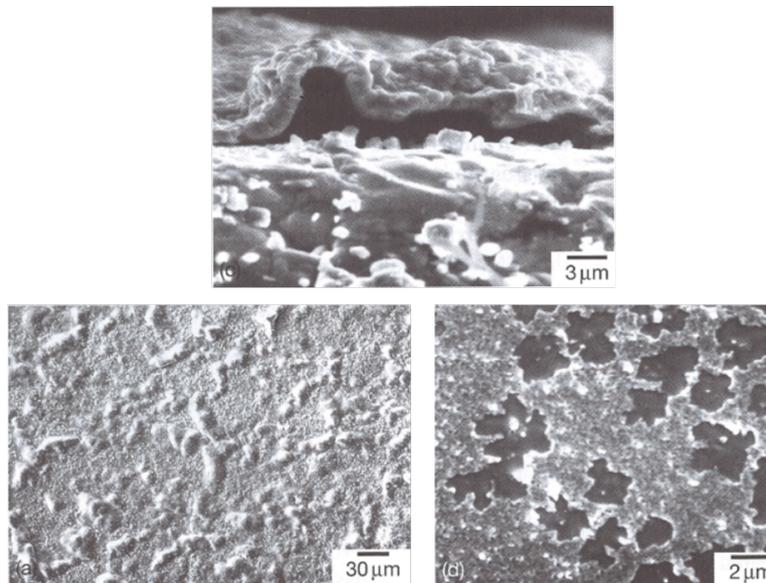


Figure 2-16 : Coupe verticale (a) et vue de dessus (b) du décollement de la couche d'oxyde de chrome et écaillage avec apparition de surface non protégée (c) à la surface d'un alliage Fe-10%Cr (Hou, 2010).

2.3. Oxydation par la vapeur d'eau

2.3.1. Pression partielle en oxygène de la vapeur d'eau

Différents types de systèmes peuvent être considérés lorsqu'il s'agit d'atmosphère humide. Principalement dans la littérature, les principaux systèmes étudiés sont la vapeur d'eau pure, un mélange de gaz neutre et de vapeur d'eau du type Ar/H₂O ou encore un mélange H₂/H₂O.

La pression partielle en oxygène d'un mélange H₂O/H₂, est plus faible que celle de l'air qui est de 0,2 bar. Celle-ci se détermine à partir de la réaction de décomposition de l'eau, par l'équation :

$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2$$

Le potentiel en oxygène est donc gouverné par le rapport des pressions partielles H_2O/H_2 et non par la pression totale. Pour la vapeur d'eau pure ou un mélange Ar/ H_2O , les pressions partielles en oxygène sont semblables et dépendent de la pression totale. La Figure 2-17, montre l'évolution de la pression partielle d'oxygène des différents systèmes entre 500 et 1100 °C en fonction des rapports H_2O/H_2 .

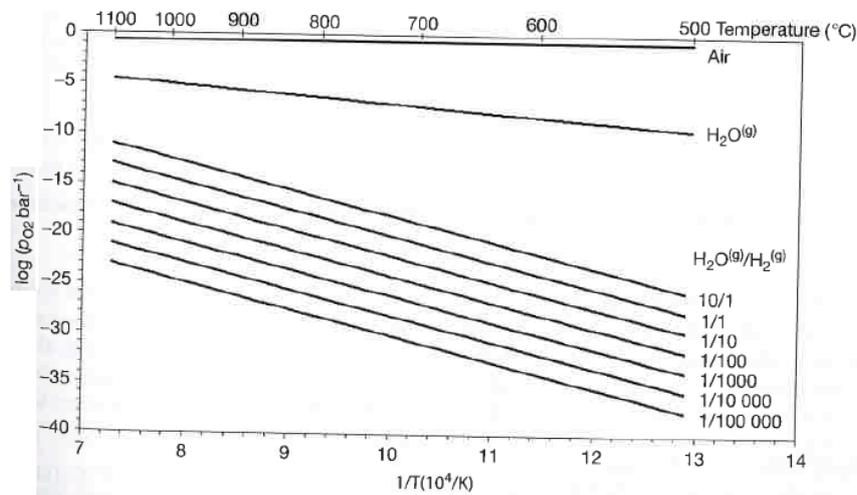


Figure 2-17: Pression partielles d'oxygène en fonction de la température pour différents gaz (Quadackers, 2010)

En comparant ces données aux pressions partielles d'équilibre entre les différents oxydes et leurs métaux, sur la Figure 2-18, il s'avère que le fer, le chrome et le nickel sont facilement oxydables par un mélange Ar- H_2O sur tout l'intervalle de température (500-1100 °C) alors que pour un mélange H_2/H_2O le fer est oxydable uniquement à faible température, en dessous de 700 °C.

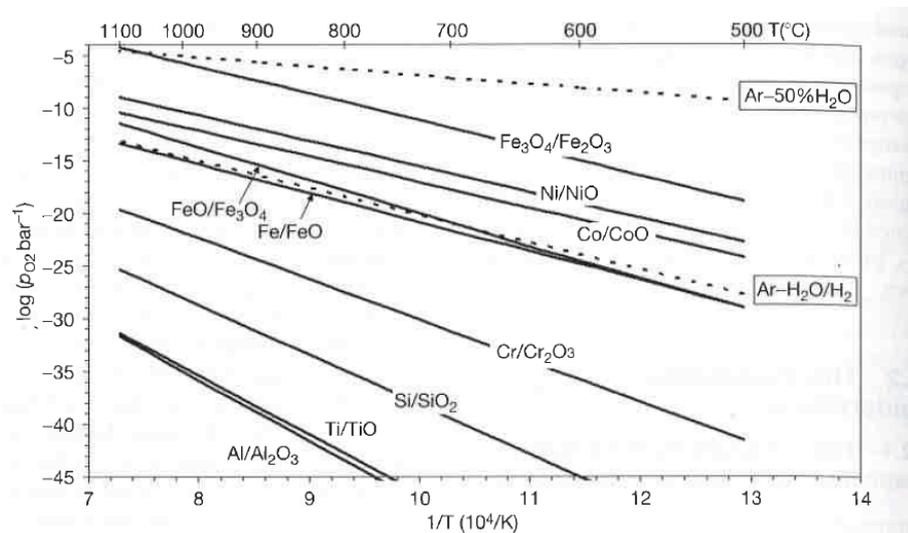


Figure 2-18 : Comparaison de la pression partielle d'équilibre des mélanges de gaz Ar-50% H_2O et Ar- H_2O/H_2 avec la pression partielle d'équilibre de différents oxydes (Quadackers, 2010).

2.3.2. Cinétiques d'oxydation

De nombreuses études se sont intéressées à l'oxydation par la vapeur d'eau, des alliages Fe-Cr ou des aciers inoxydables, avec une teneur en chrome allant de 8 % à 20 % en masse à des températures comprises entre 500 et 900 °C (Ehlers, 2006 ; Zurek, 2004 ; Kofstad, 1988 ; Mikkelsen, 2003 ; Fujii, 1963). D'autres études, moins nombreuses, ont été conduites dans des domaines de températures supérieurs à 1000 °C (Bittel, 1969 ; Ishida 1986 ; Cheng, 2006). De manière générale, les résultats montrent qu'en présence de vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation est plus rapide qu'en atmosphère sèche.

La courbe de gain de masse (Figure 2-19), obtenue par Ehlers pour l'oxydation d'un acier ferritique à 9 % de chrome à 650 °C, montre clairement l'effet de la vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation de cet acier (Ehlers, 2001). Un facteur compris entre 15 et 45 a été observé entre le gain de masse en oxygène et le gain de masse en vapeur d'eau.

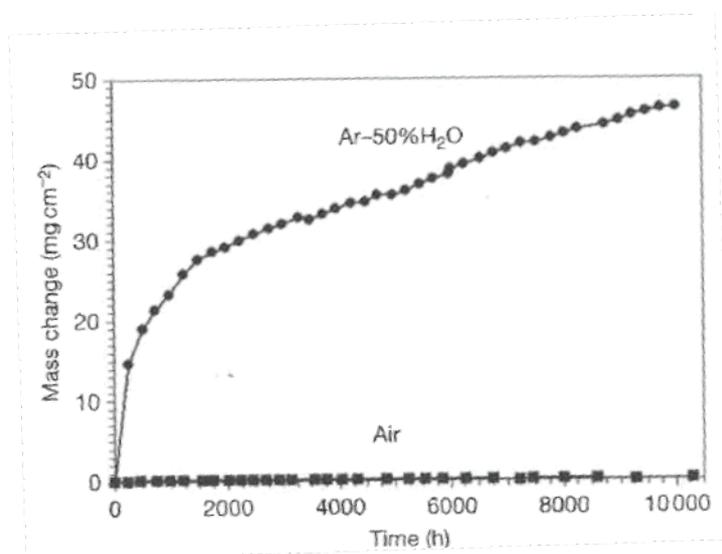


Figure 2-19 : Gain de masse lors de l'oxydation de l'acier P92, à 9 % de chrome à 650 °C (Ehlers, 2001).

Bittel et Ishida ont étudié l'oxydation de l'acier 304L par l'air et la vapeur d'eau, entre 1000 et 1375 °C dans le cadre des accidents nucléaires (Bittel, 1969 et Ishida, 1986). Les résultats de Bittel montrent qu'en vapeur d'eau à 1200 °C, deux régimes d'oxydation sont présents, un premier régime linéaire pendant les premières minutes (entre 6 et 28 min), avec une constante de vitesse linéaire, suivi par un comportement parabolique associé à une constante de vitesse parabolique (Figure 2-20). Sous air, seul un régime parabolique est

observé. Les valeurs expérimentales montrent que dans la vapeur d'eau, les constantes de vitesses d'oxydation sont supérieures à celles obtenues sous air, d'un facteur 1000 (Figure 2-21). Cependant, au-dessus de 1375 °C l'oxydation sous air se rapproche de l'oxydation en vapeur d'eau.

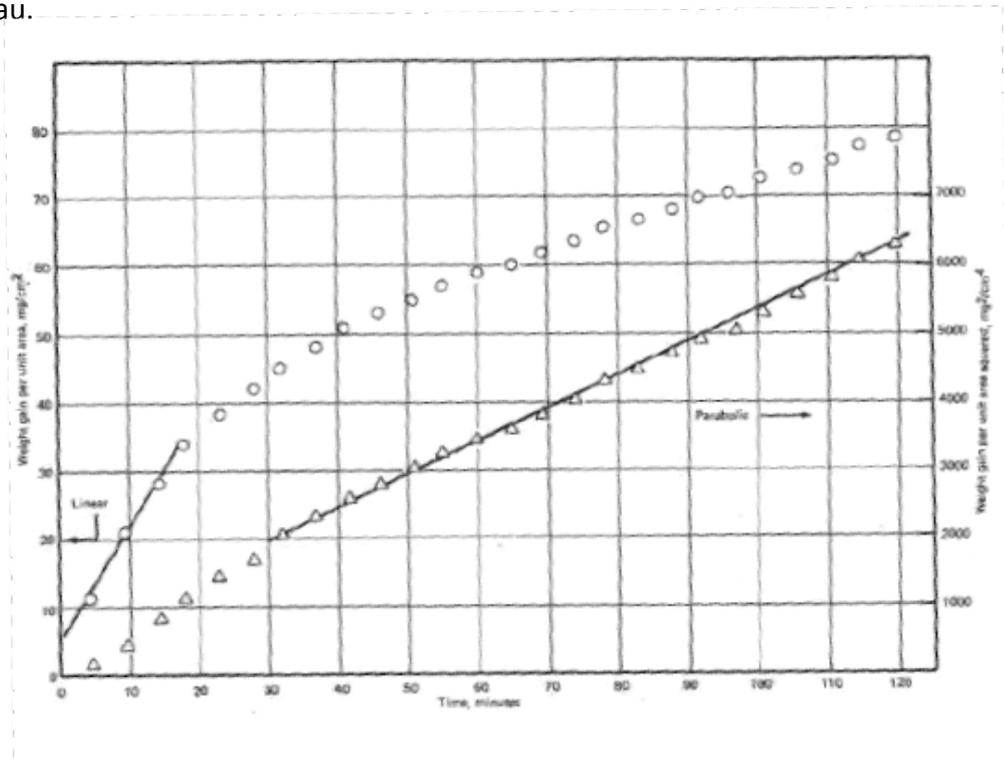


Figure 2-20: Oxydation de l'acier 304L par la vapeur d'eau à 1200 °C (Bittel, 1969).

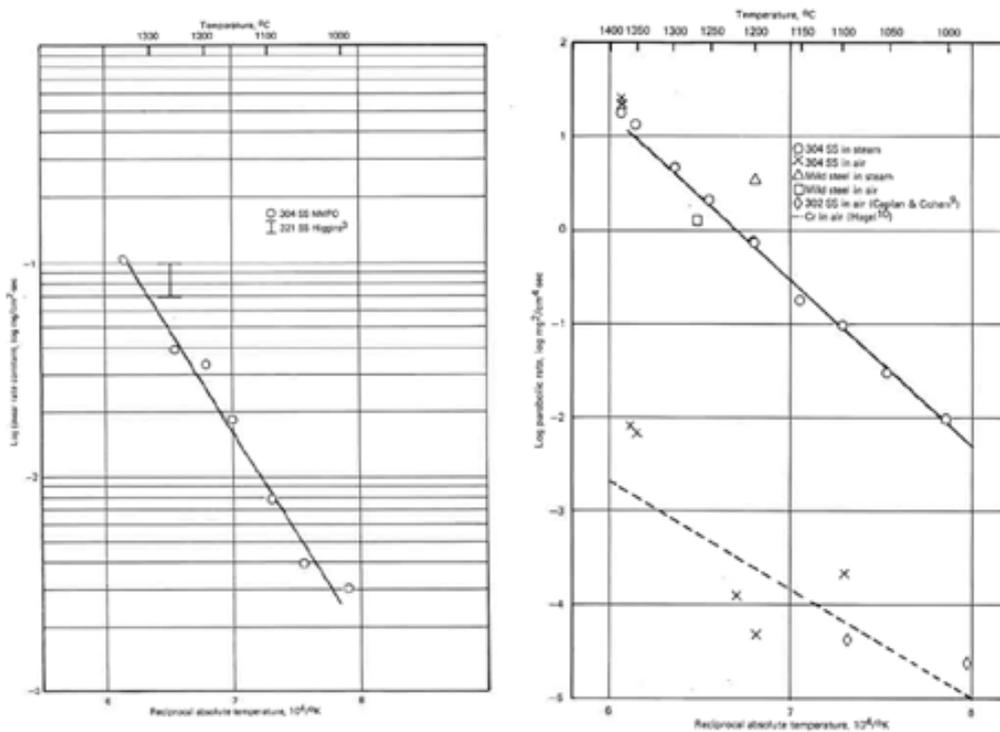


Figure 2-21 : Constantes de vitesse parabolique pour l'oxydation de l'acier 304L sous air et sous vapeur d'eau (Bittel, 1969).

Les résultats expérimentaux (Figure 2-21) ont permis de déterminer par régression linéaire des lois cinétiques d'oxydation linéaire et parabolique lors de l'oxydation en vapeur d'eau.

Deux lois sont données, une loi linéaire et une loi parabolique :

$$\begin{aligned}
 - \text{ loi d'oxydation linéaire : } & \quad \frac{\Delta m}{S} = 1,1 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-44350 \pm 2300}{RT}\right) \cdot t \\
 - \text{ loi d'oxydation parabolique : } & \quad \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = 2,4 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-84300 \pm 2400}{RT}\right) \cdot t
 \end{aligned}$$

avec m la masse exprimée en g, S la surface exprimée en cm², R la constante des gaz parfait exprimée en cal.mol⁻¹.K⁻¹, T la température exprimée en Kelvin et t le temps exprimé en secondes.

Ishida, s'est focalisé sur les premières minutes de l'oxydation de l'acier 304L par la vapeur d'eau. L'oxydation est suivie en terme d'épaisseur d'oxyde formée (Figure 2-22). Alors que Bittel observe un comportement linéaire dans les premiers instants de l'oxydation, Ishida observe un comportement parabolique. Ce dernier explique cet écart par les états de surface des échantillons utilisés, qui n'étant pas identiques, auraient entraîné un comportement différent dans les premières minutes de l'oxydation. En appliquant une régression linéaire Ishida obtient aussi deux lois cinétiques d'oxydation pour les 8 premières minutes. Deux lois sont données entre 900 et 1200 et entre 1200 et 1350 °C.

$$\text{Entre 900 et 1200 °C : } \quad e^2 = 28,7 \exp\left(\frac{-61750 \pm 4504}{RT}\right) \cdot t$$

$$\text{Entre 1200 et 1350 °C : } \quad e^2 = 7,3 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-112200 \pm 6630}{RT}\right) \cdot t$$

avec e l'épaisseur moyenne d'oxyde formé, exprimée en cm, R la constante des gaz parfait exprimée en cal.mol⁻¹.K⁻¹, T la température exprimée en Kelvin et t le temps exprimé en secondes.

Les résultats d'Ishida sont comparés avec ceux de Bittel sur la Figure 2-22. En convertissant les gains de masse de Bittel en épaisseur de Fe₃O₄. Les valeurs des constantes de vitesse obtenues sont relativement proches.

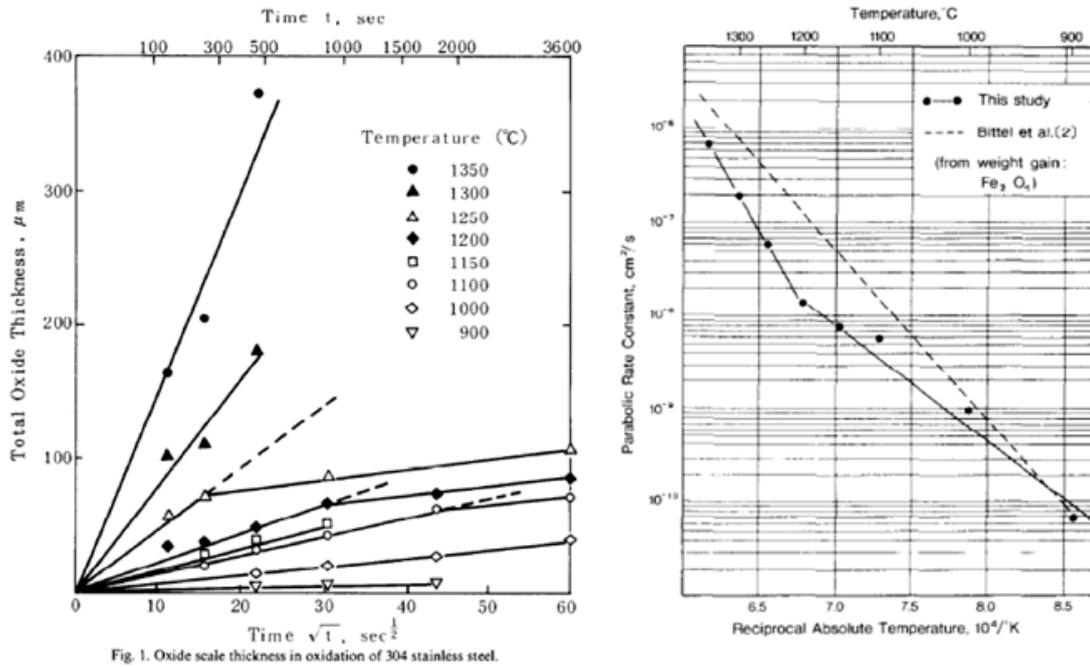


Figure 2-22 : Oxydation de l'acier 304L par la vapeur d'eau (Ishida, 1986).

Plus récemment, Cheng a étudié l'oxydation de l'acier 316L par de l'air humide entre 800 et 1030 °C (Cheng, 2006). A 1030 °C, la courbe de gain de masse sur la Figure 2-23 montre que la vitesse d'oxydation augmente en atmosphère humide par rapport à une atmosphère sèche. En atmosphère humide, Cheng identifie deux régimes d'oxydation. Un premier, appelé temps d'incubation, pendant lequel l'oxydation est faible grâce à la présence d'une couche d'oxyde protectrice. La deuxième étape correspond à une accélération de l'oxydation. Celle-ci débute par un « breakaway » au cours duquel la couche d'oxyde devient non protectrice entraînant une augmentation de l'oxydation.

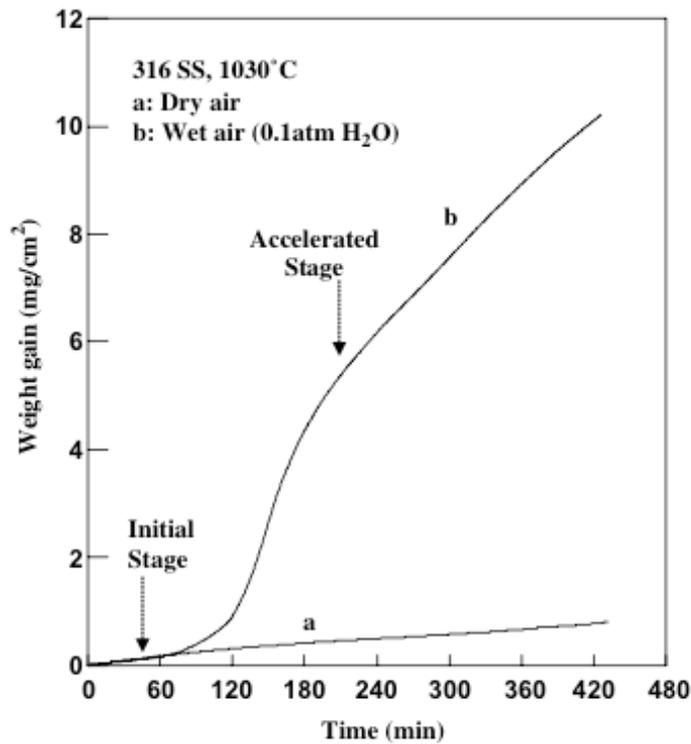


Figure 2-23: Comparaison du gain de masse lors de l'oxydation de l'acier 316L en atmosphère humide et sèche (Cheng, 2006).

La Figure 2-24 montre qu'une augmentation de la température a pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation, à partir de 1000 °C, l'augmentation devient plus forte pour atteindre un gain de masse compris entre 8 et 10 mg.cm⁻². De plus, une augmentation de la température entraîne une réduction du temps d'incubation avant l'apparition du « breakaway ». De même, une augmentation de la teneur en vapeur d'eau de 0,03 à 0,1 atm dans la phase gaz à 1030 °C entraîne aussi une réduction du temps d'incubation de 150 à 70 min (Figure 2-24). Ce résultat confirme les observations faites par Jianan (Jianan, 1997).

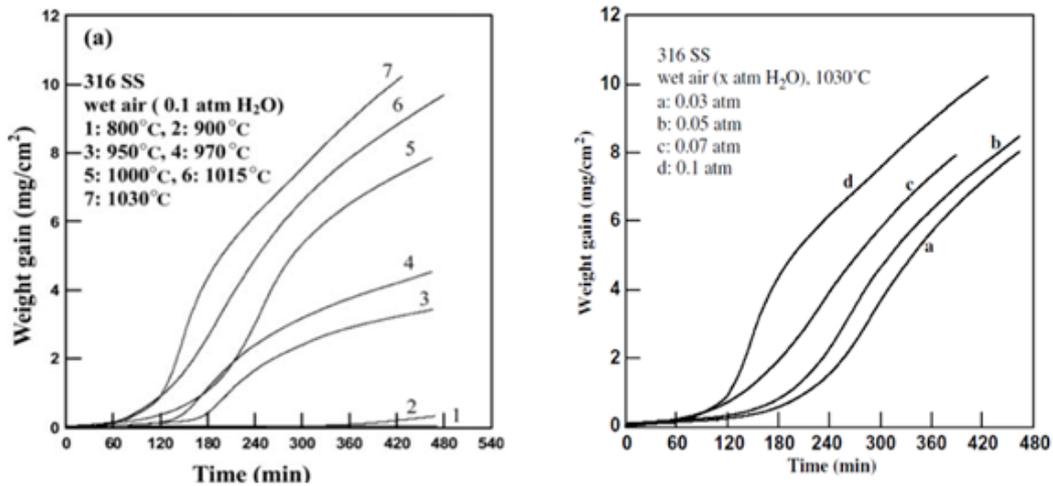


Figure 2-24 : Influence de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation de l'acier 316L (Cheng, 2006).

Une étude menée sur l'oxydation en vapeur d'eau de différents mélanges à l'état liquide, s'est intéressée à l'oxydation de l'acier 304L à 1530 °C (Dominguez, 2012). Pendant les 20 premières minutes, le gain de masse est supérieur aux valeurs obtenues par Bittel, puis un inversement de la tendance se produit au-delà des 20 min. Les constantes de vitesses linéaire et parabolique sont déterminées de la même manière que Bittel, les valeurs sont données dans le Tableau 2-3.

Auteur	Température (°C)	Constante linéaire $\text{mg cm}^2\text{s}^{-1}$	Constante parabolique $\text{mg}^2\text{cm}^4\text{s}^{-1}$
Bittel	1350	0,11	13
Dominguez	1530	0,11	0,44

Tableau 2-3: Comparaison des constantes linéaire et parabolique expérimentales obtenues par Bittel et Dominguez.

La différence conséquentes pour les valeurs des constantes paraboliques s'expliquerait par la formation d'une couche d'oxyde de chrome protectrice, Cr_2O_3 , dans l'expérience de Dominguez alors que dans l'expérience de Bittel aucune couche d'oxyde de chrome ne se forme mais plutôt une couche de type spinelle constitué de fer, de chrome et de nickel $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$.

2.3.3. Microstructures des couches d'oxydes formées

Dans les expériences de Bittel (Bittel, 1969) en vapeur d'eau, la microstructure de la couche d'oxyde montre une couche externe (interface gaz/oxyde) dense et une couche interne

(interface métal/oxyde) poreuse (Figure 2-25). Néanmoins des cavités de taille importante sont présentes dans la couche externe constituant un réseau de micro-canaux. La couche externe est constituée d'hématite Fe_2O_3 . La couche interne est composée de spinelle (Fe-Cr), enrichie en chrome, et de particules métalliques constituées de fer et de nickel uniquement. Un essai de 5 min montre la formation de spinelle, identique à la couche interne formée lors des essais de longues durées, prouvant que celle-ci se forme la première.

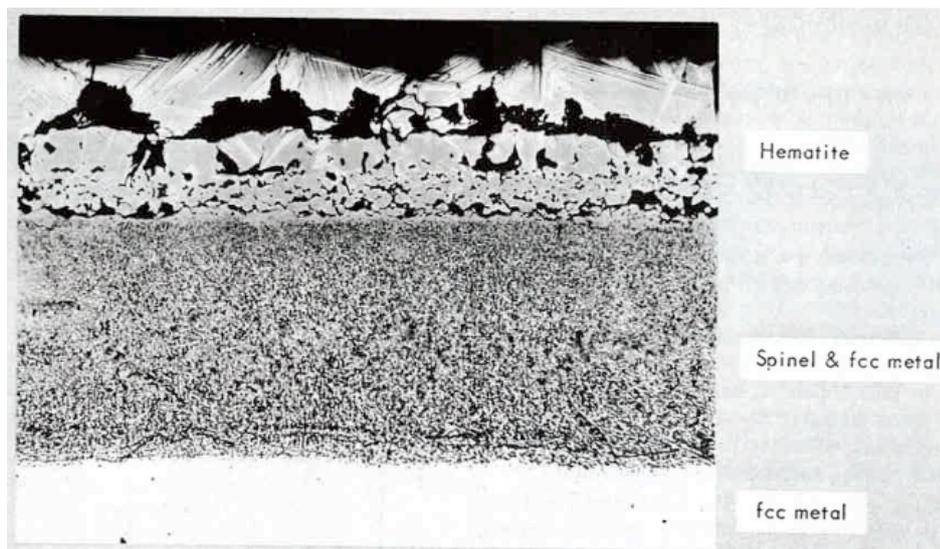


Figure 2-25: Microstructure de l'acier 304L après oxydation par la vapeur d'eau (Bittel, 1969).

Fujii observe aussi une couche interne enrichie en chrome de type spinelle, lors de l'oxydation d'alliages Fe-Cr par un mélange Ar-H₂O entre 700 et 1100 °C (Fujii, 1963). De même dans les expériences d'Ishida, l'oxydation de l'acier conduit à la formation de deux couches d'oxydes (Ishida, 1986) : une première couche, à l'interface oxyde/gaz riche en fer principalement de l'hématite, poreuse et constituée de gros grains, une seconde couche, à l'interface oxyde/métal, riche en chrome et constituée principalement de spinelle (Fe-Cr). Pour Ishida, la forte concentration de chrome dans la couche d'oxyde près de l'acier agit comme une barrière de protection vis-à-vis de l'oxydation. Dans les expériences de Cheng (Cheng, 2006), trois couches d'oxyde ont été observées : une couche externe constituée d'hématite et de magnétite, une couche intermédiaire de spinelle Fe-Cr ainsi qu'une couche d'oxydation interne constituée aussi de spinelle Fe-Cr. Une analyse par diffraction des rayons X (Figure 2-26) montre que durant la période d'incubation une couche fine et compacte d'oxyde de chrome se forme mais, au cours du temps, après le phénomène de

« breakaway », cette phase se transforme spinelle Fe-Cr au détriment de l'oxyde de chrome. A l'inverse des observations précédentes, Dominguez observe la formation d'une couche d'oxyde de chrome à l'interface métal-oxyde, et d'une couche externe de spinelle fer-chrome (Figure 2-27).

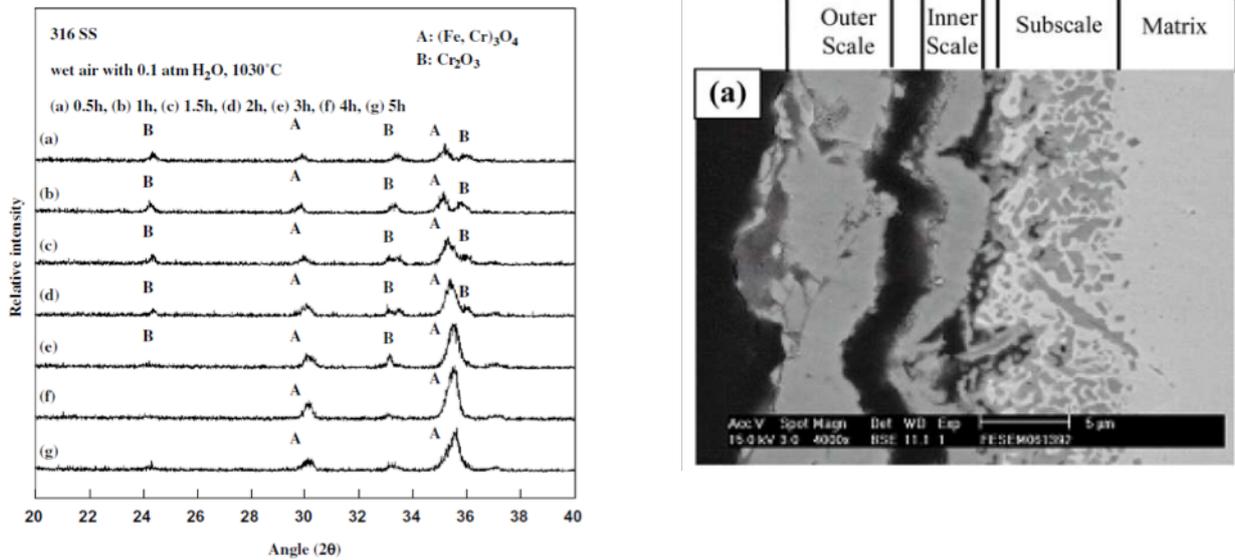


Figure 2-26 : Diffractogrammes de l'acier 316L oxydé par l'air à 1030 °C, et microstructure de la couche d'oxyde formée (Ishida, 1986).

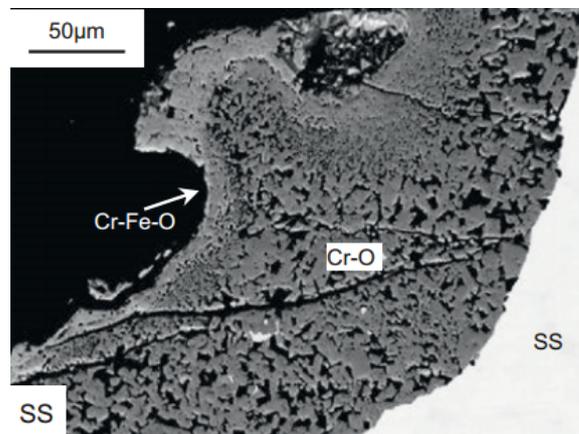


Figure 2-27: Microstructure de l'acier 304L après oxydation à l'état liquide par la vapeur d'eau (Dominguez, 2012).

Ehlers, qui a étudié l'oxydation d'un acier à 9% en masse de chrome, propose, Figure 2-28, un exemple typique de couches d'oxydation obtenues après oxydation par la vapeur d'eau (Ehlers, 2006). Celles-ci se composent d'une fine couche d'oxydation interne du fer et du chrome, une couche de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$, une couche de magnétite et enfin une couche d'hématite.

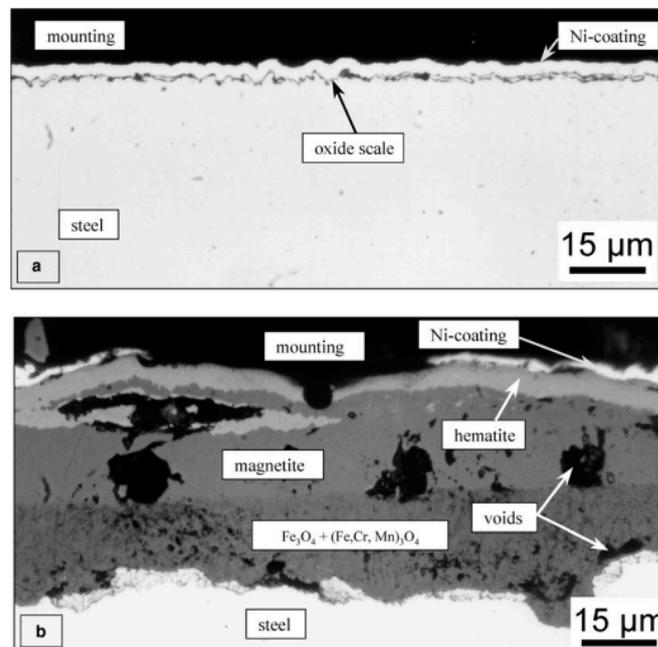


Figure 2-28 : Oxydation d'un alliage Fe-9%Cr a) en atmosphère sèche et b) en atmosphère humide (Ehlers, 2006).

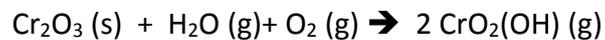
Dans la partie suivante, les mécanismes conduisant à la formation de ces couches d'oxydes ainsi que les conditions pour que le « breakaway » de la couche d'oxyde soit possible seront discutés.

2.3.4. Mécanismes d'oxydation

Comme vu précédemment, de nombreuses études ont été consacrées à l'oxydation de l'acier par la vapeur d'eau. De manière générale, l'oxydation en vapeur d'eau se déroule en deux étapes. Durant la première étape, la vitesse d'oxydation est faible à cause de la présence d'une couche d'oxyde protectrice riche en chrome. Cette période initiale de protection est suivie par un phénomène de rupture de la couche d'oxyde protectrice appelé « breakaway ». A ce stade, le métal de base de l'alliage ou de l'acier, c'est-à-dire le fer dans ce cas, peut être oxydé. La composition de la couche d'oxyde change pour devenir riche en

fer et l'oxydation s'accélère. Cette nouvelle couche d'oxyde non protectrice vis-à-vis de l'oxydation ne permet pas d'arrêter l'oxydation.

Plusieurs explications possibles à l'apparition du breakaway sont données par différents auteurs. Pour Asteman, une des principales causes serait la formation d'hydroxydes volatils $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ par l'intermédiaire d'une réaction entre la vapeur d'eau, l'oxygène et l'oxyde de chrome (Asteman, 1999,2000, 2002, 2002b) :



Cette réaction conduirait à un appauvrissement en chrome de la couche d'oxyde qui parallèlement s'enrichirait en fer conduisant à une perte de la protection vis-à-vis de l'oxydation et donc au « breakaway » de la couche d'oxyde. Pour Ehlers (Ehlers, 2001) lors de l'oxydation d'un acier avec une teneur en chrome de 9 % par un mélange Ar-50% H_2O entre 600 et 650 °C, le composé volatil $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme dans la couche d'oxyde interne, à l'interface acier-oxyde, et est ensuite converti en hématite ou en magnétite dans les couches externes contribuant ainsi à la destruction de la couche d'oxyde riche en chrome. Galerie montre que pour un alliage Fe-15%Cr entre 800 et 1000 °C sous un mélange Ar-15% H_2O , la première couche d'oxyde de chrome formée se sépare du métal entraînant la formation d'hématite sous la couche d'oxyde de chrome (Galerie, 2005). D'une part, la croissance trop rapide de la couche d'oxyde de chrome provoque sa déstabilisation et conduit au phénomène de « breakaway ». D'autre part, Galerie affirme que le caractère plus acide de l'hématite par rapport à l'oxyde de chrome favorise la rapide dissociation de l'eau et entretient la formation d'hématite au détriment de la couche d'oxyde de chrome. En atmosphère sèche, même en cas de formation d'hématite, la couche d'oxyde de chrome continue de se former permettant la protection du métal. De même, Mikkelsen explique que la croissance rapide de wüstite, lors de l'oxydation de l'alliage Fer-22% Cr à 800 °C par un mélange Ar-He-12% H_2O , est responsable du « breakaway » car avec seulement 1 % de vapeur d'eau, la wüstite n'est plus stable et il n'y a pas de rupture du film passif (Mikkelsen, 2003). Pour Galerie (Galerie, 2001), les molécules d'eau sont transportés dans la phase oxyde par l'intermédiaire d'un réseau de microfissures et parviennent jusqu'à la surface de l'acier : il affirme que le transport des molécules d'eau se fait directement au travers des microfissure et des pores jusqu'au métal, aussi cette condition est primordiale pour que la rupture de la couche d'oxyde ait lieu. Dans ce mécanisme, une couche initiale d'oxyde de

chrome recouvre la surface de l'acier. La pénétration de gaz oxydant par des fissures ou des pores jusqu'à l'acier augmenterait le potentiel en oxygène à l'interface acier/oxyde, entraînant l'oxydation du fer et donc un enrichissement en fer de la couche d'oxyde. La pénétration de gaz dans la couche d'oxyde en atmosphère humide est toujours observée dans les expériences d'Ikeda alors qu'en atmosphère sèche, ce phénomène n'est pas observé. Dans son étude sur l'oxydation des alliages Fe-25%Cr entre 700 et 1100 °C par un mélange Ar-10%H₂O, Fujii affirme (Fujii, 1963) que l'oxydation rapide en présence de vapeur d'eau est due à la dissociation des molécules d'eau dans la couche de wüstite selon le mécanisme de Rahmel-Tobolski (Rahmel, 1965). Selon ce mécanisme, des réactions d'oxydation entre la vapeur d'eau et le métal se déroulent dans les cavités de la couche d'oxyde (Figure 2-29) en formant des ponts H₂/H₂O. Dans ce mécanisme, les ions métalliques diffusent des interfaces 2 et 4 vers l'interface 1 où les molécules d'eau sont adsorbées. La réaction entre ces espèces, entraîne la formation d'oxydes de fer (wustite, hématite, magnétite selon le potentiel en oxygène dans la phase gaz), de lacunes et d'hydrogène adsorbés dans la couche d'oxyde. A l'interface 2, l'oxyde de fer est dissocié sous la forme d'un oxyde ionique entraînant la formation dans la cavité d'une molécule de vapeur d'eau.

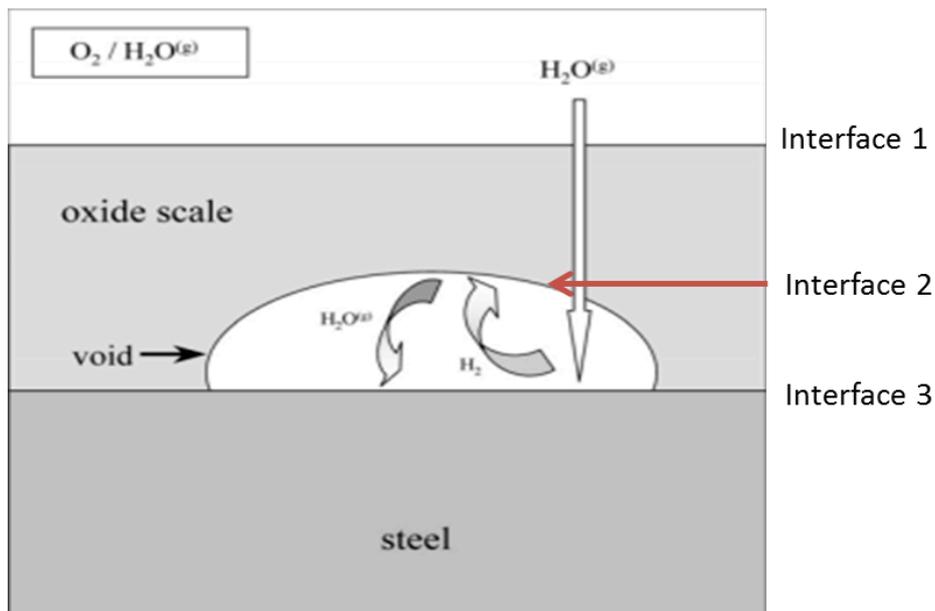
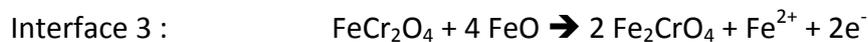
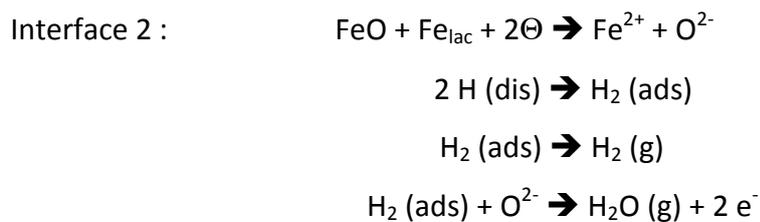
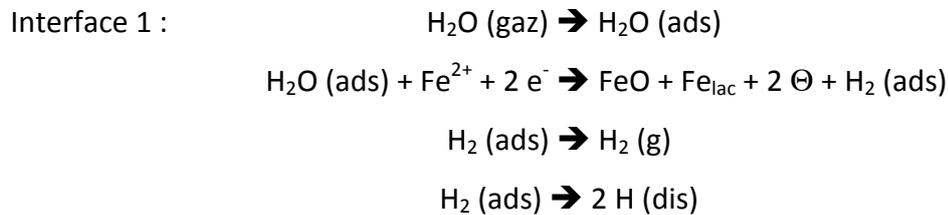


Figure 2-29: Schéma du mécanisme de dissociation (Rahmel, 1965).

A l'interface 3, l'oxydation du fer et du chrome par cette vapeur d'eau entraîne la production d'hydrogène ainsi que la formation de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ enrichie en fer et donc non protectrice et la consommation de spinelle initiale, protectrice, enrichie en chrome.

Les différentes réactions aux interfaces sont :



Fe_{lac} représente une lacune de fer, Θ représente un trou d'électron.

Essuman a étudié l'influence de la vapeur et de la teneur en chrome lors de l'oxydation des alliages Fe-10-20%Cr par des mélanges Ar-20%O₂, Ar-7%H₂O et Ar-4%H₂-7%H₂O (Essuman, 2007, 2008). Selon lui, en présence de vapeur d'eau et pour de faibles teneurs en chrome (inférieures à 20 %), le chrome a une plus forte tendance à subir une oxydation interne qu'en atmosphère sèche, ces observations sont partagées par Ueda (Ueda, 2003). Cela signifie que la présence de vapeur d'eau dans la phase gaz peut influencer les phénomènes de transport non seulement dans la couche d'oxyde mais aussi à l'interface couche d'oxyde-alliage métallique. Comme le montrent les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 2-30), pour un alliage Fe-20%Cr, une couche d'oxydation interne se forme en présence de H₂O alors que lorsque O₂ est le gaz oxydant, seule une couche protectrice de Cr₂O₃ se forme. Pour un mélange Ar-H₂-H₂O, qui possède le potentiel d'oxygène le plus faible, la formation d'une couche stable d'oxyde de chrome dépend de la teneur en chrome. En atmosphère humide, avec 10 % de chrome (Figure 2-31), une couche d'oxydation interne se produit alors qu'avec 20 % de chrome il y a assez de chrome pour former une couche protectrice stable. D'après ces données, il est possible d'estimer la quantité minimale de chrome nécessaire à l'établissement d'une couche d'oxyde protectrice

dans chaque gaz à 900 °C, c'est-à-dire répondant au second critère de la théorie d'oxydation de Wagner.

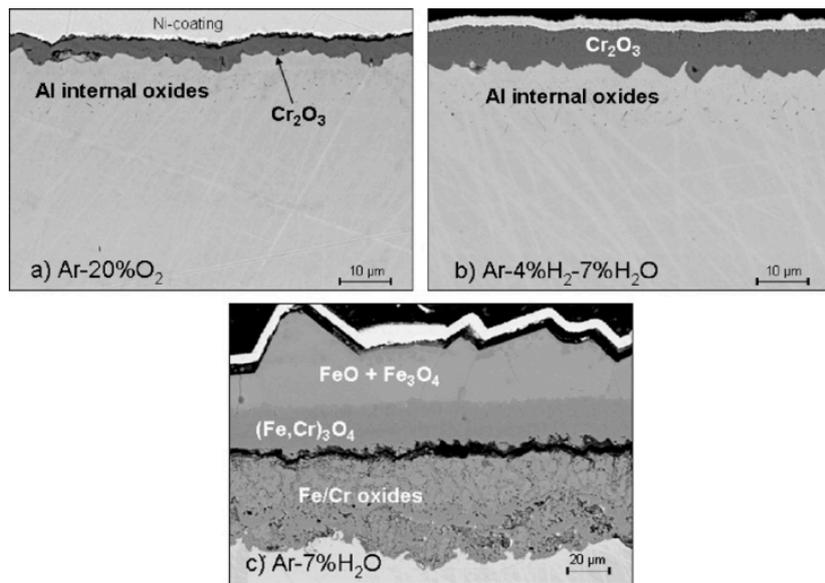


Figure 2-30 : Microstructure d'un alliage Fe-20%Cr après oxydation sous différentes atmosphère (Essuman, 2008).

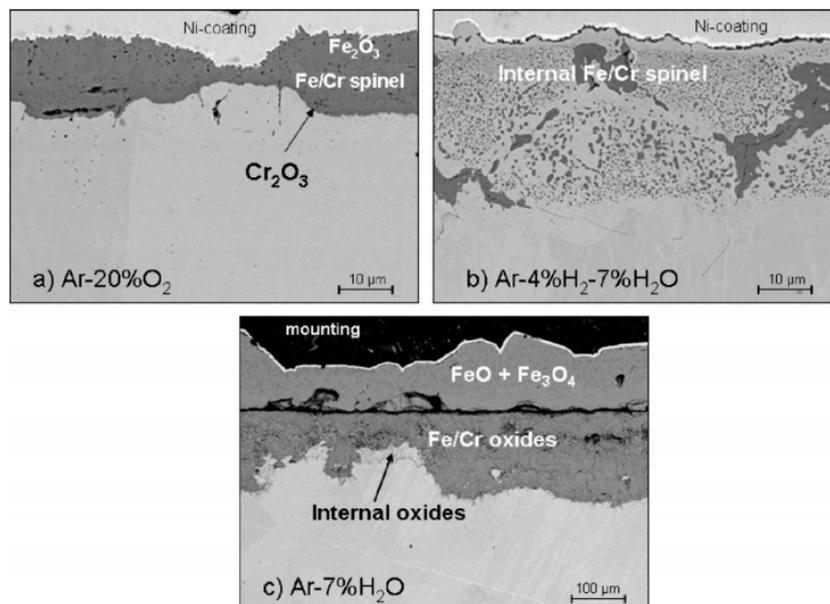


Figure 2-31 : Microstructure d'un alliage Fe-10%Cr après oxydation sous différentes atmosphère (Essuman, 2008).

Dans Ar-O₂, pour que la formation d'une couche d'oxyde de chrome stable se forme, la quantité de chrome minimale doit être proche de 10 %, dans Ar-H₂-H₂O, elle doit être comprise entre 10 et 20 % et supérieure à 20 % dans Ar-H₂O (Figure 2-30 et Figure 2-31). Essuman a montré que la valeur de ce critère augmente avec la température (Essuman, 2008). A 800 °C, la formation d'une couche protectrice est possible pour les deux types de gaz Ar-O₂ et Ar-H₂O, à 900 °C une couche protectrice n'est possible qu'en atmosphère sèche et à 1050 °C la formation d'une couche protectrice n'est possible dans aucun des gaz. Ani a étudié l'oxydation des alliages Fe-Cr à différentes teneurs en chrome en atmosphère sèche et humide à 800 °C, et à une pression partielle d'oxygène constante, $1,1 \cdot 10^{-9}$ bar (Ani, 2009). L'auteur a montré qu'à cette température la transition d'une couche d'oxydation interne à une couche d'oxydation externe se produisait avec 8 % de chrome dans l'alliage en atmosphère sèche et à 12 % en chrome en atmosphère humide. Pour des faibles teneurs en chrome, la couche d'oxydation interne est plus large en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche. Ainsi la présence d'eau dans la phase gaz favorise l'oxydation interne du chrome et non la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome comme cela est le cas en atmosphère sèche. L'oxydation d'alliage métallique résiduel peut continuer et le fer peut être oxydé entraînant la formation rapide d'une couche d'oxyde riche en fer non protectrice et donc le phénomène de « breakaway ». Dans le cas d'un mélange de gaz O₂-H₂O, la possibilité d'observer le phénomène de « breakaway » dépendrait directement du rapport H₂O/O₂ et donc de la compétition entre ces deux gaz oxydant. La raison principale pour laquelle l'oxydation interne serait favorisée en atmosphère humide serait la dissolution d'hydrogène dans le métal qui modifierait la valeur des paramètres gouvernant la croissance d'une couche externe selon le premier critère de la théorie de Wagner. Cela a été observé en exposant l'une des parois d'un échantillon d'acier ferritique à une atmosphère humide et l'autre paroi à l'air sec (Nagakawa, 2001 et Yang, 2005). Les résultats ont montré que l'oxydation par la vapeur d'eau d'un côté influence l'oxydation par l'air de l'autre côté par la dissolution d'hydrogène dans l'acier.

Selon Essuman (Essuman, 2008) à la surface de l'acier la dissociation de l'eau se produit à la surface. La rapide diffusion de l'hydrogène dans le métal entraînerait une réduction de la concentration en hydrogène à la surface et donc une augmentation de la concentration en oxygène dissout dans le métal. Sur la Figure 2-32, est proposé un mécanisme général

d'oxydation pour un acier avec une teneur en chrome de 10 % (Quaddakers, 2005). Le temps t_1 correspond à 15 min après le début de l'oxydation et t_5 à peu près 5 h. Ces intervalles de temps dépendent de nombreux paramètres comme la composition de l'acier, la teneur en vapeur d'eau ainsi que l'état de surface de l'acier. De t_1 à t_2 , la couche d'oxyde protectrice riche en chrome devient non protectrice avec un enrichissement en fer et une zone d'oxydation interne riche en chrome. Une couche de magnétite se forme à l'interface gaz-oxyde. Ensuite, la couche de magnétite croît rapidement entraînant la condensation de lacunes et donc la formation de cavités. Les molécules d'eau se propagent dans la couche d'oxyde par un réseau de microfissures et traverse les cavités par l'intermédiaire de ponts H_2/H_2O . Finalement l'activité du fer à l'interface gaz-oxyde décroît à cause de la cavité dans la couche de magnétite conduisant à la formation d'hématite.

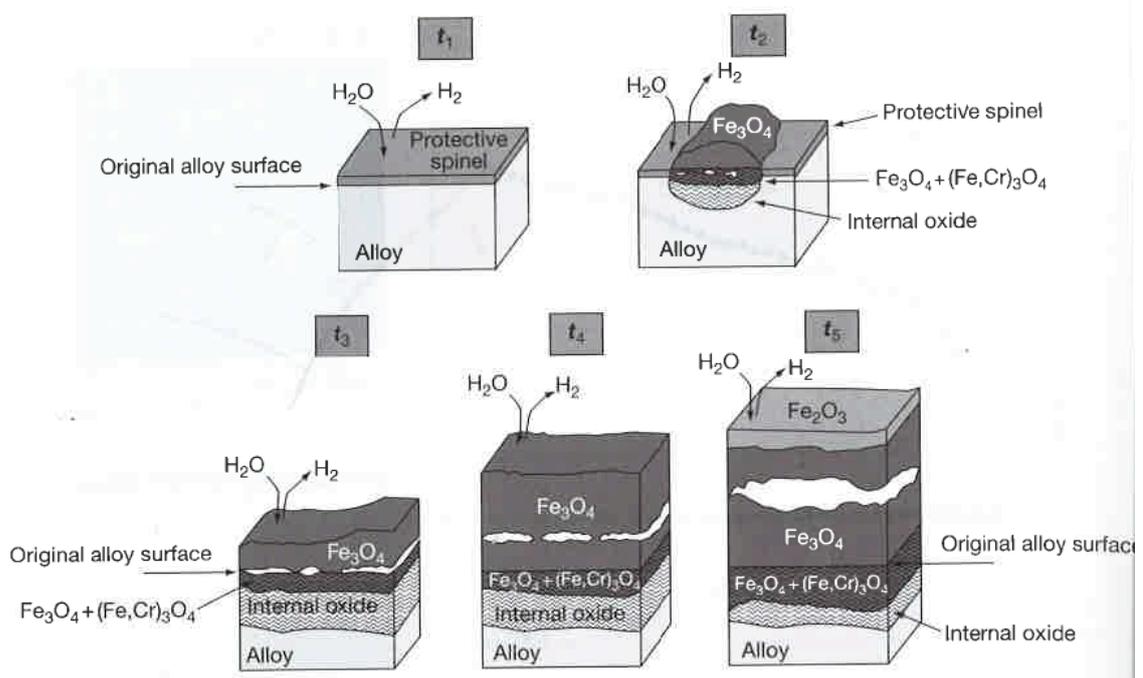


Figure 2-32 : Schéma d'un mécanisme d'oxydation en vapeur d'eau (Quaddakers, 2005).

2.4. Oxydation par le dioxyde de carbone

2.4.1. Cinétiques d'oxydation

L'oxydation des aciers (principalement martensitique et ferritique) et des alliages fer-chrome par le dioxyde de carbone à des températures allant jusqu'à 650 °C a fait l'objet de nombreuses études dans les années 60-70. L'ensemble de ces travaux est résumé dans un proceeding publié en 1974 par la société d'énergie nucléaire anglaise (Holmes, 1974). D'après les résultats, la cinétique d'oxydation en CO₂ se divise en trois phases. La première phase est caractérisée par une cinétique lente associée à la formation d'oxyde de chrome. La durée de cette première phase dépendrait directement de la teneur en chrome dans l'alliage. Cette première phase ne serait observée que pour des aciers dont la teneur en chrome est supérieure à 12 % en masse. La deuxième phase est une accélération de la cinétique provoquée par la rupture de la couche protectrice (breakaway) entraînant la formation de spinelle. La troisième phase correspond à un ralentissement de l'oxydation associé à la diffusion du fer dans la couche d'oxyde.

Putatunda a étudié l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone entre 200 et 400 °C (Putatunda, 1986). Deux types d'atmosphères oxydantes sont comparées. Une atmosphère constituée uniquement de CO₂ sec, et une autre constituée de CO₂ humide (10% volumique). Les résultats montrent que l'oxydation suit à basse température une loi parabolique dans chaque cas étudié (Figure 2-33 et Tableau 2-4).

L'augmentation de la température ou l'ajout de vapeur d'eau au CO₂ entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation. Les constantes de vitesses et les énergies d'activation, obtenues à partir de ces courbes, sont données dans le Tableau 2-4. Les constantes de vitesse sont trois fois plus élevées en atmosphère humide. L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur en atmosphère CO₂ sec ou humide, mais légèrement supérieure dans le cas du CO₂ sec. La barrière énergétique à franchir est donc plus faible en atmosphère humide.

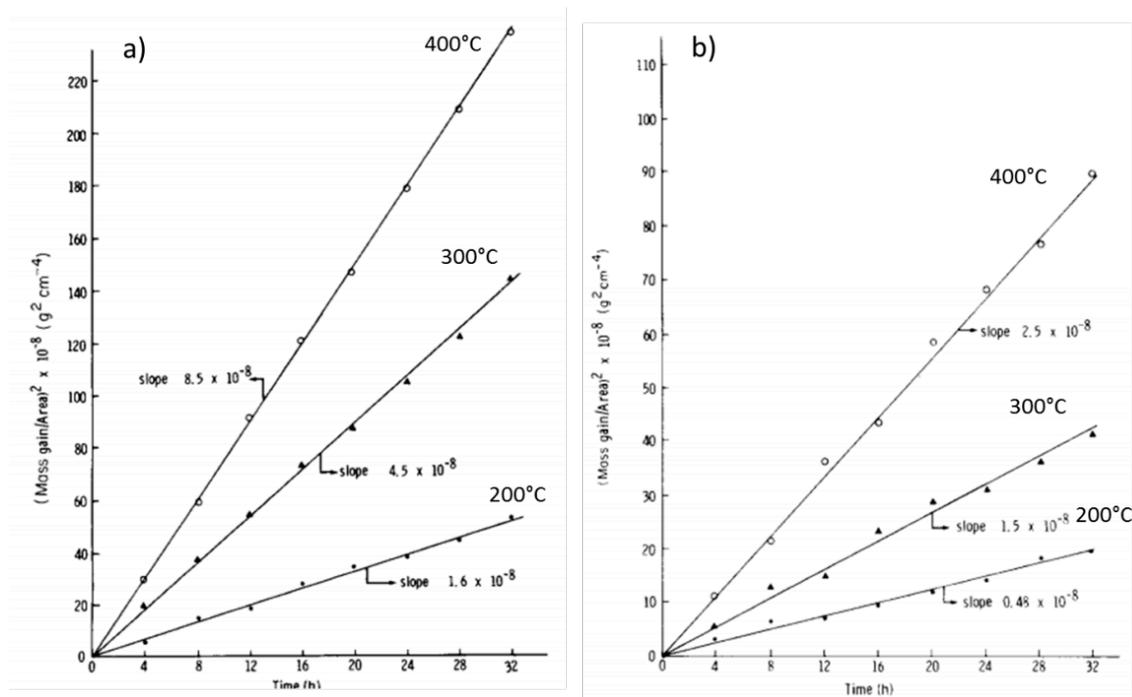


Figure 2-33 : Cinétique d'oxydation de l'acier 304L en présence de CO₂ humide a) et de CO₂ sec b) (Putatunda, 1986).

Gaz	Température (°C)	Constante de vitesse parabolique (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Energie d'activation (10 ⁻¹² kJ.mol ⁻¹)
CO ₂ sec	200	1,3.10 ⁻¹²	24,45
	300	4,16.10 ⁻¹²	
	400	6,94.10 ⁻¹²	
CO ₂ humide	200	4,44.10 ⁻¹²	18,60
	300	12,5.10 ⁻¹²	
	400	23,61.10 ⁻¹²	

Tableau 2-4 : Comparaison des constantes de vitesse et énergie d'activation lors de l'oxydation de l'acier 304L sous CO₂ sec ou humide à différentes températures (Putatunda, 1986).

Goutier a étudié l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone à plus haute température entre 900 et 1000 °C (Goutier, 2010). La cinétique de l'oxydation est suivie par thermogravimétrie et montre, selon l'auteur, trois phases (Figure 2-34). Une première phase d'oxydation linéaire avec un gain de masse inférieur à 0,35 mg.cm⁻², suivie par un ralentissement de l'oxydation selon une loi parabolique (le gain de masse se situe entre 0,35 et 1,15 mg.cm⁻²). La dernière phase correspond à une nouvelle accélération de l'oxydation, un « breakaway » suivi par un comportement linéaire. A température constante, 1000 °C, la

baisse de la pression en CO₂, entraîne un ralentissement de l'oxydation mais le comportement est le même qu'à pression constante.

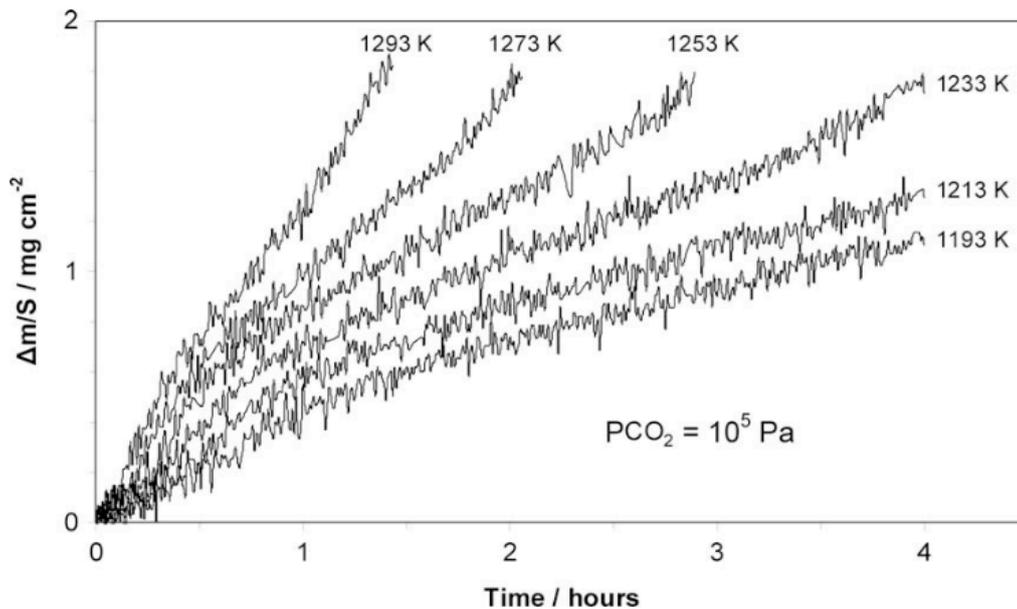


Figure 2-34: Cinétique d'oxydation de l'acier 304 L en CO₂ (Goutier, 2010).

Dans le cadre de l'affinage de l'acier liquide dans les procédés métallurgiques, un gaz oxydant est injecté dans le bain d'acier pour éliminer, par oxydation, des éléments non désirables comme le carbone. Afin d'améliorer ces procédés de décarburation, Wang a étudié récemment l'oxydation des alliages Fe-11%Cr, Fe-16%Cr et Fe-21%Cr à l'état liquide par le dioxyde de carbone pur (Wang, 2012). L'oxydation est suivie par analyse thermogravimétrique entre 1550 et 1650 °C. Les résultats, Figure 2-35, montrent l'influence de la température sur la cinétique d'oxydation. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation entre 1550 et 1575 °C mais pas au-delà de 1575 °C. Trois phases d'oxydation sont identifiées. Une première phase d'oxydation linéaire contrôlée par la réaction entre l'alliage et le CO₂, une phase intermédiaire contrôlée par un régime mixte réaction/diffusion et une troisième phase d'oxydation parabolique contrôlée par la diffusion des ions oxygène dans la couche d'oxyde.

Lors de la première phase, le gain de masse σ , est contrôlé par l'équation linéaire :

$$\sigma = \frac{100 \Delta m}{m_0} = k.t$$

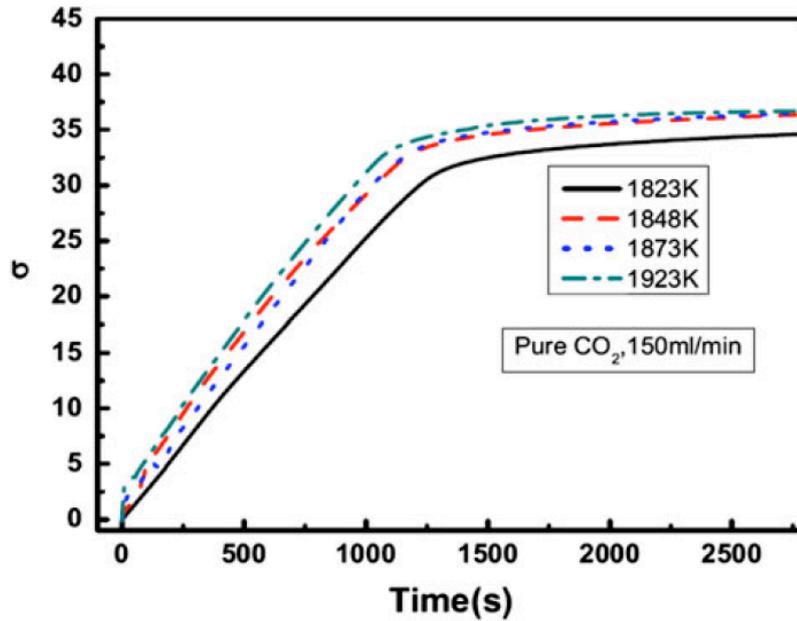


Figure 2-35 : Gain de masse à différentes températures lors de l'oxydation d'un alliage Fe-11% Cr dans le CO₂ pur (Wang, 2012).

La constante d'oxydation linéaire est obtenue expérimentalement et s'exprime suivant l'équation :

$$\Delta m = k_l t = 19,03.C_{Cr}^{0,23} C_{CO_2}^{0,41} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t$$

avec, k_l est la vitesse d'oxydation linéaire, exprimé en s^{-1} , C_{Cr} le pourcentage massique en chrome, C_{CO_2} le pourcentage molaire de CO₂ dans la phase gaz.

Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a est de l'ordre de $71,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Lors de la dernière phase, l'auteur considère que la diffusion est contrôlée par la diffusion des ions O²⁻ dans la couche d'oxyde et que le gain de masse s'exprime selon l'équation :

$$\Delta m = \sqrt{\lambda D_o (C_o^g - C_o^i) t}$$

avec C_o^g et C_o^i les concentrations molaires respectivement dans la phase gaz et à l'interface oxyde-gaz, D_o le coefficient de diffusion de l'oxygène sous forme ionique dans la phase oxyde, l'étude montre que le coefficient de diffusion vaut dans ce cas $1,14.10^{-8} \text{ m}^2.s^{-1}$.

Enfin, λ est un coefficient empirique relatif à l'expérience et qui vaut dans ce cas, $2,21.10^9 \text{ mg}^2.cm.mol^{-1}$.

2.4.2. Microstructures des couches d'oxyde

Globalement, les résultats de 1974 (Holmes, 1974) ont montré que deux couches d'oxydes se forment : une couche de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ à l'interface oxyde-métal et une couche de magnétite à l'interface oxyde-gaz. Dans l'étude de Putatunda sur l'acier 304L, deux couches d'oxyde se forment (Putatunda, 1987) : une couche de spinelle constituée de fer et de chrome à l'interface oxyde-métal et une couche externe de spinelle enrichie en fer et appauvrie en chrome. Parallèlement, des carbures de fer et de chrome sont formés indiquant une carburation de l'acier par le CO_2 . Plus récemment, une analyse par diffraction des rayons X à chaque étape de l'oxydation a été réalisée dans l'étude de Goutier (Figure 2-36).

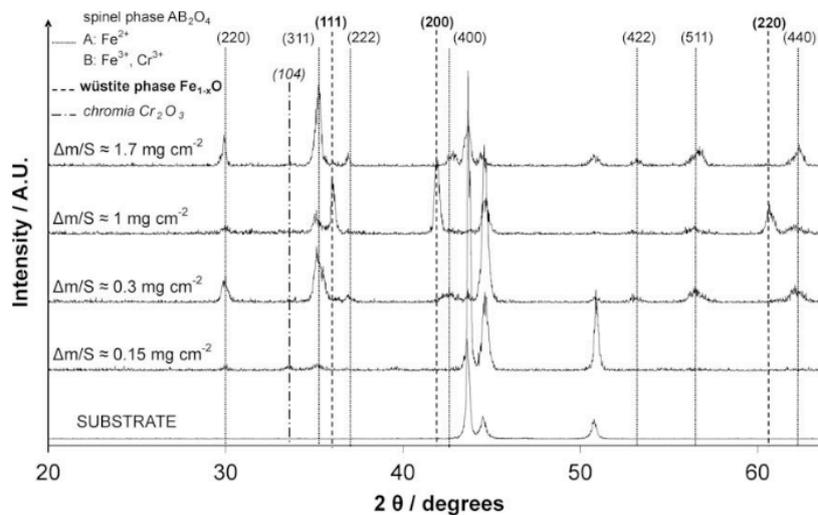


Figure 2-36 : Diffractogrammes pour différent gains de masse lors de l'oxydation de l'acier 304L par le CO_2 (Goutier, 2010, 2011).

L'oxyde Cr_2O_3 est présent seulement pour un gain de masse inférieur à $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ et la wüstite apparaissent au dessus de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour un gain de masse de $1,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, c'est-à-dire après le « breakaway », la wüstite disparaît et le pic associé à l'acier réapparaît.

Les microstructures des couches d'oxyde correspondantes aux phases 2 et 3, caractéristiques de l'oxydation, et sont présentées sur la Figure 2-37. L'oxydation de l'acier entraîne la formation de trois couches d'oxyde. Une couche externe de wüstite FeO , une couche de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ sous la couche de wüstite FeO , et une couche d'oxyde de

chrome Cr_2O_3 à l'interface métal-oxyde. La couche d'oxyde de chrome semble se former aux joints de grain à la surface de l'acier et se propager le long des joints de grains à l'intérieur de l'acier.

Entre le début et la fin de la phase 2 (c'est-à-dire entre $0,35$ et 1 mg.cm^{-2}), l'épaisseur de la couche de wüstite augmente. Dans la phase 3, après le « breakaway » ($1,7 \text{ mg.cm}^{-2}$) de nombreuses fissures apparaissent dans les couches de wüstite et de spinelle. De plus, sous la couche d'oxyde de chrome, une couche de spinelle s'est formée.

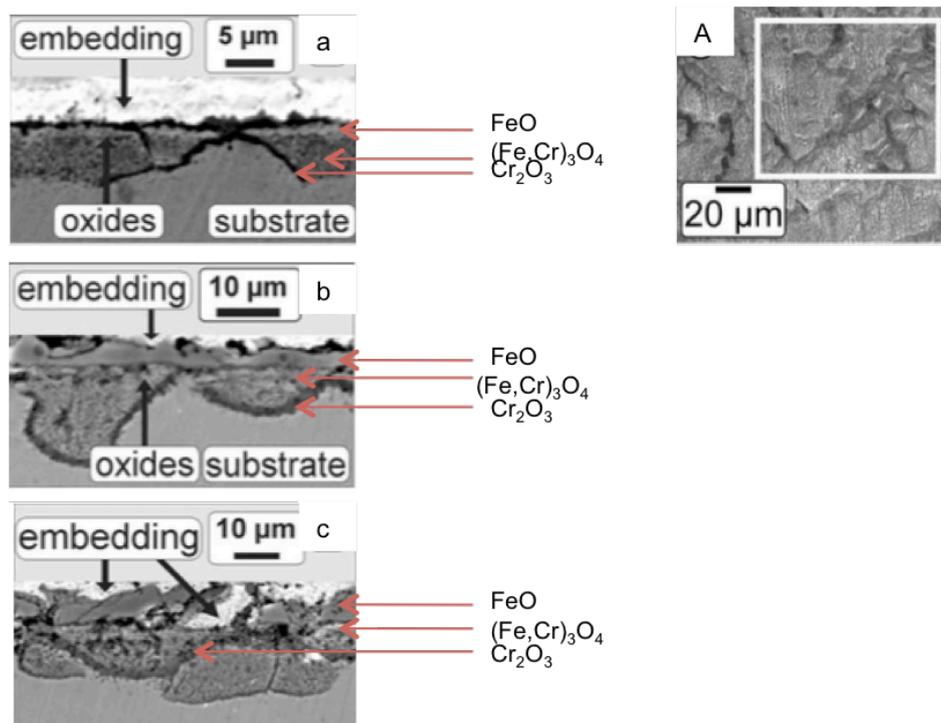


Figure 2-37 : Clichés de MEB de l'acier 304L pour un gain de masse de a) $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$, b) $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$, c) $1,7 \text{ mg.cm}^{-2}$ (Goutier, 2010).

Goutier (Goutier, 2011) donne finalement un schéma des couches d'oxydes formées lors de l'oxydation de l'acier 304L par le CO_2 avant que le breakaway n'apparaisse (Figure 2-38). Celles-ci, se composent, de spinelle FeCr_2O_4 à l'interface acier-oxyde, d'une couche intermédiaire de wüstite et d'une couche constituée de magnétite et d'hématite à l'interface oxyde-gaz.

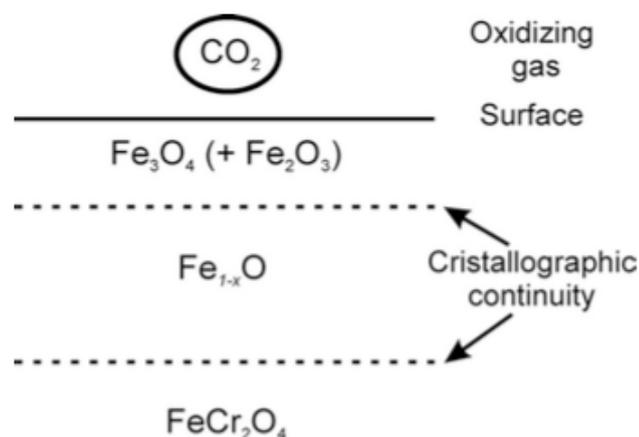


Figure 2-38 : Schéma des couches d'oxydes formées lors de l'oxydation de l'acier 304L par le CO₂ à 1000 °C (Goutier, 2011).

Dans les expériences de Wang (Wang, 2012), lors de l'oxydation à l'état liquide, une analyse par diffraction des rayons X montre que le produit de réaction issu de l'oxydation entre 1550 et 1650 °C est principalement le spinelle FeCr₂O₄ avec une faible quantité d'oxyde de chrome. Une augmentation de la teneur en chrome dans l'alliage n'entraîne pas de modification quant à la nature de l'oxyde formé.

Au contraire, une augmentation de la pression partielle en oxygène dans la phase gaz par l'ajout de O₂, favorise la formation d'oxyde de chrome en plus du spinelle formé. Ce résultat est en accord avec les résultats de Holappa (Holappa, 2006) qui constate une augmentation de la teneur en Cr³⁺ dans la couche d'oxyde constituée de spinelle FeCr₂O₄ avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène. De même, Meier observe qu'une augmentation de la teneur en oxygène dans le CO₂ (de 1 à 3 %) favorise la formation d'une couche d'oxyde de chrome à la surface de l'acier empêchant la formation d'oxyde de fer et la carburation sous la couche d'oxyde (Meier, 2010). D'autres études (Quaddakers 2011) ont montré que l'ajout de vapeur d'eau au CO₂ ne modifie pas la nature des couches d'oxydes, mais qu'un phénomène de « flambage » de la couche d'oxyde externe, probablement dû à des contraintes de compression, apparaît (Figure 2-39).

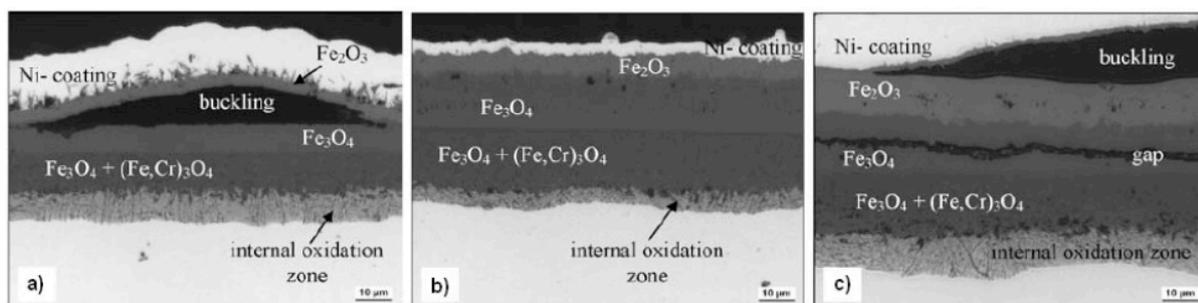


Figure 2-39: Comparaison des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation d'un alliage Fe-9%Cr pendant 1000h par a) Ar-50%H₂O, B) Ar-50%CO₂, c) Ar-50%CO₂-30%H₂O (Quaddakers 2011).

Des études montrent que la compétition entre les molécules de H₂O et CO₂ pourrait expliquer ces différences de comportement et que l'adsorption des molécules de H₂O est plus rapide que l'adsorption des molécules de CO₂ (Abellan, 2010 et Zheng, 1994).

2.4.3. Mécanismes d'oxydation

En 1974, Homes propose un mécanisme d'oxydation des alliages fer-chrome en CO₂ (Holmes, 1974). Selon l'auteur le fer traverserait la couche d'oxyde pour former la magnétite à l'interface oxyde-gaz. En sens inverse, le CO₂ traverserait la couche d'oxyde pour former le spinelle au contact de l'alliage). Rouillard propose un mécanisme proche de celui de Quaddakers en vapeur d'eau (Rouillard, 2011). La croissance rapide de la magnétite (issue de la rapide diffusion du fer) crée des lacunes de fer dans l'alliage qui conduisent à la création de cavité par condensation des lacunes à l'interface oxyde-métal. Un réseau de micro-canaux, de micro-fissures, se forme permettant le passage des molécules de CO₂ vers le métal pour former le spinelle. Le mécanisme est schématisé sur la Figure 2-40.

La carburation de la couche d'oxyde, par décomposition du monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard modifierait les propriétés de la couche d'oxyde. La présence de carbone déstabiliserait la couche d'oxyde en favorisant la formation rapide d'une couche d'oxyde poreuse augmentant la surface de contact entre le gaz et le métal.

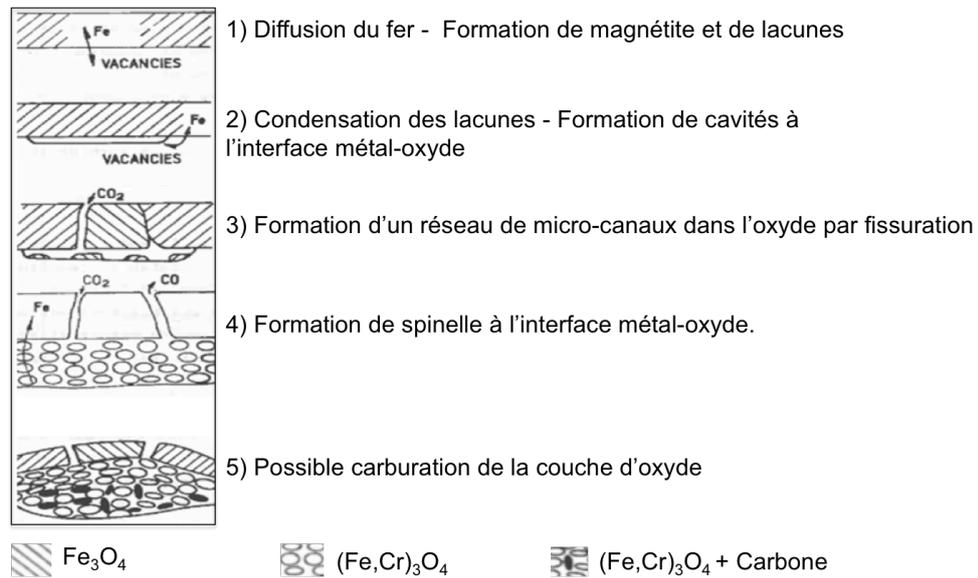


Figure 2-40 : Mécanisme d'oxydation d'un alliage fer-chrome par le dioxyde de carbone (Rouillard, 2011).

Putatunda décrit un mécanisme de diffusion de l'oxygène assisté par flux de lacune (Putatunda, 1986). Pour Susil l'oxydation par le dioxyde de carbone est donc contrôlé par un mécanisme de diffusion. La croissance des couches est contrôlée par la diffusion du fer de l'acier vers l'interface oxyde-gaz. Dans les expériences de Goutier (2010, 2011), au cours de la première phase d'accélération, trois phénomènes se produisent. La formation d'une couche d'oxyde de chrome est localisée aux joints de grains à la surface de l'acier. L'appauvrissement en chrome aux joints de grain entraîne la formation de magnétite principalement et de wüstite (en faible quantité) à la surface du grain et dans le grain. Des analyses par spectrométrie XPS ont permis de préciser la nature des couches d'oxydes (Goutier, 2010). En fait au cours de la première phase d'oxydation ce n'est pas le composé $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ qui se forme mais Fe_3O_4 . Le spinelle, ne se formerait pas suite à l'oxydation de l'acier par le CO_2 mais suite à une réaction solide-solide dans la couche d'oxyde. La seconde phase correspond à un mécanisme gouverné par la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche de $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ pour former la wüstite entre cette couche de spinelle et la magnétite. A l'interface oxyde-gaz, une fine couche de magnétite est présente. Au cours de la dernière phase, les grains sous la couche d'oxyde de chrome sont attaqués. Des contraintes mécaniques apparaissent entre l'acier et les couches d'oxydes, provoquant l'apparition de fissures dans les couches d'oxyde et donc la pénétration de CO_2 à la surface de l'acier.

Lors de l'oxydation de l'acier à l'état liquide, le mécanisme d'oxydation des alliages Fe-Cr liquide est schématisé par Wang sur la Figure 2-41.

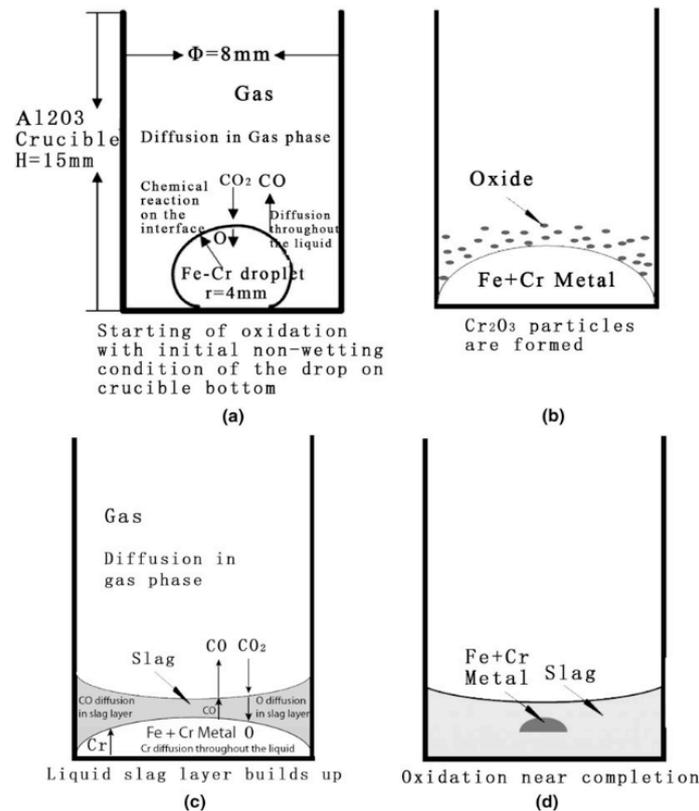


Figure 2-41 : schéma des étapes d'oxydation d'un alliage Fe-Cr en présence de CO_2 à $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (Wang, 2012).

Des photographies réalisées par radiographie aux rayons X, montrent qu'à l'instant initial, le métal est une goutte reposant au fond du creuset avec une mouillabilité très faible. En présence de CO_2 , la goutte de métal s'oxyde la mouillabilité de la goutte augmente. Des analyses au microscope électronique à balayage montrent que les principaux oxydes formés sont l'oxyde de chrome dans les premiers instants de l'oxydation et le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Au cours de l'oxydation la croissance de la couche d'oxyde entraîne un recouvrement total de l'acier. A ce stade, la vitesse d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Finalement, le métal appauvri en chrome et en fer fini par être piégé dans la phase oxyde, jusqu'à son oxydation complète.

2.5. Oxydation de l'acier en présence de corium

2.5.1. Oxydation lors de l'interaction corium-béton

Plusieurs campagnes expérimentales visant à étudier l'interaction corium-béton (sans refroidissement par l'eau) ont été réalisées dans le monde, la plupart d'entre elles étudient un corium oxyde sans présence d'acier dans le corium (Thompson, 1992 ; Fink, 1995 ; Farmer, 2005 ; Farmer 2007 ; Journeau et Piluso 2009 ; Journeau et Piluso 2012). D'autres expériences étudient le comportement d'un corium oxyde-métal mais se focalisent davantage sur la distribution des flux de chaleur latéraux et verticaux lors de l'ablation du béton, la thermohydraulique du bain, ou encore sur la libération de produits de fissions que sur l'oxydation de la phase métallique (Miassoedov, 2008 ; Copus, 1990 ; Copus 1989 ; Powers, 1978 ; Powers, 1982 ; Alsmeyer, 1978 ; Alsmeyer, 1987 ; Sevon, 2010, Foit, 2014). Ces études montrent que les gaz produits lors de l'interaction corium-béton sont principalement constitués de H_2O , CO_2 , H_2 et CO . Les rapports H_2/CO et H_2O/CO_2 sont caractéristiques de la nature du béton ablaté, une forte quantité de CO_2 et CO étant associé à un béton calcaire alors qu'une forte quantité de H_2O et H_2 est associée à un béton siliceux (Miassoedov, 2008). La production de gaz issus du béton provoque une forte agitation du bain (Powers, 1982). A noter que la production des gaz du béton (H_2O et CO_2) ainsi que des gaz produits par oxydation de la phase métallique (H_2 et CO) sont aussi observés alors que le béton n'est plus ablaté. La production de H_2 ou CO est observée tant que du métal est présent dans le corium.

Les premières études concernant l'oxydation du corium lors d'une interaction corium-béton datent de 1979 (Peehs, 1980 ; Skokan, 1979). L'objectif de ces travaux était de fournir des informations sur l'oxydation d'un corium oxyde/métal et la production d'hydrogène durant l'ablation du béton. Dans les expériences de Peehs, la phase oxyde du corium est composée uniquement d' UO_2 et la phase métallique est constituée d'acier inoxydable 347, proche de l'acier 304L, représentatif des matériaux de structures contenus dans la cuve ainsi que de l'acier 1.6751 représentatif de la cuve (Tableau 2-5). Le béton est un béton basaltique.

Masse (%)	UO ₂	Zr	Acier 347	Acier 1.6751
corium	59	16	16	9

Tableau 2-5 : Composition du corium dans l'expérience de Peehs (Peehs, 1980).

Selon l'auteur, l'interaction corium-béton entraîne la génération de bulles de gaz de 1 à 2 cm de diamètre qui sont injectées dans le corium. L'ablation serait due à une dégradation thermique par le corium, aucune réaction de réduction ne se produit entre les constituants du béton (SiO₂ et CaO) et la phase métallique du corium. La Figure 2-42 montre le schéma d'une coupe verticale post-test après 30 min d'interaction d'1 kg de corium avec un béton basaltique. La phase métallique est localisée en fond de creuset et est composée principalement de fer, de chrome et de nickel (Tableau 2-6). La phase métallique est appauvrie principalement en zirconium, de l'ordre de 90%.

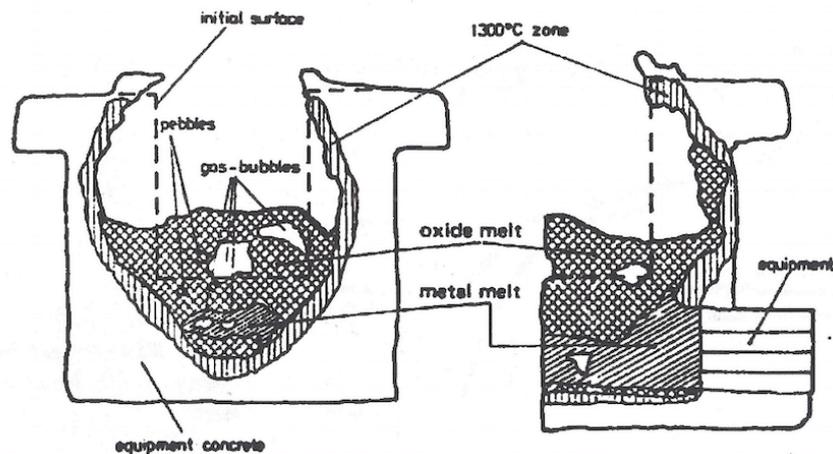


Figure 2-42 : Coupe verticale post-test de la section d'essai après interaction entre un corium oxyde-métal et un béton basaltique (Peehs, 1980).

Masse (%)	Zr	Fe	Cr	Ni
Avant interaction corium-béton	40	50	6	4
Après interaction corium-béton	5	40-70	5-10	5-10

Tableau 2-6 : Composition de la phase métallique avant et après l'interaction corium-béton.

Initialement la phase oxyde est composée uniquement d'oxyde d'uranium, après essai elle se compose principalement d'oxyde d'uranium et de zirconium, formant le composé U_{1-x}Zr_xO₂ mais aussi d'oxyde de silicium et de calcium. De 1 à 1,5 % en masse de fer et de

chrome sont retrouvés dans la phase oxyde indiquant une faible oxydation ainsi que du fer et du chrome. Aucune trace de nickel n'est retrouvée. Pour l'auteur, ces informations indiquent que le potentiel d'oxygène dans le mélange se situe entre -330 et -550 kJ.mol^{-1} .

Les pressions partielles des gaz générés durant l'expérience sont mesurées. La Figure 2-43 montre l'évolution de la pression partielle en vapeur d'eau, en hydrogène et en azote ainsi que la pression totale. L'augmentation de la pression partielle d'azote correspond à l'élévation de la température au cours du chauffage. L'oxydation de la phase métallique se traduit par la production d'hydrogène et l'évolution constante de la pression partielle de vapeur d'eau. L'eau issue du béton serait donc presque totalement réduite dans le corium contenant une phase métallique.

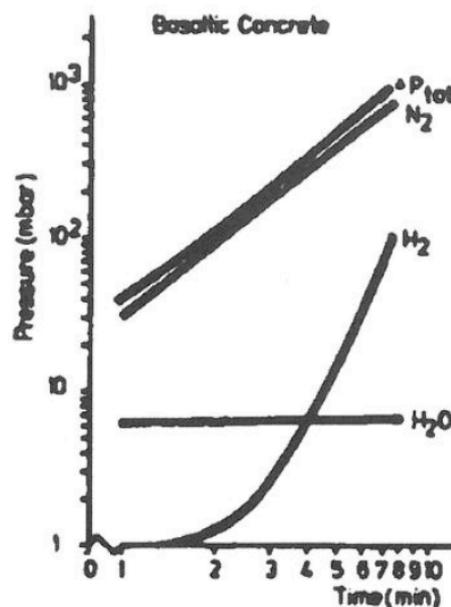


Figure 2-43 : Evolution des gaz relâchés lors de l'interaction corium-béton en fonction du temps (Peehs, 1979).

A noter que selon l'auteur, si l'azote est remplacé par de l'air, l'oxygène de l'air est consommé par le corium dès les premières minutes d'interaction.

Des expériences d'interaction métal-béton avec du fer, du zircaloy, du chrome et du nickel ont aussi été réalisées séparément. Les résultats présentés sur la Figure 2-44, montrent une oxydation complète du fer, du zircaloy et du chrome. La production d'hydrogène est la plus rapide lors de l'oxydation du fer, du zircaloy et du chrome. Le nickel n'est pas oxydé, la production d'hydrogène est très faible. Le fer et le chrome sont donc très réactifs avec la vapeur d'eau contrairement au nickel.

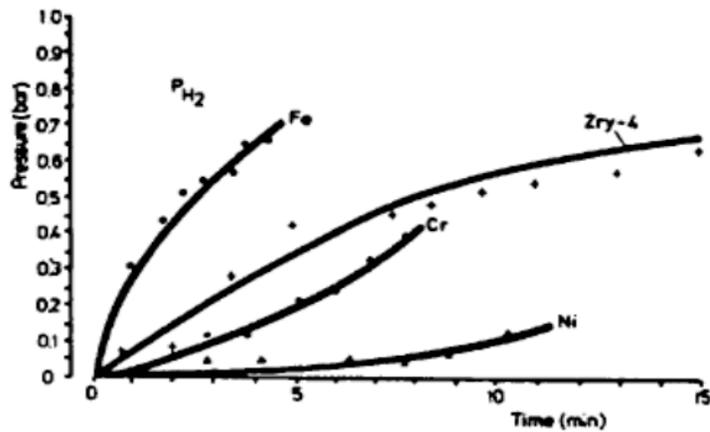


Figure 2-44 : Production d'hydrogène lors de l'interaction du fer, du zirconaloy, du chrome et du nickel avec le béton (Peehs, 1980).

Skokan propose un schéma pour expliquer les réactions chimiques intervenant lors d'une interaction corium-béton (Figure 2-45). Les constituants métalliques s'oxyderaient successivement, zirconium, chrome et enfin fer, sous la forme ZrO_2 , Cr_2O_3 et FeO . Le potentiel en oxygène ne permettrait pas de former la magnétite Fe_3O_4 . Le nickel n'est pas oxydé dans cette approche et reste sous forme métallique.

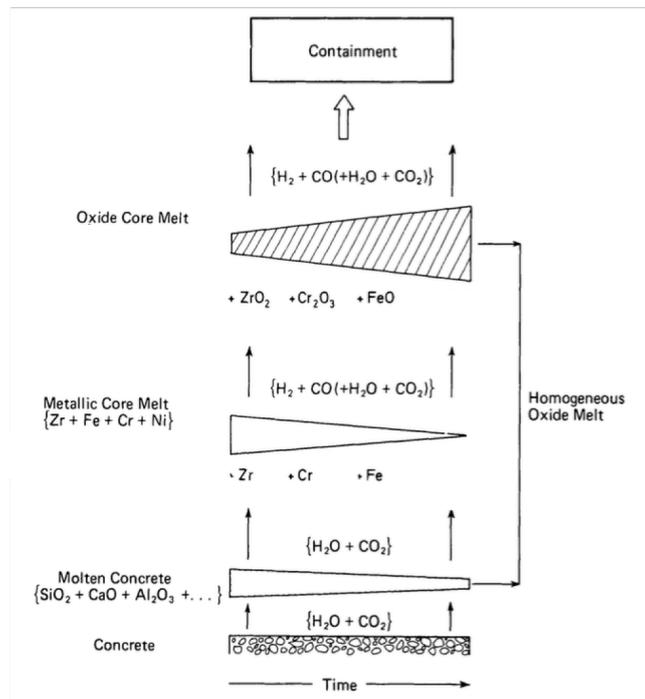


Figure 2-45 : Evolution des phases oxyde et métalliques lors de l'interaction corium-béton (Skokan, 1979).

Plus récemment, les expériences SICOPS ont fourni des résultats sur l'oxydation du fer dans le corium lors d'une interaction corium-béton siliceux (Foit et al. 2014). 11 expériences ont été réalisées et diffèrent les unes des autres par la composition du corium, la quantité de fer ajoutée, la durée de l'interaction ou encore la puissance injectée dans le corium (Tableau 2-7).

Lors des essais 1 et 2 l'absence d'oxydation du fer, s'explique par le fait que dans ces essais aucun béton n'est utilisé. Les résultats montrent donc que le fer n'est pas oxydé par le corium, aucune information sur la nature oxydante ou neutre de l'atmosphère au dessus du corium n'a été trouvée. Deux paramètres interviennent dans l'oxydation du fer : le temps d'interaction et la puissance injectée dans le bain, c'est-à-dire indirectement la température du bain. Les essais montrent que l'oxydation du fer dépend principalement de la puissance injectée lors de l'essai et donc de la température du bain. En effet en traçant l'évolution de la quantité de fer oxydé en fonction du temps et en y ajoutant pour chaque essai la courbe correspondante aux puissances injectées, on constate que les variations du pourcentage de fer oxydé sont identiques aux variations de puissance (Figure 2-46).

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
UO ₂ (%mass)		32					36	40	36	36	
ZrO ₂ (%mass)	44	26	47	46	46	43	14	17	14	15	37
SiO ₂ (%mass)		14					18	20	18	18	
Fe ₂ O ₃ (%mass)		12					7	8	7	7	4
CaO (%mass)	24	4	22	22	22	23	3	3	3	2	20
Al ₂ O ₃ (%mass)	24	2	22	22	22	23	1	2	2	1	20
Fe (%mass)	9	10	9	11	11	11	21	11	20	20	18
Puissance (kW)			8	7	3	3,9	5,6	6,5	1	1,8	2,8
t (min)	30	20	10	10	13	16	30	16	24	22	15
Oxydation fer (%)	0	0	45	45	22	25	46	48	35	33	24

Tableau 2-7 : Plan d'expérience pour les essais SICOPS (Foit et Fischer 2012).

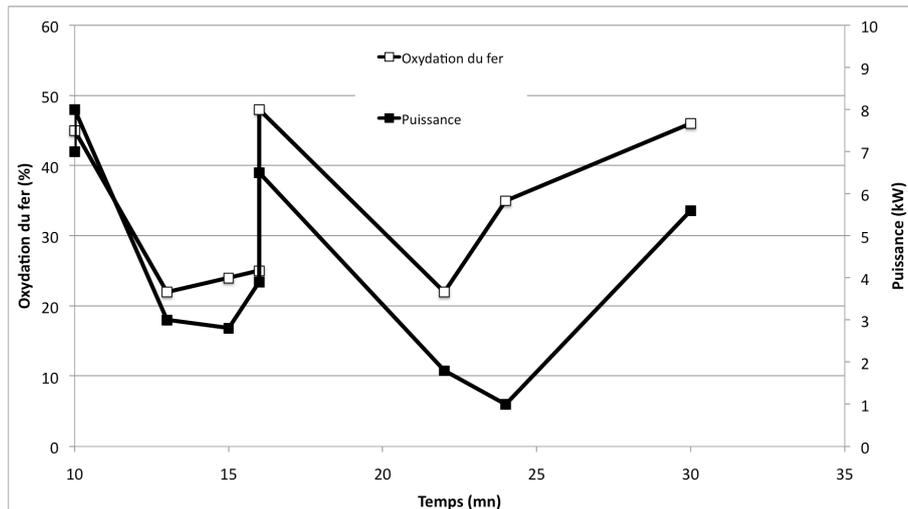


Figure 2-46 : Influence de la puissance injectée sur la quantité de fer oxydée.

Comme le montre la Figure 2-47, la vitesse d'ablation du béton varie linéairement avec la puissance ce qui montre que l'oxydation dépend directement de la quantité de béton ablaté et donc, pour partie, des gaz contenus dans le béton.

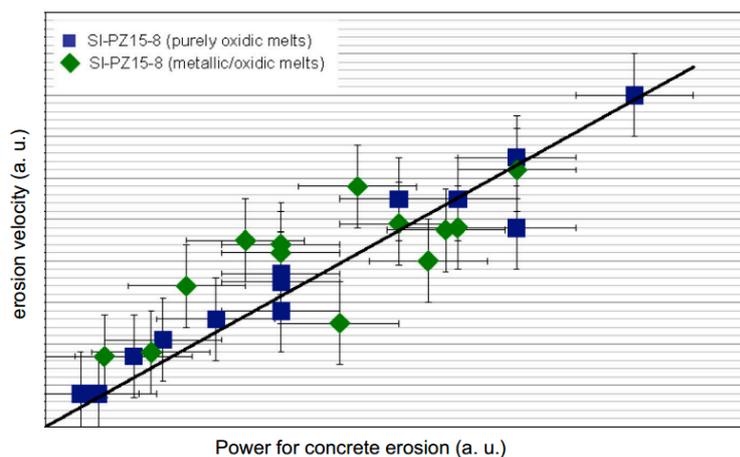


Figure 2-47 : Vitesse d'ablation d'un béton siliceux en fonction de la puissance injectée dans le corium (Foit, 2014).

2.5.2. Oxydation du corium en cuve

Une étude de Sulatsky et al. a comparé les résultats de plusieurs expériences pour déterminer les paramètres qui contrôlent l'oxydation du mélange corium-métal, la phase métallique contenant du zirconium (Sulatsky, 2013). Les résultats montrent que la variation

de la concentration en zirconium dans le corium n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation.

L'oxydation du corium par l'air entraîne l'absorption d'oxygène et d'azote par le bain (Figure 2-48). Les vitesses d'absorption atteintes pour l'oxygène et l'azote sont respectivement de $0,045 \text{ g.s}^{-1}$ et de $0,144 \text{ g.s}^{-1}$ soit $1,41 \text{ mmol.s}^{-1}$ et $5,14 \text{ mmol.s}^{-1}$. En l'absence de formation de croûte, l'absorption reste constante, la décroissance de la vitesse d'absorption est due à la formation d'une croûte qui agit comme une barrière à l'absorption d'oxygène et d'azote. La baisse de l'absorption relativement plus faible pour l'oxygène par rapport à l'azote indique que la croûte formée est plus perméable à l'oxygène qu'à l'azote. Les vitesses d'absorption relatives des deux gaz sont dans les mêmes proportions que les concentrations de ces deux gaz. Donc la vitesse d'absorption du gaz est contrôlée par la concentration de ce gaz. Les analyses post-test montrent la formation d'oxyde de zirconium, ZrO_2 , de nitrure de zirconium, ZrN , ainsi que des oxynitrures de zirconium ZrNO_x .

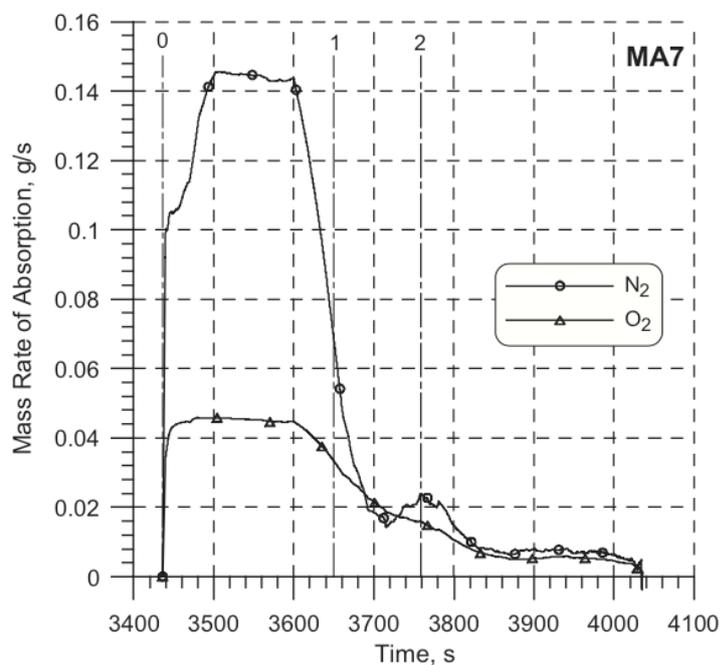


Figure 2-48 : Absorption d'oxygène et d'azote par le corium (Sulatsky, 2013)

En vapeur d'eau, la vitesse d'absorption est déterminée de deux manières : par bilan massique entre l'alimentation de gaz et la récupération de l'eau condensée ainsi que par la vitesse de production d'hydrogène. Le bilan massique donne une vitesse d'absorption de $0,12 \text{ g.s}^{-1}$, la production d'hydrogène étant de $0,011 \text{ g.s}^{-1}$ cela équivaut à une vitesse

d'absorption de l'eau équivalente à $0,10 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$. L'analyse post-test de la phase métallique résiduelle montre un appauvrissement de l'ensemble des éléments métalliques, aucune information n'est fournie quant à la méthode utilisée (Tableau 2-8). A noter que 0,7 % de l' UO_2 initial est oxydé pour former de l' U_3O_8 .

Eléments	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Oxydation (g)	Oxydation (%)
Zr	267,3	0,0	267,3	100
Cr	35,8	7,9	27,9	78,0
Fe	183,3	100,2	38,1	27,6
Ni	20,8	16,6	4,2	20,3

Tableau 2-8: Composition de la phase métallique et oxydation des éléments métalliques dans le corium (Sulatsky, 2013).

L'oxydation relative des éléments métalliques correspond à la stabilité relative de leurs oxydes dans le diagramme d'Ellingham. De même que sous air, la vitesse d'absorption est constante en l'absence de croûte à la surface du bain et la variation de la concentration en éléments métalliques dans le corium ou le type de métal oxydé n'a pas d'influence sur la cinétique d'absorption. Ce résultat diffère d'un autre essai d'oxydation par la vapeur d'eau (Sulatsky, 2013). L'essai montre que 5 min après le début de l'oxydation la quantité d'hydrogène produite atteint un régime stationnaire avec un pourcentage volumique de 4,2 % (Figure 2-49). Après 20 min la production d'hydrogène décroît à cause des quantités de zirconium et de fer disponibles dans le corium.

Finalement l'étude de Sulatsky montre que l'oxydation dépend dans un premier temps principalement de la quantité d'oxygène dans le gaz oxydant et de la diffusion de l'oxygène vers l'interface corium-gaz (Sulatsky, 2013). L'oxygène de la phase gaz est le réactif limitant de la réaction d'oxydation. En fin d'oxydation, les éléments métalliques dans le corium sont les réactifs limitant la réaction d'oxydation. La formation d'une croûte à la surface est un obstacle à l'absorption d'oxygène et donc à l'oxydation du corium. Ces résultats sont proches de ceux trouvés lors du programme expérimental CORDEB.

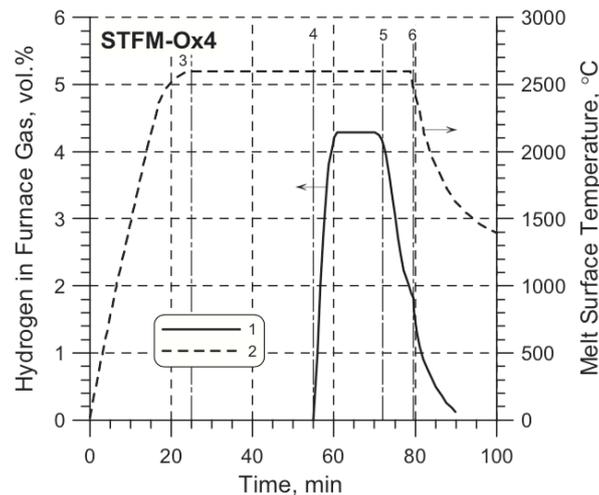


Figure 2-49 : Cinétique de production d'hydrogène (Sulatsky, 2013).

Le programme expérimental CORDEB a réalisé une étude assez complète de l'oxydation d'un corium représentatif d'un corium en cuve (Krushinov, 2013). Une partie de ces expériences est dédiée à l'étude des sources d'oxydation d'un corium oxyde en présence d'une phase métallique (acier), afin d'établir les possibles structures du bain en présence d'une phase métallique et d'une phase oxyde (bain homogène, stratification) puis de proposer des cinétiques d'oxydation et d'absorption d'oxygène par le corium. Les expériences utilisent la technique du creuset froid. Le corium étudié est représentatif du cas réacteur, il est composé de 73 % de UO_{2+x} et de 27 % de ZrO_2 (en massique). L'acier utilisé est un acier représentatif des réacteurs russes VVER ayant une composition massique proche de celle de l'acier 304L, c'est-à-dire 71 % de fer, 18 % de chrome et 9 % de nickel (en masse) ainsi que des traces de manganèse, silicium et niobium. Dans chaque essai, lorsque le corium a atteint la température où il se trouve à l'état liquide (2500-2600 °C) l'acier est ajouté. En proportion le bain se compose de 70 % de corium et de 30% d'acier. L'ajout d'acier a pour conséquence d'entraîner un fort bullage dans le bain ainsi que des projections sur les parois du creuset. Trois essais sont réalisés. Le premier en atmosphère inerte (argon), le deuxième essai en atmosphère oxydante, Ar- O_2 , avec une augmentation de la teneur en oxygène au cours de l'essai dans le but d'étudier l'influence de la quantité d'oxygène sur la vitesse d'oxydation, et enfin le dernier essai se déroule sous atmosphère oxydante Ar-10% O_2 constante. Les bilans de matière sont donnés Tableau 2-9. Ces bilans de matières prennent en compte les aérosols produits ainsi que les projections au cours de l'essai.

Essai	Atmosphère	Temps (h)	Δm total (g)	$\Delta m/m$ total (%)
Essai 1	Ar	1,25	-1,938	0,1
Essai 2	Ar-20%,30%,45%O ₂	3,22	233,940	13,0
Essai 3	Ar-10%O ₂	2,7	33,987	1,9

Tableau 2-9 : Bilan de matière lors des essais CORDEB.

Lors de l'essai 1, l'atmosphère ne contient aucune trace d'oxygène donc le gain de masse est nul, seul une perte négligeable de 2 g est observée. Comme le montrent les essais 2 et 3 en atmosphère oxydante, un gain de masse est observée : celui-ci est de 234 g dans l'essai 2 contre 33 g dans l'essai 3. La quantité d'oxygène dans l'atmosphère au dessus du corium a donc une influence sur la quantité d'oxygène absorbée.

Pour chaque essai, les parties oxydes et métalliques sont analysées après essai par spectrométrie de fluorescence X. Ces analyses permettent d'estimer la quantité d'éléments métalliques présent dans la phase oxyde (acier oxydé) et dans la phase métallique (acier résiduel sous forme non-oxydée) ou contenus dans les aérosols. Les résultats, présentés Tableau 2-10, montrent que près de 90 % de l'acier est oxydé lors de l'essai 2, alors que seulement 20 % d'acier est oxydé lors de l'essai 3 avec 10 % d'oxygène. Le résultat le plus intéressant concerne l'essai 1. Alors que l'essai se déroule en atmosphère neutre (sous Argon de haute pureté), quasiment 10 % de l'acier est oxydé en 75 min. Ce résultat indique que le corium sur-stoechiométrique initialement utilisé permet l'oxydation de l'acier sans source d'oxydation externe provenant de l'atmosphère et que donc des bains de type (U,Zr)O_{2+x} sont aptes à l'oxydation d'acier.

Essai	acier initial (g)	acier résiduel (g)	acier oxydé (g)	acier sous forme d'aérosols (g)	acier résiduel (%)	acier oxydé (%)	acier sous forme d'aérosols (%)
1	516,31	415,19	44,40	56,72	80,42	8,60	10,99
2	517,15	10,98	458,61	47,56	2,12	88,68	9,20
3	519,90	307,95	101,77	110,17	59,23	19,58	21,19

Tableau 2-10 : Résultats des analyses par fluorescence X des essais CORDEB.

Ces résultats, obtenus par fluorescence X, sont confirmés par analyse chimique. La méthode analytique choisie permet de qualifier le degré d'oxydation de l'uranium ou du fer dans la partie oxyde. Le Tableau 2-11 compare pour chaque essai, le degré d'oxydation de l'uranium entre un échantillon prélevé dans le corium avant l'ajout d'acier et un échantillon prélevé dans le corium après essai.

Essai	Avant ajout de métal (% massique)			Après essai (% massique)		
	U ⁴⁺	U ⁶⁺	U ⁴⁺ /U ⁶⁺	U ⁴⁺	U ⁶⁺	U ⁴⁺ /U ⁶⁺
1	49,37	12,65	3,90	56,26	6,22	9,05
2	53,04	7,64	6,94	38,28	3,86	9,92
3	49,71	12,97	3,83	42,58	13,66	3,12

Tableau 2-11 : Résultats des analyses par analyse chimique des essais CORDEB.

Pour les essais 1 et 2, la quantité d'U⁴⁺ augmente au cours de l'essai au détriment de l'uranium 6. La forme sur-stoechiométrique U/O > 2,00 disparaît au profit de la phase stœchiométrique U/O = 2,00 ce qui signifie que le corium perd de l'oxygène qui peut être utilisé pour oxyder l'acier. Le corium sur-stoechiométrique est donc une source d'oxydation de l'acier. En atmosphère neutre, le corium est donc la seule source d'oxydation. En atmosphère oxydante, deux sources d'oxydation sont présentes : le corium et l'atmosphère oxydante. Aucune explication n'est donnée sur le cas particulier de l'essai 3 durant lequel la quantité d'uranium 6 décroît. Une possible explication serait la forte production d'aérosols observée pour cette essai, deux fois plus que pour les essais 1 et 2, entraînant une perte importante de matière.

L'analyse chimique permet aussi de déterminer les états d'oxydation du fer dans le corium. Dans les essais 1 et 3, le fer est uniquement sous forme Fe²⁺, alors que pour les essais 2, le fer est sous la forme Fe²⁺ et Fe³⁺ indiquant un niveau d'oxydation supérieur. Dans les aérosols, le fer est présent sous les formes Fe²⁺ et Fe³⁺ et donc sous forme oxyde. En conséquence, en prenant en compte les aérosols, l'oxydation de l'acier par le corium s'élève à près de 20 % dont 50 % correspond à la formation d'aérosols.

Les analyses MEB ne fournissent aucune information sur la nature des oxydes formés pour les essais 1 et 2. Pour l'essai 3, les oxydes formés suite à l'oxydation de l'acier sont (U,Zr,Fe)O₂ et le spinelle (Fe,Cr)₃O₄.

La cinétique des essais 2 et 3, est suivie par la quantité d'oxygène absorbée par le bain. La quantité d'oxygène absorbée est déterminée en effectuant un bilan entre la sortie et l'entrée de gaz. Sur la Figure 2-50 sont présentés, les cinétiques d'absorption de l'oxygène par le bain pour les deux essais.

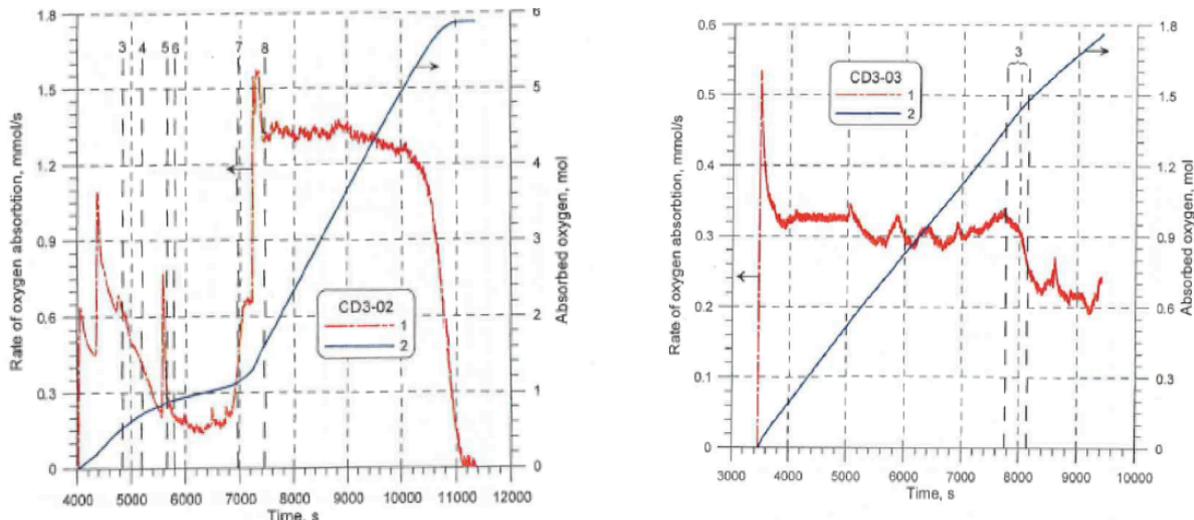


Figure 2-50 : Cinétique d'absorption de l'oxygène par le corium lors des essais CORDEB, (Krushinov, 2013).

Lors de l'essai 2, à deux instants, une croûte se forme puis disparaît, entre les instants notés 3 et 4 ainsi que 6 et 7. L'instant 8 correspond à une disparition de la phase métallique de la surface. L'instant 5 correspond à l'éjection de fragments oxyde hors du creuset. Lors de cet essai la cinétique d'absorption de l'oxygène suit une loi parabolique pendant les 3000 premières secondes. La vitesse d'absorption est réduite par la formation d'une croûte à la surface du corium. Après disparition de la croûte, par augmentation de la puissance injectée au bain, l'absorption augmente et suit une loi linéaire, la vitesse d'absorption est alors constante et vaut approximativement $1,3 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}$. Selon l'auteur, deux régimes d'absorption sont mis en évidence. Jusqu'au point 8, l'absorption dépend du facteur limitant qui est l'apport en oxygène par l'atmosphère. Après ce maximum de vitesse d'absorption, la quantité de métal disponible pour l'oxydation devient le facteur limitant, ce qui se traduit par une diminution de 17 % puis l'arrêt de l'absorption de l'oxygène par le bain.

Lors de l'essai 3, dont la teneur en oxygène est constante durant tout l'essai, la cinétique d'absorption est quasiment linéaire sur toute la durée de l'essai. La vitesse d'absorption est alors approximativement de $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}$. En fin d'essai seulement, une baisse de la vitesse

d'absorption est observée. Cette baisse est associée à la formation d'une croûte à la surface du corium.

Les résultats montrent que près de 5,87 mol de dioxygène (O₂) sont absorbés lors de l'essai 2 contre 1,76 mol lors de l'essai 3. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par analyse XRF et par simple gain de masse, donnés dans le Tableau 2-12.

Essai	Quantité de matière de dioxygène absorbée (mol)		
	Mesure Gaz	Gain de masse	XRF
2	5,87	7,31	7,21
3	1,76	1,06	1,85

Tableau 2-12 : Comparaison de la quantité de matière déterminée par mesure de gaz, gain de masse et fluorescence X (Krushinov, 2013).

Comme le montre la Figure 2-51, la vitesse d'absorption de l'oxygène dépend de la quantité d'oxygène dans la phase oxydante. La formation d'une croûte à la surface entraîne une baisse de l'absorption de l'oxygène par le corium en agissant comme une barrière de protection.

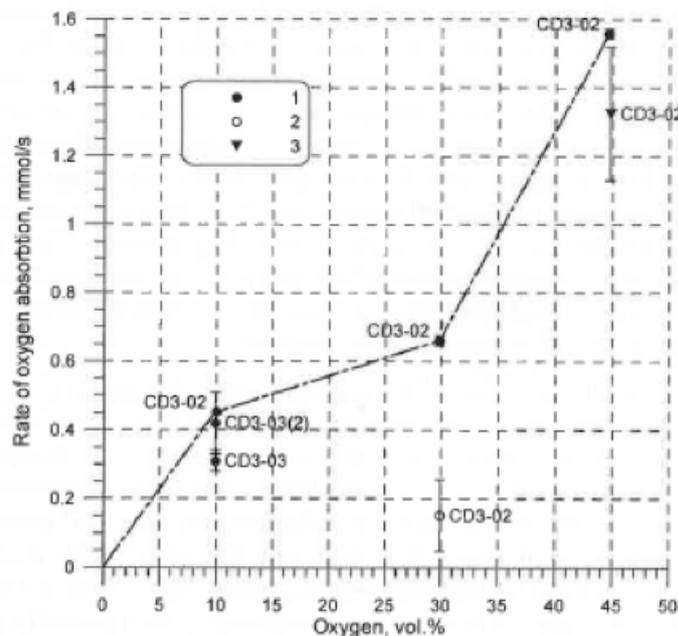


Figure 2-51: Vitesse d'absorption de l'oxygène en fonction de sa teneur dans la phase gaz (Krushinov, 2013).

2.6. Synthèse de l'étude bibliographique

Dans ce chapitre, une analyse bibliographique de l'oxydation de l'acier inoxydable à haute température suivant différentes conditions a été réalisée :

- en oxygène,
- en vapeur d'eau,
- en dioxyde de carbone,
- en interaction avec du corium en cuve,
- en interaction avec un mélange corium-béton.

Un tableau synthétique présentant les principales caractéristiques des expériences les plus intéressantes est donné en Annexe 1.

Il a été montré qu'il est possible de hiérarchiser les cinétiques d'oxydation suivant la nature des gaz : la vapeur présente la cinétique la plus rapide à haute température suivi du dioxyde de carbone et enfin de l'oxygène. L'ajout d'oxygène aux deux autres gaz ayant un effet protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

En dessous de 1375 °C il existe un facteur 1000 entre les constantes de vitesse en vapeur d'eau et en oxygène. Au dessus de 1375 °C il semblerait que les processus d'oxydation en vapeur d'eau ralentissent et que les constantes de vitesse soient du même ordre de grandeur.

De manière générale, les processus d'oxydation de l'acier inoxydable 304/304L peuvent se décliner en trois étapes quelle que soit la source d'oxydation (Figure 2-52) :

- Première étape : un temps d'incubation, lié à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, c'est-à-dire une couche adhérente et ralentissant fortement les processus de diffusion. Cette couche est constituée majoritairement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . A la fin de cette étape se produit le phénomène de « breakaway », c'est-à-dire le passage rapide d'une couche d'oxyde protectrice à une couche d'oxyde non protectrice, typiquement la couche de Cr_2O_3 se transforme en spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ avec $x < y$;
- Deuxième étape : un régime linéaire, où l'oxydation est fortement accélérée par l'oxydation du fer, la couche d'oxyde initiale formée $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ s'enrichissant en fer (augmentation de x par rapport à y), d'autres couches d'oxyde de fer pouvant exister.

- Troisième étape : un régime parabolique, au cours duquel l'oxydation est ralentie (croissance de la couche d'oxyde). La couche d'oxyde initiale formée continue à s'enrichir en fer $(Fe_x, Cr_y)_3O_4$ avec $x > y$ et formation d'autres couches d'oxyde de fer

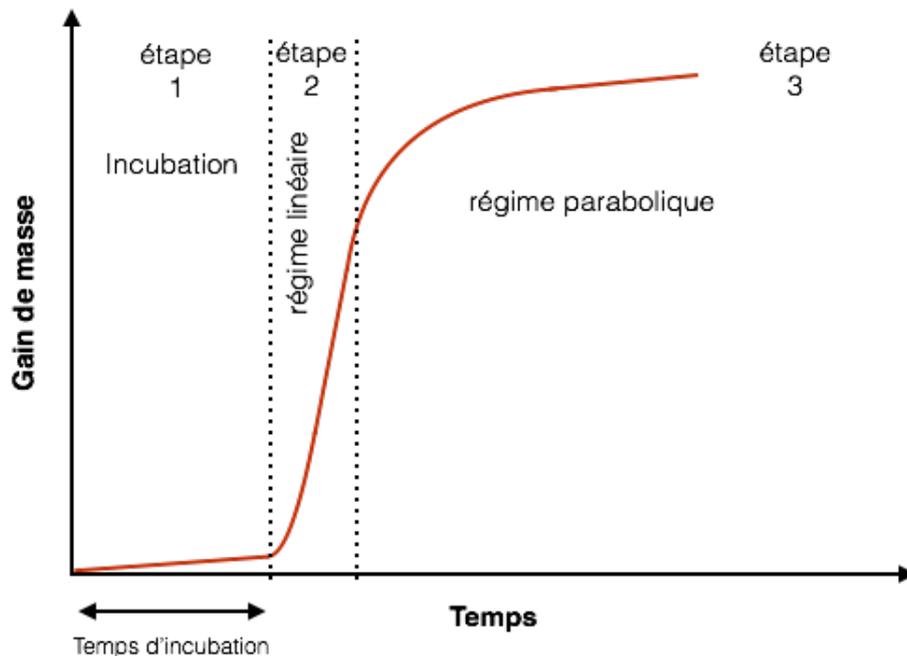


Figure 2-52 : Cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable à haute température sous oxygène, dioxyde de carbone et vapeur d'eau.

Pour des hautes températures, typiquement au dessus de 1400 °C, il faut noter que quelle que soit la source d'oxydation, le temps d'incubation est très faible, et la cinétique d'oxydation se limite aux étapes 2 et 3, c'est-à-dire à un régime linéaire suivi d'un régime parabolique.

Selon la source d'oxydation différentes couches d'oxydes se forment.

Il faut distinguer d'une part les gaz réactionnels vapeur d'eau et dioxyde de carbone et d'autre part l'oxygène.

La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, après réaction avec l'acier inoxydable, forment des couches d'oxydes relativement identiques (Figure 2-53):

- une couche d'oxydation interne $Fe_3O_4 + (Fe,Cr)_3O_4$,
- des couches d'oxydation externes, Fe_3O_4 et Fe_2O_3
- des cavités dans les couches d'oxyde externe.

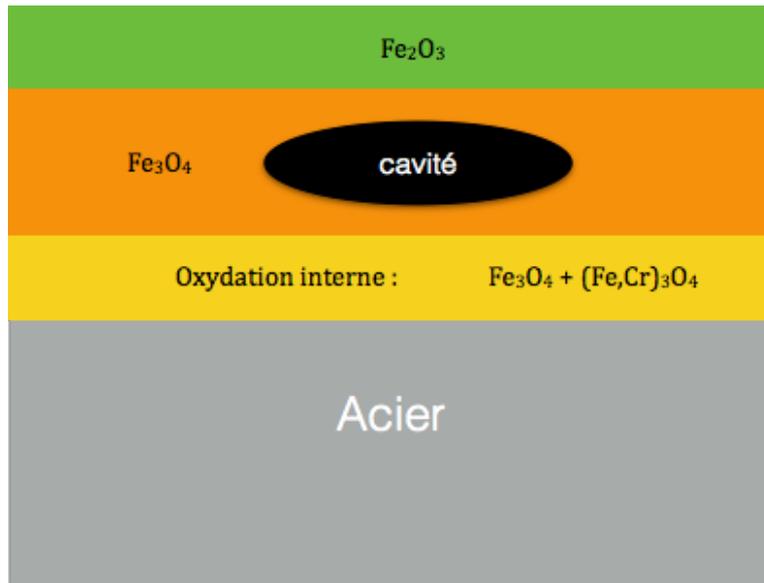


Figure 2-53 : Couches d'oxydes formées lors de l'oxydation de l'acier inoxydable par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone à haute température.

Pour l'oxydation de l'acier inoxydable en vapeur d'eau, il faut noter les deux points suivants :

- la formation d'hydroxyde de chrome entraînant un appauvrissement en chrome dans la couche d'oxyde,
- la diffusion d'hydrogène dans l'acier entraînant une augmentation de l'oxydation.

L'oxygène, après réaction avec l'acier inoxydable, forme des couches d'oxydes différentes (Figure 2-54):

- une couche d'oxydation interne de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$,
- des couches d'oxydation externes, Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

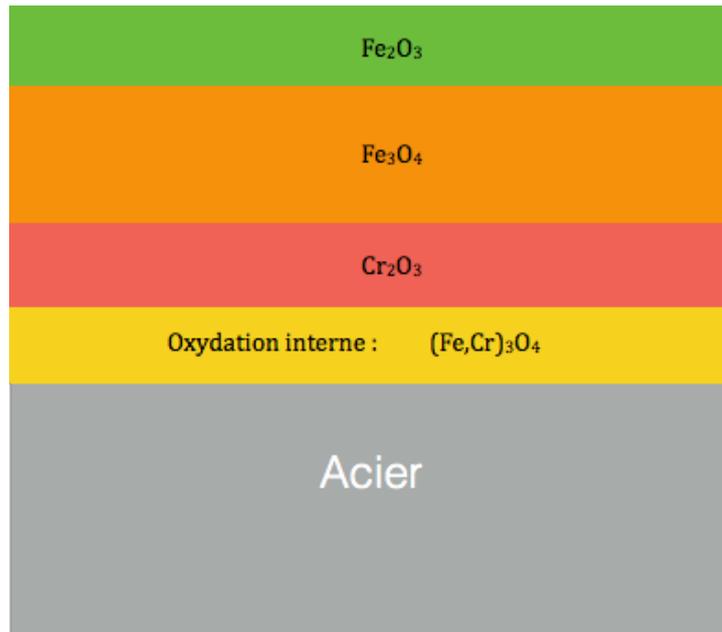


Figure 2-54 : Couches d'oxydes formées lors de l'oxydation de l'acier inoxydable sous oxygène à haute température.

Concernant les études d'oxydation de l'acier inoxydable à l'état liquide, dans la littérature ouverte seules trois études ont été trouvées.

Les mécanismes d'oxydation se composent seulement des étapes 2 et 3, c'est-à-dire un régime d'oxydation linéaire suivi d'un régime d'oxydation parabolique.

Quelle que soit la nature du gaz oxydant, deux oxydes ont été identifiés : l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et le spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$.

Il existe dans la littérature ouverte quelques études qui se sont intéressées à l'oxydation de l'acier avec du corium en cuve, et hors cuve (au contact du béton).

Pour les études relatives à l'oxydation de l'acier par du corium en cuve, il faut noter la possibilité pour des mélanges liquides de type $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_{2+x}$ d'accepter d'une part une sur-stoechiométrie en oxygène et d'autre part d'être capable d'oxyder l'acier.

Les phases formées sont principalement, $(\text{U}, \text{Zr}, \text{Fe})\text{O}_2$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$.

Pour les études relatives à l'oxydation de l'acier par le corium hors cuve, les principaux résultats montrent une proportionnalité entre les cinétiques d'oxydation et les vitesses d'ablation du béton.

Après cette revue bibliographique, il apparaît clairement que les phénomènes d'oxydation de l'acier inoxydable à l'état liquide sont peu connus. Pour ces raisons, ces travaux de thèse

se sont articulés, en s'intéressant dans un premier temps aux phases formées à l'équilibre thermodynamique (Chapitre 3) puis dans un deuxième temps à l'analyse d'expériences intégrales VULCANO mettant en œuvre du corium prototypique (Chapitre 4) et enfin à des expériences analytiques à effets séparés (Chapitre 5).

Chapitre 3
Oxydation à l'équilibre
thermodynamique

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'oxydation de la phase métallique au cours d'une Interaction Corium-Béton (ICB) est abordée d'un point de vue thermodynamique, à l'aide du minimiseur d'énergie de Gibbs GEMINI2 couplé à la base de données thermodynamique relatives aux accidents graves Nucléa 10 (Thermodata, 2010). Les principaux éléments présents dans le domaine nucléaire sont contenus dans la base de donnée. Les conditions de calculs peuvent être différentes des conditions expérimentales car le logiciel GEMINI2 considère l'équilibre thermodynamique à chaque pas de calcul. GEMINI2 est particulièrement adapté aux systèmes chimiques complexes, multi-constituant et multi-phasique. Pour calculer les équilibres d'un système multi-constituant, une description analytique de l'énergie de Gibbs de toutes les phases existantes est réalisée en fonction de la température et de la composition par rapport à un état de référence. Les résultats sont calculés à partir des diagrammes binaires, ternaires et supérieurs en utilisant l'approche Calphad, (Dinsdale, 1991 et Annexe 2). Dans un premier temps, les interactions entre l'acier et les différents constituants intervenant dans l'ICB sont étudiées. Les systèmes considérés sont les systèmes contenant l'acier, associés à une source potentielle d'oxydation : acier-gaz (H_2O , CO_2 , O_2 , Ar-O_2), acier-corium ($\text{UO}_2 + \text{ZrO}_2$), acier-oxyde du béton sans gaz (SiO_2 , CaO , Al_2O_3). Dans un second temps, l'interaction corium-béton avec des compositions représentatives du cas réacteur est étudiée.

L'objectif de ces calculs est de déterminer les phases thermodynamiquement stables lors de l'oxydation de l'acier à haute température avec ou sans corium ainsi que d'identifier toutes les sources d'oxydation possibles de la phase métallique incluant celle provenant des gaz de décomposition du béton.

3.2. Approche thermodynamique simplifiée

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité d'un métal ou d'un oxyde dans une atmosphère oxydante se détermine à l'aide de la variation d'enthalpie libre de réaction ΔG_r^0 . Une variation d'enthalpie libre est associée à une réaction d'oxydation. Un oxyde sera d'autant plus stable que sa variation d'enthalpie libre sera petite.

Les enthalpies libres des principaux oxydes intéressant cette étude sont données dans le Tableau 3-1 (Chase, 2000).

Le diagramme d'Ellingham permet de prédire certains comportements d'oxydation simples. Les systèmes chimiques considérés dans ces travaux de thèse sont trop complexes pour être décrit simplement par la stabilité relative des oxydes vis-à-vis d'un potentiel d'oxygène et nécessite l'utilisation de modèles pour décrire les phases stables à l'équilibre thermodynamique. Dans le cadre de cette thèse, le minimiseur d'énergie libre a été utilisé pour réaliser une modélisation des interactions chimiques.

ΔG_r^0 (kJ.mol ⁻¹)	1600 K	2200 K	Température de fusion ¹ (°C)
Cr ₂ O ₃	- 717,329	- 562,478	2329
FeO	- 168,512	- 137,741 (liquide)	1377
Fe ₂ O ₃	- 413,906	- 261,528	1565
Fe ₃ O ₄	- 611,654	-422,637	1597
NiO ²	- 98,587	-44,383	1955
CO ₂	-396,323	- 396,262	
H ₂ O	- 158,639	- 123,905	
CrO ₂			400 (décomposition)
CrO ₃			197

Tableau 3-1 : Enthalpie libres de certains oxydes

¹ CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2002-2003

² D'après COACH (Thermodata).

3.3. Approche thermodynamique par la méthode CALPHAD

3.3.1. Mélange acier - gaz à haute température

3.3.1.1. Analyse des oxydes formés

Des calculs thermodynamiques sont réalisés à différentes températures comprises entre 1800 et 2800 K avec un pas de 100 K. A chaque température, la masse de gaz varie de 0 à 100 % et respectivement la masse d'acier varie de 100 à 0 %. Les trois gaz présents lors de l'interaction corium-béton, sont étudiés : l'oxygène, le dioxygène et la vapeur d'eau.

Ces calculs permettent d'établir des domaines de stabilité de l'oxyde formé suite à l'oxydation de l'acier avec ce gaz. La composition massique de l'acier utilisé est 72 % de fer, 18 % de chrome et 10 % de nickel.

Les résultats sont présentés sur les Figure 3-1 à 3-3.

Lors de l'oxydation de l'acier inoxydable par l'oxygène, trois types d'oxyde peuvent être formés, deux oxydes solides, de structure cristallographique spinelle et rhomboédrique (oxyde de chrome Cr_2O_3) ainsi qu'un oxyde liquide. L'oxyde de chrome est formé seulement à une température inférieure à 1900 K.

Lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, un oxyde solide, de type spinelle et/ou un oxyde liquide peuvent être formés. Les diagrammes pour ces deux gaz sont très proches.

Pour les trois gaz, le spinelle correspond au composé $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ou $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$ selon l'avancement de l'oxydation de l'acier. En effet l'oxydation du nickel débute après que l'oxydation du chrome et du fer soit quasiment complète. Le spinelle s'enrichit en fer lorsque l'oxydation de l'acier augmente. Pour des faibles quantités de gaz, le spinelle est constitué uniquement de fer et de chrome et enrichi en chrome alors que pour des grandes quantités de gaz le spinelle contient également du nickel. Le liquide oxyde est constitué de fer, chrome, nickel et oxygène.

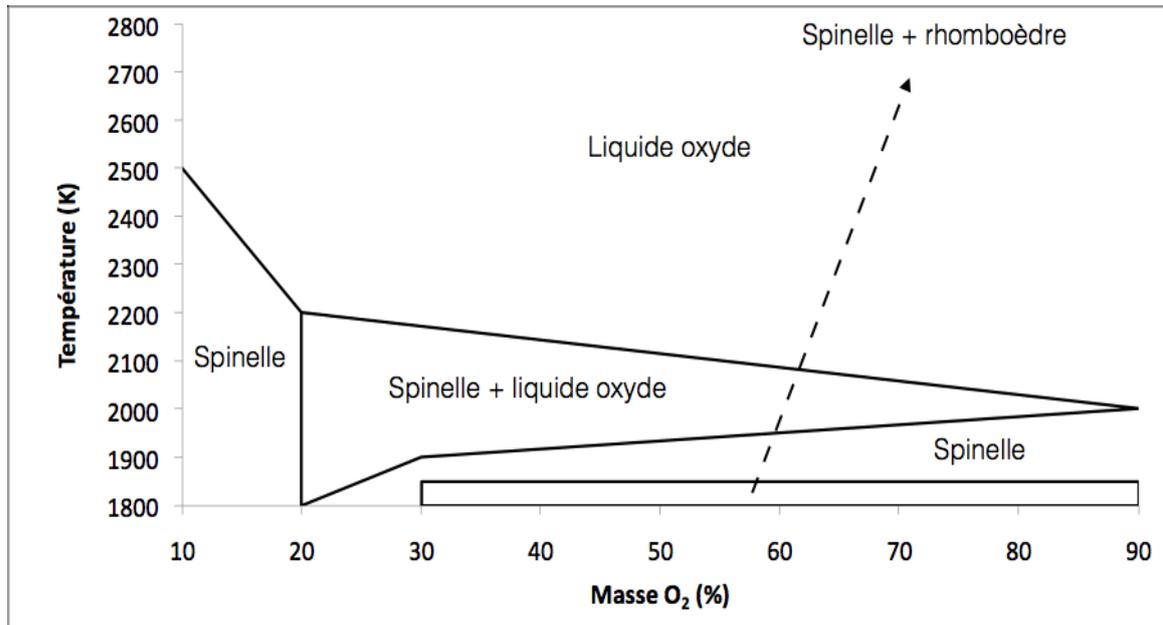


Figure 3-1: Oxydes formés lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène en fonction de la température et de la masse d'oxygène.

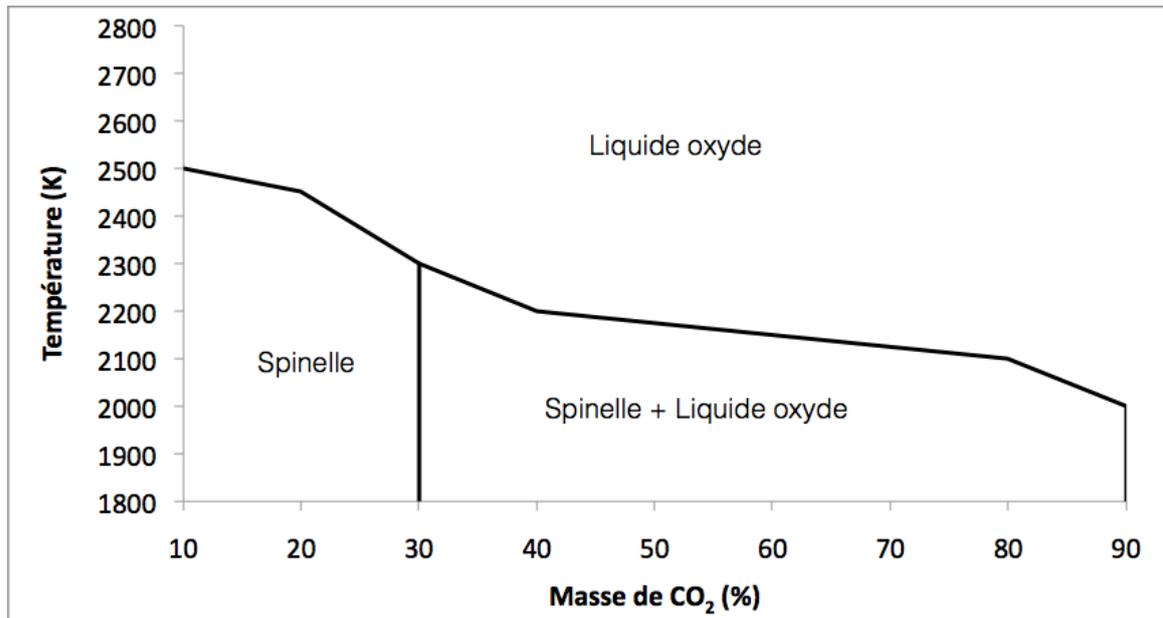


Figure 3-2 : Oxydes formés lors de l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone en fonction de la température et de la masse de dioxyde de carbone.

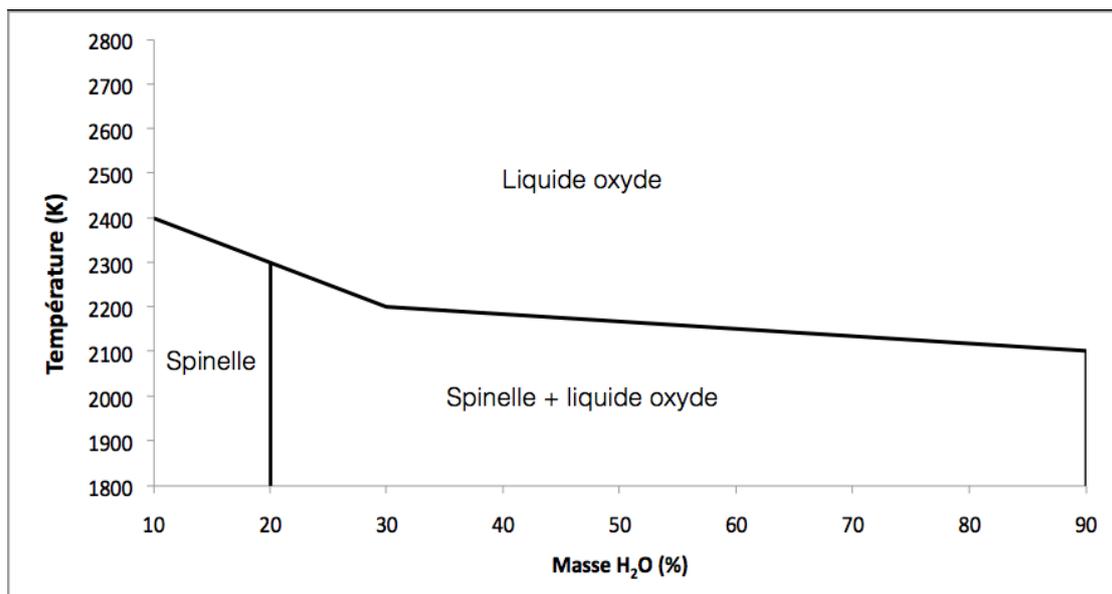


Figure 3-3 : Oxydes formés lors de l'oxydation de l'acier 304L par la vapeur d'eau en fonction de la température et de la masse de vapeur d'eau.

3.3.1.2. Analyse de la phase métallique

L'oxydation de la phase métallique est étudiée à travers la quantité de gaz nécessaire pour consommer complètement l'acier ainsi que par l'appauvrissement en fer, chrome ou nickel dans l'acier. Pour chaque gaz, trois températures sont considérées, 1900, 2200 et 2500 K. L'acier est totalement consommé à partir de 26 % d'oxygène en masse (Figure 3-4). Les courbes d'appauvrissement de l'acier en fer, chrome et nickel en fonction de la masse d'oxygène sont présentées sur la Figure 3-5. Dans ce cas, aucune évaporation des éléments de l'acier n'est observée aux trois températures, l'appauvrissement en fer, chrome ou nickel est uniquement dû à l'oxydation par l'oxygène.

L'oxydation du chrome et du fer débute dès l'ajout d'oxygène dans le système. L'oxydation du fer est relativement faible par rapport à l'oxydation du chrome. A 1900 et 2200 K, l'oxydation du chrome est totale à partir de 10 % d'oxygène. A 2500 K, l'oxydation du chrome est totale à partir de 20 % d'oxygène. Lorsque l'oxydation du chrome est quasiment complète, l'oxydation du fer devient plus importante. L'oxydation du nickel devient significative (> 10 %) lorsque que le fer est quasiment totalement oxydé (de l'ordre de 90 %).

L'oxydation totale des éléments de l'acier est successive, l'acier s'appauvrit complètement en chrome, puis en fer et enfin en nickel.

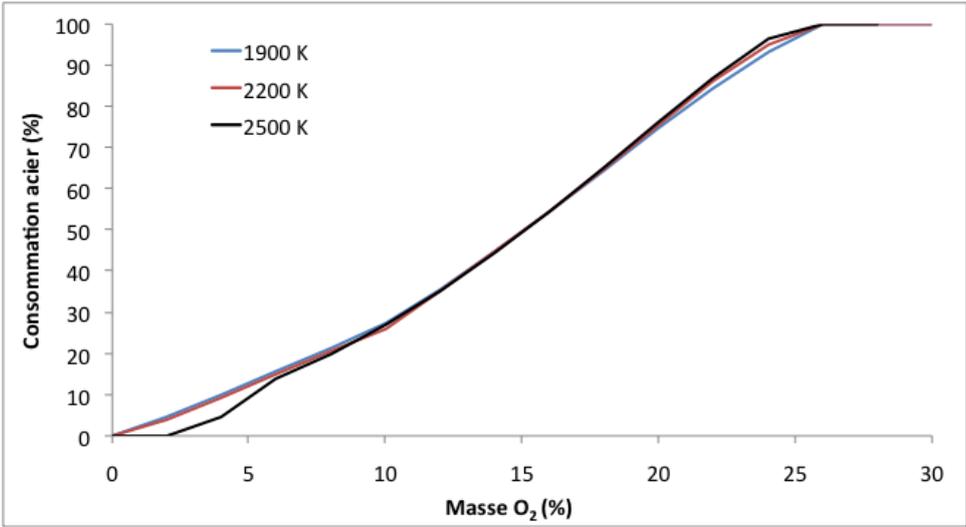


Figure 3-4 : Consommation de l'acier en fonction de la masse d'oxygène.

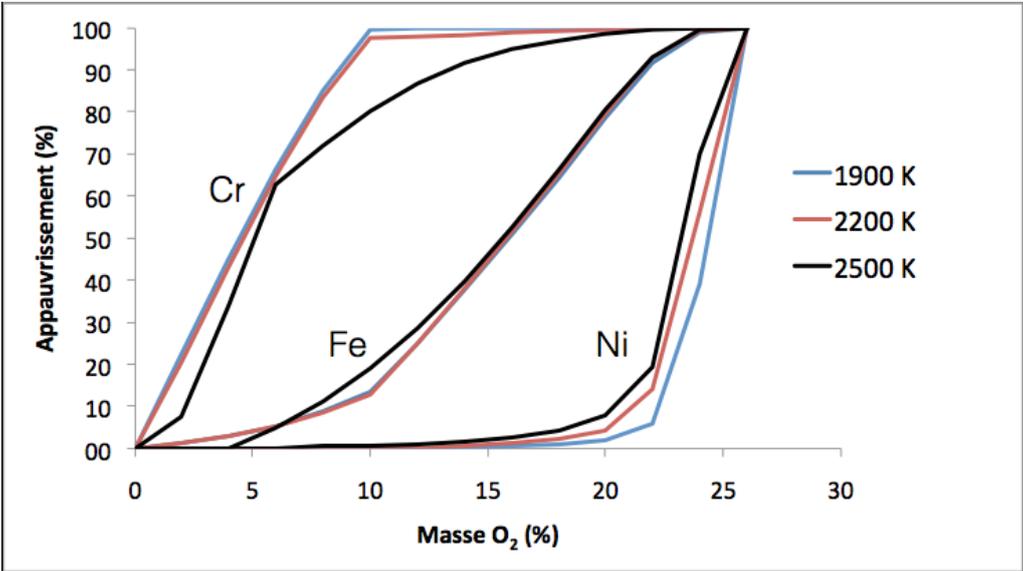


Figure 3-5 : Appauvrissement de l'acier en fer, chrome et nickel en fonction de la masse d'oxygène.

Lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, pour une masse de gaz constante, l'augmentation de la température entraîne une consommation d'acier plus importante (Figure 3-6 et 3-7).

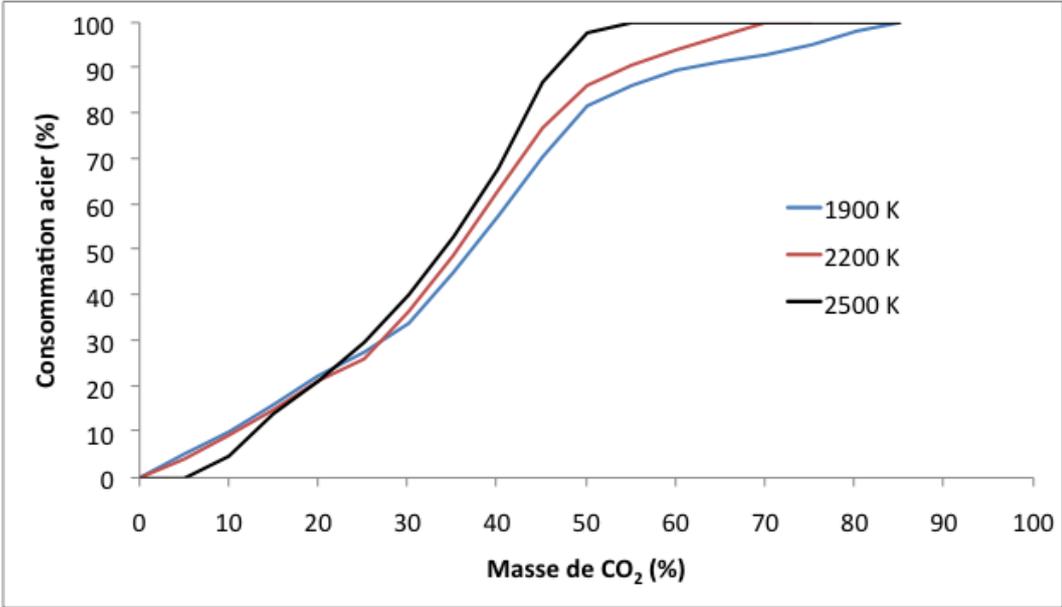


Figure 3-6 : Consommation de l'acier en fonction de la masse de CO₂.

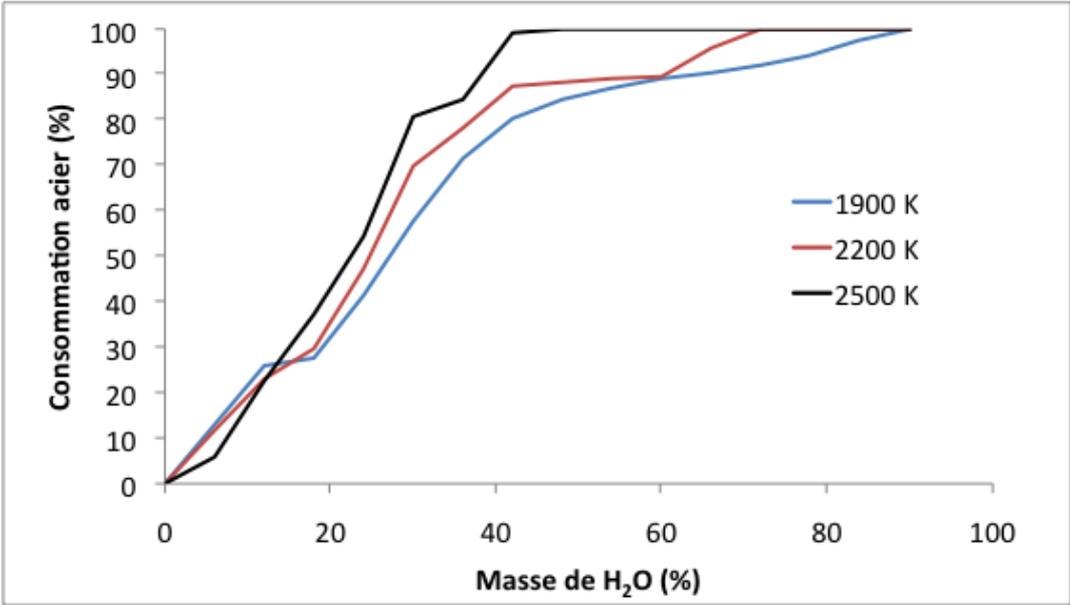


Figure 3-7 : Consommation de l'acier en fonction de la masse de H₂O.

Le Tableau 3-2 répertorie les pourcentages massiques de gaz à partir desquels l'acier est totalement consommé.

Gaz	CO ₂			H ₂ O		
	1900	2200	2500	1900	2200	2500
Température (K)						
Masse gaz (%)	85	70	55	90	75	50

Tableau 3-2 : Masse de gaz pour oxyder complètement l'acier.

Les mêmes processus d'appauvrissement en fer, chrome et nickel observé sous oxygène, sont observés sous dioxyde de carbone et vapeur d'eau : un fort appauvrissement en chrome dès l'ajout de dioxyde de carbone avec en parallèle un faible appauvrissement en fer suivi par un fort appauvrissement en fer lorsque le chrome est totalement oxydé et un fort appauvrissement en nickel lorsque le fer est quasiment totalement oxydé. La seule différence observée est une forte influence de la température sur l'appauvrissement en nickel.

Alors que sous oxygène aucune évaporation des éléments de l'acier n'est observée aux trois isothermes étudiées, dans le cas de l'oxydation par le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, à 2200 et 2500 K, l'appauvrissement des éléments de l'acier, est dû à la fois à l'oxydation mais aussi à l'évaporation de ces éléments. A 1900 K aucune évaporation du fer, du chrome ou du nickel n'est observée.

Ainsi au contact du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau, les éléments de l'acier peuvent être soit métalliques, oxydés ou vaporisés. Le Tableau 3-3 reporte les pourcentages d'évaporation du fer, du chrome et du nickel, à 2200 et 2500 K lors de l'oxydation par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

Gaz	CO ₂						H ₂ O					
	2200			2500			2200			2500		
Eléments	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni
Vaporisation maximale (%)	0,2	0,2	5,2	2,6	2,1	33,6	0,4	0,2	13,5	4,3	2,3	65,6

Tableau 3-3 : Quantité de fer, chrome et nickel sous lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

A des températures inférieures à 2500 K, pour le fer et le chrome, l'évaporation est négligeable et peut atteindre 4,3 % au maximum à 2500 K. Pour le nickel, l'évaporation est plus forte que l'oxydation. A 2500 K en vapeur d'eau, l'évaporation du nickel s'élève 65,6 % alors que l'oxydation du nickel est de 34,4 %.

La Figure 3-8 présente, à 2500 K, les pourcentages d'oxydation et d'évaporation du nickel. A la différence du chrome et du fer qui sont principalement oxydés, le nickel a donc une forte tendance à la vaporisation pour des teneurs élevées en vapeur d'eau et dioxyde de carbone. Devant la vaporisation l'oxydation du nickel est faible.

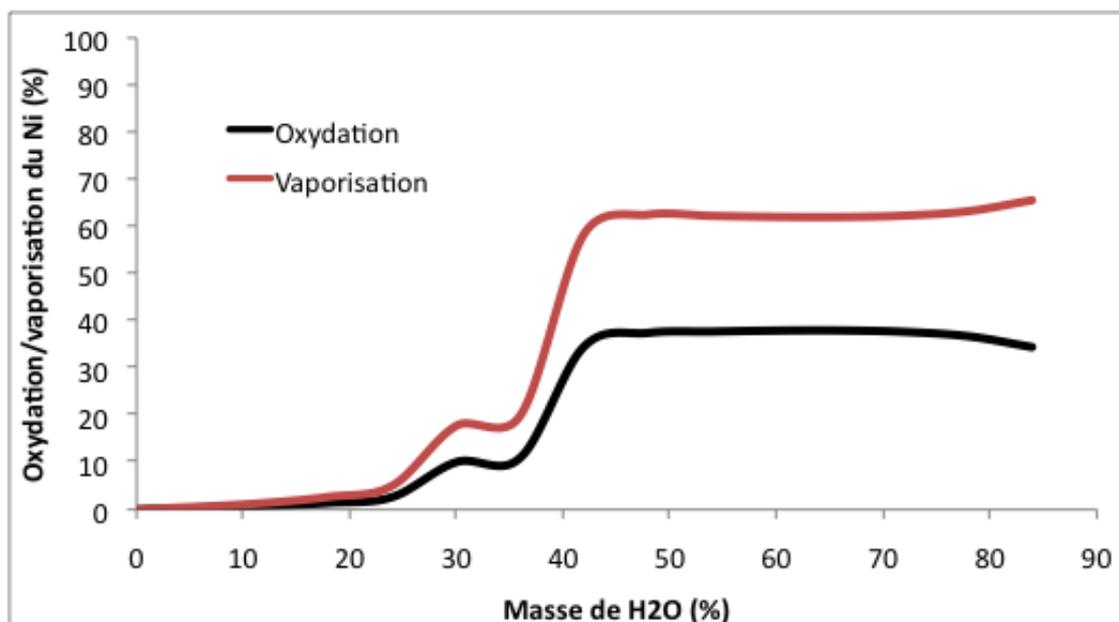


Figure 3-8 : Pourcentage de nickel métallique, oxydé et évaporé lors de l'oxydation de l'acier en vapeur d'eau à 2500K.

3.3.1.3. Analyse des gaz

Avec l'oxygène, aucune production de gaz n'est observée, tout l'oxygène est utilisé pour oxyder l'acier. Avec le dioxyde de carbone, en dehors du nickel, les gaz produits sont essentiellement le dioxyde de carbone en excès et le monoxyde de carbone issu de l'oxydation. Pour une masse de dioxyde de carbone constante, les quantités de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone sont quasiment indépendantes de la température, comme le montre la Figure 3-9. La quantité maximum de monoxyde de carbone produite est de 26 %.

A noter qu'à 2500 K, les gaz FeO, CrO, CrO₂, CrO₃ et O₂ sont également produits, leurs masses sont inférieures à 0,1 %.

Avec la vapeur d'eau, en dehors du nickel, les gaz produits sont essentiellement la vapeur d'eau en excès et l'hydrogène issu de l'oxydation. Pour une masse de vapeur d'eau constante, les quantités de vapeur d'eau et d'hydrogène varient faiblement avec la température, comme le montre la Figure 3-10. La quantité maximum d'hydrogène produite est de 2 %.

A 1900 K, des hydroxydes Fe(OH)₂ et Ni(OH)₂ peuvent se former, leurs masses sont inférieures à 0,1%. A 2200 K, les composés Fe(OH)₂, et Ni(OH)₂ peuvent se former, leurs masses sont inférieures à 0,3 %. A 2500 K, les composés O₂, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂, CrO₂, FeO, CrO, CrO₃ sont formés, leurs masses sont inférieures à 1,7 %.

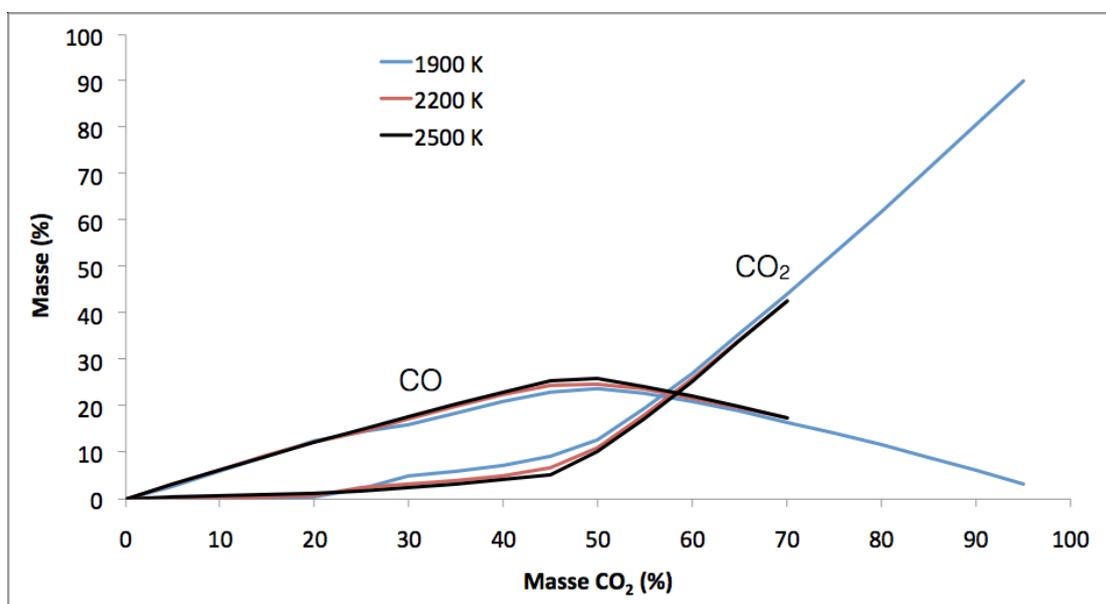


Figure 3-9 : Masse de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone produites lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone.

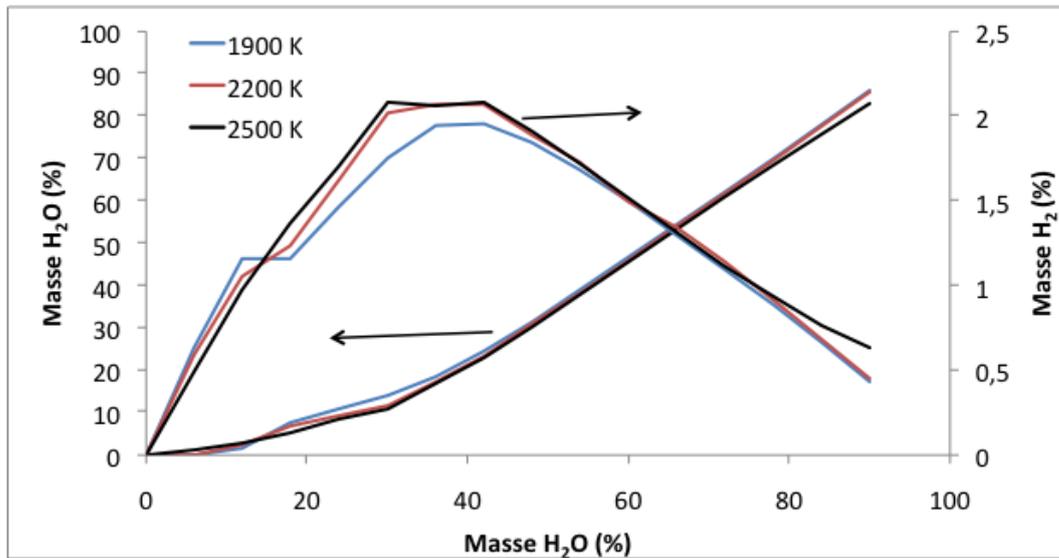


Figure 3-10 : Masse d'hydrogène et de vapeur d'eau produite lors de l'oxydation de l'acier par la vapeur d'eau.

3.3.2. Mélange acier - corium

3.3.2.1. Comportement du corium avec la température

Le corium est représenté par le composé $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$, correspondant à un corium constitué de 80 % d' UO_2 et de 20% de ZrO_2 (en masse). L'évolution des phases en fonction de la température est donnée sur la Figure 3-11. $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ est liquide au dessus de 2800 K. En dessous de 2000 K, le corium cristallise sous une forme cubique face centrée appauvrie en zirconium et une face tétragonale appauvrie en uranium.

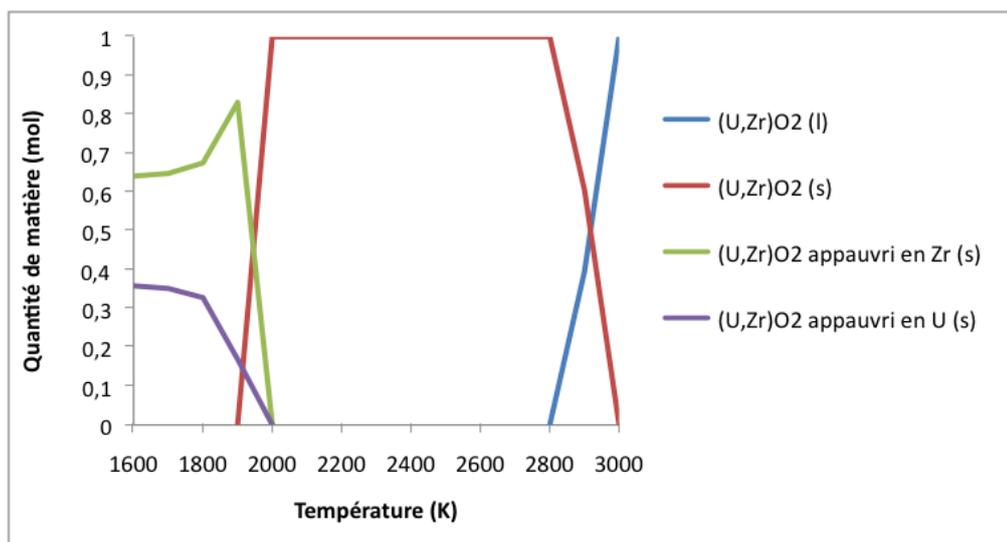


Figure 3-11 : Influence de la température sur le corium.

3.3.2.2. Sur-oxydation du corium avec un rapport U/Zr constant

Afin de déterminer si une sur-oxydation du corium est possible à l'état liquide, des calculs sont réalisés à différentes températures en faisant varier la quantité d'oxygène, afin d'établir la quantité maximale d'oxygène acceptable par la solution liquide constituée de $U_{0,65}Zr_{0,35}O_{2+x}$. Ces calculs permettent d'obtenir un domaine de sur-stœchiométrie, déterminée par la valeur de x , de $U_{0,65}Zr_{0,35}O_{2+x}$, à l'équilibre thermodynamique, dans lequel le système est composé uniquement de cette phase liquide (domaine compris entre les courbes noire et rouge sur la Figure 3-12).

La quantité maximale d'oxygène acceptée par $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ liquide diminue lorsque la température augmente. La présence d'oxygène permet d'obtenir du corium liquide à des températures inférieures au solidus, ainsi à 2800 K il est possible d'obtenir une sur-stœchiométrie à l'état liquide comprise entre 0,11 et 0,21 : 0,21 étant la quantité maximale d'oxygène acceptée par le corium. En dehors de ce domaine, des phases solides ou non condensées apparaissent, le rapport U/Zr n'est alors plus constant.

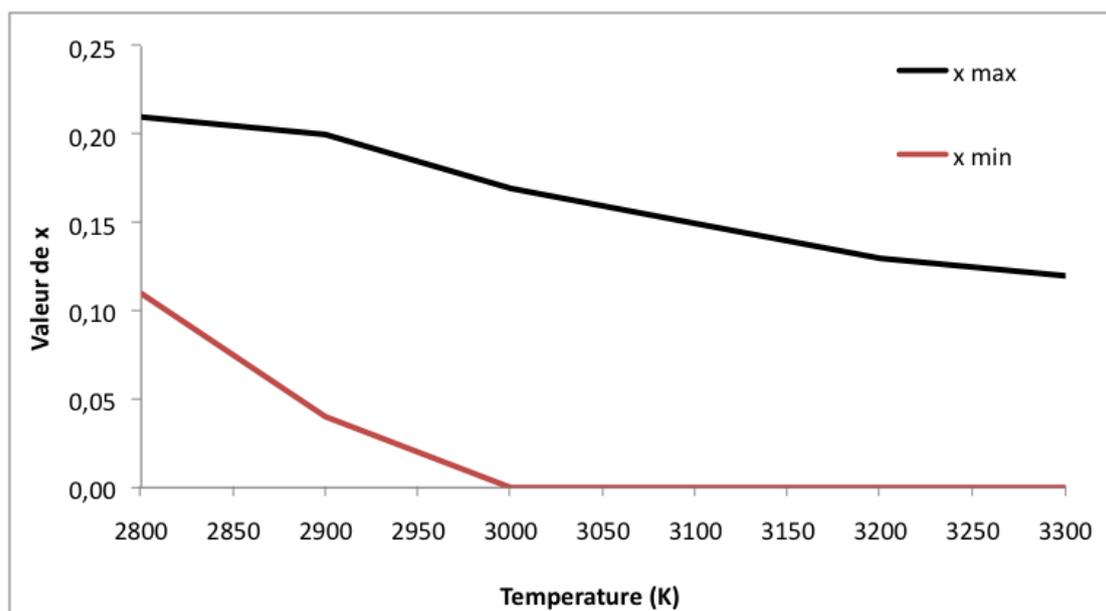


Figure 3-12 : Domaine de sur-stœchiométrie du corium entre 2800 et 3300 K.

3.3.2.3. Sur-oxydation du corium avec un rapport U/Zr non constant

En présence des gaz oxydants O_2 , H_2O ou CO_2 , la présence de corium liquide seul est impossible, des phases solides ou non condensées se forment et le rapport U/Zr n'est plus constant. Cependant une sur-oxydation du corium est possible.

Les phases formées lors de l'interaction d'une mole de $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$ avec une mole de dioxygène entre 1600 et 3000 K sont données sur la Figure 3-13.

Pour une température supérieure à 2100 K, l'oxydation du corium par le dioxygène conduit à la formation de corium suroxydé $U_{0,65}Zr_{0,35}O_{2+x}$ et de gaz UO_3 . $(U,Zr)O_{2+x}$ est solide entre 2200 et 2700 K et liquide au-dessus de 2700 K. Dans ce domaine de température, une augmentation de la température entraîne une baisse de la quantité de matière de $(U,Zr)O_{2+x}$ formé, ce qui s'explique par l'évaporation d'uranium sous sa forme oxyde UO_3 . Excepté l'oxygène non consommé pour la réaction d'oxydation, la phase gaz est constituée uniquement d' UO_3 . En dessous de 2200 K, deux composés $(U,Zr)O_{2+x}$ se forment, l'un appauvri en Zr (sur-stoechiométrique) l'autre appauvri en U (stœchiométrique).

A plus basse température les solides ZrO_2 , U_3O_8 , et UO_3 se forment.

En dessous de 2000 K, l'oxygène ne réagit plus avec le corium, sa quantité de matière reste constante et égale à la valeur initiale.

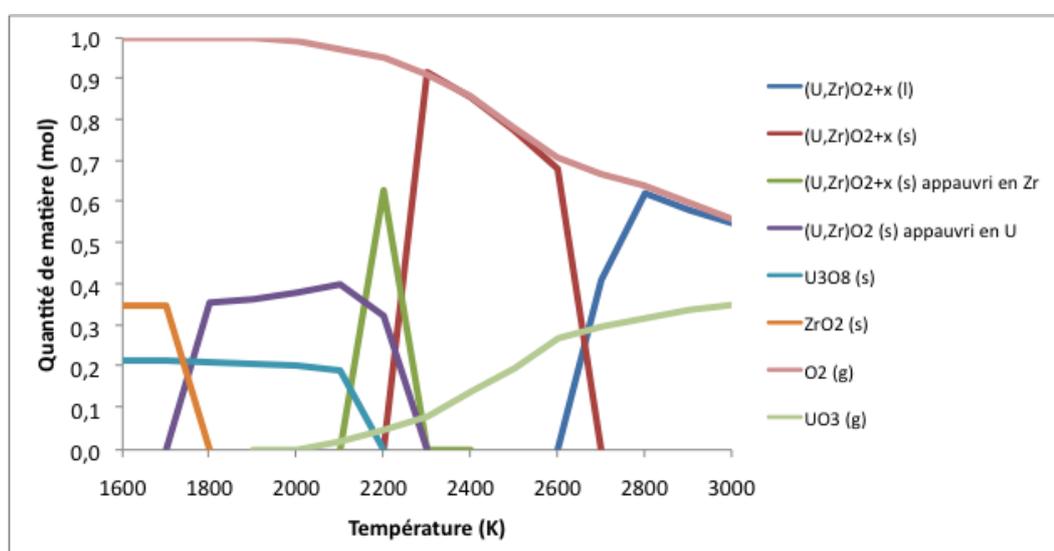


Figure 3-13 : Interaction entre le corium et l'oxygène entre 1600 et 3000 K.

Les systèmes $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2 - H_2O$ et $U_{0,65}Zr_{0,35}O_2 - CO_2$, très proches, sont décrits en fonction de la température sur les Figures 3-14 à 3-15. Au-dessus de 2000-2100 K, la vapeur d'eau conduit à une sur-oxydation du corium sous la forme $U_{0,65}Zr_{0,35}O_{2+x}$ solide, et liquide au-dessus de 2700 K. La baisse de la quantité de matière avec la température est liée à l'augmentation de la teneur en UO_3 dans la phase gaz. En dessous de 2000 K, les composés $(U,Zr)O_{2+x}$, appauvris en Zr (sur-stoechiométrique) et en U (stœchiométrique) se forment. A partir de 2000 K, il n'y a plus de réaction d'oxydation, la quantité de matière d' H_2O est égale à 1 et seuls les composés UO_2 et ZrO_2 sont formés.

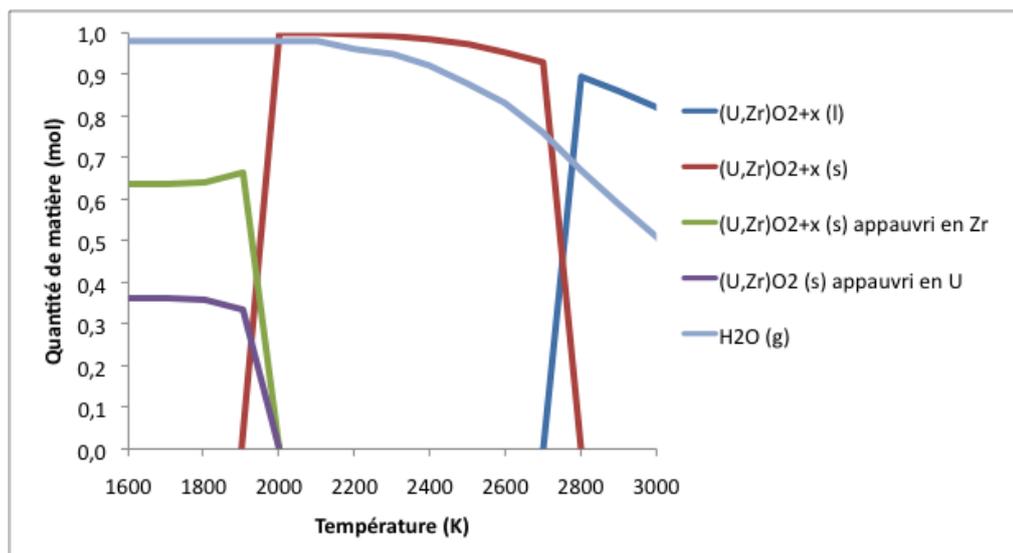


Figure 3-14 : Interaction entre le corium et la vapeur d'eau entre 1600 et 3000 K.

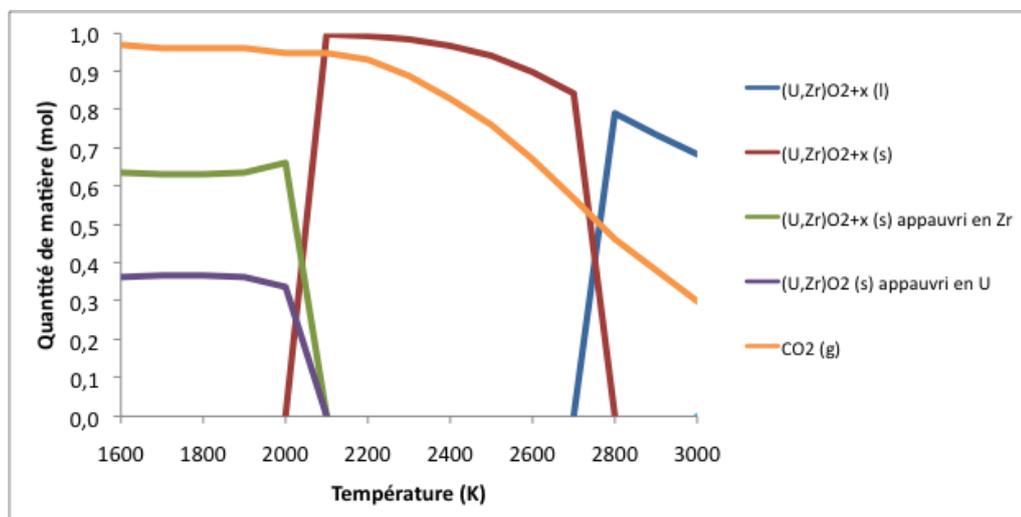


Figure 3-15 : Interaction entre le corium et le dioxyde de carbone entre 1600 et 3000 K.

Ainsi, à l'état liquide ($T > 2600$ K), la sur-stœchiométrie maximale du corium est atteinte avec O_2 et vaut 0,17 (à 2700 K) pour un rapport U/Zr de 1,06. Pour le CO_2 , la sur-stœchiométrie maximale est de 0,07 et pour H_2O elle est de 0,05 (à 2800 K).

3.3.2.4. Oxydation de l'acier par le corium sur-stœchiométrique

Le corium, $(U,Zr)O_2$ peut donc être oxydé par l'oxygène, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone, sous la forme $(U,Zr)O_{2+x}$ avec un rapport U/Zr non constant.

Afin de déterminer la capacité du corium sur-stœchiométrique à oxyder l'acier, des calculs sont réalisés d'une part, entre une mole de corium stœchiométrique ($U_{0,65}Zr_{0,35}O_2$) et une mole de fer, de chrome ou de nickel et d'autre part, entre une mole de corium sur-stœchiométrique, $(U,Zr)O_{2+x}$, et une mole de fer, de chrome ou de nickel.

La sur-stœchiométrie choisie pour le corium est la sur-stœchiométrie maximale calculée précédemment, c'est-à-dire 0,17. Les calculs sont réalisés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à 2700 K et avec un rapport U/Zr de 1,06. Le corium sur-stœchiométrique s'écrit donc $(U,Zr)O_{2,17}$.

Les calculs entre une mole de corium stœchiométrique et une mole de métal (fer, chrome ou nickel) ne conduisent à aucune interaction.

Au contraire, l'interaction des éléments métalliques avec $(U,Zr)O_{2,17}$ entraîne leur oxydation. L'interaction avec le fer, le chrome et le nickel conduit à la formation de $(U,Zr)O_2$ stœchiométrique et de deux phases liquides dont les compositions sont données dans les Tableaux 3-4 à 3-6. Dans les trois cas, l'une d'elles est oxyde, l'autre métallique.

Dans la phase oxyde, 0,15 moles de fer sont présentes, indiquant que 15% de fer (en moles) ont été oxydés. Les mêmes résultats sont obtenus pour le chrome, avec 15% d'oxydation du chrome. L'oxydation du nickel s'élève seulement à 3%.

Ces résultats montrent donc que le corium sur-stœchiométrique est capable d'oxyder les éléments de l'acier.

moles	Fe	O	U	Zr
Liquide oxyde	0,15	2,03	0,48	0,46
Liquide métallique	0,85	0,02	–	–
(U,Zr)O ₂	–	0,12	0,03	0,03

Tableau 3-4 : Phases formées suite à l'interaction entre le corium sur-stoechiométrique et le fer à 2700 K.

moles	Cr	O	U	Zr
Liquide oxyde	0,15	1,38	0,31	0,32
Liquide métallique	0,85	0,14	0,03	0,02
(U,Zr)O ₂	–	0,64	0,17	0,17

Tableau 3-5 : Phases formées suite à l'interaction entre le corium sur-stoechiométrique et le chrome à 2700 K.

moles	Ni	O	U	Zr
Liquide oxyde	0,03	0,43	0,1	0,1
Liquide métallique	0,97	0,28	0,04	0,03
(U,Zr)O ₂	–	1,46	0,38	0,35

Tableau 3-6 : Phases formées suite à l'interaction entre le corium sur-stoechiométrique et le nickel à 2700 K.

3.3.3. Mélange acier - oxyde du béton

Les deux types de béton présents dans le parc nucléaire français ont été étudiés, siliceux et silico-calcaire. L'interaction entre l'acier et les oxydes du béton seuls, c'est-à-dire sans gaz (CO₂ et H₂O) a été considérée. Les calculs à l'équilibre thermodynamique ne montrent aucune interaction entre les oxydes du béton et l'acier liquide. Seul un béton contenant les gaz CO₂ et H₂O possède un pouvoir oxydant.

L'oxydation de l'acier par les bétons contenant du gaz est étudiée dans le paragraphe suivant à travers l'étude globale de l'interaction corium-béton avec des conditions proches du cas réacteur.

3.3.4. Mélange acier - corium-béton

3.3.4.1. Influence de la température

Les compositions massiques choisies pour les calculs sont représentatives du cas réacteur : le corium est composé en masse de 70 % d'oxyde (80 % UO_2 – 20 % ZrO_2) et 30 % d'acier. Deux calculs sont réalisés d'une part avec 40 % (en masse) de béton siliceux et d'autre part avec 40 % de béton silico-calcaire. Les compositions de béton utilisées sont données dans le Tableau 3-7

Masse (%)	SiO_2	CaO	Al_2O_3	CO_2	H_2O
Siliceux	65,00	16,0	5,0	9,0	5,0
Silico-calcaire	25,0	40,0	5,0	25,0	5,0

Tableau 3-7 : Composition des bétons siliceux et silico-calcaires utilisés lors des calculs.

Pour le béton siliceux, les résultats entre 1600 et 2800 K sont donnés sur la Figure 3-16. La température du liquidus du système se situe à 2200 K et le solidus à 1300 K. Entre 2200 et 2800 K uniquement deux phases liquides, oxyde et métallique, sont présentes. La composition de la phase métallique à 2500 K est donnée dans le Tableau 3-8. La phase oxyde se compose de l'ensemble des éléments non retrouvés dans la phase métallique.

	Fe	Cr	Ni
Masse (%)	11	64	25
Appauvrissement (%)	65	76	17

Tableau 3-8 : Composition de la phase métallique à 2500 K lors de l'interaction corium-béton siliceux.

La masse d'acier résiduelle varie de 8,5 à 10 % selon la température. Initialement le système étant composé de 18 % d'acier (en masse), jusqu'à 53 % d'acier est consommé. L'oxydation de l'acier conduit à la formation d'un oxyde liquide mélangé au corium-béton.

En dessous de 2200 K, différents oxydes se solidifient à l'équilibre thermodynamique:

- Le corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$,
- $(\text{U,Zr,Si})\text{O}_4$,
- la silice SiO_2
- le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

En dessous de 2200 K, l'oxydation de l'acier conduit donc uniquement à la formation de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ solide.

Pour le béton silico-calcaire, les résultats sont donnés la Figure 3-17. Le liquidus se situe à 2000 K et le solidus à 1500 K. On retrouve les deux phases liquides (oxyde et métallique) entre 2000 et 2800 K. La composition de la phase métallique à 2500 K est donnée dans le Tableau 3-9. La phase oxyde se compose de l'ensemble des éléments non retrouvés dans la phase métallique.

	Fe	Cr	Ni
Masse (%)	53	1	46
Appauvrissement (%)	90	99	37

Tableau 3-9 : Composition de la phase métallique à 2500 K lors de l'interaction corium-béton siliceux.

La masse d'acier résiduelle varie de 3% à 5%, selon la température. Initialement le système étant composé de 18% d'acier (en masse), jusqu'à 72% d'acier est consommé. L'oxydation de l'acier conduit à la formation d'un oxyde liquide mélangé au corium-béton.

En dessous de 2000 K, seulement deux oxydes solides se solidifient:

- Le corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$,
- le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

Comme pour le béton siliceux, le seul oxyde formé en dessous de la température du liquidus, est le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

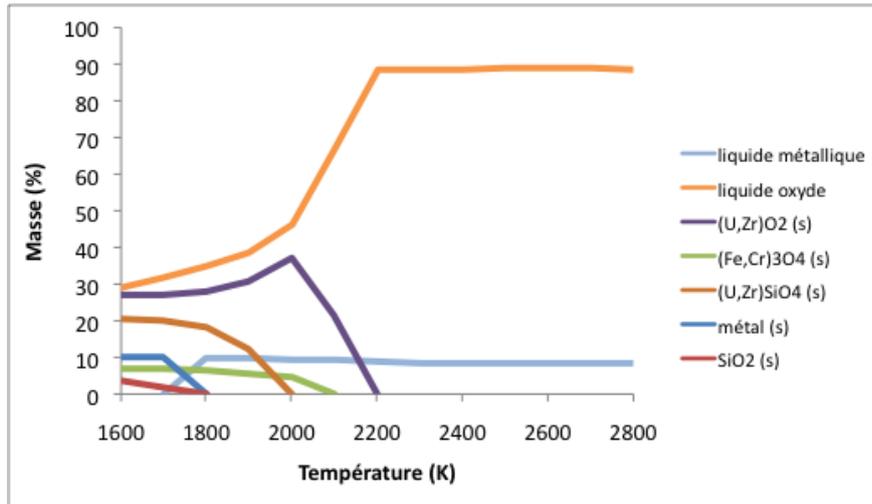


Figure 3-16 : Interaction corium - 40% béton siliceux entre 1600 et 2800 K.

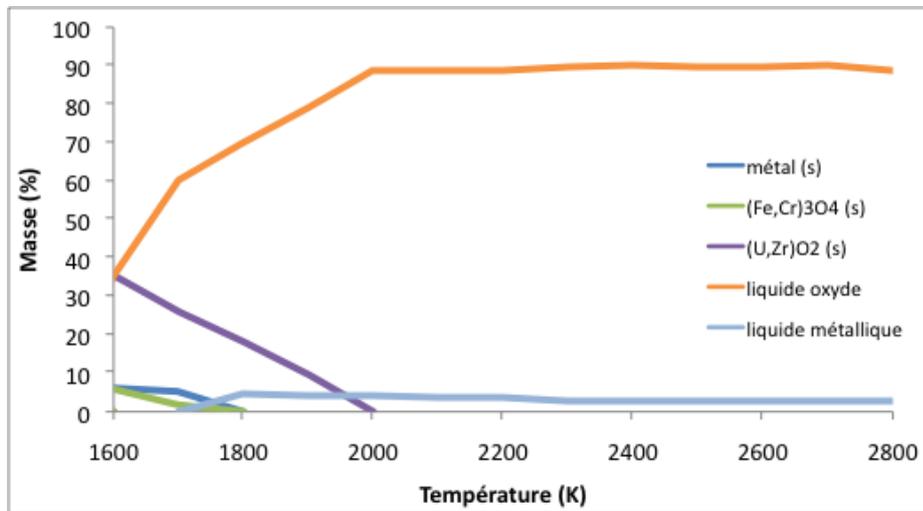


Figure 3-17 : Interaction corium - 40% béton silico-calcaire entre 1600 et 2800 K.

3.3.4.2. Influence de la masse de béton

Afin d'étudier l'évolution des différentes phases à haute température en fonction de la masse de béton (correspondant à un degré d'avancement dans l'interaction corium-béton), deux calculs à 2100 et 2500 K sont réalisés pour chacun des bétons.

Chaque calcul donne des résultats semblables, les résultats à 2100 K pour le béton siliceux sont donnés sur la Figure 3-18 les autres sont présentés dans l'Annexe 3. Dans tous les cas, la partie oxyde est composée d'une phase solide $(UZr)O_2$ et d'une phase liquide contenant l'ensemble des éléments du système. A 2100 K, pour le béton siliceux la phase métallique, qui est sous forme liquide, est entièrement consommée à partir de 70% de béton. Il se forme un oxyde solide de type spinelle $(FeCr)_3O_4$ pour des masses de béton comprises entre 10 et 30% de béton. Dans les autres calculs, l'oxydation de l'acier n'entraîne pas la formation de spinelle solide.

La Figure 3-19 montre l'évolution de la consommation d'acier pour les bétons siliceux (courbes rouges) et silico-calcaires (courbes bleues), en fonction de la masse de béton et à 2100 K (courbes de couleurs claires) et 2500 K (courbes de couleurs sombres).

Pour une masse de béton injectée constante, la perte de masse de l'acier augmente avec la température et est plus importante pour un béton silico-calcaire que pour un béton siliceux, ce qui peut s'expliquer par la quantité de gaz plus importante dans un béton silico-calcaire (25 % de CO_2 dans un béton silico-calcaire contre 9 % dans un béton siliceux et 5% de H_2O dans les deux bétons). A 2100 K, l'acier est complètement consommé avec une masse de 70 % de béton siliceux et 60 % de béton silico-calcaire. A 2500 K, la consommation totale de l'acier est atteinte avec une masse de 55 % de béton siliceux et 50 % de béton silico-calcaire. L'effet de la température s'explique par l'évaporation de nickel qui entraîne une consommation rapide de l'acier, comme cela a été présenté précédemment.

Il est donc possible de consommer complètement l'acier avec les gaz provenant du béton.

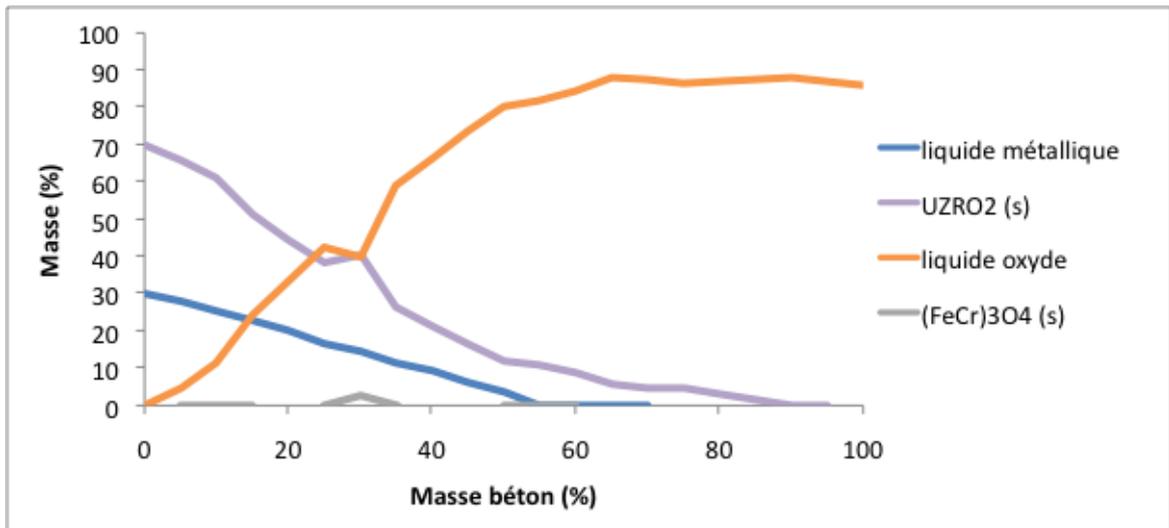


Figure 3-18 : Interaction corium-béton siliceux à 2100 K en fonction de la masse de béton.

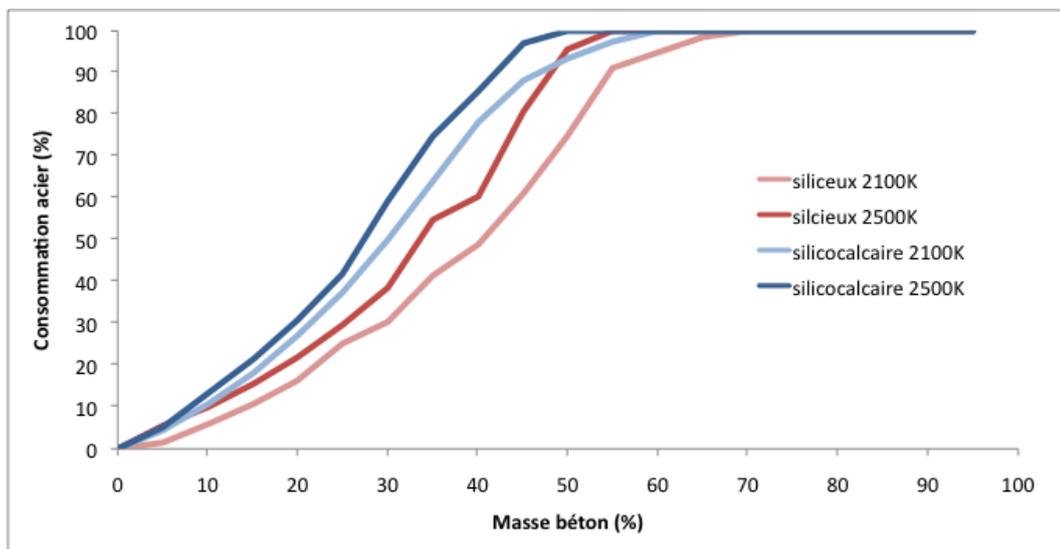


Figure 3-19 : Consommation de l'acier en fonction de la masse de béton siliceux ou silico-calcaire à 2100 et 2500 K.

La Figure 3-20 présente l'évolution des quantités de gaz issus des réactions d'oxydation (CO et H₂) pour les deux bétons à 2100 et 2500 K. Les résultats montrent que la quantité de CO produit (courbes avec marqueurs) est logiquement plus importante pour un béton silico-calcaire (en bleu) que pour un béton siliceux (en rouge) mais que la quantité de H₂ produit (courbe sans marqueurs) est plus importante pour un béton siliceux alors que la quantité initiale d'eau dans le béton est identique dans les deux bétons. Ainsi, une baisse de la quantité de dioxyde de carbone dans le béton entraîne une oxydation de l'acier par la vapeur d'eau plus importante et donc une production d'hydrogène plus importante. Une faible teneur en CO₂ dans le béton siliceux permet une consommation plus importante de H₂O et donc une production d'hydrogène plus grande.

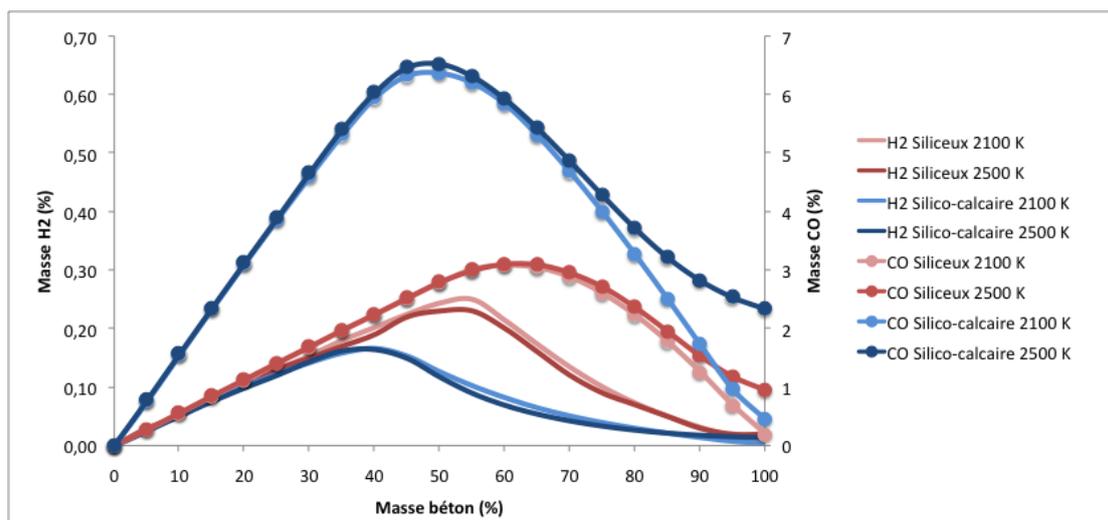


Figure 3-20 : Masse de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau lors de l'interaction corium-béton à 2100 et 2500 K avec un béton siliceux ou silico-calcaire.

3.4. Synthèse sur l'étude de l'oxydation à l'équilibre thermodynamique

L'interaction corium-béton a été étudiée à l'équilibre thermodynamique et en utilisant le minimiseur d'énergie de Gibbs GEMINI2 couplé avec la base de données Thermodata Nucléa 10.

Les calculs montrent que, lors de l'oxydation de l'acier, par l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, la formation de spinelle (FeCr)₃O₄, et de (FeCrNi)₃O₄ est favorisée. La formation d'oxyde de chrome Cr₂O₃ est observée uniquement lors de l'oxydation par

l'oxygène pour des températures inférieures à 1900 K. Dans tous les autres cas (température supérieure à 1900 K, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) l'oxyde de chrome n'est pas formé. A haute température, entre 2000 et 2500 K selon la masse de gaz oxydant, l'oxydation entraîne la formation d'oxyde liquide $(Fe,Cr)O_x$.

La composition des spinelles est directement reliée à l'avancement de l'oxydation de l'acier. Le chrome est oxydé préférentiellement avec en parallèle une faible oxydation du fer. L'oxydation du fer, et donc l'enrichissement des spinelles en fer, augmente avec l'oxydation de l'acier. L'oxydation du fer devient plus importante lorsque l'oxydation du chrome est complète. Le nickel est faiblement oxydé, il s'évapore principalement.

Aucune interaction à l'équilibre thermodynamique entre les oxydes du béton (sans gaz) et l'acier n'est possible. Seule la présence des gaz, H_2O et CO_2 dans le béton permet d'oxyder l'acier.

L'oxydation de l'acier par un béton silico-calcaire est plus importante que par un béton siliceux, de l'ordre de 30 % au plus, tous les paramètres étant égaux par ailleurs.

La phase métallique peut être totalement oxydée par enrichissement de béton, quelle que soit sa nature. A 2500 K, l'oxydation de l'acier est complète à partir de 50 % de béton en masse pour un béton silico-calcaire, 55 % pour un béton siliceux et à 2100 K l'oxydation est totale à partir de 60 % de béton silico-calcaire et 70 % de béton siliceux.

L'oxydation de l'acier se fait préférentiellement par CO_2 réduisant l'oxydation par H_2O et donc la production d'hydrogène. Tous les paramètres étant égaux par ailleurs, pour une même quantité d'eau, la production d'hydrogène est d'autant plus faible que la quantité de CO_2 dans le béton est grande, c'est-à-dire qu'un béton silico-calcaire produit moins d'hydrogène.

Enfin, en dehors de la principale source d'oxydation que sont les gaz du béton (H_2O et CO_2), les résultats montrent qu'un corium sur-stoechiométrique en oxygène, $(U,Zr)O_{2+x}$, peut constituer une deuxième source d'oxydation potentielle de l'acier dans le corium. Les calculs effectués dans ce chapitre montrent que, dans ce cas, il est possible d'oxyder 15 % de fer, 15 % de chrome et 3 % de nickel (en mole).

Dans le cas réacteur à eau pressurisée, le puits de cuve étant sous air, le corium peut donc agir comme une phase porteuse d'oxygène et participer de manière complémentaire à l'oxydation de l'acier.

Chapitre 4

Expériences VULCANO

4.1. Expériences VULCANO-ICB oxyde-métal

4.1.1. Dispositif expérimental

4.1.1.1. Généralités

Au CEA, la recherche expérimentale sur les accidents graves est menée sur la plateforme PLINIUS. Une des installations de PLINIUS est dédiée à l'étude de l'Interaction Corium-Béton (ICB). Lancé en 2003 en collaboration avec EDF et l'IRSN, puis rejoint en 2010 par GDF/Suez, le programme d'interaction corium-béton vise à améliorer la connaissance des phénomènes liés au comportement du béton et du corium lors d'une ICB et à enrichir les bases de données expérimentales. A terme, les résultats doivent permettre de minimiser les incertitudes des outils de simulation sur la tenue des radiers en béton des centrales nucléaires.

Une grande partie des essais du programme VUCLANO-ICB s'est intéressée au comportement d'un corium prototypique uniquement oxyde (Journeau, 2009 ; 2012) dans une section d'essai en béton de composition variable. Enfin, quatre essais avec un mélange corium oxyde-métal ont été réalisés dans le but d'étudier les phénomènes de stratification des phases oxydes et métalliques couplés à l'ablation du béton. Trois essais sont analysés dans ce mémoire pour fournir des résultats sur l'oxydation de la phase métallique en condition d'interaction corium-béton (Journeau et al. 2007, 2012 ; Foit et al. 2014).

L'installation VULCANO se compose principalement de trois éléments, un four à arc plasma pour synthétiser le corium oxyde, trois fours à induction pour produire l'acier liquide, et une section d'essai en béton représentative du béton de la centrale à étudier (Figure 4-1).

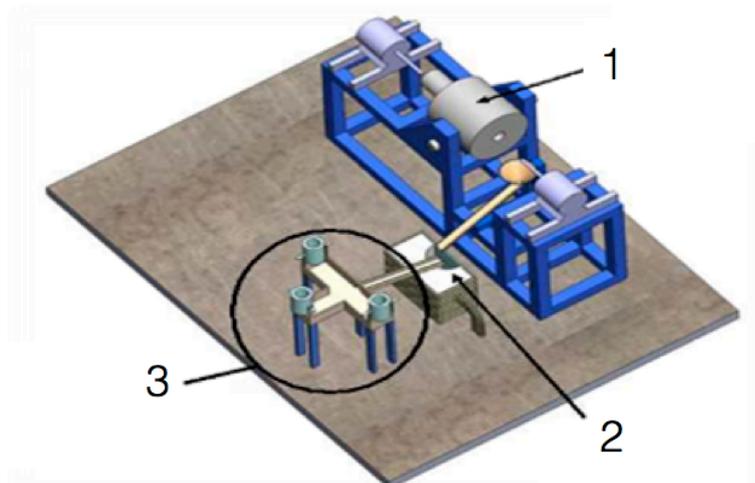


Figure 4-1 : Installation VULCANO. 1) Four à arc plasma 2) section d'essai 3) four à induction.

4.1.1.2. Fours de fusion

Les fusions de la phase métallique et de la phase oxyde du corium sont réalisées séparément et pilotées à distance pour respecter les règles de sécurité.

Un four à arc plasma, tournant, est utilisé pour synthétiser le corium (Cognet, 1999). Le four est chargé successivement trois fois avec des matières premières sous forme de poudre : une première fois pour fabriquer un culottage afin de garantir une protection des parois du four, puis la charge de corium est introduite en deux fois car la densité des poudres utilisées est trop petite par rapport au volume disponible du four. La capacité du four VULCANO s'élève à environ 90 kg de corium, pour des quantités de corium transférées comprises entre 30 kg et 60 kg.

Trois fours à induction haute fréquence sont utilisés pour la fusion de l'acier. Ces fours d'une capacité de 8 kg chacun, sont constitués de mortier réfractaire et de pisé réfractaire (Figure 4-2). Ces trois fours à induction sont instrumentés par deux thermocouples de type W placés dans le pisé pour déterminer la température de l'acier.

Lorsque le corium et l'acier sont liquides et portés à la température souhaitée ($T_{\text{procédé}} > T_{\text{liquidus}}$), les fours sont basculés et le corium et l'acier liquide sont versés successivement dans la section d'essai en béton. Lorsque le creuset est rempli la vidange est stoppée et les goulottes de transfert, des fours vers la section d'essai, sont retirées.

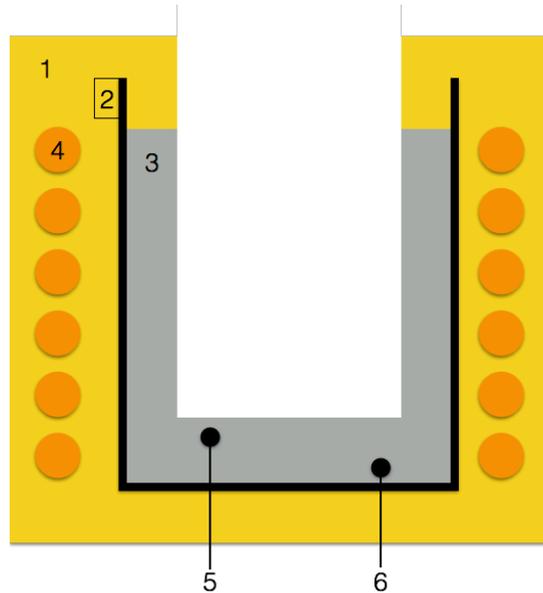


Figure 4-2 : Schéma d'un four à induction utilisé pour la fusion de l'acier. 1) Mortier réfractaire 2) feuille de Mica 3) Pisé 4) Inducteur 5) et 6) thermocouple.

4.1.1.3. Section d'essai en béton

La section d'essai en béton dans laquelle le corium est versé, est un bloc parallélépipédique, de dimensions $600 \times 300 \times 400 \text{ mm}^3$ où se trouve le creuset formé par une cavité hémicylindrique de 300 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur. La Figure 4-3 présente une vue de dessus de la section d'essai avec les principales caractéristiques.

Après la coulée du corium et de l'acier dans la section d'essai, le bain est maintenu à l'état liquide grâce à un chauffage par induction. Un générateur à haute fréquence (42 kHz) et d'une puissance de 250 kW permet d'induire des courants simulant la puissance résiduelle dans le corium liquide. Une calibration préalable sert à déterminer au cours de l'essai la puissance utile dans le bain de corium, simulant la puissance résiduelle.

L'inducteur, composé de 14 spires en cuivre, est disposé de manière à optimiser le champ magnétique au niveau du creuset. Il est positionné autour de la section d'essai et est lui-même entouré de blocs de béton cellulaire. L'espace entre le béton cellulaire et le béton de la section d'essai est comblé avec de la silice sous forme de poudre. Sur la surface plane de l'hémi-cylindre se trouve une plaque de zircone poreuse (isolante thermiquement) qui permet de protéger l'inducteur vis-à-vis du corium.

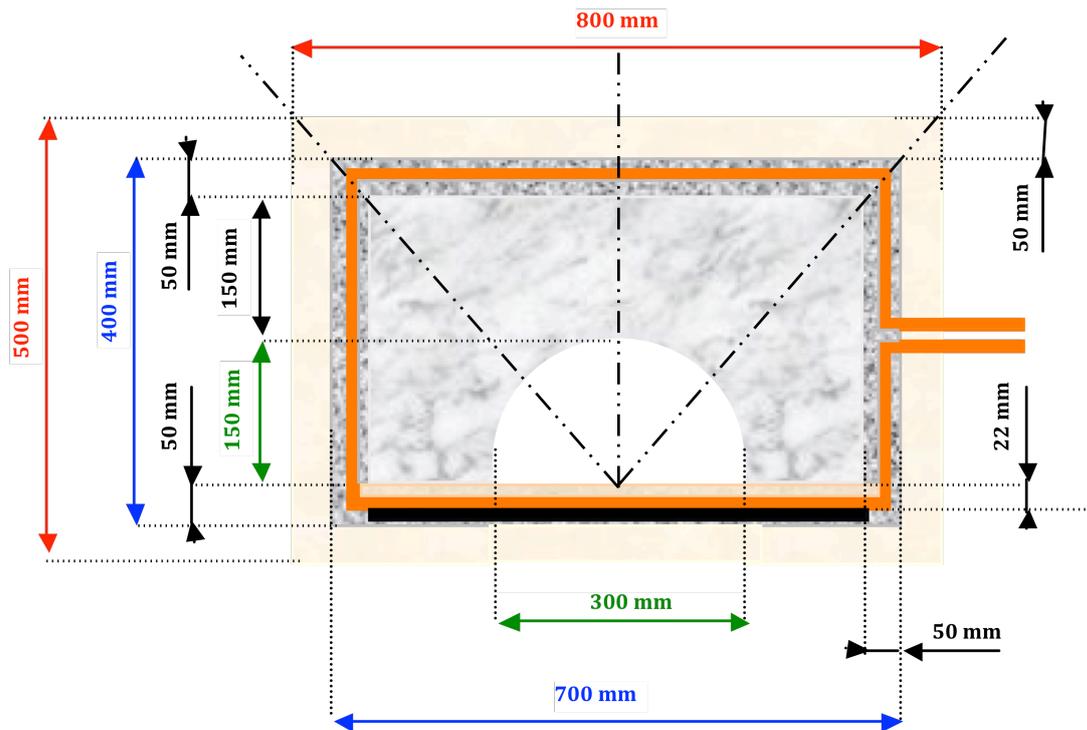


Figure 4-3 : Vue de dessus de la section d'essai.

Afin de suivre l'ablation du béton au cours de l'ICB, 137 thermocouples, de type K, sont implantés dans la section d'essai : lors de sa fabrication, des fils de nylon de 1 mm de diamètre permettent le maintien des thermocouples dans leurs positions originales. Les thermocouples (points de mesure) sont positionnés sur trois azimuts (à 45°, 90° et 135° par rapport à la plaque de zircone), à différents rayons (par rapports à l'hémi-cylindre) et à différentes profondeurs. Les positions des thermocouples des essais sont données en Annexe 4. Lorsque le corium est composé uniquement d'une phase oxyde, des thermocouples placés dans le creuset, permettent de connaître la température du bain de corium oxyde.

Lorsque le creuset en béton est rempli par le corium et l'acier, les goulottes de transfert sont retirées et le chauffage par induction démarre pour chauffer et maintenir le bain à l'état liquide. Le chauffage par induction est maintenu plusieurs heures selon l'essai puis le chauffage par induction est coupé brusquement, entraînant un refroidissement relativement rapide du corium.

Le ratio surface/volume est plus grand d'un facteur 6 à 10 pour une section d'essai en béton utilisé dans les essais VULCANO par rapport au puits de cuve dans le cas réacteur. La dilution

du corium par les éléments du béton est donc plus rapide lors des essais VULCANO que dans le cas réacteur. A flux thermique identique, une heure d'essai VULCANO correspond à une dizaine d'heures du cas réacteur.

4.1.2. Plan expérimental

4.1.2.1. Corium

Deux types de corium ont été synthétisés dans les essais VULCANO oxyde-métal, l'un est initialement enrichi fortement par la silice (20 % massique), l'autre est faiblement enrichi en silice (6 % massique). (Tableau 4-1). Un fort enrichissement en silice permet d'obtenir un corium représentatif du moyen terme de l'ICB, au contraire une faible teneur en silice dans le corium est représentative du début de l'ICB. Le combustible est simulé par l'oxyde d'uranium appauvri, le corium synthétisé est donc un corium prototypique.

Masse (%)	UO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
Corium 1	45	19	20	15	–
Corium 2	69	17	6	7	1

Tableau 4-1 : Compositions initiales du corium

4.1.2.2. Acier inoxydable 304L

L'acier inoxydable 304L est introduit dans les fours à induction sous forme de barreau de 700 g lors du chauffage, puis sous forme de billes de l'ordre de 100 kg, après formation d'un premier bain métallique, pour atteindre la masse souhaitée. Cet acier est représentatif des matériaux de structure présents dans la cuve et qui se mélange au corium. La composition exacte de l'acier n'est pas donnée dans les rapports expérimentaux. La composition théorique d'un acier 304L est donnée dans le Tableau 4-2. L'analyse, au MEB, de la composition des billes d'acier est également donnée dans le Tableau 4-2.

Masse (%)	Cr	Ni	Mn	Si	Fe
Théorique	18	10	1	1	70
MEB/EDS	19.3	9.2	–	–	71.5

Tableau 4-2 : Composition théorique (AKsteel) et déterminé par MEB/EDS de l'acier 304L utilisé dans les essais VULCANO oxyde-métal.

4.1.2.3. Béton

Les bétons des centrales nucléaires françaises sont constitués de bétons siliceux et silico-calcaires.

Dans les expériences VULCANO, les deux bétons ont été étudiés. Les compositions des bétons siliceux et silico-calcaire choisies sont représentatives des radiers de centrales françaises. Les compositions des deux bétons sont données dans le Tableau 4-3.

Masse (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O
Siliceux	16	65	5	1	9	3
Silico-calcaire	41	25	2	0	25	7

Tableau 4-3: Compositions des bétons siliceux et silico-calcaire.

4.1.2.4. Essais réalisés

Trois essais ont été réalisés. Le Tableau 4-4, présente les conditions expérimentales de ces trois essais. Les principales différences résident dans les compositions de béton et de corium utilisées. Les essais VBS-U3 et VBS-U4 utilisent des bétons identiques mais des coriums différents.

Les températures initiales des phases métalliques et oxydes, sont données dans le Tableau 4-5. La température du corium au cours de l'essai n'est pas connue car elle ne peut être mesurée directement, aucun dispositif ne résiste à la fois aux chocs thermiques et à la présence de fer liquide dans le corium, et l'utilisation de pyromètre est perturbée par d'importants dégagements de fumées rendant les données inexploitable.

Selon les rapports d'essai, pour l'essai VBS-U4, les données de températures semblent indiquer une température du corium légèrement supérieure à 1400 °C. Les puissances utiles, du chauffage par induction, sont également variables d'un essai à l'autre et peuvent avoir

une influence directe sur la température du corium. Au cours de l'essai VBS-U1, la puissance utile diminue, elle est de 25 kW en début d'interaction et de 12 kW en fin d'essai. Lors de l'essai VBS-U3, la puissance utile est de 15 kW puis deux augmentations de puissance ont fait augmenter la puissance utile à 16 kW et 18 kW. Enfin pour l'essai VBS-U4, la puissance utile est constante durant tout l'essai et s'élève à 12,3 kW. La puissance utile pour l'essai VBS-U4 étant la plus faible, par rapport aux autres essais, il est donc raisonnable de penser que la température du corium est supérieure à 1400 °C lors des essais VBS-U1 et VBS-U3.

Essai	Béton	Corium	Masse de Corium versé (kg)	Masse d'acier versé (kg)	Durée de l'essai (min)	Puissance utile moyenne (kW)
VBS-U1	Silico-calcaire	Corium 2	37,1	13,7	240	17,2
VBS-U3	Siliceux	Corium 2	35,8	15,3	210	16,5
VBS-U4	Siliceux	Corium 1	31,4	21,9	145	12,3

Tableau 4-4 : Grille expérimentale des essais VULCANO-ICB oxyde-métal

Températures initiales (°C)	VBS-U1	VBS-U3	VBS-U4
Phase métallique	1740	1800	1700
Phase oxyde	2000	2000	inconnue

Tableau 4-5 : Températures initiales des phases métalliques et oxydes lors des essais VULCANO VBS.

4.1.3. Démontage des sections d'essai

Lorsque le corium est complètement refroidi, la section d'essai est démontée par couches successives du haut vers le bas afin d'évaluer les répartitions spatiales des phases oxydes et métalliques dans le corium. Un inventaire macroscopique des éléments métalliques et oxydes est réalisé, des échantillons sont prélevés pour réaliser des analyses matériaux. Il faut noter que dans chaque essai, la phase métallique résiduelle, non oxydée, se présente sous deux formes qualifiées de :

- phase métallique continue (les objets métalliques récoltés sont macroscopiques supérieurs à 5 mm),
- phase métallique dispersée (dans la phase oxyde sous la forme de gouttes microscopiques).

Lorsque tout le corium est retiré de la section d'essai, un scan en trois dimensions de la cavité ablatée par le corium est réalisé pour déterminer le volume de béton ablaté. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une vue 3D de la cavité.

4.1.3.1. Essai VBS-U1

Le démontage de la section d'essai révèle que le creuset a été rempli totalement. Une croûte d'environ 2 cm d'épaisseur est présente à la surface du corium et recouvre la totalité de la surface du corium. La tenue mécanique de cette croûte est faible.

Sur cette croûte sont observés des petits cônes volcaniques (Figure 4-4).



Figure 4-4 : Cône volcanique à la surface du corium.

Sous la croûte se trouve une cavité d'une hauteur de l'ordre de 20 cm, indiquant la présence d'un taux de vide conséquent lors de l'essai comme le laissait penser le fort bullage observé durant l'essai (formation de mousse). A une profondeur de 110 mm, une importante couche de corium dense, de l'ordre de 160 mm d'épaisseur, est retirée. Sur cette couche repose une couche de corium sous forme de poudre, pouvant être assimilée à un réseau de bulles solidifié. Sous la couche de corium dense se trouve une couche de corium friable, de l'ordre de 10 mm d'épaisseur, reposant sur une seconde couche de corium dense de 30 mm d'épaisseur. En dessous se trouve une couche métallique de 10 mm d'épaisseur. Ce métal résiduel est le seul récupéré dans le corium après essai. Cette phase métallique continue

possède une masse de 1,5 kg et repose sur une dernière couche de corium friable. Ainsi, sur les 13,7 kg d'acier initial dans le creuset en béton, seul 1,2 kg ont été récupérés sous la forme d'une phase métallique continue. En ne considérant que cette phase métallique et en négligeant l'éventuelle présence d'une phase métallique discontinue dans la phase oxyde, l'oxydation de phase métallique s'élève à 91,2 %.

La Figure 4-5 schématise la configuration du corium, observée lors du démontage, selon une coupe verticale de la section d'essai. Dans cet essai, une stratification des phases métallique et oxyde est donc observée. La Figure 4-6 présente une vue 3D de la cavité obtenue après l'essai VBS-U1. Le volume de béton ablaté est déterminé et estimé à 13,3 L.

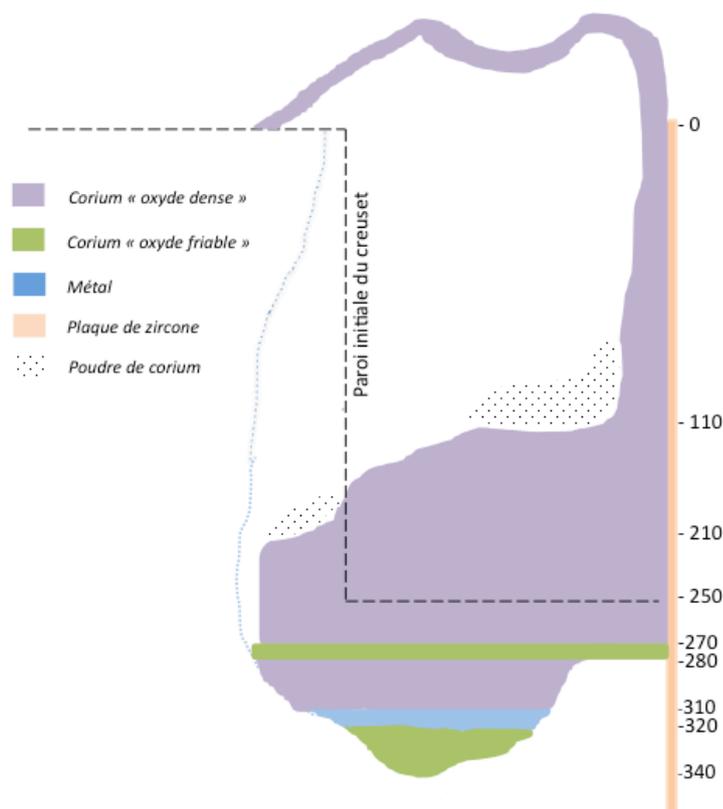


Figure 4-5 : Schéma d'une coupe verticale de la section d'essai VBS-U1.

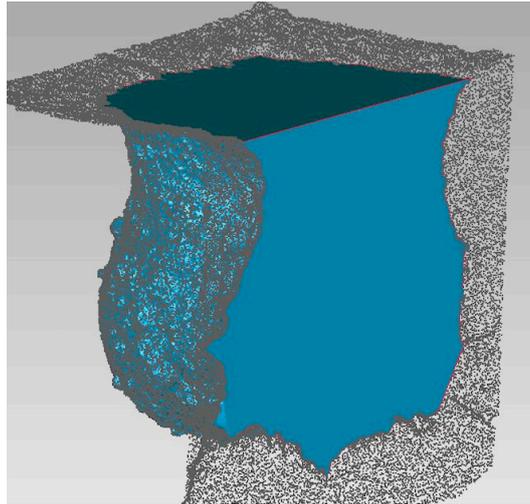


Figure 4-6 : Vue 3D de la section d'essai en béton VBS-U1

Lors du démontage, une grande quantité, environ 11,3 kg, de béton friable, sous forme de poudre, (notamment de couleur blanche) et de gravats, a été retirée à l'interface corium-béton, représentant une épaisseur de l'ordre de 30 mm. Ce béton n'a pas été mélangé au corium. La présence de cette couche de béton sans tenue mécanique n'est observée que lors de cet essai utilisant un béton silico-calcaire, contrairement aux essais utilisant un béton siliceux. Une explication possible serait la formation d'hydroxyde de calcium lors du refroidissement du béton. En effet, l'étude de la tenue en température des bétons dans le domaine du génie civil montre que l'oxyde de calcium CaO libre dans le béton (qui a été chauffé) réagit avec l'humidité pour former la portlandite Ca(OH)_2 entraînant la fragilisation du béton (Razafinjato, 2014, Menou, 2004). Cette hypothèse est confirmée par le fait que le profil final du béton ablaté est proche de l'isotherme 800 °C, qui correspond au domaine de température de transition entre l'hydratation et la déshydratation (700-900 °C). L'estimation du volume de béton ablaté est donc surestimée lors de la mesure par le scanner. En considérant un béton avec une densité de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$, le volume réellement ablaté serait donc de l'ordre de 8,8 L.

Les principaux résultats quantitatifs sont synthétisés dans le Tableau 4-6.

Volume ablaté mesuré par scan (L)	Volume perdu lors du démontage (L)	Volume ablaté réel (L)	Masse d'acier résiduelle continue (kg)	Oxydation (%)
13,3	4,5	8,8	1,2	91,2

Tableau 4-6 : Volumes mesuré, perdu et réel, du béton ablaté et quantité d'acier résiduel et oxydé lors de l'essai VBS-U1.

4.1.3.2. Essai VBS-U3

Le démontage de la section d'essai révèle que la surface libre du corium se situe en dessous du niveau zéro de la section d'essai, mais à une profondeur de 80 mm, l'observation révèle également une asymétrie importante de l'ablation du béton (Figure 4-7).

Le corium se compose principalement d'une phase oxyde dense et d'une phase métallique résiduelle. La phase métallique se compose de blocs massifs et réniformes proches des parois du creuset, mais aussi de blocs sphéroïdaux de plusieurs centimètres (Figure 4-8).

Au total, la phase métallique continue récupérée en fin d'essai s'élève à 4,3 kg, indiquant une oxydation de l'ordre de 71,9 % sans prise en compte de la phase métallique discontinue.

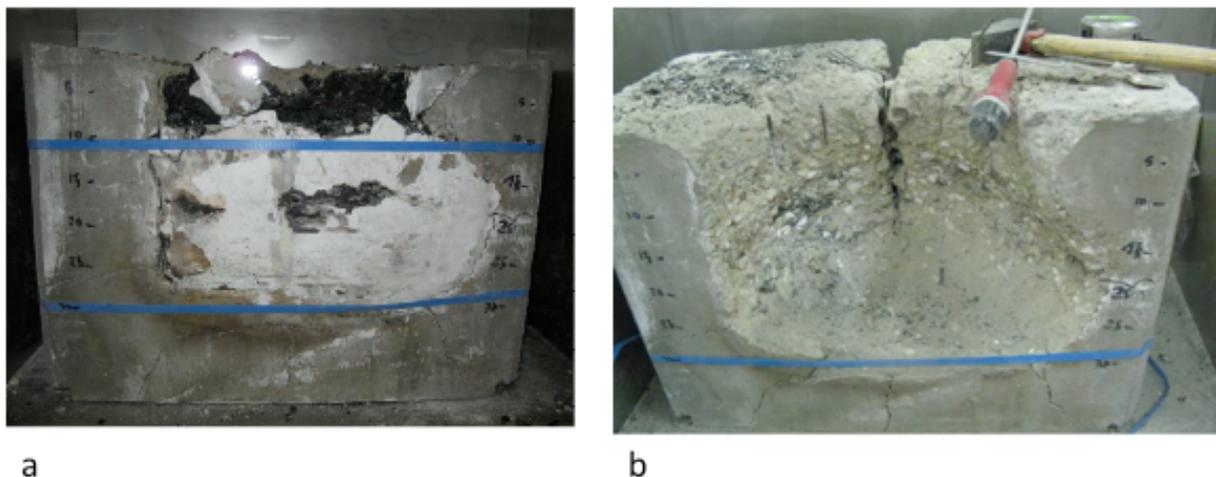


Figure 4-7 : Vue de face de la section d'essai VBS-U3, avant (a) et après (b) retrait du corium.

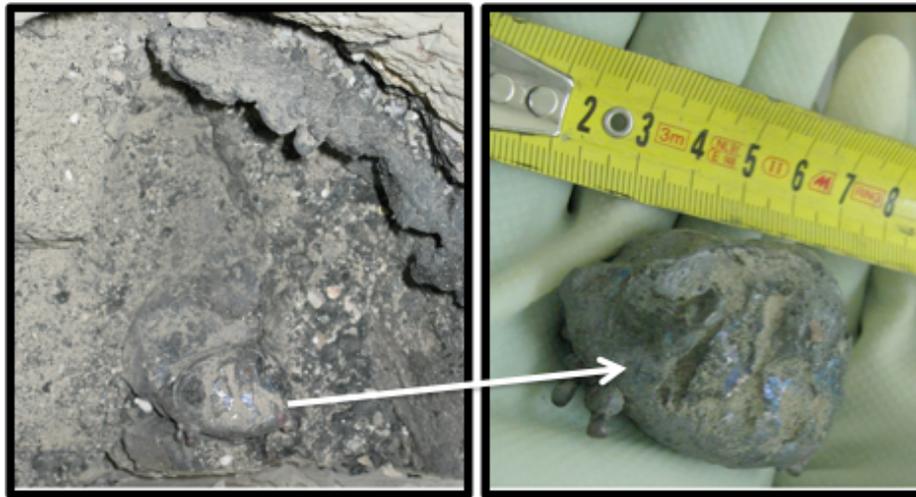


Figure 4-8 : Phase métallique résiduelle continue sous forme d'objet sphéroïdal.

A partir des observations réalisées lors du démontage de la section d'essai un schéma a été dessiné pour visualiser les phases récupérées dans le corium. Par rapport à l'essai précédent, la répartition des phase oxydes et métalliques est plus complexe lors de cet essai. La phase métallique n'a pas tendance à se stratifier verticalement, des remontés de métal au niveau des parois du creuset sont observées (Figure 4-9).

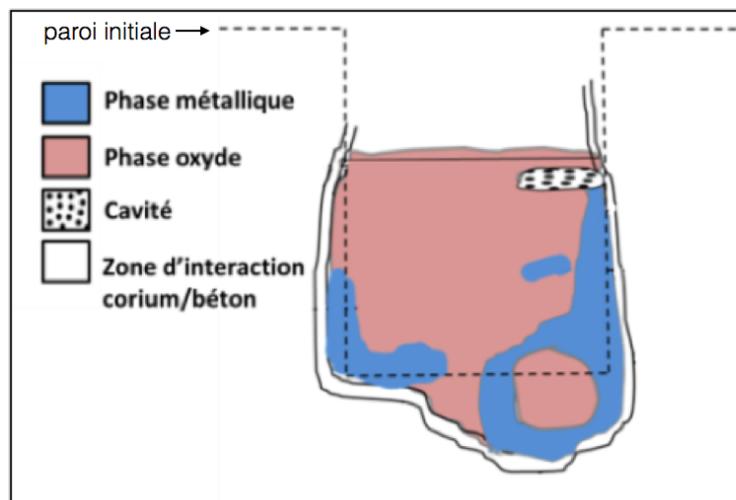


Figure 4-9 : Schéma de la section d'essai VBS-U3.

Etant donné qu'en fin d'interaction, le niveau du corium ne remplit pas la hauteur totale de la section d'essai mais se situe à une profondeur de 80 mm (l'origine étant la surface

supérieure de la section d'essai (en pointillé sur la Figure 4-9) la mesure du volume par le scanner a été réalisée de deux manières. La première en considérant le volume total de la cavité (profondeur 0 mm), la seconde en considérant le volume de la cavité à une profondeur de 80 mm (Figure 4-10). Les deux valeurs obtenues sont de 5,3 L pour une profondeur de 0 mm et de 4,7 L pour une profondeur de 80 mm. Les principaux résultats quantitatifs sont présentés dans le Tableau 4-7.

Volume ablaté max (L)	Volume ablaté min (L)	Masse acier résiduel (kg)	Oxydation (%)
5,3	4,7	4,3	71,9

Tableau 4-7 : Volumes ablatés et quantité d'acier résiduel et oxydé lors de l'essai VBS-U3.

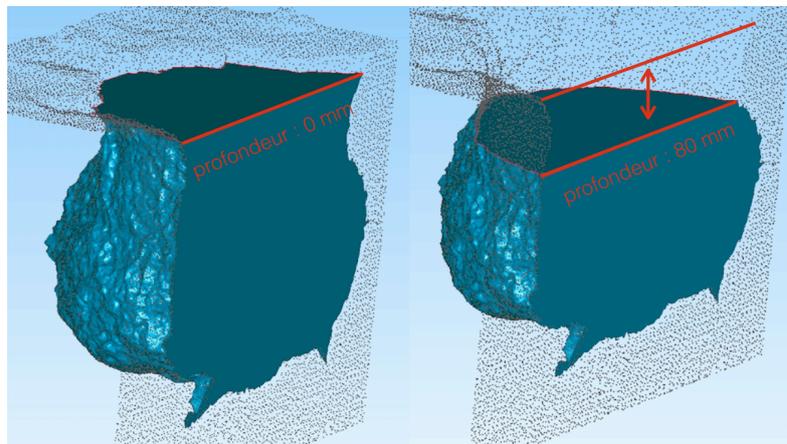


Figure 4-10 : Vue 3D de la section d'essai VBS-U3 et détermination du volume de la cavité totale (à gauche) et à une profondeur de 80 mm (à droite).

4.1.3.3. Essai VBS-U4

Lors de cet essai, le creuset a été rempli initialement à ras bord. En vue de face, aucune ablation n'est constatée (Figure 4-11-a). Sur la surface du creuset, une croûte est présente à la surface du corium, celle-ci contient des gouttelettes de métal. Sous la croûte, contrairement à l'essai VBS-U1, aucune cavité n'est observée, mais du corium relativement dense.

La majorité de la phase métallique est localisée en fond de creuset, elle est constituée d'une couche épaisse, de l'ordre de 4 cm d'épaisseur (Figure 4-11-b,c,d). Cette couche métallique repose sur une couche d'oxyde contenant des granulats du béton non fondu. La couche

métallique n'est pas complètement plane, des remontées de métal sphéroïdal ou réniforme sont observées au niveau des parois verticales du béton (Figure 4-11-d). Au total, la masse de métal récupérée après essai s'élève à 13,7 kg, indiquant que 37,4 % de l'acier a été oxydé sans prendre en compte la phase métallique discontinue.

A partir des observations réalisées lors du démontage de la section d'essai un schéma d'une coupe verticale a été dessiné pour visualiser les phases récupérées dans le corium (Figure 4-12). Au cours de cet essai, la stratification du métal par rapport au corium est plus prononcée que lors de l'essai VBS-U3. Toutefois à l'interface corium-béton, des remontées de métal sont observées comme pour l'essai VBS-U3.

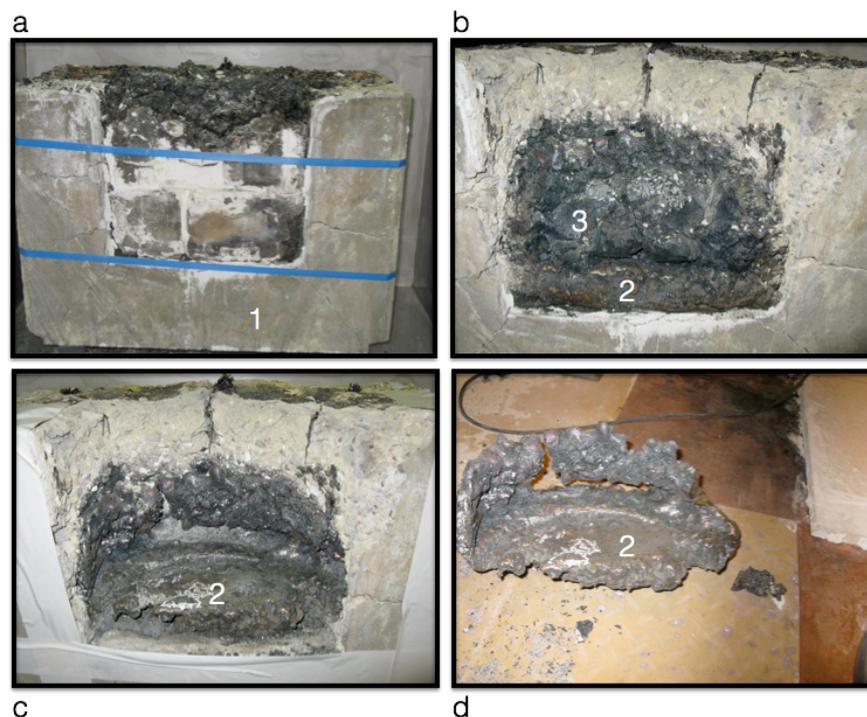


Figure 4-11 : Photographies a) de la section d'essai de face après retrait de la plaque de zirconium, b) du corium et de la couche métallique dans la section d'essai, c) de la phase métallique seule dans la section d'essai, d) de la phase métallique retirée de la section d'essai. 1) section d'essai en béton, 2) corium, 3) métal.

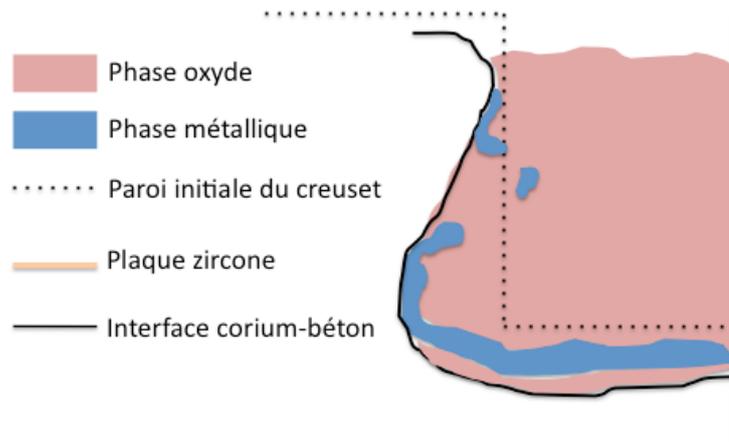


Figure 4-12 : Schéma d'une coupe verticale de la section d'essai VBS-U4.

Le volume ablaté a également été estimé à l'aide du scanner, il s'élève à 5,5 L. Le Tableau 4-8 synthétise les principales données quantitatives obtenues par ces observations.

Volume ablaté (L)	Masse d'acier résiduel (kg)	Oxydation (%)
5,5	13,7	37,4

Tableau 4-8 : Volume ablaté et quantité d'acier résiduel et oxydé lors de l'essai VBS-U4.

4.2. Analyses matériaux

Dans cette partie, sont présentées les analyses réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse, spécifiques à l'oxydation de l'acier dans le corium, ainsi que des analyses réalisées en collaboration entre plusieurs laboratoires du CEA (LPMA, LIPC et LMAC) à titre de comparaison. Principalement, les analyses ont été réalisées par Microscopie Électronique à Balayage.

4.2.1. Préparation des échantillons

Une fois que les échantillons sont prélevés dans la section d'essai, ils sont enrobés dans une résine époxy pour être polis dans le but d'être observés au microscope électronique à balayage (MEB). La préparation des échantillons de corium est réalisée en boîte à gant ; à la place de l'eau, du lubrifiant organique est utilisé. Le polissage est réalisé avec des disques de

carbure de silicium successivement de 320, 500, 800, 1000, 1200, 2000, 4000, pour finir par un polissage par des draps diamantés de 3 et 1 μm .

4.2.2. Microscope électronique à balayage

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) au CEA-Cadarache, au Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs (DEN/DTN/SMTA/LIPC) ainsi qu'à l'Institut des Transuraniens (JRC/ITU) de Karlsruhe. Le MEB utilisé au LIPC est un ZEISS EVO HD15M1 à filament LaB_6 , équipé d'un détecteur EDS OXFORD SDD X-Max 50 avec une résolution de 124 eV. Le MEB utilisé à l'Institut des Transuraniens est un Vega Tescan TS5130LSH à filament LaB_6 , équipé d'un détecteur EDS dont la limite de détection est de 0,1%.

Les observations sont réalisées par analyse des électrons rétro-diffusés. La composition des différentes phases varie avec la nuance de gris. Une phase riche en éléments lourds apparaît plus claire alors qu'une phase riche en élément léger apparaît sombre. Ainsi, une porosité apparaît en noire. Les principaux paramètres d'analyses sont présentés Tableau 4-9.

Tension	Intensité du filament	Vide	Distance de travail	Courant de sonde
20 kV	$\approx 1,9 \text{ A}$	$< 10^{-6} \text{ Torr}$	11 mm	$\approx 0,6-0,7 \text{ nA}$

Tableau 4-9 : Paramètres d'analyse du microscope électronique à balayage,

L'évolution de la composition des phases métalliques observées au MEB est évaluée à travers l'appauvrissement en chrome. L'appauvrissement en chrome est défini par la relation :

$$\text{Appauvrissement}_{\text{Cr}} = \frac{(\%Cr_{\text{acier_initial}} - \%Cr_{\text{mesuré}})}{\%Cr_{\text{acier_initial}}}$$

avec $\%Cr_{\text{acier_initial}}$ la fraction massique de chrome dans l'acier de départ, et $\%Cr_{\text{mesuré}}$, la fraction massique de chrome dans l'acier après oxydation. L'appauvrissement en chrome représente donc un écart relatif entre ces deux valeurs

L'analyse EDS est contrôlée par le logiciel INCA pour traiter les spectres. L'analyse quantitative est étalonnée à l'aide d'un échantillon de cobalt de référence. Dans les

analyses, tous les résultats sont normalisés à 100 % massique et la correction ZAF est utilisée automatiquement pour réaliser la correction sur la surface des pics après déconvolution. L'incertitude des analyses dépend de la teneur de l'élément. Typiquement pour un élément dont la teneur se situe entre 0,3 et 1 % en masse l'incertitude relative est de l'ordre de $\pm 5\%$ à $\pm 50\%$. Entre 1 et 5 % l'incertitude relative se situe entre $\pm 3\%$ et $\pm 20\%$ et pour des teneurs supérieures à 5 % l'incertitude est réduite à $\pm 1\%$ et $\pm 5\%$ (Brissonneau, 2005). Une manière de réduire les incertitudes consiste à comparer les teneurs relatives des éléments entre eux pour obtenir des résultats plus fiables.

4.2.3. Essai VBS-U1

Plusieurs échantillons localisés sur différentes zones ont été récupérés lors du démontage de la section d'essai pour être analysés. Une partie des analyses présentées ici sont extraites d'un compte rendu d'analyse réalisé au CEA (Piluso, 2010).

La Figure 4-13, localise les zones de prélèvement des échantillons dans la section d'essai :

- échantillon 1 : sur le petit volcan situé sur la croûte supérieure,
- échantillon 2 : dans la poudre à la surface du corium dense,
- échantillon 3 : dans la première couche de corium dense,
- échantillon 4 : dans la couche métallique
- échantillon 5 : interface corium-béton au point d'ablation vertical le plus profond.

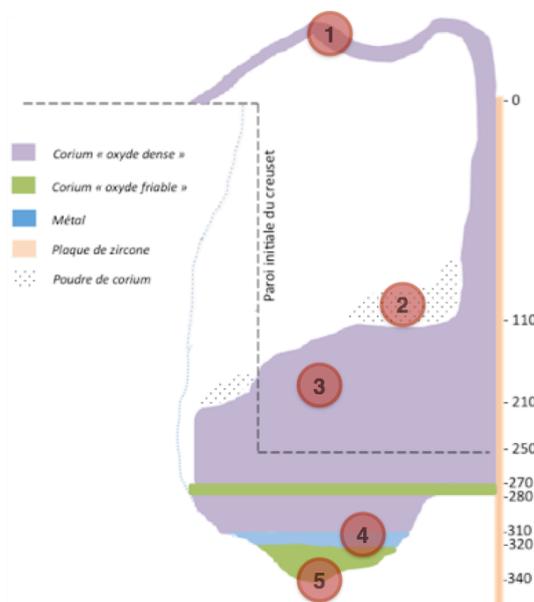


Figure 4-13 : Localisation des échantillons prélevés pour l'analyse MEB/EDS.

4.2.3.1. Echantillon 1 : volcan

La croûte d'un des six volcans présents sur la surface du corium a été analysée. La porosité dans l'échantillon a été déterminée par analyse d'image, elle s'élève à 2 % surfacique. 50 % des bulles ont une surface supérieure à 0,5 mm². Cette porosité est représentative du mélange liquide/gaz qui a été régulièrement relâché durant les éruptions de ces volcans.

Deux principales phases ont été observées, l'une correspondant au corium ($U_{0,6}Zr_{0,4}Ca_{0,3}O_2$) et l'autre enrichie en calcium correspondant à l'espèce minérale andradite ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$). Les éléments de l'acier, fer et chrome sont principalement oxydés sous la forme $Ca_3Fe_2Si_3O_4$ et $(Fe,Cr)_3O_4$. Quasiment aucune trace de nickel n'a été observée. Des particules métalliques Fe-Cr-Ca ont également été observées.

En comparaison avec la composition initiale de corium, plusieurs points ont été mis en évidence :

- un appauvrissement en uranium,
- une baisse du rapport U/Zr, qui passe de 3 à 2,5,
- un enrichissement en fer et chrome (de l'acier) sous forme oxydée, le rapport U/Fe baisse de 30 à 0,5,
- un enrichissement en élément silicium et calcium (du béton), les rapports U/Si et U/Ca passent respectivement de 20 à 1 et de 50 à 0,5.

4.2.3.2. Echantillons 2 et 5: poudres

La poudre récupérée à la surface du corium a été analysée par diffraction des rayons X pour identifier les phases cristallines présentes. Une analyse quantitative n'a pas pu être réalisée à cause de la complexité des diffractogrammes.

Les principales phases identifiées sont :

- le corium, $U_{0,5}Zr_{0,25}O_2$,
- l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, ce composé a pu s'être formé après essai par réaction entre l'oxyde de calcium et l'humidité de l'air,
- la srebodolskite, $Ca_2Fe_2O_5$,
- l'olivine, Ca_2SiO_4 ,
- la fayalite, Fe_2SiO_4 ,
- l'hématite, Fe_2O_3 .

A l'interface corium-béton, la poudre récupérée présente un diffractogramme très proche du précédent et contient de l'hydroxyde de calcium, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle avec un béton silico-calcaire, la réaction de l'oxyde de calcium avec la vapeur d'eau lors du refroidissement entraîne la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fragile et perdu lors du démontage de la section d'essai.

4.2.3.3. Echantillon 3 : corium dense

Cet échantillon a été divisé en deux échantillons. Ces échantillons présentent une porosité de l'ordre de 12 % surfacique. 50 % des bulles ont une surface supérieure à $0,3 \text{ mm}^2$. Des bulles plus grande que 1 mm^2 ont également été observées. La présence de larges bulles dans le corium indique un important dégagement gazeux lors de l'essai entraînant le piégeage de bulles de gaz dans le bain visqueux. Les principales phases observées sont le corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$, des silicates Ca_2SiO_4 ainsi que le spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ issu de l'oxydation de l'acier. L'andradite, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ est également observée. Le spinelle a précipité dans le corium sous la forme de polygones (trapézoïdal ou triangulaire) (Figure 4-14).

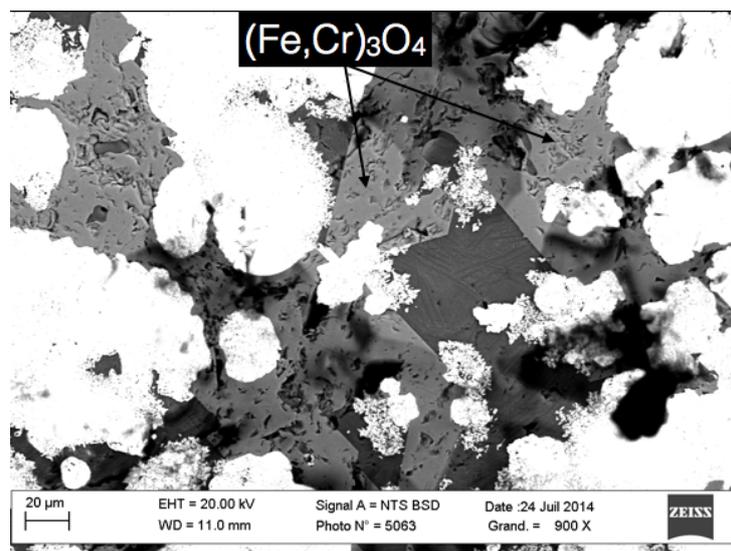


Figure 4-14 : précipités de spinelle.

Quasiment aucune phase métallique n'est retrouvée dans le corium, à l'exception de quelques gouttes métalliques (phase métallique discontinue) de quelques micromètres de diamètre, constituées uniquement de fer et de nickel (respectivement 21 et 79% en masse). Comme la phase métallique continue, cette goutte est donc totalement appauvrie en chrome et fortement appauvrie en fer étant donné que le nickel est devenu majoritaire.

Aucune couche d'oxydation à l'interface goutte-corium n'est constatée. La phase métallique discontinue pour cet échantillon est donc quasiment nulle.

4.2.3.4. Echantillon 4 : couche métallique

Les analyses montrent que l'acier est complètement appauvri en chrome. L'acier est constitué uniquement de fer et de nickel (50% en masse), indiquant une oxydation totale du chrome et une forte oxydation du fer.

Aucune trace d'uranium ou de zirconium n'a été observée dans la phase métallique résiduelle.

4.2.4. Essai VBS-U3

Plusieurs échantillons ont été analysés, une première partie des analyses matériaux a été réalisée au CEA (Piluso, 2011). La seconde réalisée dans le cadre de cette thèse à l'Institut des transuraniens de Karlsruhe (Sanchez-Brusset, 2014). Ces analyses se concentrent sur la phase métallique présente dans les échantillons prélevés, phase métallique discontinue, qui est plus importante que pour les essais VBS-U1 et VBS-U3.

La localisation des échantillons prélevés dans la section d'essai, est représentée Figure 4-15.

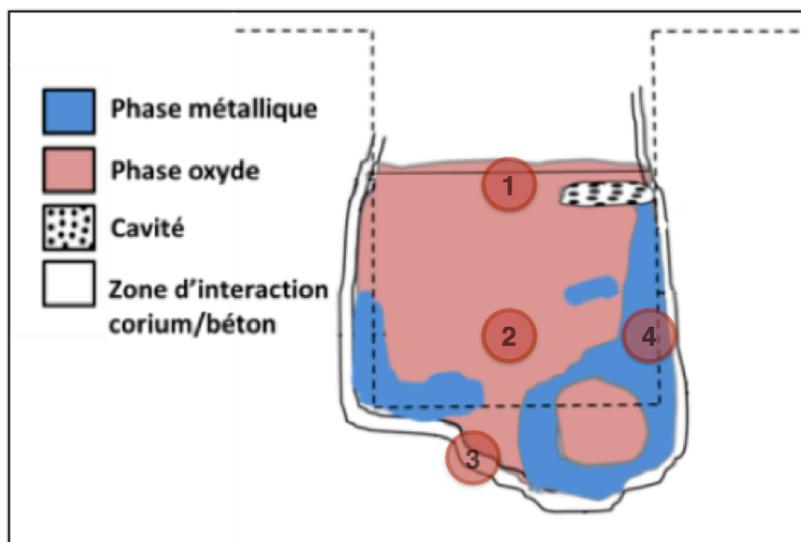


Figure 4-15 : Localisation des échantillons prélevés dans la section d'essai VBS-U3

Quatre échantillons ont été prélevés :

- échantillon 1 : dans le corium près de la surface libre
- échantillon 2 : au cœur du corium

- échantillon 3 : à l'interface corium-béton
- échantillon 4 : dans la phase métallique

4.2.4.1. Echantillon 1 : corium près de la surface libre

Cet échantillon présente une porosité de l'ordre de 30 % en surface. Il se compose principalement d'une phase oxyde, et d'une phase métallique. La phase oxyde se compose principalement d'oxydes constitués par les éléments du corium et du béton $U_{0,6}Zr_{0,2}Cr_{0,02}O_2$, $U_{0,2}Zr_{0,05}Si_{0,06}Ca_{0,03}O_2$, d'oxydes du béton $SiCaO_x$, et enfin d'oxydes formés suite à l'oxydation de l'acier Cr_2O_3 et $(Fe,Cr)_3O_4$, avec une forme polygonale (Figure 4-16).

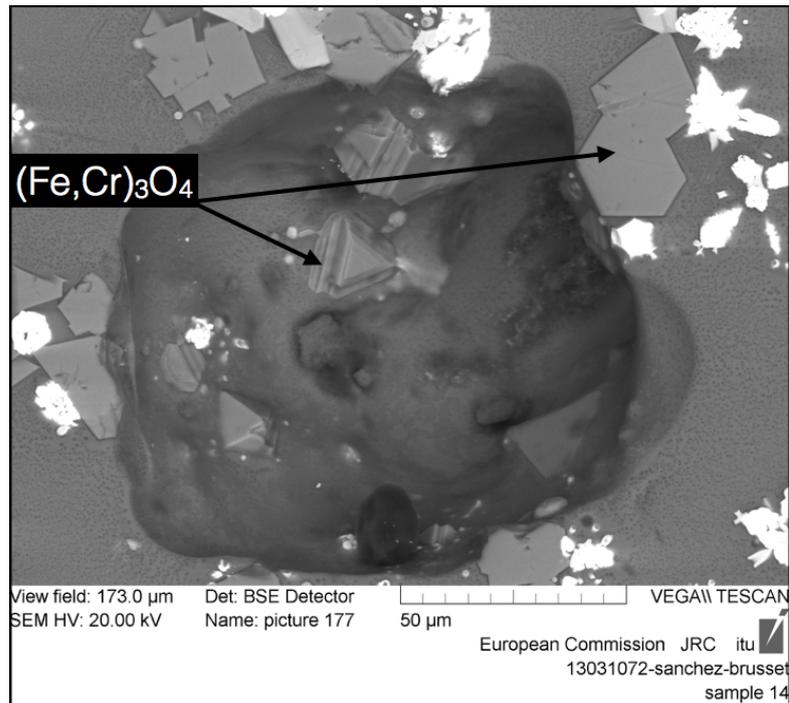


Figure 4-16 : Précipité de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$.

La phase métallique représente 6 % de la surface de l'échantillon. Elle est présente sous la forme de gouttes, de 5 à 300 μm de diamètre, dispersées dans la phase oxyde et sous une forme réniforme d'une surface de 7,3 mm^2 (représentant 4 % de la surface de l'échantillon (Figure 4-17)).

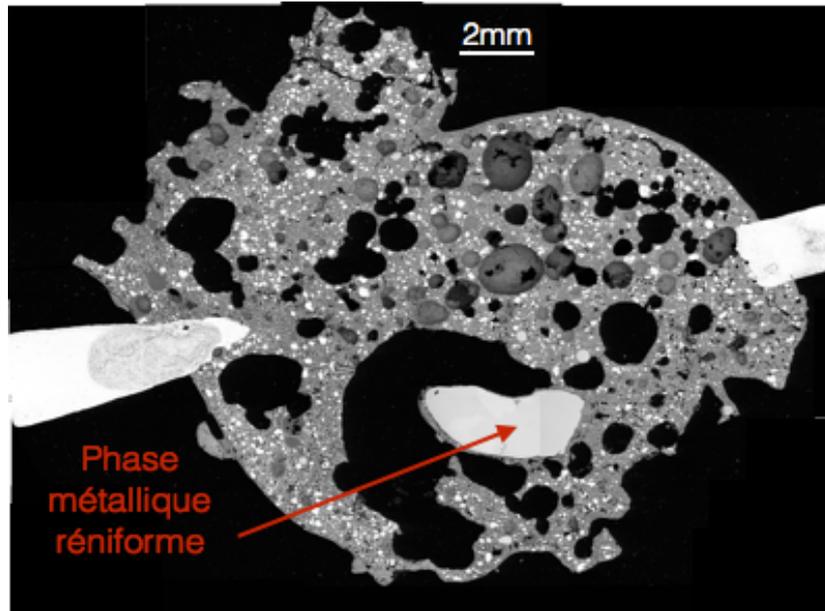


Figure 4-17 : Vue globale de l'échantillon 1 au MEB.

La composition de la phase métallique réniforme est donnée Tableau 4-9. La teneur en chrome dans l'acier n'est plus que de 8 % en masse, indiquant un appauvrissement en chrome de l'ordre de 58 % par rapport à la composition initiale de l'acier.

	Fe	Cr	Ni
Masse (%)	82,5	8	9,5

Tableau 4-9 : Composition de la phase métallique réniforme.

L'analyse des gouttes métalliques montre que leur composition dépend de leur taille :

- les gouttes inférieures à 15 μm sont complètement appauvries en nickel et constituées uniquement de chrome et de fer (20 % de chrome en masse),
- pour les gouttes de 15 à 100 μm , la masse de chrome varie entre 5 et 15 %, la masse de nickel varie entre 5 et 10 %,
- toutes les gouttes plus grandes que 100 μm possèdent une teneur en nickel de 10 % et une teneur en chrome de 9 %, proche de la composition de la phase métallique réniforme.

Contrairement aux autres essais, à l'interface goutte d'acier-corium ou goutte d'acier-bulle (porosité) une ou des couches d'oxydation ont été formées.

A l'interface goutte d'acier-bulle, trois couches d'oxyde sont formées. Ces couches d'oxydes sont composées d'hématite, Fe_2O_3 , à l'interface oxyde/gaz, de spinelle, $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, au contact de l'acier et enfin d'une couche d'oxydation interne constituée de précipités de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ dans l'acier (Figure 4-18-a,b). L'épaisseur de ces couches varie de 20 à 30 μm .

A l'interface goutte d'acier-corium, une seule couche d'oxyde est formée, elle est constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et possède une épaisseur de 1 à 5 μm (Figure 4-18-c,d).

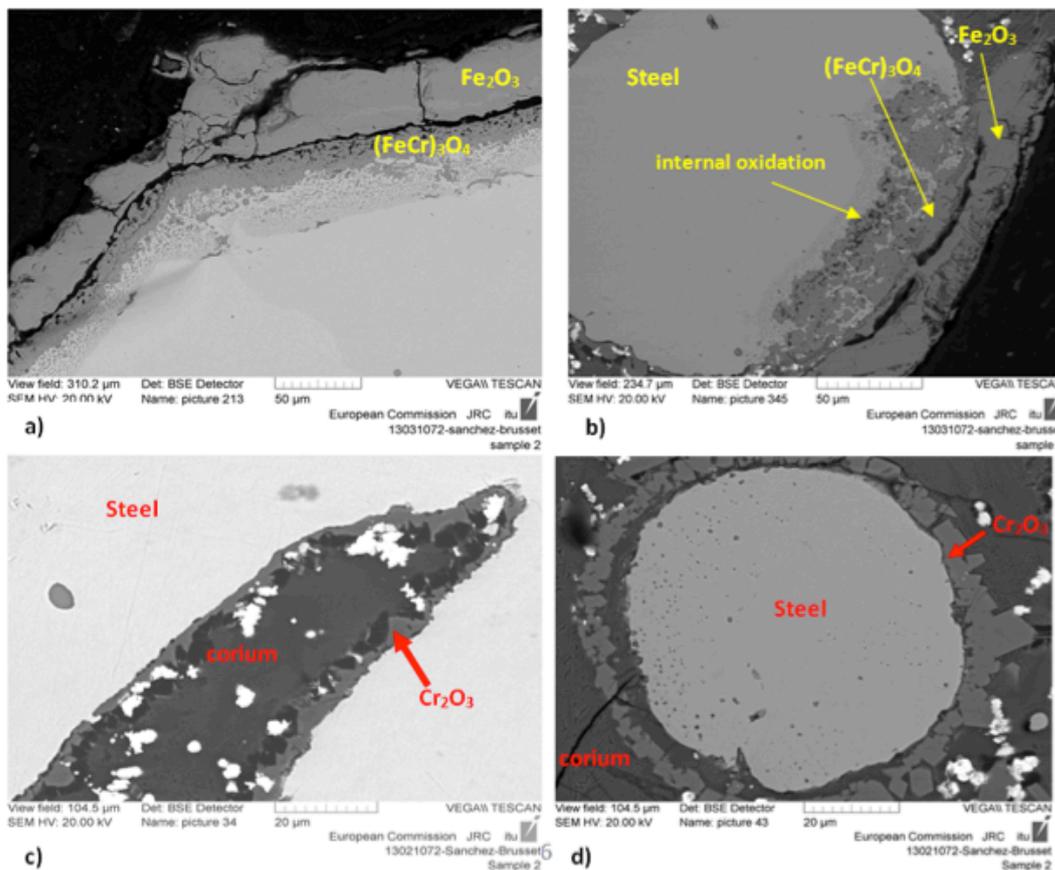


Figure 4-18 : Couches d'oxyde formées a) et b) à l'interface goutte d'acier-bulle, c) et d) à l'interface goutte d'acier-corium.

4.2.4.2. Echantillon 2 : cœur du corium

L'échantillon prélevé au cœur du corium possède une porosité de l'ordre de 15 % surfacique. L'échantillon se compose d'une phase oxyde, constituée principalement de $\text{U}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Si}_{0,02}\text{O}_2$ et $\text{U}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$ et d'une phase métallique présente sous forme de gouttes (avec un diamètre compris entre 5 μm et 100 μm) dispersées dans le corium. La phase métallique représente 3 % de la surface de l'échantillon. La teneur en chrome dans ces gouttes est

comprise entre 1 et 8 % en masse, indiquant un fort appauvrissement en chrome, de l'ordre de 95 à 58 %.

L'observation des gouttes a permis d'identifier trois mécanismes d'oxydation (Figure 4-19):

- une oxydation interne avec formation d'oxyde à l'intérieur des gouttes métalliques,
- une oxydation externe avec formation d'une couche d'oxyde uniforme à la surface des gouttes,
- une oxydation externe avec formation localisée d'oxydes.

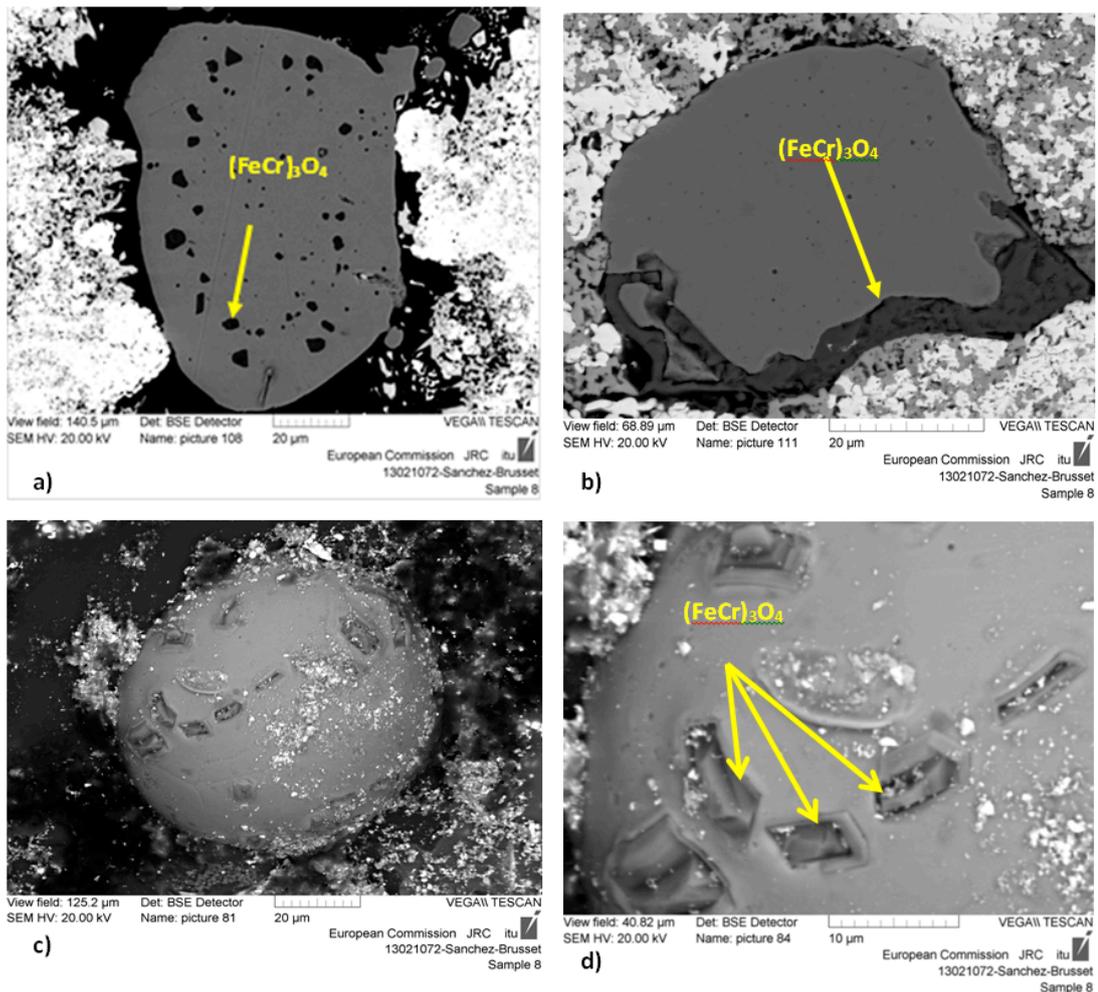


Figure 4-19 :a) Oxydation interne, b) oxydation externe avec formation d'une couche externe, c) et d) oxydation externe localisée observée sur l'échantillon 2.

Dans tous les cas, l'oxydation conduit à la formation de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$. Cet oxyde est retrouvé en grande quantité dans le corium oxyde sous la forme de plaque avec une forme trapézoïdale.

4.2.4.3. Echantillon 3 : interface corium-béton

Cet échantillon est constitué d'une matrice d'oxydes du béton $(Si,Ca)O_x$ contenant des dendrites de corium $(U,Zr)O_2$, des oxydes de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ avec une forme trapézoïdale et des gouttes métalliques, jusqu'à 20 μm de diamètre. Les gouttes métalliques représentent 1 % à 2 % de la surface de l'échantillon. Ces gouttes sont très appauvries en chrome et en nickel, de l'ordre de 95 %. Aucune couche d'oxyde n'est observée à l'interface goutte-corium. La porosité de cet échantillon s'élève à 20 % de la surface de l'échantillon.

4.2.4.4. Echantillon 4 : phase métallique

Deux échantillons métalliques ont été observés, et montrent une microstructure homogène. La phase métallique est constituée de chrome, 2 % massique. L'appauvrissement en chrome, s'élève donc à 90 %. Parallèlement l'acier est enrichi en fer, dont la teneur s'élève à 88 % massique. La teneur en nickel est de 11 % massique.

4.2.5. Essai VBS-U4

Plusieurs échantillons prélevés dans la section d'essai VBS-U4 ont été analysés. Une partie des résultats sont extraits du compte-rendu d'analyse réalisé au CEA (Brissonneau, 2013). La localisation des prélèvements est donnée sur le schéma, Figure 4-20 :

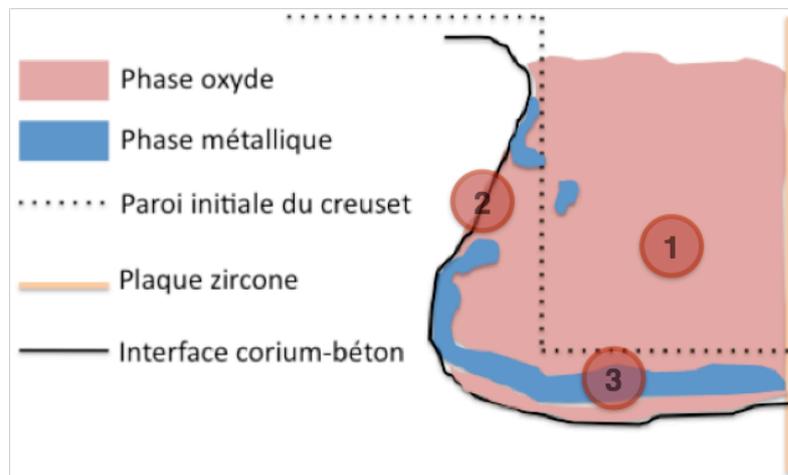


Figure 4-20 : Localisation des échantillons prélevés dans la section d'essai VBS-U4.

- échantillon 1 : au cœur du corium
- échantillon 2 : à l'interface corium-béton
- échantillon 3 : dans la couche métallique.

4.2.5.1. Echantillon 1 : cœur du corium

L'échantillon prélevé au cœur du corium contient des granulats de silice provenant du béton. Ces granulats occupent 40 % de la surface et n'ont pas été fondus. La porosité surfacique de cet échantillon s'élève à 25 %. La taille des bulles varie de quelques dizaines de micromètres à 1,2 millimètres. Une goutte métallique de 800 μm de diamètre est observée. Par rapport à l'acier de départ, cette goutte est appauvrie en chrome, dont la masse s'élève à 6 %. La teneur en fer s'élève à 84 %, la teneur en nickel est de 10 %. L'appauvrissement en chrome est donc de l'ordre de 70 %. Aucune couche d'oxyde n'est observable à l'interface goutte-corium.

4.2.5.2. Echantillon 2 : interface corium-béton

L'échantillon 2 présente des zones riches en corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$, des zones riches en oxyde de béton ainsi que des granulats. Des bulles de 10 à 1,3 mm de diamètre sont présentes dans l'échantillon.

Les zones riches en corium se composent de cinq phases :

- de la silice,
- du spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,
- d'oxyde de chrome Cr_2O_3
- des gouttes métalliques de quelques micromètres de diamètre,
- du corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ riche en zirconium,
- du corium $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ riche en uranium.

Le spinelle a précipité sous la forme d'aiguilles ou de polygones de forme pyramidale (Figure 4-21).

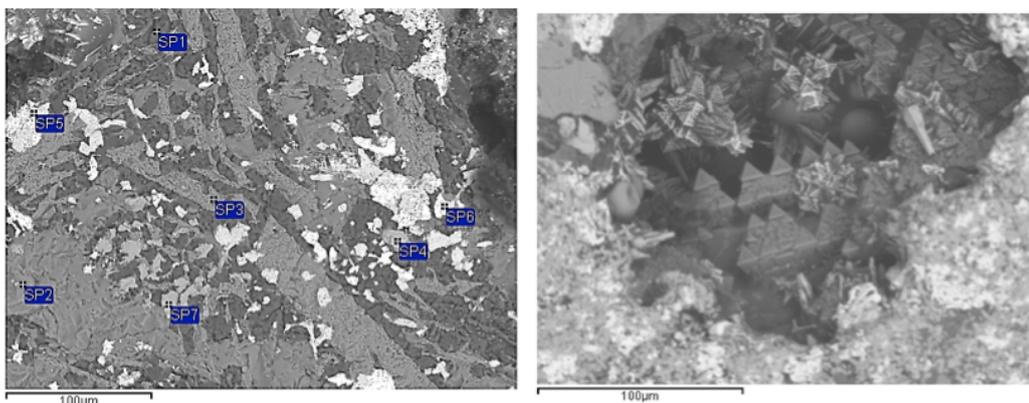


Figure 4-21 : Oxyde de chrome sous forme d'aiguilles (à gauche) et spinelle sous forme de polygones pyramidaux (à droite).

Les zones riches en béton, sont constituées principalement d'oxyde riche en silicium et calcium (deux fois plus de silicium). Les granulats sont constitués de silice. Les gouttes métalliques ne présentent aucune couche d'oxydation.

Des gouttes métalliques de 20 μm de diamètres sont observées (phase discontinue). Ces gouttes métalliques ne présentent pas de couche d'oxydation. Ces gouttes sont composées de fer, chrome et nickel (respectivement, 85, 5 et 10 % en masse). La répartition des gouttes métalliques est très hétérogène, sur tout l'échantillon, cette phase métallique discontinue représente environ 2 % de la surface de l'échantillon.

4.2.5.3. Echantillon 3 : couche métallique

L'échantillon métallique prélevé dans la couche métallique, présente une microstructure homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Aucune couche d'oxyde n'est observée aux extrémités de l'échantillon.

L'oxydation de l'acier se traduit par une modification de sa composition. Sa composition est proche de la goutte métallique observée dans le corium. La teneur en chrome est de 11 % en masse, indiquant un appauvrissement en chrome de 43%. Les teneurs en fer et nickel sont respectivement de 77 et 12 % en masse.

4.2.6. Synthèse sur l'oxydation de l'acier dans les essais VULCANO

Trois essais VULCANO contenant une phase métallique (acier inoxydable) et une phase oxyde (corium-béton) ont été étudiés.

Ces essais montrent que la phase métallique du corium après essai se retrouve sous deux formes :

- une phase métallique continue, séparée macroscopiquement de la phase oxyde
- une phase métallique discontinue, sous la forme de gouttes microscopiques, en émulsion dans la phase oxyde.

Le Tableau 4-10, synthétise les principaux résultats obtenus après analyse, sur la phase métallique continue et sur la phase métallique discontinue.

La phase métallique discontinue présente des hétérogénéités importantes: pour l'essai VBS-U3 cette phase peut représenter entre 3 et 6 % (en masse) dans les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse alors que pour d'autres échantillons oxydes elle est nulle (échantillons non présentés dans cette thèse).

Pour ces raisons, dans la suite de cette étude, il n'a été considéré que la phase métallique continue dans les analyses.

Essais	VBS-U1	VBS-U3	VBS-U4
Acier initial (kg)	13,7	15,3	21,9
Phase métallique continue (kg)	1,2	4,3	13,7
Phase métallique discontinue (% surfacique)	< 1	6	2
Phase métallique discontinue (kg)	<0,4	2	0,6

Tableau 4-10 : Proportion maximale de la phase métallique discontinue dans le corium lors des essais VULCANO oxyde-métal.

De manière attendue, la masse d'acier oxydée a été plus importante lors de l'essai VBS-U1 utilisant un béton silico-calcaire, que pour l'essai VBS-U3 utilisant un béton siliceux car le béton silico-calcaire fournit proportionnellement plus de moles de gaz oxydant que le siliceux.

En revanche de manière inattendue, les niveaux d'oxydation obtenus pour les deux séries d'essai apparaissent trop élevés si on considère l'équilibre thermodynamique. Il faut également souligner que pour un temps d'interaction identique de l'ordre de 4 h, 91,2 % de l'acier est oxydé pour le béton silico-calcaire contre 71,9% pour le béton siliceux alors qu'il existe un facteur trois pour la quantité (massique) de gaz oxydant entre les deux types de bétons. Même si tous les paramètres ne sont pas strictement égaux, ces écarts nécessitent d'identifier leur origine.

Quelle que soit la nature du béton, la phase métallique continue est appauvrie en chrome. L'appauvrissement en chrome est de 100 % pour l'essai VBS-U1, de 90% pour l'essai VBS-U3 et de 44 % pour l'essai VBS-U4, entraînant une modification de la composition de la phase métallique. Il y a donc une relation directe entre l'appauvrissement en chrome et la quantité d'acier oxydé.

Pour les mécanismes d'oxydation à l'état solide, il a été montré que l'appauvrissement en chrome concerne une zone limitée immédiatement au contact de la couche d'oxyde : l'appauvrissement en chrome est donc localisé et dépend des mécanismes de diffusion du chrome pour alimenter la croissance de la couche d'oxyde (Shreir, 1995 et Wood, 1964). Pour les mécanismes d'oxydation à l'état liquide de l'acier, concernant les essais VULCANO, le coefficient de diffusion du chrome dans l'acier doit être plus grand qu'à l'état solide. Cette diffusion accélérée doit permettre un appauvrissement volumique total du chrome comme il a pu être observé lors des analyses post-tests.

Quelle que soit la nature du béton, siliceux ou silico-calcaire, l'oxydation de l'acier a conduit principalement à la formation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ et à l'absence d'oxydation du nickel. Ces résultats expérimentaux sont différents de ceux obtenus à partir des calculs à l'équilibre thermodynamique (voir Chapitre 3) pour lesquels seuls les phases oxydes $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ et $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$ sont formées. Enfin, pour le béton silico-calcaire il se forme la phase oxyde $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ qui n'est pas trouvée dans les calculs à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, ces résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats expérimentaux observés lors de l'oxydation de l'acier inoxydable à l'état liquide par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène, c'est-à-dire la formation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ (Chapitre 3). Concernant le nickel, celui-ci est retrouvé dans la phase métallique continue et dans la phase métallique discontinue. Pour la phase métallique discontinue, il est observé un appauvrissement relatif en fer et l'absence de chrome, ce qui est un résultat analogue aux résultats obtenus par Valin (Chapitre 2). Pour les gouttes de métal les plus petites, leur composition est constituée majoritairement de fer et d'un reliquat de chrome (15 % en masse).

Pour l'essai VULCANO VBS-U3, il a été possible d'étudier l'oxydation des gouttes d'acier (phase métallique discontinue) grâce à l'existence de différents types d'interface, acier-bulle ou acier-corium :

- A l'interface acier-corium, la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ou de spinelle enrichi en chrome $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ ($y > x$) indique un degré d'avancement de l'oxydation différent suivant le potentiel d'oxygène local. Par ailleurs, pour certaines gouttes, il est observé un processus d'oxydation interne, conduisant à la formation de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, de manière analogue à ce qui a pu être vu au Chapitre 2 en présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone.

- A l'interface acier-bulle, trois couches d'oxyde se forment, une couche d'oxydation interne de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ une couche intermédiaire de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ au contact de l'acier et une couche externe d'hématite Fe_2O_3 . Entre la couche de spinelle et la couche d'hématite se trouve une cavité. La superposition de ces couches d'oxyde et la présence d'une cavité est identique à ce qui est observé pour l'oxydation de l'acier 304L en vapeur d'eau. (Chapitre 2, Asteman, 2002).

Comme décrit au Chapitre 2 pour les processus d'oxydation en vapeur d'eau, la formation d'une couche externe composée uniquement d'hématite Fe_2O_3 complètement appauvrie en chrome pourrait être attribuée à la volatilisation du chrome sous forme d'hydroxyde de chrome (Asteman, 2002, Young, 2008 ; Jonsson 2005 ; Saunders, 2008).

Les analyses post-test des essais VULCANO-ICB oxyde métal fournissent donc des informations importantes sur les processus d'oxydation et la nature des phases formées, mais ne fournissent pas d'information sur la cinétique d'oxydation de l'acier.

Ce dernier point est abordé dans la dernière partie de ce chapitre, en proposant une modélisation de la cinétique d'oxydation lors des essais VULCANO à partir de l'analyse des données en dynamique de l'ablation des bétons.

4.3. Modélisation de la cinétique d'oxydation

4.3.1. Objectif et méthode

L'objectif de cette étude est de déterminer la cinétique de la phase métallique en ne considérant les gaz du béton, H_2O et CO_2 , comme unique source d'oxydation de l'acier. En établissant les cinétiques de relâchement de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone dans le corium, il est possible de remonter à une cinétique d'oxydation.

Deux approches ont été utilisées pour l'oxydation de la phase métallique :

- dans la première approche, de manière analogue à la modélisation de l'interaction corium-béton dans les codes de calculs de sûreté nucléaire, seuls les gaz provenant du béton ablaté sont pris en compte,
- dans la seconde approche, toute la vapeur d'eau relâchée à 100 °C et tout le dioxyde de carbone relâché à 700 °C dans le béton sont pris en compte, cette approche étant « enveloppe ».

Dans la première approche, la cinétique de l'isotherme d'ablation du béton est déterminée pour en déduire la masse de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone ajoutée au corium. Dans la seconde approche, il faut y ajouter les cinétiques des isothermes 100 et 700 °C qui doivent être évaluées.

Le choix des températures 100 et 700 °C est basé sur les analyses thermogravimétriques du béton (Malaval, 2006). Les résultats de ces analyses montrent un premier relâchement de l'eau libre du béton à 100 °C et un premier relâchement de dioxyde de carbone à 700 °C provenant de la décarbonatation des carbonates de calcium.

Enfin, une fois que les cinétiques d'ablation et de relâchement des gaz sont déterminées, les équilibres chimiques sont modélisés à l'aide du minimiseur d'énergie de Gibbs, GEMINI2 couplé à la base de données thermodynamique Nucléa10. La quantité d'acier oxydé peut ainsi être calculée à chaque pas de temps.

4.3.2. Modélisation de la cinétique d'ablation

Pour évaluer l'ablation du béton, il est nécessaire de définir une température d'ablation. Jusqu'à présent la température d'ablation utilisée dans les outils de simulation correspond à la présence de 30 % volumique de béton à l'état liquide. Avec ce critère les températures d'ablation des bétons siliceux et silico-calcaires sont estimées respectivement à 1427 et 1300 °C (Chapitre 1).

Dans cette étude, une autre température d'ablation est proposée, basée sur deux critères en rapport avec la physico-chimie du béton et sa tenue mécanique.

A la température de solidus du mortier, qui est la matrice du béton (Chapitre 1), l'ensemble des gaz du béton (H_2O et CO_2) a disparu, entraînant d'une part une modification physico-chimique importante et d'autre part une fragilisation du béton solide par l'apparition des premières gouttes de liquide. Le béton est donc fortement dégradé à partir de la température de solidus et va se mélanger au bain liquide. Pour cette raison, il est proposé de prendre comme température d'ablation, la température de solidus du mortier.

Pour calculer les températures de solidus des mortiers des bétons siliceux et silico-calcaires utilisés dans les essais VULCANO oxyde-métal, le minimiseur d'énergie de Gibbs GEMINI-2 a été utilisé. Le Tableau 4-11 présente les résultats obtenus.

Température d'ablation	Siliceux	Silico-calcaire
°C	1147	1337
K	1420	1610

Tableau 4-11 : Température théorique d'ablation des bétons siliceux et silico-calcaire.

4.3.2.1. Détermination du volume ablaté

La méthode est basée sur la mesure de températures par les thermocouples implantés dans le béton qui constituent aussi un maillage 3D de la section d'essai. Grâce à ces thermocouples, il est possible de suivre l'évolution de la température dans le béton au cours de l'essai et donc d'établir la progression du front d'ablation du béton.

En effet en connaissant la température d'ablation du béton ainsi que son évolution en fonction du temps, on peut en déduire la quantité de béton ablaté qui est injectée dans le corium.

Pour cela, le temps au bout duquel chaque thermocouple atteint la température d'ablation est extrait des relevés de température réalisés au cours de l'essai. Sur chaque azimut, les vitesses d'ablation entre deux thermocouples d'une même ligne ou d'une même colonne peuvent alors être calculées.

A l'aide de ces vitesses d'ablation, il est possible de calculer, à chaque seconde et pour chaque rangée de thermocouples l'épaisseur de béton ablaté. A partir de l'épaisseur, la surface ablatée entre deux épaisseurs de béton est déterminée à chaque seconde puis le volume entre deux azimuts est également déterminé à chaque seconde. Le volume ablaté final est une moyenne des trois azimuts. Le détail de la méthode est présenté dans l'Annexe 5. C'est ainsi qu'est calculé le volume ablaté à partir des thermocouples. Cette méthode de calcul permet de proposer une approximation du volume ablaté en fonction du temps.

A partir du volume il est alors possible de déterminer la masse de béton ablaté en fonction du temps et donc de déterminer à chaque seconde de l'essai la composition du bain. Il est alors possible d'estimer les différentes phase existante (corium, acier, béton) en supposant l'équilibre thermodynamique. L'exploitation de ces calculs permet de tracer l'évolution de l'oxydation de la phase métallique en fonction du temps.

4.3.2.2. Validation du modèle

Un point de validation des calculs est la correspondance entre le volume ablaté final calculé par cette méthode et le volume ablaté final mesuré expérimentalement sur les sections d'essais VUCLANO. La Figure 4-22 présente les trois courbes d'ablation lors des essais VBS-U1, VBS-U3 et VBS-U4. Plusieurs calculs, non présentés dans ce mémoire, ont été réalisés avec différentes températures d'ablation. Les résultats les plus satisfaisant ont été obtenus en prenant comme température d'ablation la température de solidus du mortier.

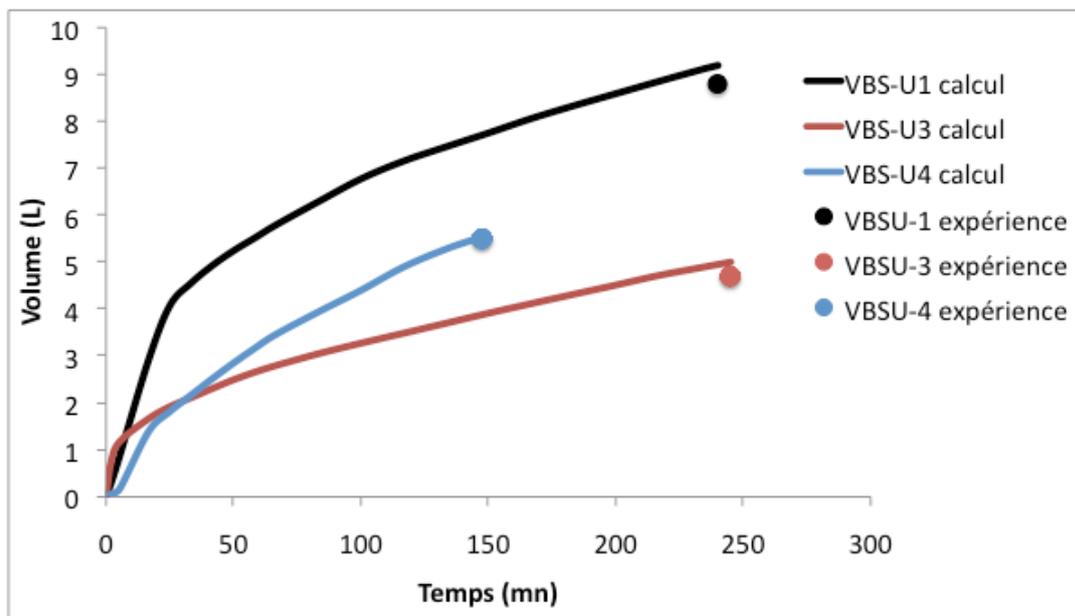


Figure 4-22 : Cinétique d'ablation lors des essais VBS-U1, VBS-U3 et VBS-U4.

La comparaison des valeurs finales expérimentales et calculées est synthétisée dans le Tableau 4-12. Les résultats montrent que les volumes calculés sont très proches des valeurs expérimentales, avec un écart relatif compris entre 0 et 6 %. A noter que pour l'essai VBS-U3, le volume de béton ablaté correspond à la moyenne des volumes ablatés maximal et minimal déterminés par le scanner. Ces résultats valident pour partie la méthode. La méthode de calcul, identique pour les trois essais, est dépendante uniquement de la température d'ablation des bétons et de la fiabilité des mesures de température.

Essais	VBS-U1	VBS-U3	VBS-U4
Volume final expérimental (L)	8,8	5,3-4,7	5,5
Volume final Calculé (L)	9,2	5	5,5
Ecart relatif (%)	4	6	0

Tableau 4-12 : Volumes ablatés expérimentaux et calculés pour les essais VULCANO oxyde-métal

Par ailleurs, les résultats montrent que pour les trois essais, deux types de comportements sont observés : un premier comportement associé une ablation rapide du béton, suivi par un ralentissement de l'ablation. Pour l'essai VBS-U1, cette phase d'ablation rapide dure 25 min, pour VBS-U3 elle dure 5 min et pour VBS-U4, 17 min.

Cette forte ablation dans les premiers instants peut être liée à l'apparition d'un régime transitoire dans les premiers instants après l'arrivée du corium dans le béton, qui serait donc suivie par un régime stable au cours duquel l'ablation est relativement moins importante,.

4.3.3. Modélisation de la cinétique d'oxydation

4.3.3.1. Oxydation de l'acier par les gaz du béton ablaté

Dans un premier temps, l'oxydation de l'acier par les gaz du béton uniquement est étudiée. La cinétique de relâchement des gaz dans le corium est donc suivie à 1139 et 1317 °C respectivement pour les bétons siliceux et silico-calcaires. Pour les raisons expliquées précédemment, la température du corium au cours de l'essai n'est pas connue. La température est estimée à 2000 K.

Pour être « enveloppe », les calculs sont effectués entre 1800 et 2500 K, par pas de 100 K, encadrant la valeur moyenne de la température estimée pour les essais VULCANO-VBS. Les résultats sont présentés en pourcentage d'acier oxydé par rapport à la quantité d'acier initiale. L'oxydation finale est comparée à la valeur expérimentale obtenue en négligeant la phase métallique discontinue, présente dans le corium, étant donné les grandes incertitudes liées à cette phase métallique.

Pour l'essai VBS-U1, les résultats sont présentés Figure 4-23. L'oxydation finale calculée aux trois températures est relativement éloignée de l'oxydation finale expérimentale. Elle

s'élève à 76 % à 2500 K, 70 % à 2200 K et 65 % à 1800 K alors qu'expérimentalement l'oxydation est de 91,2 %.

Pour l'essai VBS-U3, les résultats sont présentés Figure 4-24. L'oxydation finale calculée est également trop faible par rapport à l'oxydation obtenue expérimentalement. L'écart est encore plus grand pour cet essai. En effet l'oxydation calculée s'élève à 20 % à 2500 K, 16 % à 2200 K et 13 % à 1800 K alors qu'expérimentalement l'oxydation est de 71,9 %.

Pour l'essai VBS-U4 (Figure 4-25), comme pour les essais précédant, l'oxydation calculée est également trop faible par rapport au niveau d'oxydation expérimentale observé. La quantité d'acier oxydé s'élève à 17 % à 2500 K, 14 % à 2200 K et 10 % à 1800 K. Expérimentalement, l'oxydation de l'acier atteint 37,4 % lors de cet essai.

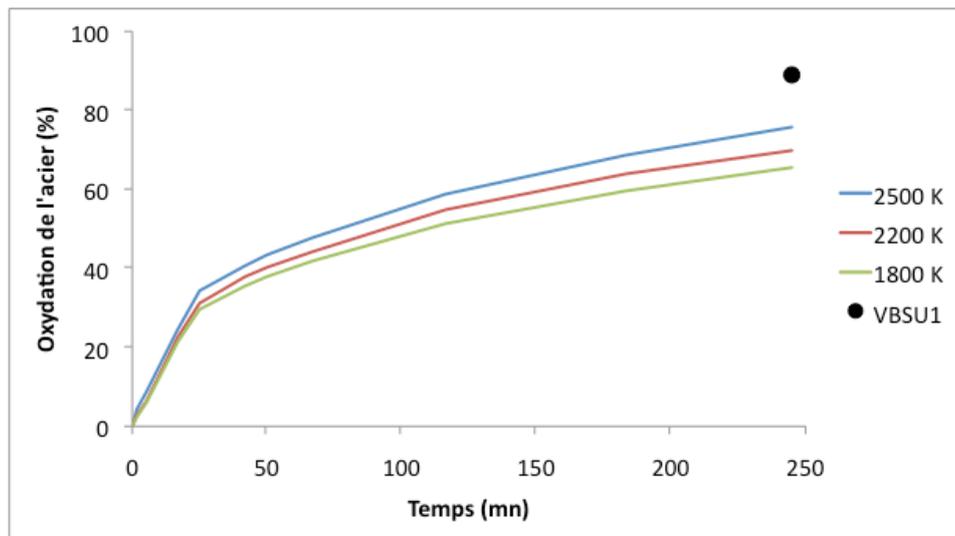


Figure 4-23 : Cinétique d'oxydation de l'acier par les gaz du béton lors de l'essai VBS-U1.

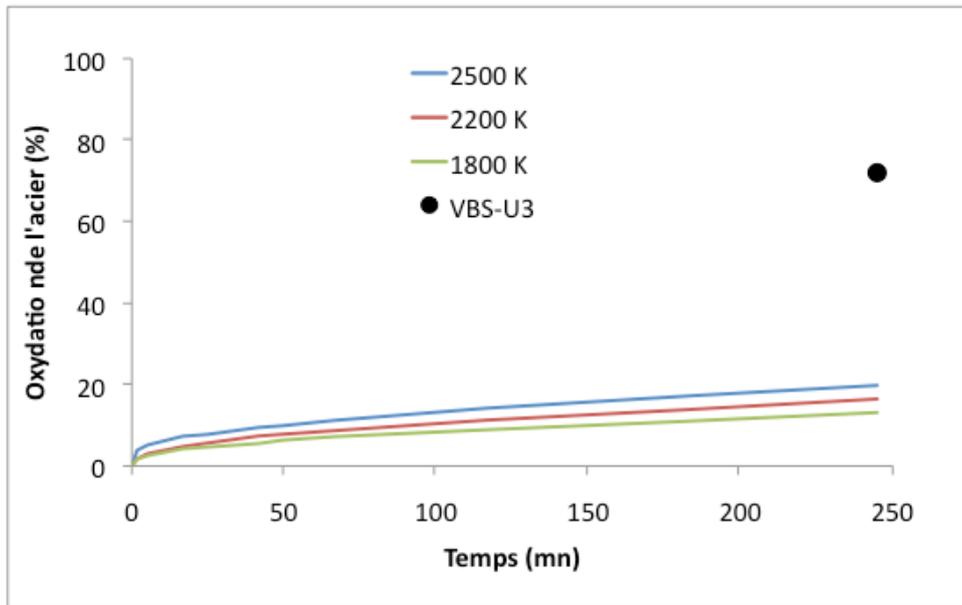


Figure 4-24 : Cinétique d'oxydation de l'acier par les gaz du béton lors de l'essai VBS-U3.

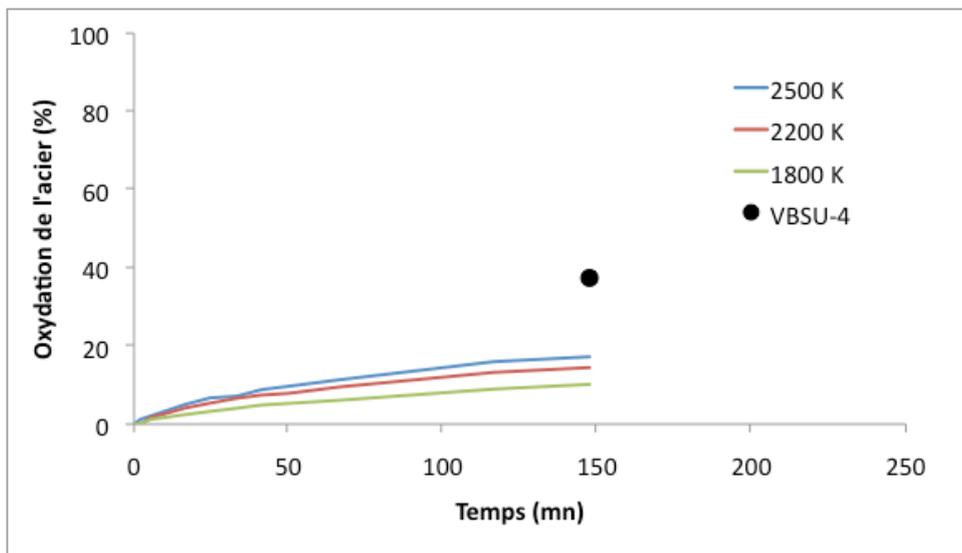


Figure 4-25 : Cinétique d'oxydation de l'acier par les gaz du béton lors de l'essai VBSU-4.

Le Tableau 4-13 présente l'écart relatif entre les quantités d'acier calculées et expérimentales à la température de 2000 K, prise comme référence. Pour un béton silico-calcaire, un écart relatif de l'ordre de 25 % est constaté, pour les bétons siliceux, l'écart est encore plus important de l'ordre de 70 % à 80 %.

Essais	Oxydation expérimentale (%)	Oxydation calculée (%)	Ecart relatif (%)
VBS-U1	91,2	68	25
VBS-U3	71,9	15	79
VBS-U4	37,4	12	68

Tableau 4-13 : Comparaison des quantités d'acier oxydé par les gaz du béton à 2000 K.

Quelle que soit la température, la quantité de gaz contenue dans le béton ablaté est insuffisante pour retrouver les quantités d'acier oxydé dans les trois essais VULCANO oxyde-métal. Une source supplémentaire d'oxydation est donc nécessaire pour atteindre les quantités d'acier oxydé.

4.3.3.2. Oxydation de l'acier par les gaz relâchés à 100 et 700 °C

En considérant la vapeur d'eau libérée à 100 °C et le dioxyde de carbone à 700 °C, comme source d'oxydation supplémentaire, il est possible d'augmenter la quantité de gaz oxydant. En effet, le volume de béton affecté par ces deux températures est bien supérieur au volume de béton affecté uniquement par la température d'ablation, ce qui entraîne une production de gaz oxydant dans le béton bien supérieure à celle issue du béton ablaté seul. Le Tableau 4-14 présente la proportion de volume total de béton concerné par les trois isothermes aux trois essais.

Volume de béton (%)	Température d'ablation	700 °C	100 °C
VBS-U1	14,6	17,1	59,1
VBS-U3	7,9	13,1	74,6
VBS-U4	9	15	56

Tableau 4-14 : Proportion de volume de béton affecté par la température d'ablation et les températures 100 et 700 °C.

Les résultats d'oxydation pour les trois essais sont présentés sur les Figures 4-26 à 4-28.

Pour l'essai VBS-U1, la quantité d'acier oxydé est de 94 % à 2200 K et 89 % à 1800 K. A 2500 K, l'acier est totalement oxydé au bout de 67 min. L'oxydation expérimentale est comprise dans le domaine d'oxydation obtenu par le calcul. Elle est proche de l'oxydation calculée entre 1800 et 2000 K qui est de 90 et 93 % respectivement.

Pour l'essai VBS-U3, la quantité d'acier oxydé à 2500 K est de 74.8 %, à 2200 K elle est de 69,01 % et à 1800 K elle est de 64,2 %. La quantité d'acier oxydé expérimentale est également comprise dans le domaine d'oxydation obtenu par le calcul. Celle-ci est proche de la quantité d'acier oxydé calculé à 2400 K qui est de 71,7 %. Pour l'essai VBS-U4, les quantités d'acier oxydé atteignent les valeurs de 49,3 % à 2500 K, 43,8 % à 2200 K et 39,9 % à 1800 K. Contrairement aux deux essais précédents, la quantité d'acier oxydé expérimental est en dehors du domaine d'oxydation calculé entre 1800 et 2500 K. Néanmoins, la quantité d'acier oxydé expérimentale est relativement proche de celle calculée à 1800 K.

A titre de comparaison, les résultats calculés à 2000 K sont présentés sur la Figure 4-29 et dans le Tableau 4-15.

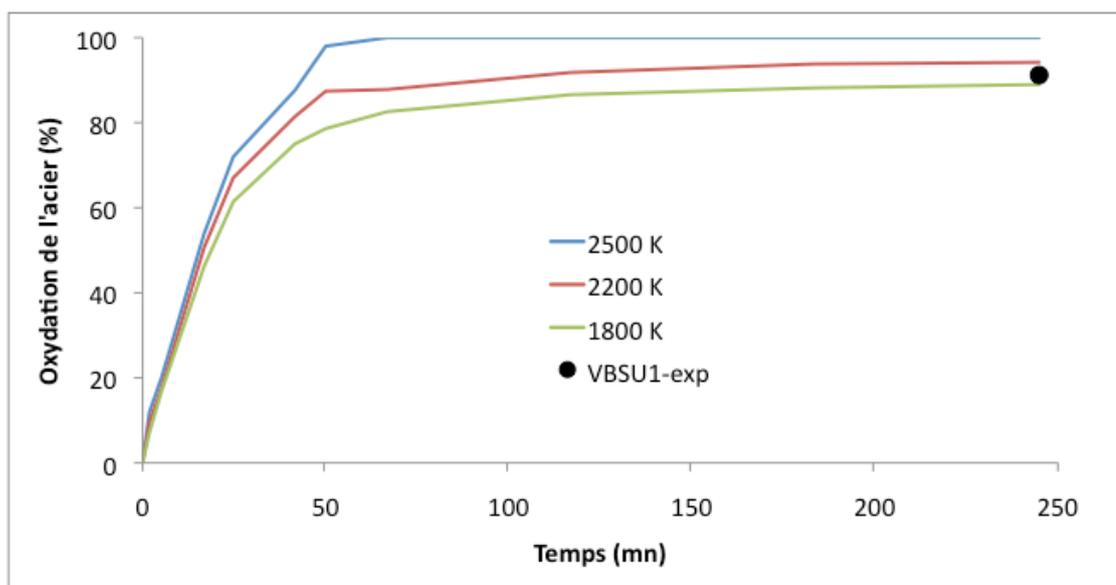


Figure 4-26 : Cinétique d'oxydation de l'acier par les gaz du béton ablaté et non ablaté lors de l'essai VBS-U1.

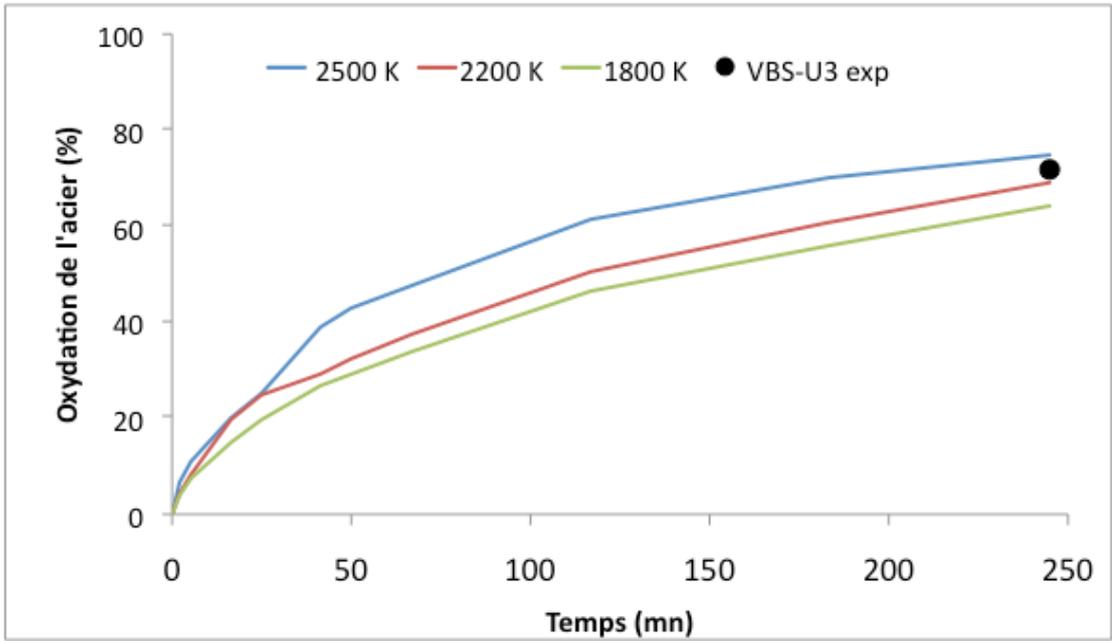


Figure 4-27 : Cinétique d'oxydation de l'acier par les gaz du béton ablaté et non ablaté lors de l'essai VBS-U3.

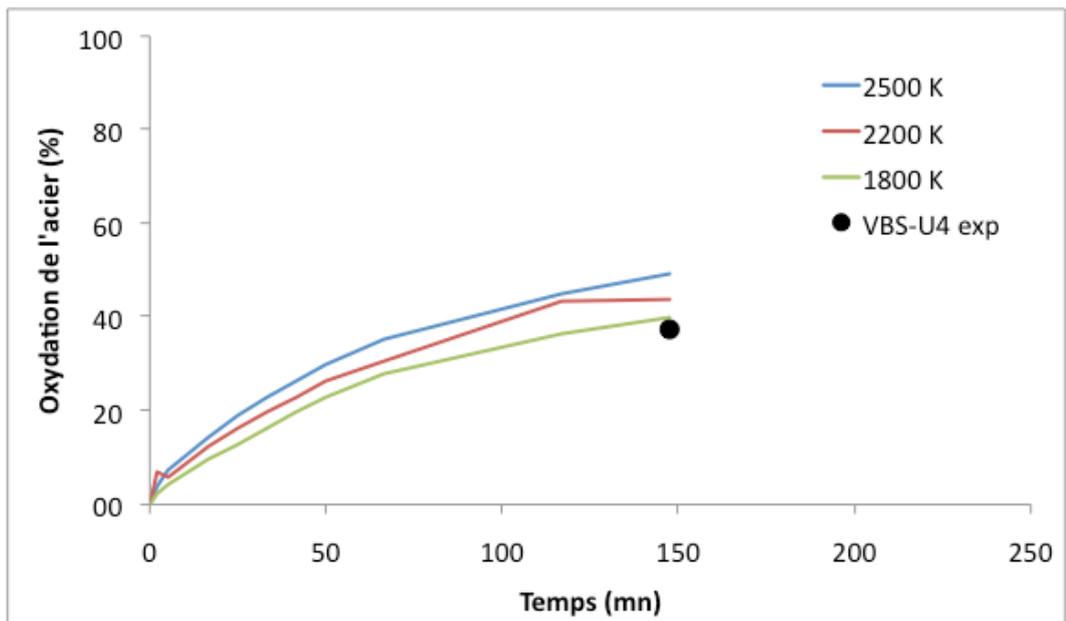


Figure 4-28 : Cinétiques d'oxydation de l'acier par les gaz du béton ablaté et non ablaté lors de l'essai VBS-U4.

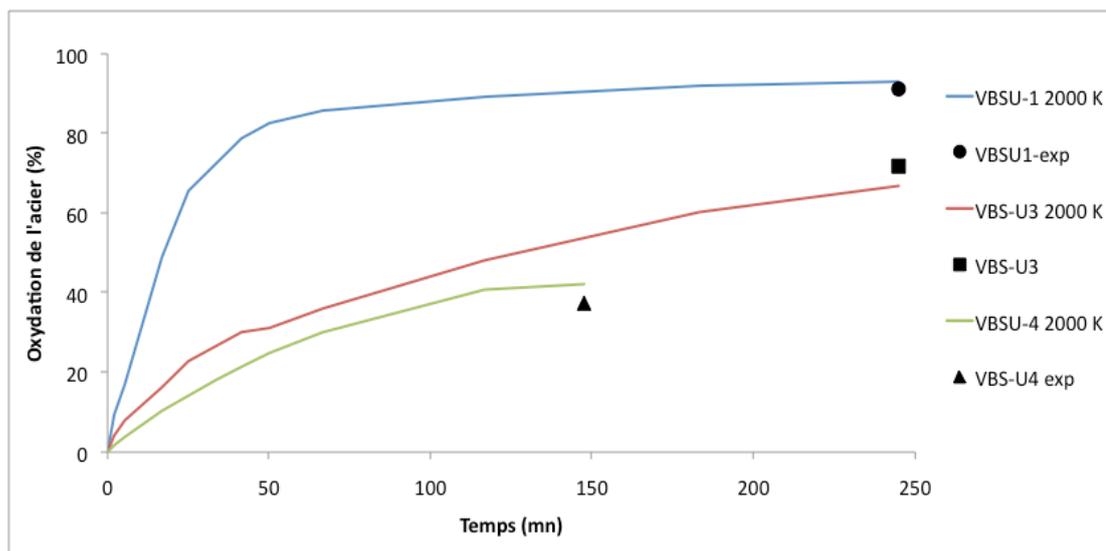


Figure 4-29 : Cinétiques d'oxydation de l'acier calculée à 2000K lors des essais VBS-U1, VBS-U3 et VBS-U4.

Essais	Oxydation expérimentale (%)	Oxydation calculée (%)	Ecart relatif (%)
VBS-U1	91,2	93	1,9
VBS-U3	71,9	69	3,9
VBS-U4	37,4	42	11

Tableau 4-15 : Comparaison des quantités d'acier oxydé à 2000 K.

Les résultats montrent donc, que par cette approche, l'écart entre l'oxydation expérimentale et l'oxydation calculée est beaucoup plus faible qu'en considérant uniquement les gaz du béton. Pour les essais VBS-U1 et VBS-U4, l'oxydation est légèrement surestimée, mais du même ordre de grandeur, alors que pour VBS-U3, elle est sous-estimée.

Le Tableau 4-16 indique la température pour laquelle l'écart relatif entre l'oxydation calculée et expérimentale est la plus faible. Les oxydations observées expérimentalement sont très proches des calculs réalisés à 1900, 2400 et 1700 K respectivement pour les essais VBS-U1, VBS-U3 et VBS-U4. Le résultat obtenu pour VBS-U4 indique une température de 1700 K qui correspond à ce qui est mesuré au cours de l'essai.

Essais	Ecart relatif (%)	Température (K)
VBS-U1	1,2	1900
VBS-U3	0,1	2400
VBS-U4	1,6	1700

Tableau 4-16 : Température optimale de correspondance entre l'oxydation calculée et l'oxydation expérimentale

Finalement, malgré les approximations nécessaires évoquées précédemment, les résultats montrent qu'en prenant un cas « enveloppe » avec toute la vapeur d'eau relâchée à 100 °C et tout le dioxyde de carbone relâché à 700 °C qui sont injectés dans le corium permet de s'approcher des quantités d'acier oxydé observées expérimentalement et d'évaluer une cinétique d'oxydation de l'acier au cours de l'interaction corium-béton lors des essais VULCANO oxyde-métal.

4.3.3.3. Constantes de vitesse

L'étude cinétique de l'oxydation dans les essais VULCANO oxyde-métal est réalisé à partir des résultats obtenus en prenant en compte le relâchement des gaz à 100 et 700 °C, les résultats obtenus en ne considérant que les gaz du béton n'étant pas suffisamment satisfaisants.

La Figure 4-29 montre que pour l'essai VBS-U1, l'oxydation est linéaire pendant les 25 premières minutes, avec une oxydation de l'acier très rapide. L'oxydation est parabolique avec une très faible vitesse d'oxydation au delà de 50 min.

La Figure 4-27 et la Figure 4-27, montrent que, l'oxydation lors des essais VBS-U3 et VBS-U4 est uniquement parabolique, dès le début de l'essai et jusqu'à la fin.

La nature du béton semble donc avoir une influence sur les mécanismes d'oxydation de l'acier dans le corium. Avec un béton silico-calcaire, l'oxydation est linéaire et très rapide dans les premiers instants de l'interaction corium-béton. Avec un béton siliceux, l'oxydation est parabolique entraînant une oxydation relativement moins rapide par rapport à un béton silico-calcaire.

Les constantes de vitesses linéaire k_l et parabolique k_p , déterminées par régression linéaire, à 2000 K pour les trois essais, sont données dans le Tableau 4-17.

VBS-U1		VBS-U3	VBS-U4
k_l (min^{-1})	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)
2,6	1,6	4,4	3,5

Tableau 4-17 : Constantes de vitesses linéaire et parabolique calculées lors de l'oxydation de l'acier pendant les essais VULCANO-ICB oxyde-métal à 2000K.

4.3.4. Synthèse sur la modélisation de l'oxydation

Une modélisation phénoménologique de la cinétique d'oxydation lors des essais VULCANO oxyde-métal est proposée. Cette modélisation nécessite la mise en place d'une nouvelle approche, prenant en compte une température d'ablation du béton plus réaliste basée sur des critères physico-chimiques.

En effet, il a été choisi dans cette étude de retenir comme température d'ablation la température de solidus du mortier des bétons, pour les raisons suivantes :

- il s'agit de la température à partir de laquelle le béton commence à être, thermiquement et donc mécaniquement, significativement dégradé,
- il s'agit également de la température à laquelle une phase liquide apparaît au sein du mortier, mortier jouant le rôle de matrice dans le matériau composite béton.

Ces deux critères apparaissent comme plus réalistes pour qualifier les phénomènes d'ablation du béton, à savoir la perte de l'intégrité physique des parois béton, verticale ou horizontale, et l'aptitude à se mélanger rapidement au liquide corium-béton.

Ainsi les températures d'ablation retenues sont :

- pour les bétons siliceux, 1147 °C,
- pour les bétons silico-calcaires, 1337 °C.

Cette approche a pu être validée, en partie, par la comparaison entre le volume final de béton ablaté mesuré expérimentalement et le volume final calculé avec cette nouvelle température d'ablation. L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est inférieur à 6 % pour les trois essais VULCANO analysés.

Afin de déterminer les sources d'oxydation de la phase métallique et les cinétiques associées, deux approches ont été développées :

- une première tenant compte uniquement des gaz du béton ablaté

- une seconde en y ajoutant une source supplémentaire d'oxydation due aux gaz provenant de l'échauffement du béton à 100 °C pour la vapeur d'eau et à 700 °C pour le dioxyde de carbone.

Pour ces deux approches, il a été considéré deux températures (une température haute de 2500 K et une température basse de 1800 K) encadrant l'évolution de la température expérimentale au cours des essais VULCANO.

En appliquant la première approche, dans tous les cas de figure, y compris à 2500 K, les taux d'oxydation finaux calculés sont toujours inférieurs aux taux observés expérimentalement avec des écart relatifs compris entre 25 et 65 %.

En appliquant la seconde approche, les taux d'oxydation finaux calculés sont proches des taux finaux d'oxydation avec des écarts relatifs inférieurs à 1% dans le meilleur des cas.

Le fait d'obtenir des ordres de grandeur identiques entre les taux d'oxydation calculés et les taux d'oxydations mesurés expérimentalement valide la démarche.

Néanmoins l'ensemble des paramètres pris pour réaliser ces calculs sont tous « enveloppes » de la réalité physique lors du déroulement des essais VULCANO :

- température constante de 2500 K toujours supérieures à la température expérimentale
- intégralité de la vapeur d'eau, et du dioxyde de carbone, relâchés à 100 et 700 °C.

Pour ce deuxième point, des études du comportement des bétons soumis à de hautes températures (Mindeguia, 2005) ont montré que seule une partie de la vapeur d'eau est transportée du béton vers la source chaude, l'autre partie migrant vers l'intérieur du béton et se recondensant dans les zones froides. Le transport de la vapeur d'eau serait contrôlé par un mécanisme dû aux gradients de pression (Darcy) et dépendant de la perméabilité du béton. Ce phénomène est notamment à l'origine de l'écaillage du béton (Chapitre 1).

De manière analogue, le même raisonnement peut être appliqué au dioxyde de carbone.

Ces résultats montrent que l'approche développée (température surestimée, quantité de gaz relâchée dans le béton également surestimée), pour l'interprétation des essais VULCANO est « enveloppe ».

Ainsi, même si les phénomènes d'oxydation de l'acier en phase d'interaction corium-béton sont principalement attribuables au relâchement de ces gaz, l'approche développée dans ce

chapitre montre que le mécanisme d'oxydation en ne considérant que les gaz du béton n'est pas suffisant et qu'il doit exister une source supplémentaire d'oxydation extérieure au béton.

Avec cette approche, il a également été démontré qu'il existe deux types de mécanismes d'oxydation suivant la nature du béton silico-calcaire (VBS-U1) ou siliceux (VBS-U3 et VBS-U4).

- Le béton silico-calcaire, présente deux phases successives : une première phase d'oxydation linéaire associée à une oxydation relativement rapide (70 % de l'acier oxydé en 25 min à 2000 K) suivi d'une phase d'oxydation parabolique associée à une fort ralentissement de l'oxydation durant laquelle près de 20% de l'acier est oxydé en 225 min à 2000K.
- Le béton siliceux présente un comportement d'oxydation uniquement parabolique, associé à une cinétique relativement lente en comparaison au béton silico-calcaire.

4.4. Conclusion

A travers l'étude de trois essais VULCANO oxyde-métal, utilisant un béton siliceux ou silico-calcaire, pour une même durée d'interaction corium-béton, l'oxydation de l'acier est plus importante avec un béton silico-calcaire (91,3 %) qu'avec un béton siliceux (71,9 %).

Dans les trois essais, l'acier est oxydé par l'intermédiaire du chrome et du fer, entraînant un appauvrissement en chrome et en fer dans l'acier et par conséquent une modification de sa composition. Le chrome s'oxyde le plus rapidement, entraînant la formation d'une phase métallique constituée uniquement de fer et de nickel. L'oxydation du fer et du chrome conduit préférentiellement à la formation de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La formation de fayalite et d'oxyde de fer lors de l'essai VBS-U1, correspond ainsi à un degré d'avancement de l'oxydation plus important.

Aucun oxyde de nickel n'a été observé alors que parallèlement les teneurs en nickel dans l'acier résiduel augmentent indiquant que le nickel n'est pas oxydé lors de l'interaction corium-béton.

Un seul essai (VBS-U3) a mis en évidence des mécanismes d'oxydation de la phase métallique discontinue qui dépendent de la nature de l'interface. A l'interface goutte métallique-corium, une couche d'oxyde de chrome est formée alors qu'à l'interface goutte

métallique-bulle de gaz, trois couches d'oxydation se forment : une couche d'oxydation interne de spinelle, une couche externe d'hématite et une couche intermédiaire de spinelle.

La modélisation de la cinétique d'oxydation de la phase métallique montre que les gaz contenus dans le béton ablaté sont insuffisants pour expliquer les quantités d'acier oxydé expérimentales et que pour atteindre ces quantités, une source d'oxydation extérieure au béton doit participer à l'oxydation de la phase métallique.

Néanmoins, avec cette approche, une modélisation de la cinétique d'oxydation est possible. Les résultats montrent qu'avec un béton silico-calcaire, l'oxydation est dans un premier temps linéaire puis parabolique : 70 % de l'acier est oxydé en 25 min durant l'oxydation linéaire. Au contraire, avec un béton silico-calcaire, l'oxydation est parabolique et plus lente.

Le Chapitre 5, consacré à la réalisation d'expériences analytiques doit permettre d'identifier ces sources d'oxydation supplémentaires. Pour cela, l'interaction entre l'acier et les différents constituants, notamment le corium sur-stoechiométrique et le béton sera étudié en atmosphère neutre ou oxydante. De plus, étant donné le manque de données relatives à l'oxydation de l'acier à l'état liquide, une étude cinétique de l'oxydation par l'oxygène et le dioxyde de carbone sera réalisée pour établir une loi cinétique d'oxydation.

Chapitre 5

Expériences analytiques

5.1. Dispositif expérimental

5.1.1. Installation VITI

L'installation VITI est une des installations expérimentales de la plateforme PLINIUS dédiée à l'étude des accidents graves. Elle se compose d'une enceinte dans laquelle se trouve un inducteur permettant un chauffage par induction (Figure 5-1). L'alimentation de l'inducteur se fait par un générateur associé à deux coffrets d'adaptation. Le chauffage inductif peut être direct, en chauffant directement la charge dans le creuset, ou indirect en chauffant un suscepteur qui chauffe par rayonnement le matériau à étudié. L'enceinte est étanche et peut être maintenue sous pression jusqu'à une pression absolue maximale de 3 bars. Cette installation permet l'étude analytique de petites masses de corium, inférieures à 100 g.

L'enceinte est instrumentée avec un pyromètre bichromatique, une caméra avec pyromètre bichromatique intégré, d'un capteur de pression et d'un système d'injections de gaz, par le bas, par différence de pression. Des hublots permettent de visualiser l'intérieur de l'enceinte.

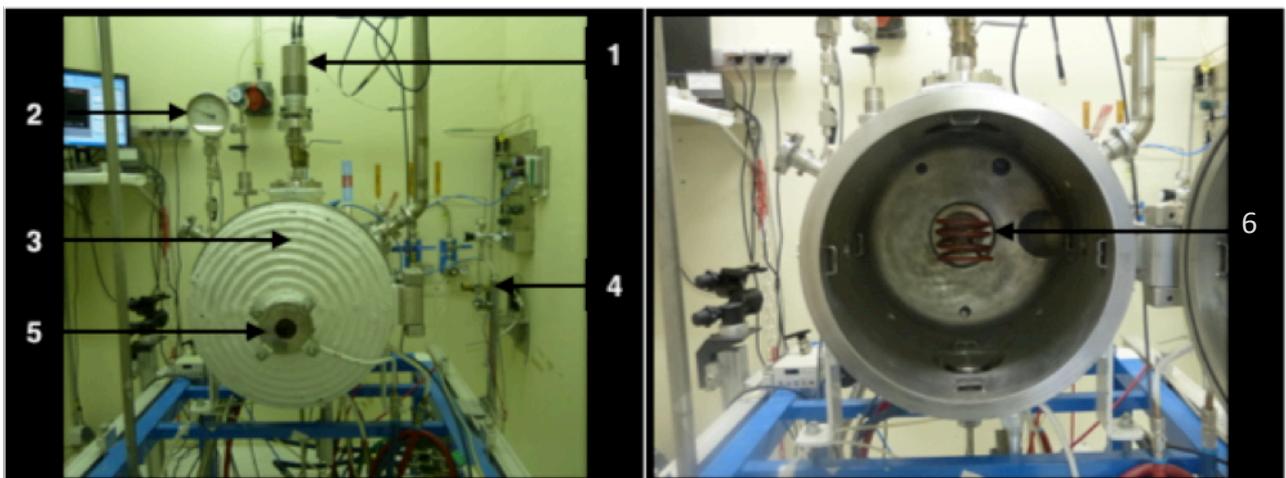


Figure 5-1 : Enceinte VITI fermée (à gauche) et ouverte (à droite). 1) pyromètre vidéo, 2) manomètre, 3) enceinte VITI, 4) pyromètre bichromatique, 5) hublot d'observation.

Le pyromètre bichromatique utilisé est un pyromètre IMPAC ISQ – LO, dont les deux longueurs d'ondes de travail sont de 0,90 et 1,04 μm avec un domaine de température compris entre 1250 et 3300 $^{\circ}\text{C}$. Le pyromètre vidéo, de la marque CellaTemp[®] PA 30, est

équipé d'une caméra et d'un pyromètre bichromatique infrarouge de longueur d'onde 0,95 μm et 1,05 μm .

L'utilisation de pyromètre infrarouge bichromatique pour la mesure de température lors de ces expériences, est particulièrement adaptée pour réaliser des mesures sans contact à haute température. Par rapport à un pyromètre monochromatique, le pyromètre bichromatique permet de s'affranchir en partie des erreurs liées à l'émissivité du matériau qui dépend notamment de la nature physico-chimique du matériau, de la température, de l'angle de mesure, du parcours optique de la longueur d'onde, de l'état de surface du matériau. Dans le cas d'un pyromètre monochromatique, lors de la mesure de la luminance monochromatique, il y a deux inconnues, la température et l'émissivité du matériau. Dans le cas d'un pyromètre bichromatique, la température est déterminée par le rapport de deux luminances monochromatiques à des longueurs d'ondes très proches. En considérant que l'émissivité du corps étudié a des valeurs très proches à ces deux longueurs d'ondes, le rapport d'émissivité peut-être considéré égal à 1. Le rapport des luminances ne dépend plus que de la température et pas de la nature du matériaux.

Une étude de l'installation VITI (Plevacova, 2010) montre que la protection thermique peut-être assimilée à un corps noir et donc que la visée pyrométrique sur le côté avec un rapport d'émissivité de 1 est fiable, l'incertitude liée au matériau étant négligeable devant l'incertitude liée à la mesure qui est de ± 35 °C (Annexe 6). Pour la visée pyrométrique par le haut, l'effet du corps noir ne peut pas être appliqué (diamètre du creuset trop important), de plus le changement d'état de la charge (fusion, solidification) ou encore le dégagement de fumée entraînent de nombreuses incertitudes sur la mesure. Pour des expériences utilisant des corps simples (comme l'acier), sans dégagement de fumées, la mesure directe par un pyromètre bichromatique permet une mesure fiable de la température de surface de l'acier.

La mesure de la température par le haut, permet aussi d'identifier les changements d'état de la charge dans le creuset, qui se manifestent par une modification du profil de température.

Une calibration des mesures de température adaptées aux expériences réalisées dans cette thèse est réalisée dans ce Chapitre.

Le contrôle du four se fait par la régulation du pourcentage de la valeur maximale de l'intensité que l'on impose au générateur par l'intermédiaire d'un contrôle commande développé sous Labview.

Deux configurations de l'installation VITI ont été développées dans le cadre de cette thèse : l'une destinée à être utilisée en atmosphère neutre et l'autre, adaptée à l'utilisation en atmosphère oxydante.

5.1.2. Four en atmosphère oxydante

5.1.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé en atmosphère neutre ne peut-être adopté en atmosphère oxydante car le susceptible en graphite ou en tungstène, serait oxydé et dégradé rapidement. Afin d'isoler le susceptible du gaz oxydant, un tube céramique séparateur est disposé entre le creuset et le susceptible. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 5-2. Le gaz oxydant, circulant à l'intérieur du tube séparateur, ne rencontre pas le susceptible.

Pour le tube séparateur, deux types de céramiques ont été utilisés lors des expériences, un assemblage de tube en hafnie stabilisée ou un tube en alumine (Figure 5-3). Deux types de susceptible ont été utilisés, un susceptible en tungstène ou un susceptible en graphite. Deux types de protection thermique ont été utilisés, elles sont constituées d'hafnie poreuse ou de graphite poreux. Les photographies de ces différents éléments sont présentées sur la Figure 5-3. Les creusets utilisés sont en zircone, identiques à ceux présentés précédemment.

Dans cette configuration, le pyromètre sur le côté ne peut viser la paroi du creuset à cause de la présence du tube séparateur et du susceptible en tungstène qui ne peut-être percé, au risque de provoquer des concentrations de lignes de courant entraînant une élévation locale et trop importante de la température et donc son endommagement. La conduite des essais se faisant par la mesure de la température du creuset celle-ci doit être déterminée et calibrée à partir de la température mesurée sur le susceptible lors de la qualification du four.

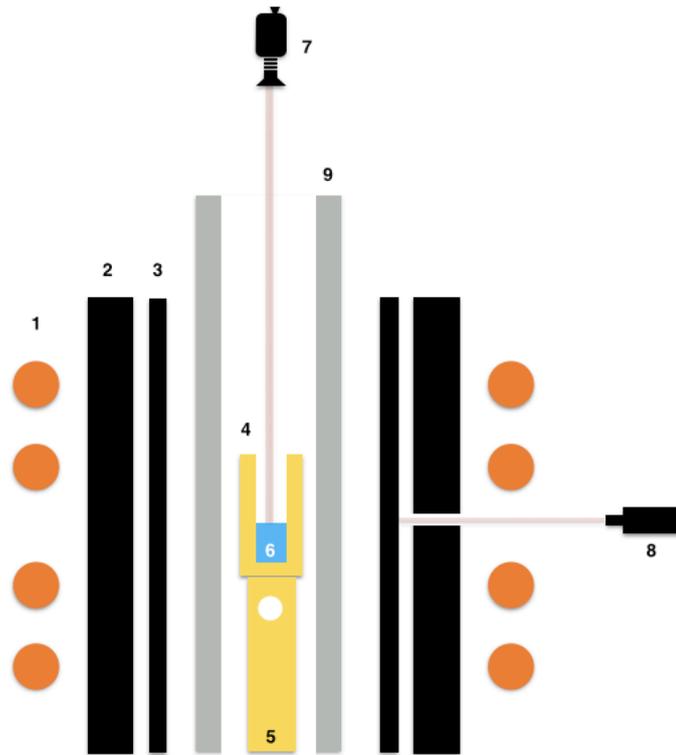


Figure 5-2 : Schéma du dispositif expérimental en atmosphère oxydante. 1) inducteur, 2) protections thermiques, 3) suscepteur, 4) creuset, 5) colonne support percée, 6) charge, 7) pyromètre vidéo, 8) pyromètre, 9) tube séparateur.

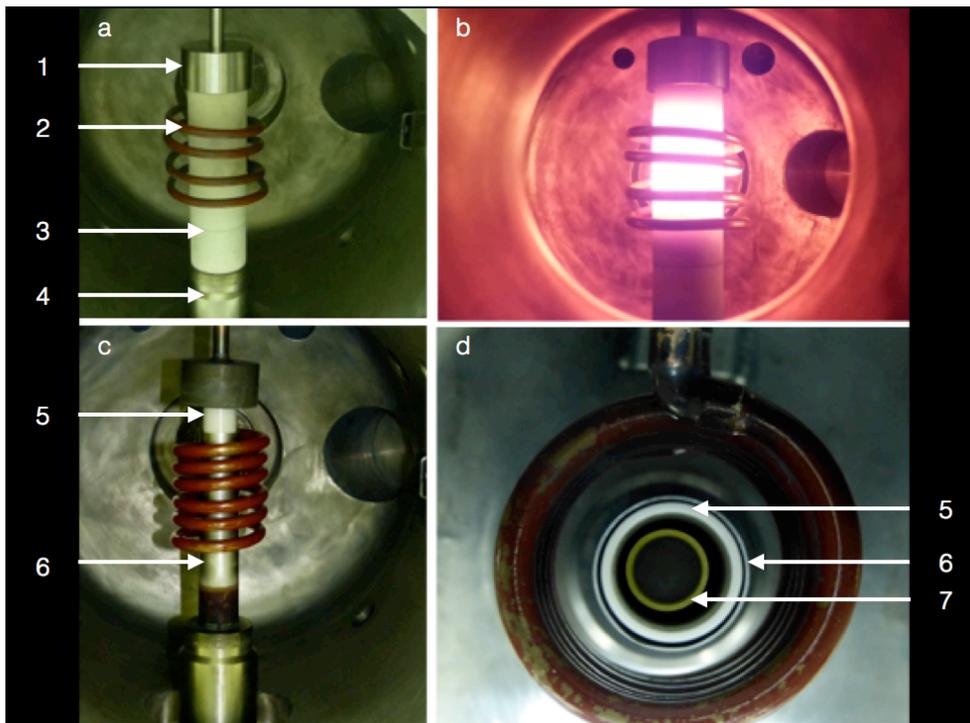


Figure 5-3 : Montage expérimental en atmosphère oxydante, vue de profil (a) avec protection thermique et sans protection thermique (c), vue dessus (d) et vue lors du chauffage. 1) support haut en acier inoxydable, 2) inducteur, 3) protection thermique en oxyde d'hafnium, 4) support bas en acier, 5) tube séparateur en oxyde d'hafnium ou alumine, 6) suscepteur en tungstène, 7) creuset en zircone.

5.1.2.2. Calibration de la mesure de température

L'objectif de la calibration de la température dans le cas du four oxydant est de vérifier d'une part, la fiabilité des mesures de température par les deux pyromètres utilisés avec un rapport d'émissivité de 1. D'autre part, elle doit permettre de déterminer l'écart entre la température mesurée sur le susceptible en tungstène et la température du creuset ou entre la température mesurée sur le tube séparateur et la température du creuset.

Un essai de calibration avec le susceptible en tungstène a été réalisé en chauffant de l'acier jusqu'à une température de 1900 °C. Dans cet essai deux montées en température sont réalisées afin d'observer le changement d'état de l'acier (solide/liquide) et de comparer les valeurs des températures de fusion et de solidification mesurées. La température de fusion de l'acier 304L utilisé est de 1430 °C.

La température mesurée par le pyromètre du haut est celle de l'acier dans le creuset. La température mesurée par le pyromètre sur le côté est celle du susceptible en tungstène. Afin d'obtenir une mesure de référence pour valider les mesures de températures, un thermocouple de type C (tungstène-rhénium) est placé sous le creuset. Les courbes de températures sont présentées sur la Figure 5-4.

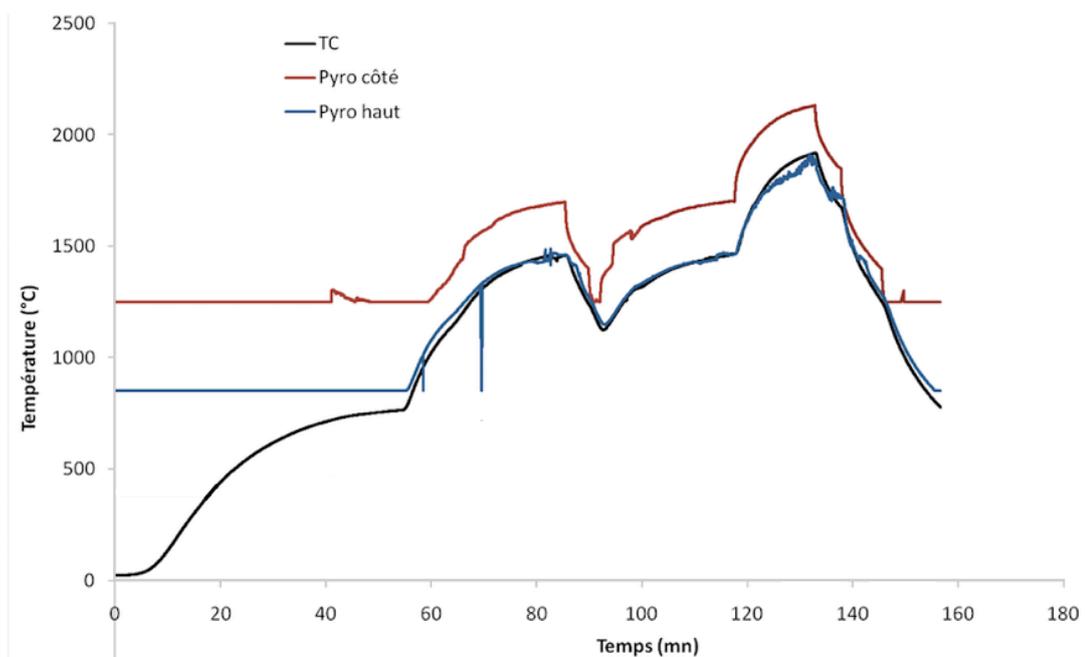


Figure 5-4 : Courbes expérimentales de la calibration de la température du four en atmosphère oxydante.

Les résultats montrent que les températures mesurées par le pyromètre placé au dessus du creuset et par le thermocouple sont identiques en tenant compte de l'incertitude liée à la mesure qui est de $\pm 35^{\circ}\text{C}$ (Tableau 5-1).

La température mesurée par le pyromètre placé au dessus du creuset indique des températures de fusion de l'acier proches de la température de fusion connue (1430°C). La fusion de l'acier est observée visuellement par l'enregistrement vidéo. Sur la Figure 5-4, le changement d'état de l'acier est observé sur la courbe du pyromètre haut qui présente un palier ou un changement de pente lors de la fusion ou de la solidification. La fusion de l'acier apparaît sur la Figure 5-4, premièrement à 77 min lors de la première montée en température et correspond à une température de fusion de 1426°C , et deuxièmement à 110 min pour une température de 1430°C . La solidification apparaît à 86 et 141 min avec des températures respectives de 1438°C et 1437°C .

Entre le suscepteur et le creuset, un écart de température de l'ordre de 230°C est mesuré (Tableau 5-1) lorsque les deux températures sont mesurées en stationnaire (sur un palier).

Ainsi la mesure de température sur le côté est fiable et le choix de prendre un rapport d'émissivité de 1 est donc validé. Ainsi, durant les expériences, le pilotage du four par le pyromètre sur le côté est possible à condition que la température mesurée sur le suscepteur soit supérieure de 240°C à la température de travail souhaité au niveau du creuset.

Temps (min)	85	117	132
T ₁ thermocouple (°C)	1459	1466	1909
T ₂ pyromètre haut (°C)	1463	1464	1905
T ₃ pyromètre côté (°C)	1699	1702	2146
T ₃ - T ₁ (°C)	240	236	237

Tableau 5-1 : Ecart de température lors de la calibration de la température du four en atmosphère oxydante.

5.1.3. Four en atmosphère neutre

5.1.3.1. Dispositif expérimental

La configuration en atmosphère neutre du four VITI et le montage expérimental sont schématisés Figure 5-5. Ce montage se constitue d'un élément chauffant, un suscepteur en graphite, ainsi que d'une protection thermique en graphite poreux. Le creuset en zircone se trouvant au centre du montage. Le choix de ce matériau pour le creuset repose d'une part sur la tenue à haute température de la zircone et d'autre part sur le fait qu'une contamination éventuelle de la charge par la zircone ne constitue pas un problème étant donné que la zircone est un des constituants du corium. Les photographies de ces différents éléments sont présentées Figure 5-6.

La température du creuset est mesurée sur la paroi externe à l'aide du pyromètre bichromatique infrarouge. Une série d'ouverture percée dans la protection thermique et le suscepteur permettent de viser directement la paroi du creuset. La température de surface du bain est mesurée par le pyromètre vidéo bichromatique infrarouge.

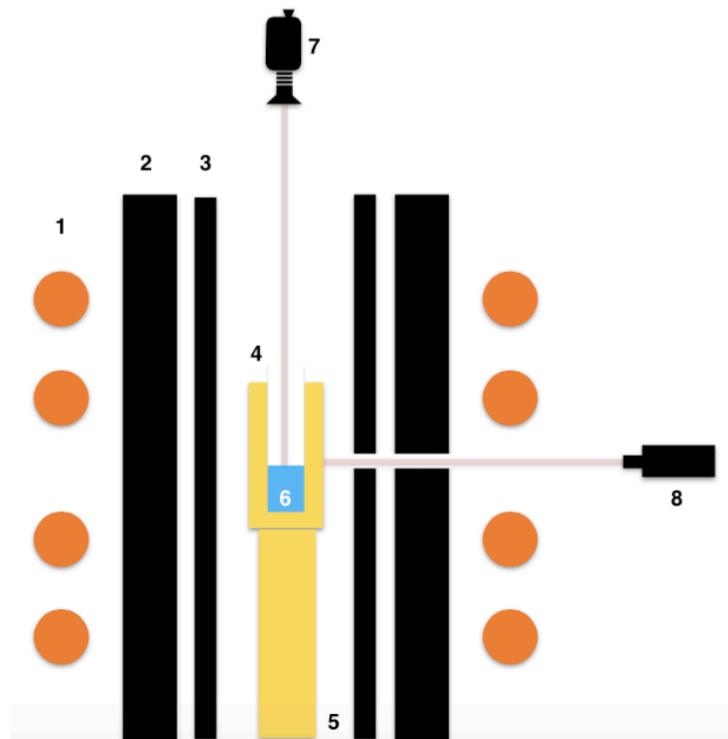


Figure 5-5 : Schéma du dispositif expérimental en atmosphère neutre. 1) inducteur, 2) protections thermiques, 3) suscepteur, 4) creuset, 5) colonne support, 6) acier, 7) pyromètre vidéo, 8) pyromètre.

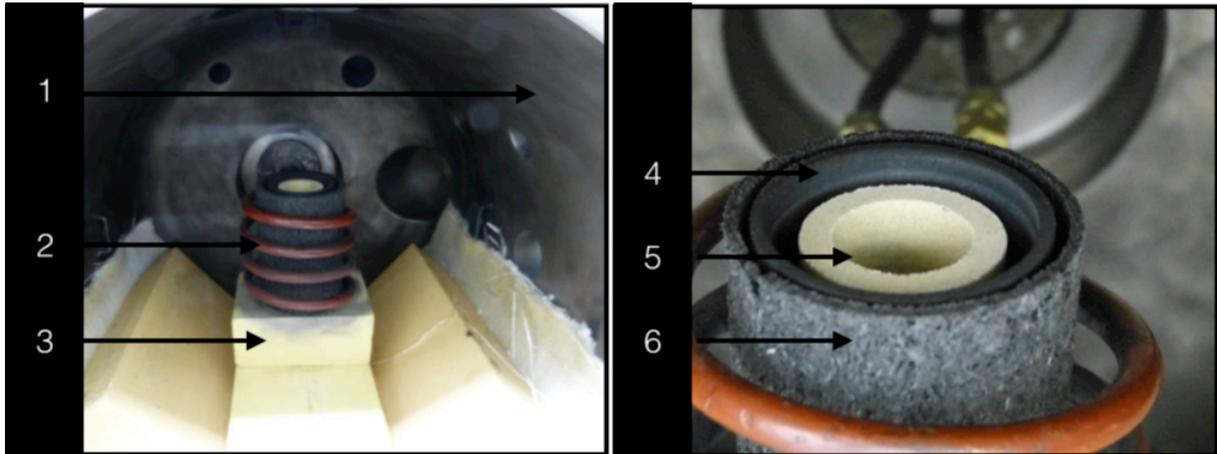


Figure 5-6 : Photos du dispositif expérimental en atmosphère neutre. 1) enceinte VITI, 2) inducteur, 3) brique réfractaire de protection, 4) suscepteur, 5) creuset, 6) protection thermique.

5.1.3.2. Calibration de la mesure de température

L'objectif de la qualification du four en atmosphère neutre est de vérifier la fiabilité de la mesure de la température sur le creuset par le pyromètre placé sur le côté. Pour cela, un essai de fusion à 1550 °C a été réalisé avec le même acier utilisé précédemment et dont la température de fusion est de 1430 °C. Les courbes de températures de l'essai de qualification sont présentées Figure 5-7.

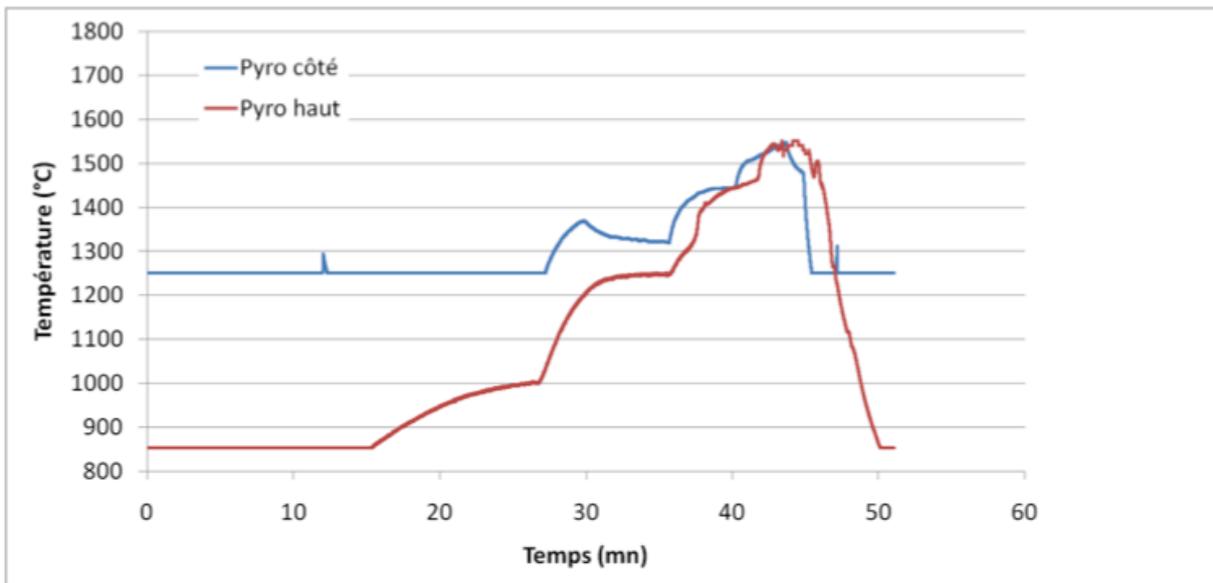


Figure 5-7 : Température du creuset (Pyro côté) et de la surface du bain (Pyro haut) lors de l'essai de qualification du four en atmosphère neutre.

Le pyromètre placé au dessus du creuset mesure la température de surface du bain alors que le pyromètre placé sur le côté mesure la température à la paroi du creuset. Sur la Figure 5-7, à 37 min le pyromètre haut mesure une augmentation rapide de température à la surface du bain, de 1310 à 1373 °C en 1 min. A cet instant le pyromètre sur le côté indique une température de 1425 °C très proche de la température de fusion de l'acier (1430 °C). Parallèlement, la fusion de l'acier est observée visuellement par l'enregistrement vidéo. La température du creuset est donc une mesure fiable de la température.

Après fusion de l'acier, les deux pyromètres indiquent des températures identiques. L'écart observé lors d'une augmentation de la température correspond au temps nécessaire pour que la température dans le creuset s'homogénéise.

La température du creuset peut donc être prise comme température de référence pour la réalisation des expériences.

5.1.4. Procédure expérimentale

5.1.4.1. Préparation de la charge

Pour chaque essai, la charge se présente sous forme de poudres. Les constituants sont pesés sur une balance (précision de ± 1 mg) et mélangés manuellement dans un mortier jusqu'à obtention d'un mélange macroscopiquement homogène (critère de couleur). Lorsque la charge est constituée de corium celle-ci est tassée afin d'introduire suffisamment de corium (avec uranium) dans le creuset. Entre 5 g et 20 g selon la nature de la charge peuvent être introduits dans le creuset.

Lors de la manipulation de corium, contenant de l'oxyde d'uranium appauvri, la manipulation des poudres se fait par le port d'une tenue adaptée comprenant combinaison tyvek, gants et masque respiratoire.

5.1.4.2. Chauffage en atmosphère neutre

Après mise en place du dispositif expérimental et du creuset, l'enceinte est fermée. Un vide primaire (10^{-1} bar) est réalisé puis la cuve est remplie d'argon. Cette étape est réalisée cinq fois afin d'évacuer l'air et l'humidité dans la cuve. Puis, une pression de 1,8 bar dans la cuve est appliquée durant tout l'essai afin d'empêcher l'introduction d'air. La montée en température est commandée manuellement en incrémentant des pas de puissance réguliers. La durée de la montée en température est relativement lente, de l'ordre de 2h,

afin d'éviter les chocs thermiques sur le creuset et pour que le chauffage soit homogène dans tout la charge. La température de palier est maintenue constante durant différents temps pour suivre les cinétiques d'oxydation. A la fin de l'essai le générateur est mis hors tension entraînant un rapide refroidissement de l'ensemble du four

5.1.4.3. Chauffage en atmosphère oxydante

En atmosphère oxydante, les mêmes étapes de tirage au vide et de remplissage sont effectuées. L'enceinte est maintenue également à une pression de 1,8 bar. Durant la montée en température et jusqu'à la fin de l'essai un flux d'argon de 5 L.min^{-1} est injecté par le bas entre le tube séparateur et le suscepteur (dans la bouteille d'argon, $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$ molaire). Lorsque la température visée est atteinte, le gaz oxydant est injecté par le bas dans la colonne support. Deux types de gaz sont employés : un mélange Ar-20% CO_2 et un mélange Ar-20% O_2 . Les débits d'injections de ces gaz sont de $2,5 \text{ L.min}^{-1}$. L'injection de gaz oxydant est arrêtée en fin de palier. Dans cette configuration, le refroidissement est réalisé manuellement et non en coupant le générateur afin d'éviter les chocs thermiques sur le tube séparateur.

5.1.5. Analyses post-tests

5.1.5.1. Préparation des échantillons

Après essai, le creuset est découpé en deux parties par une machine de tronçonnage Struers Minitom équipée d'un disque diamanté. Une des deux parties est enrobée dans une résine époxy pour être polie dans le but d'être observée au microscope électronique à balayage. Le polissage est réalisé par des disque de carbure de silicium de 320, 500, 800, 1000, 1200, 2000, 4000 pour finir par un polissage par des draps diamantés de $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$. La préparation des échantillons de corium est réalisée en boîte à gant, à la place de l'eau, du lubrifiant organique est utilisé.

5.1.5.2. Microscope électronique à balayage

Les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage au Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs (DEN/DTN/SMTA/LIPC). Les conditions opératoires sont identiques à celles présentées dans le Chapitre 4.

5.2. Oxydation de l'acier par le dioxygène et le dioxyde de carbone

5.2.1. Plan d'expérience et objectifs

Dans cette partie, les phénomènes d'oxydation de l'acier liquide surchauffé en présence de dioxyde de carbone et d'oxygène sont étudiés. L'objectif est d'établir une loi cinétique d'oxydation de l'acier par ces gaz. Pour cela, le four VITI est utilisé dans sa configuration atmosphère oxydante. Les cinétiques d'oxydation sont suivies par différentes méthodes :

- la détermination du gain de masse par unité de surface à différents temps d'oxydation,
- par les enregistrements vidéo de la surface de l'acier liquide,
- par l'appauvrissement en chrome dans l'acier (MEB/EDS).

L'appauvrissement en chrome est défini par la relation :

$$\text{Appauvrissement}_{Cr} = \frac{(\%Cr_{acier_initial} - \%Cr_{mesuré})}{\%Cr_{acier_initial}}$$

avec $\%Cr_{acier_initial}$ la fraction massique de chrome dans l'acier de départ, et $\%Cr_{mesuré}$, la fraction massique de chrome dans l'acier après oxydation. L'appauvrissement en chrome représente donc un écart relatif entre ces deux valeurs. Par ailleurs, le nickel n'étant pas oxydé (cf. analyse matériaux) l'appauvrissement en chrome et en fer est observé par la l'augmentation des rapports Ni/Cr et Ni/Fe. Les phénomènes d'oxydation sont également étudiés grâce aux analyses post-tests au microscope électronique à balayage. Les mécanismes d'oxydation sont déterminés en particulier par la nature et la morphologie de la couche d'oxyde formée.

L'oxydation de l'acier, par l'oxygène et le dioxyde de carbone, est étudiée à 1650 et 1900 °C, les essais se déroulent sur une durée maximale de 120 min.

Le Tableau 5-2 présente l'ensemble des essais réalisés.

Température (°C)	Gaz	Temps (min)				
1650	O ₂	40	65	90	120	
	CO ₂	10	40	65	90	120
1900	O ₂	12	20	30		
	CO ₂	10	20	30	40	65

Tableau 5-2 : Plan d'expérience des essais d'oxydation de l'acier par l'oxygène et le dioxyde de carbone.

De plus, une expérience témoin est réalisée en chauffant l'acier inoxydable jusqu'à 1900 °C en atmosphère neutre (Argon). Cette expérience est un point de référence afin de comparer les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'acier, avec un essai sans oxydation.

Pour chacune des quatre séries d'expérience, le temps maximum d'oxydation est limité par la tenue du creuset. En effet au delà d'un certain avancement de l'oxydation une forte interaction de l'oxyde formé avec le creuset est observée (Annexe 7).

5.2.2. Analyse dynamique de l'oxydation de l'acier inoxydable par les gaz

5.2.2.1. Expérience témoin

Chaque enregistrement vidéo est comparé à la vidéo témoin (de l'expérience témoin).

Sur la vidéo témoin, trois étapes caractérisent l'évolution de l'état de surface. La Figure 5-8 montre les captures vidéo caractéristiques de ces étapes. La Figure 5-8-a correspond au chauffage de l'acier à l'état solide, l'état de surface est homogène. La Figure 5-8-b correspond au premier changement de l'état de surface avec apparition d'hétérogénéités de couleurs noires, associé en parallèle, à la mesure de température de fusion de l'acier inoxydable. A partir de ce moment l'acier est liquide mais à la surface libre (observée par la vidéo) une croûte superficielle est présente à la surface. La fusion de cette croûte apparaît ultérieurement Figure 5-8-c et Figure 5-8-d. Une fois la fusion de cette croûte terminée, apparaît, Figure 5-8-e, la surface libre de l'acier liquide. Les Figure 5-8-f et Figure 5-8-g montrent l'état de surface de l'acier avant injection de gaz oxydant lorsque la température de travail est atteinte, respectivement 1650 et 1900 °C. La croûte superficielle fondue est en mouvement désordonné à la surface de l'acier à 1650 °C (Figure 5-8-f). L'agitation augmente avec la température et devient importante à 1900 °C (Figure 5-8-g). Cette phase liquide à la

surface de l'acier pourrait être un oxyde, tel que la silice par exemple, et qui serait donc présente dans l'acier initialement ou provenant du creuset.

Alors que sans oxydation, la surface libre reste inchangée (Figure 5-8-e) lors des essais d'oxydation, celle-ci évolue, et la formation d'oxydes solides ou liquides est observée.

Par la suite deux comportements se distinguent selon la température de l'essai.

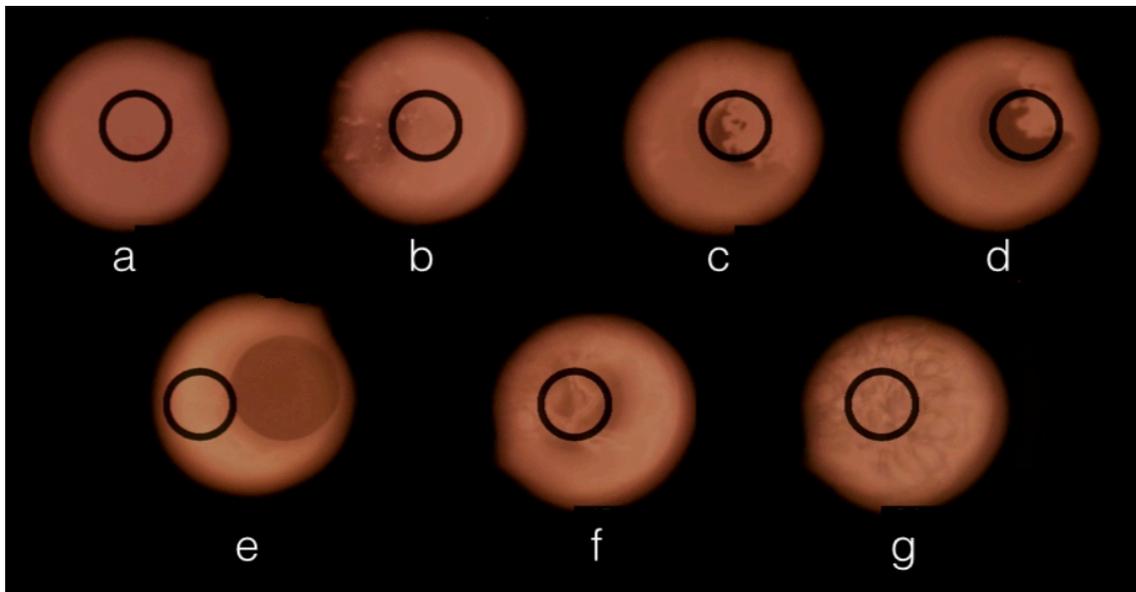


Figure 5-8 : Enregistrements vidéo de la surface libre de l'acier 304L, à l'état solide (a), pendant la fusion de l'acier (b), pendant la fusion de la croûte superficielle (c) et (d), à l'état liquide (e), lorsque la température de 1650 °C est atteinte (f) et lorsque la température de 1900 °C est atteinte (g).

5.2.2.2. Oxydation à 1900 °C : formation d'oxyde liquide

Cinq essais d'oxydation sous dioxyde de carbone et trois essais sous oxygène ont été réalisés à 1900 °C. Les enregistrements vidéo montrent une évolution de la surface très proche pour chacune de ces expériences. A titre d'illustration représentative, la Figure 5-9 montre l'état de surface de l'acier à différents instants lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone pendant 40 min. Les enregistrements vidéo des autres expériences à 1900 °C présentent des évolutions similaires mais à des temps différents.

A partir de l'instant où le gaz oxydant est injecté, les enregistrements vidéo montrent la formation d'oxyde liquide, qui conduit à terme, au recouvrement total de la surface de l'acier. Cela se traduit visuellement par une réduction progressive de la surface libre de l'acier et par la formation d'oxyde de la périphérie vers le centre du creuset (Figure 5-9). Le

caractère liquide de l'oxyde formé est détecté par l'absence de cristaux anguleux et par l'interface oxyde/acier, circulaire, qui est caractéristique de deux liquides immiscibles. La progression de l'oxyde liquide de la périphérie vers le centre s'expliquerait par la convexité de la surface libre de l'acier et la concavité du ménisque de l'oxyde. Vu de dessus, l'oxyde croit de la périphérie vers le centre, en comblant l'espace laissé libre par la convexité de la surface libre de l'acier. La Figure 5-10 illustre ce phénomène. Cette explication est confirmée par l'observation d'oxyde formé au centre et se déplaçant vers la périphérie indiquant un déplacement dans la partie liquide oxyde. Vu de dessus, dans le plan de la surface libre de l'acier, il n'est pas possible de voir ce déplacement, seul un déplacement vers la périphérie du creuset est observé. Enfin, les analyses post-tests des creusets confirment cette description phénoménologique : la présence d'un ménisque convexe pour l'acier et d'un ménisque concave pour l'oxyde formé est trouvée de manière identique à ce qui est décrit sur la Figure 5-10.

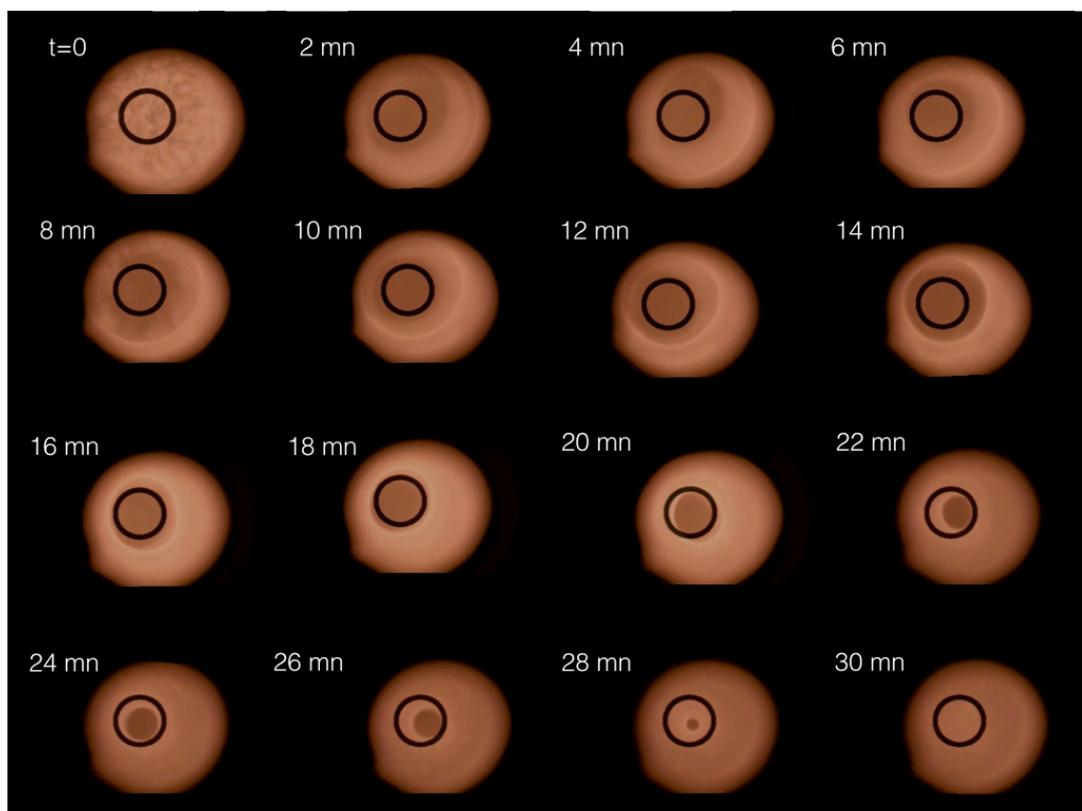


Figure 5-9 : Enregistrement vidéo de la surface de l'acier 304L lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 40 min.

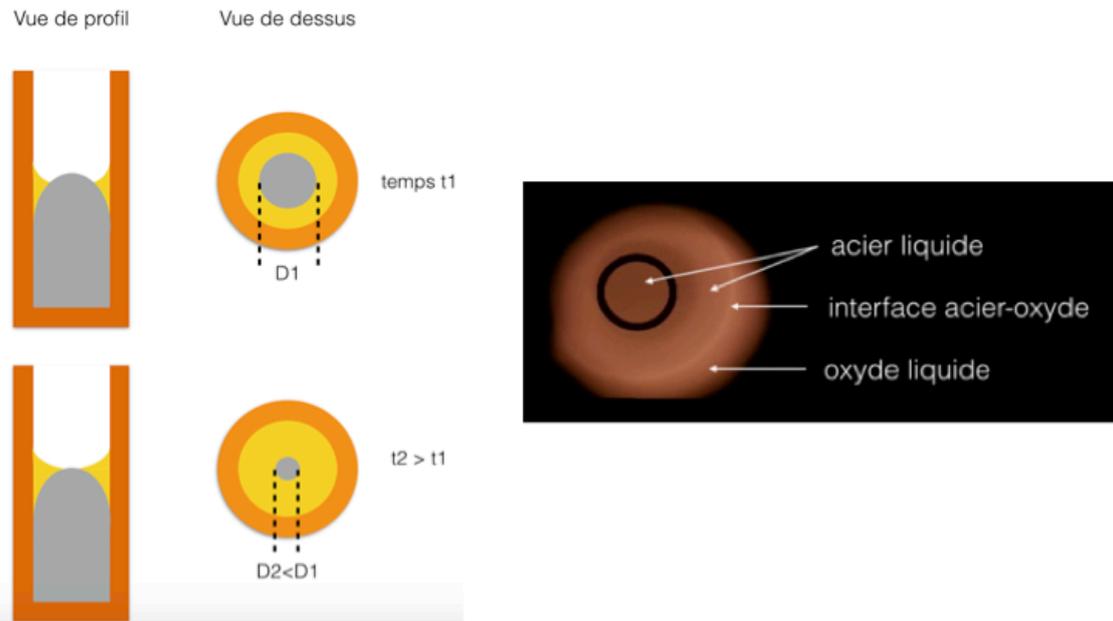


Figure 5-10 : Schéma de l'interface acier-oxyde avec formation de ménisques concave et convexe expliquant les observations vidéos.

Afin d'établir une cinétique de recouvrement de l'acier, la surface de l'acier est déterminée en mesurant le diamètre de la surface libre d'acier observée. Le diamètre est mesuré toutes les 2 min à l'aide du logiciel d'analyse vidéo Kinovea. Une seconde analyse à l'aide du logiciel ImageJ par mesure de la surface permet de retrouver les mêmes résultats, et confirme la fiabilité des mesures du diamètre obtenues par le logiciel Kinovea (Annexe 8).

Les résultats sont présentés sur la Figure 5-11. Les résultats montrent une très bonne reproductibilité des expériences car pour chaque gaz étudié, les points expérimentaux (surfaces calculées à partir des diamètres mesurés) sont très proches. Le recouvrement de l'acier est total après 30 min d'interaction dans le cas du dioxyde de carbone et après 20 min dans le cas de l'oxygène. Sous oxygène, le recouvrement de l'acier est donc 1,5 fois plus rapide que sous dioxyde de carbone. Par ailleurs, comme le montre le schéma sur la Figure 5-10, la cinétique de recouvrement de l'acier liquide par l'oxyde liquide dépend de la géométrie de l'interface et est donc pilotée par la tension interfaciale entre ces deux liquides.

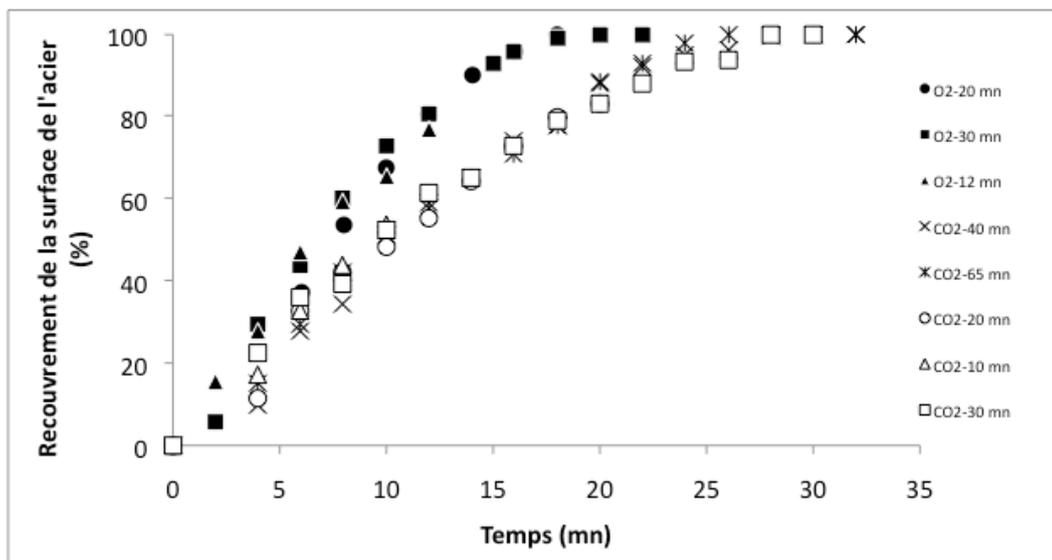


Figure 5-11 : Cinétique de recouvrement de la surface libre de l'acier 304L.

5.2.2.3. Oxydation à 1650 °C : formation d'oxyde solide

Cinq essais d'oxydation sous dioxyde de carbone et quatre essais sous oxygène ont été réalisés à 1650 °C. Chacune de ces expériences présentent les mêmes caractéristiques sur les enregistrements vidéo.

A 1650 °C, l'oxydation conduit dans un premier temps, à la formation d'oxyde liquide puis dans un second temps à la formation d'oxyde solide.

Le caractère solide de l'oxyde formé est justifié par l'observation de blocs anguleux dont la croissance est observable sur la vidéo. Le caractère liquide de l'oxyde initialement formé est justifié par la formation d'une interface circulaire de manière analogue aux expériences à 1900 °C (Figure 5-12). La formation de liquide dans les premiers instants de l'oxydation, est confirmée par les analyses post-tests des essais durant lesquelles aucun oxyde solide ne s'est formé (temps d'oxydation inférieur au temps nécessaire pour observer la formation d'oxyde solide). La formation de solide est confirmée également par les analyses post-tests.

Le temps avant l'apparition des premiers cristaux dépend de la nature du gaz oxydant. Les résultats sont présentés Tableau 5-3.

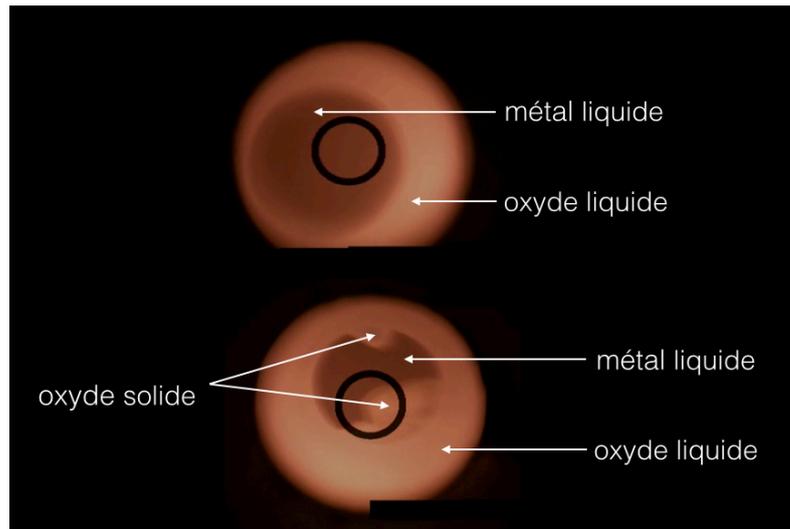


Figure 5-12 : Comparaison de l'état de surface de l'acier lors de la formation d'oxyde liquide et d'oxyde solide lors de l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone à 1650 °C.

Temps du palier d'oxydation (min)	40		65		90		120	
	O ₂	CO ₂						
Temps d'apparition du premier solide (min)	29	-	29	-	26	68	31	69

Tableau 5-3 : Temps d'apparition des premiers cristaux d'oxyde solide lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène et le dioxyde de carbone à 1650 °C.

Pour l'oxygène et le dioxyde de carbone, les temps nécessaires pour détecter la formation d'oxyde solide, sont donc respectivement de l'ordre de 30 et 70 min.

La formation d'oxyde solide entraîne le recouvrement rapide de la surface libre d'acier, de l'ordre de 4 min.

La Figure 5-13 présente l'état de surface de l'acier lors de la formation d'oxyde solide pour l'essai d'oxydation par le dioxyde de carbone pendant 120 min à différents instants.

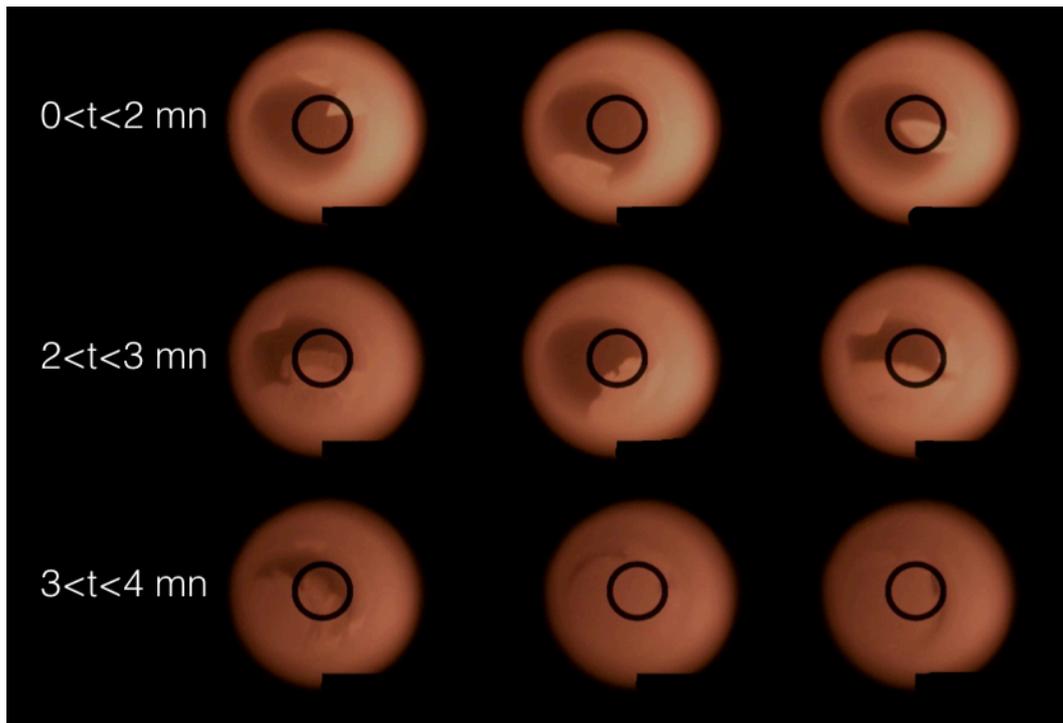


Figure 5-13 : Enregistrements vidéo de l'état de surface entre la formation des premiers cristaux et le recouvrement total de l'acier.

La formation des cristaux est très rapide et se localisent à l'interface oxyde liquide-acier liquide. Les cristaux d'oxyde solide sont fortement agités à l'intérieur du cercle d'oxyde liquide, ce qui confirme que l'oxyde liquide forme un ménisque concave. Au cours du temps la formation d'oxyde solide recouvre la surface libre d'acier. Le recouvrement est quasiment total 4 min après la formation du premier cristal solide, même si des trous se forment et conduisent à nouveau à la formation d'oxyde solide pour combler l'espace très rapidement. 8 min après la formation du premier solide, l'état de surface est complètement stable.

5.2.3. Analyses post-tests

5.2.3.1. Observations macroscopiques

Après essais, les creusets sont tronçonnés dans le sens de la longueur. Les coupes verticales sont comparées entre elles et avec l'échantillon témoin. Les photographies ne présentent pas d'échelle, le diamètre interne du creuset étant de 15 mm.

5.2.3.1.1. Oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C

L'essai de 10 min ne présente aucune oxydation visible macroscopiquement (Figure 5-14-d,e,f). Le lingot d'acier après 10 min d'oxydation n'est pas différenciable de l'essai témoin sans oxydation (Figure 5-14-a,b,c). Après 40 min, une faible oxydation de l'acier est observable, sur la surface libre de l'acier, au centre mais également sur la partie convexe (Figure 5-15-a,b).

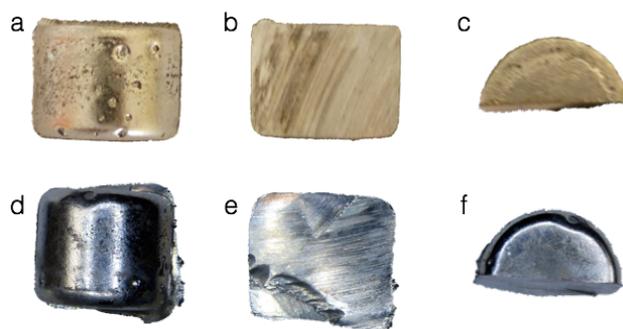


Figure 5-14 : Vues de profil, en coupe verticale, de dessus des lingots d'acier sans oxydation (a, b, c) et après 10 min d'oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C (d, e, f)



Figure 5-15 : Lingot d'acier après 40 min d'oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C. Vue de profil (a), de dessus (b) en coupe verticale.

A partir de 65 min d'oxydation, une fine couche d'oxyde (< 1 mm d'épaisseur) se forme à la surface de l'acier (Figure 5-16 et Figure 5-17). La surface libre de l'acier (à l'interface acier-oxyde) n'est pas plane, mais constituée d'ondulations.

La Figure 5-17 montre qu'une partie de la couche d'oxyde est adhérente à la paroi interne du creuset et forme un ménisque concave indiquant son état liquide lors de l'expérience. Au contact de l'oxyde, l'épaisseur du creuset est plus fine indiquant une dissolution partielle de la zircone par le liquide oxyde.

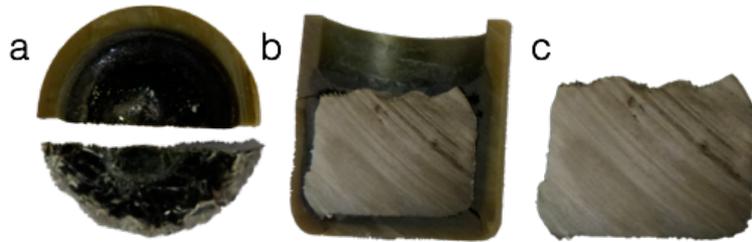


Figure 5-16 : Lingot d'acier après 65 min d'oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C. Vue de dessus (a), en coupe verticale (b et c).

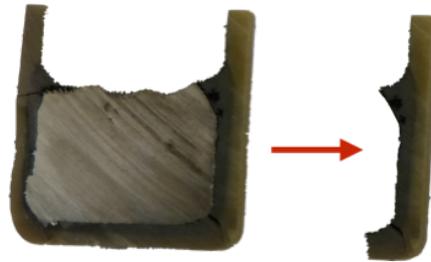


Figure 5-17 : Formation d'un ménisque liquide lors de l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone à 1650 °C pendant 65 min.

Après 90 min et 120 min d'oxydation Figure 5-18 et Figure 5-19, la couche d'oxyde formée est plus épaisse, de l'ordre de 4 mm à la paroi du creuset. L'oxyde présente également un ménisque concave indiquant son état liquide lors de l'expérience. L'épaisseur de la couche d'oxyde s'amincit de la paroi du creuset (4 mm) vers le centre de la surface libre de l'acier (< 1 mm). Au centre de la surface libre de l'acier, la formation d'oxyde solide est observée. Comme pour l'essai à 65 min, la présence d'oxyde entraîne une modification de l'état de surface de l'acier. L'observation post-test des lingots métalliques montre la présence d'une cavité à l'intérieur de l'acier qui communique jusqu'à la surface libre de l'acier. Cette cavité, est un défaut de solidification connu dans le domaine de la fonderie en lingotière, appelée retassure (Dequatremare, 2012). Celles-ci, peuvent être ouvertes comme c'est le cas ici ou fermées (sans communication avec la surface de l'acier). Ce défaut se forme suite à la réduction de volume de l'acier lors de la solidification. La solidification se réalise par couches successives selon des isothermes (de l'extérieur vers l'intérieur) entraînant un défaut de matière dans les dernières couches, c'est-à-dire au centre.

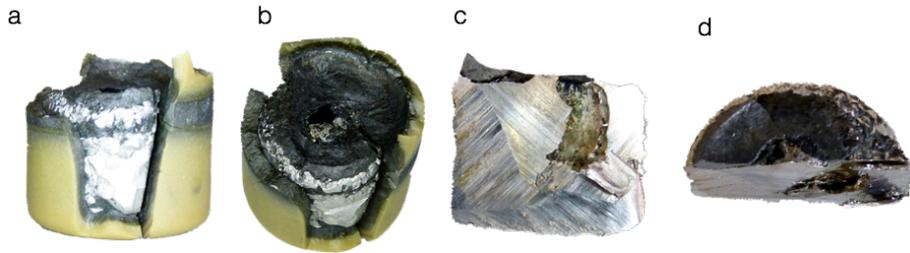


Figure 5-18 : Vue de profil (a), de dessus (b et c), en coupe verticale (c) du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L pendant 90 min sous dioxyde de carbone à 1650 °C.

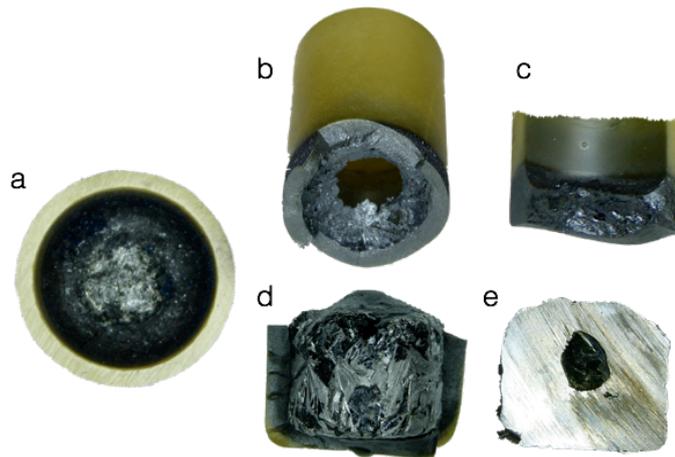


Figure 5-19 : Vues de dessus du creuset (a), de la couche d'oxyde (b et c), du lingot d'acier (d), d'une coupe verticale du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L pendant 120 min sous dioxyde de carbone à 1650 °C.

5.2.3.1.2. Oxydation par l'oxygène à 1650 °C

Aux quatre temps étudiés (40, 65, 90 et 120 min) l'oxydation conduit à la formation d'une couche d'oxyde. Les épaisseurs maximales mesurées des couches d'oxyde sont données dans le Tableau 5-4.

Temps (min)	40	65	90	120
Epaisseur (min)	3	5	6,5	10

Tableau 5-4 : Epaisseur maximale de la couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier 304L à 1650 °C.

Après 40 min d'oxydation, la couche d'oxyde est dense, constituée de blocs et de grains de tailles différentes (Figure 5-20). Après 65, 90 et 120 min, la couche d'oxyde est constituée d'un socle dense à l'interface acier-oxyde et d'oxydes friables à l'interface oxyde-gaz (Figure

5-21, Figure 5-22 et Figure 5-23). Seul l'essai d'une durée de 120 min montre une oxydation interne de l'acier, jusqu'au cœur du lingot d'acier (Figure 5-23).

A 40 min, la surface libre de l'acier présente un profil ondulé alors qu'à 65 et 90 min le profil montre la présence de pics. Enfin à 40, 90 et 120 min, des retassures ouvertes se sont formées lors de la solidification.

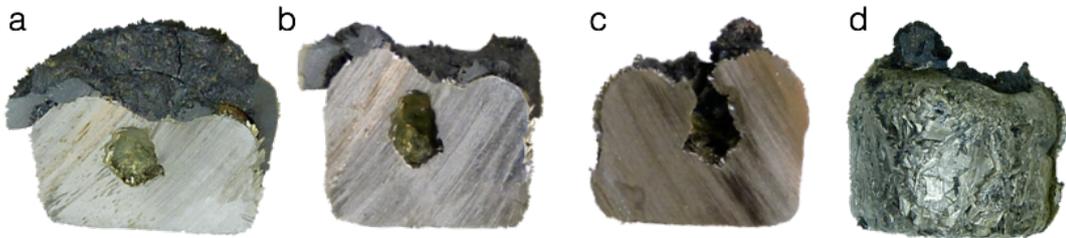


Figure 5-20 : Vue de dessus (a), en coupe verticale (b et c), de profil (d) du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène à 1650 °C pendant 40 min.

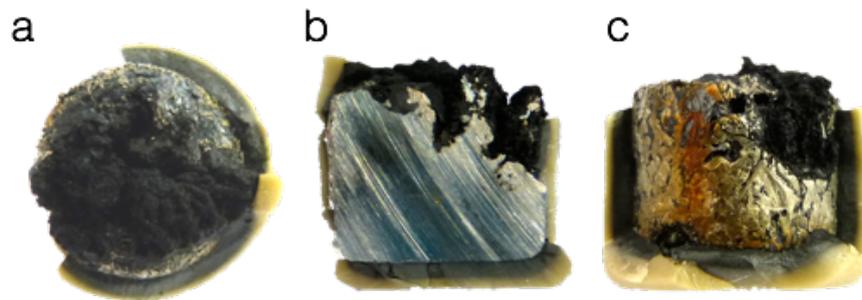


Figure 5-21 : Vue de dessus (a), en coupe verticale (b et c) du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène à 1650 °C pendant 65 min.

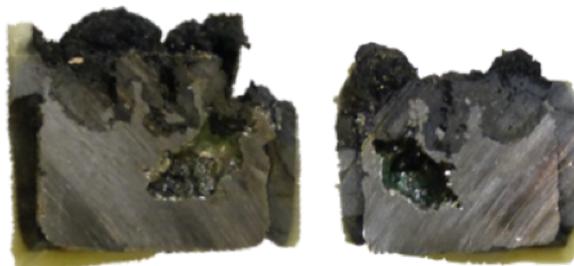


Figure 5-22 : Coupe verticale du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène à 1650 °C pendant 90 min.

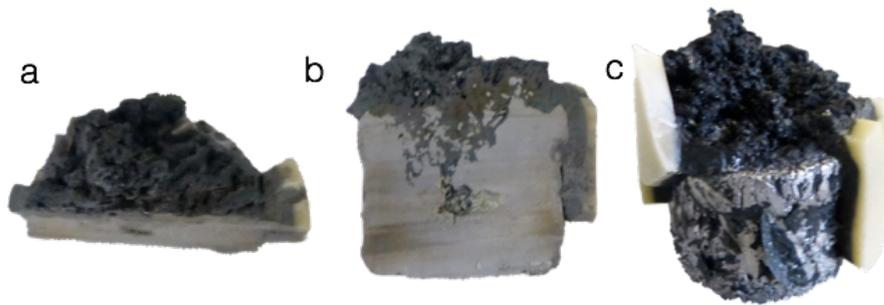


Figure 5-23 :Vue de dessus (a), en coupe verticale (b), de profil (c) du lingot d'acier lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène à 1650 °C pendant 120 min.

5.2.3.1.3. Oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C

Le premier essai, d'une durée de 10 min, montre une faible oxydation visible avec une modification de la couleur de l'acier à la surface libre de l'acier, au centre et sur la partie convexe (Figure 5-24). Ces observations sont proches de celles réalisées lors de l'oxydation sous dioxyde de carbone à 1650 °C pendant 40 min.

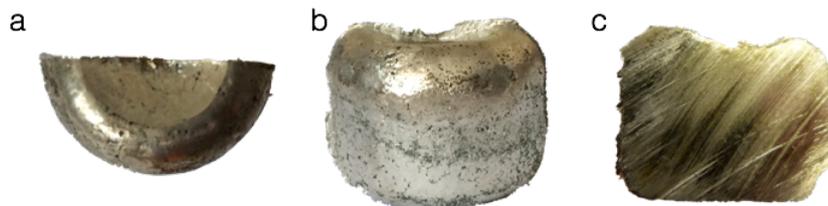


Figure 5-24 : Vue de dessus (a), de profil (b) en coupe verticale (c) du lingot d'acier après 10 min d'oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C.

A partir de 20 min, l'oxydation conduit à la formation d'une couche d'oxyde liquide caractérisée par la présence d'un ménisque concave (Figure 5-25, Figure 5-26, Figure 5-27 et Figure 5-28). L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le temps, les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 5-5. Trois valeurs sont données pour plus de clarté, l'épaisseur au centre, qui correspond à l'épaisseur de la pointe du ménisque ; l'épaisseur à la paroi du creuset, qui correspond à l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'interface creuset-oxyde ; et enfin le rayon du ménisque qui correspond à la distance entre la pointe du ménisque et l'interface creuset-oxyde.

Temps (min)	10	20	30	40	65
Épaisseur au centre (mm)	< 1	< 1	1	1,5	2,5
Épaisseur à la paroi interne du creuset (mm)	4	6	6	10	10
Rayon du ménisque (mm)	3	5	6	-	-

Tableau 5-5 : Dimensions caractéristiques de la couche d'oxyde liquide formée lors de l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone à 1900 °C.

Après 20 et 30 min, la couche d'oxyde présente une ouverture circulaire au centre qui se réduit avec le temps, confirmant ainsi les enregistrements vidéo qui indiquent la formation d'oxyde liquide des parois du creuset vers le centre. Néanmoins sur la vidéo, l'acier est complètement recouvert au bout de 30 min d'oxydation mais une ouverture est observable à la surface de l'oxyde après 40 min d'oxydation (Figure 5-23). Il est probable que celui-ci, se soit formé à la solidification de l'oxyde à cause de la faible épaisseur de la couche d'oxyde au centre. Après 65 min d'interaction, la couche d'oxyde est suffisamment épaisse et l'acier est recouvert totalement, elle constitue une couche relativement homogène.

A l'interface acier-oxyde, la présence de cavité ou encore la séparation physique de la partie métallique indique que la couche d'oxyde n'est pas adhérente à l'acier.

L'observation des lingots d'acier montre la formation d'un ménisque convexe avec la présence de retassures ouvertes ou fermées au centre.

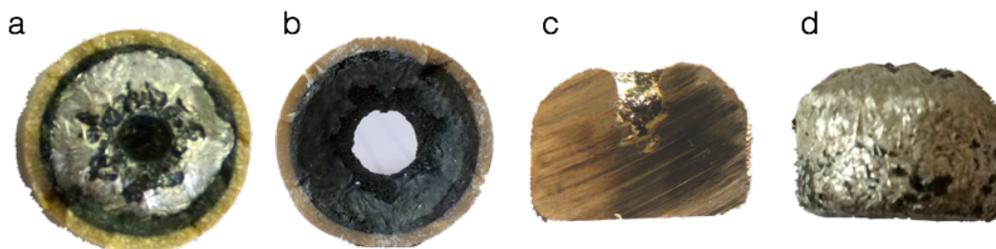


Figure 5-25 : Vue de dessus (a), en coupe verticale (c), de profil (d) du lingot d'acier, de la couche d'oxyde (b) après oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 20 min.

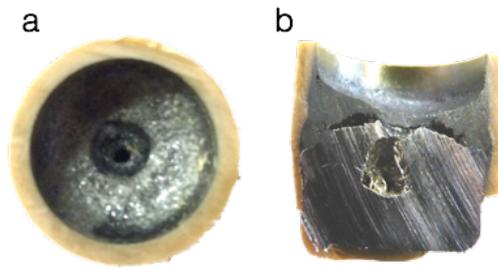


Figure 5-26 : Vue de dessus (a), en coupe verticale (c), de profil (d) du lingot d'acier, de la couche d'oxyde (b) après oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 30 min.

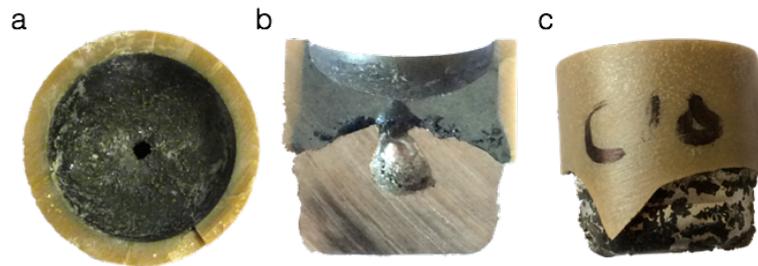


Figure 5-27 : Vue de dessus (a), en coupe verticale (c), de profil (d) du lingot d'acier, après oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 40 min.

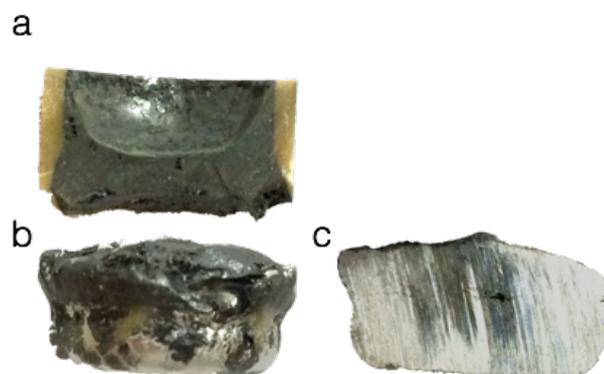


Figure 5-28 : Vue de profil (a et b), d'une coupe verticale du lingot d'acier, après oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 40 min.

5.2.3.1.4. Oxydation par l'oxygène à 1900 °C

Dans cette série d'expériences, trois essais ont été réalisés : à 10, 20 et 30 min. Dans chaque cas, les observations montrent la formation d'une couche d'oxyde liquide (Figure 5-29, Figure 5-30 et Figure 5-31). L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le temps, comme le montre le Tableau 5-6.

Temps (min)	10	20	30
Epaisseur au centre (mm)	< 1	1,5	6,5
Epaisseur à la paroi interne du creuset (mm)	6	9	10
Rayon du ménisque (mm)	4	7	-

Tableau 5-6 : Dimensions caractéristiques de la couche d'oxyde liquide formée lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène à 1900 °C.

Après 10 min d'injection d'oxygène, l'oxydation de l'acier conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde qui ne recouvre pas totalement la surface libre de l'acier, au centre une ouverture circulaire dans la couche d'oxyde est observée (Figure 5-29). Après 30 min d'oxydation, la couche d'oxyde recouvre quasiment toute la surface libre de l'acier, le trou observé au centre n'apparaît pas dans l'enregistrement vidéo, il s'est sûrement formé lors de la solidification de la couche d'oxyde du fait de sa faible épaisseur. Après 30 min d'oxydation, une cavité de taille importante est présente dans la couche d'oxyde (Figure 5-31).

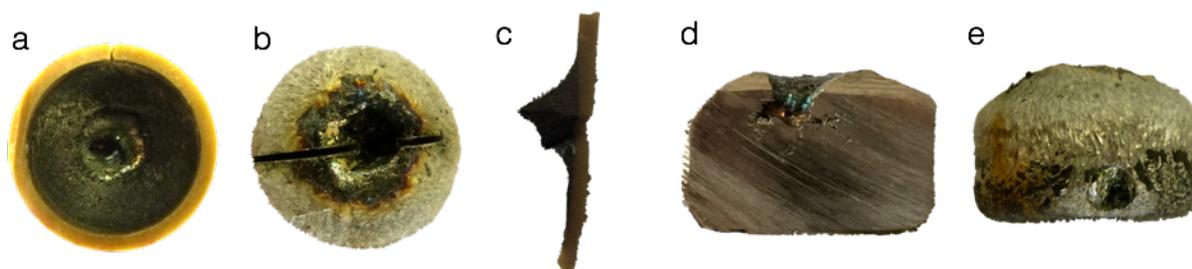


Figure 5-29 : Vue de dessus (a et b), de profil (c et e), en coupe vertical (d) du lingot d'acier ou de la couche d'oxyde après oxydation par l'oxygène à 1900 °C pendant 10 min.

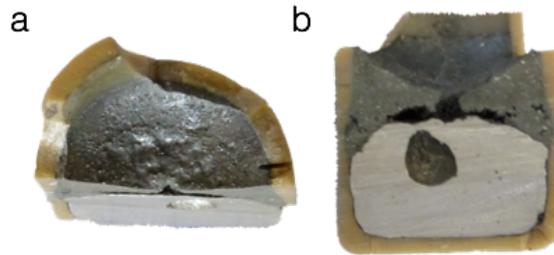


Figure 5-30 : Vue de dessus (a) et d'une coupe verticale (b) de profil (c et e), en coupe verticale (d) du lingot d'acier et de la couche d'oxyde après oxydation par l'oxygène à 1900 °C pendant 20 min.

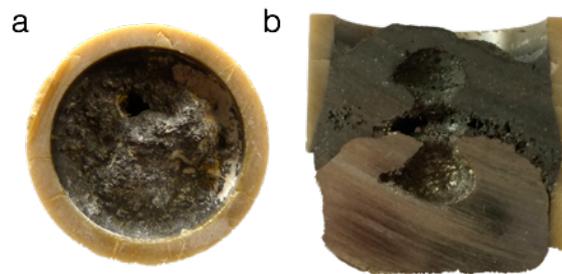


Figure 5-31 : Vue de dessus (a) et d'une coupe verticale (b) de profil (c et e), en coupe verticale (d) du lingot d'acier et de la couche d'oxyde après oxydation par l'oxygène à 1900 °C pendant 30 min.

L'ensemble de ces observations, confirme donc les observations vidéo en ce qui concerne la formation d'oxydes solides ou liquides :

- à 1900 °C, formation d'un oxyde liquide avec O_2 et CO_2 ,
- à 1650 °C, formation d'oxyde solide à partir de 30 min pour O_2 et 70 min pour CO_2 .

5.2.3.2. Observations au microscope électronique à balayage

5.2.3.2.1. Expérience témoin en atmosphère neutre

L'essai témoin a été observé au microscope électronique à balayage (MEB/EDS) afin d'obtenir un point de référence et d'étudier les effets de l'oxydation sur l'acier.

La composition de l'acier déterminée par analyse EDS est donnée Tableau 5-7.

Eléments	Cr	Fe	Ni	Ni/Cr	Ni/Fe
Masse (%)	19,7	69,9	10,4	0,53	0,15

Tableau 5-7 : Composition de l'acier après chauffage à 1650 °C pendant 90 min sous argon.

Dans cet « acier témoin », la fraction massique de chrome est donc de 19,7 %, par la suite, la fraction massique de chrome dans l'acier oxydé sera comparée à cette valeur.

Les rapports Ni/Cr et Ni/Fe seront également comparés à ceux obtenus dans « l'acier témoin » pour observer des changements de composition. Chaque composition déterminée par analyse EDS, est une moyenne de plusieurs dizaines de points de mesures est réalisée.

Deux types d'interface acier-creuset sont observés. L'acier et le creuset sont, soit séparé par un espace libre qui est comblé par la résine lors de la préparation métallographique (Figure 5-32-a), soit une phase oxyde collée sur la paroi du creuset est présente (Figure 5-32-b,c et d).

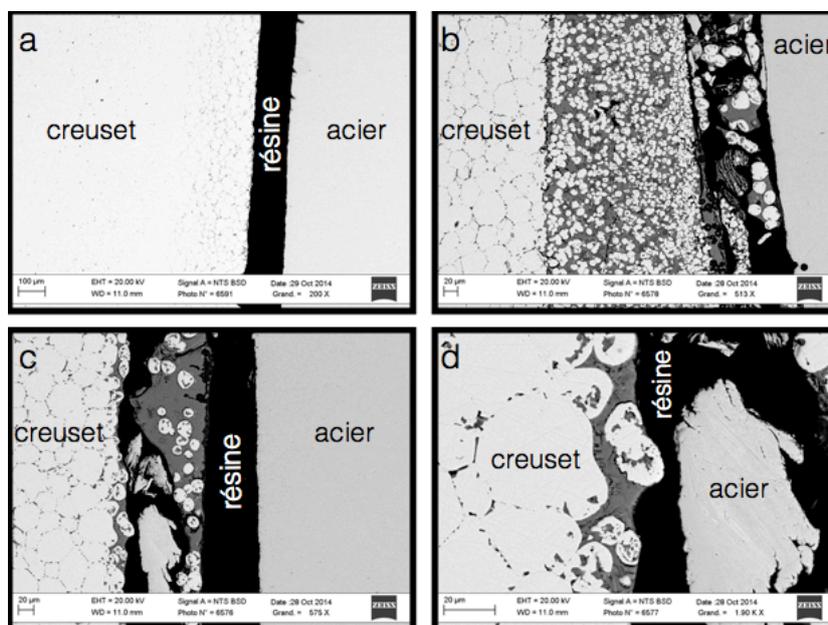


Figure 5-32 : Microstructure de l'interface acier creuset lors de l'essai témoin.

La composition de cette phase oxyde est donnée Tableau 5-8. Cet oxyde est constitué principalement de chrome et de silice.

Eléments	O	Si	Cr
% at.	67,3	21,4	11,3

Tableau 5-8 : Composition de l'oxyde observé à l'interface acier-zircone.

Comme la montre la Figure 5-32, des grains de zircone sont également présents au sein de cette phase oxyde indiquant une interaction creuset-oxyde.

La présence de ces oxydes pourrait s'expliquer soit par leur présence dans l'acier initial, soit par l'oxydation de silicium et de chrome, indiquant la présence d'oxygène résiduel.

Par ailleurs, près de la surface de l'acier se trouvent des gouttes de silice (Figure 5-33 flèche verte). Dans certaines de ces gouttes, se trouve une phase oxyde (Figure 5-33 flèche rouge) composé principalement de chrome et de silicium. Cet oxyde possède la même composition que celui observé aux parois du creuset.

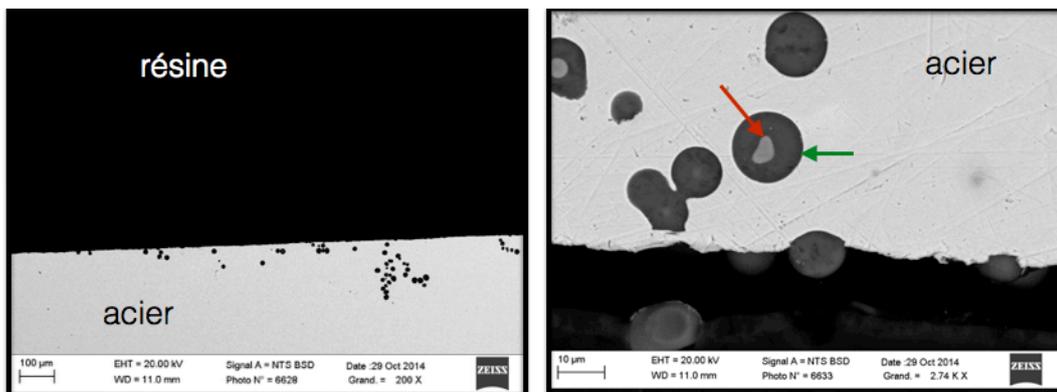


Figure 5-33 : Gouttes de silice dans l'acier lors de l'essai témoin.

Pour la suite, pour chaque série d'expérience d'oxydation, dans un premier temps l'évolution de la composition de l'acier est présentée, puis dans un second temps, les principales phases formées suite à l'oxydation de l'acier sont présentées.

5.2.3.2.2. Oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C

Après 10, 40, 90 et 120 min d'oxydation, la composition de l'acier est mesurée par analyse MEB/EDS. Le Tableau 5-9 et la Figure 5-34 présentent les résultats.

Les résultats montrent que le rapport Ni/Fe est constant. En revanche, le rapport Cr/Ni diminue avec le temps indiquant un appauvrissement en chrome de l'acier. L'appauvrissement en chrome, défini précédemment, atteint 45 % après 120 min d'oxydation.

t (min)	Cr (% mass.)	Fe (% mass.)	Ni (% mass.)	Ni/Cr (% mass.)	Ni/Fe (% mass.)	Appauvrissement en Cr (%)
0	19,7	69,9	10,4	0,53	0,15	0,0
10	19,3	70,3	10,4	0,54	0,15	2,0
40	17,7	71,9	10,4	0,59	0,14	10,2
90	12,1	77,1	10,8	0,89	0,14	38,6
120	10,9	77,5	11,6	1,0	0,15	44,7

Tableau 5-9 : Evolution de la composition en chrome, fer et nickel lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1650 °C.

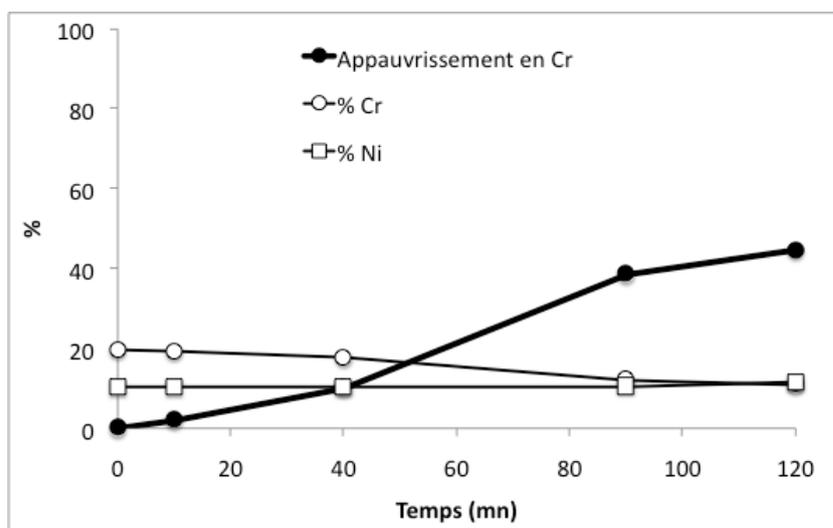


Figure 5-34 : Appauvrissement en chrome lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1650 °C.

Après 10 min d'oxydation, la microstructure de la surface libre de l'acier est présentée Figure 5-35. De nombreuses gouttes de silice, de 10 µm de diamètre, sont présentes à la

surface de l'acier. Certaines des ces gouttes sont sectionnées et mettent en évidence la présence d'un oxyde (Figure 5-35 flèche verte) riche en chrome et en silicium identique a celui observé lors de l'expérience témoin. Comme pour l'essai témoin ces gouttes sont également observées dans l'acier près de la surface libre.

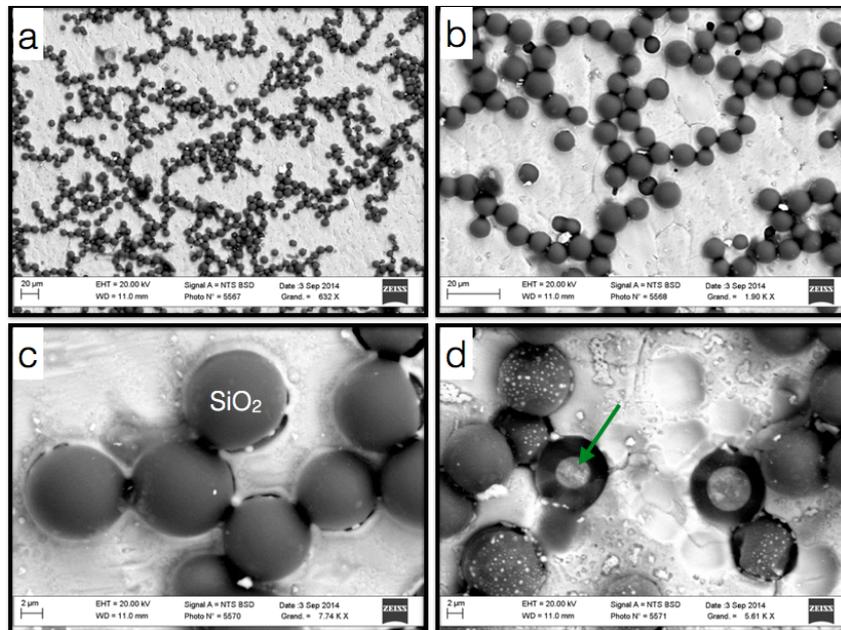


Figure 5-35 : Gouttes de silice à la surface de l'acier après 10 min d'oxydation sous dioxyde de carbone à 1650 °C. a) grandissement x632, b) grandissement x2000, c) Grandissement x8000 d) coupe d'une goutte de silice

Cet essai est très proche de l'essai témoin avec une différence : les gouttes de silice observées à la surface sont plus nombreuses.

Après 40 min d'oxydation, sur toute la surface de l'acier, les gouttes disparaissent au profit d'îlots circulaires de l'ordre de 200 à 300 µm de diamètre (Figure 5-36-a). Ces îlots sont constitués d'oxyde de silicium et de chrome (Tableau 5-10). La teneur en chrome dans cet oxyde est supérieure à celle observée précédemment, conséquence d'un enrichissement en oxyde de chrome dû au processus d'oxydation de l'acier. Un zoom sur ces îlots permet de mettre en évidence la formation de nombreux cristaux d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (Figure 5-36-b flèches rouges).

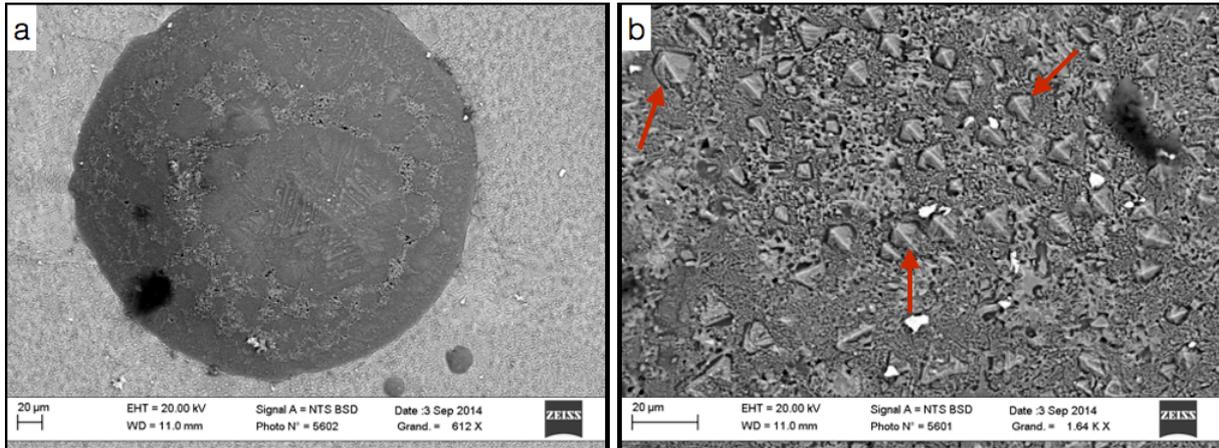


Figure 5-36 : a) Îlots à la surface de l'acier après 40 min d'oxydation sous dioxyde de carbone à 1650 °C, b) Cristaux d'oxyde de chrome formés dans les îlots.

Éléments	O	Si	Cr
% at.	52,7	16,6	30,7

Tableau 5-10 : Composition des oxydes formés à la surface de l'acier après 40 min d'oxydation sous dioxyde de carbone à 1650 °C.

Après 90 min d'oxydation, une partie de la couche d'oxyde formée est visible Figure 5-37. Un zoom sur la couche d'oxyde révèle des hétérogénéités importantes. La couche d'oxyde est principalement constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . D'autres oxydes sont présents dans la couche d'oxyde tels que la silice SiO_2 et la zircone issue du creuset. L'observation de la surface libre de l'acier montre majoritairement la formation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (Figure 5-38).

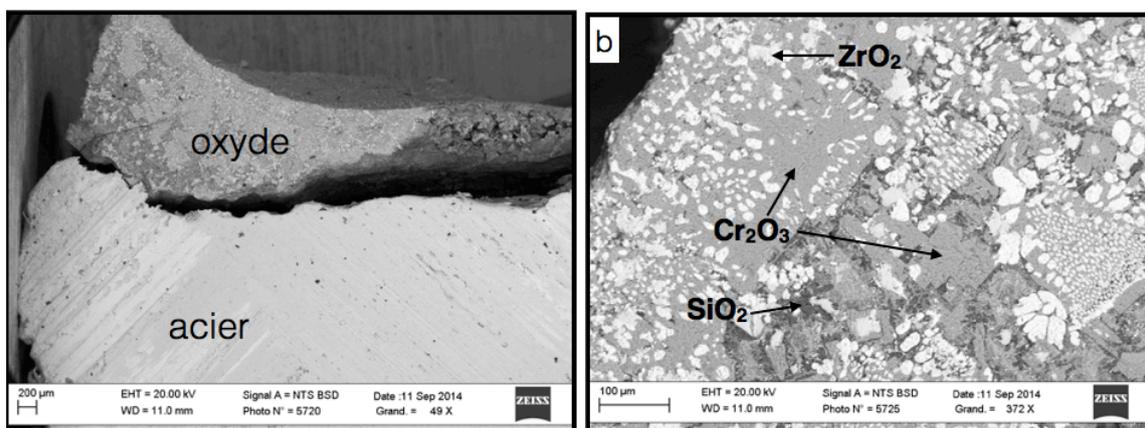


Figure 5-37 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1650 °C pendant 90 min.

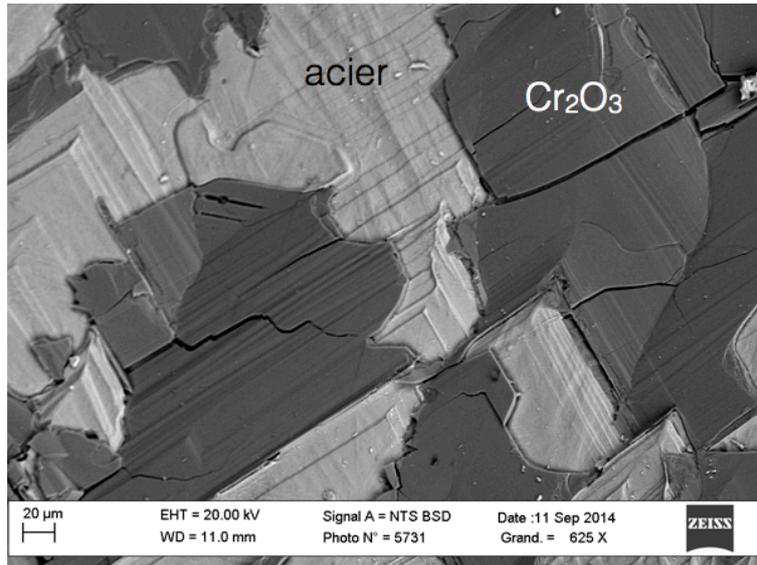


Figure 5-38 : Observation MEB de la surface de l'acier après oxydation par le dioxyde de carbone à 1650 °C pendant 90 min

Après 120 min d'oxydation, la couche d'oxyde est en grande partie séparée de l'acier, seule une petite partie est restée adhérente (Figure 5-39). La couche d'oxyde se compose majoritairement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . De la silice et de la zirconne sont également observées (Figure 5-39).

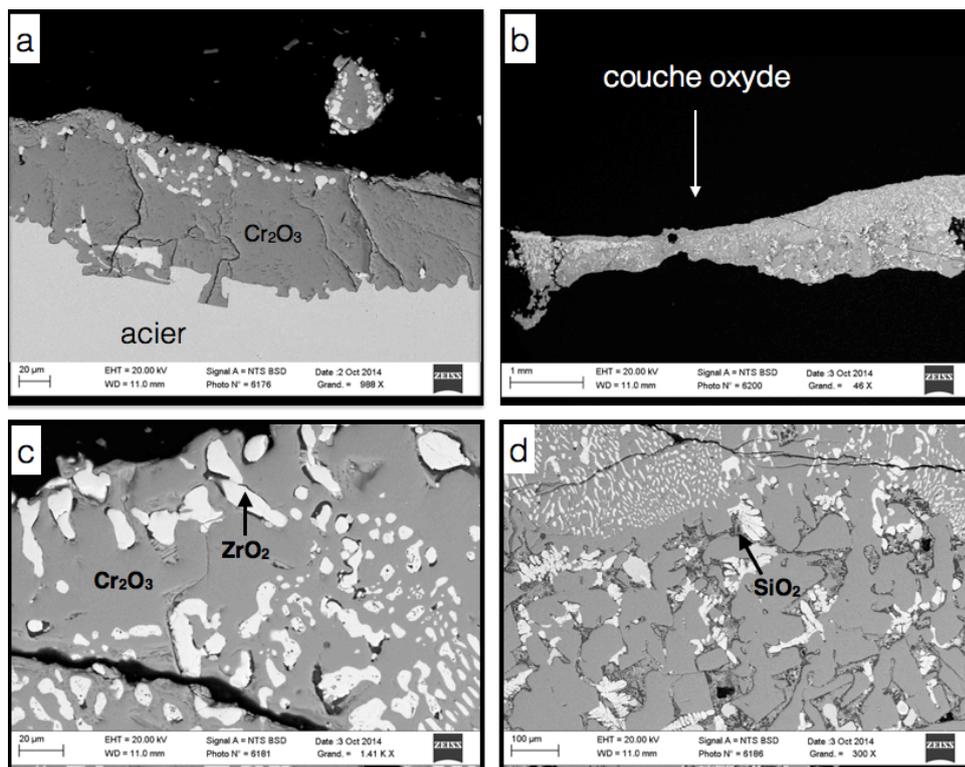


Figure 5-39 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1650 °C pendant 120 min.

En conclusion, un changement de nature de la couche d'oxyde s'est produit entre 40 et 90 min. La couche d'oxyde, constituée principalement de l'oxyde mixte $(Si,Cr)O_x$, présente à 40 min est devenue une couche d'oxyde riche en oxyde de chrome après 90 min d'oxydation. Ni le fer, Ni le nickel n'ont été oxydés. Ces observations sont cohérentes avec l'appauvrissement en chrome dans l'acier qui augmente (de 10 à 30 %).

5.2.3.2.3. Oxydation par l'oxygène à 1650 °C

Le Tableau 5-11 et la Figure 5-40, présentent l'évolution de la teneur en fer, chrome et nickel dans l'acier. Le rapport Ni/Fe est constant dans le temps. La teneur en chrome dans l'acier décroît jusqu'à 2,7 %, équivalent à un appauvrissement en chrome de l'ordre de 86 %.

t (min)	Cr (% mass.)	Fe (% mass.)	Ni (% mass.)	Ni/Cr (% mass.)	Ni/Fe (% mass.)	Appauvrissement en Cr (%)
0	19,7	69,9	10,4	0,53	0,15	0,0
40	12,6	76,0	11,4	0,90	0,15	35,9
90	5,9	81,5	12,6	2,1	0,15	70,1
120	2,7	84,3	13	4,8	0,15	86,3

Tableau 5-11 : Evolution de la composition en chrome, fer et nickel lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1650 °C.

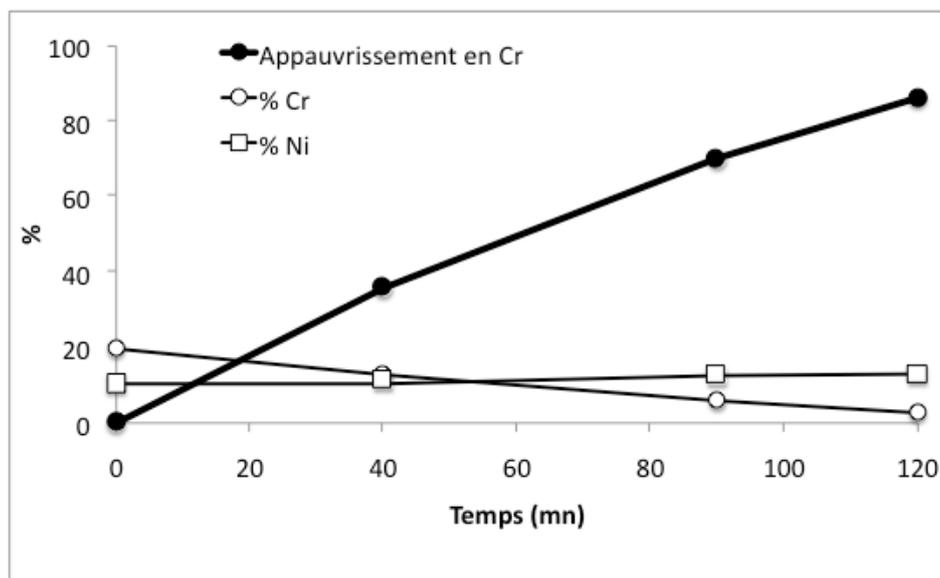


Figure 5-40 : Appauvrissement en chrome lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1650 °C.

Après 40 min d'oxydation, la couche d'oxyde est séparée en partie de l'acier (Figure 5-41). La couche d'oxyde est constituée principalement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Elle contient également de la silice et de la zirconie. La formation d'oxyde de chrome à l'intérieur de l'acier indique une oxydation interne.

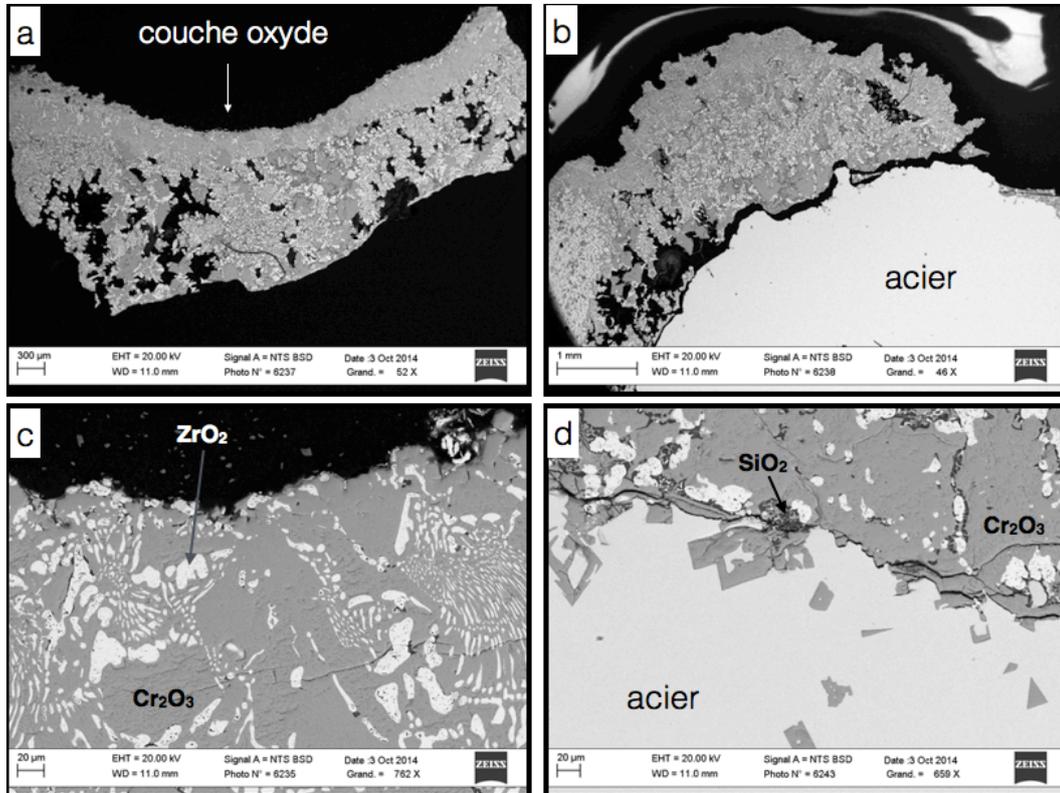


Figure 5-41 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le l'oxygène à 1650 °C pendant 40 min.

La couche d'oxyde formée après 90 min d'oxydation est présentée Figure 5-42. Cette couche d'oxyde est adhérente à l'acier et présente une structure en forme de vague. Elle est constituée principalement de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, riche en chrome. Dans la couche d'oxyde, de la zirconie ainsi qu'une phase contenant de la silice et du chrome (respectivement 17 % at. et 12 % at.) sont également observées. Sur les parois verticales du lingot d'acier, une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 a été également observée (Figure 5-43).

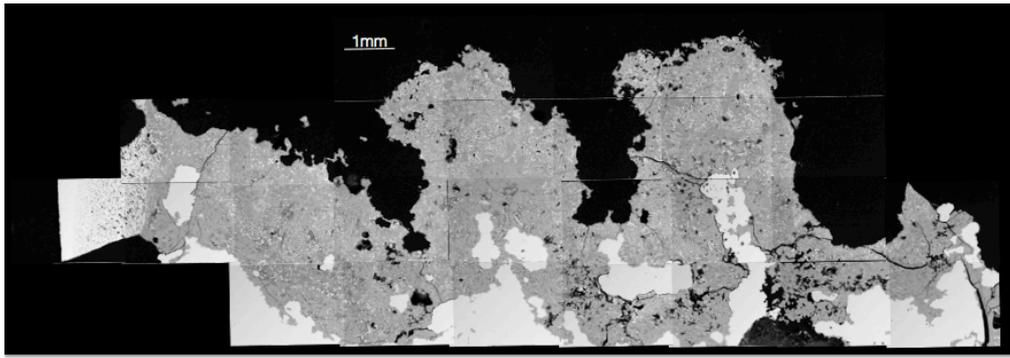


Figure 5-42 : Couche d'oxyde formée après l'oxydation de l'acier sous oxygène à 1650 °C pendant 90 min.

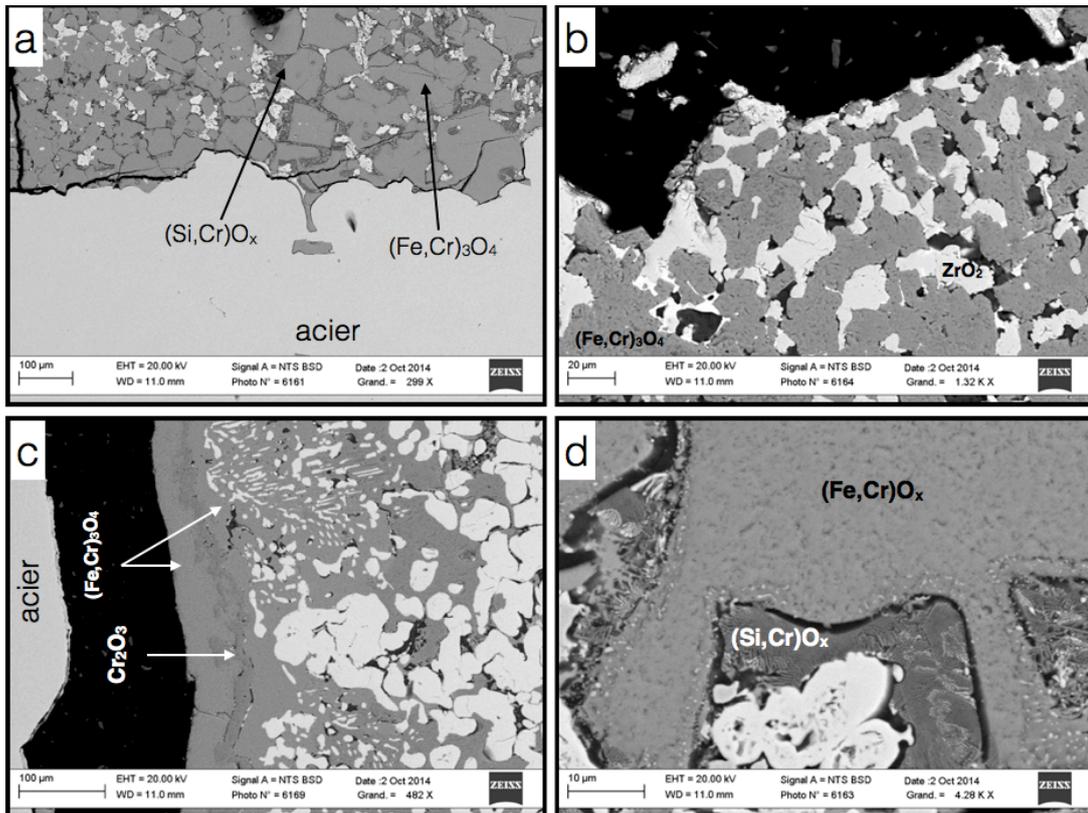


Figure 5-43 : Observation MEB d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1650 °C pendant 90 min.

La couche d'oxyde formée après 120 min d'oxydation est présentée Figure 5-44. Lors de la préparation métallographique, une quantité importante d'oxyde a été perdue à cause de sa faible tenue mécanique, due à une porosité importante.

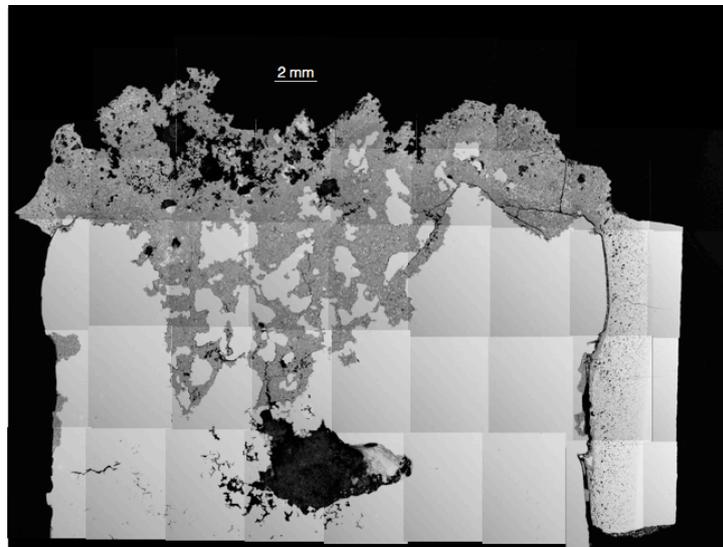


Figure 5-44 : Vue d'ensemble d'une coupe transversale acier-oxyde, après oxydation de l'acier par l'oxygène à 1650 °C pendant 120 min.

La couche d'oxyde se compose principalement de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$. La teneur en fer augmente à l'interface oxyde-gaz. A l'interface acier-oxyde une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 de l'ordre de 100 μm est observée.

Près de l'interface oxyde-gaz, la présence de fayalite, Fe_2SiO_4 , est également observée ainsi que de la silice et de la zircone. Cet oxyde se localise sur une épaisseur de 100 à 200 μm , préférentiellement en périphérie (Figure 5-45).

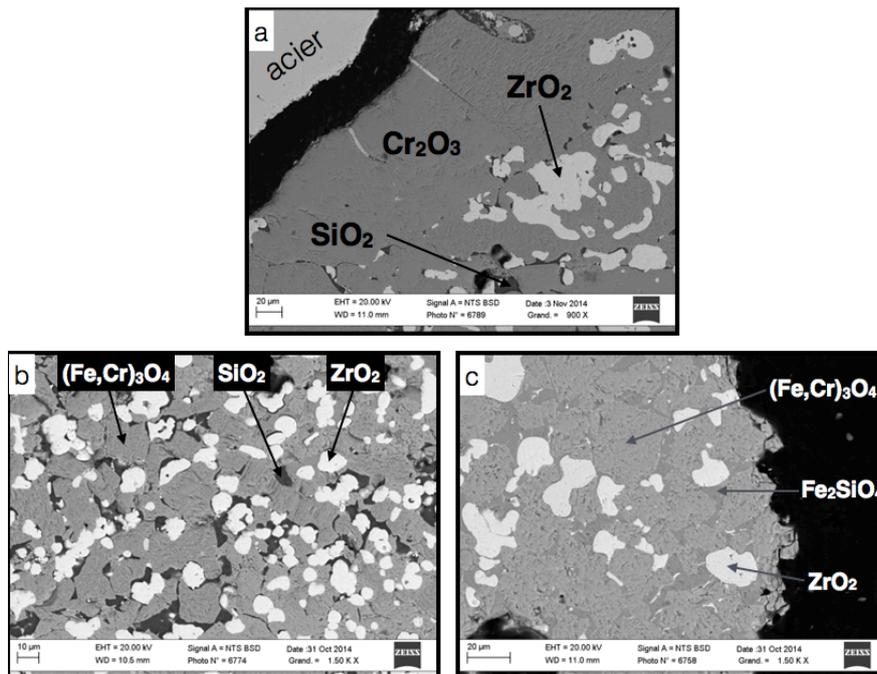


Figure 5-45 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1650 °C pendant 120 min.

En conclusion, à chaque temps (40, 90, 120 min) la composition de la couche d'oxyde a évoluée : après 40 min d'oxydation elle est constituée principalement d'oxyde de chrome Cr₂O₃ ; après 90 min, l'oxydation du fer entraine la formation de spinelle fer-chrome riche en chrome (Fe_x,Cr_y)₃O₄ (avec x<y) et après 120 min, l'oxydation du fer augmente entrainant la formation de spinelle riche en fer (x > y) et de fayalite Fe₂SiO₄.

5.2.3.2.4. Oxydation par le dioxyde de carbone à 1900 °C

L'évolution de la composition des éléments de l'acier est présentée sur le Tableau 5-12 et sur la Figure 5-46. Le rapport Ni/Fe est constant dans le temps et la teneur en chrome dans l'acier décroît jusqu'à atteindre un appauvrissement dans l'acier de l'ordre de 73 %.

t (min)	Cr (% mass.)	Fe (% mass.)	Ni (% mass.)	Ni/Cr (% mass.)	Ni/Fe (% mass.)	Appauvrissement en Cr (%)
0	19,7	69,9	10,4	0,53	0,15	0,0
10	18,4	71,7	9,9	0,54	0,14	6,7
30	13,9	75,0	11,1	0,80	0,15	29,5
40	10,3	77,6	12,1	1,1	0,16	47,8
65	5,3	82,1	12,6	2,3	0,15	73,1

Tableau 5-12 : Evolution de la composition en chrome, fer et nickel lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C.

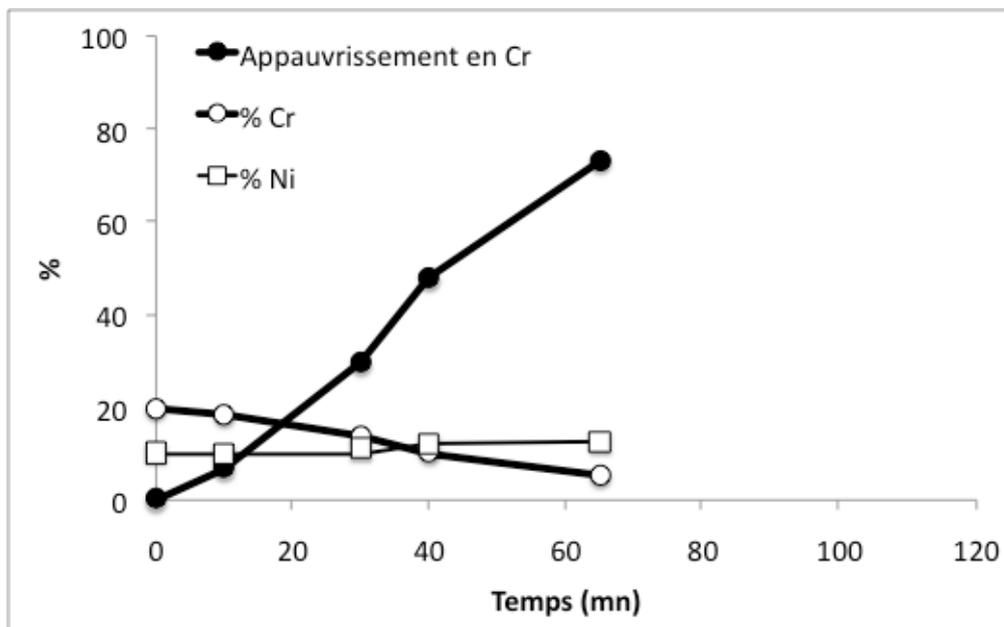


Figure 5-46 : Appauvrissement en chrome lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C.

Après 10 min d'oxydation, la couche d'oxyde consiste en un ménisque liquide (Figure 5-47-a). La couche d'oxyde est constituée principalement de trois phases (Tableau 5-13 et Figure 5-47-b) : une première phase riche en chrome et contenant du silicium et du zirconium $(Si,Zr,Cr)O_x$, une deuxième phase riche en silicium et en chrome $(Si,Cr)O_x$, et enfin de la zirconite.

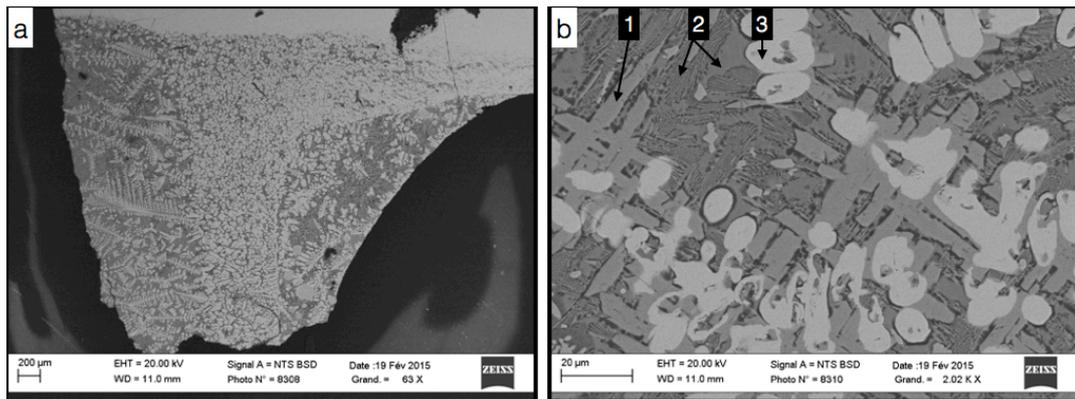


Figure 5-47 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 10 min.

Phase	O (% at.)	Si (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)
1	66,0	4,6	22,0	7,3
2	69,4	17,4	13,2	0,0
3	70,8	0,0	2,3	26,8

Tableau 5-13 : Composition des trois principales phases formées lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 10 min.

L'oxyde de chrome formé semble avoir réagi d'une part avec la silice et la zircone pour former un oxyde mixte de type $(Cr,Zr,Si)O_x$, et d'autre part avec la silice seule pour former un oxyde mixte de la forme $(Si,Cr)O_x$.

Après 30 min d'oxydation, la couche d'oxydation, présentée sur la Figure 5-48, est constituée d'un ménisque collé aux parois du creuset et ne recouvrant pas l'acier au centre. A l'interface acier-oxyde une porosité importante est observée.

La couche d'oxyde est constituée principalement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ainsi que des mêmes oxydes observés après 10 min d'oxydation, c'est-à-dire $(Cr,Zr,Si)O_x$ et $(Si,Cr)O_x$ (Figure 5-49-c).

De plus à l'interface oxyde-gaz, sur une épaisseur variable de 10 µm à 50 µm une couche de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$, est observée (Figure 5-49-d).

Dans les cavités observées à l'interface acier-oxyde, deux couches d'oxyde sont observées : une première couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , adhérente à l'acier et une seconde couche à l'interface oxyde gaz constituée de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ (Figure 5-49-b).

Enfin, de nombreux précipités de spinelle sont observés dans l'acier, résultant d'une oxydation interne (Figure 5-49-a).

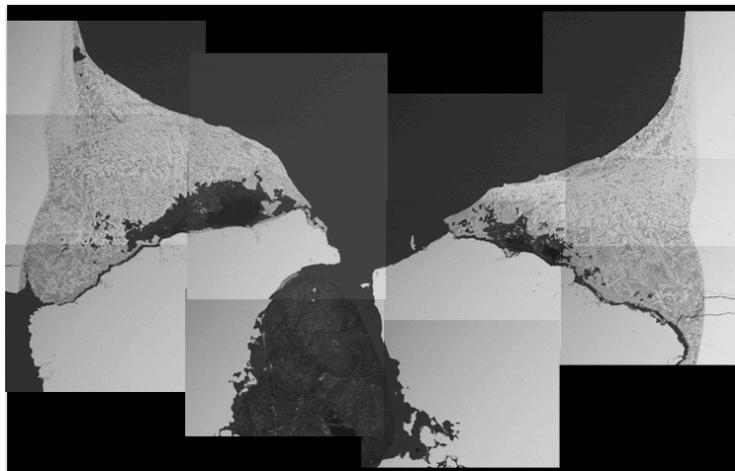


Figure 5-48 : Couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 30 min.

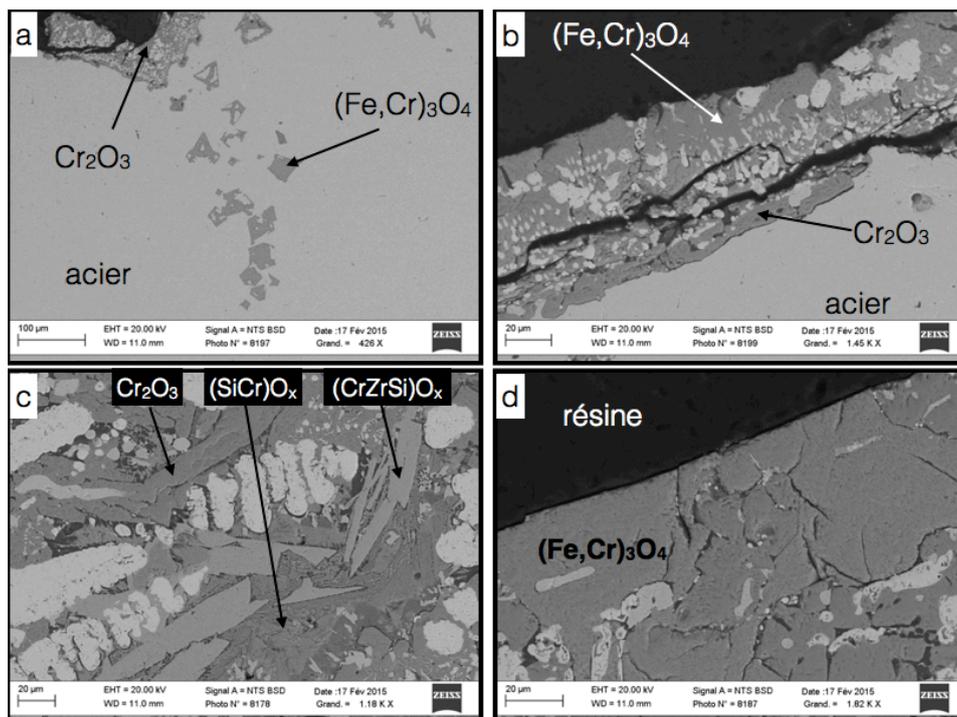


Figure 5-49 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 30 min.

La couche d'oxyde formée après 40 min est présentée sur la figure Figure 5-50, La couche d'oxyde est constituée d'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , et de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, enrichi en chrome (Figure 5-51). De la zircone est également présente dans la couche d'oxyde. Au centre, un décollement de la couche d'oxyde est observé. Sous cette couche d'oxyde, à la surface de l'acier, une couche d'oxyde constituée de spinelle est formée. Sur certaines zones, une oxydation interne de l'acier est observée, entraînant la formation de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

Les oxydes SiO_2 , $(\text{Cr,Zr,Si})\text{O}_x$ et $(\text{Si,Cr})\text{O}_x$ sont observés mais en grande minorité devant l'oxyde de chrome et le spinelle.

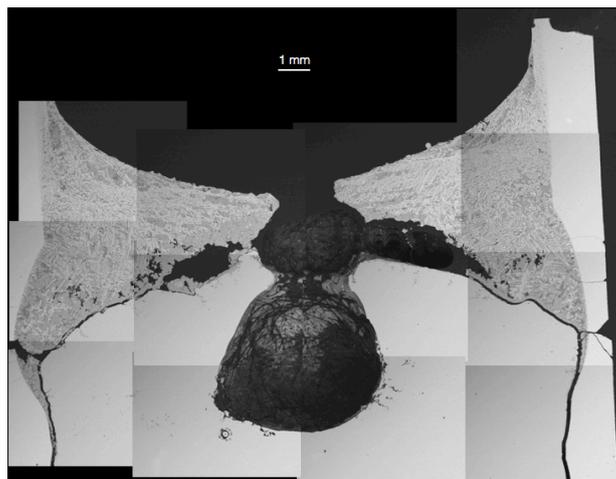


Figure 5-50 : Couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 40 min.

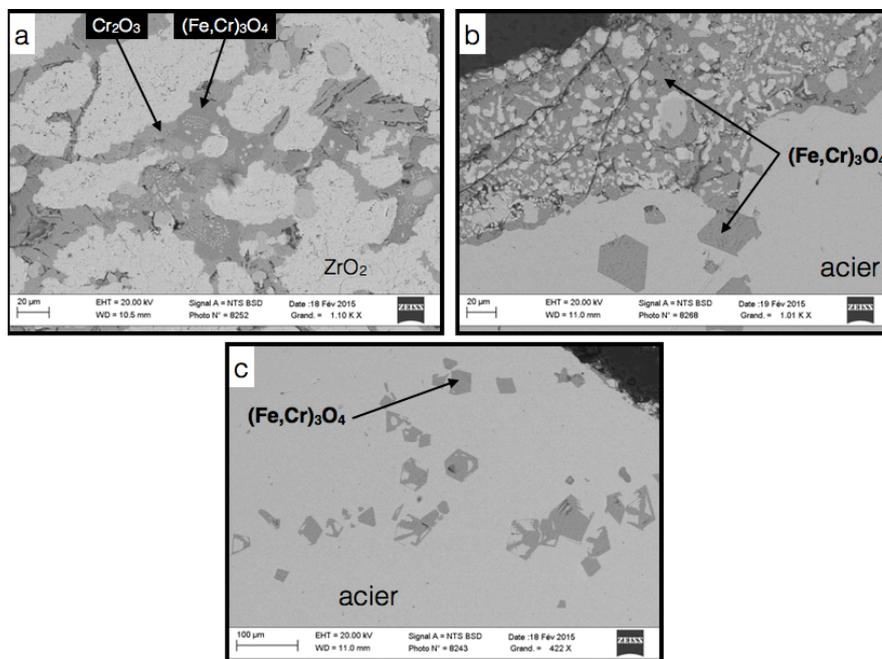


Figure 5-51 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 40 min.

Après 65 min d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde est telle qu'elle permet de recouvrir totalement l'acier. La couche d'oxyde est constituée principalement de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ et de zircone. L'oxydation interne de l'acier conduit également à la formation de spinelle. D'autres oxydes, minoritaires, sont également observés, tels que la silice SiO_2 ou encore l'oxyde $(\text{Si,Cr,Zr})\text{O}_x$.

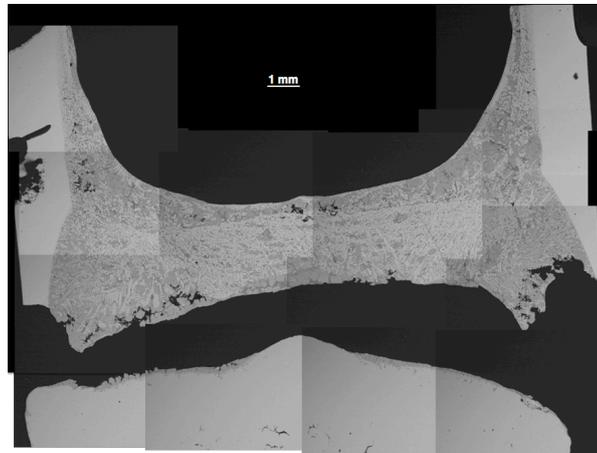


Figure 5-52 : Couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 65 min.

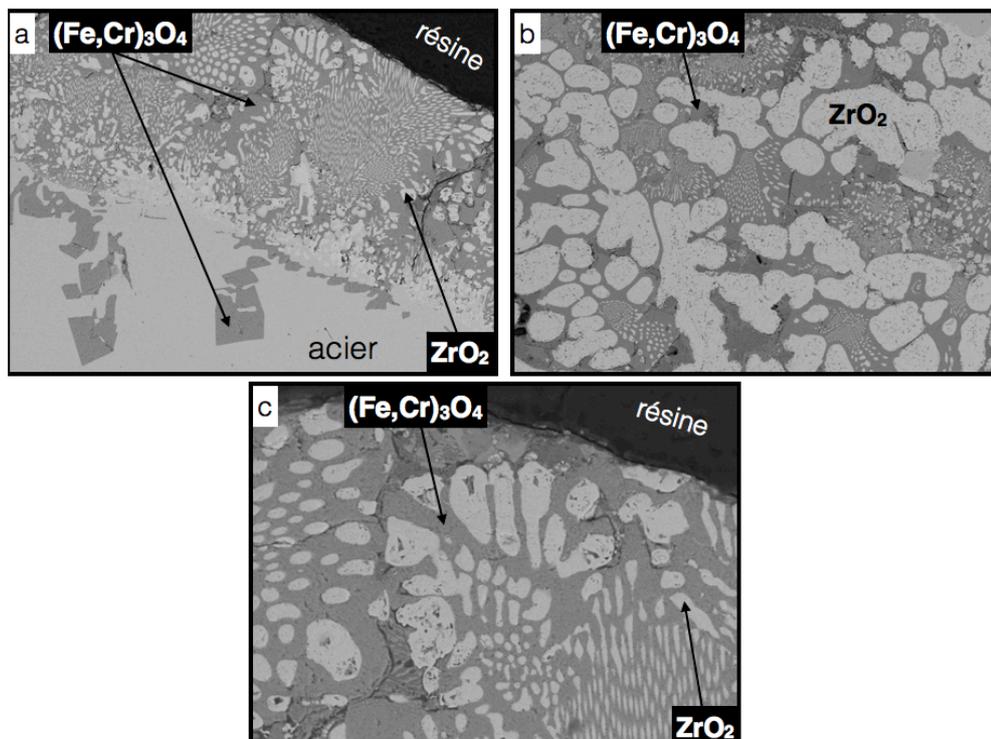


Figure 5-53 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone à 1900 °C pendant 65 min

En conclusion, la nature de la couche d'oxyde évolue dans le temps : après 10 min d'oxydation, la couche d'oxyde est constituée principalement d'oxydes mixtes $(SiCr)O_x$ et $(SiZrCr)O_x$; après 30 min elle est constituée principalement d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ; après 40 min le spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ s'ajoute à l'oxyde de chrome ; enfin après 65 min elle est constituée uniquement de spinelle.

5.2.3.2.5. Oxydation par l'oxygène à 1900 °C

L'évolution de la teneur en fer, chrome et nickel dans l'acier est donnée, Tableau 5-14 et Figure 5-54. Comme pour les autres essais, le rapport Ni/Fe est constant et l'appauvrissement en chrome est rapide et atteint 68 % après 40 min.

t (min)	Cr (% mass.)	Fe (% mass.)	Ni (% mass.)	Ni/Cr (% mass.)	Ni/Fe (% mass.)	Appauvrissement en Cr (%)
0	19,7	69,9	10,4	0,53	0,15	0,0
10	15,2	73,8	11,0	0,73	0,15	23,0
20	9,3	78,6	12,1	1,3	0,15	52,9
30	6,3	81,2	12,5	1,9	0,15	68,1

Tableau 5-14 : Evolution de la composition en chrome, fer et nickel lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C.

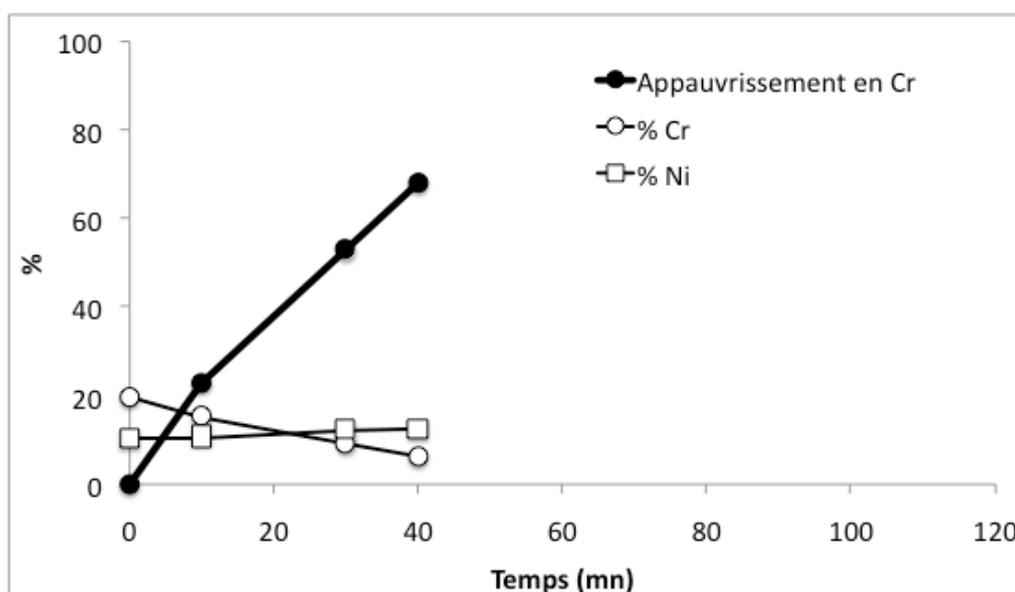


Figure 5-54 : Appauvrissement en chrome lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C.

Après 10 min d'oxydation, la couche d'oxyde consiste en un ménisque de petite taille séparé de l'acier et collé aux parois du creuset (Figure 5-55).

Cette couche d'oxyde est constituée principalement d'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , et de zircon. Des phases oxydes minoritaires sont également observées telles que la silice ou un oxyde mixte $(\text{Si,Cr})\text{O}_x$. A la surface de l'acier, une couche d'oxyde de chrome, adhérente, d'épaisseur de 10 à 20 μm est présente. Des oxydes de chrome sont également observables à l'intérieur de l'acier indiquant une oxydation interne de l'acier.

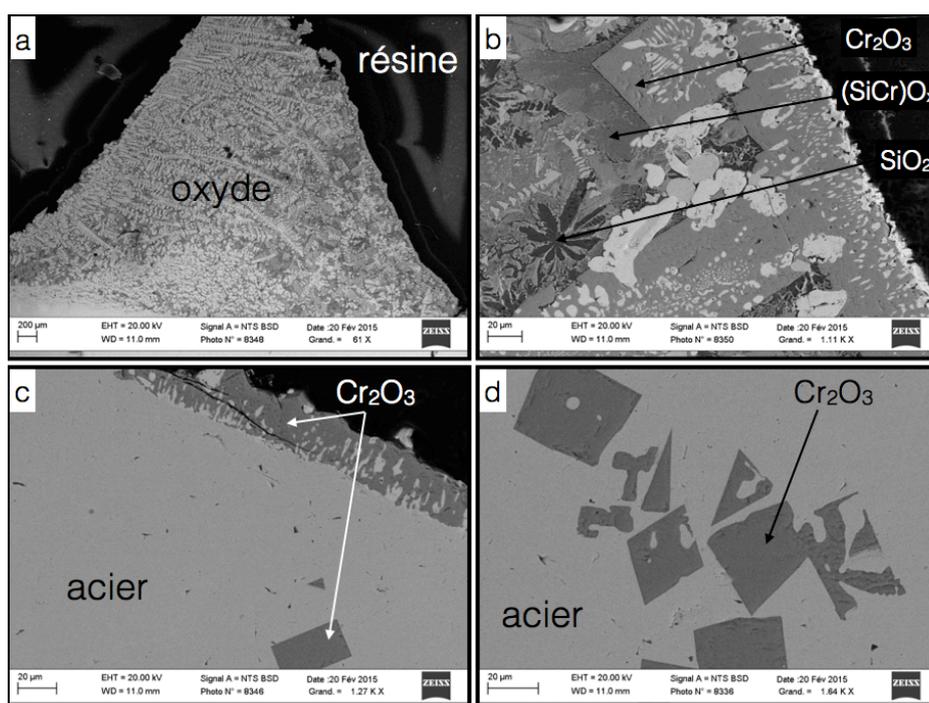


Figure 5-55 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C pendant 10 min.

Après 20 min d'oxydation, la morphologie de la couche d'oxyde est un ménisque qui s'amincit des parois du creuset vers le centre. Au centre, la couche d'oxyde est décollée de l'acier (Figure 5-56).

La couche d'oxyde est constituée principalement d'oxyde de chrome et de spinelle fer-chrome (Figure 5-57). La couche d'oxyde est relativement hétérogène, des zones constituées uniquement d'oxyde de chrome et des zones constituées d'oxyde de chrome et de spinelle sont observées. De la zircon est également présente.

A l'interface acier-oxyde, la couche d'oxyde adhérente à l'acier est constituée uniquement de spinelle. L'oxydation interne de l'acier conduit également à la formation de spinelle. Comme pour chaque essai, de la silice est retrouvée dans la couche d'oxyde.

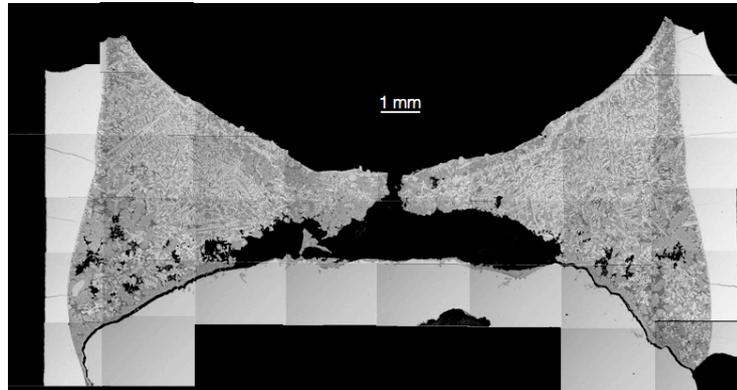


Figure 5-56 : Couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C pendant 20 min.

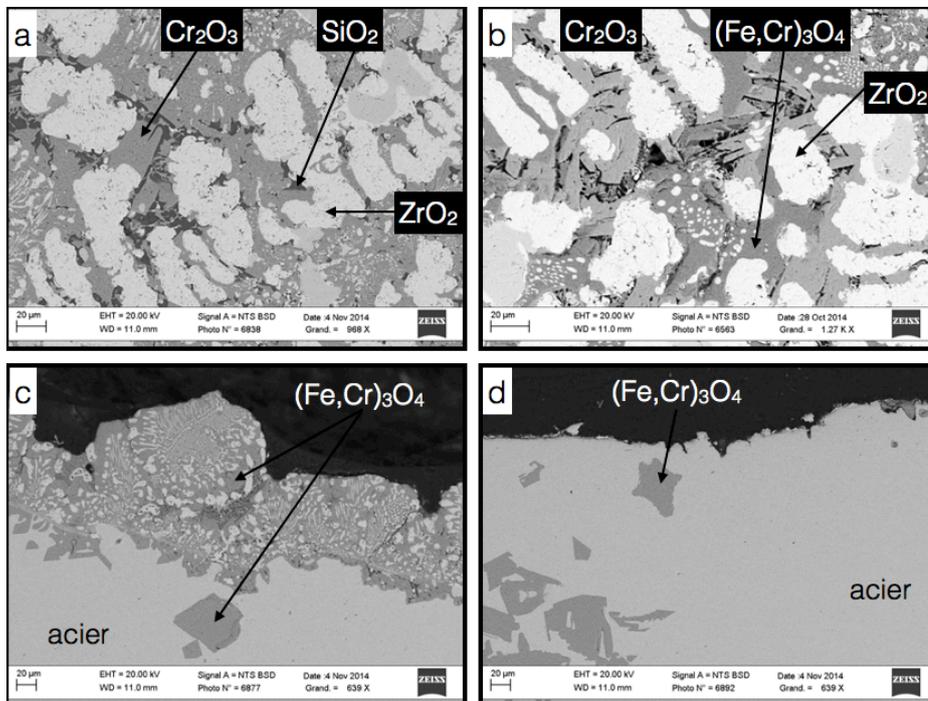


Figure 5-57 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C pendant 20 min.

Après 30 min d'oxydation, une cavité de taille importante est présente entre la couche d'oxyde et l'acier (Figure 5-58).

La couche d'oxyde est composée principalement de spinelle (Figure 5-59). Dans la partie supérieure de la couche d'oxyde, qui forme un dôme, seul l'oxyde de chrome est présent.

De la zircone est également présente dans toute la couche d'oxyde. A l'interface acier-oxyde, une couche de spinelle adhérente est observée, l'oxydation interne de l'acier conduit également à la formation de spinelle.

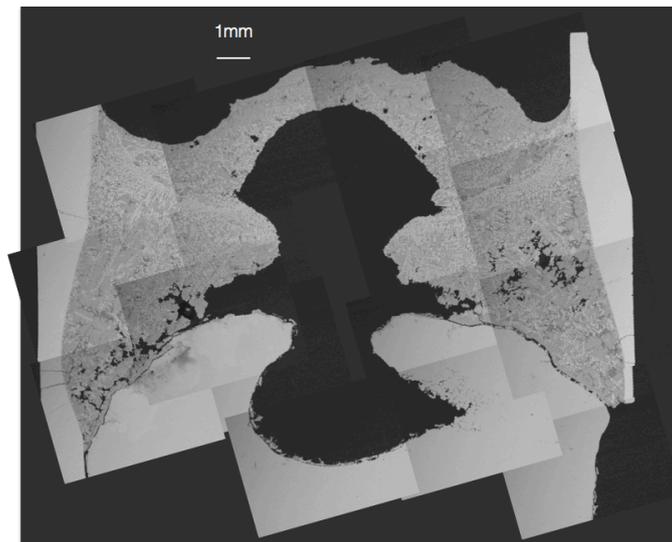


Figure 5-58 : Couche d'oxyde formée après oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C pendant 30 min.

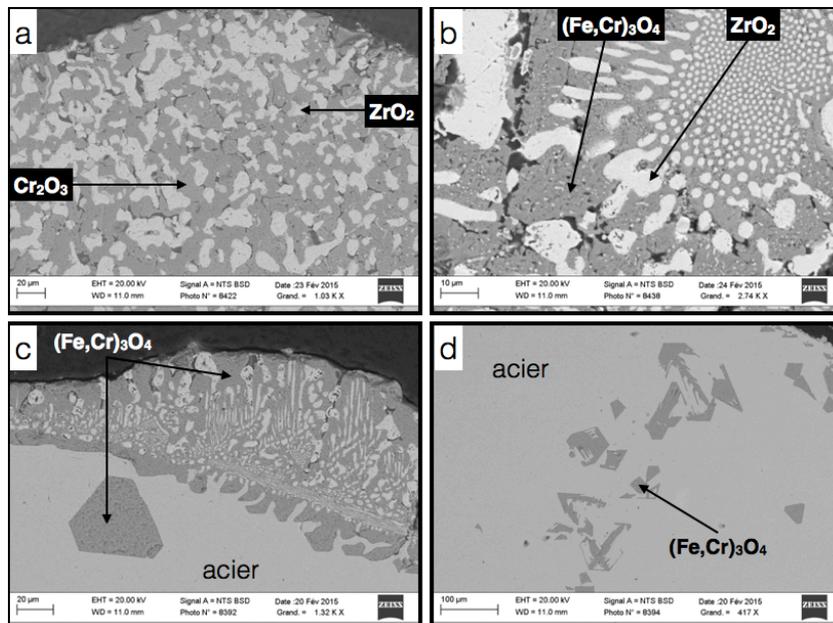


Figure 5-59 : Observation MEB, d'une coupe transversale, lors de l'oxydation de l'acier par l'oxygène à 1900 °C pendant 30 min.

Conclusion, après 10 min d'oxydation, la couche d'oxyde se compose majoritairement d'oxyde de chrome, puis après 20 et 30 min, elle se compose d'oxyde de chrome mais aussi de spinelle indiquant une oxydation du fer.

5.2.4. Cinétique d'oxydation

L'évolution du gain de masse, par unité de surface, de l'acier en fonction du temps lors de l'oxydation par le dioxygène et le dioxyde de carbone à 1650 et 1900 °C est donné Figure 5-60. L'incertitude relative due à la pesée et à la mesure de la surface, s'élève à 4 % pour tous les gains de masse calculée, exceptée pour l'essai de 10 min en CO₂ à 1650 °C qui est de 5 %.

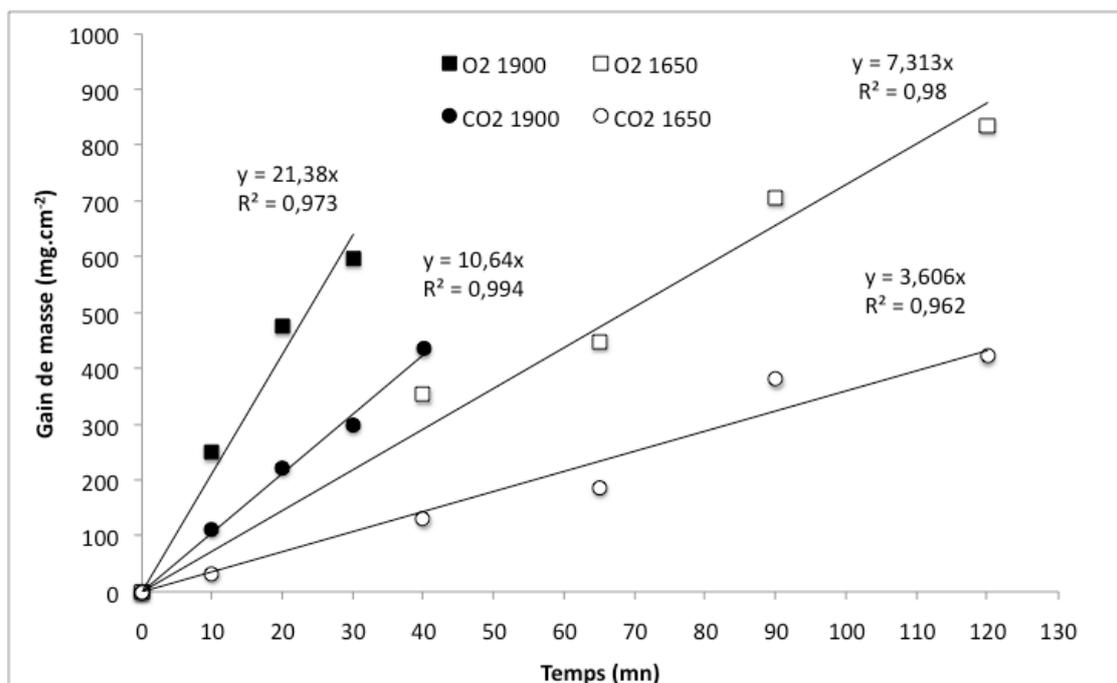


Figure 5-60 : Gain de masse lors de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène et le dioxyde de carbone à 1900 et 1650 °C.

Les résultats montrent que sur les intervalles de temps étudiés, les cinétiques d'oxydation de l'acier par l'oxygène et le dioxyde de carbone sont linéaires et donc de la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 t$$

avec k_1 la constante de vitesse en mg.cm^{-2} , Δm le gain de masse en mg, S la surface en cm^2 et t le temps en seconde.

A partir de ces résultats, il est possible de calculer les constantes linéaires d'oxydation k_l (exprimées en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les valeurs des constantes de vitesse sont données dans le Tableau 5-15. Les coefficients de régression linéaire sont compris entre 0,96 et 0,99 et sont donc jugés satisfaisants.

Température (°C)	Gaz	k_l ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
1650	O ₂	0,12
	CO ₂	0,06
1900	O ₂	0,36
	CO ₂	0,18

Tableau 5-15 : constantes de vitesses lors de l'oxydation de l'acier 304L par le dioxyde de carbone et l'oxygène à 1650 et 1900 °C.

Les résultats montrent des différences importantes de comportement de l'oxydation de l'acier suivant la nature du gaz et la température, il y a un facteur 3 entre 1650 et 1900 °C et un facteur 2 entre l'oxygène et le dioxyde de carbone à 1650 et 1900 °C.

Comme vu au chapitre 2, de tels phénomènes d'oxydation sont gouvernés par des processus mettant en jeu des énergies d'activation et suivent des lois de type Arrhenius (Chapitre 2) :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec k , la constante de vitesse, et A , le facteur pré-exponentiel, exprimés en mg.cm^{-2} , E_a l'énergie d'activation en J.mol^{-1} , R la constante des gaz parfait en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T la température en K.

Il est donc possible de déterminer dans les deux cas étudiés l'énergie d'activation E_a ainsi que le facteur pré-exponentiel A , en soulignant qu'il n'existe que deux points de mesure. Le logarithme des constantes de vitesse varie de manière linéaire avec l'inverse de la température. Les énergies d'activation correspondent donc aux coefficients directeurs des droites tracées sur la Figure 5-61.

Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels pour l'oxydation linéaire et pour chaque gaz et à chaque température sont données Tableau 5-16. L'énergie d'activation est de $149,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sous oxygène et de $150,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sous dioxyde de carbone.

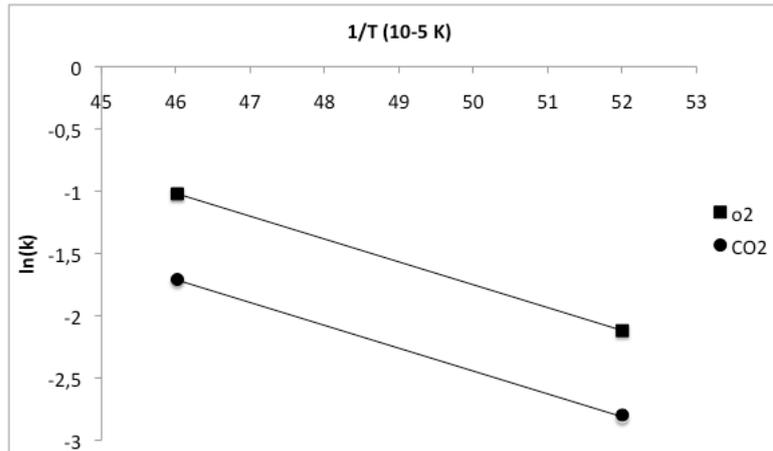


Figure 5-61 : Linéarisation des constantes de vitesses suivant une loi d'Arrhenius lors de l'oxydation de l'acier 304L.

Gaz	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (mg.cm ⁻² .s ⁻¹)
O ₂	149,0	1366,5
CO ₂	150,3	730

Tableau 5-16 : Energie d'activation de l'oxydation de l'acier 304L par l'oxygène et le dioxyde de carbone à 1650 et 1900 °C.

Les lois de cinétiques d'oxydation de l'acier liquide inoxydable par le dioxyde de carbone et l'oxygène identifiés sont donc :

Pour l'oxygène :

$$\frac{\Delta m}{S} = 1366,5 \cdot \exp\left(\frac{-149011}{RT}\right) \cdot t$$

Pour le dioxyde de carbone :

$$\frac{\Delta m}{S} = 730,0 \cdot \exp\left(\frac{-150292}{RT}\right) \cdot t$$

avec R la constante des gaz parfait en J.mol⁻¹.K⁻¹, Δm le gain de masse en mg, S la surface en cm² et le temps t en seconde.

Dans son étude, décrite Chapitre 2, Wang a étudié l'oxydation d'un alliage Fe-11%Cr et Fe-21%Cr (en masse) à l'état liquide (Wang, 2012) entre 1550 et 1650 °C par le dioxyde de carbone. Les constantes linéaires d'oxydation sont de l'ordre de 0,2 mg.cm⁻².s⁻¹, et sont donc bien supérieures à la constante linéaire déterminée ici à 1650 °C mais très proche de celle obtenue à 1900 °C. L'énergie d'activation calculée par Wang, est de 71,2 kJ.mol⁻¹, deux fois

plus faible que celle déterminée ici ($150,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'utilisation de dioxyde de carbone pur dans l'étude de Wang et d'un mélange Ar-20%CO₂ ici, pourrait expliquer ces différences.

Les résultats obtenus lors de l'oxydation sous oxygène sont comparés à ceux de Valin présentés Chapitre 2 (Valin, 2000). Valin a mis en évidence l'effet de la hauteur initiale d'acier sur l'oxydation. Pour une hauteur d'acier de 60 mm, après 10 h d'oxydation par l'air à 1700 °C le gain de masse s'élève à $0,72 \text{ g.cm}^{-2}$ et pour une hauteur d'acier de 46 mm, le gain de masse s'élève à $1,67 \text{ g.cm}^{-2}$ après 8 h d'oxydation.

Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, l'oxydation sous oxygène est plus rapide que dans l'étude de Valin : à 1650 °C le gain de masse est de $1,5 \text{ g cm}^{-2}$ après seulement 2 h d'oxydation à 1650 °C et de $1,0 \text{ g cm}^{-2}$ après 30 min d'oxydation à 1900 °C. La faible hauteur d'acier, 10 mm, pourrait expliquer cette différence.

5.2.5. Synthèse sur l'oxydation de l'acier par CO₂ et H₂O

L'évolution de l'appauvrissement en chrome pour chaque série d'expérience est donnée Figure 5-62. Les points expérimentaux montrent que la cinétique d'appauvrissement du chrome dans l'acier suit un comportement linéaire comme la cinétique d'oxydation de l'acier. Les constantes de vitesse linéaires, K_I , d'appauvrissement du chrome, peuvent donc être déterminées par régression linéaire (Tableau 5-17). Les résultats sont identiques à ceux obtenus par gain de masse : aux températures étudiées, l'oxydation du chrome par l'oxygène est 2 fois plus rapide que l'oxydation du chrome par le dioxyde de carbone pour une température donnée. De plus, à 1900 °C l'oxydation du chrome est trois fois plus rapide qu'à 1650 °C dans le cas de l'oxydation par l'oxygène et par le dioxyde de carbone.

Gaz oxydant	CO ₂		O ₂	
	1650	1900	1650	1900
Température (°C)				
Constantes K_I (min ⁻¹)	0,38	1,12	0,75	2,38

Tableau 5-17 : Constante de vitesse d'appauvrissement en chrome lors de l'oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone et l'oxygène à 1650 et 1900 °C.

Les observations MEB indiquent que les deux oxydes qui se forment préférentiellement lors de l'oxydation de l'acier liquide par l'oxygène et le dioxyde de carbone sont l'oxyde de chrome et le spinelle $(Fe_x, Cr_y)_3O_4$. La formation d'oxyde mixtes $(Si, Cr)O_x$ est observée dans les premiers instants de l'oxydation.

La nature de l'oxyde formée est indépendante de la nature du gaz mais dépend de l'avancement de l'oxydation, c'est-à-dire de l'appauvrissement en chrome et en fer de l'acier. Le nickel est retrouvé uniquement sous forme métallique, il n'est jamais oxydé lors des essais.

Il est ainsi possible de définir quatre étapes, en fonction de la valeur du gain de masse (G), pour suivre l'avancement de l'oxydation de l'acier inoxydable à l'état liquide par un gaz le dioxyde de carbone et l'oxygène à 1650 et 1900 °C :

- étape 1 : si $G \leq 130 \text{ mg.cm}^{-2}$, l'oxyde formé est principalement de la forme $(Cr, Si)O_x$, l'acier est appauvri jusqu'à 10 % en chrome (en masse),
- étape 2 : si $250 \leq G < 430 \text{ mg.cm}^{-2}$, l'oxyde formé principalement est l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'acier est appauvri jusqu'à 40 % en chrome,
- étape 3 : si $430 < G \leq 600 \text{ mg.cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement l'oxyde de chrome et le spinelle $(Fe_x, Cr_y)_3O_4$ avec $x < y$, l'acier est appauvri jusqu'à 70 % en chrome,
- étape 4 : si $G \geq 600 \text{ mg.cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement le spinelle $(Fe_x, Cr_y)_3O_4$ avec $x > y$ et Fe_2SiO_4 indiquant la formation d'oxydes de fer.

A noter que ces étapes représentent les grandes tendances, et que des écarts peuvent être observés. Par exemple il est possible d'observer des oxydes $(Fe_x, Cr_y)_3O_4$ dans l'étape 2.

Par ailleurs, l'analyse vidéo et l'observation macroscopique des couches d'oxyde ont permis de montrer que dans un premier temps le processus d'oxydation est consacré au recouvrement de la surface d'acier, deux comportements ont été observés :

- à 1650 °C, formation d'un oxyde solide indiquant un processus de recouvrement par nucléation – germination – croissance,
- à 1900 °C, formation d'un oxyde liquide, indiquant un processus de recouvrement dépendant de la tension interfaciale à l'interface acier liquide/oxyde liquide.

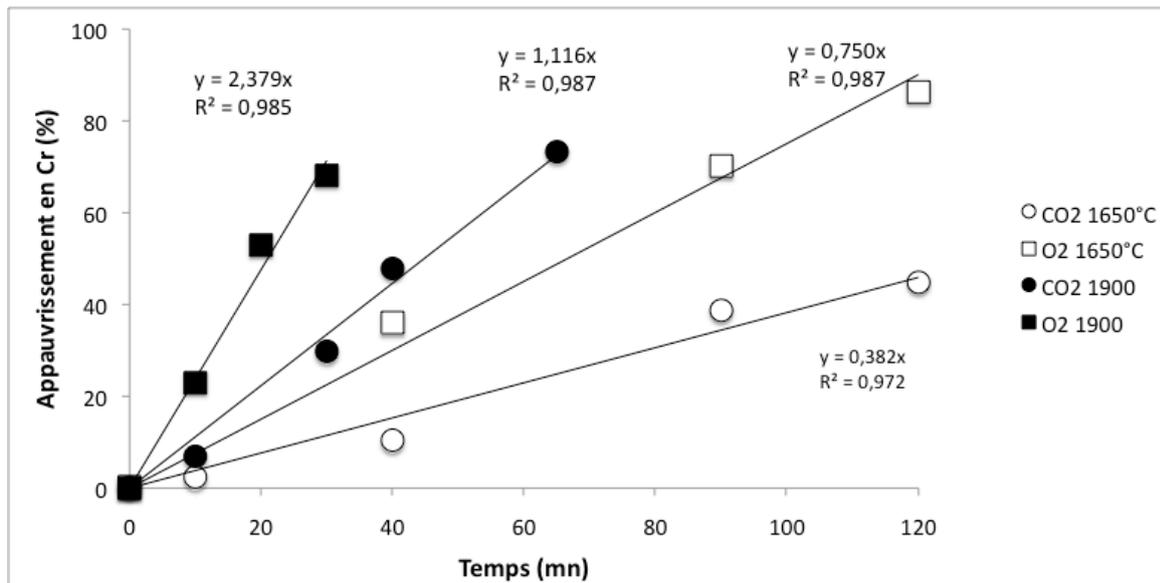


Figure 5-62 : Cinétique d'appauvrissement du chrome dans l'acier lors de l'oxydation par le dioxyde de carbone et l'oxygène à 1650 et 1900 °C.

5.3. Oxydation de l'acier dans le corium

5.3.1. Plan d'expérience et objectifs

Le corium est constitué d'oxyde d'uranium sous la forme U_3O_8 , et d'oxyde de zirconium ZrO_2 . Dans le cas réacteur, le combustible nucléaire se présente sous la forme $UO_{2,00}$, mais afin d'obtenir un corium sur-stoechiométrique en oxygène, l' UO_2 est substitué par U_3O_8 qui se décompose en UO_{2+x} sur-stoechiométrique et O_2 à 900 °C. Les proportions massiques des mélanges mis en œuvre sont 80 % U_3O_8 -20 % ZrO_2 . Le béton est simulé par un mélange de poudre sèche 80 % silice-20 % alumine afin de simuler un béton siliceux. Le mélange corium-béton est un mélange constitué de 50 % de corium et 50 % de béton (en masse). Enfin, le système est constitué de 70 % de corium-béton et 30 % d'acier.

Une première série d'expérience est réalisée en atmosphère neutre pour étudier la capacité d'un mélange liquide corium-béton, avec un excès d'oxygène, à oxyder l'acier 304L. Une seconde série d'expérience, en atmosphère oxydante, est réalisée pour étudier l'oxydation de l'acier par un mélange corium-béton en présence d'une atmosphère oxydante. Les expériences sont réalisées à la température de 1900 °C, température à laquelle les constituants sont à l'état liquide d'après les calculs thermodynamiques en atmosphère neutre.

Le plan d'expérience de ces essais est présenté Tableau 5-18. L'oxydation est suivie par l'appauvrissement de l'acier en chrome lors des analyses post-tests.

Atmosphère	Temps d'interaction (min)	Masse totale (g)	Métal	Corium		Béton	
			304 L (%)	U ₃ O ₈ (%)	ZrO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Argon	30	10	60	16	4	16	4
	60	6,5	31	28	7	28	7
O ₂	10						
	30						
CO ₂	10						
	30						

Tableau 5-18 : Expériences d'interaction acier/corium-béton en atmosphère neutre

5.3.2. Observations macroscopiques

Après essai, les creusets sont découpés verticalement en deux parties égales. Dans certains cas lors de la découpe, le creuset et sa charge, particulièrement fragiles, se sont morcelés. Sur la Figure 5-63 sont présentées les coupes verticales des essais 2 et 3 en atmosphère neutre. Pour ces essais, le diamètre des creusets est de taille supérieure aux creusets utilisés pour les autres essais, 25 mm contre 15 mm. A la surface libre, le corium et l'acier sont visibles, de très petites gouttes d'acier (< 1 mm) sont également visibles à la surface du corium. Les coupes verticales montrent que l'interface acier-corium est plutôt verticale. La formation d'un ménisque concave confirme l'état liquide du corium.

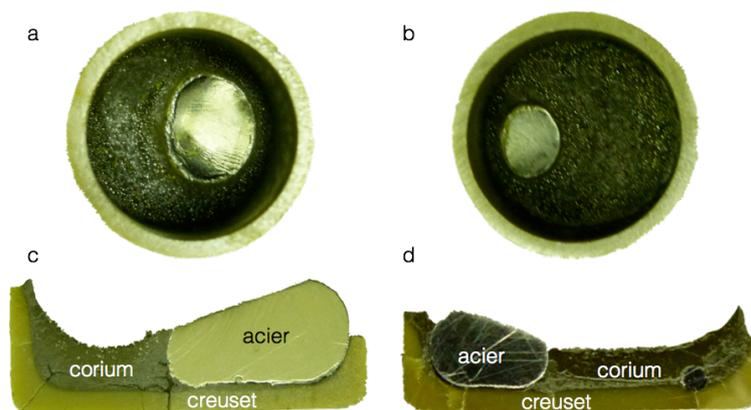


Figure 5-63 : Vues de dessus et coupes verticales des creuset lors des essais sous argon après 30 min d'interaction (a et c) et 60 min d'interaction (b et d).

Le volume d'acier est plus important lors de l'essai 2 par rapport à l'essai 3 car la quantité initiale d'acier incorporé dans le creuset est deux fois plus grande pour l'essai 2.

En atmosphère oxydante, afin d'obtenir un recouvrement total de l'acier par le corium, des creusets de diamètre plus petit (15 mm) ont été utilisés.

La Figure 5-64 présente différentes vues des creusets après essai en atmosphère oxydante. L'ensemble des coupes verticales montre la présence d'un ménisque à la surface libre du corium indiquant que le corium était bien à l'état liquide. Selon l'essai, la couleur du corium est variable, après 10 min d'oxydation, sous oxygène le corium est noir avec des teintes rouge-orange à la surface. Cette coloration à la surface est encore plus prononcée sous dioxyde de carbone, où une épaisseur de corium à la surface est de couleur orange. Après 30 min d'oxydation dans les deux gaz, le corium est de couleur gris-noir.

Pour chaque essai, aucune stratification de l'acier et du corium oxyde n'est observée.

Après 10 min d'oxydation sous oxygène (Figure 5-64-a,b,c) ou dioxyde de carbone (Figure 5-64-g,h,i) les observations montrent la présence d'acier résiduel sous la forme d'une bille ellipsoïdale à l'intérieur du corium (donc sous forme de goutte à l'état liquide). Après 30 min d'oxydation, sous dioxyde de carbone, une bille d'acier est également observable (Figure 5-64-i,j,k), celle-ci est de taille plus petite. Sous oxygène, après 30 min d'oxydation (Figure 5-64-d,e,f), la phase métallique n'est pas ellipsoïdale mais réniforme et allongée

jusqu'à la surface libre du corium, de plus une cavité est observable dans le corium (Figure 5-64-e).

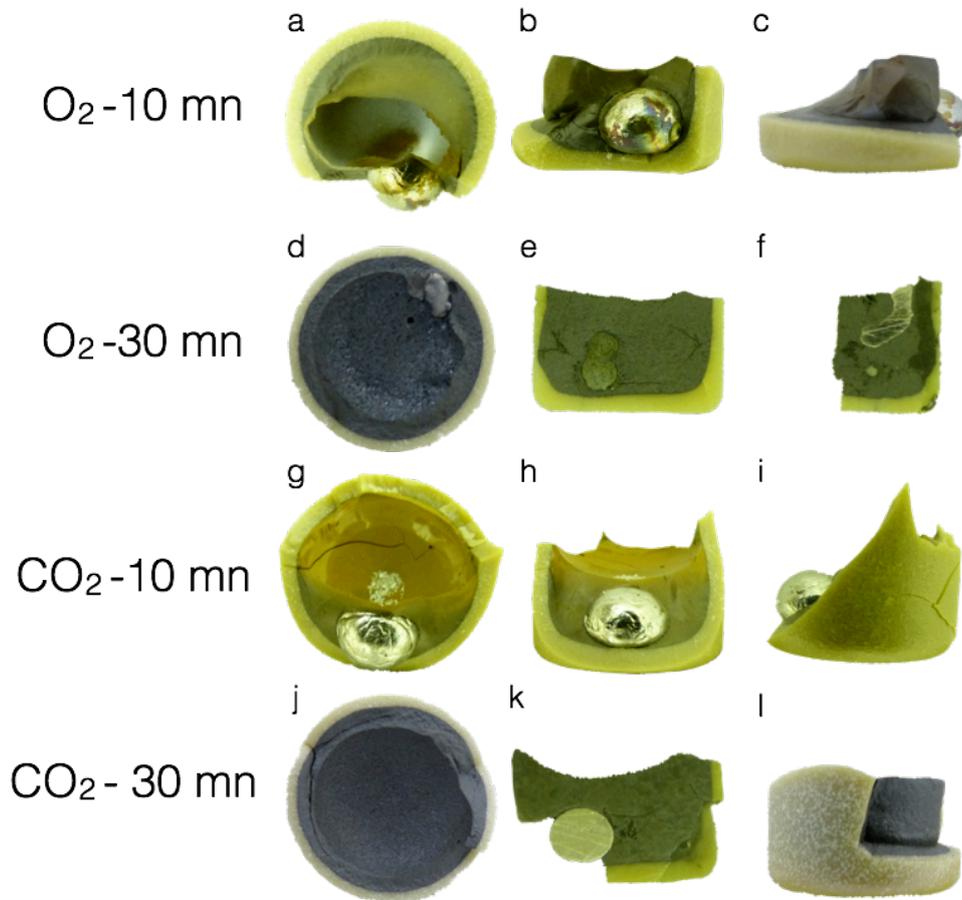


Figure 5-64 : Vue de dessus (a,d g, j), en coupe verticale (b, e, h, k) et de profil (c, f, i, l) des creusets après essais d'interaction corium béton-acier en atmosphère oxydante.

Le Tableau 5-19, présente les principales dimensions de l'acier résiduel pour chaque essai. Dans le cas des billes d'acier ellipsoïdales, la largeur correspond au diamètre équatorial et la hauteur à la distance entre la base et l'apex de l'ellipsoïde. Pour l'acier réniforme, la largeur correspond à la dimension la plus petite observée sur la coupe transversale, la longueur correspond à la dimension la plus grande (Figure 5-64-f).

Les résultats montrent une réduction de la taille de la goutte d'acier avec le temps.

Essai		Largeur (mm)	Hauteur (mm)
O ₂	10	8,6	6,8
	30	2	7
CO ₂	10	9,2	7
	30	5,2	4,3

Tableau 5-19 : Largeur et hauteur de l'acier résiduel lors des essais d'interaction corium béton-acier

5.3.3. Observations au microscope électronique à balayage

5.3.3.1. Expériences en atmosphère neutre

L'analyse de la phase métallique résiduelle permet de déterminer sa composition. L'appauvrissement en chrome est déterminé comme dans la partie précédente. Les résultats sont donnés Tableau 5-20 et Figure 5-65. Après 60 min les rapports Ni/Cr et Ni/Fe augmentent, indiquant un appauvrissement en chrome et en fer, le nickel n'étant pas oxydé. Les résultats montrent un appauvrissement en chrome qui atteint 60 % après 60 min d'oxydation.

En atmosphère neutre, l'oxydation de l'acier par le corium est donc non seulement possible, mais elle permet même d'atteindre 60 % d'oxydation du chrome en 60 min d'interaction, montrant qu'un corium-béton sur-stoechiométrique peut permettre l'oxydation de l'acier.

t (min)	Cr (% mass)	Fe (% mass)	Ni (% mass)	Ni/Cr (% mass)	Ni/Fe (% mass)	Appauvrissement en Cr (%)
30	13,3	75,1	11,6	0,88	0,15	32,6
60	7,9	76,9	15,2	1,93	0,20	60,0

Tableau 5-20 : Evolution des teneurs en fer, chrome et nickel lors de l'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre.

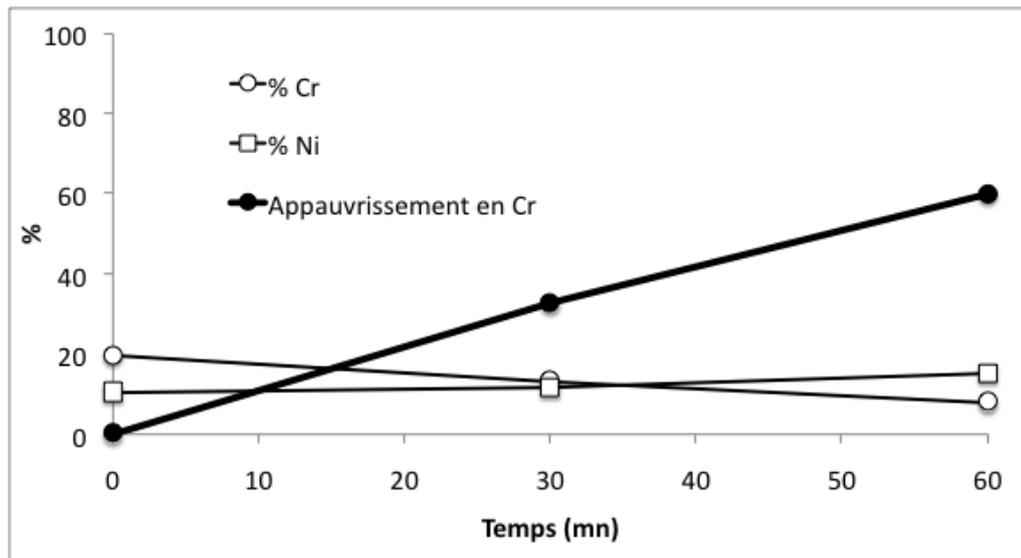


Figure 5-65 : Appauvrissement en chrome lors de l'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre.

Après 30 min et 60 min d'interaction les phases formées sont très proches. La phase oxyde se compose d'oxyde $(U,Zr)O_2$ dans une matrice riche en élément du béton. Une analyse de la composition globale de la phase oxyde est donnée dans le Tableau 5-21. La phase oxyde contient 7 et 5 % de chrome (en masse) après 30 et 60 min d'oxydation. La teneur en fer est de l'ordre de 1 % dans les deux cas.

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
30 min	39,2	2,7	6,3	6,9	0,9	32,4	11,5
60 min	40,3	3,9	9,0	4,9	1,1	28,6	12,3

Tableau 5-21 : Composition globale du corium-béton oxyde après 30 et 60 min d'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre.

L'oxyde $(U,Zr)O_2$ contient 1 % de chrome (en masse). La matrice de béton est homogène (Figure 5-66). Elle contient 17 % de chrome et 2 % de fer (en masse) après 30 min d'oxydation contre 10 et 2 % de chrome et de fer après 60 min d'interaction (Tableau 5-22).

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
30 min	40,3	8,2	21,4	17,5	1,9	3,6	5,7
60 min	46,1	9,0	23,2	10,4	2,3	3,6	5,4

Tableau 5-22 : Composition de la matrice de béton après 30 min et 60 min d'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre.

Ainsi, paradoxalement alors que l'oxydation du chrome et du fer est plus importante après 60 min d'interaction, les quantités de chrome et de fer dans la phase oxyde sont plus grandes après 30 min d'interaction, aux erreurs de mesures près.

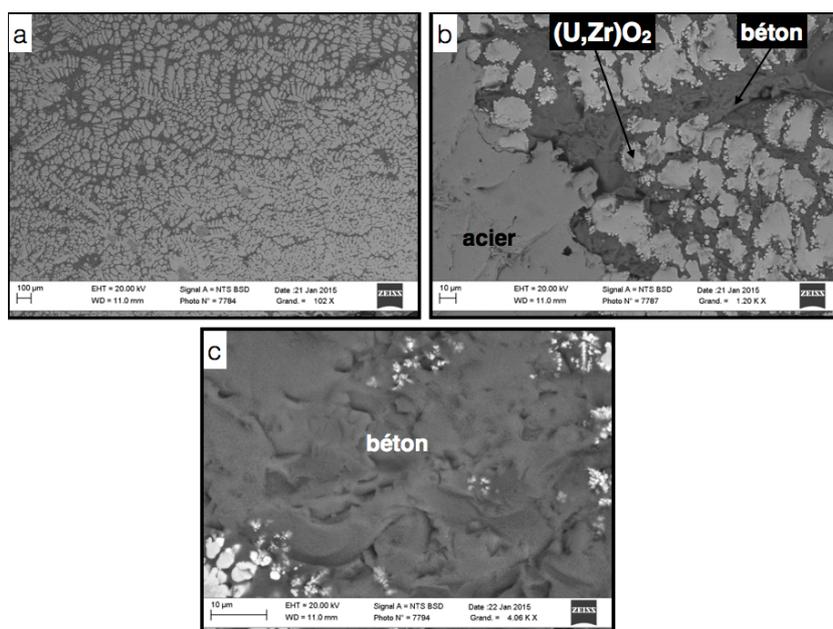


Figure 5-66 : Phase oxyde après 30 min d'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre

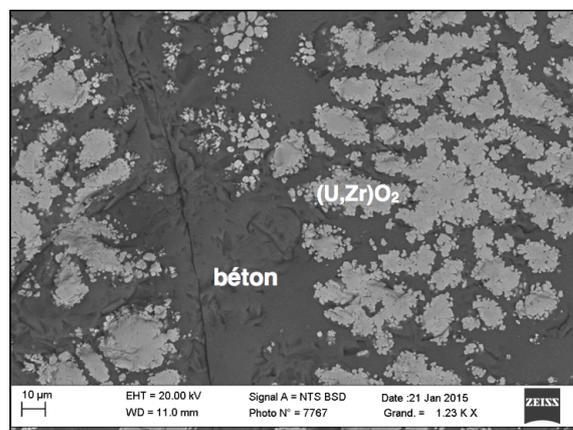


Figure 5-67 : Phase oxyde après 60 min d'interaction corium béton-acier en atmosphère neutre

5.3.3.2. Oxydation sous dioxyde de carbone

Lors de l'interaction corium béton-acier en présence de dioxyde de carbone, l'évolution de la teneur en fer, chrome et nickel dans l'acier est donnée Tableau 5-23 et Figure 5-68. Les résultats montrent que les rapport Ni/Cr et Ni/Fe augmentent fortement indiquant un appauvrissement important en fer et en chrome. Après 30 min l'appauvrissement en chrome est quasiment total et atteint 97 %.

t (min)	Cr (% mass)	Fe (% mass)	Ni (% mass)	Ni/Cr (% mass)	Ni/Fe (% mass)	Appauvrissement en Cr (%)
10	4,5	81,8	13,7	3,0	0,17	77,0
30	0,6	73,3	26,1	42,6	0,36	96,9

Tableau 5-23 : Evolution des teneurs en fer, chrome et nickel lors de l'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

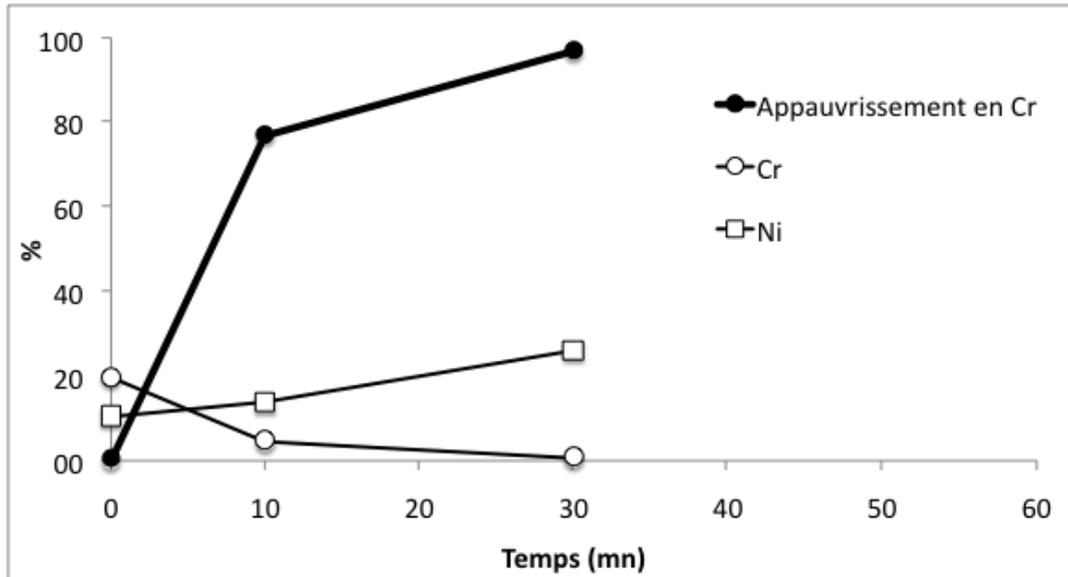


Figure 5-68 : Appauvrissement en chrome lors de l'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

Après 10 min et 30 min d'oxydation (Figure 5-69 et Figure 5-70), en présence de dioxyde de carbone, les compositions globales de la phase oxyde sont données Tableau 5-24. L'oxyde (U,Zr)O₂ contient 1 % de chrome (en masse). Après 10 min, la matrice de béton dont la

composition est donnée Tableau 5-25, contient 9 % de chrome et 3 % de fer (en masse) alors qu'après 30 min elle est totalement appauvrie en chrome mais enrichie en fer, dont la fraction massique atteint 19 % .

Enfin après 30 min d'oxydation, les observations microscopiques révèlent la formation de l'oxyde $(Fe,Cr,Al)_2O_3$ issu de l'oxydation de l'acier, riche en chrome et en fer (respectivement 21 % at. et 13 % at.) (Figure 5-70).

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
10 min	39,5	4,4	15,1	4,4	1,6	12,3	22,6
30 min	38,7	3,1	10,9	4,6	10,1	20,7	11,9

Tableau 5-2 : Composition globale de la phase oxyde après 10 et 30 min d'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
10 min	46,9	7,6	26,1	9,2	2,7	2,5	4,8
30 min	44,2	7,2	27,3	-	18,7	-	2,5

Tableau 5-25 : Composition de la matrice de béton après 10 min et 30 min d'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

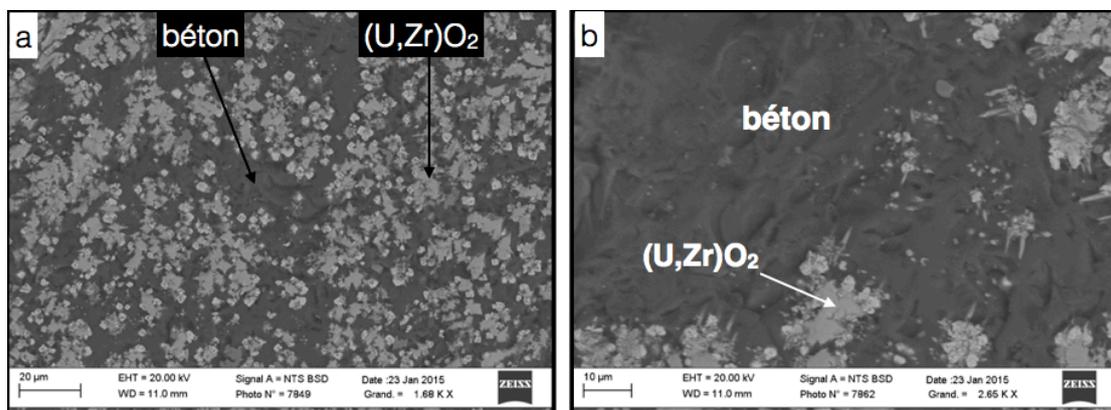


Figure 5-69 : Phase oxyde après 10 min d'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

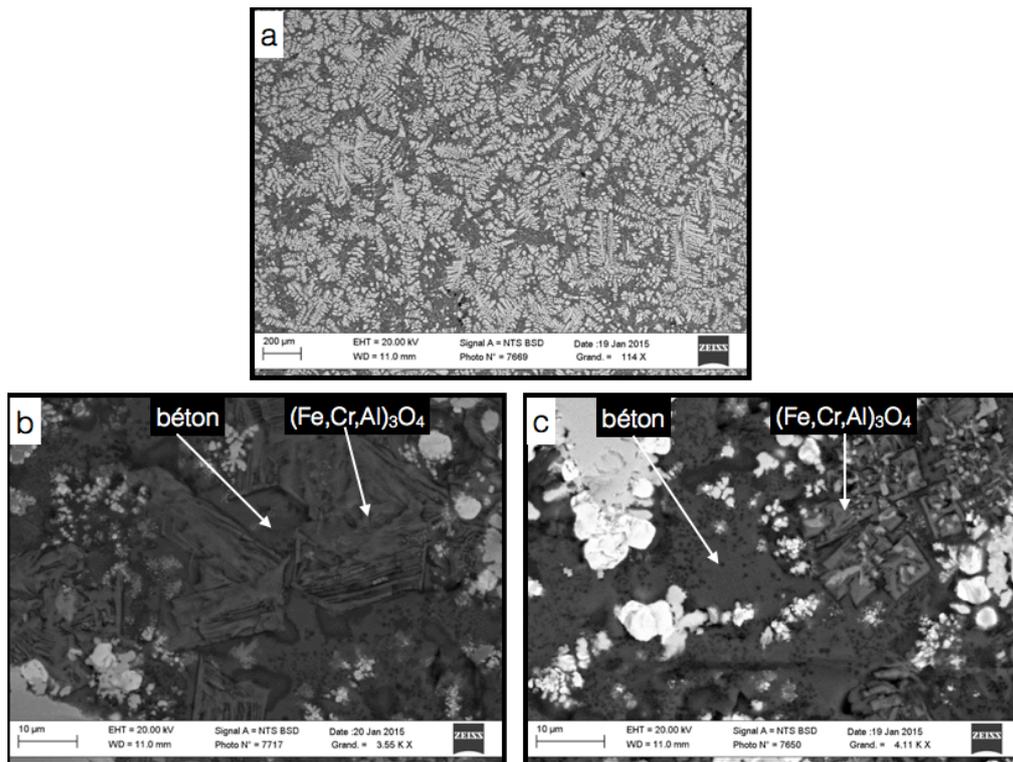


Figure 5-70 : Phase oxyde après 30 min d'interaction corium béton-acier sous dioxyde de carbone.

5.3.3.3. Oxydation sous oxygène

Lors de l'interaction sous oxygène, l'évolution de la teneur en fer, chrome et nickel dans l'acier est donnée Tableau 5-26 et Figure 5-71. Les résultats montrent qu'après 30 min, l'acier est totalement appauvri en chrome et composé uniquement de fer et de nickel. L'appauvrissement en fer, se traduit par une forte augmentation du rapport Ni/Fe, le nickel étant devenu majoritaire dans la phase métallique.

t (min)	Cr (% mass)	Fe (% mass)	Ni (% mass)	Ni/Cr (% mass)	Ni/Fe (% mass)	Appauvrissement en Cr (%)
10	2,7	82,1	15,2	5,72	0,19	86,5
30	0	43,9	56,1	-	1,28	100,0

Tableau 5-26 : Evolution des teneurs en fer, chrome et nickel lors de l'interaction corium béton-acier sous oxygène.

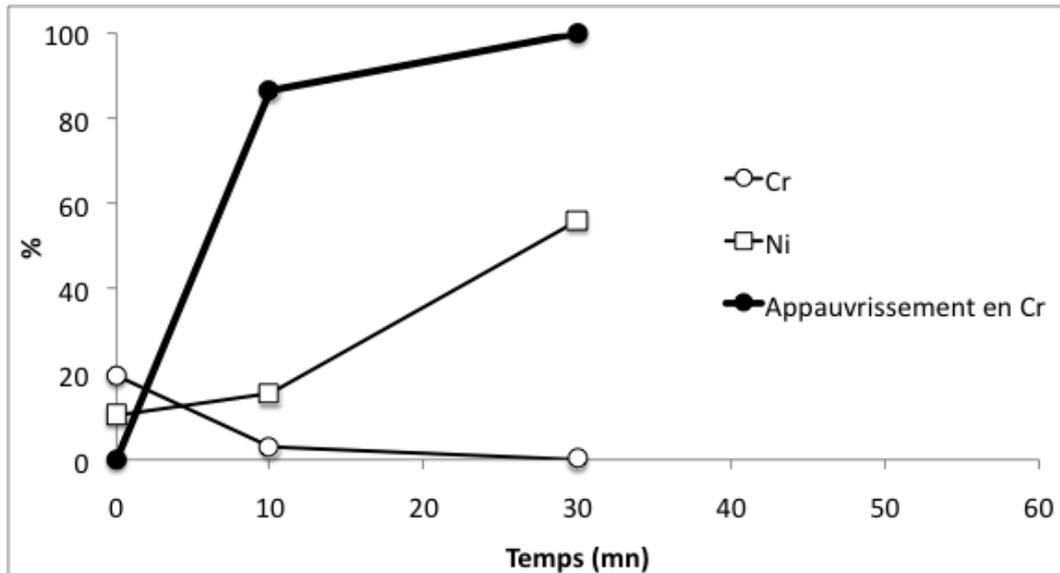


Figure 5-71 : Appauvrissement en chrome lors de l'interaction corium béton-acier sous oxygène.

Après 10 min et 30 min d'oxydation, en présence d'oxygène, les résultats sont très proches de ceux observés en présence de dioxyde de carbone. Les compositions globales de la phase oxyde sont données dans le Tableau 5-27.

L'oxyde $(U,Zr)O_2$ contient 1 % de chrome (en masse). Après 10 min, la matrice de béton (Figure 5-72) dont la composition est donnée Tableau 5-28, contient 11% de chrome et 6 % de fer (en masse) alors qu'après 30 min elle est totalement appauvrie en chrome et enrichie en fer, dont la fraction massique atteint 26 % (Figure 5-72).

Enfin après 30 min d'oxydation, les observations microscopiques révèlent la présence de $(Fe,Cr,Al)_2O_3$ riche en chrome et en fer (respectivement 21 % at. et 13 % at.), issu de l'oxydation de l'acier. Une couche de $(Fe,Cr,Al)_2O_3$ est notamment observable à l'interface acier/corium-béton (Figure 5-73).

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
10 min	36,8	4,2	14,4	6,3	5,1	16,3	16,9
30 min	39,9	2,6	9,6	3,7	14,3	20,0	9,8

Tableau 5-27 : Composition globale de la phase oxyde après 10 et 30 min d'interaction corium béton-acier sous oxygène.

Masse (%)	O	Al	Si	Cr	Fe	Zr	U
10 min	42,7	7,4	25,5	11,3	6,3	2,2	4,6
30 min	45,6	5,5	21,1	-	25,9	-	1,9

Tableau 5-28 : Composition de la phase béton après 10 min et 30 min d'interaction corium béton-acier sous oxygène.

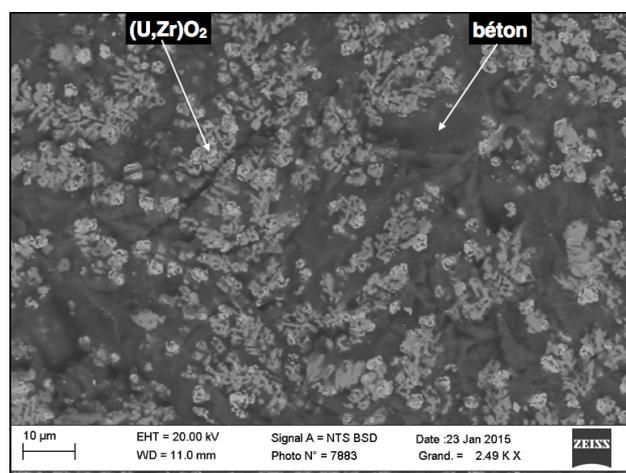


Figure 5-72 : Phase oxyde après 10 min d'interaction corium béton-acier sous oxygène.

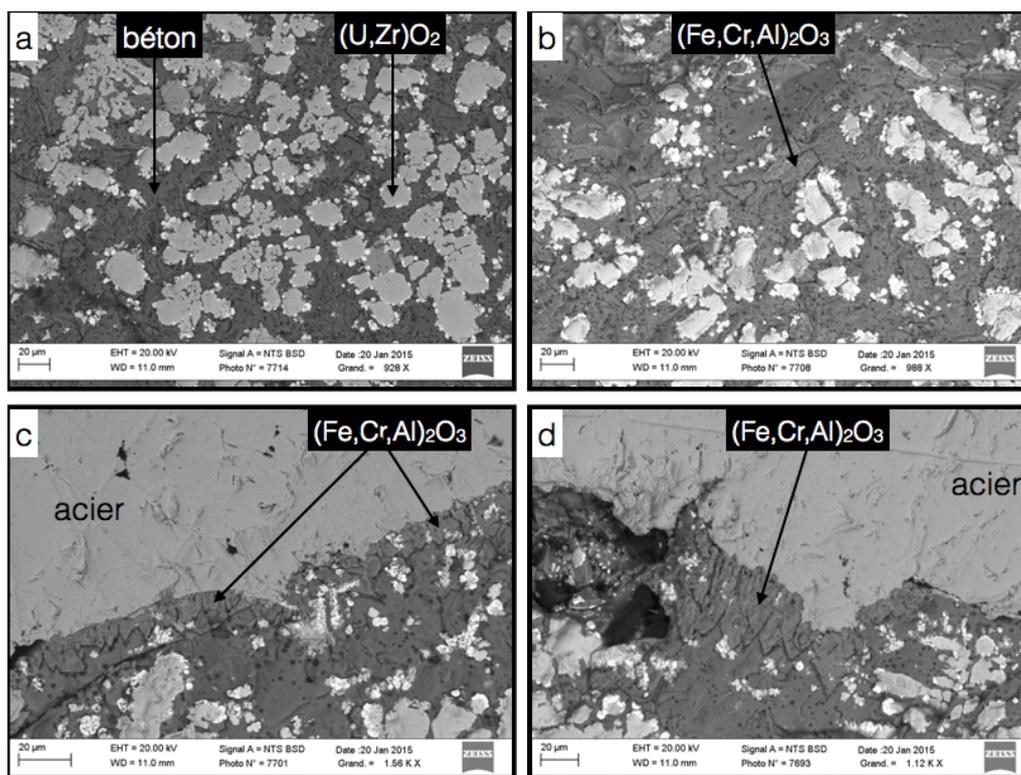


Figure 5-73 : Phase oxyde après 30 min d'interaction corium béton-acier sous oxygène.

5.3.4. Evaluation de la tension interfaciale acier/corium

Grâce à la configuration acier-corium spécifique observée lors de ces essais il est possible de déterminer la tension superficielle de l'acier dans le corium par la méthode de la goutte posée (Briant, 1989).

La forme de la goutte est déterminée par l'équilibre entre les forces gravitationnelles et les forces capillaires. Elle dépend donc de la tension interfaciale entre les deux liquides, des dimensions de la goutte et de la densité des deux fluides.

Le profil de la goutte est décrit par l'équation de Laplace, la différence de pression de part et d'autre de l'interface est proportionnelle à la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant la tension interfaciale (Landolt, 1997 ; Jouenne, 1984):

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$$

avec P la pression due à la courbure de la surface et R et R', les rayons de courbures principaux de la surface et γ la tension interfaciale exprimée en N.m^{-1} .

La résolution de cette équation n'admet pas de solution analytique simple. Différentes méthodes existent pour déterminer la tension superficielle par la méthode de la goutte posée. La plus répandue est la méthode développée par Bashforth et Adams qui ont montré que le profil de la goutte dépend d'un facteur de forme β adimensionnel (Briant, 1989) :

$$\beta = \frac{b^2 \Delta \rho g}{\gamma}$$

avec b le rayon de courbure à l'apex de la goutte, g l'accélération de la pesanteur, $\Delta \rho$ la différence des densités des deux fluides et γ la tension interfaciale exprimée en N.m^{-1} .

Ce facteur de forme dépend uniquement du rayon de courbure à l'apex de la goutte, de la densité des deux liquides ainsi que de la tension interfaciale. La détermination de ce facteur de forme par l'utilisation de tables empiriques permet de déterminer la valeur de la tension interfaciale. Une résolution numérique permet aussi de décrire le profil de la goutte et de déterminer la tension interfaciale.

La résolution la plus simple, mais aussi la plus approximative, consiste à considérer la surface supérieure de la goutte suffisamment plane, ce qui permet d'écrire une expression simplifiée de la tension interfaciale (Briant, 1989) :

$$\gamma = \frac{h^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{2}$$

avec h la distance entre l'apex et le diamètre équatorial de la goutte (Figure 5-74).

Les densités de l'acier et du corium à 1900 °C sont déterminées par une loi de mélange : la masse volumique de l'acier est estimée à 6,7 g.cm⁻³ et la masse volumique du mélange corium-béton est estimée à 3,2 g.cm⁻³.

Le Tableau 5-29, présente les résultats obtenus après détermination de la hauteur h, en fin d'essai, par analyse d'image.

Essai		h (cm)	$\gamma_{\text{corium-métal}}$ (N.m ⁻¹)
O ₂	10	0,37	0,23
CO ₂	10	0,4	0,27
	30	0,22	0,083

Tableau 5-29 : distances h et tension superficielles des gouttes d'acier dans le corium.

Ces résultats sont à prendre avec précaution d'une part à cause de l'hypothèse de surface supérieure plane et d'autre part à cause de l'erreur sur les mesures des distances et nécessitent donc une résolution plus fine pour déterminer avec précision les tensions superficielles. Néanmoins ils montrent une tendance : lors de l'oxydation sous dioxyde de carbone entre 10 min et 30 min d'oxydation la tension superficielle décroît traduisant un effet de l'oxydation. En effet, dans la littérature il est observé que lors d'un transfert de matière ou d'une oxydation dans une goutte, la tension de interfaciale chute entraînant une déformation de la goutte et son aplatissement (Kapilashrami, 2004 ; Wang, 2012).

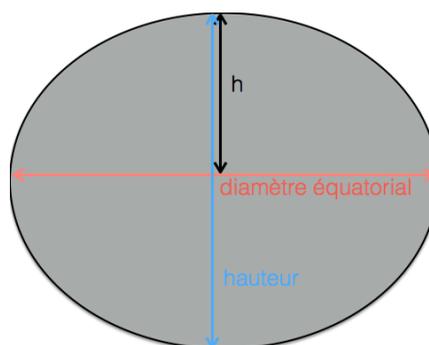


Figure 5-74 ; Schéma d'une goutte d'acier et des dimensions caractéristiques.

5.3.5. Synthèse sur l'interaction acier-corium

La cinétique d'appauvrissement en chrome de l'acier, est présentée sur la Figure 5-75.

Ces résultats permettent de montrer qu'en atmosphère neutre, l'oxydation de l'acier par un mélange de type corium-béton sur-stoechiométrique est possible. Dans ce cas, il est possible d'oxyder jusqu'à 60 % de chrome.

Les résultats montrent que la nature du gaz oxydant, oxygène ou dioxyde de carbone, a un effet relativement faible sur la cinétique d'oxydation du chrome. Dans un premier temps, la cinétique suit un comportement linéaire, elle est associée à une forte oxydation du chrome, puis dans un second temps, l'appauvrissement en chrome ralentit. La durée du comportement linéaire est de l'ordre de 10 min.

En atmosphère neutre, la cinétique d'oxydation est linéaire durant les 60 min étudiées et permet d'atteindre un appauvrissement en chrome de 60 % en 30 min.

Les constantes de vitesse linéaire d'appauvrissement en chrome ($k_{l\text{Cr}}$), sont présentées dans le Tableau 5-30. L'oxydation par l'oxygène et le dioxyde de carbone est donc 8 à 9 fois plus rapide qu'en atmosphère neutre ce qui est normal.

Constantes de vitesses	O ₂	CO ₂	Ar
$k_{l\text{Cr}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	8,6	7,7	1,0

Tableau 5-30 : Constantes de vitesse linéaire d'appauvrissement en chrome lors de l'interaction corium-béton-acier sous oxygène, dioxyde de carbone, et argon.

L'oxydation en atmosphère neutre entraîne l'apparition de chrome et de fer dans la phase oxyde. En atmosphère oxydante, l'oxydation de l'acier entraîne la formation d'oxydes dont la nature dépend du gaz oxydant. Avec le dioxyde de carbone, l'oxydation de l'acier conduit à la formation de spinelle fer-chrome contenant de l'aluminium $(\text{Fe,Cr,Al})_3\text{O}_4$ alors qu'avec l'oxygène le composé $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$.

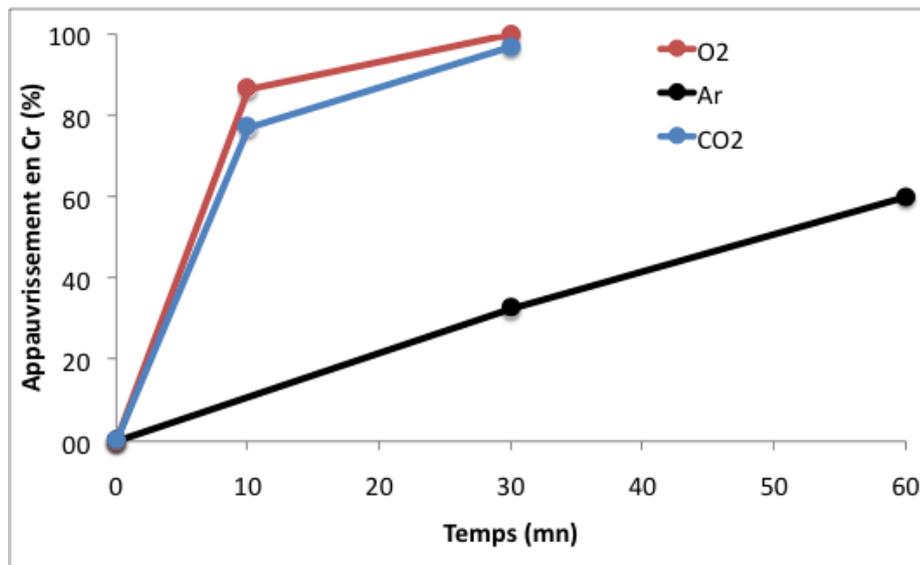


Figure 5-75 : Cinétiques d'appauvrissement en chrome.

5.4. Expériences d'interaction acier-béton

5.4.1. Plan d'expérience et objectif

Afin de déterminer si le béton peut oxyder l'acier en l'absence de corium, des expériences d'interaction acier-béton ont été réalisées en atmosphère neutre et sous air, sachant que des calculs à l'équilibre thermodynamique ont montré l'absence d'oxydation de l'acier par le béton seul (sans gaz) (Chapitre 3). Les expériences en atmosphère neutre ont été réalisées dans l'enceinte VITI, en faisant interagir dans un creuset, de l'acier 304L et des constituants du béton (SiO_2 , CaO , Al_2O_3) incorporés sous forme de poudre. Les expériences sous air ont été réalisées dans un four solaire, au laboratoire PROMES-CNRS à Font-Romeu Odeillo. Ces dernières expériences consistent en l'interaction de l'acier 304L directement sur le béton.

5.4.1.1. Expériences en atmosphère neutre dans l'enceinte VITI

Deux expériences ont été réalisées (Tableau 5-31), utilisant deux types de compositions représentatives des bétons étudiés : un mélange représentatif d'un béton siliceux (SiO_2 -20 % CaO -5 % Al_2O_3) et un mélange représentatif d'un béton silico-calcaire (SiO_2 -65 % CaO -5 % Al_2O_3). Les creusets utilisés lors de ces expériences sont constitués de nitrure de bore. Les essais ont été réalisés à 2000 °C.

Essais	304L (% massique)	Temps (min)	Béton (% massique)		
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	50	30	37,5	10	2,5
2			15	32,5	2,5

Tableau 5-31 : Expériences d'interaction acier-béton en atmosphère neutre.

5.4.1.2. Expériences sous air au four solaire

Le four solaire utilisé est un four solaire de moyenne puissance, équipé d'un concentrateur de 2 kW. Les avantages du four solaire résident dans sa grande vitesse de chauffage, une température de 2000 °C qui peut être atteinte quasiment instantanément, et dans la concentration du flux sur une petite surface, de l'ordre du cm² permettant ainsi de cibler la zone de chauffage. Cette zone de chauffage se concentre au niveau du foyer où les rayons solaires convergent (Figure 5-76).

Les essais consistent à déposer de la poudre d'acier, à la surface d'une éprouvette en béton de dimension de l'ordre 50x70x30 mm³ et à chauffer uniquement la poudre jusqu'à la température désirée (Figure 5-77). Le chauffage est arrêté après un temps de palier. Les bétons siliceux et silico-calcaires utilisés sont issus des bétons utilisés lors des essais VULCANO décrits dans le Chapitre 3.

Un pyromètre monochromatique fonctionnant à une longueur d'onde 5 μm, permet de suivre la température à la surface de l'acier liquide.

Les expériences réalisées dans le four solaire sont présentées dans le Tableau 5-32.

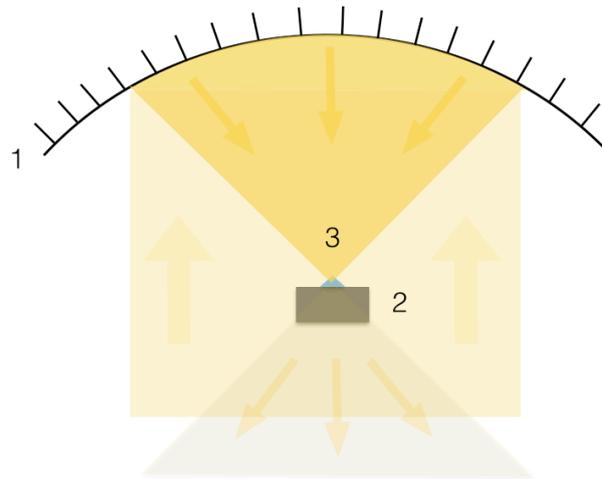


Figure 5-76 ; Schéma du four solaire. 1) miroir parabolique, 2) acier en poudre sur une éprouvette en béton, 3) Zone de chauffage (foyer)



Figure 5-77 : Vue de dessus d'une éprouvette en béton avec l'acier 304L.

Essais	Béton	304L (g)	Temps (min)
1	Siliceux	2	5
2	Silico-calcaire	2	5

Tableau 5-32 : Expériences d'interaction acier-béton sous air.

5.4.2. Analyses post-tests

5.4.2.1. Expériences sous air au four solaire

5.4.2.1.1. Béton siliceux

La Figure 5-78 présente différentes vues de l'éprouvette de béton siliceux après 10 min d'interaction avec l'acier. La fusion de l'acier à la surface du béton a provoqué la formation d'une cavité dans le béton. Au fond de celle-ci, a été récupérée une « bille » d'acier résiduel de 2,7 g et de dimension 10x5x5 mm³ (Figure 5-78-d). Sur cette bille d'acier une partie de la phase oxyde est restée collée.

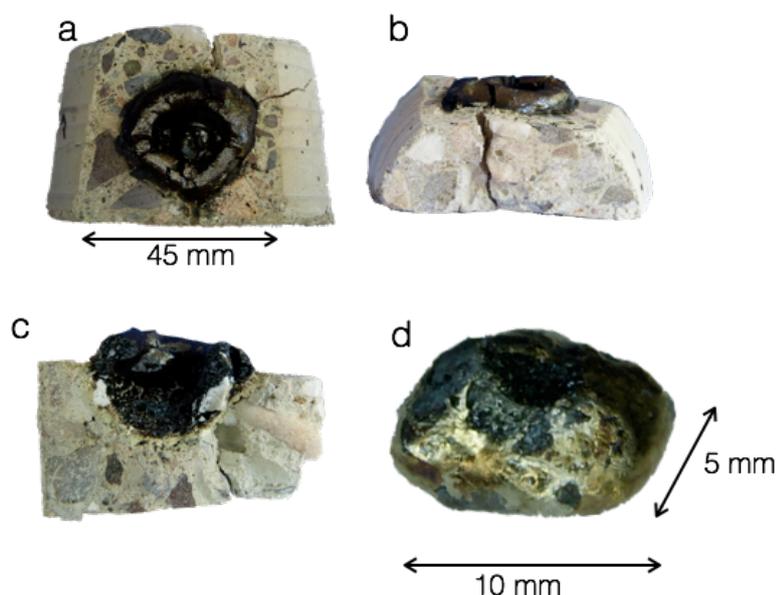


Figure 5-78 : Vues de dessus (a) de profil (b) d'une coupe verticale (c) du béton siliceux après essai et de la phase métallique résiduelle (d).

La composition de la phase métallique est déterminée par analyse MEB/EDS et donnée dans le Tableau 5-33. L'acier résiduel est appauvri en chrome de l'ordre de 73 %.

Les analyses MEB d'une coupe verticale de la bille métallique mettent en évidence la présence d'une couche d'oxyde à la surface de l'acier, de l'ordre de 20 à 70 μm d'épaisseur. La couche d'oxyde est constituée d'hématite Fe_2O_3 , de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ainsi que d'oxydes composés principalement de silicium et de fer et contenant du calcium (Figure 5-79-a,b,c). De plus, des gouttes métalliques, inférieures à 1 μm , constituées uniquement de fer et de nickel (50% en masse) sont présentes en grande quantité sur tout le front d'oxydation

(Figure 5-79-b,d). Suite à l'oxydation du chrome et du fer et non du nickel, l'acier semble se diviser en fines gouttelettes de nickel et de fer.

Cr (% massique)	Fe (% massique)	Ni (% massique)	Appauvrissement en chrome (%)
5,3	82,5	12,2	72,9

Tableau 5-33 : Composition de la phase métallique résiduelle après interaction acier-béton.

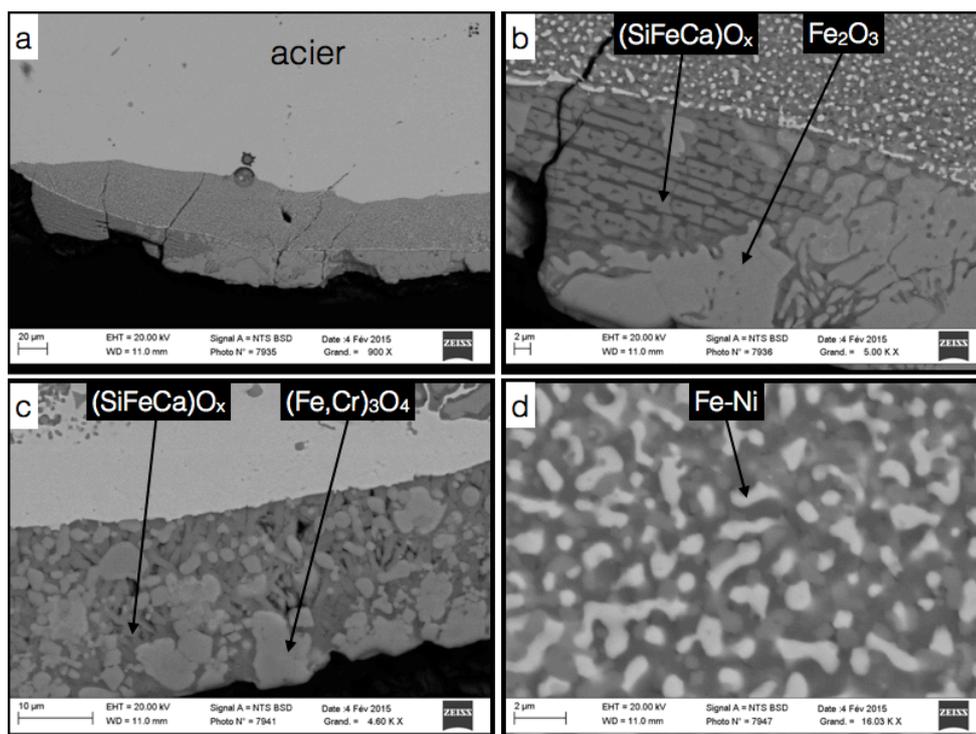


Figure 5-79 : Observations MEB de la couche d'oxyde formé à la surface de la phase métallique.

La phase oxyde est constituée d'une matrice, composée principalement des éléments du béton ainsi que de fer jusqu'à 10 % en masse (Figure 5-80). Dans cette phase oxyde, de nombreux oxydes de spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ et d'hématite Fe_2O_3 sont observés ainsi que des gouttes métalliques de diamètre compris entre 200 μm et quelques micromètres. Ces gouttes métalliques sont composées uniquement de fer et de nickel (Figure 5-80). Au fond de la cavité de béton ablaté, la phase oxyde est composée uniquement d'hématite (Figure 5-81).

Eléments	O	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Masse (%)	46,4	2,1	23,7	16,2	1,0	10,7

Tableau 5-34 : Composition de la matrice de béton.

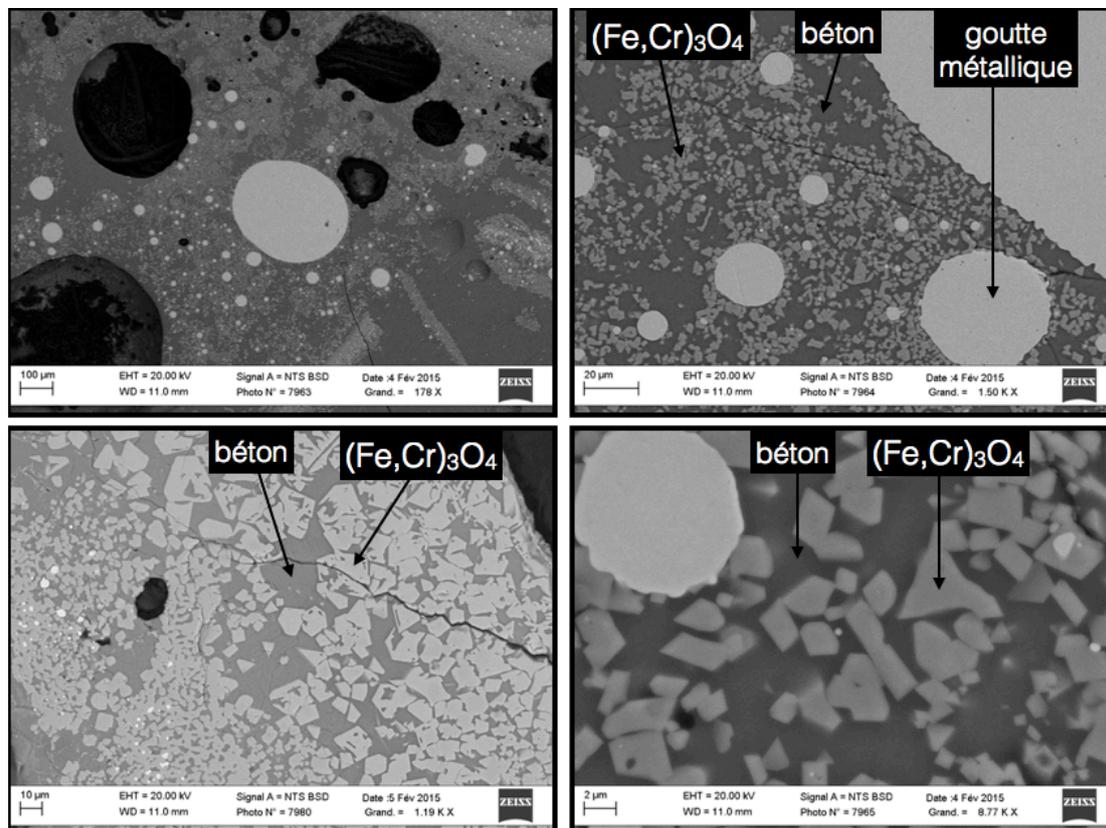


Figure 5-80 : Observations MEB de la phase oxyde après interaction acier-béton siliceux.

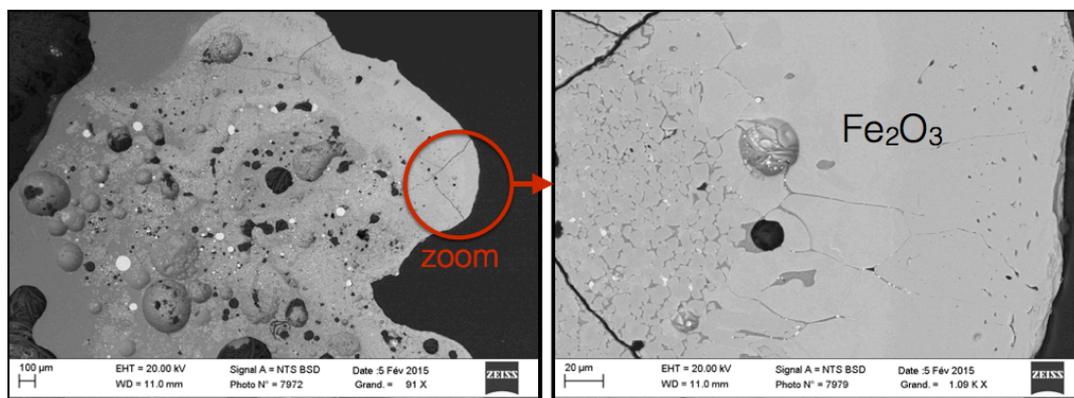


Figure 5-81 : Hématite dans la phase oxyde.

5.4.2.1.2. Béton silico-calcaire

Après 10 min d'interaction entre l'acier et le béton silico-calcaire, l'éprouvette est présentée Figure 5-82. L'acier a ablaté le béton en créant une cavité. Après refroidissement, contrairement au béton siliceux, le béton silico-calcaire est particulièrement friable, sa tenue mécanique est très faible et sa manipulation entraîne son morcellement. A l'interface acier béton, une poudre blanche est retirée. Son analyse au MEB indique un composé constitué uniquement d'oxygène (80 % at.) et de calcium (20 % at.), l'hydrogène n'étant pas détectable par analyses MEB/EDS. Il s'agit probablement d'oxyde de calcium hydraté formé lors du refroidissement (portlandite), comme cela a été observé dans les essais VULCANO avec un béton silico-calcaire.

Aucune phase métallique n'est récupérée au démontage indiquant son oxydation complète. La phase oxyde est constituée d'une matrice de béton contenant jusqu'à 14,6 % de fer (en masse) (Tableau 5-35) et dans laquelle se trouvent des oxydes issus de l'oxydation de l'acier, principalement le spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ mais aussi l'oxyde $FeCa_2O_6$ (Figure 5-83).

Eléments	O	Al	Si	Ca	Fe
Masse (%)	44,6	1,0	16,9	22,9	14,6

Tableau 5-35 : Composition de la phase béton.

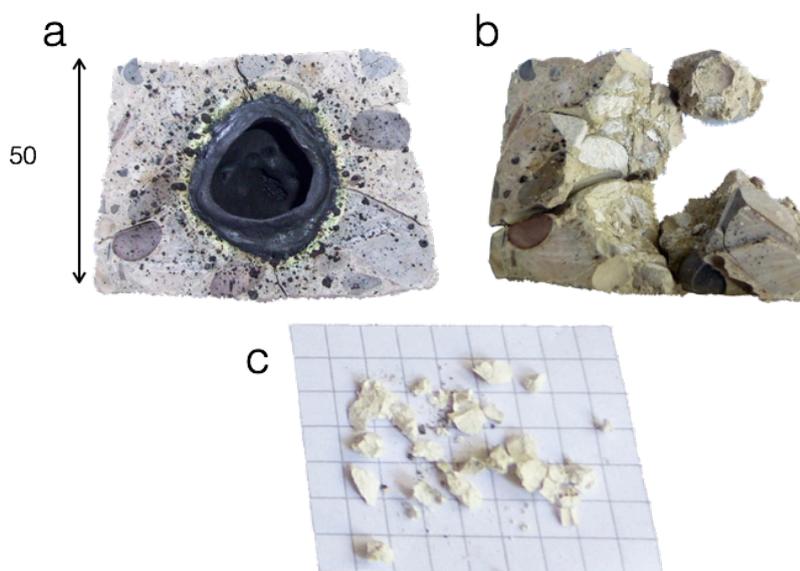


Figure 5-82 : Vues de dessus du béton silico-calcaire après essai (a,b) et poudre retiré à l'interface acier-béton (c).

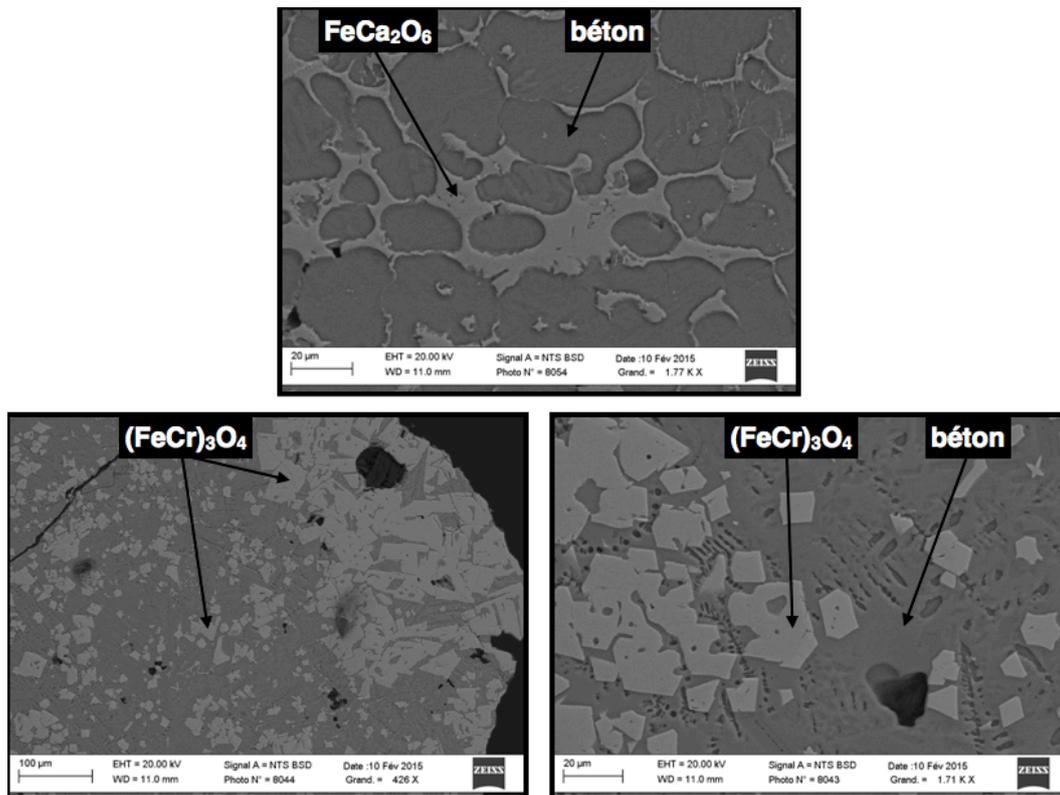


Figure 5-83 ; Observations MEB de la phase oxyde après interaction acier-béton silico-calcaire.

5.4.2.2. Expériences en atmosphère neutre dans l'enceinte VITI

Les creusets, coupés en deux parties, sont présentés Figure 5-84. La phase métallique (éléments du béton) a été colorée en bleu lors de ces deux essais, probablement un effet dû à une contamination par le nitrure de bore. La présence d'un ménisque dans la phase oxyde confirme l'état liquide lors des expériences.

L'acier se présente sous la forme d'un ellipsoïde, qui, dans le cas de l'essai silico-calcaire, possède une cavité au contact du creuset. Aucune stratification n'est observée entre l'acier et les éléments du béton. Les analyses MEB mettent en évidence que dans le cas du béton siliceux, la quantité de gouttes métalliques (points brillants sur la Figure 5-85) dans la phase oxyde est plus importante dans le cas d'un béton siliceux par rapport à un béton silico-calcaire. Ce phénomène est probablement lié à la viscosité plus élevée du liquide siliceux causée par sa teneur en silice plus élevée.

Les analyses MEB/EDS révèlent que l'acier liquide (constitué par la partie macroscopique et les gouttes microscopiques contenues dans la phase oxyde) et le béton liquide sont des phases homogènes et complètement immiscibles, ces deux liquides n'interagissant pas entre eux (Figure 5-86). Il n'y a pas d'oxydation de l'acier par les oxydes du béton siliceux ou silico-calcaire. En effet, aucun appauvrissement en chrome ou en fer n'a été observé dans la phase métallique et aucun oxyde de fer ou de chrome n'a été constaté aux interfaces acier-béton.

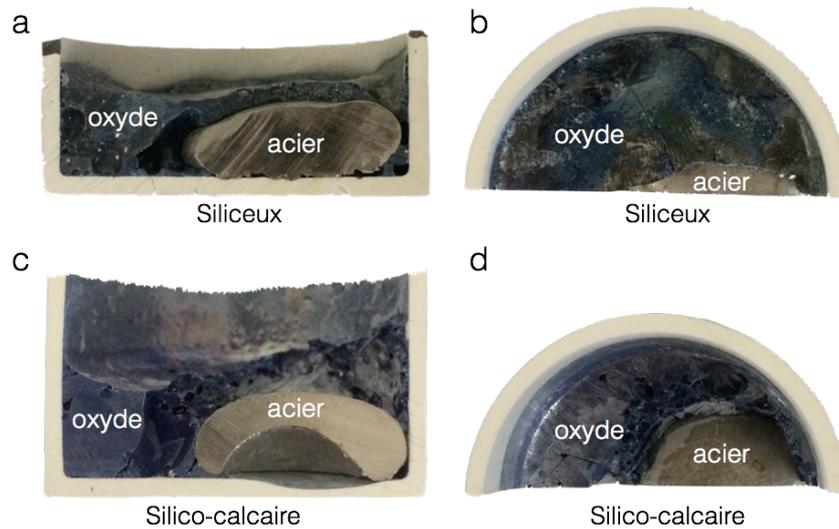


Figure 5-84 : Coupes transversales des creusets des essais 1 (a) et 2 (c) et vue de dessus des creusets des essais 1 (b) et 2 (d).

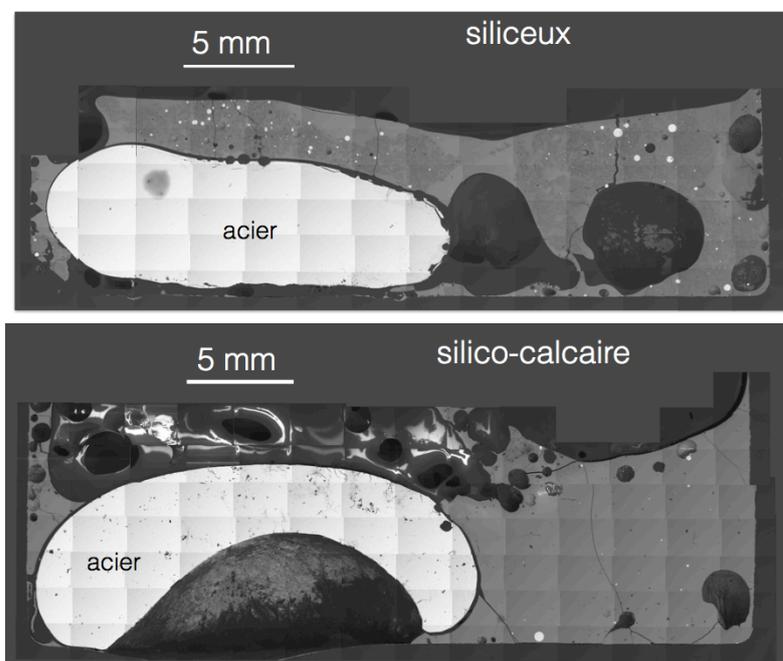


Figure 5-85 : Phase métalliques et oxyde lors des essais observées par détection des électrons rétro-diffusés (MEB).

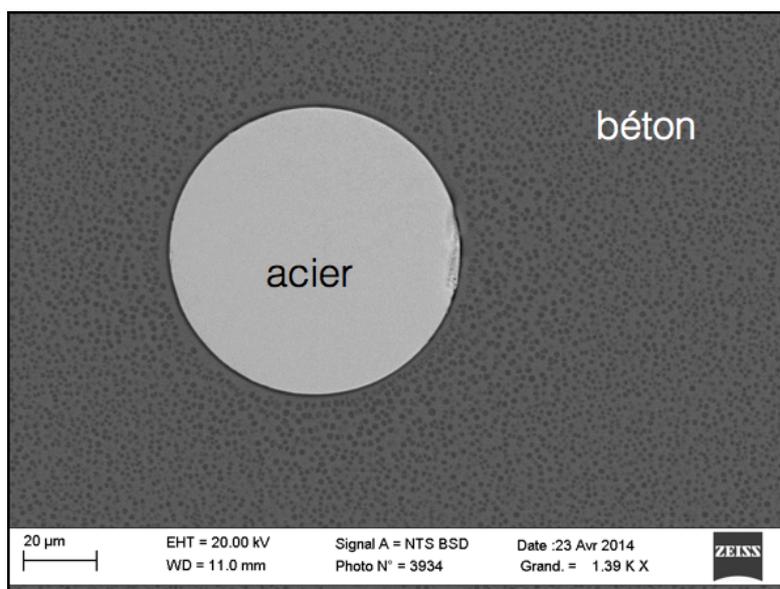


Figure 5-86 : Goutte métallique dans la matrice de béton silico-calcaire.

5.4.3. Synthèse sur l'interaction acier-béton

Les expériences d'interaction acier-béton montrent que les oxydes du béton liquide n'oxydent pas l'acier liquide. Aucune interaction entre ces deux phases n'est observée.

Sous air, l'interaction entre l'acier et le béton silico-calcaire entraîne l'oxydation complète de l'acier contrairement à l'interaction entre l'acier et le béton siliceux qui ne conduit pas à une oxydation totale de l'acier, tous les paramètres étant égaux par ailleurs. Néanmoins avec le béton siliceux, un fort appauvrissement en chrome est observé, de l'ordre de 73 % indiquant son oxydation.

Les oxydes formés par oxydation de l'acier dépendent de la nature du béton :

- Pour le béton siliceux : $(Fe,Cr)_3O_4$, Fe_2O_3 et $(Si,Fe,Ca)O_x$,
- Pour le béton silico-calcaire : $Fe,Cr)_3O_4$, $FeCa_2O_6$.

Comme lors des essais à grande échelle VULCANO (Chapitre 4) ou comme cela est observé dans la littérature (Chapitre 1), à l'interface acier-corium le béton silico-calcaire est devenu fragile. Ce phénomène de fragilisation du béton silico-calcaire peut être attribué à la formation de portlandite suite à l'hydratation du calcium.

5.5. Conclusion des expériences analytiques

Dans ce chapitre dédié aux études à effets séparés, l'oxydation de l'acier liquide par différentes sources d'oxydation a été étudiée :

- par les gaz O₂ et CO₂,
- par le corium sur-stoechiométrique,
- par les oxydes du béton.

Il a été possible de montrer que les processus d'oxydation par O₂ et CO₂, peuvent être décomposés en deux étapes successives :

- étape 1 : recouvrement de la surface d'acier à oxyde,
- étape 2 : croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour l'étape 1, il est possible de distinguer deux cas :

- Cas 1 : l'oxydation conduit à la formation de solide à 1650 °C.

Dans ce cas, le processus de recouvrement de l'acier est piloté en partie par des phénomènes de nucléation – germination – croissance en phase hétérogène.

- Cas 2 : l'oxydation conduit à la formation de liquide à 1900 °C.

Dans ce cas, le processus est piloté par la tension interfaciale à l'interface acier liquide/oxyde liquide.

Il a été montré également l'influence de l'oxydation sur la tension interfaciale à l'interface acier liquide-oxyde lors de l'oxydation de l'acier dans le corium.

Pour l'étape 2, il a été montré que la cinétique d'oxydation de l'acier liquide sous oxygène et dioxyde de carbone suit un comportement linéaire, dans les domaines de temps et de température étudiés.

Il a été possible d'établir deux lois cinétiques d'oxydation pour ces deux gaz :

Pour l'oxygène :

$$\frac{\Delta m}{S} = 1366,5 \cdot \exp\left(\frac{-149011}{RT}\right) \cdot t$$

Pour le dioxyde de carbone :

$$\frac{\Delta m}{S} = 730,0 \cdot \exp\left(\frac{-150292}{RT}\right) \cdot t$$

Avec R la constante des gaz parfait en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, Δm le gain de masse en mg , S la surface en cm^2 et le temps t en seconde.

La nature de la couche d'oxyde formée dépend du gain de masse G et est indépendante de la nature du gaz. Le mécanisme d'oxydation se fait par oxydation successive des éléments de l'acier, entraînant leur appauvrissement dans l'acier. 4 étapes sont distinguées :

- étape 1 : si $G \leq 130 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'oxyde formé est principalement de la forme $(\text{Cr},\text{Si})\text{O}_x$, l'acier est appauvri jusqu'à 10 % en chrome (en masse) ;
- étape 2 : si $250 \leq G < 430 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'oxyde formé est principalement l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'acier est appauvri jusqu'à 40% en chrome ;
- étape 3 : si $430 < G \leq 600 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement l'oxyde de chrome et le spinelle $(\text{Fe}_x,\text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ avec $x < y$, l'acier est appauvri jusqu'à 70 % en chrome ;
- étape 4 : si $G \geq 600 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement le spinelle $(\text{Fe}_x,\text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ avec $x > y$, et Fe_2SiO_4 indiquant la formation d'oxydes de fer.

Seul le chrome et le fer sont oxydés, le nickel reste sous forme métallique.

L'interaction acier-coriium-béton en atmosphère neutre met en évidence la capacité d'un corium-béton à oxyder l'acier liquide. En atmosphère oxydante, l'oxydation est plus importante, indiquant un transport d'oxygène de la phase gaz vers la phase métallique par le corium-béton. La nature des produits d'oxydation dépend de la nature du gaz. Avec le dioxyde de carbone, l'oxydation de l'acier entraîne la formation de spinelle fer-chrome contenant de l'aluminium, $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Al})_3\text{O}_4$, alors qu'avec l'oxygène l'oxydation de l'acier entraîne la formation de $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ indiquant un état d'oxydation plus important.

Les expériences d'interaction acier-béton permettent d'écarter les oxydes du béton comme potentielles sources d'oxydation de l'acier et confirment que la nature du béton joue un rôle important dans la cinétique d'oxydation de la phase métallique : l'oxydation est plus rapide avec un béton silico-calcaire par rapport à un béton siliceux. Ces essais confirment également la tendance du béton silico-calcaire à perdre sa tenue mécanique lors du refroidissement, après une forte élévation de température.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6.1. Conclusions

Les accidents graves survenus à Tchernobyl en 1986, et plus récemment sur les réacteurs de Fukushima Daïchi, en 2011, démontrent la nécessité d'avoir une bonne connaissance des phénomènes pouvant se produire dans ces situations. En particulier, en cas de rupture de la cuve, le radier se trouve en situation d'interaction avec le corium qui est un mélange corrosif liquide constitué pour partie du combustible nucléaire irradié et des structures en acier.

A ce jour, le comportement d'un corium en interaction avec le béton est relativement bien compris pour un corium composé uniquement d'une phase oxyde contrairement au comportement d'un corium oxyde-métal pour lequel la présence de deux phases immiscibles change les phénomènes d'interaction. L'oxydation de la phase métallique du corium est une des problématiques clés dans le cas d'un corium oxyde-métal : les mécanismes et cinétiques d'oxydation sont complexes et mal connus à ce jour. La durée de vie de la phase métallique a un impact direct sur les processus d'ablation et la cinétique de production d'hydrogène.

Dans cette thèse, les mécanismes et les cinétiques d'oxydation de la phase métallique à l'état liquide ont été étudiés.

Après une revue bibliographique de l'oxydation de l'acier à haute température pour dresser un bilan des connaissances sur cette thématique et montrer qu'il existe peu de données dans la littérature ouverte, l'étude s'est centrée sur l'oxydation de l'acier liquide : d'une part, par les gaz (oxygène, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) et d'autre part dans le corium.

Les travaux de thèse se sont articulés autour de trois axes :

- une approche à l'équilibre thermodynamique en utilisant une modélisation des systèmes chimiques mutli-constituant,
- une approche expérimentale globale de l'oxydation de la phase métallique du corium, par l'analyse d'essais d'interaction corium-béton (ICB) représentatifs du cas réacteur, VULCANO,
- une approche cinétique, par l'étude découplée de l'interaction entre l'acier liquide et les différents constituants intervenant dans l'interaction corium-béton.

6.1.1. Essais intégraux – Oxydation de l'acier par des mélanges corium-béton

Les analyses post-tests des essais VULCANO montrent que la phase du corium se présente sous deux formes : une phase métallique continue séparée de la phase oxyde et une phase métallique discontinue en émulsion dans la phase oxyde mais en quantité limitée.

Le mécanisme principal de l'oxydation de la phase continue est caractérisé par un appauvrissement en chrome et en fer d'autant plus important que l'oxydation de l'acier est importante. L'oxydation conduit préférentiellement à la formation d'oxyde de chrome de type Cr_2O_3 et de spinelle de type $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, le nickel présent n'étant pas oxydé et restant sous forme métallique. Les calculs à l'équilibre thermodynamique dans les domaines de température de l'ICB, montrent que lorsque l'appauvrissement de l'acier en fer est relativement important, le mode d'appauvrissement en nickel est principalement dû à l'évaporation.

L'oxydation de la phase métallique discontinue a été observée pour l'essai VBS-U3 avec un béton siliceux, les mécanismes d'oxydation dépendant au premier ordre de la nature de l'interface :

- interface acier corium : formation d'une couche d'oxyde de chrome ou de spinelle
- interface acier-gaz : formation de couches d'oxydes proches de celles formées lors de l'oxydation de l'acier solide par la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone et présentée dans l'étude bibliographique.

La cinétique d'oxydation de la phase métallique dans les essais intégraux VULCANO, a été abordée par une modélisation phénoménologique, en définissant une température physico-chimique d'ablation pour les bétons. Cette température d'ablation physico-chimique se base sur le départ des espèces gazeuses associé d'une part, à la dégradation thermique et à leur conséquence sur la tenue mécanique du béton et d'autre part, sur l'apparition du premier liquide dans le mortier, qui constitue la matrice du béton. La température de solidus du mortier a donc été retenue comme température d'ablation pour les essais VULCANO.

Les mécanismes d'oxydation, pour les essais VULCANO intégraux, ont été abordés de deux manières :

- en ne considérant que les gaz du béton ablaté,

- en considérant les gaz du béton ablaté ainsi que ceux du béton échauffé, à 100 (départ de H₂O) et à 700 °C (départ de CO₂).

Les résultats expérimentaux VULCANO, couplés à la modélisation de l'oxydation ont montré :

- la validité de l'approche de la température d'ablation physico-chimique sur les trois essais VULCANO,
- des taux d'oxydation calculés trop faibles par rapport aux valeurs expérimentales en ne tenant compte que des gaz du béton ablaté,
- des taux d'oxydation calculés du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales en tenant compte des gaz relâchés à 100 et 700 °C.

Cette analyse montre que le mécanisme d'oxydation de la phase métallique dans le corium par les gaz du béton uniquement est insuffisant et qu'il nécessite une source d'oxydation supplémentaire, extérieure au béton, pour expliquer les niveaux d'oxydation expérimentaux.

Les calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique pour les deux phases liquides, puis les expériences analytiques réalisées dans VITI découplant les mécanismes ont montré :

- qu'il existe potentiellement une source d'oxydation supplémentaire liée à l'aptitude des mélanges corium-béton à être sur-stoechiométrique en oxygène,
- qu'il n'y a pas de possibilité pour les constituants du béton seuls (en dehors des gaz) d'oxyder la phase métallique.

Toutefois, cette étude confirme que les sources principales d'oxydation de l'acier en cours d'ICB sont les gaz du béton (vapeur d'eau et dioxyde de carbone) comme il a été montré pour les essais VULCANO ICB.

Enfin, étant donné que les calculs, en tenant compte des gaz relâchés à 100 et 700 °C, donnent des résultats finaux proches de l'expérience, il est possible proposer une cinétique d'oxydation globale de l'acier dans le corium pour les trois essais VULCANO. Selon la nature du béton, deux comportements différents sont observés :

- pour un béton silico-calcaire (VBS-U1) : l'oxydation de l'acier est linéaire puis parabolique,
- pour un béton siliceux (VBS-U3 et VBS-U4) : l'oxydation de l'acier est uniquement parabolique.

Les constantes de vitesses linéaires et paraboliques sont données le Tableau 6-1 :

VBS-U1		VBS-U3	VBS-U4
k_l (min^{-1})	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)
2,6	1,6	4,4	3,5

Tableau 6-1: Constantes de vitesses linéaire et parabolique calculées lors de l'oxydation de l'acier pendant les essais VULCANO-ICB oxyde-métal.

6.1.2. Essais analytiques - Oxydation de l'acier par le dioxyde de carbone et l'oxygène

Pour l'acier solide, l'étude bibliographique montre une accélération des cinétiques d'oxydation avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone par rapport à l'oxygène, indépendamment de la nature du gaz, les mécanismes d'oxydation peuvent se diviser en trois étapes :

- une étape d'incubation, associée à une faible oxydation et à la formation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , qui prend fin avec l'apparition du phénomène de « breakaway ». La couche d'oxyde s'enrichit en fer pour former un spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ (avec $x < y$) perdant son caractère protecteur vis-à-vis de l'oxydation ;
- une étape d'oxydation linéaire, associée à une forte oxydation de l'acier entraînant un enrichissement en fer dans la couche d'oxyde de spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ (augmentation de x par rapport à y) et également la formation d'oxydes de fer, magnétite Fe_3O_4 et hématite Fe_2O_3 ,
- une étape d'oxydation parabolique, associée à un ralentissement de l'oxydation suite à la formation d'une couche importante de spinelle riche en fer $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ (avec $x > y$).

Le temps d'incubation est d'autant plus faible que la température augmente. Pour l'acier à l'état liquide, la cinétique ne présente pas de temps d'incubation et se réduit à une cinétique linéaire suivie d'une cinétique parabolique.

Pour l'oxydation de l'acier solide, la nature des couches d'oxyde formées diffère selon la nature du gaz :

- en vapeur d'eau et dioxyde de carbone, des couches d'oxydes similaires se forment :

- une couche d'oxydation interne composée de $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,
- des couches d'oxydation externes, composée de Fe_3O_4 et Fe_2O_3
- des cavités dans les couches externes.

- en oxygène, les couches formées sont :

- une couche d'oxydation interne, constituée de spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,
- des couches d'oxydation externes, constituées de Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , et Fe_2O_3 .

L'oxydation de l'acier liquide entraîne, quelle que soit la nature du gaz, la formation préférentielle d'oxyde de chrome et de spinelle, associée la formation d'oxyde de fer selon l'avancement de l'oxydation.

Les expériences analytiques réalisées à 1650 et 1900 °C dans l'installation VITI montrent que le processus d'oxydation peut se décomposer en deux étapes :

- étape 1 : recouvrement de l'acier,
- étape 2 : croissance de la couche d'oxyde,

Pour l'étape 1, il est possible de distinguer deux cas :

- Cas 1 : l'oxydation conduit à la formation de solide (1650 °C). Dans ce cas, le processus de recouvrement total est piloté en partie par des phénomènes de nucléation – germination – croissance en phase hétérogène lorsque que le solide se forme.

- Cas 2 : l'oxydation conduit à la formation de liquide (1900 °C). Dans ce cas, le processus de recouvrement est piloté principalement par la tension interfaciale à l'interface acier liquide-oxyde liquide.

Par ailleurs, il a été montré l'influence de l'oxydation sur la tension interfaciale à l'interface acier liquide-oxyde liquide. Par exemple, lors de l'oxydation de la phase métallique dans le corium, il a été observé une baisse de la tension de interfaciale de $0,27 \text{ N.m}^{-1}$ à $0,08 \text{ N.m}^{-1}$ entre 10 et 20 min d'oxydation.

Pour l'étape 2 : il a été montré que la cinétique d'oxydation de l'acier liquide sous oxygène et dioxyde de carbone suit un comportement linéaire, dans les domaines de temps et de température étudiés. Il a été possible d'établir deux lois cinétiques d'oxydation pour ces deux gaz:

Pour l'oxygène :

$$\frac{\Delta m}{S} = 1366,5 \cdot \exp\left(\frac{-149011}{RT}\right) \cdot t$$

Pour le dioxyde de carbone :

$$\frac{\Delta m}{S} = 730,0 \cdot \exp\left(\frac{-150292}{RT}\right) \cdot t$$

Avec R la constante des gaz parfait en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Δm le gain de masse en mg, S la surface en cm^2 et le temps t en seconde.

La nature de la couche d'oxyde formée dépend du gain de masse G et est indépendante de la nature du gaz. Le mécanisme d'oxydation se fait par oxydation successive des éléments de l'acier, 4 étapes sont distinguées :

- Etape 1 : si $G \leq 130 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, l'oxyde formé est principalement de la forme $(\text{Cr}, \text{Si})\text{O}_x$, l'acier est appauvri jusqu'à 10 % en chrome (en masse).
- Etape 2 : si $250 \leq G < 430 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, l'oxyde formé principalement est l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'acier est appauvri jusqu'à 40 % en chrome.
- Etape 3 : si $430 < G \leq 600 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement l'oxyde de chrome et le spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ avec $x < y$, l'acier est appauvri jusqu'à 70 % en chrome.
- Etape 4 : si $G \geq 600 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, les oxydes formés sont principalement le spinelle $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_3\text{O}_4$ avec $x > y$ et Fe_2SiO_4 indiquant la formation d'oxydes de fer.

Pour les domaines de température étudiés, les cinétiques d'oxydation linéaire obtenues décrivent les premiers instants de l'oxydation de l'acier liquide (plusieurs dizaines de minutes) en phase d'interaction corium-béton.

En revanche, les solides formés trouvés par le calcul à l'équilibre thermodynamique diffèrent de ceux trouvés expérimentalement (principalement Cr_2O_3) et montrent des processus de solidification hors équilibre.

6.2. Perspectives

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont permis de détailler la phénoménologie de l'oxydation de l'acier liquide en phase d'interaction corium-béton, de quantifier les principaux phénomènes d'oxydation et de proposer des cinétiques. Ces résultats pourront servir au développement de codes accidents graves pour l'extrapolation au cas réacteur.

Les activités futures liées à ces travaux peuvent se décliner en plusieurs points :

- Approfondir le rôle de la nature du béton liquide sur la cinétique d'oxydation de la phase métallique liquide : influence du caractère acido-basique du laitier formé sur la dissolution locale des cations métalliques.
- Etudier la corrosion par interaction chimique entre le béton et l'oxyde de fer, qui pourrait entraîner la formation de nouvelles phase liquides à bas point de fusion et donc participer à l'ablation du béton.
- Capitaliser des lois cinétiques établies dans cette thèse dans des codes de calculs accidents graves
- Réaliser un travail expérimental complémentaire pour compléter la grille expérimentale.
- Etudier la cinétique de l'oxydation de l'acier liquide par la vapeur d'eau à haute température pour déterminer une loi cinétique, comparable à celles obtenues dans cette thèse.
- Etudier l'oxydation de l'acier liquide par bullage, en injectant le gaz oxydant directement dans l'acier, et comparaison des résultats,
- Réaliser des expériences d'interaction corium-béton en atmosphère neutre pour évaluer la contribution des gaz du béton dans l'oxydation de la phase métallique.

Références

- Abellán, J. P., T. Olszewski, G. H. Meier, L. Singheiser, W. J. Quadackers. 2010. "The Oxidation Behaviour of the 9 % Cr Steel P92 in CO₂- and H₂O-Rich Gases Relevant to Oxyfuel Environments." *International Journal of Materials Research* 101 (2): 287–99.
- Abe, S. 2015. "The Fukushima-1 Nuclear Power Plant Accident." In *The 2011 Fukushima Nuclear Power Plant Accident*, edited by Yotaro Hatamura, Seiji Abe, Masao Fuchigami, and Naoto Kasahara, 1–20. Boston: Woodhead Publishing.
- Aguilar, G. 1991. *Oxydation Isotherme et Cyclique de Deux Alliages Métalliques: Influence D'un Dépôt D'oxyde de Cérium*. Dijon.
- Allelein, H. J., M. Bürger. 2006. "Considerations on Ex-Vessel Corium Behavior: Scenarios, MCCI and Coolability." *Nuclear Engineering and Design*, Festschrift Edition Celebrating the 70th Birthday of Prof. Bal Raj Sehgal: Invited papers on - Core melt accidents in LWRs State of the art of "COOLABILITY OF POROUS DEBRIS," 236 (19–21): 2220–36.
- Alsmeyer, H. 1987. "BETA Experiments in Verification of the WechsI Code: Experimental Results on the Melt-Concrete Interaction." *Nuclear Engineering and Design* 103 (1): 115–25.
- Alsmeyer, H, and Gesellschaft für Kernforschung. 1978. *A Model Describing the Interaction of a Coremelt with Concrete = Ein Modell Zur Beschreibung Der Wechselwirkung Einer Kernschmelze Mit Beton*. [Washington]: U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- Ani, M. H. B., T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura, T. Maruyama. 2009. "The Effect of Water Vapor on High Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys at 1073 K." *Materials Transactions* 50 (11): 2656–63.
- Arita, F. 2002. "Thermal Spalling of High-Performance Concrete during Fire." In . Christchurch, New Zealand.
- Asteman, H., J. E. Svensson, L. G. Johansson. 2002a. "Evidence for Chromium Evaporation Influencing the Oxidation of 304L: The Effect of Temperature and Flow Rate." *Oxidation of Metals* 57 (3-4): 193–216.

- Asteman, H., J. E. Svensson, L. G. Johansson. 2002b. "Oxidation of 310 Steel in H₂O/O₂ Mixtures at 600 °C: The Effect of Water-Vapour-Enhanced Chromium Evaporation." *Corrosion Science* 44 (11): 2635–49.
- Asteman, H., J. E. Svensson, L. G. Johansson, M. Norell. 1999. "Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873 K in the Presence of 10% Water Vapor." *Oxidation of Metals* 52 (1-2): 95–111.
- Asteman, H., J. E. Svensson, M. Norell, L. G. Johansson. 2000. "Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation." *Oxidation of Metals* 54 (1-2): 11–26.
- Barbier, N., P. Y. Chevalier. I. Ansara, 1983. "A General Method of Calculating Phase Equilibria in a Multicomponent System by Means of a HillClimbing Minimization Procedure", *Thermochimica Acta*, 70.
- Bažant, Z. P., M. F. Kaplan. 1996. *Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models*. Longman.
- Bernard, C., Y. Deniel, A. Jacquot, P. Vay M. Ducarroir, 1975 "Détermination des Equilibres Chimiques Complexes dans les Systèmes Polyphasés", *Journal of the Less Common Metals*, 40.
- Birks, N., G. H. Meier, F. S. Pettit. 2006. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press.
- Bittel, J. T., L. H. Sjö Dahl, J. F. White. 1969. "Oxidation of 304L Stainless Steel by Steam and by Air." *Corrosion* 25 (1): 7–14.
- Briant, J. 1989. *Phénomènes d'interface, agents de surface: principes et modes d'action*. Editions TECHNIP.
- Brissonneau, L., C. Journeau, P. Piluso, M. Kiselova, S. Bakardjieva, T. Wiss, P. W. D. Bottomley, H. Thiele. 2012. "Prototypic Corium Analysis: A Round Robin for SEM and EDS Characterisation." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 32 (1).
- Brissonneau, L., "Analyse matériaux de l'essai VULCANO VBS-U4." CEA/DEN/CAD/DTN.
- Bruchet, H. 2013. *Radioprotection pratique pour l'industrie et la recherche-sources non scellées*. EDP Sciences.

- Carvalho, C. E. R. de, G. M. da Costa, A. B. Cota, E. Hugo Rossi. 2006. "High Temperature Oxidation Behavior of AISI 304 and AISI 430 Stainless Steels." *Materials Research* 9 (4).
- Chase Jr, M. W., NIST-JANAF Thermodynamical tables, Fourth edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph n°9, Parts I and II, ISBN 1-56396-831-2
- Cheng, S-Y., S-L. Kuan, W-T. Tsai. 2006. "Effect of Water Vapor on Annealing Scale Formation on 316 SS." *Corrosion Science* 48 (3): 634–49.
- Chevalier, P.Y. 1981. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.
- Cheyne, B. 1989. "Complex Chemical Equilibria Calculations with the THERMOPRO System", Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy, Ed. by W.T. Thomson, Pergamon Press, 3144NY, (1989).
- Cheyne, B. 1978. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.
- Cognet, G. 1999. "Utilisation D'un Four Tournant À Arc Plasma Transféré Pour Fondre et Couler Des Mélanges D'oxydes Autour de 2000 °C." *Annales Pharmaceutiques Française* 57: 131–36.
- Copus, E. R., R. E. Blose, J. E. Brockmann, R. D. Gomez, and D. A. Lucero. 1989. *Core-Concrete Interactions Using Molten Steel with Zirconium on a Basaltic Basemat: The Surc-4 Experiment*. NUREG/CR-4994; SAND-87-2008. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Systems Research; Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA).
- Copus, E. R., R. E. Blose, J. E. Brockmann, R. D. Gomez, and D. A. (Sandia National Labs Lucero. 1990. *Experimental Results of Core-Concrete Interactions Using Molten Steel with Zirconium*. NUREG/CR-4794; SAND--86-2638. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Systems Research; Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA).
- Croll, J. E., and G. R. Wallwork. 1972. "The High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium-Nickel Alloys Containing 0–30% Chromium." *Oxidation of Metals* 4 (3): 121–40.
- M. S. Damra, High Temperature Corrosion of Stainless Steels and NiCrAlY Superalloy Coatings Deposited by Oxyfuel Thermal Spraying Technique, Ph.D. thesis, Universitat Jaume I, Castelló n, Spain, 2009.
- Dinsdale, A. T. 1991. "SGTE Data for Pure Elements." *Calphad* 15 (4): 317–425.

- Dominguez, C. 2012. "Steam Oxidation of Boron Carbide–stainless Steel Liquid Mixtures." *Journal of Nuclear Materials* 427 (1–3): 140–51.
- Ehlers, J., D. J. Young, E. J. Smaardijk, A. K. Tyagi, H. J. Penkalla, L. Singheiser, and W. J. Quadackers. 2006. "Enhanced Oxidation of the 9%Cr Steel P91 in Water Vapour Containing Environments." *Corrosion Science* 48 (11): 3428–54.
- Ehlers, R. J., and L. Singheiser. 2001. "Oxidation von ferritischen 9 - 12 % Cr-Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären bei 550 bis 650 C 14.12.2000." Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek.
- Essuman, E., G. H. Meier, J. Žurek, M. Hänsel, and W. J. Quadackers. 2008. "The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe–Cr Alloys." *Oxidation of Metals* 69 (3-4): 143–62.
- Essuman, E., G. H. Meier, J. Žurek, M. Hänsel, L. Singheiser, and W. J. Quadackers. 2007. "Enhanced Internal Oxidation as Trigger for Breakaway Oxidation of Fe–Cr Alloys in Gases Containing Water Vapor." *Scripta Materialia* 57 (9): 845–48.
- Evans, H. E. 1989. "Cracking and Spalling of Protective Oxide Layers." *Materials Science and Engineering: A*, Proceedings of the 2nd International symposium on High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Coatings, 120–121, Part 1 (November): 139–46.
- Evans, H. E., A. T. Donaldson, and T. C. Gilmour. 1999. "Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel." *Oxidation of Metals* 52 (5-6): 379–402.
- Farmer, M. T., S. W. Lomperski, and S. Basu. 2005. "The Results of the CCI-2 Reactor Material Experiment Investigating 2-D Core-Concrete Interaction and Debris Coolability."
- Farmer, M. T., S. Lomperski, D. Kilsdonk, R. W. Aeschlimann, and S. Basu. 2007. "A Summary of Findings from the Melt Coolability and Concrete Interaction (MCCI) Program."
- Fink, J. K., D. H. Thompson, B. W. Spencer, and B. R. Sehgal. 1995. "Aerosol and Melt Chemistry in the Ace Molten Core-Concrete Interaction Experiments." *High Temperature and Materials Science* 33 (1).
- Fischer, M., O. Herbst, and H. Schmidt. 2005. "Demonstration of the Heat Removing Capabilities of the EPR Core Catcher." *Nuclear Engineering and Design*, Festschrift Edition Celebrating the 65th Birthday of Prof. Richard T. Lahey, Jr. 20th Anniversary of Biosensors and Bioelectronics Erd International Symposium on Two Phase Modelling, 235 (10–12): 1189–1200.

- Foit, Jerzy Jan. 2014. "MCCI of a Metal and Oxide Melt With Reinforced Siliceous Concrete in MOCKA Experiments," 22nd International Conference on Nuclear Engineering.
- Foit, J. J., M. Fischer, Ch. Journeau, and G. Langrock. 2014. "Experiments on MCCI with Oxide and Steel." *Annals of Nuclear Energy*, ERMSAR 2013 conference of the SARNET network, 74 (December): 100–109.
- Fuchigami, M., and N. Kasahara. 2015. "2 - The Fukushima Nuclear Power Plant Accident: The Main Sequence of Events." In *The 2011 Fukushima Nuclear Power Plant Accident*, edited by Yotaro Hatamura, Seiji Abe, Masao Fuchigami, and Naoto Kasahara, 21–96. Boston: Woodhead Publishing.
- Fujii, C. T., and R. A. Meussner. 1963. "Oxide Structures Produced on Iron-Chromium Alloys by a Dissociative Mechanism." *Journal of The Electrochemical*
- Galerie, A., S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, and L. Antoni. 2005. "Mechanisms of Chromia Scale Failure during the Course of 15–18Cr Ferritic Stainless Steel Oxidation in Water Vapour." *Materials at High Temperatures* 22 (1-2): 105–12.
- Galerie, A., Y. Wouters, and M. Caillet. 2001. "The Kinetic Behaviour of Metals in Water Vapour at High Temperatures: Can General Rules Be Proposed?" *Materials Science Forum* 369-372: 231–38.
- Garbolino, E. 2008. *La défense en profondeur: contribution de la sûreté nucléaire à la sécurité industrielle*. Lavoisier. Sciences du risque et du danger.
- Goutier, F., S. Valette, E. Laborde, and P. Lefort. 2011. "304L Stainless Steel Oxidation in Carbon Dioxide: An XPS Study." *Journal of Alloys and Compounds* 509: 3246–51.
- Goutier, F., S. Valette, A. Vardelle, and P. Lefort. 2010. "Oxidation of Stainless Steel 304L in Carbon Dioxide." *Corrosion Science* 52 (7): 2403–12.
- Granovsky, V. S., V. B. Khabensky, E. V. Krushinov, S. A. Vitol, A. A. Sulatsky, V. I. Almjashv, S. V. Bechta, et al. 2014. "Oxidation Effect on Steel Corrosion and Thermal Loads during Corium Melt in-Vessel Retention." *Nuclear Engineering and Design* 278 (October): 310–16.
- Grard, H. 2014. *Physique, fonctionnement et sûreté des REP: Le réacteur en production*. EDP Sciences.
- Grattan-Bellew, P. E. 1996. "Microstructural Investigation of Deteriorated Portland Cement Concretes." *Construction and Building Materials* 10 (1): 3–16.

- Habib, K. A., M. S. Damra, J. J. Saura, I. Cervera, and J. Bellés. 2011. "Breakdown and Evolution of the Protective Oxide Scales of AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels under High-Temperature Oxidation." *International Journal of Corrosion* 2011 (August)
- Halvarsson, M., J. E. Tang, H. Asteman, J. -E. Svensson, and L. -G. Johansson. 2006. "Microstructural Investigation of the Breakdown of the Protective Oxide Scale on a 304 Steel in the Presence of Oxygen and Water Vapour at 600 °C." *Corrosion Science* 48 (8): 2014–35.
- Harmathy, Z, and National Research Council of Canada Division of Building Research. 1965. *Effect of Moisture on the Fire Endurance of Building Elements*. Division of Building Research, National Research Council.
- Hill, R.B, Wyatt, L.M. (eds.), and Holmes, D.R. 1974. *Corrosion of Steels in Carbon Dioxide*. Thomas Telford Ltd.
- Hindam, H., and D. P. Whittle. 1982. "Microstructure, Adhesion and Growth Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys." *Oxidation of Metals* 18 (5-6): 245–84.
- Holappa, L., L. Forsbacka, and Z. Han. 2006. "Measuring and Modeling of Viscosity and Surface Properties in High Temperature Systems." *ISIJ International* 46 (3): 394–99.
- Hooke, R., T.A.Jeeves, 1961. "Direct Search" Solution of Numerical and Statistical Problems". *Journal of the Association for Computing Machinery*, 8, pp.212229.
- Hou, P. Y. 2010. "1.10 - Oxidation of Metals and Alloys." In *Shreir's Corrosion*, edited by Bob CottisMichael GrahamRobert LindsayStuart LyonTony RichardsonDavid ScantleburyHoward Stott, 195–239.
- IRSN. 2012. *Evaluation de La Modification Matérielle Relative À L'épaissement Du Radier Du Bâtiment Réacteur*. Expertise IRSN N°2012-00519. Lettre ASN CODEP-STR-2012-042391.
- IRSN. 2013. *Accident Survenu Sur Les Réacteurs TEPCO de FUKUSHIMA DAI-ICHI*. Point situation Janvier 2013. Dossier Fukushima 2 Ans Après.
- Ishida, T., Y. Harayama, and S. Yaguchi. 1986. "Oxidation of 304 Stainless Steel in High-Temperature Steam." *Journal of Nuclear Materials* 140 (1): 74–84.
- Jacquemain. 2013. *Les Accidents de Fusion Du Cœur Des Réacteurs Nucléaires de Puissance*. EDP Sciences. Sciences et Techniques.

- Jianian, S., Z. Longjiang, and L. Tiefan. 1997. "High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys in Wet Oxygen." *Oxidation of Metals* 48 (3-4): 347–56.
- Jonsson, T., S. Canovic, F. Liu, H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, and M. Halvarsson. 2005. "Microstructural Investigation of the Effect of Water Vapour on the Oxidation of Alloy 353 MA in Oxygen at 700 and 900 °C." *Materials at High Temperatures* 22 (3-4): 231–43.
- Jouenne, C. A. 1984. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Septima.
- Journeau, C., P. Piluso, P. Correggio, L. Ferry, G. Fritz, J. F. Haquet, J. Monerris, J-M Ruggieri, M. Sanchez-Brusset, and C. Parga. 2012. "CONTRIBUTIONS OF THE VULCANO EXPERIMENTAL PROGRAMME TO THE UNDERSTANDING OF MCCI PHENOMENA." *Nuclear Engineering and Technology* 44 (3): 261–72.
- Journeau, C., P. Piluso, J-F Haquet, E Boccaccio, V. Saldo, J-M Bonnet, S. Malaval, L. Carénini, and L. Brissonneau. 2009. "Two-Dimensional Interaction of Oxidic Corium with Concretes: The VULCANO VB Test Series." *Annals of Nuclear Energy* 36 (10): 1597–1613.
- Journeau, C., P. Piluso, J.F. Haquet, S. Saretta, E. Boccaccio, J.M. Bonnet, 2007. "Oxide-Metal corium-concrete interaction test in VULCANO facility." ICAPP'07, Int Conf. Advances nucl. Power Plants, Nice.
- Kalifa, P., G. Chéné, and C. Gallé. 2001. "High-Temperature Behaviour of HPC with Polypropylene Fibres: From Spalling to Microstructure." *Cement and Concrete Research* 31 (10): 1487–99.
- Kapilashrami, E., V. Sahajwalla, and S. Seetharaman. 2004. "Slag Formation during High Temperature Interactions between Refractories Containing SiO₂ and Iron Melts with Oxygen." *Ironmaking & Steelmaking* 31 (6): 509–13.
- Khanna, A. S. 2002. *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. ASM International.
- Kofstad, P. 1988. *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science.
- Krushinov, E.V. 2013. "Steel oxidation in the oxidic-metallic melt". Final Report, Task 3. CORDEB PROGRAM. Alexandrov Scientific Research Institute of Technology.
- Lai, G. Y. 1990. *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. ASM International.
- Landolt, D. 1997. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques.
- Lottman, B.B.G. 2007. *Structural Behaviour, during Fire Conditions, of Bored Tunnels Made*

- with a Concrete Segmental Lining*. Master thesis. Delft University of Technology.
- Lussana, D., D. Baldissin, M. Massazza, and M. Baricco. 2013. "Thermodynamic and Kinetics Aspects of High Temperature Oxidation on a 304L Stainless Steel." *Oxidation of Metals* 81 (5-6): 515–28.
- Malaval, S. 2006. "Interaction Corium-Béton: Comportement Du Béton D'une Centrale Nucléaire Soumis À de Très Hautes Températures." Ecole National Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges.
- Malhotra, V. M., and Nicholas J. Carino. 2004. *Handbook on Nondestructive Testing of Concrete*. CRC Press.
- Marot, L. 2010. *Developpement D'un Nouveau Systeme D'implantation Ionique*. Editions Universitaires Européennes.
- Mathieu, H. J., and D. Landolt. 1986. "An Investigation of Thin Oxide Films Thermally Grown in Situ on Fe₂₄Cr and Fe₂₄Cr₁₁Mo by Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy." *Corrosion Science* 26 (7): 547–59.
- Meetham, G. W., M. H. Van de Voorde, and Marcel H. Voorde. 2000. *Materials for High Temperature Engineering Applications*. Springer Science & Business Media.
- Meier, G. H., K. Jung, N. Mu, Nazik M. Yanar, F. S. Pettit, J. P. Abellán, T. Olszewski, L. N. Hierro, W. J. Quadackers, and G. R. Holcomb. 2010. "Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe–Cr and Fe–Cr–X Alloys." *Oxidation of Metals* 74 (5-6): 319–40.
- Meignen, R., B. Raverdy, M. Buck, G. Pohlner, P. Kudinov, W. Ma, C. Brayer. 2014. "Status of Steam Explosion Understanding and Modelling." *Annals of Nuclear Energy*, ERMSAR 2013 conference of the SARNET network, 74 (December): 125–33.
- Menou, A. 2004. *Etude Du Comportement Thermomécanique Des Bétons À Haute Température. : Approche Multi Échelles de L'endommagement Thermique*. Pau.
- Miassoedov, A., H. Alsmeyer, T. Cron, and J. Foit. 2010. "The COMET-L3 Experiment on Long-Term Melt–concrete Interaction and Cooling by Surface Flooding." *Nuclear Engineering and Design* 240 (2): 258–65.
- Mikkelsen, L, and S Linderoth. 2003. "High Temperature Oxidation of Fe–Cr Alloy in O₂–H₂–H₂O Atmospheres; Microstructure and Kinetics." *Materials Science and Engineering: A* 361 (1–2): 198–212.
- Mindeguia, J. 2009. "Contribution expérimentale à la compréhension des risques

- d'instabilité thermique des bétons.” Phdthesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Msaad, Y. 2005. *Analyse Des Mécanismes D'écaillage Du Béton Soumis À Des Températures Élevées*. Marne-la-vallée, ENPC.
- Nakagawa, K., Y. Matsunaga, and T. Yanagisawa. 2001. “Corrosion Behavior of Ferritic Steels on the Air Sides of Boiler Tubes in a Steam/air Dual Environment.” *Materials at High Temperatures* 18 (1): 51–56.
- Nie, M. 2004. *TR 107: Sacrificial Concrete Layer Thickness in the Core Catcher*. Technical report, revision A Framatome ANP. L.
- Nimal, J-C. 2001. *Sûreté et Puissance Résiduelle*. 45. Clefs CEA. CEA Saclay.
- Noumowe, A. 1995. “Effet Des Hautes Températures (20-600 °C) Sur Le Béton.” Institut National des Sciences Appliquées.
- Peehs, M., and K. Hassmann. 1980. “Interaction of Molten ‘Corium’ with Concrete in a Hypothetical LWR Core-Melt-down Accident. Oxidation of Core Materials and Hydrogen Production.”.
- Pieraggi, B. 1987. “Calculations of Parabolic Reaction Rate Constants.” *Oxidation of Metals* 27 (3-4): 177–85.
- Piluso, P. 2010. “Dismounting of the VULCANO VBS-U1 Test section and Post-test Analyses.”SARNET2-MCCI-P03.
- Piluso, P. 2011. “Dismounting of the VULCANO VBS-U3 Test section and Post-test Analyses.”SARNET2-MCCI-P11.
- Plevacova, K. 2010. *Etude Des Matériaux Sacrificiels Absorbants et Diluants Pour Le Contrôle de La Réactivité Dans Le Cas D'un Accident Hypothétique de Fusion Du Coeur de Réacteurs de Quatrième Génération*. Orléans.
- Powers, D. A., D. A. Dahlgren, J. F. Muir, and W. D. Murfin. 1978. *Exploratory Study of Molten Core Material/concrete Interactions, July 1975--March 1977*. Sandia Labs., Albuquerque, N.Mex. (USA).
- Powers, D. A., F. E Arellano, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research, and Division of Accident Evaluation. 1982. *Large-Scale, Transient Tests of the Interaction of Molten Steel with Concrete*. Albuquerque, N.M.: Sandia National Laboratories.
- Putatunda, S. K. 1986. “Corrosion Behavior of Sensitized Austenitic (AISI 304) Stainless Steel

- in a Sulfidizing Atmosphere.” *Materials Science and Engineering* 82 (September): L7–11.
- Quadackers, W. J., P. J. Ennis, J. Zurek, and M. Michalik. 2005. “Steam Oxidation of Ferritic Steels – Laboratory Test Kinetic Data.” *Materials at High Temperatures* 22 (1-2): 47–60.
- Quadackers, W. J., T. Olszewski, J. Piron-Abellan, V. Shemet, and L. Singheiser. 2011. “Oxidation of Metallic Materials in Simulated CO₂ Rich Service Environments Relevant to an Oxyfuel Plant.” *Materials Science Forum* 696 (September): 194–99.
- Quadackers, W. J., and J. Žurek. 2010. “1.17 - Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments.” In *Shreir’s Corrosion*, edited by Bob CottisMichael GrahamRobert LindsayStuart LyonTony RichardsonDavid ScantleburyHoward Stott, 407–56. Oxford: Elsevier.
- Quan, N. S., and D. J. Young. 1986. “Sulfidation Behavior of an Aluminum-Manganese Steel.” *Oxidation of Metals* 25 (1-2): 107–19.
- Rahmel, A., and J. Tobolski. 1965. “Einfluss von Wasserdampf Und Kohlendioxyd Auf Die Oxydation von Eisen in Sauerstoff Bei Hohen Temperaturen.” *Corrosion Science* 5 (5): 333–46.
- Razafinjato, R. N. 2015. “Influence Des Caractéristiques Physico-Chimiques Des Granulats Sur Le Comportement Des Bétons Soumis À Une Température Élevée.” [Http://www.theses.fr](http://www.theses.fr). Accessed May 2.
- Riffard, F., H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. El Messki, and S. Perrier. 2004. “Application de La Diffraction Des Rayons X *in Situ* À Haute Température Pour L’identification D’une Nouvelle Phase Lors de L’oxydation À 900 ° C de L’acier 304.” *Journal de Physique IV (Proceedings)* 118 (November): 369–75.
- Rouillard, F., G. Moine, L. Martinelli, and J. C. Ruiz. 2011. “Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at Intermediate Temperature I: Mechanism of Void-Induced Duplex Oxide Formation.” *Oxidation of Metals* 77 (1-2): 27–55.
- Saito, T., J. Yamashita, Y. Ishiwatari, and Y. Oka. 2010. *Advances in Light Water Reactor Technologies*. Springer Science & Business Media.
- Sanchez-Brusset, M., P. Piluso, M. Balat-Pichelin, P. D. Bottomley, and T. Wiss. 2015. “Steel Oxidation Phenomena during Molten Corium Siliceous Concrete Interaction (MCCI).” *Journal of Alloys and Compounds* 622 (February): 1005–12.

- Saunders, S. R. J., M. Monteiro, and F. Rizzo. 2008. "The Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at High Temperatures in Atmospheres Containing Water Vapour: A Review." *Progress in Materials Science* 53 (5): 775–837.
- Schütze, M. 1988. "Stresses and Decohesion of Oxide Scales." *Materials Science and Technology* 4 (5): 407–14.
- Schütze, M. 1995. "Mechanical Properties of Oxide Scales." *Oxidation of Metals* 44 (1-2):
- Schütze, Mi., D. R. Holmes, and Institute of Corrosion. 1997. *Protective Oxide Scales and Their Breakdown*. Wiley.
- Sedriks, A. J. 1979. *Corrosion of Stainless Steels*. John Wiley & Sons.
- Sehgal, B R. 2012a. "Chapter 1 - Light Water Reactor Safety: A Historical Review." In *Nuclear Safety in Light Water Reactors*, edited by Bal Raj Sehgal, 1–88. Boston: Academic Press.
- Sehgal, B R. 2012b. "Chapter 2 - In-Vessel Core Degradation." In *Nuclear Safety in Light Water Reactors*, 89–183. Boston: Academic Press.
- Sehgal, B R. 2012c. "Chapter 3 - Early Containment Failure." In *Nuclear Safety in Light Water Reactors*, 185–306. Boston: Academic Press.
- Sehgal, , ed. 2012d. "Chapter 4 - Late Containment Failure." In *Nuclear Safety in Light Water Reactors*, 307–424. Boston: Academic Press.
- Sevón, T., T. Kinnunen, J. Virta, S. Holmström, T. Kekki, and I. Lindholm. 2010. "HECLA Experiments on Interaction between Metallic Melt and Hematite-Containing Concrete." *Nuclear Engineering and Design*, 4th International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology (HTR 2008), with Regular Papers, 240 (10): 3586–93.
- Skokan, A., H. Holleck, and M. Peehs. 1979. "Chemical Reactions Between Light Water Reactor Core Melt and Concrete." *Nuclear Technology* 46 (2): 255–62.
- Smith, J., and N. A. Beresford. 2006. *Chernobyl: Catastrophe and Consequences*. Springer Science & Business Media.
- Sulatsky, A. A., S. A. Smirnov, V. S. Granovsky, V. B. Khabensky, E. V. Krushinov, S. A. Vitol, S. Yu. Kotova, et al. 2013. "Oxidation Kinetics of Corium Pool." *Nuclear Engineering and Design* 262 (September): 168–79.
- Takamatsu, K., H. Takegami, C. Ito, K. Suzuki, H. Ohnuma, R. Hino, and T. Okumura. 2015. "Cosmic-Ray Muon Radiography for Reactor Core Observation." *Annals of Nuclear*

- Energy* 78 (April): 166–75.
- Thompson, D. H., J. K. Fink, D. R. Armstrong, B. W. Spencer, and B. R. Sehgal. 1992. “Thermal-Hydraulic Aspects of the Large-Scale Integral MCCI Tests in the ACE Program.”
- Tyrpekl, V., and P. Piluso. 2012. “Analysis of Material Effect in Molten Fuel–coolant Interaction, Comparison of Thermodynamic Calculations and Experimental Observations.” *Annals of Nuclear Energy* 46 (August): 197–203.
- Tyrpekl, V., P. Piluso, S. Bakardjieva, D. Nižňanský, J-L Rehspringer, P. Bezdička, and O. Dugne. 2015. “Prototypic Corium Oxidation and Hydrogen Release during the Fuel–Coolant Interaction.” *Annals of Nuclear Energy* 75 (January): 210–18.
- Valin, F. 2000. “Oxydation du fer et de l’acier 316L liquides.” Centre d’élaboration et de mise en forme des matériaux. Laboratoire d’élaboration des céramiques et matériaux avancés.
- Vay, P. 1972. Thèse, Université de Grenoble, France.
- Wagner, C.. 1952. “Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys.” *Journal of The Electrochemical Society* 99 (10): 369–80.
- Wagner, C,Z *Elektrochem.* 1959, 63, 772.
- Wang, H., L. Teng, and S. Seetharaman. 2012. “Investigation of the Oxidation Kinetics of Fe-Cr and Fe-Cr-C Melts under Controlled Oxygen Partial Pressures.” *Metallurgical and Materials Transactions B* 43 (6): 1476–87.
- Whittle, D. P, “High température corrosion NACE-6.” R.A. Rapp Editor, Natl. Ass. Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1983, p. 171.
- Whittle, D. P, G. C Wood, D. J Evans, and D. B Scully. 1967. “Concentration Profiles in the Underlying Alloy during the Oxidation of Iron-Chromium Alloys.” *Acta Metallurgica* 15 (11): 1747–55.
- Yang, Zhenguo, Guanguang Xia, Prabhakar Singh, and Jeffry W. Stevenson. 2005. “Effects of Water Vapor on Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steels under Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Exposure Conditions.” *Solid State Ionics* 176 (17–18): 1495–1503.
- Zheng, X. G., and D. J. Young. 1994. “High-Temperature Corrosion of Cr₂O₃-Forming Alloys in CO-CO₂-N₂ Atmospheres.” *Oxidation of Metals* 42 (3-4): 163–90.
- Žurek, J, E Wessel, L Niewolak, F Schmitz, T. -U Kern, L Singheiser, and W. J Quadackers. 2004. “Anomalous Temperature Dependence of Oxidation Kinetics during Steam Oxidation of Ferritic Steels in the Temperature Range 550–650 °C.” *Corrosion Science*

46 (9): 2301–17.

ANNEXE 1 : Tableau de synthèse bibliographique

Gaz (Nature)	Auteur	Métal	Température (°C)	Temps max (min)	Gain de masse max (mg cm ⁻²)	Constante de vitesse linéaire k_l (mg cm ⁻² s ⁻¹)	Constante de vitesse parabolique k_p (mg ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)	Ea linéaire (kJ.mol ⁻¹)	Ea parabolique (kJ.mol ⁻¹)
O ₂ (0,087 ppm)	Lussana	304L	1200	180	0,14	2,8.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻¹⁰	117	138
Air	Marot	304L	1000	1200	0,9	2,2.10 ⁻⁵	9,3.10 ⁻⁶		
Air	Habib	304	1000	6000	15,7	1,3. 10 ⁻⁴	3,6. 10 ⁻⁴		
Air	Carvalho	304	1200	30	41	5. 10 ⁻⁴		226	
Air	Bittel	304L	1350			7,4. 10 ⁻³			315,4
Air	Cheng	316	1030	420	1				
H ₂ O (0,1 ppm)	Cheng	316	1030	420	10				
H ₂ O	Dominguez	304L	1530	60	45	0,11	0,44		
H ₂ O	Bittel	304L	1200	120	80	0,034	0,80	185,7	352,9
			1350	120		0,11	13,0		
CO ₂	Wang	Fe-11%Cr	1600	42	280	0,2		71,2	
CO ₂	Goutier	1020	90	1,9					

ANNEXE 2 : A propos de GEMINI2

GEMINI2 est un logiciel qui calcule l'état d'équilibre d'un système polyconstitué par minimisation du potentiel thermodynamique du système sous des conditions de pression ou de volume constants.

Pour déterminer l'état d'équilibre d'un système multiphase, multicomposant le potentiel thermodynamique du système est minimisé par rapport aux variables indépendantes en tenant compte des contraintes du problème, et en particulier de la conservation du bilan matière.

La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation, la méthode de 'Recherche Directe' de Hooke et Jeeves (Hooke, 1971), qui a été appliquée avec succès aux problèmes d'équilibres chimiques complexes et qui inclut des procédures qui permettent de faire dans tous les cas le meilleur choix des variables pour obtenir la convergence (obtention du résultat).

GEMINI2 est l'aboutissement de travaux successifs menés à Grenoble (France) depuis les années 1970 par différentes personnes parmi lesquelles on peut citer : Vay (Vay, 1972 ; Bernard, 1975), Bernard et al. (Bernard, 1974 ; Barbier 1986), Cheynet (Cheynet, 1978, Chenet 1989), Chevalier et al. (Chevalier, 1981 ; Barbier 1983), Barbier et al. (Barbier, 1983 ; Barbier, 1986).

La fonction dont le minimum donne l'état d'équilibre d'un système chimique soumis à des contraintes est le potentiel thermodynamique. Parmi les potentiels thermodynamiques les plus utilisés : l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs (pour température et pression constantes) G l'énergie libre ou énergie utilisable ou encore énergie d'Helmholtz (pour température et volume constants) F .

Le principe de la détermination de l'état d'équilibre est de trouver la répartition appropriée du bilan atomique sur les différentes phases qui permet d'obtenir une valeur minimale du potentiel thermodynamique du système chimique.

Le décrit ici est el potentiel thermodynamique enthalpie libre "G" ou énergie de Gibbs car l'énergie libre "F" peut s'en déduire directement : ($F = G - pV$).

Afin d'obtenir une bonne convergence, les « espèces principales » sont choisies parmi les plus abondantes. Ce choix est périodiquement revu pendant la minimisation et le lot d'espèces dérivées peut être différent entre le début et la fin de la minimisation.

Ce fait conduit à choisir un algorithme parmi les "méthodes d'exploration" et la méthode de "Recherche Directe" de Hooke et Jeeves a été choisi.

Dans cette méthode, l'accroissement d'une variable à chaque itération peut être indépendant de sa valeur précédente. La particularité de cette méthode est que les variables sont examinées indépendamment les unes après les autres. Alors il devient possible de calculer uniquement la contribution à l'énergie de Gibbs de chaque variable : c'est-à-dire la contribution à l'énergie de Gibbs de la phase dont dépend la variable et la contribution des espèces principales exprimée par les équations de conservation de la masse.

Dans le cas d'un calcul à volume constant le potentiel thermodynamique à minimiser est la fonction de HELMHOLTZ : $F = G - pV$.

ANNEXE 3 : Interaction acier-corium

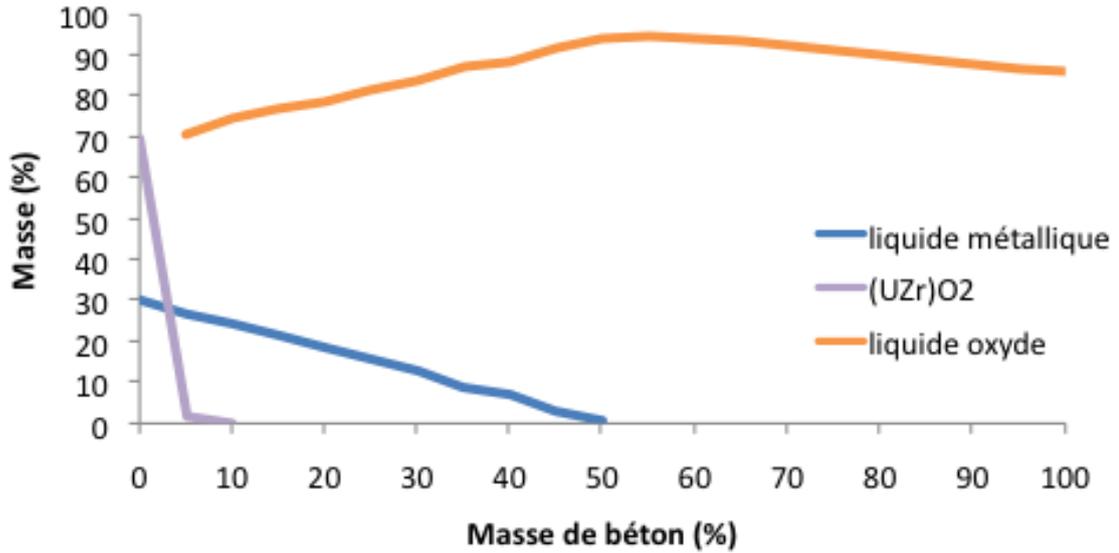


Figure A3-1 : Interaction corium-béton siliceux à 2500 K en fonction de la masse de béton.

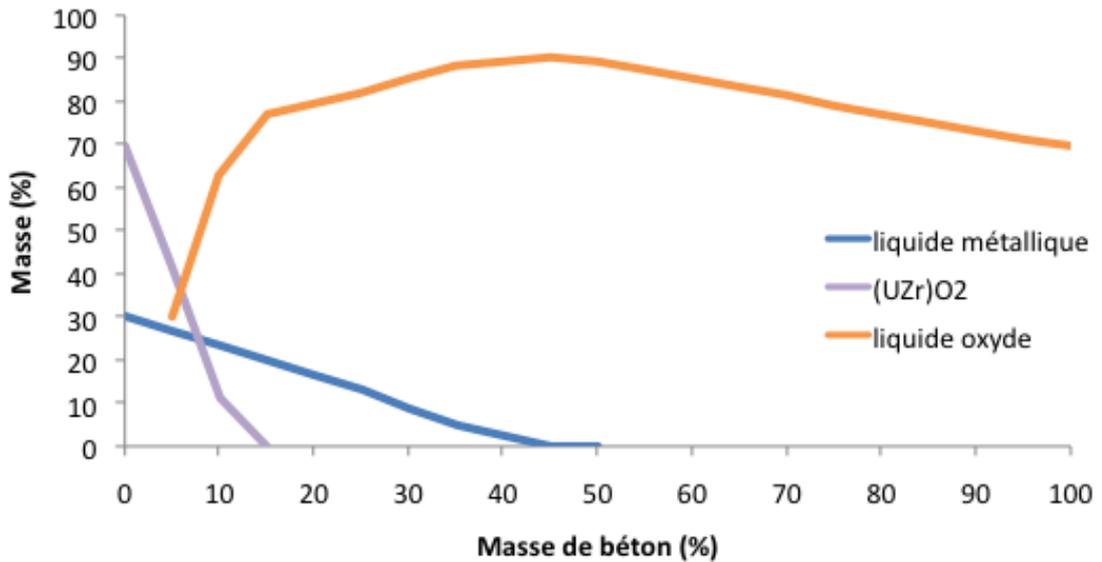


Figure A3-2 : Interaction corium-béton silico-calcaire à 2500 K en fonction de la masse de béton.

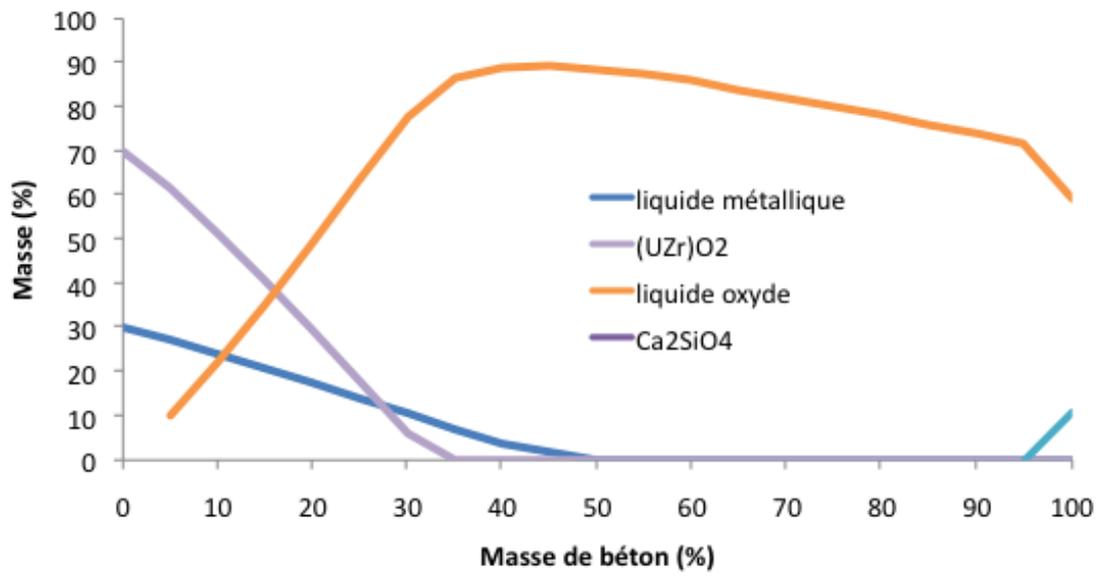


Figure A3-3: Interaction corium-béton silico-calcaire à 2100 K en fonction de la masse de béton.

ANNXE 4 : Thermocouples VULCANO

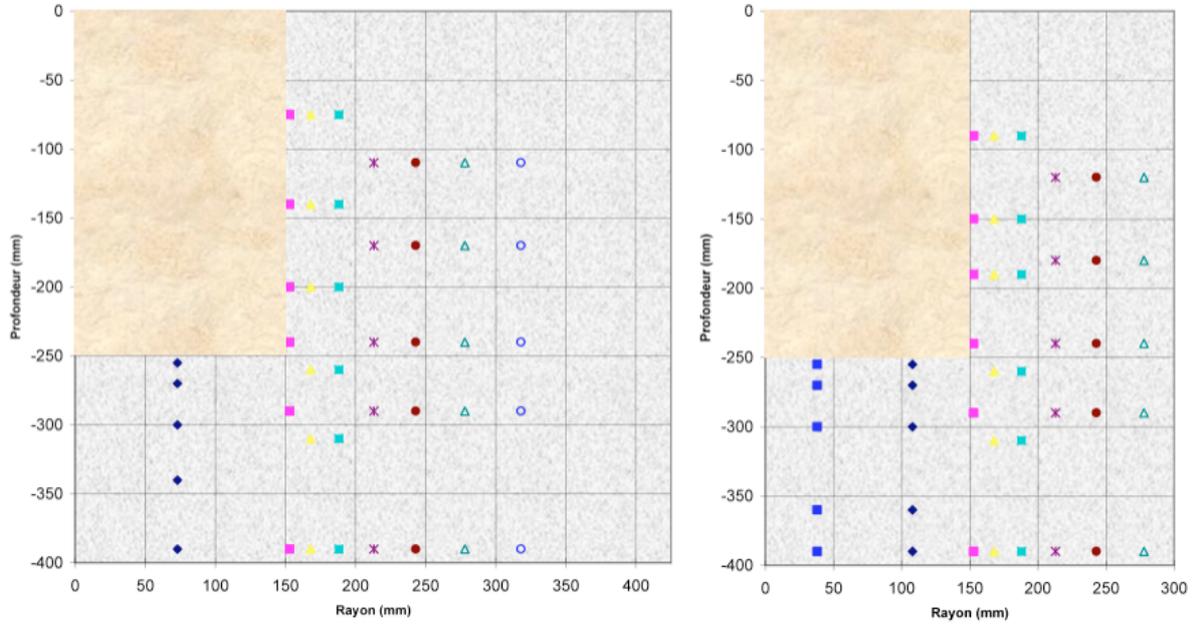


Figure A4-1 : Position des thermocouples aux azimuts 45° et 135° (à gauche) et à l'azimut 90° (à droite)

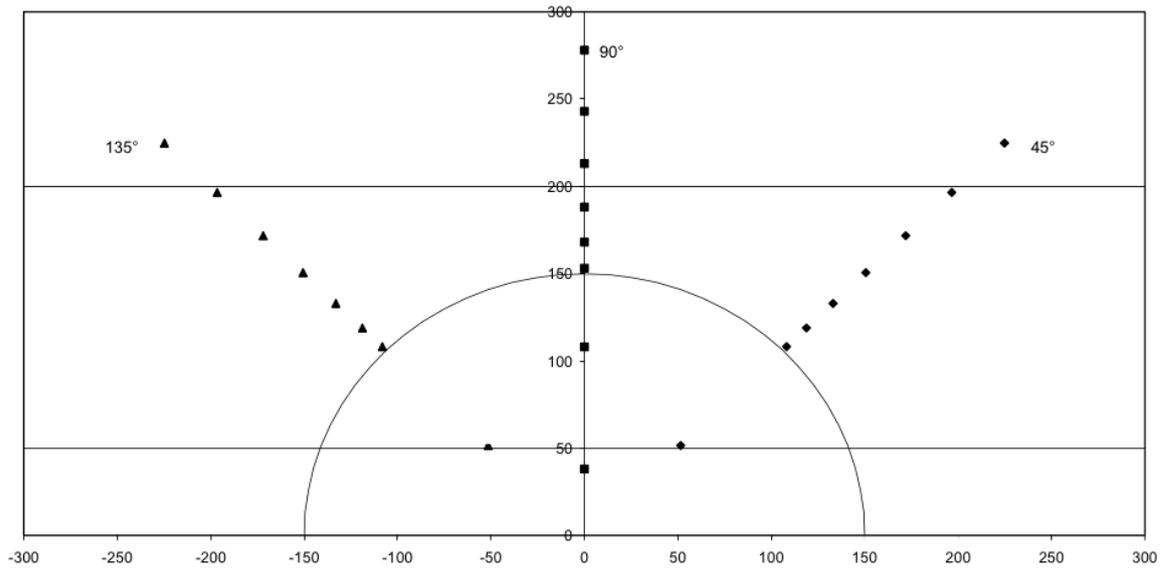


Figure A4-2 : Vue de dessus des azymuts 45°, 90°, 135° et position des thermocouples.

ANNEXE 5 : Méthode pour la détermination du béton ablaté

Détermination du volume ablaté entre 4 thermocouples :

Le temps auquel chaque thermocouple atteint la température d'ablation du béton est extrait des relevés de température.

Connaissant la distance entre deux thermocouples situés à la même hauteur, les vitesses d'ablation, V_1 et V_2 , entre ces deux thermocouples sont calculées.

A partir de ces vitesses d'ablation, considérées constantes entre deux thermocouples, les épaisseurs de béton ablaté à chaque seconde sont calculées :

$$e_1(t) = V_1 t$$

$$e_2(t) = V_2 t$$

Connaissant la hauteur h entre deux lignes de thermocouple il est possible de calculer une surface de béton ablaté à instant t en prenant en compte la contribution de chaque vitesse d'ablation sur la surface ablaté (Figure A5-1) :

$$S(t) = \frac{h}{2}(e_1(t) + e_2(t))$$

Ainsi, le volume de béton ablaté est calculé par détermination du volume engendré par cette surface autour de l'axe centrale du creuset selon le théorème de Guldin.

A la fin d'une ligne de thermocouple, la position finale de l'isotherme se situe entre le dernier thermocouple atteint et le premier non atteint (le suivant sur la même ligne). Il faut donc calculer la position finale de l'isotherme d'ablation située entre ces deux thermocouples. Pour cela, à l'instant t où le dernier thermocouple est atteint la température du premier thermocouple non atteint est relevée (T_1). A l'instant final de l'essai t_f , la température du premier thermocouple non atteint est relevée (T_2). La distance d entre le premier thermocouple non atteint et la position finale de l'isotherme d'ablation est donc (Figure A5-2) :

$$d = D \cdot \frac{T_{ablation} - T_2}{T_{ablation} - T_1}$$

Si les lignes de thermocouples ne sont pas situées à la même hauteur, (Figure A5-3), les températures des deux plus thermocouples les plus proches sont relevées (T_1 et T_2) et la température entre ces deux thermocouples (T_N) est calculée :

$$T_N = T_1 + \frac{d \cdot (T_1 - T_2)}{D}$$

A partir de cette nouvelle température, la position finale de l'isotherme d'ablation peut être calculée comme précédemment.

Finalement, le volume ablaté est calculée à chaque seconde pour chaque azymuth puis, le volume final est calculée en réalisant une moyenne des trois azymuths.

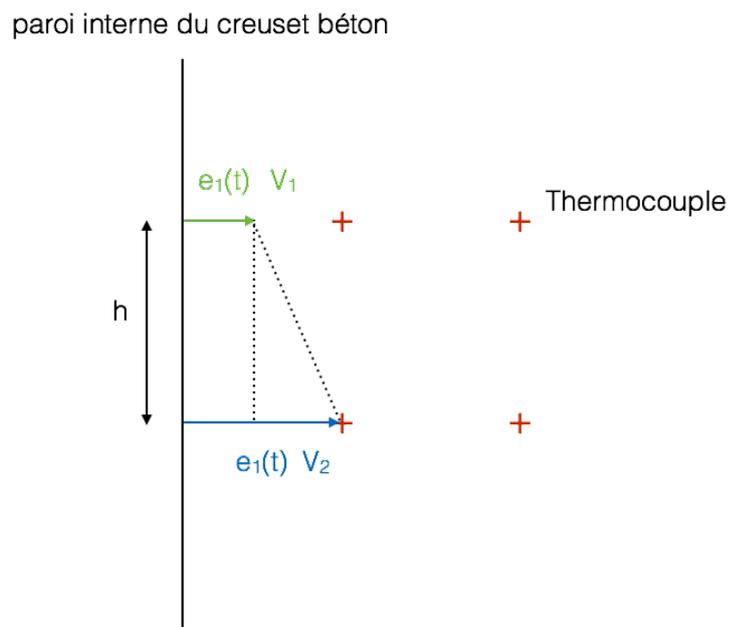


Figure A5-1: Détermination d'une surface ablatée entre 4 thermocouples.

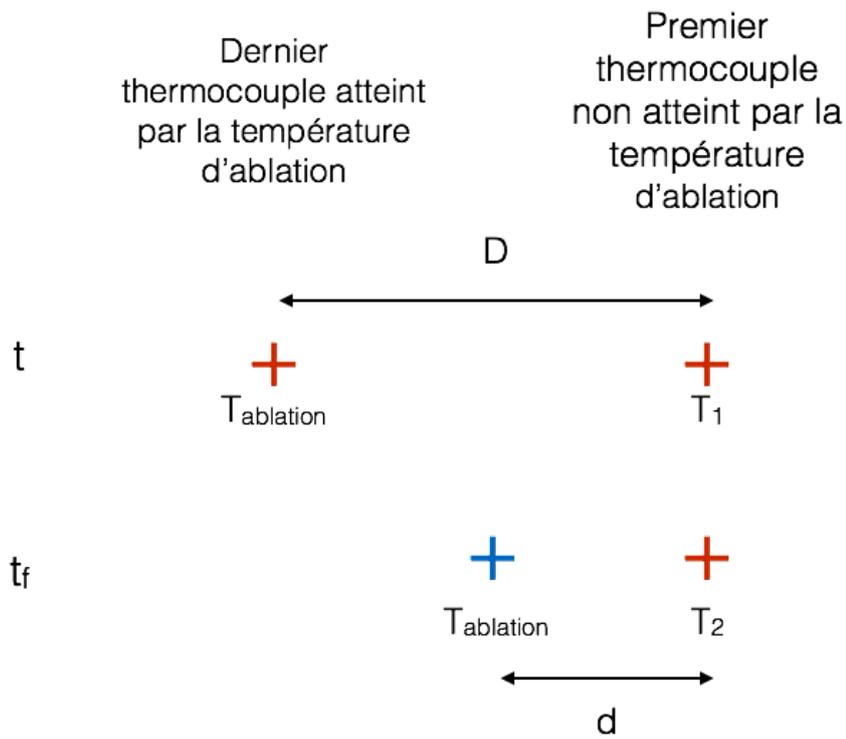


Figure A5-2: Détermination de la position finale de l'isotherme d'ablation.

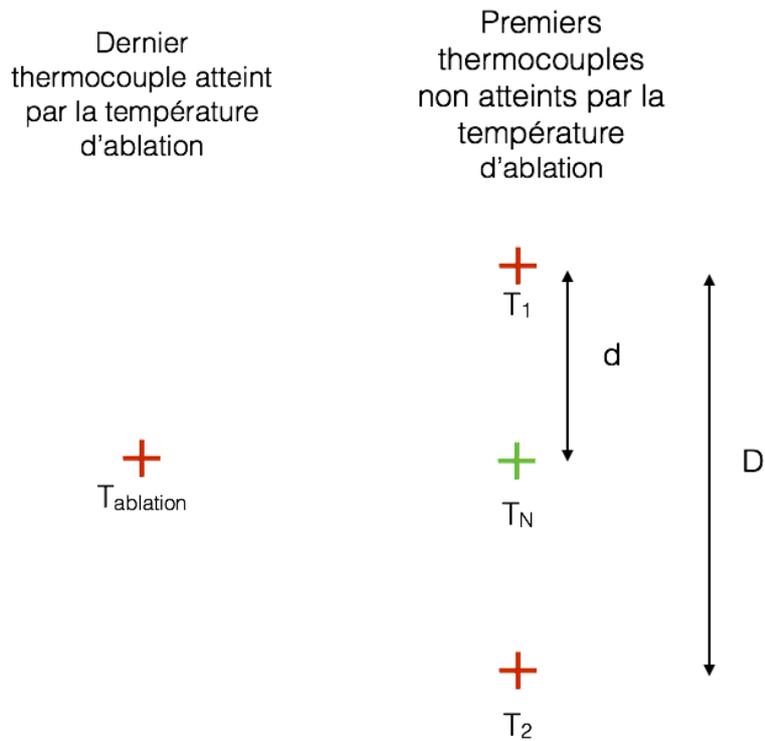


Figure A5-3 : Détermination de la température entre deux thermocouples situés à des hauteurs différentes.

ANNEXE 6 : Incertitude sur la mesure de température

Pour la visée sur le côté du creuset, le chemin optique pour la mesure de la température extérieure du creuset passe par les ouvertures aménagées dans la protection thermique et le susceptible avant d'atteindre la paroi du creuset, subissant ainsi l'effet du corps noir. Un corps noir est un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre. Il est simulé expérimentalement par une cavité sphérique avec un petit orifice. La protection thermique en graphite ressemble à un corps noir sauf que sa forme est cylindrique. La formule de Gouffé (Castrejon-Garcia, 2010) permet le calcul de l'émissivité apparente au sein d'une cavité non sphérique ε_g est applicable à cette protection thermique cylindrique. Cette formule est la suivante :

$$\varepsilon_g = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1\right) \frac{A_0}{4\pi a^2}} \left[1 + (1 - \varepsilon_s) \left(\frac{A_0}{S} - \frac{A_0}{\pi l^2} \right) \right]$$

avec A_0 la surface de l'orifice (80 mm²), a le rayon de la cavité (24 mm), S la surface de la cavité (17000 mm²), l la hauteur de la cavité (100 mm), ε_s l'émissivité du matériau de la cavité.

La protection thermique est constituée de graphite poreux. Les émissivités précises aux longueurs d'onde 0,90 μm et de 1,04 μm n'ont pas été trouvées dans la littérature. Cependant pour des longueurs d'onde proches de 1 μm , l'émissivité du graphite est comprise entre 0,800 et 0,950 (Touloukian, 1990). Pour le graphite « Speer Grade 866 S » (qui n'est pas celui utilisé ici), à 1400 °C, les émissivités sont de 0,898 et 0,935 pour des longueurs d'onde respectives de 0,83 et 1,08 μm .

En utilisant ces valeurs dans la formule de Gouffé, les deux émissivités apparentes sont de 0,999 d'où un rapport d'émissivité équivalent à 1.

Ainsi l'incertitude sur la mesure de la température sur le côté du creuset liée au matériau, peut être négligée lors des essais :

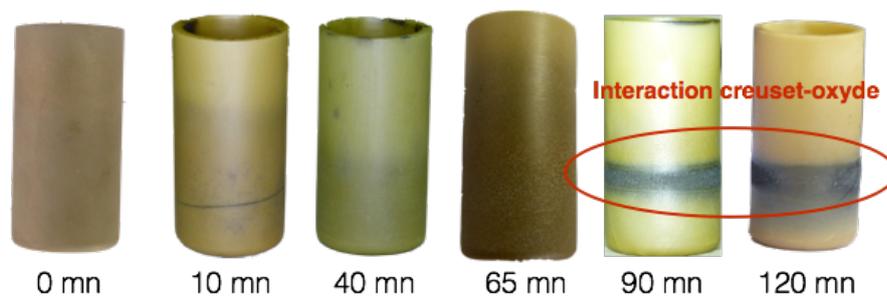
$$\frac{1}{T_{\text{vraie}}} = \frac{1}{T_{\text{mesurée}}} - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} \ln \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)$$

avec λ_1 et λ_2 les deux longueurs d'ondes émises par le pyromètre, c_2 la seconde constante de Planck qui vaut $1,4388 \cdot 10^{-2}$ m.K.

Seule l'incertitude de $\pm 35^\circ\text{C}$ liée à la mesure est à prendre en compte.

ANNEXE 7 : Interaction creuset-oxyde

Au-delà de 90 min, les essais d'oxydation par le dioxyde de carbone montrent une interaction (visible à l'extérieur) relativement importante entre le creuset en zircone et la couche d'oxyde formée. Cette interaction se manifeste par l'apparition d'une couronne de couleur grise. Ce phénomène coïncide avec l'oxydation du fer et son apparition dans la couche d'oxyde.



ANNEXE 8 : Comparaison des mesures de surface entre Kinovea et IMAGEJ

La comparaison est réalisée pour l'essai d'oxydation de l'acier sous oxygène pendant 30 min à 1900 °C.

