



HAL
open science

Études des mécanismes de dissolution accélérée par l'oxygène dans le sodium liquide des alliages à base de fer pour une modélisation de la corrosion

Sami Meddeb

► **To cite this version:**

Sami Meddeb. Études des mécanismes de dissolution accélérée par l'oxygène dans le sodium liquide des alliages à base de fer pour une modélisation de la corrosion. Autre. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST109 . tel-03847715

HAL Id: tel-03847715

<https://theses.hal.science/tel-03847715v1>

Submitted on 10 Nov 2022

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.

Études des mécanismes de dissolution accélérée par l'oxygène dans le sodium liquide des alliages à base de fer pour une modélisation de la corrosion

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579,
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMaG)
Spécialité de doctorat : Science des matériaux
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes. Référent : CentraleSupélec

Thèse préparée dans l'unité de recherche Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (Université Paris-Saclay, CentraleSupélec), sous la direction de **Marie-Laurence Giorgi**, professeure, le co-encadrement de **Jean-Louis Courouau**, ingénieur-chercheur.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 27 septembre 2022, par

Sami MEDDEB

Composition du Jury

Alain Jardy Directeur de recherche CNRS, IJL Nancy	Président
Laure Martinelli Ingénieure-chercheuse, CEA Saclay	Rapportrice
Stéphane Mathieu Professeur, Université de Lorraine Nancy	Rapporteur
Marie-Laurence Giorgi Professeure, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay	Directrice de thèse
Jean-Louis Courouau Ingénieur-chercheur, CEA Saclay	Encadrant de thèse

Titre : Études des mécanismes de dissolution accélérée par l'oxygène dans le sodium liquide des alliages à base de fer pour une modélisation de la corrosion

Mots clés : Dissolution, fer pur, sodium liquide, oxygène dissous, complexation chimique.

Résumé : Le développement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium exige une meilleure compréhension des effets de la corrosion à long terme afin de garantir la durée de vie de 60 ans du matériau de la structure (acier 316L(N)). La littérature montre que la quasi-totalité de la corrosion se produit durant le régime permanent, contrôlé par la dissolution surfacique du fer, et qui s'établit au bout des premiers mois de fonctionnement. Notre étude se focalise donc sur les mécanismes impliquant l'oxygène dissous dans la dissolution accélérée du fer dans le sodium liquide. L'analyse thermodynamique montre que l'effet de l'oxygène dissous ne peut pas être expliqué par la formation d'oxydes solides. Les analyses de microscopie électronique à balayage permettent de confirmer l'étude thermodynamique et mettent en évidence un mécanisme de dissolution homogène. L'étude expérimentale montre que la vit-

esse de dissolution et la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre suivent une loi de puissance avec un ordre proche de 2 en fonction de la teneur en oxygène dissous. Ces résultats sont compatibles avec un mécanisme de complexation chimique. La stœchiométrie de ce complexe soluble est NaFeO_2 . En se basant sur cette interprétation et nos mesures expérimentales, une loi d'équilibre de ce complexe dans le sodium liquide a été développée en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous, à l'aide de la loi d'action de masse. Notre modèle de corrosion, appliqué à une boucle de transfert de chaleur simplifiée, montre qu'il est nécessaire de maintenir en continu la teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm et de prévenir les entrées d'air, pour garantir la durée de vie des circuits de transfert de chaleur.

Title : Studies of dissolution mechanisms accelerated by oxygen in liquid sodium of iron-based alloys for corrosion modeling

Keywords: Dissolution, pure iron, liquid sodium, dissolved oxygen, chemical complexation.

Abstract: The development of sodium-cooled fast reactors requires a better understanding of the effects of long-term corrosion in order to guarantee the 60-year life of the structural material (316L(N) steel). The literature shows that almost all corrosion occurs during the steady state, controlled by surface dissolution of iron, which is established after the first months of operation. Our study therefore focuses on the mechanisms involving dissolved oxygen in the accelerated dissolution of iron in liquid sodium. Thermodynamic analysis shows that the effect of dissolved oxygen cannot be explained by the formation of solid oxides. Scanning electron microscopy analysis confirms the thermodynamic study and highlights a homogeneous dissolution mechanism. The experimental study shows that the

dissolution rate and the iron concentration in liquid sodium at equilibrium follow a power law with an order close to 2 as a function of the dissolved oxygen content. These results are consistent with a chemical complexation mechanism. The stoichiometry of this soluble complex is NaFeO_2 . Based on this interpretation and on our experimental measurements, an equilibrium law for this complex in liquid sodium was developed as a function of temperature and dissolved oxygen content, using the mass action law. Our corrosion model, applied to a simplified heat transfer loop, shows that it is necessary to continuously maintain the dissolved oxygen content below 10 ppm and to prevent air ingress, in order to guarantee the life of the heat transfer circuits.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Étude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) du centre CEA Saclay et au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, sous la direction de Marie-Laurence Giorgi et Jean-Louis Courouau. Je tiens vivement à les remercier pour la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordées, sans oublier leur investissement tout au long de cette thèse. J'ai donc pu bénéficier d'un encadrement de très grande qualité.

J'ai beaucoup apprécié le travail avec Jean-Louis et son engagement entier pour la réussite de cette thèse, des premiers moments où il m'a fait découvrir ce qu'était réellement le sodium liquide, jusqu'à la rude épreuve de la rédaction. Tu as toujours su m'écouter et me conseiller, ce qui a permis le développement de plusieurs idées essentielles à la réalisation et à l'accomplissement de ce travail. Je t'en suis très reconnaissant.

Je remercie également Marie pour avoir supervisé cette thèse d'une main de maître. Tes qualités scientifiques et tes connaissances et compétences en thermodynamique ont permis de garder une cohérence objective à toutes nos idées et hypothèses. Avec tes conseils toujours avisés et ta curiosité, tu m'as éclairé et as rendu plus rigoureux le développement de mon travail.

Je tiens à remercier les membres du jury, Alain Jardy de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Laure Martinelli et Stéphane Mathieu pour avoir évalué mon travail et participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Cela a été un plaisir de discuter avec vous pendant la soutenance.

Je tiens aussi à remercier Marion Rouhard et Nelly Cavaliere, toutes deux techniciennes au sein du CEA Saclay, pour avoir participé à la réalisation des essais de corrosion. Sans votre aide et le temps que vous m'avez consacré, ce travail n'aurait pu aboutir au résultat actuel. À force d'ouvrir les pots de l'installation CORRONa hebdomadairement, nos mouvements sont devenus rapidement synchronisés.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Ces discussions scientifiques m'ont permis d'avancer sur le sujet. Je pense notamment à Fanny Balbaud-Célérier, Pierre Laghoutaris, Fabien Rouillard, François Puel, Thierry Auger et Franz Martin. De même, je tiens à remercier l'ensemble des membres du LECNA et du LGPM pour leur accueil, leur sympathie et leur bonne humeur. En plus des personnes que j'ai déjà citées plus haut, je pense en particulier à Véronique Lorentz pour l'accueil au LECNA, Stéphanie Luriau pour la formation sécurité, Sokona Konate pour le polissage des échantillons par vibrations, Kevin Ginestar pour la formation à l'observation au MEB, Nathalie Ruscassier pour les analyses EBSD, Mylène Belgome et Pascale Romain pour le soutien administratif et les doctorants du LECNA et toute l'équipe du foot pour les bons moments passés ensemble.

Mes derniers remerciements vont à ma famille pour leurs soutiens et attentions. Sans vos encouragements je ne serais pas arrivé là. Je me dis plutôt que je suis chanceux d'être entouré de gens qui m'aiment tant et qui me donnent ce soutien si précieux. Je pense beaucoup à papa, maman et Slim. Mes mots ne seraient jamais à la hauteur du soutien et de l'affection que vous m'avez témoignés tout au long de mon parcours. Sans oublié mon ami Kirill, avec ses petits

conseils si précieux dont lui seul a le secret. PS : WGMI! J'ai une pensée particulière pour toi, Verena, ma vraie source d'inspiration. Tu as toujours su m'écouter attentivement et être à mes côtés durant les moments difficiles de la thèse. Ta présence, ton soutien, ta confiance et ton amour ont été d'une importance cruciale à chaque instant de ces dernières années, ce qui donne du sens à tout le reste.

Table des matières

1.	Introduction.....	1
1.1	Contexte de l'étude.....	2
1.2	Corrosion dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na).....	3
1.3	Objectifs de l'étude.....	5
1.4	Déroulement de l'étude.....	5
1.5	Références du chapitre 1.....	6
2.	Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide.....	7
2.1	Phénomènes de corrosion par les métaux liquides.....	7
2.1.1	Mise en solution et transfert de masse.....	7
2.1.2	Oxydation des alliages par un métal liquide.....	10
2.1.3	Formation de composés intermétalliques.....	12
2.1.4	Corrosion intergranulaire.....	12
2.2	Paramètres influant sur la cinétique de corrosion par le sodium liquide.....	12
2.2.1	Influence de la durée d'exposition au sodium liquide.....	13
2.2.2	Effet de l'oxygène dissous.....	17
2.2.3	Effet de la vitesse de circulation du sodium liquide.....	18
2.2.4	Effet de la température.....	18
2.2.5	Effet de la composition des aciers austénitiques.....	20
2.2.6	Effet d'aval dans une section isotherme chaude d'une boucle de sodium.....	21
2.2.7	Effet de la composition chimique de la structure de la boucle.....	23
2.3	Modèles de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide.....	23
2.3.1	Principales corrélations empiriques.....	23
2.3.2	Modèles phénoménologiques.....	26
2.3.3	Comparaison des modèles avec les estimations de la boucle CREVONA.....	28
2.4	Conclusions du chapitre 2.....	31
2.5	Références du chapitre 2.....	32
3.	État de l'art de la corrosion du fer pur par le sodium liquide.....	37
3.1	Étude de l'équilibre fer- oxygène-sodium.....	37
3.2	Étude de la cinétique de la corrosion du fer par le sodium liquide.....	48
3.3	Modèle cinétique de la dissolution du fer.....	51
3.4	Conclusions du chapitre 3.....	55
3.5	Références du chapitre.....	56
4.	Méthodes expérimentales.....	59

4.1	Matériau utilisé	59
4.2	Sodium utilisé et ses propriétés	59
4.3	Conditions expérimentales	60
4.4	Essais de corrosion par le sodium liquide	65
4.5	Moyens de caractérisation	69
4.6	Références du chapitre 4.....	69
5.	Résultats expérimentaux de corrosion du fer pur par le sodium liquide.....	71
5.1	Caractérisation de la surface des échantillons après un essai de corrosion complet .	71
5.2	Cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide	75
5.3	Mesure de la concentration du fer dissous à l'équilibre chimique	83
5.4	Conclusion chapitre 5	93
5.5	Références du chapitre 5.....	94
6.	Discussion des résultats	95
6.1	Équilibre chimique	95
6.2	Cinétique de la corrosion du fer par le sodium liquide.....	106
6.3	Conclusion du chapitre 6	119
6.4	Références du chapitre 6.....	119
7.	Modélisation du transfert des produits de corrosion dans une boucle de transfert de chaleur	122
7.1	Équations générales du modèle	122
7.2	Étude de l'hydrodynamique de la boucle de transfert de chaleur.....	124
7.3	Conditions initiales et limites	130
7.4	Discretisation des équations du modèle.....	131
7.5	Établissement du régime pseudo-permanent	134
7.6	Prévisions du modèle de corrosion en régime pseudo-permanent.....	135
7.7	Estimation de la durée de vie des circuits de transfert de chaleur dans les RNR-Na 147	
7.8	Conclusion du Chapitre 7	149
7.9	Annexe du chapitre 7	150
8.	Conclusions et perspectives	151
9.	Listes	154
9.1	Liste des sigles.....	154
9.2	Listes des tableaux.....	155
9.3	Liste des Figures	158
10.	Annexe	163
10.1	Chapitre 2 « Composition chimique des aciers austénitiques »	163

10.2	Chapitres 4 et 5 « Détails des échantillons avant et après immersion dans le sodium liquide »	163
10.3	Chapitre 6 « Évaluation de la densité du flux de transfert de l'oxygène dissous » .	172
10.4	Chapitre 7 « Code de simulation sous Python »	173

1. Introduction

Les métaux sont à l'état liquide principalement lors de leur élaboration ou de leur utilisation, par exemple en tant que fluides caloporteurs dans les échangeurs de chaleur. Les métaux liquides tels que le sodium, le plomb, le gallium, le zinc et le mercure possèdent un pouvoir calovecteur exceptionnel grâce à leurs très bonnes propriétés thermiques et sont par conséquent utilisés dans de nombreux secteurs de l'industrie (énergie, aéronautique et métallurgie) et en particulier dans l'industrie nucléaire en tant que fluides caloporteurs.

Cependant, la mise en contact entre le métal liquide et le matériau de la structure, qui est essentiellement un matériau à base de fer, induit des phénomènes de corrosion impliquant des mécanismes physiques et chimiques variés. Ces processus d'interface sont à l'origine de la dégradation progressive du matériau de la structure. La compréhension des mécanismes de corrosion par le métal liquide permet donc de garantir la durée de vie des matériaux de structure et d'anticiper les éventuels maintenances ou changements de composants. L'étude de cette corrosion par les métaux liquides relève de la thermodynamique d'interface et de la cinétique hétérogène.

Face aux besoins énergétiques et aux exigences climatiques croissants, le sodium liquide retient particulièrement l'attention pour une utilisation en tant que caloporteur fluide pour les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na)). Les travaux de recherches menés dans le cadre de cette thèse se sont focalisés sur l'étude de la corrosion du fer pur par le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous.

Ce manuscrit se divise en 7 chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte de notre étude, les problématiques technologiques liées à la corrosion par le sodium liquide dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium et l'objectif et le déroulement de notre étude.
- Le deuxième chapitre présente l'état des connaissances de la cinétique de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide. Une description générale de la corrosion par un métal liquide est donnée, suivie par une synthèse bibliographique des différents paramètres influant sur la cinétique de corrosion et une présentation des modèles cinétiques de corrosion.
- Le troisième chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'état de l'art de la corrosion du fer pur par le sodium liquide d'un point de vue thermodynamique ainsi que cinétique, avec notamment l'introduction d'une hypothèse de complexation chimique pour expliquer les résultats de la littérature.
- Le quatrième chapitre décrit et détaille les conditions de réalisation des essais de corrosion : matériau et sodium utilisés, conditions expérimentales, essais de corrosion réalisés et moyens de caractérisation.
- Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais de corrosion réalisés. Ce chapitre permet de déterminer le mécanisme de corrosion du fer pur par le sodium liquide et l'effet des paramètres de notre étude (température, teneur en oxygène dissous et agitation du sodium liquide) sur la vitesse de corrosion et sur la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre avec le fer pur.

- Une loi d'équilibre permettant d'évaluer la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, a été développée dans le chapitre 6. L'étape limitant la vitesse de corrosion a été également déterminée. L'objectif de cette partie est d'évaluer les paramètres thermocinétiques nécessaires à l'établissement d'un modèle prédictif de la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide.
- Le dernier chapitre décrit la résolution du modèle proposé et la comparaison de sa prévision avec les données de la littérature. La simulation de la corrosion par le sodium liquide dans le cas d'une boucle de transfert de chaleur permet de passer à une application industrielle des données mesurées en laboratoire.

1.1 Contexte de l'étude

Le dérèglement climatique touche aujourd'hui de nombreux pays. Une transition énergétique est désormais impérative afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre dont la principale source est l'utilisation d'énergies fossiles, responsables de l'augmentation des températures moyennes océaniques et atmosphériques. À ce titre, l'objectif des états membres de l'Union Européenne est d'atteindre la neutralité carbone à l'horizon 2050. En France, le choix de l'électronucléaire est en phase avec l'enjeu climatique. En effet, l'atome est l'une des sources d'énergie les plus faiblement carbonées dont on dispose aujourd'hui et qui permet d'assurer une production d'électricité massive et régulière. Le nucléaire demeure donc indispensable, aux côtés des énergies renouvelables, pour relever les défis du développement durable. Il est donc nécessaire de recourir à de nouveaux types de réacteurs capables de satisfaire l'accroissement de la demande en énergie à l'échelle mondiale et de minimiser les déchets radioactifs. À ce titre, les réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération sont de bons candidats, capables de mieux utiliser la ressource en uranium en proposant le multi-recyclage du plutonium tout en minimisant la production de déchets. Ces réacteurs de génération IV sont pour la plupart encore à l'état de concepts. Des recherches coordonnées dans le cadre du forum International Génération IV (GIF) se sont engagées et un déploiement industriel pourrait avoir lieu à l'horizon 2040-2050 [1].

Parmi ces conceptions avancées, les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) présentent des caractéristiques techniques favorables (sûreté, compétitivité économique, réduction de déchets radioactifs et résistance à la prolifération...) et sont les seuls à bénéficier d'un retour d'expérience étendue, avec plus de 400 années d'exploitation cumulées à ce jour [2-3]. La recherche et le développement des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) ont commencé en France avec la construction du réacteur expérimental Rapsodie en 1957 [1]. Ensuite, au début des années soixante-dix, le développement des réacteurs de génération IV a atteint une première dimension industrielle en France à l'issue de la construction et de l'exploitation, d'abord du réacteur Phénix (250 MW de puissance) et ensuite du réacteur Superphénix (1240 MW de puissance), qui ont produit en moyenne 0,68 TWh/an. Un nouveau projet du nom d'Astrid, qui a eu lieu entre 2006 et 2019, a consisté à passer au véritable stade industriel de la filière Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) en développant un prototype de réacteur d'une puissance intermédiaire de 600 MW. Le fluide caloporteur de ces Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) ne ralentit pas les neutrons et permet donc de maximiser l'exploitation de la ressource en uranium, en rendant possible la transmutation de l'uranium 238 en plutonium 239, lui-même fissile. Du combustible est ainsi produit à partir du combustible en cours d'utilisation. Ces

réacteurs seraient donc capables, à l'aide de cette transmutation nucléaire, d'extraire 10 fois plus d'énergie de la ressource en uranium, que le font les réacteurs à eau pressurisée (REP). Cependant, ce dernier type de réacteur représente la totalité des réacteurs du parc nucléaire français. Compte tenu des besoins énergétiques à court terme (au moins jusqu'à la deuxième moitié du siècle), le projet « ASTRID », a été suspendu. En revanche, les activités de recherche et de développement autour des aspects à long terme de ce projet sont poursuivies avec pour objectif d'assurer la continuité scientifique et technique et de maintenir les compétences développées sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium.

1.2 Corrosion dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na)

Les Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) utilisent le sodium liquide en tant que fluide caloporteur afin de transporter la chaleur produite dans le cœur du réacteur, à travers les circuits de transfert de chaleur et jusqu'au système de conversion d'énergie (SCE). Les circuits du SCE permettent de transformer cette chaleur en énergie mécanique puis en électricité. Le choix s'est porté sur le sodium liquide en tant que fluide caloporteur pour les Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), en raison de sa faible viscosité, sa faible masse volumique, ses bonnes propriétés neutroniques et thermiques et la corrosion très limitée à haute température des matériaux de la structure à son contact [1].

L'acier austénitique 316L(N) est le matériau de référence pour la structure des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) (cuve primaire, circuits secondaires, échangeurs de chaleur). Il bénéficie d'un important retour technologique et satisfait au cahier des charges très exigeant (résistance à haute température, résistance à la corrosion par le sodium, résistance à l'irradiation) [4]. Ces aciers austénitiques, transparents envers les neutrons rapides, contiennent 16 à 18 *mass. %* de chrome, 10 à 12 *mass. %* de nickel, 2 *mass. %* de molybdène, de l'ordre de 1 *mass. %* de manganèse et moins de 0,02 *mass. %* de carbone. La lettre *L* de l'abréviation 316*L* signifie qu'il s'agit d'un acier avec une faible teneur en carbone « Low carbon ». L'azote, compris entre 0,06 et 0,08 *mass. %* est gammagène et permet d'accroître le domaine de stabilité de l'austénite. Il permet aussi d'accroître la limite d'élasticité, d'environ 50 *MPa* pour 0,1 *mass. %* d'azote, par durcissement en solution solide d'insertion. L'addition d'azote doit toutefois rester très limitée.

Des circuits intermédiaires de transfert de chaleur, appelés aussi boucles secondaires de transfert de chaleur, permettent de découpler physiquement le circuit primaire du circuit eau-vapeur. Ainsi, en cas de fuite, ce découplage permet d'éviter à la fois un accident de réactivité combiné à un accident chimique, causés par la pénétration dans le circuit primaire de la vapeur d'eau à forte pression [1]. Chaque circuit est indépendant du reste et équipé d'un échangeur intermédiaire, qui assure le transfert de la chaleur entre le circuit primaire et le circuit secondaire, d'une pompe placée en zone froide, et d'un générateur de vapeur qui assure le transfert de l'énergie au circuit eau-vapeur alimentant la turbine. Un schéma des circuits secondaires du réacteur PHÉNIX est donné par la figure 1.1. Ainsi, le sodium liquide atteint sa température la plus élevée (550 °C), en sortie de la cuve primaire. Ensuite, le sodium liquide traverse l'échangeur de chaleur, où sa température est réduite à sa température la plus basse (380 °C). Dans de telles boucles non-isothermes, le gradient de température le long du chemin d'écoulement, contribue au processus de corrosion. Il est à noter que les températures données correspondent au liquide et qu'il existe un gradient de température entre le cœur du liquide et

la paroi. Dans cette étude, notre température d'intérêt, correspondant au point chaud de la boucle de transfert de chaleur, est de 550 °C. Cette température a été donc choisie pour étudier les phénomènes de corrosion par le sodium liquide.

En fonctionnement normal, il est possible de maintenir une teneur en oxygène dissous très faible dans ces circuits de transfert de chaleur, à l'aide d'une unité de purification par cristallisation hétérogène, appelée piège froid. La solution liquide est refroidie à une température aussi proche que possible de son point de fusion, vers 110 – 130 °C, puis circule dans un garnissage en laine d'acier où les oxydes et hydrures de sodium présents en excès (au-delà du point de saturation) cristallisent. Un seuil de concentration limite de l'ordre de ~10 ppm est en général retenu par l'exploitant. Sous ces conditions de fonctionnement normales d'une boucle de transfert, à savoir une température maximale de 550 °C et une teneur en oxygène dissous inférieure à ~10 ppm, l'avantage majeur de l'utilisation du sodium liquide par rapport aux autres métaux liquides est la faible corrosion de l'acier de la structure à son contact. Cette faible corrosion consiste en une perte de masse en zone chaude de la boucle qui se traduit par une perte d'épaisseur, et un dépôt en zone froide lorsque les produits de corrosion sont en sursaturation. Il est nécessaire de quantifier cette corrosion afin de garantir une durée de vie du réacteur d'au moins 60 ans. Pour cela, il faut comprendre les interactions du sodium avec son environnement.

À ce jour, la phénoménologie de la corrosion par le sodium liquide reste incomplète, malgré de vastes données de la littérature. Cela est dû probablement aux mécanismes impliquant l'oxygène dissous, qui ne sont pas très bien connus. En effet, selon les phases de fonctionnement, il existe différentes pollutions en oxygène des circuits qui font fluctuer la teneur en oxygène dissous dans la limite du seuil retenu et modifient probablement les mécanismes de corrosion en jeu. L'ensemble de ces effets s'accumulent sur les années de fonctionnement et sont responsables de la dégradation progressive de l'acier 316L(N). Afin de prédire le comportement de corrosion à long terme de l'acier 316L(N) en milieu sodium ainsi que sa limite d'utilisation, l'effet de l'évolution de la chimie du sodium sur la durée de fonctionnement doit donc être explicité, de même que les phénomènes de corrosion qui s'en suivent doivent être bien identifiés et caractérisés. Ceci nous permettra de progresser vers un modèle de corrosion à partir de mécanismes réactionnels, a priori plus aptes à prédire la corrosion à long terme et à expliquer ce qui a été observé sur les circuits de sodium.

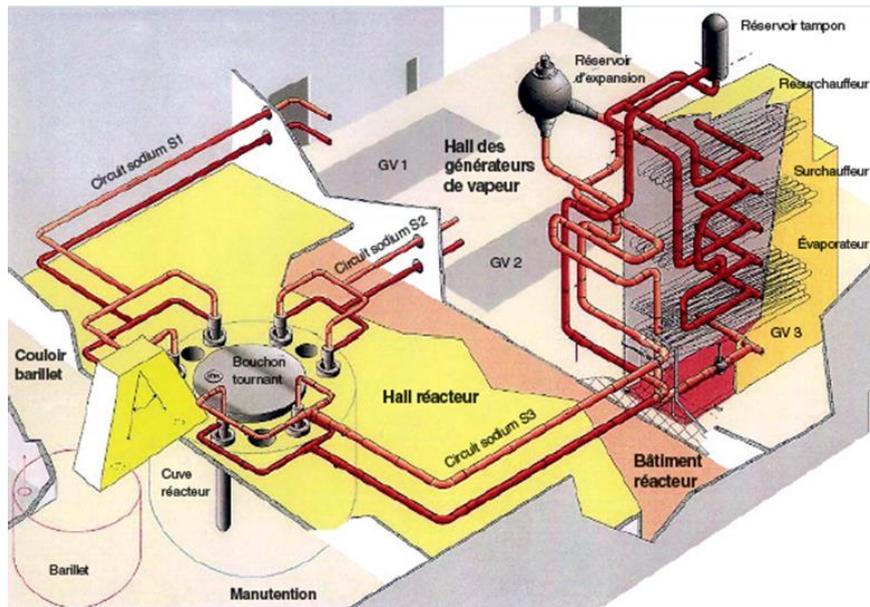


Figure 1.1. Schéma des circuits secondaires du réacteur PHÉNIX [1] (128 tonnes par circuit, échangeur intégré en acier 316L : 2 fois 457 m², épaisseur 1 mm, 350°C-554°C ; évaporateur en acier 2.25 Cr 1Mo : 321 m², épaisseur 4 mm, 435°C-303°C ; surchauffeur en acier SS321 : 174,5 m², épaisseur 3,6 mm, 535°C-435°C ; resurchauffeur en acier SS321 : 221 m², épaisseur 2 mm, 350°C-554°C.

1.3 Objectifs de l'étude

Dans le contexte d'une durée de vie de 60 ans, les effets de la corrosion par le sodium liquide doivent être mieux compris pour pouvoir être mieux modélisés et pouvoir déterminer les limites d'usage à très long terme du matériau de structure. Les modèles empiriques actuels sont issus de données de corrosion de maquettes de circuits de réacteur et les valeurs prédites ne sont fiables qu'à court terme (une année). Ces modèles sous-estiment les effets à plus long terme. Pour réaliser des prévisions plus fiables, il est nécessaire de passer à une modélisation mécaniste de la corrosion, tenant compte de l'ensemble des mécanismes élémentaires, notamment ceux impliquant les traces d'oxygène dissous toujours présentes dans le sodium liquide. À cette fin, nous avons étudié plus en détails les mécanismes mettant en jeu l'effet de l'oxygène dissous sur la dissolution accélérée du fer, principal élément de l'acier, à partir des données disponibles dans la littérature, de modélisations des différents mécanismes possibles et de la confrontation de ces modèles avec des résultats expérimentaux obtenus dans l'installation CORRONa. Le but est de mesurer les différentes constantes thermocinétiques manquantes afin de pouvoir simuler, ensuite, sur la durée, l'évolution du fonctionnement d'un circuit à travers l'évolution combinée de la chimie du sodium et des surfaces des composants.

1.4 Dérroulement de l'étude

Ce travail de recherche concerne l'étude des étapes élémentaires mettant en jeu l'effet de l'oxygène dissous sur la dissolution accélérée du fer par le sodium liquide. Une étude bibliographique a été réalisée dans un premier temps, afin d'identifier le mécanisme contrôlant la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide à long terme et de déterminer les données thermocinétiques manquantes. Une démarche expérimentale a été ensuite entreprise dans l'installation CORRONa afin d'obtenir de nouvelles données expérimentales en milieu

sodium liquide. Les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités afin de simuler une infiltration d'oxygène dans une boucle de transfert de chaleur. La question de l'effet d'une telle pollution du circuit, impactant la durée de vie du réacteur, a été soulevée. Un modèle de corrosion a été développé et appliqué à une boucle de transfert de chaleur simplifiée, afin d'évaluer l'évolution avec le temps de la corrosion des structures, supposées en fer pur, en corrélation avec les évolutions des teneurs en oxygène dissous dans le fluide. Cette simulation est avant tout considérée comme un outil de compréhension et de validation, avant un élargissement du modèle aux autres éléments de l'acier 316L(N).

1.5 Références du chapitre 1

- [1] Joël Guidez, Bernard Bonin, Réacteurs nucléaires à caloporteur sodium. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives Saclay (CEA Saclay), Groupe Moniteur, 2014, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 978-2-281-11675-5, p. 47 à 54 et p. 93 à 153.
- [2] Program on Technology Innovation: Material Property Assessment and Data Gap Analysis for Sodium-Cooled Fast Reactors. EPRI, Palo Alto, CA: 2020. 3002016949.
- [3] Liquid Metal Coolants for Fast Reactors Cooled by Sodium-Lead, and Lead-Bismuth Eutectic, in IAEA Nuclear Energy Series. 2012, International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria. p. 1 à 95.
- [4] H.U. Borgsted, C.K. Mathews, Applied Chemistry of the Alkali Metals, Plenum Press, New-York, 1987, p. 6 à 7.

2. Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide

La corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide se déroule principalement suivant quatre processus différents qui sont la dissolution, l'oxydation, la formation d'oxydes à l'interface et la pénétration du métal liquide dans les joints de grains du métal solide. L'étude thermodynamique permet de déterminer lequel de ces processus est susceptible d'avoir lieu et donc les produits de corrosion qui peuvent se former ainsi que l'état d'équilibre du système. L'étude cinétique permet ensuite de déterminer la vitesse à laquelle ces produits de corrosion vont se former.

Ce premier chapitre bibliographique consiste à rappeler l'état de connaissance de la cinétique de corrosion des matériaux de structure d'un circuit de transfert de chaleur en acier austénitique par le sodium liquide. La première partie présentera une description générale de la corrosion par un métal liquide. Ensuite, une synthèse bibliographique présentera les différents paramètres influant sur la cinétique de cette corrosion. Une présentation des corrélations empiriques et phénoménologiques obtenues à ce jour sur la cinétique de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide sera également réalisée. Enfin, la validité de ces modèles à long terme ainsi que leurs capacités à expliquer les résultats expérimentaux obtenus à partir de la boucle de sodium CREVONA seront examinées.

2.1 Phénomènes de corrosion par les métaux liquides

Par définition, la corrosion d'un métal solide par un métal liquide est un processus chimique qui se produit en vue d'atteindre un équilibre chimique entre les deux phases. La cinétique de ce phénomène est relative à la durée nécessaire pour atteindre cet équilibre. La corrosion entraîne principalement l'évolution des propriétés physico-chimiques du métal solide et la modification de la composition chimique du métal liquide. Cependant, à la différence de la corrosion électrochimique, aucun transfert d'électrons ne se produit. Les métaux liquides ne sont donc pas des solvants ionisants.

Différentes formes de corrosion peuvent résulter de la mise en contact d'un métal liquide et d'un matériau solide. Ceci est à l'origine de la complexité de la corrosion par les métaux liquides. En effet, le métal liquide peut entraîner une perte de masse du matériau solide par la mise en solution de ses éléments (§ 2.1.1). Le métal liquide peut également entraîner la formation de composés chimiques. Ceci résulte principalement de l'interaction entre les impuretés du métal liquide et les éléments du matériau solide. Enfin, le métal liquide peut induire une fragilisation du matériau solide en modifiant l'énergie de surface de ce dernier.

2.1.1 Mise en solution et transfert de masse

L'exposition d'un métal solide à un métal liquide entraîne principalement sa dissolution. La force motrice de cette dissolution réside dans la différence du potentiel chimique du métal solide dans son état pur et de son potentiel chimique dans le sodium liquide [1]. Dans le cas d'un système isotherme, il existe une valeur limite au-delà de laquelle le métal solide ne se dissout plus. Cette grandeur, appelée solubilité, w^{sat} , s'exprime en général en partie par million massique (*ppm*), c'est-à-dire en microgramme de l'élément dissous par kilo de sodium liquide ($\mu g/g$). Lorsque la solubilité de l'élément dissous dans le sodium liquide est atteinte, la

solution est dite saturée et le système est donc composé de deux phases en équilibre : la phase solide et la phase liquide contenant l'élément dissous.

Dans les boucles secondaires de transfert de chaleur des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), la solubilité des éléments dans le métal liquide est fortement abaissée à basse température, et les éléments dissous en sursaturation se déposent sur les sections de la zone froide. La concentration de ces produits de corrosion reste donc toujours inférieure à leur concentration à saturation dans la zone chaude, où la température est maximale. Ainsi, la dissolution se produit essentiellement en zone chaude et elle est fonction de la différence de solubilité des éléments dissous dans le métal liquide à haute et à basse température.

En l'absence d'impuretés dissoutes, la réaction de la dissolution d'un métal, M , dans un métal liquide s'écrit :



Le processus de dissolution de l'équation (2.1) se déroule, en général, suivant les trois étapes élémentaires représentées sur la figure 2.1. La cinétique de dissolution peut donc être gouvernée par trois flux [2] :

- La densité de flux de la réaction de dissolution, notée J_{diss} ($mol/m^2/s$), s'écrit :

$$J_{diss} = k_{diss} \cdot C_M^{sol,interf} - k_{pr} \cdot C_M^{liq,interf} \quad (2.2)$$

avec k_{diss} : la constante de la vitesse de dissolution de M (m/s), k_{pr} : la constante de la vitesse de précipitation de M (m/s), $C_M^{sol,interf}$: la concentration de M dans le métal solide à l'interface solide / liquide (mol/m^3) et $C_M^{liq,interf}$: la concentration de M dans le métal liquide à l'interface solide / liquide (mol/m^3).

- La densité de flux du transfert par la diffusion de l'élément dissous dans le métal liquide, notée $\overrightarrow{J_{diff}}$ ($mol/m^2/s$), est donnée par l'équation de Nernst-Einstein :

$$\overrightarrow{J_{diff}} = - \frac{C_M^{liq} \cdot D_M^{liq}}{R \cdot T} \cdot \vec{\nabla} \mu_M \quad (2.3)$$

avec C_M^{liq} , D_M^{liq} et μ_M , la concentration (mol/m^3), la diffusivité (m^2/s) et le potentiel chimique (J/mol), de M dans le métal liquide, $\vec{\nabla}$: l'opérateur nabla qui représente le gradient, $R = 8,314 J/mol/K$: la constante des gaz parfaits et T : la température (K). Lorsque la solution est idéale ou diluée, $\overrightarrow{J_{diff}}$ peut être exprimée à partir de la 1^{ère} loi de Fick :

$$\overrightarrow{J_{diff}} = -D_M^{liq} \cdot \vec{\nabla} C_M^{liq} \quad (2.4)$$

- La densité de flux du transfert par la convection de l'élément dissous dans le métal liquide, notée $\overrightarrow{J_{conv}}$, s'écrit :

$$\overrightarrow{J_{conv}} = C_M^{liq} \cdot \overrightarrow{U_{Na}} \quad (2.5)$$

avec $\overrightarrow{U_{Na}}$: la vitesse de circulation du métal liquide.

Le flux de transfert par diffusion et le flux de transfert par convection participent ensemble au transport des produits de corrosion dans le métal liquide, dans des proportions qui dépendent de la vitesse locale de l'écoulement. Lorsqu'un fluide s'écoule au voisinage d'une paroi solide immobile, sa vitesse est nulle au niveau de la paroi, augmente lorsque la distance à la paroi augmente et atteint la vitesse dans le cœur de l'écoulement loin de la paroi. La zone où la vitesse du fluide est perturbée par la présence de la paroi s'appelle la couche limite hydrodynamique. Le gradient de vitesse résulte de la viscosité du liquide, qui induit un frottement sur la paroi du solide (condition d'adhérence). À l'extérieur de la couche limite hydrodynamique, le transfert des produits de corrosion par la convection est dominant. En revanche, à proximité de la paroi où la vitesse s'annule, le flux de transfert par la diffusion ne peut pas être négligé. De même, il existe un gradient de la concentration de M dans la couche limite massique, d'épaisseur δ , représentée sur la figure 2.1, située entre la surface de réaction et le cœur du métal liquide. L'épaisseur de la couche limite massique dépend de la vitesse de l'écoulement, de la masse volumique et de la viscosité du métal liquide et de la diffusivité de M . Dans le cas général, le flux de transfert des produits de corrosion s'exprime, selon :

$$J_{trans} = k_t \cdot (C_M^{liq,interf} - C_M^{liq,bulk}) \quad (2.6)$$

avec k_t : le coefficient de transfert des produits de corrosion dans le métal liquide (m/s) et $C_M^{liq,bulk}$: la concentration de M dans le cœur du métal liquide (mol/m^3). k_t peut être exprimé avec l'équation (2.7) :

$$k_t = \frac{D_M^{liq}}{\delta} \quad (2.7)$$

avec δ : la largeur de la couche limite massique (m).

La dissolution d'un métal solide dans un métal liquide est donc une séquence de deux étapes en série, la réaction de dissolution puis le transfert des produits de corrosion dans le métal liquide. Ainsi, la vitesse de dissolution peut être limitée soit par la vitesse de la réaction de dissolution (dans ce cas on parle d'un contrôle réactionnel), soit par le transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide (dans ce cas on parle d'un contrôle par le transfert). Lorsqu'aucune étape ne limite la cinétique de dissolution, on parle d'un régime mixte de dissolution.

La vitesse de circulation du métal liquide est un facteur important dans la détermination de la vitesse de dissolution. Trois zones peuvent être distinguées sur la figure 2.2:

- Zone A : limitation de la dissolution par le transfert ($k_t \ll k_{pr}, k_{diss}$), lorsque la vitesse de circulation du métal liquide est faible. Dans ce cas, la concentration de M dans le métal liquide à l'interface solide / liquide est égale à sa solubilité.
- Zone B : limitation de la dissolution par la cinétique de réaction ($k_t \gg k_{pr}, k_{diss}$), lorsque la vitesse de circulation du métal liquide est élevée. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est indépendante de la vitesse de circulation du métal liquide.
- Zone C : dissolution par érosion mécanique, lorsque la vitesse de circulation du métal liquide est très élevée. Ce phénomène provoque l'apparition de cavités à la surface du métal solide, ce qui entraîne une augmentation importante de la vitesse de dissolution.

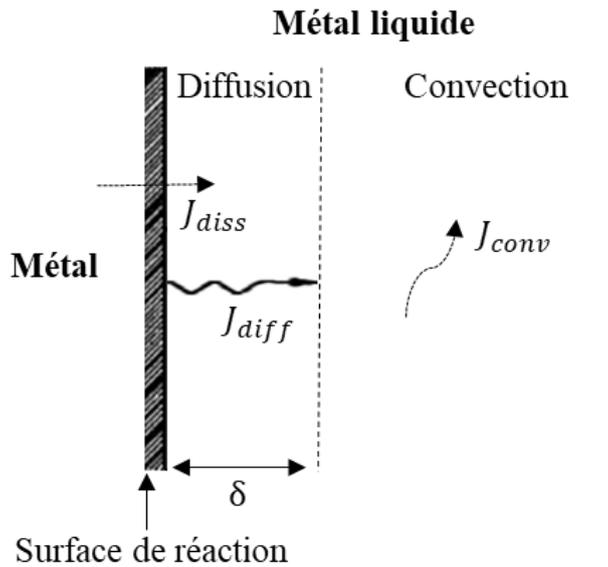


Figure 2.1. Présentation schématique des trois densités de flux intervenant dans la vitesse de corrosion d'un métal solide par un métal liquide.

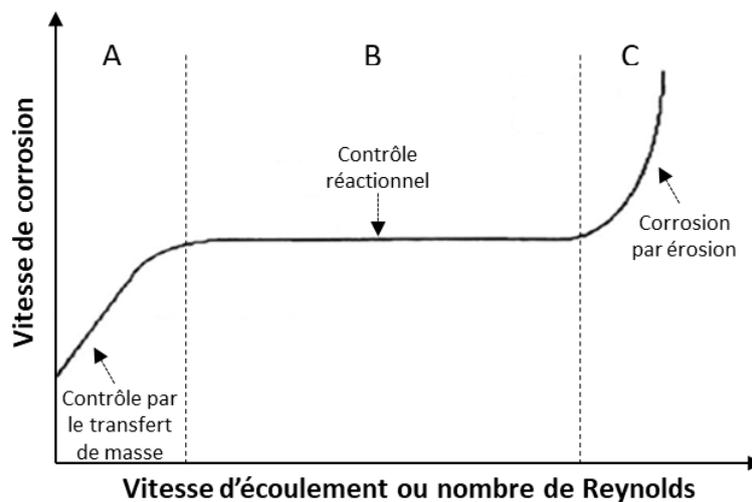


Figure 2.2. Mécanismes contrôlant la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse d'écoulement du métal liquide [2].

2.1.2 Oxydation des alliages par un métal liquide

Les métaux liquides contiennent en général des impuretés dissoutes en faibles quantités. Par exemple, pour le sodium liquide, l'impureté principale est l'oxygène. Lorsqu'un alliage est en contact avec le métal liquide, la réaction chimique avec les impuretés dissoutes conduit principalement à l'oxydation de sa surface. Cette oxydation se produit uniquement lorsque l'oxyde solide formé est thermodynamiquement stable. Ces composés solides peuvent être solubles dans le métal liquide et conduisent donc à une augmentation de la concentration de l'espèce dissoute dans le métal liquide à l'équilibre thermodynamique. À titre d'exemple, l'exposition d'un acier austénitique au sodium liquide, à 550 °C, et en présence d'une teneur en oxygène dissous supérieure à 15 ppm, conduit à la formation d'une couche de chromite de sodium, $NaCrO_2$ [3-7]. La vitesse de cette oxydation est croissante en fonction de la

température et de la teneur en oxygène dissous [6-8]. La formation de cette couche compacte à la surface ralentit la vitesse de dissolution des éléments de l'alliage et s'accompagne d'un appauvrissement en chrome proche de la surface.

En général, l'oxydation se déroule suivant une succession de mécanismes. Si on suppose que l'alliage solide est déjà recouvert d'une couche continue d'oxydes, produit de la réaction d'oxydation, les étapes sont :

- Transfert de l'oxygène dans le métal liquide jusqu'à l'interface oxyde / métal liquide.
- Diffusion de l'élément métallique jusqu'à l'interface alliage solide / oxyde.
- Diffusion des réactifs dans la nouvelle phase formée.
- Réaction de formation de l'oxyde solide aux interfaces alliage solide / oxyde et/ou oxyde / métal liquide.

La croissance de l'épaisseur d'une couche d'oxyde, e_{oxyde} , en fonction du temps, a été étudiée par Dybkov [8]. Dans le cas d'une cinétique d'oxydation limitée par la diffusion de l'élément métallique dans l'oxyde, Dybkov [8] a démontré que e_{oxyde} suit une loi parabolique en fonction du temps :

$$e_{oxyde} = \sqrt{2 \cdot k_p \cdot t} \quad (2.8)$$

avec t : le temps (s) et k_p : la constante de vitesse parabolique (m^2/s), qui peut être exprimée, selon :

$$k_p = D_M^{oxyde} \frac{C_{M,int}^{oxyde} - C_{M,ext}^{oxyde}}{C_{M,ext}^{oxyde}} \quad (2.9)$$

avec D_M^{oxyde} : la constante de diffusion de M dans la couche d'oxyde (m^2/s), $C_{M,int}^{oxyde}$: la concentration de M dans l'oxyde à l'interface interne alliage/oxyde (mol/m^3) et $C_{M,ext}^{oxyde}$: la concentration de M dans l'oxyde à l'interface externe oxyde/métal liquide (mol/m^3).

Cavell et Nicholas [7] ont utilisé la loi de croissance parabolique de Dybkov [8] afin d'évaluer expérimentalement la valeur de k_p . Pour cela, les auteurs ont immergé des échantillons d'aciers 316 dans du sodium liquide statique chauffé à 600 °C et à 675 °C, et contenant 23 ppm d'oxygène dissous. À l'issue de l'essai, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les auteurs ont supposé que l'intensité du pic de diffraction du plan cristallographique (003) de la chromite de sodium est linéairement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de chromite de sodium. La valeur de k_p a été ensuite estimée à partir de l'équation (2.10), à $5 \cdot 10^{-3} h^{-1}$ et à $2.5 \cdot 10^{-2} h^{-1}$, respectivement à 600 °C et à 675 °C. Cependant, étant donné le nombre réduit de mesures, la précision de ses valeurs est très faible.

$$I_{(003)} = \sqrt{k'_p \cdot t} \quad (2.10)$$

avec $I_{(003)}$: l'intensité du pic de diffraction suivant la direction (003) sans unité, k'_p : la constante parabolique de croissance de la couche de chromite (h^{-1}) et t (h) : la durée d'immersion.

2.1.3 Formation de composés intermétalliques

Par définition, les composés intermétalliques sont des phases avec une stœchiométrie définie, qui se forment suite à l'association entre deux métaux par une liaison chimique. L'exposition d'un acier à un métal liquide peut conduire à la formation de ces composés avec des étapes élémentaires similaires à celles de l'oxydation. En revanche, aucun transfert dans le liquide n'a lieu puisque c'est le métal liquide qui réagit avec un élément métallique de l'alliage pour former ces composés intermétalliques.

D'après la littérature [9,10], la solubilité du sodium liquide dans les aciers austénitiques est très faible, voire nulle. Ainsi, la corrosion de ces alliages par le sodium liquide ne peut pas conduire à la formation de composés intermétalliques.

2.1.4 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire consiste en la dissolution des éléments du matériau solide dans le métal liquide qui pénètre dans ses joints de grains. La pénétration du métal liquide dans un joint de grains se produit lorsque l'énergie interfaciale des joints de grains est au moins deux fois supérieure à l'énergie d'interface solide/liquide [1]. Bien que les effets des différents processus chimiques soient difficiles à séparer dans un environnement métal liquide, la fragilisation doit être traitée séparément des autres phénomènes présentés précédemment.

En ce qui concerne la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide, Zebroski [11] a observé une corrosion intergranulaire dans l'acier 316, en présence d'oxygène dissous. Cette corrosion intergranulaire s'est traduite par des enrichissements locaux en sodium et en oxygène aux joints de grains. De plus, d'après Zebroski [11], une décarburation rapide de l'acier peut s'accompagner d'une attaque intergranulaire. La profondeur de cette attaque est liée à la teneur initiale en carbone dans l'acier. Ainsi, une teneur initiale élevée en carbone conduit à une corrosion intergranulaire plus importante.

2.2 Paramètres influant sur la cinétique de corrosion par le sodium liquide

La corrosion par le sodium liquide des matériaux de structure et de revêtement du combustible en acier austénitique a été étudiée de manière intensive au cours des 70 dernières années, en particulier dans les années 1960-1980, par de nombreux groupes et notamment par :

- General Electrics (GE), Westinghouse Electric Corporation (WEC), Argonne National Laboratory (ANL) et Brookhaven National Laboratory (BNL) aux États-Unis.
- UK Atomic Energy Authority (UKEA) en Angleterre.
- Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) en Allemagne.
- Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) en France.
- Metaalinstituut (TNO) aux pays bas.
- Japan Atomic Energy Agency (JAEA) au Japon.

Les effets de plusieurs paramètres sur la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide ont été synthétisés ici à partir des mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Les résultats présentés sont issus de maquettes de circuits de réacteur. Ces boucles non-isothermes sont construites soit en acier austénitique de différentes nuances, soit en molybdène. La composition chimique de ces aciers austénitiques est donnée dans l'annexe 10.1. Les boucles

sont équipées de pièges froids, permettant de contrôler en continu la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide.

2.2.1 Influence de la durée d'exposition au sodium liquide

La corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide fait intervenir, en général, trois étapes successives qui sont [12-16] :

- Le mouillage, qui permet la mise en contact entre le sodium liquide et la surface de l'acier.
- L'étape initiale de corrosion, appelée régime initial ou régime transitoire.
- L'étape finale de corrosion, appelée régime permanent ou régime stationnaire.

La durée d'exposition au sodium liquide est donc un paramètre important permettant de déterminer le régime de dissolution d'un acier par le sodium liquide.

2.2.1.1 Mouillage réactif des aciers par le sodium liquide

o Définition du mouillage

Le mouillage définit la tendance d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. La qualité du mouillage est quantifiée par un angle de contact, noté θ_c , pris au niveau de la ligne de contact, appelée « ligne triple », ligne de coexistence des trois phases solide, liquide et gaz. Dans le cas du mouillage de surfaces idéales (parfaitement lisse et chimiquement homogène), la valeur d'équilibre de θ_c est unique et se calcule à l'aide de la loi de Young-Dupré :

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.11)$$

avec γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} respectivement les énergies interfaciales solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz (J/m^2). Trois cas peuvent être observés lors du mouillage d'une surface solide par un liquide. Lorsque le liquide s'étale totalement, c'est-à-dire $\theta_c = 0$, le mouillage est qualifié de total. Au contraire, lorsque $\theta_c = 180^\circ$, le mouillage est nul. Enfin, lorsque le liquide forme une calotte sphérique sur le solide, le mouillage est qualifié de partiel. Dans ce cas, l'angle de Young permet de séparer les systèmes solide-liquide en deux catégories (figure 2.3) :

- Les systèmes dits mouillants correspondant à $\theta_c < 90^\circ$.
- Les systèmes dits non mouillants correspondant à $\theta_c > 90^\circ$.

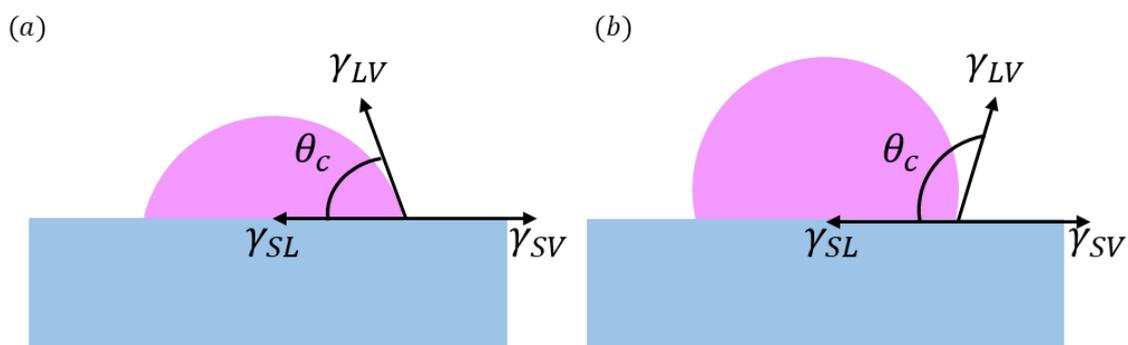


Figure 2.3. Mouillage partiel d'une goutte posée sur une surface idéale.
(a) : système mouillant et (b) : système non mouillant.

Dans la pratique, les surfaces solides sont souvent rugueuses et chimiquement hétérogènes. Dans ce cas, l'angle de contact apparent θ^* , mesuré à l'échelle macroscopique, peut être différent de l'angle local, à l'échelle microscopique, qui reste égal à l'angle de Young. En effet, la ligne triple peut être accrochée par un défaut de surface, comme une aspérité ou une impureté chimique, ce qui modifie l'angle apparent macroscopique. L'angle de mouillage n'est plus unique mais peut varier dans un domaine que l'on appelle l'hystérésis d'angles de contact, différence entre un angle d'avancée et un angle de recul [17-19] :

- L'angle d'avancée, noté θ_A , est mesuré lorsque l'on augmente le volume de la goutte et correspond à l'angle limite au-delà duquel la ligne triple commence à avancer.
- L'angle de recul, noté θ_R , est mesuré lorsque l'on diminue le volume de la goutte et correspond à l'angle limite à partir duquel la ligne triple commence à reculer.

La mesure des angles d'avancée et de recul de la goutte donne une indication sur le degré de rugosité et d'hétérogénéités chimiques du solide.

- *Système acier austénitique / sodium liquide*

Le mouillage des aciers austénitiques par le sodium liquide est conditionné par la réduction ou la transformation des films d'oxydes natifs initialement présents à la surface. Le temps nécessaire pour permettre un excellent mouillage ($\theta^* < 20^\circ$) dépend donc des propriétés de ces films surfaciques et de la nature de leurs interactions avec le sodium liquide. La température, la teneur en oxygène dissous et la rugosité de la surface peuvent également avoir un effet sur le mouillage.

D'après Addison [20], la nature de ces interactions peut être prédite à l'aide d'une analyse thermodynamique qui consiste à vérifier la stabilité des oxydes natifs vis-à-vis du sodium liquide. Ainsi, deux comportements de mouillage peuvent être observés, en fonction de la valeur de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde natif :

- Le film d'oxyde natif, initialement présent à la surface de l'acier, est totalement réduit par le sodium liquide lorsque l'enthalpie libre de formation de l'oxyde natif est supérieure à celle de l'oxyde de sodium Na_2O . C'est le cas de certains métaux de transition, tels que le fer, le cobalt et le nickel. La vitesse de mouillage est dans ce cas proportionnelle à la vitesse de réduction de ces oxydes natifs. Le sodium liquide se retrouve en contact avec l'acier.
- Une couche d'oxyde ternaire se forme à la surface de l'acier, lorsque l'enthalpie libre de formation de l'oxyde natif est du même ordre de grandeur que celle de Na_2O . C'est le cas du chrome, du vanadium, du niobium et du tantale.

Les travaux réalisés sur le mouillage des aciers austénitiques 304L [21] et 316L [22] par le sodium liquide ont montré que le chrome est l'élément de l'acier le plus influent vis-à-vis du mouillage. D'après les travaux de Barkia et al. [21], il s'avère que le mouillage de l'acier 304L est significativement amélioré par une préexposition au sodium liquide oxygéné (à $550^\circ C$ pendant $250 h$ et en présence de $200 ppm$ d'oxygène dissous). En effet, les analyses réalisées par microscopie électronique en transmission, utilisant l'échantillonnage par faisceau d'ions focalisé, ont permis de détecter une fine couche de chromite de sodium $NaCrO_2$, de quelques nanomètres d'épaisseur, au niveau de l'interface de corrosion. L'amélioration du mouillage s'explique par la formation de cette couche d'oxyde ternaire sur l'acier (mouillage réactif). En effet, comme expliqué précédemment, la chromite de sodium a la particularité de posséder une enthalpie libre de formation similaire à celle de Na_2O .

Hodkin et al. [22] ont étudié le mouillage de plusieurs nuances d'aciers, dont la nuance 316L, à l'aide de la technique de la goutte posée sur le substrat, à partir de laquelle l'angle de contact est mesuré visuellement. Les auteurs ont mesuré le temps nécessaire permettant d'obtenir un excellent mouillage ($\theta^* \approx 20^\circ$) en fonction de la température (figure 2.4). Les essais ont été réalisés en présence de 20 ppm d'oxygène dissous. Plus la température est faible et plus le temps nécessaire pour permettre le mouillage est long. Pour une température supérieure à 530 °C, le mouillage de l'acier 316L est immédiat, mais pour une température inférieure à environ 350 °C, la durée nécessaire au mouillage est d'une centaine d'heures au moins. Enfin, il semblerait que pour une température inférieure à 300 °C, la durée devienne infinie et le sodium inerte et non-mouillant ($\theta^* > 90^\circ$).

Les mécanismes précis restent encore sujet à débat aujourd'hui, même si l'hypothèse d'un mouillage réactif semble se confirmer [21,22]. Ce mouillage réactif se traduit par la réduction ou la transformation des films d'oxydes natifs, initialement présents à la surface, en oxydes ternaires. La durée nécessaire à l'obtention d'un excellent mouillage est d'autant plus courte que la température est élevée.

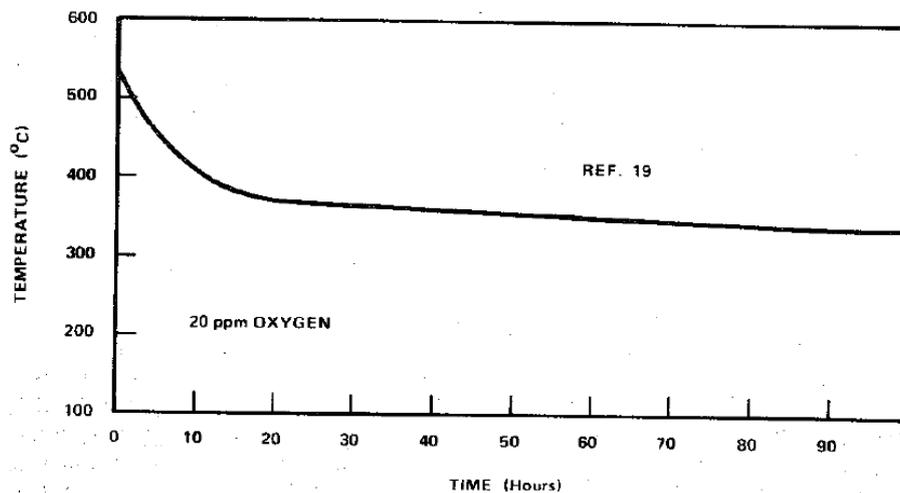


Figure 2.4. Temps nécessaire, en fonction de la température, permettant d'obtenir un excellent mouillage de l'acier 316L [22].

2.2.1.2 Régimes de corrosion transitoire et permanent

À l'issue de l'étape de mouillage, la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide se déroule en deux étapes [12-16,23-27] :

- La première étape correspond au régime initial de dissolution. Elle est caractérisée par la dissolution sélective des éléments métalliques de l'acier (*Ni*, *Cr*, *Mn*...) dans le sodium liquide. Cette dissolution sélective entraîne une perte de masse de l'acier, parabolique en fonction du temps, et s'accompagne par une diminution importante de la concentration de ces éléments métalliques à la surface. Sous certaines conditions (température élevée et concentration inférieure à 8 wt. % en *Ni* et à 15 wt. % en *Cr*), la phase austénitique n'est plus stable, et une couche de ferrite de quelques micromètres d'épaisseur, composée principalement de fer (> 95 wt. %), se forme à la surface de l'acier et remplace la couche d'austénite. D'après la littérature [15,28-31], cette couche surfacique de ferrite se corroderait de la même manière que le fer pur.
- Le régime initial de dissolution est suivi par un régime permanent durant lequel l'acier est uniformément dissous. La vitesse de corrosion de chaque élément est

proportionnelle à sa composition dans l'acier. Ainsi, la dissolution du fer, l'élément principal de l'acier, devient prédominante. Ceci est dû au fait que la diffusion des éléments métalliques de l'acier jusqu'à la surface est très lente. Pendant ce régime permanent, la vitesse de dissolution est constante en fonction du temps et plus faible en comparaison avec le régime initial.

La transition entre ces deux régimes de corrosion pour les aciers austénitiques a été bien illustrée par Maruyama et al. [27] (figure 2.5.a) et par Weeks et Isaacs [15] (figure 2.5.b). Les essais ont été réalisés sur des boucles avec des teneurs en oxygène contrôlées (conditions données dans la figure 2.5. D'après les travaux de Maruyama et al. [27], la durée nécessaire pour changer de régime de corrosion est comprise entre 2000 et 5000 h. Par ailleurs, il faut noter que cette durée dépend de plusieurs paramètres tels que la température, le volume du sodium liquide, la vitesse de circulation du sodium liquide et la teneur en oxygène dissous [12-13,25-27].

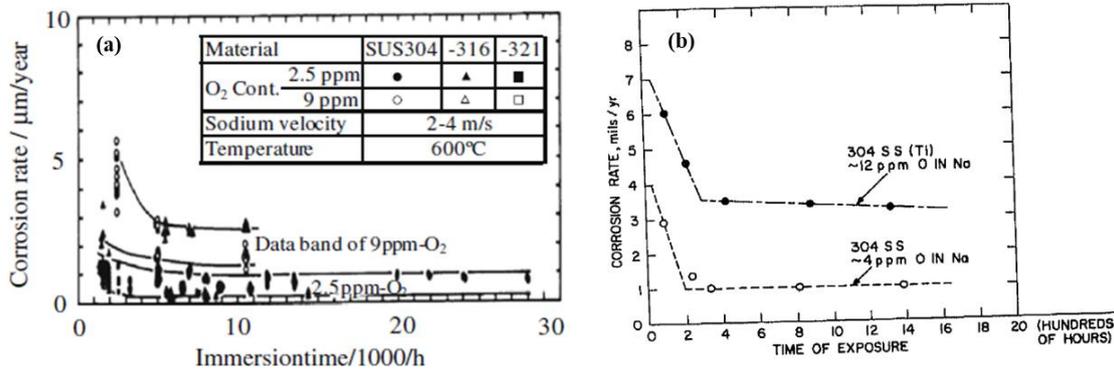


Figure 2.5. Transition entre les régimes de corrosion initial et permanent pour un acier austénitique exposé au sodium liquide. (a) : Résultats obtenus par Maruyama à 600 °C et en présence de 2,5 et 9 ppm d'oxygène dissous. (b) Résultats obtenus par Weeks et Isaacs à 760 °C et en présence de 4 et 12 ppm d'oxygène dissous. Pour les données de la figure (2.5.b), 1 mils/yr = 25,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ [15,27].

Les figures 2.5.a et 2.5.b montrent, qu'en régime permanent, la durée d'exposition au sodium liquide n'a pas d'effet sur la vitesse de corrosion de l'acier. En revanche, durant le régime transitoire, la vitesse de corrosion diminue linéairement avec la durée d'exposition. Le passage du régime initial au régime permanent s'accompagne par un changement de pente de la vitesse de corrosion qui devient plus faible en régime permanent. Pour des teneurs en oxygène dissous supérieures à 10 ppm, la vitesse de corrosion, plus élevée pendant le régime initial, peut s'expliquer par la formation et la dissolution de la chromite de sodium [15,16,23].

Indépendamment du régime de corrosion, la vitesse de corrosion est plus élevée en présence d'une plus grande teneur en oxygène dissous (figures 2.5.a et 2.5.b). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Jaech et al. [32], qui ont réalisé une analyse statistique sur la variation de masse d'échantillons d'acier austénitique 316, immergés au niveau du point le plus chaud ($T_{max} = 650 \text{ °C}$) d'une boucle de sodium, avec une vitesse de circulation du sodium $U_{Na} = 7,6 \text{ m/s}$, une différence de température $\Delta T = 260 \text{ °C}$ et en présence de 12 et de 50 ppm d'oxygène dissous. Jaech et al. ont montré que, durant le régime initial, l'augmentation de la teneur en oxygène dissous de 12 à 50 ppm résulte en une augmentation de la vitesse de corrosion d'un facteur de 5,2. L'influence de l'oxygène dissous sur la vitesse de corrosion fera l'objet de la partie suivante.

L'écart important entre les vitesses de corrosion mesurées dans les deux essais de la figure 2.5 ($\sim 3 \mu\text{m}/\text{an}$ à 600 °C et en présence de 9 ppm d'oxygène dissous pour Murayama et al. [27],

et $\sim 90 \mu\text{m}/\text{an}$ à 760°C et en présence de 12 ppm d'oxygène dissous pour Weeks et Isaacs [15]) est probablement lié à la différence de la température de la section chaude des deux essais. Cet effet de la température fera l'objet de la partie 2.2.3.

2.2.2 Effet de l'oxygène dissous

La présence d'éléments non métalliques dissous dans le sodium liquide tel que l'oxygène, influence significativement la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide. En général, plus la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide, w_O^{Na} (ppm), est grande, plus la vitesse de corrosion sera élevée [12-16]. À forte teneur en oxygène dissous, une corrosion intergranulaire est généralement observée [11,33-34]. C'est pour cette raison que cette teneur est maintenue faible dans les circuits de transfert de chaleur des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), à l'aide de pièges froids.

Selon Yoshida et Furukawa [12], l'effet de l'oxygène dissous pourrait s'expliquer par l'augmentation de la solubilité des éléments métalliques dans le sodium liquide, qui implique une augmentation de la force motrice de dissolution. Cette force motrice correspond à l'écart entre la concentration du produit de corrosion dans le sodium liquide et sa concentration dans le sodium liquide à l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse suppose que l'oxygène dissous réagirait avec l'élément métallique pour former un composé $Na - M - O$, qui serait également soluble dans le sodium liquide [3,15,35]. L'augmentation de la solubilité de certains éléments métalliques, tels que le fer et le chrome, a été mise en évidence par plusieurs auteurs [35-37]. Ainsi, la corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide serait renforcée par ce mécanisme réactionnel [38-39].

L'évolution de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques en fonction de la teneur en oxygène dissous suit une loi de puissance, d'ordre n . D'après la littérature [12-16,38-39], n dépend de l'élément considéré :

- Pour le fer pur : $n = 2$.
- Pour le chrome pur : $n = 1$.
- Pour le nickel pur : $n = 0$.

En d'autres termes, le nickel ne forme a priori aucun composé $Na - Ni - O$ soluble dans le sodium liquide, et présente donc une vitesse de corrosion indépendante de la teneur en oxygène dissous.

Pour les aciers austénitiques, Yoshida et Furukawa [12] ont répertorié les différents coefficients n , obtenus par différents auteurs à partir d'essais cinétiques (Tableau 2.1). Ces essais consistent à mesurer la variation de masse d'échantillons immergés dans la section chaude d'une boucle de sodium, à différentes teneurs en oxygène dissous. Les valeurs de n obtenues par les différents auteurs sont proches ($0,8 < n < 1,56$). Il faut noter que la valeur de n peut varier en fonction du régime de corrosion (initial ou permanent) et de la composition initiale de l'acier. En effet, lors du régime initial, la vitesse de corrosion est contrôlée par la dissolution du fer, du chrome et du nickel. Ainsi, pendant ce premier régime, caractérisé par un nombre de sites actifs de fer moins important au niveau de la surface [39], la valeur de n est proche de 1. À l'issue du régime initial, la vitesse de corrosion devient contrôlée par la dissolution du fer et la valeur de n devient proche de 2.

Auteurs	Teneur en oxygène dissous (ppm)	n
Thorley et Tyzack [23]	5 – 100	1,5
Zebroski et al. [11]	12	1
	50	1,56
Roy et Licina [40]	5 – 30	1,2
Kolster et Bos [41]	1 – 8	0,91
	8 – 40	>1
Maruyama et al. [27]	2,5 – 9	0,8

Tableau 2.1. Comparaison des valeurs de n obtenues par plusieurs auteurs [12].

2.2.3 Effet de la vitesse de circulation du sodium liquide

La vitesse de corrosion des aciers austénitiques suit une loi de puissance en fonction de la vitesse de circulation du sodium liquide, notée U_{Na} , avec un ordre $x = 0,8$ [19].

À partir d'une valeur critique de circulation du sodium liquide, notée $U_{Na,c}$, la vitesse de corrosion devient indépendante de cette vitesse [12-16]. Trois valeurs de $U_{Na,c}$ ont été rapportées dans la littérature :

- $U_{Na,c} = 3 \text{ m/s}$, obtenue par Kolster et Bos [41].
- $U_{Na,c} = 3,6 \text{ m/s}$, obtenue par Thorley et Thyzack [23].
- $U_{Na,c} = 7 \text{ m/s}$, obtenue par Roy et Licina [40].

En dépit de cette dispersion, ces résultats montrent qu'il existe une valeur limite de U_{Na} , à partir de laquelle un changement du mécanisme contrôlant la corrosion se produit. L'obtention de différentes valeurs pourrait être expliquée par la dépendance de $U_{Na,c}$ à la température, à la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide et à la géométrie de la boucle [12-14]. Afin de s'affranchir de l'effet de la géométrie du circuit, Thorley et Michaille [14] ont suggéré d'utiliser le nombre de Reynolds à la place de la vitesse de circulation du sodium liquide.

Au-delà d'une certaine vitesse de circulation du sodium liquide, un mécanisme de corrosion par érosion mécanique devient prépondérant [42-45]. Ce phénomène peut provoquer l'apparition de cavités à la surface et par conséquent une augmentation de la vitesse de corrosion.

2.2.4 Effet de la température

La corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide est thermiquement activée [12-16]. L'évolution de la vitesse de corrosion avec la température suit donc la loi d'Arrhenius :

$$R_c = A_c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.12)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$), A_c : une constante ($\mu\text{m/an}$), E_a : l'énergie d'activation du mécanisme de corrosion (J/mol), R : la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ et T : la température (K).

Les cinétiques des mécanismes réactionnels et de transfert de masse sont nettement renforcées à haute température. Ainsi, une augmentation de la température induit une augmentation exponentielle de la vitesse de corrosion des aciers par le sodium liquide. La validité de l'équation (2.12) a été vérifiée à partir de plusieurs données expérimentales représentées sur la figure 2.6. Ces vitesses de corrosion ont été obtenues en exposant des échantillons d'aciers 304 et 316 à différentes températures dans des boucles de sodium liquide, contenant une teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm. Les conditions expérimentales de ces essais ne sont pas identiques. Il convient donc de noter que la figure 2.6 ne doit pas être utilisée pour comparer les différentes vitesses de corrosion obtenues par les auteurs. Néanmoins, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de corrosion, en prenant individuellement les données expérimentales de chaque auteur.

Furukawa et Yoshida [46] ont estimé à partir des données expérimentales de la figure 2.6, les valeurs d'énergie d'activation nécessaires à l'amorçage de la corrosion (tableau 2.2). La dispersion des valeurs trouvées pourrait s'expliquer par la durée des essais qui ne font pas nécessairement la distinction entre le régime initial et le régime permanent de dissolution. Ces régimes ainsi que les conditions expérimentales différentes des essais peuvent induire un changement du mécanisme contrôlant la cinétique de corrosion. Par ailleurs, l'énergie d'activation mesurée par les différents auteurs ($73,5 < E_a \text{ (kJ/mol)} < 167$) est inférieure à l'énergie d'activation de la diffusion du fer, du chrome et du nickel dans les aciers austénitiques ($\sim 250 - 300 \text{ kJ/mol}$). Ainsi, ces valeurs d'énergie d'activation correspondraient à un mécanisme de limitation par la réaction ou par le transfert de masse dans le sodium liquide.

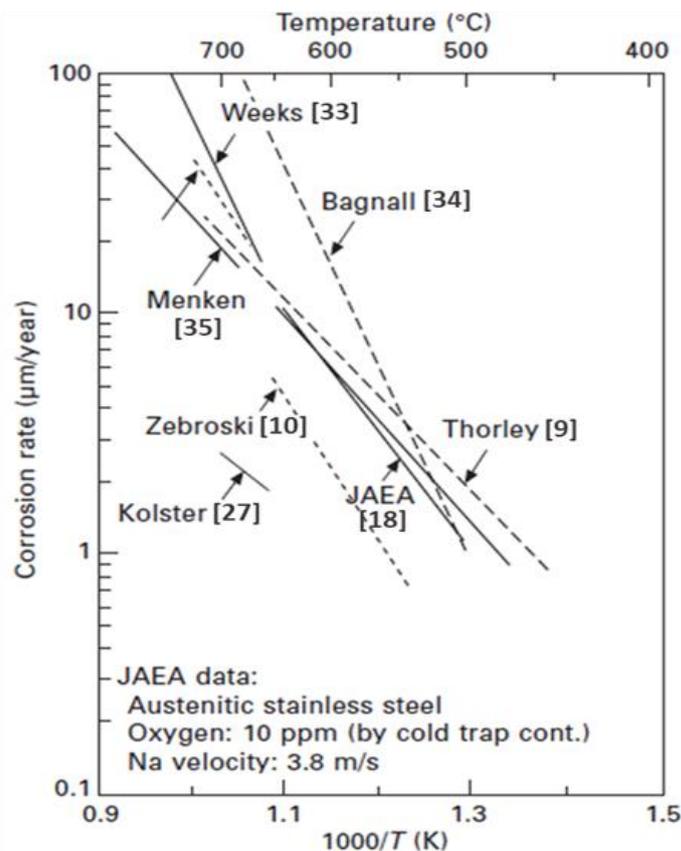


Figure 2.6. Évolution de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques en fonction de la température. Données expérimentales obtenues à partir de la mesure de la perte de masse des échantillons immergés au niveau du point le plus chaud d'une boucle de sodium [46].

Auteurs	T (°C)	E_a (kJ/mol)
Thorley et Tyzack [23] - UKEA	450 – 725	73,5
Weeks et al. [47] - BNL	538 – 705	108,8
Zebroski et al. [11] - GE	500 – 700	110,5
Kolster et Bos [41] - TNO	650 – 700	114,2
Bagnall et Jacobs [48] - WEC	593 – 723	167,4
Maruyama et al. [27] - JAEA	500 – 650	92 – 109
Brehm et Anantatmula [49] - FZK	538 – 604	150

Tableau 2.2. Comparaison des valeurs d'énergie d'activation obtenues par les auteurs à partir d'essais sur des boucles de sodium [46].

2.2.5 Effet de la composition des aciers austénitiques

Pendant le régime initial, la composition des aciers austénitiques, et en particulier la teneur en chrome et en nickel, a un effet non négligeable sur la vitesse de corrosion [13]. À titre d'exemple, la figure 2.7 illustre l'effet de la teneur en nickel de l'acier sur la vitesse de corrosion, qui s'explique par une dissolution accrue du nickel.

D'après Shiels et al. [50], le molybdène joue un rôle important en freinant la corrosion sélective des éléments de l'acier. Les aciers ne contenant pas de molybdène développent des porosités et subissent donc une vitesse de corrosion plus élevée. Ces observations sont en bon accord avec les travaux de Ganesan et al. [51], qui ont analysé des échantillons d'acier 304, issus de la structure de la boucle de sodium Crevona (boucle ayant comptabilisé plus de 80 000 h de fonctionnement). Les auteurs ont observé en surface de l'acier une couche de ferrite pauvre en chrome et en nickel et une décohésion de cette couche accompagnée par la formation de microcavités (figure 2.8).

En revanche, d'autres études n'ont pas observé de différence notable de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques de nuances 304, 316 et 321 par le sodium liquide [13,14]. À titre d'exemple, les aciers Kh18N10T et Kh18N9 utilisés dans la structure des réacteurs russes Bor 5 et Bor 10 ont montré, à l'exception de la carburation, une bonne compatibilité avec le sodium liquide sans problème grave lié à la corrosion [51,52]. Ces aciers ne contiennent pas de molybdène et ont été exposés au sodium liquide durant 40 ans. Afin d'expliquer les observations sur la boucle Crevona (figure 2.8), Ganesan et al. [51] ont suggéré que, pour les aciers Kh18N10T et Kh18N9, qui ont subi une carburation importante, les carbures de type $Cr_{23}C_6$ auraient pu limiter la formation de microcavités et donc freiner la dissolution sélective du chrome à partir des joints de grains.

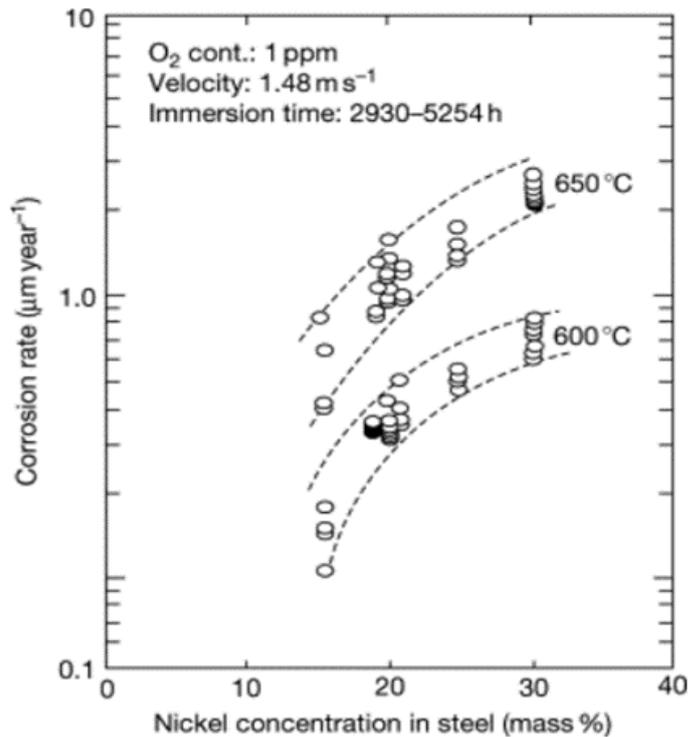


Figure 2.7. Évolution de la vitesse de corrosion par le sodium liquide en fonction de la teneur en nickel dans l'acier [13].

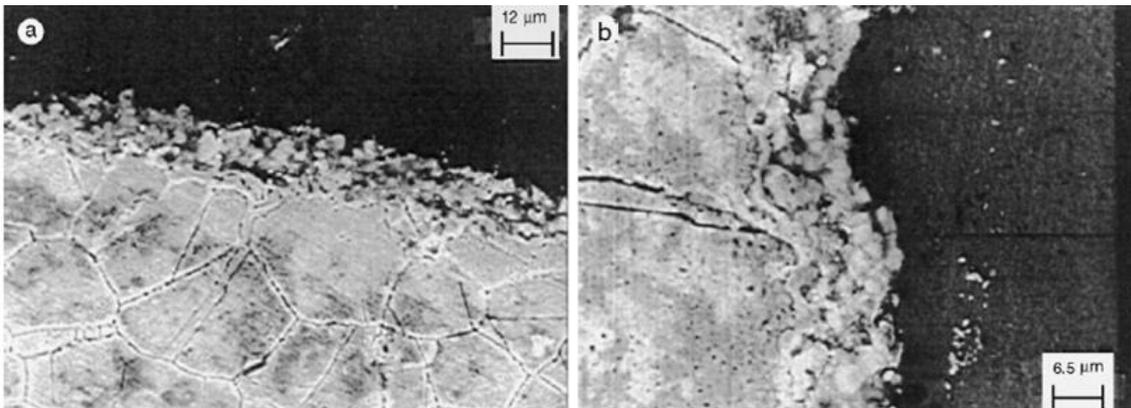


Figure 2.8. Coupe transversale près de la surface de l'échantillon d'acier 304 issu de la boucle Crevena après 80 000 h d'exposition au sodium liquide à 550 °C [51].

2.2.6 Effet d'aval dans une section isotherme chaude d'une boucle de sodium

Lors de la circulation du sodium liquide le long de la section isotherme chaude d'une boucle de transfert, la vitesse de corrosion d'un acier est plus importante en entrée qu'en sortie de section. Dans le cas d'une limitation par le transfert de la vitesse de corrosion, cet effet pourrait être expliqué par la diminution de la force motrice de dissolution. En effet, le sodium liquide s'enrichit en éléments métalliques solubles, résultat de la corrosion, au fur et à mesure de sa progression dans la section isotherme chaude [12,26,53,54].

Les données expérimentales obtenues par Roy et Gebhardt [54] sont un exemple typique de cet effet d'aval. Les auteurs ont mesuré la variation de masse d'échantillons d'acier 316, immergés à différentes positions dans une section isotherme d'une boucle de sodium, chauffée

à 705 °C, et contenant une teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm. La figure 2.9 montre l'évolution de la vitesse de corrosion obtenue par ces auteurs en fonction de la position dans la section isotherme chaude et à différentes vitesses de circulation du sodium liquide. Les résultats obtenus montrent qu'indépendamment de la vitesse de circulation du sodium liquide, la vitesse de corrosion diminue linéairement avec la progression du sodium liquide dans la boucle isotherme. À titre d'exemple, pour une vitesse d'écoulement de 1,8 m/s, un échantillon placé à $\sim 550 \cdot \frac{L}{D}$ subit une vitesse de corrosion de $\sim 5 \mu\text{m/an}$, tandis qu'un échantillon placé à $\sim 200 \cdot \frac{L}{D}$ subit une vitesse de corrosion de $\sim 7,6 \mu\text{m/an}$.

Suzuki et al. [26] ont proposé une corrélation, donnée par l'équation (2.13), afin de déterminer l'évolution de la vitesse de corrosion en tout point, i , d'une section isotherme chaude d'une boucle de sodium :

$$\log R_{c,i} = \log R_{c,0} - k \cdot \frac{L_i}{D_h} \quad (2.13)$$

avec $R_{c,i}$: la vitesse de corrosion au point i de la boucle ($\mu\text{m/an}$), $R_{c,0}$: la vitesse de corrosion à l'entrée de la section ($\mu\text{m/an}$), L_i : la position du point i dans la section isotherme chaude (m), k : le coefficient linéaire d'aval, à déterminer pour chaque essai (typiquement $k = 10^{-6}$) et D_h : le diamètre hydraulique (m).

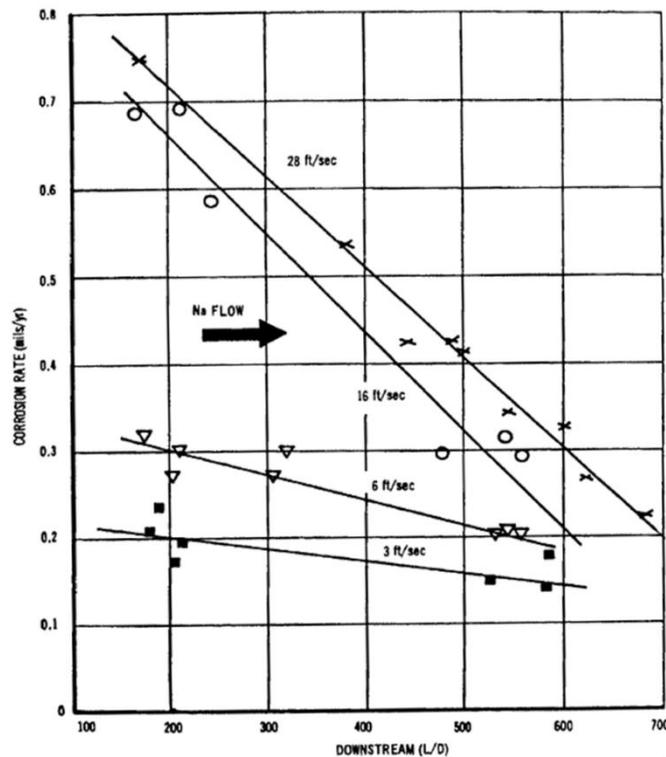


Figure 2.9. Effet de la position de l'échantillon dans la section isotherme chaude (705 °C) sur la vitesse de corrosion de l'acier 316. Données expérimentales obtenues par Roy et Gebhardt [54] pour une teneur en oxygène dissous <10 ppm et à différentes vitesses de circulation du sodium liquide (0,9, 1,8, 4,9 et 8,5 m/s), avec 1ft/s=0,3 m/s et 1 mils/yr = 25,4 $\mu\text{m/an}$.

2.2.7 Effet de la composition chimique de la structure de la boucle

La composition chimique de la structure de la boucle de sodium peut influencer la vitesse de corrosion mesurée sur les échantillons d'aciers immergés dans le sodium liquide. En effet, la structure de la boucle en acier répond à certaines conditions chimiques et subit donc une corrosion par le sodium liquide. Ceci pourrait modifier la chimie du sodium et donc la vitesse de corrosion des échantillons immergés dans la boucle. L'âge de la boucle pourrait également jouer un rôle en modifiant la composition surfacique de la boucle au fil du temps.

Afin d'éliminer l'effet de la composition de la structure sur la vitesse de corrosion, Kolster et Bos [41] ont utilisé des boucles de sodium en molybdène, supposé inerte vis-à-vis du sodium liquide. L'utilisation de boucles en aciers par d'autres auteurs [23,54,55] pourrait donc contribuer à la dispersion des mesures de vitesses de corrosion dans la littérature.

2.3 Modèles de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide

Cette partie consiste à rappeler les plus importantes corrélations empiriques et phénoménologiques permettant de déterminer la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en fonction des différents paramètres introduits dans la partie 2.2.

La validité de ces modèles à long terme sera vérifiée à partir de la comparaison de leurs prévisions avec les résultats expérimentaux issus de la boucle de sodium CREVONA, qui a comptabilisé plus de 80 000 h de fonctionnement.

2.3.1 Principales corrélations empiriques

Les principales corrélations empiriques permettant d'estimer la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide ont été rapportées par Borgstedt [56] et par Thorley et Michaille [14]. Ces corrélations ont été obtenues à partir d'essais effectués sur des boucles de sodium anisothermes, équipées de pièges froids. La vitesse de corrosion dépend fortement de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide (§ 2.2.2). Cette teneur est égale à la solubilité de l'oxygène estimée à la température de la zone froide. Cependant, les auteurs ont utilisé différentes lois de solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide [39]. Pour pouvoir comparer les modèles de vitesse de corrosion, nous avons appliqué la loi de solubilité de Noden [57] afin de calculer la fraction massique d'oxygène dissous dans le sodium liquide, w_O^{Na} (ppm).

Une des premières lois empiriques proposée pour estimer la vitesse corrosion a été développée par GE (équation 2.14) [58]. Les boucles de sodium utilisées ont été construites en acier 316 et la vitesse de corrosion a été estimée à partir de la variation de masse d'échantillons placés dans la section isotherme chaude de la boucle. Les conditions des essais sont rappelées dans le tableau 2.3. D'après les auteurs, l'équation (2.14) est uniquement valable en régime permanent.

$$R_c = (U_{Na})^{0,884} \cdot (w_O^{Na})^{1,156} \cdot \exp\left(12,845 - \frac{13200}{T}\right) \quad (2.14)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion ($mg/dm^2/mois$), w_O^{Na} : la fraction massique d'oxygène dissous dans le sodium (ppm), U_{Na} : la vitesse de circulation du sodium liquide (ft/s), T : la température (K). Une modification de cette corrélation incluant le régime initial a été proposée [58] (équation 2.15). Deux termes représentant les effets d'aval et du temps, ont été ajoutés dans l'exponentielle.

$$R_c = (U_{Na})^{0,884} \cdot (w_O^{Na})^{1,156} \cdot \exp\left(12,845 - \frac{13200}{T} - 0,00676 \cdot \left(\frac{L}{D}\right) + \frac{2,26}{t+1}\right) \quad (2.15)$$

avec L : la longueur de la section isotherme chaude (m), D : le diamètre hydraulique (m) et t : la durée d'exposition au sodium liquide ($mois$).

T_{max} ($^{\circ}C$)	w_O^{Na} (ppm)	U_{Na} (m/s)
538, 600 et 650	10 et 50	0,3 – 6

Tableau 2.3. Conditions d'essais pour la loi développée par GE [58].

En France, cette équation a été utilisée dans le code Corona, qui était le premier code de simulation permettant d'estimer le transfert de masse des produits de corrosion dans le réacteur Rapsodie [59] (équation 2.16). Un facteur, a , a été ajouté afin de transformer cette équation en unités européennes. Par ailleurs, l'effet d'aval a été négligé et le coefficient de dépendance à la vitesse de circulation du sodium liquide a été ajusté afin de reproduire les mesures directes effectuées sur Rapsodie.

$$R_c = a \cdot (U_{Na})^{0,4} \cdot (w_O^{Na})^{1,16} \cdot \exp\left(-\frac{13200}{T}\right) \cdot \exp\left(\frac{0,12}{t+0,082}\right) \quad (2.16)$$

avec R_c en ($kg/m^2/s$), U_{Na} en (m/s) et t en année.

Thorley et Tyzack [23] ont proposé plus tard une nouvelle corrélation empirique, donnée par l'équation (2.17) et valable pour le régime permanent. Les auteurs ont réalisé plusieurs essais de corrosion de longues durées en immergeant des échantillons d'acier 316 dans des boucles de sodium construites en acier 321. La loi empirique a été développée à partir d'une série d'essais visant à évaluer l'effet de plusieurs paramètres sur la vitesse de corrosion. Ceci inclut l'effet de la température dans l'intervalle 450 à 725 $^{\circ}C$, l'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide dans l'intervalle 1,5 à 11 m/s et l'effet de l'oxygène dissous dans l'intervalle 10 à 25 ppm . La corrélation de Thorley et Tyzack [23], permettant de déterminer la vitesse de corrosion d'un acier 316, placé à 10 cm de l'entrée d'une section isotherme chaude, longue de 17 cm , avec $U_{Na} = 7,6 m/s$, s'exprime selon :

$$\log_{10}(R_c) = 2,44 + 1,5 \cdot \log_{10}(w_O^{Na}) - \frac{18000}{2,3 \cdot RT} \quad (2.17)$$

avec R_c : la perte de masse ($mils/an$), w_O^{Na} : la fraction massique d'oxygène dissous (ppm), T : la température (K) et R : la constante des gaz parfaits. Il faut noter que pour une vitesse de sodium $U_{Na} > 3,6 m/s$ ($Re > 1,5 \cdot 10^5$), les auteurs ont constaté une vitesse de corrosion indépendante de la vitesse de circulation du sodium liquide.

D'après Brissonneau [39], l'équation (2.17) est valable pour $w_O^{Na} > 5 ppm$. En effet, Thorley et Tyzack [23] ont supposé que la teneur en oxygène dissous est fixée par la température du piège froid du circuit et ils l'ont estimée à partir de la loi de solubilité donnée par l'équation (2.18) :

$$\log_{10}(w_O^{Na,sat}) = 5,153 - \frac{1803}{T} \quad (2.18)$$

avec $w_O^{Na,sat}$: la solubilité de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (ppm) et T : la température (K). Comme mentionné précédemment, la loi de solubilité de Noden [57], donnée

par l'équation (2.19), est utilisée dans cette étude afin d'évaluer $w_0^{Na,sat}$. Ainsi, pour la même température du piège froid, 10 ppm rapportés dans les travaux de Thorley et Tyzack [23] correspond à 4 ppm avec la loi de Noden [57].

$$\log_{10}(w_0^{Na,sat}) = 6,2571 - \frac{2444,5}{T} \quad (2.19)$$

La corrélation empirique de Thorley et Tyzack [23] a été modifiée par Lida et al. [60] pour estimer la durée de corrosion des matériaux de la structure du réacteur japonais Monju (équation 2.20). Les auteurs se sont basés sur les données expérimentales obtenues au JAEA, sur la corrosion des aciers austénitiques 304, 316, 321 et 2,25 Cr – 1 Mo.

$$\log_{10}(R_c) = 0,85 + 1,5 \cdot \log_{10}(w_0^{Na}) - \frac{3900}{T + 273} \quad (2.20)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion (mm/an), w_0^{Na} : la fraction massique d'oxygène dissous (ppm), T : la température ($^{\circ}C$). L'équation (2.20) est valable pour $5 < w_0^{Na}$ (ppm) < 25 et pour $400 < T$ ($^{\circ}C$) < 650 . En cas de fonctionnement à des teneurs en oxygène dissous inférieures à 5 ppm, la vitesse de corrosion doit être estimée en utilisant la valeur minimale de la plage d'application [13].

En utilisant la loi de Noden [57] pour le calcul de la solubilité de l'oxygène dissous dans le sodium liquide en fonction de la température du piège froid, Baqué [61] a modifié l'équation originale de Thorley et Tyzack [23], et a proposé l'équation (2.21) :

$$\log_{10}(R_c) = 4,724 + 1,106 \cdot \log_{10}(w_0^{Na}) - \frac{3913}{T} \quad (2.21)$$

Les paramètres de l'équation (2.21) ont été optimisés à partir d'essais menés sur des boucles de sodium en acier austénitique et de mesures effectuées sur le réacteur Rapsodie. Cette loi est valable pour des vitesses de circulation du sodium liquide $U_{Na} > 4 m/s$ et fait intervenir un coefficient de dépendance à l'oxygène dissous proche de 1 et donc inférieur à celui proposé initialement par Thorley et Tyzack [23]. La loi de Thorley et Tyzack modifiée (équation 2.21) est utilisée dans le code de simulation Anaconda pour des teneurs en oxygène dissous $w_0^{Na} > 5 ppm$ [39,62].

Lorsque $w_0^{Na} < 3 ppm$, la loi de Baqué [61], donnée par l'équation (2.22), est utilisée dans le code Anaconda pour évaluer le transfert de masse [39,62].

$$R_c = 7,8 \cdot (U_{Na})^{0,435} \cdot w_0^{Na} \cdot \exp\left(-\frac{150,5}{T - 544}\right) \quad (2.22)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion ($mg/cm^2/an$), w_0^{Na} : la teneur en oxygène dissous (ppm), T : la température ($^{\circ}C$). La loi de Baqué est valable uniquement pour le régime initial de corrosion ($t < 1 an$), pour $T > 544^{\circ}C$ et $2 < U_{Na}$ (m/s) < 10 . En effet, Baqué [61] a constaté que la dissolution est très faible, voire nulle, pour les températures inférieures à $544^{\circ}C$, notamment pour les faibles teneurs en oxygène dissous [39].

Plus tard, un nouveau programme expérimental a été entrepris par Thorley et al. [43] au sein de UKEA, afin d'établir l'effet de la position des échantillons d'aciers austénitiques (321, 316 et M316) dans la boucle sur la vitesse de corrosion. Le but était de modifier l'équation originale utilisée par le UKEA (équation 2.17) en incluant l'effet d'aval dans l'évaluation de la vitesse de corrosion. Les échantillons ont été exposés au sodium liquide pendant environ 1,5 à 2 ans,

à une température maximale de $T_{max} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ et $U_{Na} = 4 - 6 \text{ m/s}$. Trois teneurs en oxygène dissous ont été expérimentées : $w_O^{Na} < 5 \text{ ppm}$, $w_O^{Na} = 10 \text{ ppm}$ et $w_O^{Na} = 25 \text{ ppm}$. La nouvelle corrélation obtenue par Thorley et al. [43] est exprimée selon :

$$R_c = \exp\left(9,48 + 1,5 \cdot \ln(w_O^{Na}) - \frac{9000}{T} - 0,18 \cdot \ln\left(\frac{L}{D_h}\right)\right) \quad (2.23)$$

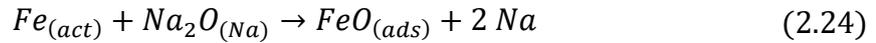
avec R_c : la vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$), w_O^{Na} : la fraction massique d'oxygène dissous (ppm), L : la distance à partir de l'entrée de section isotherme chaude de la boucle (m) et D_h : le diamètre hydraulique de la boucle (m). D'après les auteurs [43], l'équation (2.23) est valable pour $w_O^{Na} > 3 \text{ ppm}$ et $U_{Na} > 4 \text{ m/s}$. Il faut noter que les valeurs de l'énergie d'activation et du coefficient de dépendance à l'oxygène dissous sont identiques à celles de la loi originale (équation 2.17).

2.3.2 Modèles phénoménologiques

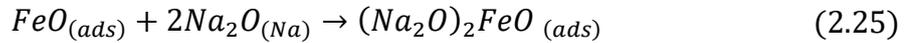
Deux modèles phénoménologiques ont été développés au sein du BNL et TNO afin d'estimer la vitesse de corrosion des aciers par le sodium liquide.

La première théorie a été établie par Weeks et Isaacs [15] afin de décrire la corrosion en régime permanent, supposée limitée par la réaction chimique de dissolution du fer. Les auteurs expliquent l'effet de l'oxygène dissous par la formation de complexes activés de type $(Na_2O)_2FeO$, suivant quatre étapes :

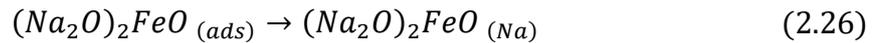
- Adsorption de l'oxygène dissous, à partir de Na_2O , sur les sites actifs de fer :



- Formation de complexes activés sur les sites actifs de fer :



- Désorption des complexes activés dans le sodium liquide :



- Décomposition des complexes, supposés instables, dans le sodium liquide :



Ainsi, d'après Weeks et Isaacs [15], l'oxygène dissous joue le rôle d'un catalyseur de la dissolution du fer, étant donné qu'il participe à la réaction sans être consommé. Cet effet catalytique de l'oxygène dissous a été par la suite évoqué et adopté par de nombreux auteurs, tels que Kolster [3], Borgstedt et Mathews [28], Thorley [38] et Brissonneau [39].

Pour tenir compte de l'inhibition des sites actifs du fer par le chrome et par le nickel, les auteurs ont supposé que la vitesse de corrosion suit une loi de puissance en fonction de l'oxygène dissous, avec un ordre $n < 2$, qui peut être estimé à partir de l'équation (2.28) :

$$n = 2 - 2 \cdot (x_{Cr} + x_{Ni}) \approx 2 \cdot x_{Fe} \quad (2.28)$$

avec x_{Cr} , x_{Ni} et x_{Fe} : les fractions molaires respectivement du chrome, nickel et fer dans l'acier. La corrélation proposée par les auteurs se base sur les données expérimentales obtenues

aux BNL, GE et UKEA, et suppose une limitation réactionnelle de la vitesse de dissolution du fer :

$$R_c = \frac{7,93 \cdot 10^{11} \cdot T}{x_{Fe}} \cdot \left(\frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \right)^{2 \cdot x_{Fe}} \cdot \exp\left(-\frac{50300}{RT}\right) \cdot \left(1 - \varepsilon \left(\frac{L}{D}\right)^2\right) \quad (2.29)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion (*milli inch/an*), T : la température (K), x_{Fe} : la fraction molaire du fer dans l'acier, R : la constante des gaz parfaits, $R = 1,987 \text{ cal/mol/K}$, $\left[\frac{[O]}{[O]_{sat}}\right]$: l'activité de Na_2O dans le sodium liquide et $\left[1 - \varepsilon \left(\frac{L}{D}\right)^2\right]$: le terme d'effet d'aval, avec ε : le coefficient d'aval, à déterminer pour chaque type d'essai (typiquement $\varepsilon = 10^{-6}$) et $\frac{L}{D}$: le rapport de la longueur sur le diamètre hydraulique en aval. Il faut noter que la valeur de 50300 cal/mol , soit 210 kJ/mol , correspond à l'enthalpie standard de formation du complexe activé, $\Delta^\ddagger H$ (équation 2.25) [15].

La loi de Weeks et Isaacs [15] est valable pour une teneur en oxygène dissous $w_O^{Na} > 3 \text{ ppm}$. Lorsque w_O^{Na} devient très faible, la vitesse de dissolution deviendrait nulle. Les auteurs ont suggéré que, dans ce cas, un mécanisme de dissolution du fer à l'état métallique, dans le sodium liquide, se produirait.

Plus tard, Kolster [20] a proposé un modèle alternatif qui prend en compte à la fois la dissolution préférentielle des éléments métalliques de l'acier ainsi que la corrosion générale, limitée par la dissolution du fer en régime permanent. Les paramètres de la loi ont été évalués à partir des travaux de Kolster et Bos [44] sur l'évolution de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques 316, en régime permanent, en fonction de la température ($700 \text{ }^\circ\text{C}$ et $650 \text{ }^\circ\text{C}$), la vitesse de circulation du sodium liquide, la teneur en oxygène dissous ($1, 1,5$ et 3 ppm) et la position d'aval.

La loi de Kolster [24], donnée par l'équation (2.30), fait intervenir deux termes pour l'évaluation de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide. Le premier terme est indépendant de la teneur en oxygène dissous et serait lié à la dissolution du nickel pendant le régime initial. Le second terme dépend de la teneur en oxygène dissous et serait lié à la dissolution surfacique du fer en régime permanent [16,39].

$$R_c = A_c \cdot \exp\left(-\frac{Q_{c1}}{RT}\right) + B_c \cdot w_O^{Na} \cdot \exp\left(-\frac{Q_{c2}}{RT}\right) \quad (2.30)$$

avec R_c : la vitesse de corrosion ($\text{mg/cm}^2/\text{an}$), A_c et B_c : deux constantes, $A_c = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ mg/cm}^2/\text{an}$ et $B_c = 3,8 \cdot 10^2 \text{ mg/cm}^2/\text{an}$, Q_{c1} et Q_{c2} : les énergies d'activation respectivement de la dissolution préférentielle du nickel et de la dissolution surfacique du fer en régime permanent, $Q_{c1} = 203000 \text{ J/mol}$ et $Q_{c2} = 58600 \text{ J/mol}$.

À la différence de la loi de Weeks et Isaacs [15], la loi de Kolster [24] suppose que la vitesse de corrosion augmente linéairement en fonction de la teneur en oxygène dissous (ordre $n = 1$). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les données expérimentales de Kolster [20] ont été obtenues en présence d'une faible teneur en oxygène dissous ($w_O^{Na} < 3 \text{ ppm}$), et pourrait faire intervenir un mécanisme de dissolution différent de celui suggéré par Weeks et Isaacs [15]. En effet, en présence d'une teneur très faible en oxygène dissous, Brehm et Anantatmula [49] ont observé un mécanisme de dissolution du fer à l'état métallique dans le sodium liquide.

2.3.3 Comparaison des modèles avec les estimations de la boucle CREVONA

- *Évaluation des modèles empiriques et phénoménologiques*

À présent, les lois issues des modèles empiriques (équations 2.14, 2.17, 2.20, 2.22, 2.23) et phénoménologiques (équations 2.29 et 2.30) seront évaluées à différentes températures et à deux teneurs en oxygène dissous de 1,5 et 5 ppm (figure 2.10). La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée arbitrairement à 6 m/s pour l'évaluation des équations de GE [58] (équation 2.14) et de Baqué [61] (équation 2.22). L'effet d'aval a été négligé dans l'évaluation de la vitesse de corrosion par les différentes corrélations.

La figure 2.10 montre que les lois empiriques et phénoménologiques donnent le même ordre de grandeur pour la vitesse de corrosion, de l'ordre de quelques $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette cinétique de corrosion est accélérée en présence d'une plus grande teneur en oxygène dissous. Par exemple, à 550 °C, la loi utilisée par le UKEA estime une vitesse de corrosion de 0,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ en présence de 1,5 ppm d'oxygène dissous et de 2,6 $\mu\text{m}/\text{an}$ en présence de 5 ppm. La loi de Baqué [61], développée pour estimer la vitesse de corrosion pendant le régime initial, semble sous-estimer la vitesse de corrosion pour les faibles températures et la surestimer pour les températures élevées. En effet, à basse température (< 544 °C), et à la différence des autres lois, la loi de Baqué [61] ne prend pas en compte la corrosion générale durant le régime permanent, limitée par la dissolution surfacique du fer.

Au contraire des lois phénoménologiques développées par Weeks et Isaacs [15] (équation 2.29) et par Kolster [24] (équation 2.30), les corrélations empiriques ne différencient pas les pertes de masse dues à la dissolution sélective et à la dissolution générale. Les dépendances à la température de ces deux dissolutions ne sont pas distinguées, et une seule énergie d'activation apparente est appliquée pour tout le processus de corrosion [39]. L'énergie d'activation de la dissolution sélective est très mal connue. Elle a été estimée à 203 kJ/mol par Kolster [24] et à 98 kJ/mol par Brehm et Anantatmula [49]. De même, l'énergie d'activation de la corrosion générale a été estimée à 58,6 kJ/mol par Kolster [24] et à 108 kJ/mol par Weeks et al. [47]. Ces différences sont à l'origine de la dispersion des valeurs de l'énergie d'activation du tableau 2.2. Ainsi, les lois, appliquant des énergies d'activation apparentes, ne peuvent probablement pas être extrapolées à des conditions de fonctionnement très différentes des conditions dans lesquelles elles ont été élaborées.

Afin d'estimer une durée de vie des matériaux de la structure des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), il serait plus judicieux d'utiliser des énergies d'activation valables pour les longues durées d'exposition et donc relatives au mécanisme limitant la cinétique de la corrosion générale. Pour cela, il est nécessaire de déterminer l'énergie d'activation de la dissolution du fer par le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous, dans le cas d'une limitation par la réaction ainsi que dans le cas d'une limitation par le transfert des produits de corrosion. De plus, l'estimation de la vitesse de corrosion est très sensible aux valeurs attribuées aux paramètres du modèle, en particulier les coefficients de dépendance à l'oxygène dissous et à la vitesse de circulation du sodium liquide. Ces données doivent également être compatibles avec le régime permanent, régime caractéristique de la corrosion dans les Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) sur le long terme.

D'une manière générale, on peut s'interroger sur le sens d'extraire une durée de vie des matériaux à partir de mesures de vitesses de corrosion aussi disparates. Une conclusion de cette analyse est que l'évolution d'un système aussi complexe qu'un circuit de sodium anisotherme

ne peut être représentée par un modèle simple. La corrosion est en effet le résultat d'un ensemble de mécanismes qui interviennent en même temps ou en parallèle et qui dépendent de l'évolution temporelle des compositions chimiques du sodium liquide et des interfaces métalliques.

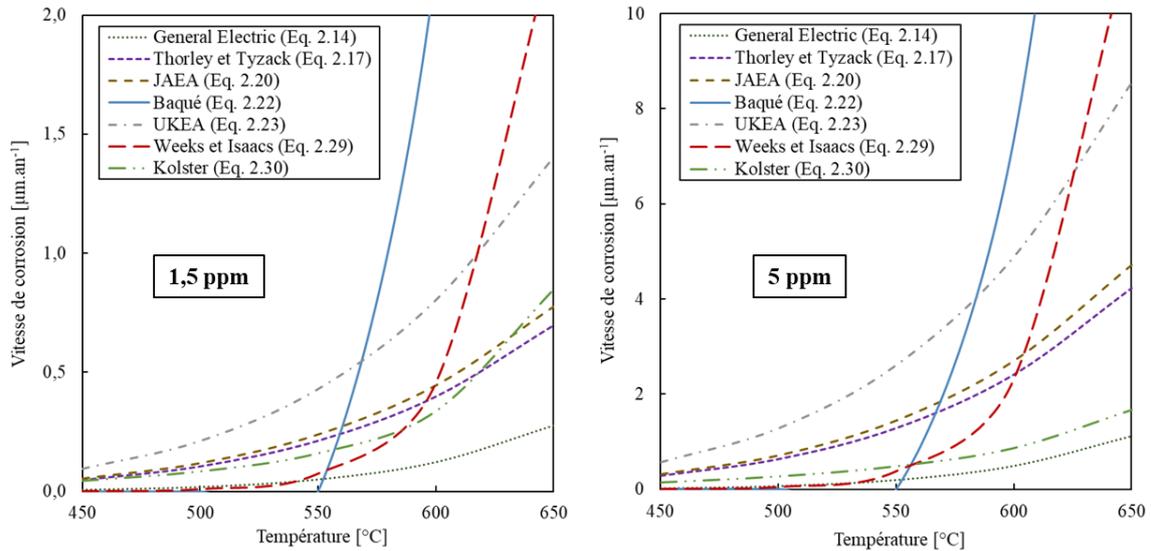


Figure 2.10. Évaluation de la vitesse de corrosion des lois empiriques et phénoménologiques (§ 2.3.1 et 2.3.2) en fonction de la température et en présence de 1,5 (à gauche) et 5 (à droite) ppm d'oxygène dissous.

○ Boucle CREVONA

Une des rares mesures sur des durées très longues, disponible dans la littérature, est celle effectuée sur la boucle CREVONA, qui était l'une des deux boucles de sodium utilisées dans le laboratoire allemand Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), pour l'étude du comportement des matériaux en milieu sodium. La boucle CREVONA a été conçue pour des essais de fluage-rupture d'échantillons d'aciers austénitiques dans la plage de températures 823 – 873 K [53]. La durée de fonctionnement de cette boucle dans les conditions nominales, a été estimée supérieure à 80 000 h (~10 ans). Le nombre de transitoires de démarrage n'a été pas indiqué. La teneur en oxygène dissous dans la boucle a été suivie en continu à l'aide d'une sonde électrochimique à oxygène et maintenue à 1–2 ppm par un piège froid dont la température est fixée à 125 °C (1,2 ppm selon la relation de Noden [57]). Les caractéristiques et les paramètres de la boucle CREVONA sont données dans le tableau 2.4.

Paramètres	Quantité
Volume du sodium liquide (<i>l</i>)	500
Capacité de Chauffage (<i>kW</i>)	72
Nombre de sections d'essai	4
Température maximale des sections d'essai (<i>K</i>)	973
Température de la section froide (<i>K</i>)	673
Vitesse de circulation du sodium liquide (<i>m.s</i> ⁻¹)	3
Système de purification	Piège froid à 398 K
Teneur en oxygène dissous (<i>ppm</i>)	1 – 2

Tableau 2.4. Caractéristiques et paramètres de la boucle CREVONA [51,56].

Au bout d'environ 10 ans de fonctionnement, la boucle CREVONA a été démontée et des échantillons d'acier 304 issus de quatre positions différentes dans la boucle ont été prélevés. Des coupes transversales de ces échantillons ont été analysées en utilisant les techniques de la microscopie électronique à balayage (Microscopie électronique à balayage (MEB)) et de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), afin de déterminer la microstructure, les changements de la composition chimique et l'épaisseur de la couche corrodée [51]. De telles analyses offrent donc la possibilité de déterminer les effets de la corrosion après une longue période de fonctionnement, comparable à celle des boucles de transfert de chaleur des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na).

La comparaison entre la prévision des lois de la figure 2.10 et les résultats obtenus sur CREVONA, permet de vérifier la validité de ces lois à long terme. L'épaisseur de la couche corrodée prédite par les lois, au bout de 80 000 h, a été calculée à 550 °C, pour une teneur en oxygène dissous de 2 ppm. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.5. La prévision de la loi de Baqué ne figure pas dans ce tableau étant donné qu'elle est uniquement valable pendant le régime initial.

GE (Éq. 2.14)	Thorley et Tyzack (Éq. 2.17)	JAEA (Éq. 2.20)	UKEA (Éq. (2.23))	BNL (Éq. 2.29)	Kolster (Éq. 2.30)	CREVONA (expérimental)
0,3	3	3,3	6	0,9	1,9	12 – 15

Tableau 2.5. Comparaison entre l'épaisseur de la couche corrodée mesurée sur la boucle CREVONA (80 000 h à 823,15 K) et celle estimée à partir des lois empiriques et phénoménologiques ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$). La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée à 3 m/s.

Le tableau 2.5 montre que l'épaisseur de la couche corrodée estimée au bout de 80 000 h par les différents modèles empiriques et phénoménologiques est moins importante que l'épaisseur de la couche corrodée déterminée expérimentalement à partir des échantillons issus de la boucle CREVONA. Ainsi, en première approche, ces lois sous-estimeraient la vitesse de corrosion d'au moins un facteur 3 (loi de UKEA) et d'au plus un facteur 50 (loi de GE).

Les analyses de Microscopie électronique à balayage (MEB), réalisées sur une coupe transversale des échantillons issus de CREVONA, ont révélé la présence d'une couche de ferrite suite à une exposition prolongée (10 ans), à haute température, de l'acier 304 au sodium liquide. Les analyses ont montré également la présence de microporosités qui seraient dues, comme expliqué dans la partie 2.2.5, à l'absence du molybdène dans l'acier 304 [51]. Ainsi, ces observations montrent que c'est la dissolution de la couche de ferrite, proche du fer pur, qui contrôle la dissolution de l'acier au contact du sodium liquide en régime permanent. L'effet de l'oxygène dissous sur la cinétique de corrosion du fer, même à très faible teneur, apparaît comme un axe d'amélioration majeur des modèles de corrosion. Il doit être mieux compris et caractérisé, afin de pouvoir prédire d'une manière plus fiable la corrosion à long terme.

2.4 Conclusions du chapitre 2

L'effet de plusieurs paramètres sur la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide a été examiné en s'appuyant sur les nombreuses études expérimentales effectuées par plusieurs laboratoires (UKEA, JAEA, ANL, BNL, FZK, CEA...). À l'issue de l'étape de mouillage, conduisant à la réduction des oxydes natifs, le régime initial de corrosion, caractérisé par la dissolution préférentielle du nickel, du chrome et du manganèse, s'établit et conduit à une perte de masse parabolique en fonction du temps. Ce premier régime est suivi par un régime permanent durant lequel l'acier est uniformément dissous. La vitesse de corrosion de chaque élément est donc proportionnelle à la composition de l'acier. Ainsi, durant ce second régime, la vitesse de corrosion est limitée par la dissolution surfacique du fer, et elle est linéaire en fonction du temps et plus faible en comparaison avec le régime initial. La vitesse de corrosion, pendant ces deux régimes, croît en fonction de la température, de la teneur en oxygène dissous et de la vitesse de circulation du sodium liquide jusqu'à une certaine vitesse limite.

Étant donné le besoin de garantir une durée de vie des RNR-Na d'au moins 60 ans, la quasi-totalité de la corrosion se produit durant le régime permanent, qui s'établit au bout des 4 – 6 premiers mois de fonctionnement [27]. Ainsi, il serait plus judicieux d'étudier la corrosion pendant ce second régime, qui est régi par la dissolution surfacique du fer [31].

Le modèle de Weeks et Isaacs [15] (équation 2.29) semble séduisant pour expliquer l'effet de l'oxygène dissous sur la corrosion du fer pur par le sodium liquide. Cependant, l'enthalpie standard de formation du complexe activé utilisée dans ce modèle, dans le cas d'une limitation réactionnelle de la vitesse de dissolution, semble très élevée ($\Delta^\ddagger H = 210 \text{ kJ/mol}$) et pourrait être à l'origine des écarts observés par rapport aux mesures effectuées sur CREVONA. Une réévaluation des paramètres de ce modèle, à la fois théorique et expérimentale, apparaît comme un axe de développement prometteur pour améliorer la prévision de la corrosion à long terme.

Cette première partie de l'étude bibliographique a donc permis d'orienter le travail de thèse sur la dissolution du fer pur lorsqu'il est immergé dans le sodium liquide contenant de l'oxygène dissous. Une étude bibliographique de la corrosion du fer pur par le sodium liquide (§ 3), complétée par une étude expérimentale (§ 4, 5 et 6), permettra de décrire les étapes élémentaires de cette corrosion, d'évaluer les paramètres du modèle de vitesse de dissolution avec des données appropriées pour le régime permanent, et d'identifier l'étape limitante du processus réactionnel. Le développement d'une simulation d'un circuit simplifié de transfert de chaleur, évoluant dans le temps, permettra ensuite d'évaluer le comportement sur la durée de ce mécanisme impliquant le fer et l'oxygène (§ 7).

2.5 Références du chapitre 2

- [1] P.C.S Wu, Reaction of Fe-Ni-Cr alloys with oxygen-containing sodium, Retrospective Theses and Dissertations, 1972, paper 5877, p. 4.
- [2] F. Balbaud-Célérier, L. Martinelli, Modeling of Fe–Cr Martensitic Steels Corrosion in Liquid Lead Alloys, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 132, 2010, p. 102912-1 à 102912-9.
- [3] B. H. Kolster, Mechanism of Fe and Cr transport by liquid sodium in a non-isothermal loop system, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 55, 1975, p. 155 à 168.
- [4] T. Gnanasekaran, C.K. Mathews, Threshold oxygen levels in sodium necessary for the formation of NaCrO₂ in sodium-steel systems, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 140, 1986, p. 202 à 213.
- [5] I.W. Cavell, M.G. Nicholas, Some observations concerned with the formation of sodium chromite on AISI 316 exposed to oxygenated sodium, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 95, 1980, p. 129 à 144.
- [6] M. Rivollier, J-L. Courouau, M. Tabarant, C. Blanc, M-L. Giorgi, Oxidation of 316L(N) stainless steel in liquid sodium at 650 °C, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 500, 2018, p. 337 à 348.
- [7] A.G. Crouch, The growth and stability of sodium chromite and its influence on corrosion, Second international conference on liquid metal technology in energy production, Richland, Washington, 1980, p. 20 à 24, ANS (conf-800401-p2, UC-79A).
- [8] V.I. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems. 1. Growth of the chemical compound layers at the interface between 2 elementary substances – one compound layer, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 1986, p.3078 à 3084.
- [9] P.F. Tortorelli, Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Liquid Metals, in *ASM Metals Handbook*, Vol. 13: Corrosion, 1987, p. 112 à 121.
- [10] M. Rivollier, Corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en présence d'oxygène, thèse de doctorat en sciences des matériaux, sous la direction de J-L. Courouau et M-L. Giorgi, Université Paris-Saclay, 2017, p. 14 à 32.
- [11] E.L. Zebroski, R.S. Young, F.A. Comprelli, Effects of mass transfer, and of changes in properties, on austenitic steels in flowing sodium, in *Alkali Metal Coolant*, Proceedings of a symposium, Vienne : IAEA, 1967, p.195 à 211.
- [12] E. Yoshida, T. Furukawa, Corrosion issues in sodium-cooled fast reactor (SRF) systems, chapitre 21 de *Nuclear corrosion science and engineering*, Cambridge – Philadelphia : Woodhead Publishing Limited, D. Féron, 2012, p.773 à 806.
- [13] T. Furukawa, S. Kato, E. Yoshida, Compatibility of FBR materials with sodium, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 392, 2009, p. 249 à 254.
- [14] A.W. Thorley, P. Michaille, Fission and corrosion product behaviour in liquid metal fast breeder reactors (LMFBRs). IAEA-TECDOC-687; Vienna, 1993.

- [15] J.R. Weeks, H.S. Isaacs, Corrosion and deposition of steels and nickel-base alloys in liquid sodium, in *Advances in corrosion science and technology*, Vol. 3, New York – London: Plenum press, 1973.
- [16] M. Rivollier, J. L. Courouau, C. Blanc, F. Jomard, M. L. Giorgi, Further insights into the mechanisms involved in the corrosion of 316L(N) austenitic steel in oxygenated liquid sodium at 550 °C, *Corrosion Science*, Vol. 165, 2020, p. 108399.
- [17] R. Shuttleworth, G.L.J. Bailey, The spreading of a liquid over a rough solid, *Discussion Faraday Soc*, Vol 3, 1948, p. 16 à 22.
- [18] R.J Good, A thermodynamic derivation of Wenzel's modification of Young's equation for contact angles; together with a theory of hysteresis, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 74, 1952, p. 5041 à 5042.
- [19] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, 2005.
- [20] C.C. Addison, *The Chemistry of the Liquid Alkali Metals*, John Wiley & Sons Inc, New York, NY (USA), 1984.
- [21] B. Barkia, T. Auger, J.L. Courouau, J. Bourgon, Multiscale investigation of crack path and microstructural changes during liquid metal embrittlement of 304L austenitic steel in liquid sodium, *Corrosion Science*, Vol. 127, 2017, p. 213 à 221.
- [22] E.N. Hodkin, D.A. Mortimer, M. Nicholas, The wetting of some ferrous materials by sodium, *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference organized by the British Nuclear Energy Society, held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London: The British Nuclear Energy Society 1973, p. 167 à 170.
- [23] A.W. Thorley, C. Tyzack, Corrosion behaviour of steels and nickel alloys in high temperature sodium, *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference Organized by the British Nuclear Energy Society, Held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London: London: The British Nuclear Energy Society, 1973, p. 257 à 273.
- [24] B. H. Kolster, Influence of sodium conditions on the rate for dissolution and metal/oxygen reaction of AISI 316 in liquid sodium, in *Second international conference on liquid metal technology in energy production – Proceedings part 1, April 20-24, 1980*, Richland, Washington, J.M. Dahlke, 1980, p. 7-53 à 7-61.
- [25] T. Gnanasekaran, R.K. Dayal, Liquid metal corrosion in nuclear reactor and accelerator driven systems, chapitre 10 de *Nuclear corrosion science and engineering*, Cambridge – Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, D. Féron, 2012, p. 301 à 328.
- [26] T. Suzuki, I. Mutoh, T. Yagi, Y. Ikenaga, Sodium corrosion behavior of austenitic alloys and selective dissolution of chromium and nickel, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 139, 1986, p.97 à 105.
- [27] A. Maruyama, S. Nomura, M. Kawai, S. Takani, Y. Ohta, H. Atsumo J. *Jpn. Atom. Energy Soc.*, 26 (1984), p. 59 (in Japanese) ---- ou ----- T. Furukawa, S. Kato, E. Yoshida, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 392, 2009, p 249 à 254.

- [28] H.U. Borgsted, C.K. Mathews, *Applied Chemistry of the Alkali Metals*, Plenum Press, New-York, 1987, p. 218 à 219.
- [29] M.G. Barker et D.J. Wood, *The Corrosion of Chromium, Iron and Stainless Steel in Liquid Sodium*, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 35, 1974, p. 315 à 323.
- [30] A. W. Thorley and J. A. Bardsley, *Structural changes in materials exposed to liquid sodium*, *Journal of Royal Microscopical Society*, Vol. 68, 1968, p. 431.
- [31] J. Zhang, T.F. Marcille, R. Kapernick, *Theoretical Analysis of Corrosion by Liquid Sodium and Sodium-Potassium Alloys*, *Corrosion* 64-7, 2008, p.563 à 573.
- [32] J. L. Jaech, E. L. Dunn, K. B. Stewart, *Statistical Analysis of 1961 to 1964 Sample Weight Change Data*, GEAP -48 30, AEC Research and Development Report, October, 1965.
- [33] B.A. Nevzorov, *Corrosion of Structural Materials in Sodium*, Jerusalem: Israel Program for Scientific Translation 1970, Translated from *Korroziya konstruktsionnykh materialov v natrii*, *Eksperimental'noe issledovanie mekhanizma*, Moskva: Atomizdat, 1968 (In Russian).
- [34] A.G. Crouch, P.R. Bussey, *Corrosion of Ferritic Steels in Flowing Sodium*, Ferritic steels for fast reactor steam generators, London: The British Nuclear Energy Society, 1978, p. 258 à 263.
- [35] W.P. Stanaway and R. Thompson, second Intern. Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Conf-800401-P2 (Richland, Washington, 1980, p. 18 à 54
- [36] R.M. Singer, A.H. Fleitman, J.R. Weeks et H.S. Isaacs, *Measurements of the Solubility of Iron and Chromium in Sodium*, in *Corrosion by Liquid Metals*, Proceedings of the sessions on corrosion by liquid Metals of the 1969 fall meeting of the metallurgical society of AIME, October 13-16, 1969, Philadelphia, Pennsylvania, New York - London: Plenum Press 1970, p. 561 à 576.
- [37] A. D. Bogard, *The solubility of Iron in Sodium Metal, Sodium-Sodium Oxide, and Sodium-Sodium Oxide-Sodium Hydroxide*. US. Report N.R.L. 4131, (1953). Data included in R. A. Baus, A. D. Bogard, J. A. Grand, L. B. Lockhart, R. R. Miller, and D. D. Williams, *Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 9 United Nations*, New York, 1956, p. 356.
- [38] A. W. Thorley, *The Corrosion of Iron in Sodium and the Influence of Alloying Elements on its Mass Transfer Behavior*. *Materials Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, Karlsruhe, 1981, Plenum. Press. p. 19.
- [39] L. Brissonneau, *New Considerations on the Kinetics of Mass Transfer in Sodium Fast Reactors: an attempt to consider irradiation effects and low temperature corrosion*, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 423, 2012, p. 67 à 78.
- [40] P. Roy, G. J. Licina, *Interdependence of Various Parameters on Corrosion of Stainless Steel Heat Exchange Materials in Flowing Sodium*, 74 PWR 19 IEEE, ASME Conference, Florida, USA, September 1975.

- [41] B.H. Kolster and L. Bos, Corrosion Transport and Deposition of Stainless Steel in Liquid Sodium, Proceedings of the International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, PA, 1976, p. 368.
- [42] F. Balbaud-Celerier, F. Barbier, Investigation of models to predict the corrosion of steels in flowing liquid lead alloys, Journal of Nuclear Materials, Vol. 289, 2001, p. 227 à 242.
- [43] A. W. Thorley, A. Blundell, J. A. Bardsley, R. Lloyd, Mass Transfer Behaviour of Stainless Steels in Flowing Sodium Environments at Different Oxygen Levels. 4th International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology, Avignon, France, 17-21 Oct 1988. Ed SFEN F-75724 Paris, Vol 3, p. 532/1-13.
- [44] J. Zhang, P. Hosemann, S. Maloy, Models of liquid metal corrosion, Journal of Nuclear Materials, Vol. 404, 2010, p. 82 à 96.
- [45] T. Y. Chen, A. A. Moccari, et D. D. Macdonald, Development of Controlled Hydrodynamic Techniques for Corrosion Testing, NACE Corrosion Journal, Vol. 48, 1992, p. 239 à 255.
- [46] T. Furukawa et E. Yoshida, Material Performance in Sodium, Comprehensive Nuclear Materials, Vol. 5, 2012, p. 327 à 341.
- [47] J. R. Weeks, C. J. Klamut and D. H. Gurinsky, Corrosion by the Alkali Metals, in Alkali Metal Coolants, proceedings of the Symposium on Alkali Metal Coolants-Corrosion Studies and System Operating Experience, Vienna, 1967.
- [48] C. Bagnall, D.C. Jacobs, Relationship for Corrosion of Type 316 Stainless Steel in Liquid Sodium, 1975, WARD-NA-3045-23.
- [49] W. F. Brehm, R. P. Anantamula, Corrosion product release into sodium from austenitic stainless steel, Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Karlsruhe, 1981.
- [50] C.B. Shiels, C. Bagnall, A.R. Keeton, R.E. Witkowski, R.P. Anantamula, Characterization of the Sodium Corrosion Behavior of Commercial Austenitic Stainless Steels, Proceedings of the Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, CONF-800401-P1, Richland, Washington, 1980, p. 7-11 à 7-17.
- [51] Vaidehi Ganesan, V. Ganesan, H.U. Borgstedt, Analysis of CREVONA sodium loop material, Journal of Nuclear Materials, Vol. 312, 2003, p. 174 à 180.
- [52] A.V. Karpov, M.Kh. Kononyuk, L.I. Mamaev, Yu.L. Kulikov, Compatibility of Structural Materials with Sodium According to Data from the Experience Gained in 40 Years of Operation of the BR-5/BR-10 Reactor, Atomic Energy, Vol. 91, 2001, p. 951 à 955.
- [53] N. D. Kraev, T. S. Zhuravleva, V. V. Zotov, O. V. Starkov, Effect of sodium flow rate and oxygen content on corrosion of steels, Kernenergie, Vol. 21, 1978, p. 244 à 248.
- [54] P. Roy, M. F. Gebhardt, Corrosion and Mass Transport of stainless Steels in Sodium Systems. USAEC Report GEAP-1354, General Electric Company, September 1969.

- [55] M. C. Rowland, D. E. Plumlee and R. S. Young, Sodium Mass Transfer: XV. Behavior of selected steels Exposed in Flowing Sodium Test Loops, GEAP- 4831, March 1965.
- [56] H. U. Borgstedt, Experimental corrosion results compared to calculated corrosion rates from different models, Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Richland, Avril 20-24, 1980; Edited by J. M. Dahlke, Ed. IAEA Conf-800401-P1 UC-79A, Richland, 1980, p. 7.1 à 7.10.
- [57] J.D. Noden, A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium, Journal of the British Nuclear Energy, Vol. 12-1, 1973, p. 57 à 62.
- [58] R. S. Young, R. W. Lockhart, Sodium Components Development Program - General Electric sodium mass-transfer program - Chicago Conference 650620, 1965, p. 18 à 35.
- [59] Programme CORONA. Note de présentation; SYFRA 90612; CEA Cadarache: 1993.
- [60] K. Lida, Y. Asada, K. Okabayashi, T. Nagata, Construction codes developed for prototype FBR Monju, Nuclear Engineering Design, Vol. 98, 1987, p. 283 à 288.
- [61] P. Baqué, Corrosion des Aciers Austénitiques par le Sodium Faiblement Pollué par l'Oxygène. Modèle concernant les aciers Z2 à 6 CND 18-12 (316), Note technique CEA 80/511 CEA/DEDR/DRNR/STRAS/SEML, 1980.
- [62] F. Masse, G. Rouvière, Activation, Corrosion and Contamination in Fast Breeder Reactors. Validation of Models with Experimental Data, Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2, 1995, p. 35 à 46.
- [63] H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, E. Wollensack, in: H.U. Borgstedt (Ed.), Material Behaviour and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum, New York, 1982, p. 185.

3. État de l'art de la corrosion du fer pur par le sodium liquide

L'étude bibliographique du chapitre 2 a montré l'existence de deux régimes de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide. Étant donné le besoin de garantir une durée de vie des Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) d'au moins 60 ans, nous allons nous intéresser à l'étude du régime permanent. En effet, la quasi-totalité de la corrosion se produit durant le régime permanent, qui s'établit au bout des 4 – 6 premiers mois de fonctionnement. C'est pourquoi la dissolution surfacique du fer dans le sodium liquide durant ce second régime nous paraît essentielle. Le régime permanent sera donc caractérisé à partir de l'étude des mécanismes de corrosion du fer pur par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous.

L'objectif de ce troisième chapitre est de rappeler l'état des connaissances sur la corrosion du fer pur par le sodium liquide. L'équilibre d'un système fer-oxygène-sodium sera d'abord étudié (§ 3.1), suivi par l'étude de la cinétique de corrosion (§ 3.2), notamment du point de vue de l'hypothèse d'une complexation chimique. Enfin, les modèles seront discutés pour en retenir un mécanisme plausible (§ 3.3). Cette étude bibliographique de l'état de l'art de la corrosion du fer par le sodium liquide permettra de décrire les étapes élémentaires du processus réactionnel, d'évaluer les paramètres du modèle de dissolution avec des données appropriées pour le régime permanent, et de discuter l'étape limitante du processus réactionnel.

3.1 Étude de l'équilibre fer- oxygène-sodium

La force motrice de la dissolution du fer dans le sodium liquide, à une température donnée, réside dans l'écart entre la solubilité du fer dans le sodium liquide et la concentration du fer dissous dans le sodium liquide. La connaissance de la solubilité du fer dans le sodium liquide est indispensable pour déterminer le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide. Les premiers travaux sur l'évaluation de cette grandeur datent du début des années 1950 et ont été poursuivis jusqu'au début des années 1980. Cependant, d'après les données de la littérature rapportées d'abord par Anthrop [1], ensuite par Claar [2] et plus récemment par Awasthi et Borgstedt [3], il existe une controverse concernant la solubilité du fer dans le sodium liquide et les données diffèrent dans certains cas de trois ordres de grandeurs [4-5]. Cette dispersion des données est liée en grande partie à la difficulté du contrôle de la chimie du sodium liquide, et en particulier de la teneur en oxygène dissous [1-3]. L'utilisation de différentes techniques par les auteurs, telles que la radiochimie ou la spectrométrie, peut également contribuer à cette dispersion des données. D'après Awasthi et Borgstedt [3], une autre source d'erreur pourrait provenir de l'échantillonnage du sodium liquide nécessaire à l'analyse d'une partie représentative du métal liquide. Cette opération, employée par tous les auteurs, peut conduire à une précipitation des particules de fer et à l'inhomogénéité des échantillons, suite à la solidification du mélange à basse température. Ainsi, les mesures de solubilité se basant sur cette méthode, contribuent à la dispersion des résultats.

3.1.1 Solubilité du fer dans le sodium liquide

En général, la solubilité des éléments métalliques dans le sodium liquide peut être exprimée en fonction de la température comme suit :

$$\log(s_M^{Na}) = A + \frac{B}{T} \quad (3.1)$$

avec s_M^{Na} : la solubilité de l'élément métallique dans le sodium liquide (ppm)¹, A : une constante relative au terme d'entropie, B : une constante relative au terme d'enthalpie et T : la température (K). Par définition, pour un élément M pur, la solubilité de M dans le sodium liquide correspond à la teneur en M dans le sodium liquide en équilibre avec l'élément M solide.

Dans la suite de ce paragraphe, la solubilité du fer dans le sodium liquide sera notée, s_{Fe}^{Na} (ppm). Les mesures de s_{Fe}^{Na} ont été entreprises par trois laboratoires (Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL), Mine Safety Appliances (MSA) et U.S. Naval Research Laboratory (NRL)) dès les années 50. Les premiers travaux sur la solubilité du fer dans le sodium liquide ont été menés par Epstein [6] au sein du KAPL. Les essais ont été réalisés avec du sodium liquide, contenu dans un creuset de fer, contenant approximativement 200 ppm d'oxygène dissous. Cependant, l'auteur ne spécifie ni la technique de contrôle de la chimie du sodium liquide ni les données qui ont permis de s'assurer que l'équilibre thermodynamique était atteint. À l'issue des essais, des échantillons de sodium liquide ont été prélevés dans des récipients en nickel et analysés par spectrométrie de masse. Epstein [6] a ensuite utilisé la méthode des moindres carrés afin de comparer ces données expérimentales à un modèle mathématique. l'auteur a développé l'équation (3.2) afin de décrire l'évolution de s_{Fe}^{Na} en fonction de la température :

$$s_{Fe}^{Na} = 1,47 + 0,03 \cdot T \quad (3.2)$$

Les données expérimentales brutes utilisées ne sont pas précisées. D'après l'équation (3.2), la solubilité du fer dans le sodium liquide varie linéairement entre 8,1 ppm et 15,9 ppm dans l'intervalle de températures compris entre 231 °C et 482 °C.

Rodgers et al. [7] ont mesuré la solubilité du fer dans du sodium statique contenu dans un creuset, ainsi que dans une boucle de sodium en convection forcée. Le matériau de structure utilisé était le nickel. La teneur en oxygène dissous, notée w_O^{Na} (ppm), a été estimée à partir de la température du piège froid de la boucle, en supposant que la limite de solubilité était atteinte dans le piège froid. Aucune mesure directe de w_O^{Na} n'a donc été réalisée. Les auteurs ont utilisé la technique de spectrométrie de masse afin d'évaluer s_{Fe}^{Na} . Les résultats obtenus, répertoriés dans le tableau 3.1, montrent que s_{Fe}^{Na} est croissante en fonction de la température et que les valeurs obtenues en statique sont très proches de celles obtenues en dynamique. Aucune influence de la teneur en oxygène dissous sur la solubilité apparente du fer n'a été détectée dans l'intervalle compris entre 50 ppm et 450 ppm. Ces résultats montrent les limites du contrôle de w_O^{Na} à partir de la température du piège froid. Les résultats de ces essais ne semblent pas cohérents et ne permettent pas de mettre en évidence la dépendance de la solubilité du fer dans le sodium liquide à la teneur en oxygène dissous [1-3]. Par ailleurs, peu de détails sur les procédures expérimentales sont fournies.

¹ ppm mass : partie par million massique (µg/g).

Sodium statique	T ($^{\circ}C$)	218	521	-
	w_O^{Na} (ppm)	20	20	-
	s_{Fe}^{Na} (ppm)	6	13	-
Boucle de sodium	T ($^{\circ}C$)	213	518	538
	w_O^{Na} (ppm)	20	20	50 – 450
	s_{Fe}^{Na} (ppm)	5	14	9 (en moy)

Tableau 3.1. Solubilité apparente obtenue par Rodgers et al [7].

Un des travaux des années 50, le plus cité dans la littérature, est celui de Baus et al. [8] effectué au sein du NRL. Les auteurs ont étudié la solubilité du fer dans le sodium liquide à différentes teneurs en oxygène dissous et pour une température comprise entre 230 et 544 $^{\circ}C$. Pour cela, des feuillards de fer irradiés ont été immergés dans du sodium liquide préalablement purifié et contenu dans un creuset en acier 347. Une technique de comptage radiochimique a été donc appliquée pour suivre la radioactivité du fer dissous dans le sodium liquide et déterminer s_{Fe}^{Na} . La technique de purification du sodium liquide n'a pas été précisée. La teneur en oxygène dissous a été fixée par l'ajout d'une masse donnée d'oxyde de sodium, Na_2O , dans le sodium liquide. À l'issue d'une durée d'immersion de 4 h, au bout de laquelle l'équilibre entre le fer solide et le sodium liquide est supposé être atteint, des échantillons de sodium liquide ont été prélevés à travers un tube en acier 347 et un filtre en nickel (149 μm). D'après les auteurs, la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre a été estimée à 15 min. En présence d'une teneur en oxygène dissous inférieure à 30 ppm, Baus et al. [8] ont développé la corrélation suivante :

$$s_{Fe}^{Na} = 2,28 \cdot 10^{-3} - 1,63 \cdot 10^{-5} \cdot T + 5,63 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (3.3)$$

avec T : la température ($^{\circ}C$). Pour notre température d'étude ($T = 550$ $^{\circ}C$), la loi de Baus [8] estime une valeur de solubilité de 0,01 ppm. Les auteurs ont également développé une corrélation pour des teneurs en oxygène dissous proches de la saturation (~ 1900 ppm à 550 $^{\circ}C$ d'après la loi de Noden [17]) :

$$s_{Fe}^{Na} = 3,17 \cdot 10^{-2} - 1,71 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,51 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (3.4)$$

Pour $T = 550$ $^{\circ}C$, la deuxième loi de Baus et al. [8] donne une solubilité d'environ 0,04 ppm. Ainsi, les résultats obtenus au sein du NRL montrent sans équivoque l'effet de l'ajout de l'oxygène dissous sur la valeur de s_{Fe}^{Na} .

Une nouvelle campagne expérimentale a été entreprise au début des années 70, au sein des laboratoires AI, BNL, AERE et UKEA, en vue d'améliorer la mesure de la solubilité du fer dans le sodium liquide. Eichelberger et McKisson (AI) [9] ont étudié la solubilité du fer dans du sodium liquide de haute pureté, purifié par un getter de zirconium, et contenu dans un creuset de fer irradié de 99,996 wt. % de pureté. La plage de températures des essais s'étendait de 500 à 991 $^{\circ}C$. Des échantillons de sodium liquide d'environ 1,5 g ont été récupérés dans des récipients en titane ou en $Nb - 1 Zr$, par la technique d'inversion, qui consiste à inverser le creuset et laisser le sodium liquide s'écouler par gravité. Ces échantillons ont été ensuite analysés par spectroscopie gamma. Cependant, les résultats obtenus sont très dispersés et ne montrent aucune dépendance apparente à la température. Les valeurs de solubilité mesurées ont variés de 0,4 à 99 ppm

En parallèle, Singer et al. (BNL) [10] ont étudié l'évolution de la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide en fonction de la température et de l'activité de l'oxygène dissous. Pour cela, plusieurs essais ont été réalisés à 486 °C, 550 °C et 600 °C, en utilisant un creuset en fer hautement irradié et contenant du sodium liquide purifié à l'aide d'un getter d'uranium. L'oxygène a été ajouté dans le sodium liquide sous forme de peroxyde de sodium, Na_2O_2 . Pour chaque température, la solubilité moyenne du fer dans le sodium liquide a été mesurée par radiochimie. La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre a été estimée par les auteurs à 24 h. D'après les données expérimentales obtenues (figure 3.1), il s'avère pour chaque température que la solubilité du fer dans le sodium liquide ne dépend pas de l'activité en oxygène dissous si $a_o < 0,1$, et en dépend pour les teneurs plus élevées en oxygène. Ainsi, la solubilité du fer reste à peu près constante pour une température donnée et une activité en oxygène dissous inférieure à 0,1. Compte tenu de ces résultats, les auteurs ont développé une loi de solubilité valable pour des températures comprises entre 486 °C et 600 °C et une activité en oxygène dissous inférieure à 0,1 :

$$\log(s_{Fe}^{Na}) = 5,16 - \frac{4310}{T} \quad (3.5)$$

avec T : la température (K). Pour une température de 550 °C, la loi de Singer et al. [10] estime une solubilité de l'ordre de 0,8 ppm. Cette valeur est environ de deux ordres de grandeur plus élevée que celle estimée par Baus et al. [8]. Il est à noter que l'activité en oxygène dissous a été définie par les auteurs comme la fraction massique en oxygène dissous divisée par la solubilité de l'oxygène dissous dans le sodium liquide, $w_o^{Na,sat}$ (ppm), mesurée par Minushkin et Kissel [11] dans les mêmes installations du BNL :

$$\log(w_o^{Na,sat}) = 6,46 - \frac{2600}{T} \quad (3.6)$$

avec T : la température (K). Ainsi, une activité en oxygène dissous de 0,1 correspondrait à une fraction massique en oxygène dissous d'environ 200 ppm. Les travaux de Singer et al. [10] ont permis de confirmer la dépendance de la solubilité du fer dans le sodium liquide à la teneur en oxygène dissous, pour une activité en oxygène supérieure à 0,1. Cependant, ces résultats ne permettent pas d'expliquer la dépendance de la vitesse de dissolution du fer à la teneur en oxygène dissous, notamment pour une activité en oxygène inférieure à 0,1 (figure 3.1). Le faible nombre de mesures effectuées par Singer et al. [10] pour les faibles teneurs en oxygène dissous, peut être à l'origine de l'obtention de valeurs de solubilité relativement proches. De plus, la méthode d'analyse appliquée par les auteurs est moins précise pour les plus faibles teneurs en oxygène dissous.

Afin d'affiner la mesure de s_{Fe}^{Na} pour les très faibles teneurs en oxygène dissous, Fleitmann et Isaacs² ont réalisé de nouvelles mesures au BNL, en suivant un protocole expérimental différent de celui employé par Singer et al. [10]. En effet, au lieu d'utiliser un creuset en fer irradié, la démarche a consisté à immerger des échantillons de fer irradié dans du sodium liquide contenu dans un creuset en molybdène. Les techniques de purification et d'analyse du sodium liquide sont identiques à celles utilisées par Singer et al. [10]. Polley et Skyrme [5] ont exploité les données expérimentales obtenues par Fleitman et Isaacs à 650 °C et 750 °C, et en présence d'une teneur en oxygène dissous inférieure à 1 ppm, et ont développé une loi de solubilité :

² Travaux non publiés

$$\log(s_{Fe}^{Na}) = -0,89 - \frac{2347}{T} \quad (3.7)$$

avec T : la température (K). À $550\text{ }^{\circ}C$, la nouvelle loi du *BNL* estime une solubilité de l'ordre de $0,0002\text{ ppm}$. Cette valeur est environ trois ordres de grandeur plus faible que celle proposée auparavant par Singer et al. [10]. Fleitman et Isaacs ont également examiné l'évolution de la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide, en ajoutant différentes masses de Na_2O solide. Les résultats obtenus ont montré une dépendance de la solubilité du fer à la teneur en oxygène dissous, qui persiste jusqu'aux niveaux d'oxygène les plus bas [3]. La corrélation développée par Polley et Skyrme [5] sur l'effet de l'oxygène dissous, en se basant sur les résultats de Fleitman et Isaacs, est donnée par l'équation (3.8) :

$$\log(s_{Fe}^{Na}) = -0,89 - \frac{2347}{T} + 1,45 \cdot \log(w_O^{Na}) \quad (3.8)$$

avec T : la température (K). À $550\text{ }^{\circ}C$ et 10 ppm d'oxygène dissous, la solubilité du fer est évaluée à $0,005\text{ ppm}$. D'après l'équation (3.8), la solubilité du fer dans le sodium liquide suit une loi de puissance en fonction de la teneur en oxygène dissous, avec un ordre 1,45. L'application de cette loi de solubilité dans les modèles cinétiques classiques, permet d'estimer des vitesses de corrosion du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement. Cette corrélation est donc recommandée et couramment utilisée.

Une des dernières mesures connues de la solubilité du fer dans le sodium liquide a été effectuée par Stanaway et Thompson [12] au AERE. Les auteurs ont immergé des feuillards de fer radioactifs (de pureté $99,995\text{ wt. \%}$), avec une activité spécifique connue, dans des capsules en nickel contenant 2 à 3 g de sodium liquide préalablement purifié à l'aide d'un getter d'uranium. La durée nécessaire pour atteindre la saturation du bain de sodium a été estimée à $\sim 48\text{ h}$ et une technique de radiochimie a été par la suite appliquée afin de mesurer la solubilité du fer dans le sodium liquide. Les auteurs ont réalisé une régression linéaire sur les données expérimentales obtenues afin d'exprimer l'évolution de la solubilité du fer en fonction de la température. L'équation (3.9) est valable pour les faibles teneurs en oxygène dissous et pour une température comprise entre $385\text{ }^{\circ}C$ et $724\text{ }^{\circ}C$:

$$\log(s_{Fe}^{Na}) = 4,720 - \frac{4116}{T} \quad (3.9)$$

avec T : la température (K). À $550\text{ }^{\circ}C$, cette loi estime une solubilité d'environ $0,5\text{ ppm}$.

Stanaway et Thompson [12] ont également réalisé des mesures de solubilité en présence d'une teneur en oxygène dissous de $360 \pm 20\text{ ppm}$ et dans un intervalle de température compris entre $450\text{ }^{\circ}C$ et $775\text{ }^{\circ}C$. Malgré la dispersion des données obtenues, les auteurs ont remarqué une nette augmentation de la solubilité du fer dans le sodium liquide et ont supposé qu'elle était liée à la formation de l'oxyde Na_4FeO_3 . Les auteurs ont proposé l'équation (3.10) pour estimer la solubilité du fer, dans les conditions précisées précédemment :

$$\log(s_{Fe}^{Na}) = 1,804 - \frac{824}{T} \quad (3.10)$$

avec T : la température (K). À $550\text{ }^{\circ}C$, la deuxième loi de Stanaway et Thompson [12] estime une solubilité de l'ordre de $6,4\text{ ppm}$. Cette valeur est supérieure à celle estimée en absence d'oxygène dissous (équation 3.9) d'environ un ordre de grandeur. Ainsi, les travaux de Stanaway et Thompson [12] permettent de confirmer l'effet de l'oxygène dissous sur la solubilité du fer dans le sodium liquide. Il faut noter que les auteurs ont également testé d'autres

teneurs en oxygène dissous. Cependant, les données expérimentales obtenues sur la solubilité du fer dans le sodium liquide sont très dispersées et ne permettent pas de développer une loi de solubilité.

Le choix d'une loi de solubilité du fer dans le sodium liquide est très difficile car les données obtenues par les différents auteurs sont très dispersées et peuvent varier de plus de trois ordres de grandeur. Cependant, les lois présentées ont souligné une augmentation de la solubilité du fer dissous dans le sodium liquide en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous. Cet effet de l'oxygène dissous pourrait s'expliquer par la formation d'oxydes ternaires solides sur les surfaces ou en solution (particules). Dans la région de stabilité de ces oxydes solides, le fer pourrait se dissoudre dans le sodium liquide sous forme atomique ou oxydée. La solubilité du fer dans le sodium liquide serait donc égale à la somme de deux contributions :

$$s_{Fe}^{Na} = C_{Fe,atomique}^{Na} + C_{Fe,oxydée}^{Na,sat} \quad (3.11)$$

avec s_{Fe}^{Na} : la solubilité du fer dans le sodium liquide (ppm), $C_{Fe,atomique}^{Na}$: la concentration du fer atomique dans le sodium liquide à saturation (ppm) et $C_{Fe,oxydée}^{Na,sat}$: la concentration du fer sous forme oxydée à saturation (ppm).

L'objectif de la partie 3.1.2 est de tenter d'expliquer l'effet de l'oxygène dissous sur la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide par la formation de ces oxydes solides. Pour cela, la stabilité de certains oxydes de fer et de sodium doit être étudiée en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous.

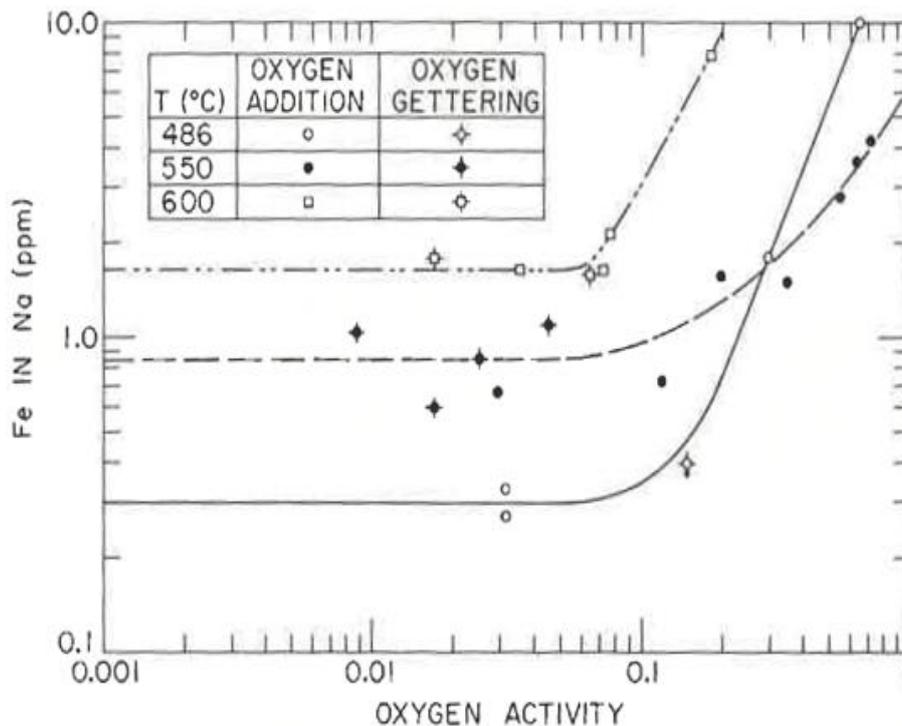


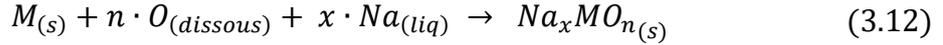
Figure 3.1. Données expérimentales obtenues par Singer et al. [10] sur l'évolution de la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide en fonction de l'activité de l'oxygène dissous à 486, 550 et 600 °C.

3.1.2 Stabilité des oxydes solides

D'après les travaux de Bhat et Borgstedt [13], les trois principaux oxydes solides de fer et de sodium qui peuvent se former à la surface des aciers sont : Na_4FeO_3 , Na_2FeO_2 et $NaFeO_2$. En plus de ces oxydes de fer, l'exposition des aciers austénitiques au sodium liquide, en présence d'une teneur suffisante en oxygène dissous, conduit principalement à la formation de la chromite de sodium, $NaCrO_2$ [13-15].

○ Enthalpies libres standards de formation des oxydes solides

Dans le cas général, la réaction chimique de formation d'un oxyde solide à la surface d'un métal s'écrit :



avec $M_{(s)}$: l'élément métallique solide considéré, $O_{(dissous)}$: l'oxygène dissous dans le sodium liquide, $Na_{(liq)}$: le sodium liquide, Na_xMO_n : l'oxyde ternaire solide et n et x : des coefficients stœchiométriques. Dans ce paragraphe, la formation des oxydes ternaires solides est envisagée à partir des éléments métalliques purs pris dans leur état standard : sodium pur à l'état liquide, métal solide pur et stable et oxygène à l'état gazeux à la pression standard de 1 atm.

L'application de la loi d'action de masse correspondant à cette réaction chimique donne :

$$\Delta G_r = \Delta G_{f,Na_xMO_n}^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{Na_xMO_n}}{a_M \cdot a_O^n \cdot a_{Na}^x} \right) \quad (3.13)$$

avec ΔG_r : la variation de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) de la réaction chimique, $\Delta G_{f,Na_xMO_n}^\circ$: l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde Na_xMO_n , $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$: la constante des gaz parfaits, T : la température (K) et a_{Na} , a_O , a_M , et $a_{Na_xMO_n}$: respectivement les activités du sodium liquide, du métal, de l'oxygène dissous et de l'oxyde ternaire solide, $a_{Na} \approx 1$ (solvant presque pur), $a_M = 1$ (solide pur) et $a_{Na_xMO_n} = 1$ (oxyde formé supposé pur).

Par définition, le potentiel chimique d'un élément i , noté μ_i , peut être exprimé en fonction de son activité à l'aide de l'équation (3.14) :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(a_i) \quad (3.14)$$

avec μ_i° : le potentiel chimique de i pris dans son état standard. Par convention, pour les éléments pris dans leur état standard de référence, $\mu_i^\circ = 0$. Lorsque l'équilibre thermodynamique est établi, la variation de l'enthalpie libre de la réaction chimique est nulle. Ainsi, en injectant l'équation (3.14) dans l'équation (3.13), le potentiel chimique de l'oxygène est obtenu en fonction de l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde solide Na_xMO_n :

$$\mu_O = \frac{1}{n} \cdot \Delta G_{f,Na_xMO_n}^\circ \quad (3.15)$$

Shaiu et al. [14] ont évalué les enthalpies libres standards de formation d'un grand nombre d'oxydes ternaires susceptibles de se former au contact du sodium liquide. Il s'agit de l'une des études la plus complète et couramment utilisée dans la littérature. Le jeu de données obtenu par ces auteurs sur les enthalpies libres standards de formation de $NaCrO_2$, Na_4FeO_3 ,

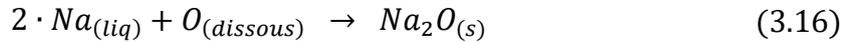
Na_2FeO_2 et $NaFeO_2$, sont données dans le tableau 3.2 en fonction de la température, dans le domaine de température compris entre 427 °C et 827 °C. Ces données seront utilisées dans notre étude afin de tracer les droites de stabilité de ces oxydes ternaires en fonction de la température dans le diagramme d'Ellingham (figure 3.2).

Oxydes	$\Delta G_{f,Na_xMO_n}^\circ$ (KJ/mol), T (K)
$NaCrO_2$	$-874,6 + 0,20921 \cdot T$
Na_4FeO_3	$-1214,17 + 0,34269 \cdot T$
Na_2FeO_2	$-777 + 0,20795 \cdot T$
$NaFeO_2$	$-701,7 + 0,18945 \cdot T$

Tableau 3.2. Données obtenues par Shaiu et al [14] sur les enthalpies libres standard des principaux oxydes ternaires susceptibles de se former au contact du sodium liquide.

○ Iso-concentrations d'oxygène

Afin de déterminer le domaine de stabilité de ces oxydes solides en fonction de la teneur en oxygène dissous, les droites d'iso-concentrations d'oxygène doivent également être tracées dans le diagramme d'Ellingham. Soit la réaction de formation de l'oxyde de sodium solide suivante :



À l'équilibre thermodynamique, la loi d'action de masse, appliquée à cet équilibre, donne :

$$\mu_O = \Delta G_{f,Na_2O}^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{Na_2O}}{a_{Na}^2} \right) \quad (3.17)$$

avec $a_{Na} \approx 1$ (solvant), $a_{Na_2O} = 1$ (oxyde solide pur) et $\Delta G_{f,Na_2O}^\circ$: l'enthalpie libre standard de formation de Na_2O solide, évaluée par Fredrickson et al. [16] en fonction de la température dans un intervalle compris entre 227 °C et 1027 °C :

$$\Delta G_{f,Na_2O}^\circ = -421,5 + 0,1414 \cdot T \quad (3.18)$$

L'équation (3.18) permet de tracer la droite de stabilité de l'oxyde de sodium en fonction de la température dans le diagramme d'Ellingham (figure 3.2).

Si on choisit comme état de référence le sodium liquide saturé en oxygène, l'activité de l'oxygène dissous dans le sodium liquide, alors notée a'_O , est telle que, lorsque le sodium liquide est saturé en oxygène, $a'_O = 1$. En supposant que l'activité de l'oxygène obéit à la loi de Henry, on peut écrire :

$$a'_O = \gamma_O^\circ \cdot x_O^{Na} \quad (3.19)$$

avec γ_O° : le coefficient de Henry de l'oxygène dissous et x_O^{Na} : la fraction molaire de l'oxygène dissous. Le coefficient de Henry ne dépend pas de la fraction molaire d'oxygène dissous. Lorsque le sodium liquide est saturé en oxygène dissous, γ_O° s'exprime donc à l'aide de l'équation (3.20) :

$$\gamma_O^\circ = \frac{1}{x_O^{Na,sat}} \quad (3.20)$$

avec $x_O^{Na,sat}$: la fraction molaire de l'oxygène dissous dans le sodium liquide à saturation. En remplaçant le coefficient de Henry dans l'équation (3.19), par son expression, on obtient :

$$a'_O = \frac{x_O^{Na}}{x_O^{Na,sat}} \quad (3.21)$$

Étant donné que la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide est faible, l'activité de l'oxygène peut également être exprimée comme suit :

$$a'_O = \frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}} \quad (3.22)$$

avec w_O^{Na} : la fraction massique de l'oxygène dans le sodium liquide (*ppm*) et $w_O^{Na,sat}$: la solubilité de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (*ppm*), qui peut être évaluée par la loi de Noden [17] (équation 2.19).

Rivollier et al. [15] ont utilisé l'équation (3.23) afin d'exprimer le potentiel chimique de l'oxygène :

$$\mu_O = RT \cdot \ln(a_O) = RT \cdot \ln(a'_O) + \Delta G_{diss} \quad (3.23)$$

avec ΔG_{diss} : la variation d'enthalpie libre pour la réaction chimique suivante :



où $O_{dissous}^{Na,sat}$ représente l'oxygène dissous dans le sodium liquide à saturation. D'après Rivollier et al. [15], la variation d'enthalpie libre de l'équation (3.24) peut être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta G_{diss} = \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ - 2 \cdot RT \cdot \ln(1 - x_O^{Na,sat}) \quad (3.25)$$

La loi de Noden (équation 3.23) montre qu'à 550 °C, la solubilité de l'oxygène dissous $w_O^{Na,sat} \ll 1$ et donc également $x_O^{Na,sat} \ll 1$. Ainsi, d'après l'équation (3.26), $\Delta G_{diss} \approx \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ$.

Finalement, en remplaçant a'_O dans l'équation (3.23) par son expression donnée par l'équation (3.22), le potentiel chimique de l'oxygène dissous peut être exprimé comme suit :

$$\mu_O = \Delta G_{f,Na_2O}^\circ + RT \cdot \ln\left(\frac{w_O^{Na}}{w_O^{Na,sat}}\right) \quad (3.26)$$

Ainsi, en évaluant μ_O en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous, il est possible de tracer les droites d'iso-concentrations de l'oxygène dissous dans le diagramme d'Ellingham dans le plan (μ_O, T) . Ces droites d'iso-concentrations permettront de déterminer les teneurs en oxygène nécessaires à la formation des différents oxydes solides en fonction de la température.

○ *Diagramme d'Ellingham*

Le diagramme d'Ellingham, $\mu_O = f(T)$, donné par la figure 3.2 et obtenu à partir de l'évaluation des équations (3.15) et (3.17), montre le domaine de stabilité des oxydes solides (Na_2O , $NaCrO_2$, Na_4FeO_3 , Na_2FeO_2 et $NaFeO_2$) en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous. Un oxyde solide peut se former spontanément dans la région située au-dessus de sa droite de stabilité, c'est-à-dire lorsque le potentiel chimique de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est supérieur au potentiel chimique d'équilibre (équation 3.26).

D'après la figure 3.2, il apparaît que $NaCrO_2$ est susceptible de se former à faible teneur en oxygène dissous. En effet, à 550 °C, 2 ppm d'oxygène dissous sont suffisants pour permettre la formation de la chromite de sodium. Ainsi, dans les conditions de fonctionnement normales d'un RNR-Na ($T < 550$ °C et $w_O^{Na} < 10$ ppm), $NaCrO_2$ peut se former à la surface des boucles de transfert de chaleur. À l'inverse de la chromite de sodium, l'oxyde de sodium et les oxydes de fer et de sodium exigent des teneurs trop importantes en oxygène dissous, de l'ordre de 1000 ppm à 550 °C, pour se former. Pourtant, les travaux sur la solubilité du fer dans le sodium liquide, présentés dans la partie 3.1.1, ont mis en évidence un effet de l'oxygène dissous sur cette solubilité, notamment pour les plus faibles teneurs de 20 ppm.

Ces oxydes de fer et de sodium solides sont donc thermodynamiquement instables dans les conditions de fonctionnement normales et ne peuvent pas être impliqués dans le processus de corrosion du fer par le sodium liquide. Ainsi, l'augmentation de la concentration d'équilibre du fer dissous dans le sodium liquide ne peut pas être expliquée par la formation d'oxydes ternaires solides. C'est pourquoi Kolster [18] a proposé une hypothèse de complexation chimique donnant lieu à la formation de composés $Na - Fe - O$, solubles dans le sodium liquide. Ce mécanisme de complexation chimique fera l'objet de la partie 3.1.3.

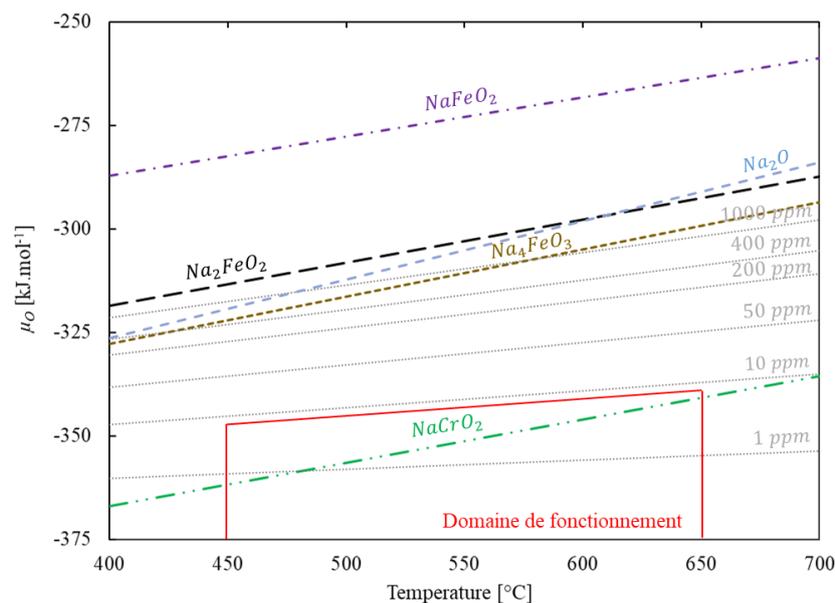


Figure 3.2. Diagramme d'Ellingham des éléments Na, Fe et Cr avec les domaines de stabilité des oxydes ternaires et le domaine de fonctionnement d'un RNR-Na.

3.1.3 Mécanisme de complexation chimique

En chimie inorganique, un complexe est un composé polyatomique formé par l'association d'un cation métallique central avec des molécules neutres ou des anions, appelés ligands. Ces ligands sont susceptibles de fournir un doublet électronique et sont par conséquent chimiquement liés à l'élément métallique central. Les métaux de transitions, tels que le fer, constituent souvent les cations centraux formant les complexes [1]. En chimie des solutions, la complexation permet d'augmenter la solubilité apparente des métaux dans la solution. Par exemple, dans les solutions aqueuses, les éléments ioniques dissous peuvent réagir avec le solvant par des réactions de complexation, ce qui conduit à la modification de la concentration des ions dissous à l'équilibre chimique.

En ce qui concerne la corrosion du fer par le sodium liquide, Kolster [18] a suggéré la formation de complexes $Na - Fe - O$ solubles dans le sodium liquide, afin d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus par Thorley et Tyzack [19] :

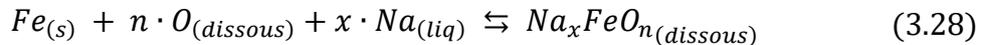
- Influence de la teneur en oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer.
- Dépôt du fer sur les surfaces de la zone froide sous une forme atomique et non pas sous une forme oxydée.
- Teneur en oxygène dissous relativement constante au cours des essais.

D'après Kolster [18], la quantité d'oxygène 'actif' impliquée dans la réaction de complexation, représente une faible fraction par rapport à la quantité totale d'oxygène dissous dans le sodium liquide. Cette forme active d'oxygène consiste d'après Kolster en un ion O^{2-} entouré par des ions Na^+ formant ainsi un cluster. Afin de réduire l'enthalpie libre du système, le fer se lie à ces clusters par des liaisons secondaires faibles et forme par conséquent des complexes $Na - Fe - O$ solubles dans le sodium liquide. La formation de ces complexes solubles peut donc être à l'origine de l'augmentation de la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide en présence d'oxygène dissous.

En considérant les hypothèses de Kolster [18], deux équilibres seraient en compétition lors de la corrosion du fer pur par le sodium liquide contenant de l'oxygène dissous. Le premier concernerait la réaction de solubilisation du fer, sous une forme atomique, dans le sodium liquide :



Pour le second équilibre, il s'agirait d'une réaction de complexation, selon :



avec n et x : les coefficients stœchiométriques. Pour une température T donnée, un équilibre thermodynamique s'établit en solution. La concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre correspondrait donc à la somme de deux contributions :

$$C_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = C_{Fe, atomique}^{Na, sat} + C_{Fe, complex\acute{e}}^{Na, \acute{e}q} \quad (3.29)$$

avec $C_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$: la concentration totale du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre (*ppm*),
 $C_{Fe, atomique}^{Na}$: la concentration du fer atomique dans le sodium liquide à saturation (*ppm*) et
 $C_{Fe, complex\acute{e}}^{Na, \acute{e}q}$: la concentration du fer, sous forme d'un complexe Na-Fe-O, dans le sodium liquide à l'équilibre (*ppm*).

La constante d'équilibre thermodynamique, notée $K_{\acute{e}q}$, associée à l'équation (3.28), s'exprime comme suit :

$$K_{\acute{e}q} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,Na_xFeO_n(dissous)}^\circ}{R \cdot T}\right) \quad (3.30)$$

avec $\Delta G_{f,Na_xFeO_n(dissous)}^\circ$: l'enthalpie libre standard de formation de Na_xFeO_n dissous (J/mol), $R = 8,314 J/mol/K$: la constante des gaz parfaits et T : la température (K).

Par définition, la constante d'équilibre ne dépend que de la température. À une température T donnée, il est possible d'évaluer $K_{\acute{e}q}$ à partir de l'enthalpie libre standard qui accompagne la réaction (3.28). Pour $T' \neq T$, l'équilibre chimique pourrait être déplacé soit dans le sens de formation du complexe $Na_xFeO_n(dissous)$, soit dans le sens de sa décomposition, libérant ainsi le fer. Comme le fer atomique est saturé, il se déposerait alors sur les surfaces.

Cette hypothèse impliquant un mécanisme de complexation chimique permet de rendre compte des observations expérimentales. Cependant, comme cela a été rapporté par Kolster [18], il n'est pas possible de mettre en évidence la formation de ces complexes solubles par des mesures directes. Il paraît donc fondamental de caractériser ce mécanisme de complexation, suivant plusieurs approches :

- Une validation expérimentale consistant à effectuer des mesures précises de la vitesse de dissolution et de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre.
- Une caractérisation thermodynamique de la réaction de complexation visant à déterminer l'évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous.
- Une étude des paramètres influant sur la cinétique de corrosion du fer par le sodium liquide. Une étude bibliographique de la cinétique de cette corrosion fera l'objet de la partie 3.2.

3.2 Étude de la cinétique de la corrosion du fer par le sodium liquide

Les seules données expérimentales rapportées dans la littérature sur la cinétique de la corrosion du fer pur par le sodium liquide, sont celles obtenues par Thorley et Tyzack [19], par Rodgers et al. [20], et par Kolster et Bos [21]. Différentes approches expérimentales ont été appliquées par ces auteurs afin de déterminer l'effet de l'oxygène dissous, de la température et de la vitesse de circulation du sodium liquide, sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide. Ces données expérimentales peuvent être exploitées afin d'évaluer le coefficient de dépendance à l'oxygène dissous et l'énergie d'activation associée à l'étape limitante du processus réactionnel.

Au début des années 50, l'entreprise américaine MSA a étudié l'effet de piégeage à froid d'un joint antigel dans un tuyau de vidange et de remplissage, appliqué à une boucle en nickel remplie de sodium liquide. Dans le cadre de cette étude, Rodgers et al. [20] ont réalisé une série d'essais de corrosion du fer pur par le sodium liquide dans une boucle construite en nickel en convection forcée (vitesse de circulation du sodium liquide, $U_{Na} = 4 m/s$). Des échantillons de fer Armco ont été immergés dans le sodium liquide à $535^\circ C$ et $480^\circ C$, et en présence de différents teneurs en oxygène dissous.

Thorley et Tyzack [19] ont également réalisé une série d'essais de corrosion à haute température des alliages à base de fer par le sodium liquide. Ces essais s'inscrivent dans le

cadre des travaux du laboratoire britannique Risley Nuclear Laboratories (RNL) sur la compatibilité des matériaux de gainage du combustible avec le sodium liquide. Un des objectifs de ces essais a consisté à déterminer le rôle de l'oxygène dissous dans la corrosion du fer pur. Pour cela, la vitesse de corrosion d'échantillons de fer pur, immergés dans le sodium liquide contenant différentes teneurs en oxygène dissous, a été mesurée au niveau du point le plus chaud, 650 °C, d'une boucle en acier doux (99 wt.% de fer), avec $U_{Na} = 7,6 \text{ m/s}$ et une différence de température entre la zone chaude et la zone froide de $\Delta T = 25 \text{ °C}$. De plus, plusieurs vitesses de circulation du sodium liquide, ont été testées et les résultats obtenus ont montré une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de U_{Na} jusqu'à 12 m/s (la vitesse étudiée la plus élevée). Ces résultats stipulent que, dans les conditions expérimentales appliquées par les auteurs, la vitesse de corrosion devrait être limitée par le transfert des produits de corrosion à travers la couche limite de sodium liquide.

Plus récemment, Kolster et Bos [21] ont réalisé des essais de corrosion dans une boucle en molybdène afin d'éliminer l'influence du matériau de la structure de la boucle sur la vitesse de corrosion des échantillons. Ces essais ont visé à déterminer la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en oxygène dissous à 700 °C, $\Delta T = 360 \text{ °C}$, et $U_{Na} = 4 \text{ m/s}$.

Les données expérimentales obtenues par les différents auteurs sur la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en oxygène dissous sont regroupées sur la figure 3.3. Ces résultats montrent qu'indépendamment de la température appliquée, la vitesse de corrosion suit une loi de puissance, avec un ordre proche de 2 en fonction de la teneur en oxygène dissous.

En outre, les données expérimentales obtenues par Rodgers et al. [20] (figure 3.3.a) montrent que la vitesse de corrosion est plus élevée à plus haute température. Le mécanisme de corrosion est donc thermiquement activé. En supposant que le mécanisme de corrosion reste inchangé en fonction de la température, dans l'intervalle compris entre 480 °C et 538 °C, une énergie d'activation peut être déduite à l'aide de la loi d'Arrhenius :

$$R_{c,T} = A_c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.31)$$

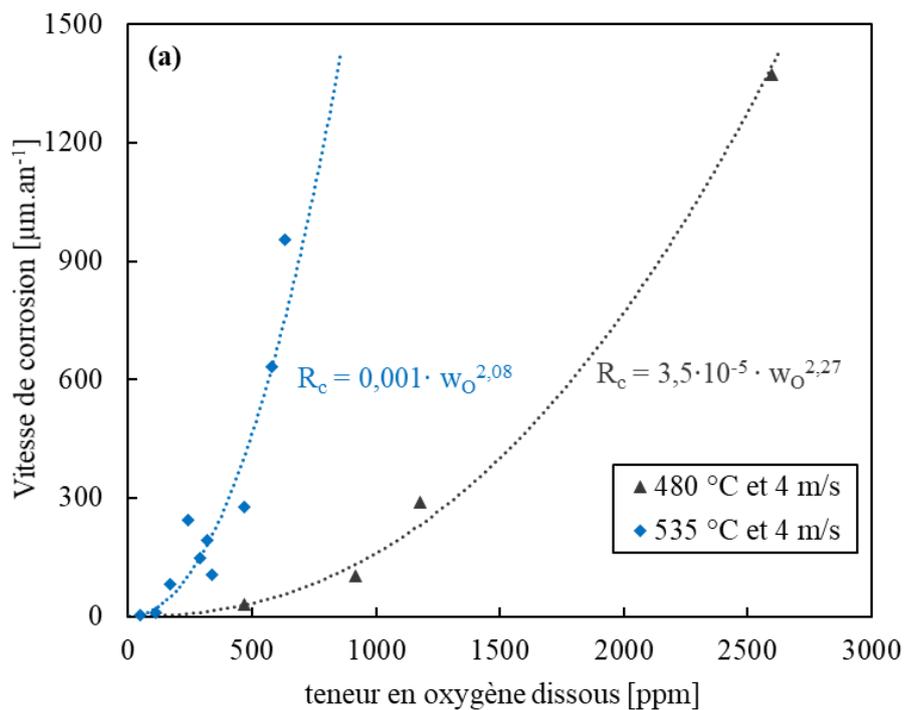
avec $R_{c,T}$: la vitesse de corrosion à la température T ($\mu\text{m/an}$), A_c : une constante ($\mu\text{m/an}$), E_a : l'énergie d'activation (J/mol), R : la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ et T : la température (K). L'évaluation de l'énergie d'activation à partir de l'équation (3.31) et des données expérimentales de Rodgers et al. [20], à savoir à $T_1 = 535 \text{ °C}$, $T_2 = 480 \text{ °C}$ et à une teneur en oxygène dissous identique de 470 ppm, donne $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est inférieure à celle mesurée par Weeks et al. [22] (225 kJ/mol) dans le cas d'une cinétique limitée par la réaction chimique de dissolution. Ceci suggère que l'énergie d'activation de 180 kJ/mol correspondrait probablement à une cinétique limitée par le transfert des produits de corrosion à travers la couche limite du sodium liquide.

Étant donné que la même vitesse de circulation du sodium liquide a été appliquée par Rodgers et al. [20] et par Kolster et Bos [21], une autre estimation de l'énergie d'activation peut être déduite en combinant les données expérimentales issues des deux travaux. Il faut noter que cela suppose que les vitesses de corrosion mesurées par Kolster et Bos [21], à plus haute température de 700 °C, sont également limitées par le même mécanisme de transfert dans le sodium liquide. Le résultat obtenu fait état d'une énergie d'activation de 174 kJ/mol . Cette valeur est très proche de celle déduite à partir des données expérimentales de Rodgers et al. [20], et semble donc être valable pour l'étape de transfert des produits de corrosion à travers la couche limite du sodium liquide.

Une approche expérimentale nous paraît nécessaire afin de :

- Confirmer la dépendance de second ordre de la vitesse de dissolution à la teneur en oxygène dissous.
- Déterminer l'étape limitante du processus de corrosion et lui associer une valeur d'énergie d'activation adéquate.
- Évaluer les paramètres cinétiques manquants, tels que la diffusivité et le coefficient de transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide.
- Confronter l'hypothèse de la complexation chimique aux mesures cinétiques et vérifier sa validité.

En se basant sur cette approche expérimentale, un modèle cinétique de corrosion du fer par le sodium liquide sera établi, afin de simuler l'évolution en fonction du temps de la chimie d'un circuit de sodium. La prévision de ce modèle sera comparée à celle des modèles de la littérature, qui seront présentés dans la partie 3.3.



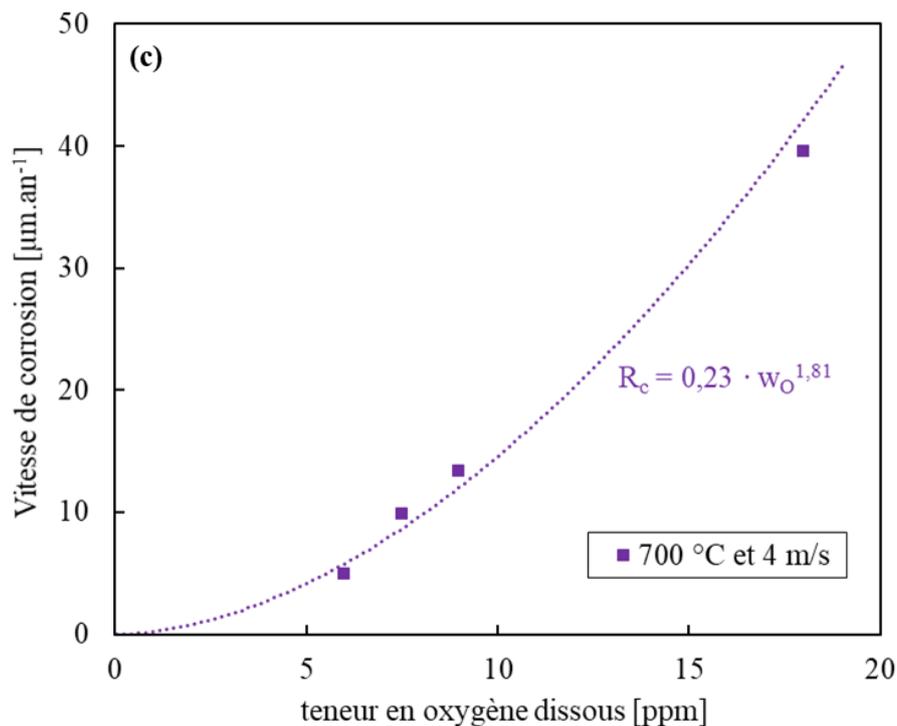
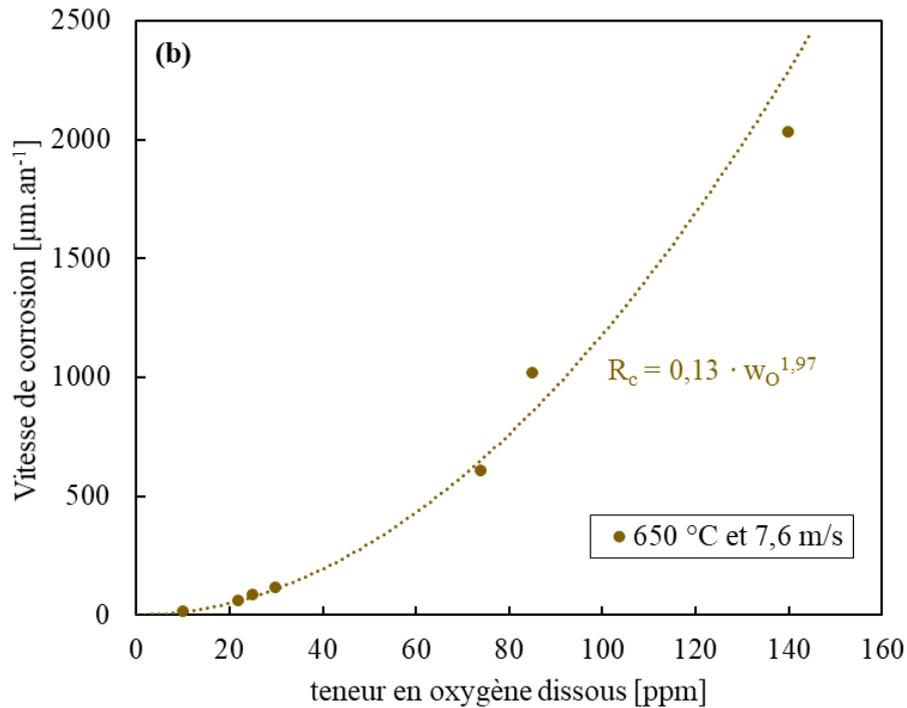


Figure 3.3. Évolution de la vitesse de corrosion du fer par le sodium liquide en fonction de la teneur en oxygène dissous, obtenue par (a) : Rodgers et al. [20] ($U_{Na}=4$ m/s) (b) : Thorley et Tyzack [19] ($U_{Na}=7,6$ m/s) et (c) : Kolster et Bos [21] ($U_{Na}=4$ m/s).

3.3 Modèle cinétique de la dissolution du fer

Plusieurs modèles cinétiques de corrosion du fer pur par le sodium liquide ont été développés afin d'expliquer à la fois les faibles vitesses de corrosion mesurées, la dépendance de la vitesse de corrosion à la teneur en oxygène dissous, avec un ordre 2, et l'augmentation de la vitesse

de corrosion en fonction de la vitesse de circulation du sodium liquide [23]. Ces modèles se basent sur des mesures cinétiques ou/ et sur des hypothèses.

- *Modèle de Epstein et Weber en 1950*

Le premier modèle proposé par Epstein et Weber [24] est valable pour une cinétique limitée par la réaction chimique de dissolution du fer dans le sodium liquide. L'équation (3.32) a été proposée afin de déterminer la vitesse de corrosion globale du fer dans un circuit idéal, avec un profil de température représenté par une onde sinusoïdale sur la longueur du circuit.

$$R_c = -\frac{k_r}{2} \cdot \frac{dC_{Fe}^{sat}}{dT} \cdot \Delta T \quad (3.32)$$

avec R_c : la vitesse de dissolution du fer ($mol/m^2/s$), k_r : la constante cinétique de dissolution (m/s), qui dépend linéairement de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide, C_{Fe}^{sat} : la concentration du fer dans le sodium liquide à saturation (mol/m^3), T : la température (K) et ΔT : la différence de température entre la section chaude et la section froide dans un circuit de sodium. Cependant, ce premier modèle suggère que l'oxygène dissous agit sur la constante cinétique de dissolution et intervient avec un ordre 1 (dépendance linéaire). Cet ordre 1 n'est pas en accord avec les résultats présentés dans la figure 3.3. De plus, le modèle ne prend pas en compte l'effet de l'oxygène dissous sur l'augmentation de la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, décrit dans la partie 3.1.1. Enfin, l'équation (3.32) ne peut pas expliquer la dépendance de R_c à la vitesse de circulation du sodium liquide, observée par Thorley et Tyzack [19].

- *Travaux de Horsley en 1954*

Horsley [25] a par la suite suggéré que le contrôle réactionnel de la dissolution du fer dans le sodium liquide, proposé auparavant par Epstein et Weber [24], est due à l'interaction du fer solide avec l'oxyde Na_2O , soluble dans le sodium liquide. D'après Horsley, cette interaction nécessite une énergie d'activation élevée, ce qui explique les faibles vitesses de dissolution observées expérimentalement. Afin d'identifier le produit de corrosion formé, Horsley a immergé des échantillons de fer pur dans du sodium liquide saturé en oxygène dissous (0,5 à 10 wt.%) à 800 °C pendant 7 jours. Il a ensuite identifié la formation d'un oxyde solide de type $(Na_2O)_2FeO$ sur la surface des échantillons, à l'aide de la technique de diffraction des rayons X, et après distillation de l'excès du sodium présent. À la suite de ces observations, Horsley a suggéré qu'en présence d'une plus faible teneur en oxygène dissous, le fer est présent dans le sodium liquide sous une forme de complexes solubles, avec une stœchiométrie similaire à celle de l'oxyde identifié. La formation de ces complexes solubles dans le sodium liquide permet d'expliquer la dépendance de la solubilité du fer à la teneur en oxygène dissous. Cependant, l'existence en solution dans le sodium liquide de complexes $Na - Fe - O$ n'a pas été confirmée par observation directe.

- *Modèle de Mottley en 1964*

En prenant en compte l'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide et l'effet d'aval sur la vitesse de corrosion par le sodium liquide observée expérimentalement, un modèle de couche limite a été proposé par Mottley [26]. Ce modèle suggère que la corrosion du fer est limitée par la diffusion des produits de corrosion à travers la couche limite de diffusion, située

au voisinage de la surface du fer solide. Cette limitation de la dissolution du fer par le transfert à travers la couche limite est souvent observée dans les métaux liquides (Hg, Bi et Pb...). D'après Mottley, la solubilité du fer dans le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous, correspondrait à celle d'un composé $Na - Fe - O$ soluble. L'équation (3.33) a donc été proposée afin d'exprimer la vitesse de dissolution du fer en fonction de l'écart entre la solubilité du complexe et sa concentration au sein du sodium liquide :

$$R_c = k_t \cdot (C_{Na-Fe-O}^{Na,sat} - C_{Na-Fe-O}^{Na}) \quad (3.33)$$

avec R_c : la vitesse de dissolution du fer ($mol/m^2/s$), k_t : le coefficient de transfert du complexe à travers la couche limite du sodium liquide (m/s), $C_{Na-Fe-O}^{Na,sat}$: la concentration à saturation du complexe dans le sodium liquide (mol/m^3) et $C_{Na-Fe-O}^{Na}$: la concentration du complexe au sein du sodium liquide (mol/m^3). Bien que l'approche de Mottley permette de prendre en compte l'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide et l'effet d'aval sur la vitesse de corrosion, elle prédit des vitesses de corrosion beaucoup plus élevées que celles observées expérimentalement [23]. Ainsi, ce modèle ne permet pas de réconcilier la faible vitesse de corrosion observée avec les valeurs de solubilité appliquées par les auteurs. De nouvelles mesures de la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre s'avère donc nécessaire au développement d'une loi analytique permettant de déterminer la concentration du fer dans le sodium liquide en fonction de la teneur en oxygène dissous.

- *Modèle de diffusion de l'oxygène Weeks et al. en 1967*

En se basant également sur l'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide sur la vitesse de corrosion, Weeks et al. [27] ont développé un modèle, nommé modèle de diffusion de l'oxygène, qui suppose que la vitesse de corrosion du fer par le sodium liquide est contrôlée par le transfert de l'oxygène dissous dans le sodium liquide jusqu'à l'interface de réaction. Ce modèle suppose donc que la surface du métal est dépourvue d'oxygène. Plus tard, Isaacs [28] a montré que la diffusion de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est assez rapide pour avoir une influence sur la vitesse de corrosion. L'étude réalisée par Isaacs [28] a consisté à déterminer la concentration et le coefficient de transfert de masse de l'oxygène dissous dans le sodium liquide à l'aide de l'uranium. En effet, pour une température comprise entre 500 °C et 650 °C, l'uranium dans le sodium réagit avec l'oxygène à une vitesse proportionnelle à la concentration en oxygène dans le sodium liquide. La vitesse de cette réaction est contrôlée par le transfert de l'oxygène dans le sodium liquide [28].

Il faut noter que plus tard, Weeks et Isaacs [22] ont établi un nouveau modèle permettant de décrire la corrosion en régime permanent et dans le cas d'une limitation réactionnelle de la corrosion. Les auteurs ont expliqué l'effet de l'oxygène dissous par la formation de complexes de types $(Na_2O)_2FeO$. Ce modèle a été présenté en détail dans la partie 2.3.2.

- *Modèle de sursaturation de Tyzack en 1967*

Dans les sections froides d'une boucle de sodium, où la température est plus faible, et pour des teneurs en oxygène dissous suffisantes, les composés ternaires $Na - Fe - O$ peuvent précipiter en tant que phase distincte et ainsi jouer un rôle direct dans la corrosion par le sodium liquide. Cette idée de précipitation des oxydes ternaires à basse température, a été proposée par Tyzack [29] afin d'expliquer les vitesses de corrosion plus élevées, en présence d'oxygène dissous. Le

modèle de Tyzack, nommé modèle de sursaturation, suppose qu'en régime permanent, le sodium liquide est saturé à tout instant en produits de corrosion dans la section chaude de la boucle (T_{max}). Ainsi, pour les températures inférieures à T_{max} , le sodium liquide se retrouve en sursaturation et un dépôt des produits de corrosion, sous forme d'oxydes, s'effectue sur les surfaces de la section froide.

Cependant, d'après Weeks et Isaacs [22], cette hypothèse exige un dépôt de ces composés ternaires dans la zone située à quelques degrés en-dessous de T_{max} . Or, dans les boucles du BNL, la même vitesse de corrosion du fer par le sodium liquide a été mesurée à 710 °C qu'à $T_{max} = 760$ °C. Le modèle de Tyzack semble donc être inapplicable pour la corrosion du fer par le sodium liquide.

- *Modèle de Thorley en 1981*

Plus tard, Thorley [30] a proposé un modèle similaire à celui de Weeks et Isaacs [22] en se basant sur ses résultats expérimentaux. Ces résultats ont fait état d'une surface en zone chaude dépourvue de produits de corrosion et caractéristique d'une structure corrodée, avec un gravage des joints de grains et une présence de fissures isolées. En revanche, un dépôt de monocristaux de fer a été observé sur les surfaces de la zone froide de la boucle. De plus, malgré une grande dépendance de la vitesse de corrosion à la teneur en oxygène dissous, aucune réduction évidente du niveau d'oxygène n'a été constaté par Thorley. Il a donc conclu que la corrosion du fer par le sodium liquide n'est pas influencée par la précipitation en zone froide de composés ternaires, comme cela a été suggéré auparavant par Tyzack [29].

Afin d'apporter une explication sur l'apparente incohérence entre l'absence de consommation de l'oxygène et la dépendance de la vitesse de corrosion à la teneur en oxygène dissous, Thorley [30] a suggéré que le rôle de l'oxygène dans le processus de corrosion se résume à l'interaction avec le fer solide et la formation de complexes en solution. Lorsque ces complexes solubles se retrouvent en sursaturation en zone froide, ils deviendraient instables et se décomposeraient. Ainsi, seul des monocristaux de fer pur se déposeraient sur les surfaces de la zone froide, la solubilité du fer étant très faible et très probablement déjà à saturation. L'oxygène ainsi libéré reviendrait en zone chaude pour participer à nouveau au processus de corrosion.

3.4 Conclusions du chapitre 3

L'équilibre fer-oxygène-sodium a été examiné à partir des nombreuses études expérimentales effectuées par plusieurs laboratoires. Il en découle que la solubilité du fer dans le sodium liquide est croissante en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous. L'étude thermodynamique a montré que l'influence de l'oxygène dissous ne peut pas être expliquée par la formation d'oxydes solides de fer et de sodium, qui exigent des teneurs trop importantes en oxygène dissous pour se former à la surface du fer. Ces oxydes solides ne peuvent donc pas être impliqués dans le processus de corrosion. Cependant, afin d'expliquer les résultats expérimentaux, la littérature fait référence à l'hypothèse de la formation d'un, ou de plusieurs complexes $Na - Fe - O$, solubles dans le sodium liquide, qui contribueraient à la teneur totale de fer en solution, et justifieraient les écarts observés sur la solubilité : le fer serait en solution sous une forme atomique ainsi que sous une forme complexée. De nouvelles mesures de la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la teneur en oxygène dissous s'avèrent donc nécessaires pour avancer sur la compréhension de ce mécanisme de complexation du fer par le sodium liquide.

L'état de l'art sur la cinétique de corrosion du fer pur par le sodium liquide a été également décrit. D'après les données de la littérature la vitesse de corrosion est fonction du carré de la teneur en oxygène dissous. Ces données expérimentales ont montré également que la corrosion dans une boucle est thermiquement activée. Pour une cinétique de corrosion limitée par le transfert des produits de corrosion, l'énergie d'activation est de l'ordre de 180 kJ/mol . De plus, Thorley et Tyzack [19] ont montré que la vitesse de corrosion est croissante en fonction de la vitesse de circulation du sodium liquide jusqu'à 12 m/s (la vitesse étudiée la plus élevée). Dans les conditions expérimentales appliquées par les auteurs, la vitesse de corrosion devrait donc être limitée par un mécanisme de transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide.

Plusieurs auteurs se sont basés sur des mesures expérimentales et ont développé des modèles cinétiques afin d'expliquer l'effet de l'oxygène dissous sur la cinétique de la corrosion du fer par le sodium liquide dans des boucles non-isothermes. La vitesse de corrosion globale est bien entendue limitée par l'étape la plus lente du processus de corrosion. D'après Mottley [26], le transport par diffusion/convection des produits de corrosion à travers la couche limite est l'étape limitante de ce processus réactionnel. Au contraire, pour Horsley [25] et Weeks et Isaacs [22], le processus de corrosion est limité par un mécanisme réactionnel. Enfin, comme évoqué précédemment, le modèle de sursaturation de Tyzack [29] n'est pas applicable pour la corrosion du fer par le sodium liquide, étant donné que les oxydes solides de fer et de sodium sont thermodynamiquement instables dans les conditions de fonctionnement.

L'apparent effet catalytique de l'oxygène, évoqué par Weeks et Isaacs [22] et Thorley [30], pourrait s'expliquer par un déplacement de l'équilibre chimique de la réaction de complexation, dans la section froide d'un circuit de transfert, libérant ainsi l'oxygène. Le fer étant sursaturé en section froide, précipite et est effectivement le produit de corrosion observé. Cette réaction de complexation serait ainsi à même d'expliquer le phénomène de corrosion et sa cinétique, et de mettre en cohérence les diverses observations expérimentales.

Ainsi, il s'agit pour la suite de confirmer et de caractériser ce mécanisme de complexation chimique du fer par l'oxygène dissous, et d'expliquer son rôle sur le processus de corrosion du

fer par le sodium liquide. A cette fin, la réaction chimique sera caractérisée en détail, aussi bien d'un point de vue thermodynamique que cinétique afin de modéliser cette corrosion. Une série d'essais dans l'installation CORRONa semble donc essentielle afin de mesurer les différentes constantes thermocinétiques manquantes et de simuler, ensuite, sur la durée, l'évolution du fonctionnement d'un circuit à travers l'évolution combinée de la chimie du sodium et des surfaces des composants.

3.5 Références du chapitre

- [1] D.F. Anthrop, The Solubilities of Transition Metals in Liquid Alkali and Alkaline Earth Metals, Lanthanum and Cerium - A Critical Review of the Literature, Lawrence Livermore Laboratory Report, UCRL-50315, September 20, 1967.
- [2] T.D. Claar, Solubilities of metallic Elements in Liquid Sodium, Reactor Technol. Vol. 13, 1970, p. 124.
- [3] S.P. Awasthi and H.U. Borgstedt, An Assessment of Solubility of Some Transition Metals (Fe, Ni, Mn and Cr) in Liquid Sodium, Journal of Nuclear Materials, Vol. 116, 1983, p.103 à 111.
- [4] J. Zhang, T.F. Marcille, R. Kapernick, Theoretical Analysis of Corrosion by Liquid Sodium and Sodium-Potassium Alloys, Corrosion 64-7, 2008, p.563 à 573.
- [5] M.V. Polley, G. Skyrme, An Analysis of the Corrosion of Pure Iron in Sodium Loop Systems, Journal of Nuclear Materials, Vol. 66, 1977, p. 221 à 235.
- [6] L. F. Epstein, Preliminary studies of the solubility of iron in liquid sodium, Science, Vol. 112, 1950, p. 426.
- [7] S.J. Rodgers. J.W. Mausteller and E.F. Batutis, Iron and Nickel Concentration in Sodium, Mine Safety Appliance Co. Rep. MSA-TR-27, 1954.
- [8] R. A. Baus, A. D. Bogard, J. A. Grand, L. B. Lockhart, R. R. Miller and D. D. Williams, The Solubility of Structural Materials in Sodium, Proceedings of the First United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 9, 1955, p. 356.
- [9] R.L. Eichelberger and R.L. McKisson, Studies of the Solubility of Iron in Sodium, Atomics International, A Division of North American Aviation, AI-AEC-12834, 1969.
- [10] R.M. Singer, A.H. Fleitman, J.R. Weeks et H.S. Isaacs, Measurements of the solubility of iron and chromium in sodium, in Corrosion by Liquid Metals, Proceedings of the sessions on corrosion by liquid Metals of the 1969 fall meeting of the metallurgical society of AIME, October 13-16, 1969, Philadelphia, Pennsylvania, New York - London: Plenum Press 1970, p. 561 à 576.
- [11] B. Minushkin and G. Kissel, Solubility and reactions of oxygen in sodium, Corrosion by Liquid Metals, Brookhaven National Laboratory Upton, New York, 1970, p. 515 à 522.

- [12] W.P. Stanaway and R. Thompson, Solubility of metals, iron and manganese in sodium, Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy, Richland, Washington, 1980, p. 18 à 54.
- [13] N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, Corrosion behaviour of structural materials in sodium influenced by formation of ternary oxides, *Werkstoffe Korrosion*, Vol. 39, 1988, p. 115 à 123.
- [14] B.J. Shaiu, P.C.S. Wu, P. Chiotti, Thermodynamic properties of the double oxide of Na₂O with the oxides of Cr, Ni and Fe, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 67, 1977, p. 13 à 23.
- [15] M. Rivollier, J-L. Courouau, M. Tabarant, C. Blanc, M-L. Giorgi, Oxidation of 316L(N) stainless steel in liquid sodium at 650 °C, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 500, 2018, p. 337 à 348.
- [16] D.R. Fredrickson, M.G. Chasanov, The enthalpy of sodium oxide Na₂O to 1300 K by drop calorimetry, *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 5, 1973, p. 485 à 490.
- [17] J.D. Noden, A general Equation for the Solubility of Oxygen in Liquid Sodium, *Journal of the British Nuclear Energy Society*, Vol. 12 (1), 1937, p. 57 à 62 et 329 à 331.
- [18] B.H. Kolster, Mechanism of Fe and Cr Transport by Liquid Sodium in a Non-Isothermal Loop System, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 55, 1975, p. 155 à 168.
- [19] A.W. Thorley, C. Tyzack, Corrosion behaviour of steels and nickel alloys in high temperature sodium, *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference Organized by the British Nuclear Energy Society, Held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London: London: The British Nuclear Energy Society, 1973, p. 257 à 273.
- [20] S. J. Rodgers, J. W. Mausteller and E.F. Batutis, Cold Trapping Effects of a Freeze Seal on a Sodium Filled Nickel System, *Mine Safety Appliances Company, Technical Report 26*, 1954.
- [21] B.H. Kolster, L. Bos, Sodium Corrosion in a Total Molybdenum Loop System: Construction, Experience and Results, in: *Liquid Metal Engineering and Technology*, The British Nuclear Energy Society, London, 1984, p. 235 à 242.
- [22] J.R. Weeks, H.S. Isaacs, Corrosion and deposition of steels and nickel-base alloys in liquid sodium, in *Advances in corrosion science and technology*, Vol. 3, New York – London : Plenum press, 1973.
- [23] J. R. Weeks and C. J. Kalmut, *Liquid Metal Corrosion Mechanisms in Corrosion of Reactor Materials*, IAEA, Vol. 1, Vienna, 1962, p. 105 à 129.
- [24] L. F. Epstein and C. E. Weber, USAEC Report, Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL), 362, 1950.
- [25] G. W . Horsley, Corrosion of Iron by Oxygen-Contaminated Sodium, *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 282, 1956, p. 43. Originally U.K. Report A.E.R.E. M/R 1441 (1954).

- [26] J. D. Mottley, Sodium Mass Transfer: VIII Corrosion of Stainless Steel in Isothermal Regions of a Flowing Sodium System, USAEC Report GEAP-4313, General Electric Company, Vallecitos Atomic Laboratory, 1964.
- [27] J. R. Weeks, C. J. Klamut and D. H. Gurinsky, Corrosion by the Alkali Metals, in Alkali Metal Coolants, proceedings of the Symposium on Alkali Metal Coolants-Corrosion Studies and System Operating Experience, Vienna, 1967.
- [28] H. S. Isaacs, The Determination of Oxygen Concentration and Mass Transfer Coefficients in Sodium Using Uranium, Journal of Nuclear Materials, Vol. 36, 1970, p. 322 à 330.
- [29] C. Tyzack, Applications of Sodium Chemistry in Fast Nuclear Reactors, in The Alkali Metals, special publication No. 22, The Chemical Society, London, 1967, p. 236 à 259.
- [30] A. W. Thorley, The Corrosion of Iron in Sodium and the Influence of Alloying Elements on its Mass Transfer Behavior. Materials Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Karlsruhe, 1981, Plenum. Press. p. 19.

4. Méthodes expérimentales

4.1 Matériau utilisé

Des feuillards de fer pur de dimensions $45 \times 35 \times 0,12 \text{ mm}^3$ ou $40 \times 30 \times 0,12 \text{ mm}^3$ ont été utilisés dans les essais de corrosion. Ces feuillards sont issus d'un rouleau de fer de $0,12 \text{ mm}$ d'épaisseur, fourni par Neyco (référence FC90645) et possédant une pureté de 99,95 wt. %. La composition chimique moyenne de ces feuillards de fer est donnée dans le tableau 4.1.

La rugosité moyenne des feuillards de fer a été estimée à $Ra = 96 \text{ nm}$, à l'aide d'un interféromètre Bruker Contour GT. Aucun polissage mécanique n'a été appliqué. Il faut noter que nos essais de corrosion n'ont montré aucune différence significative entre la corrosion des feuillards et celle des plaquettes polies jusqu'à $1 \mu\text{m}$ avec une suspension diamantée. De même, des essais antérieurs ont montré que la rugosité de la surface des aciers 316L(N) n'a pas d'effet sur les résultats de corrosion [1].

Plusieurs étapes de préparation des échantillons sont nécessaires à la réalisation des essais de corrosion par le sodium liquide. La première étape consiste à percer un trou de 1 mm de diamètre, centré sur la largeur de l'échantillon et placé à 3 mm du bord, afin d'accrocher l'échantillon au porte-échantillons à l'aide d'un fil de molybdène. Les échantillons ont été ensuite repérés par gravage. Le repérage de l'échantillon inclut le numéro de l'essai, la nature de l'échantillon et le numéro de l'échantillon. À titre d'exemple, 45Fe8 correspond à l'échantillon n°8 de l'essai n°45. Une mesure précise des dimensions de l'échantillon a été également effectuée à l'aide d'un pied à coulisse micrométrique. Enfin, à l'issue d'un dégraissage aux ultrasons dans un bain d'éthanol pur pendant 10 min , les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo, modèle XP205, avec une incertitude de $\sim 20 \mu\text{g}$ pour des échantillons d'environ 5 g .

	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>
(% massique)	<i>Bal</i>	0,002	< 0,005	< 0,015	0,005	< 0,006	0,005	0,004

Tableau 4.1. Composition chimique moyenne des feuillards de fer

4.2 Sodium utilisé et ses propriétés

Le sodium utilisé dans ce travail a été fourni par Métaux Spéciaux SA et possède une nuance extra raffinée, avec une pureté de 99,95 wt. % (n°CAS : 7440-23-5). D'après le fournisseur, les principales impuretés sont le calcium $< 2 \text{ ppm}$, le chlore $\sim 4 \text{ ppm}$, le fer $\sim 1 \text{ ppm}$ et le potassium $\sim 4 \text{ ppm}$. Avant chaque essai de corrosion, les lingots de sodium ont été introduits à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon, et écroutés de leurs oxydes de surface.

Les propriétés physiques du sodium sont données dans le tableau 4.2. La masse volumique du sodium liquide, notée ρ_{Na} (kg/m^3), s'exprime en fonction de la température, selon [2] :

$$\rho_{Na} = 927 - 0,235 \cdot (T - 371) \quad (4.1)$$

avec T : la température (K). Le coefficient de dilatation du sodium, noté β_{Na} (K^{-1}), peut être évalué comme suit [2] :

$$\beta_{Na} = \frac{-1}{\rho_{Na}} \cdot \frac{\partial \rho_{Na}}{\partial T} \quad (4.2)$$

La viscosité dynamique du sodium liquide, notée η_{Na} (Pa.s), est donnée en fonction de la température et à pression atmosphérique, par la relation suivante [2] :

$$\eta_{Na} = 8,44 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{6500}{RT}\right) \quad (4.3)$$

avec R : la constante universelle des gaz parfaits (J/mol/K) et T : la température (K).

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/mol)
98 ± 0,1	882 ± 2	22,99

Tableau 4.2. Propriétés physiques du sodium [2].

4.3 Conditions expérimentales

4.3.1 Description générale du banc d'essai CORRONa

Les essais de corrosion ont été réalisés dans les bancs d'essais CORRONa [1,3-6]. Ces bancs d'essais sont intégrés à des boîtes à gants (BàG), et ont la particularité de fonctionner sous atmosphère d'argon purifié. Ils permettent donc d'assurer la purification en continu de l'argon vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, ainsi que la régulation de la pression de l'enceinte (en légère surpression de 0,5 à 1,2 bar relatif). Les teneurs en oxygène sont donc normalement inférieures à 5 vpm (volume par million, $10^{-6} \cdot m^3 \cdot m^{-3}$) et celles en vapeur d'eau inférieures à 10 vpm [4]. Les bancs d'essais CORRONa permettent ainsi de réaliser d'une manière relativement simple des essais d'immersion en milieu sodium liquide et en conditions statiques.

Quatre pots ont été utilisés en parallèle pour réaliser les essais de corrosion. Un schéma descriptif d'un banc d'essai CORRONa est illustré par la figure 4.1. Le sodium liquide (a) est contenu dans un creuset en molybdène (b), renforcé par dispersion d'oxydes nanométriques de lanthane à 0,7 % en masse. Le choix du molybdène comme matériau de structure du creuset repose sur les travaux de Kolster et Bos [7], qui ont montré que la dissolution du molybdène dans le sodium est négligeable dans les circuits construits en molybdène. Le creuset, de 147 mm de diamètre interne et 250 mm de hauteur, est à son tour positionné dans un puits thermique (c) accosté au plancher de la BàG (f) et chauffé par l'extérieur par un four à haute température (d) de 6 kW – 850 °C. Le matériau du puits est une base nickel, l'alliage 625 composé de 21 % en masse de chrome, de 9 % en masse de molybdène et de 4 % en masse de niobium, permettant un fonctionnement théorique continu à 800 °C.

La température du sodium liquide est mesurée en permanence à l'aide de thermocouples, disposés dans un doigt de gant en molybdène (h) et positionné à quelques millimètres du fond du creuset. Cette température est représentative de la température du sodium liquide, la dispersion de température y étant négligeable. La régulation de la température du four s'effectue à l'aide de quatre autres thermocouples indépendants positionnés soit au contact de la paroi extérieure du puits, soit dans les éléments chauffants composés de deux demi-coquilles. Le

premier thermocouple est un thermocouple de régulation qui permet d'ajuster la température de la paroi extérieure du puits et la rampe de chauffage ou de refroidissement. Le four est également doté d'un thermocouple de mesure de la température de la paroi du four et de deux thermocouples de sécurité noyés chacun dans les deux demi-coquilles du four. Ces thermocouples sont dédiés à la détection du franchissement d'un seuil de température maximale autorisée pour le four (750 °C). Cette sécurité dite « de température trop chaude » permet l'arrêt du chauffage en cas de dysfonctionnement et constitue un élément de sécurité important. La température de consigne pour la régulation du four est ajustée manuellement à la fin de la rampe de montée en température afin d'obtenir la température de sodium souhaitée. En raison du risque lié au sodium, ce choix a été fait de découpler la régulation de la température du liquide, l'écart étant relativement faible (10 à 30 °C), mais surtout constant sur la durée d'un essai. Deux autres thermocouples sont positionnés dans le doigt de gant plongeant dans le sodium liquide, pour mesurer l'écart de température dans le sodium liquide. Cet écart est mesuré par un thermocouple positionné en bas du creuset et par un thermocouple situé à environ 1 cm sous la surface du liquide.

La surveillance de cet écart de température permet la détection de la rupture du creuset de molybdène, considéré comme une barrière de sécurité et déclenche la mise en sécurité automatique de l'installation (arrêt du chauffage, avertissement local par gyrophare, alerte des équipes de pompiers du site pour vérification de la bonne mise en sécurité de l'installation, avertissement de la chaîne de sécurité). En effet, en cas de rupture, le niveau de métal liquide chute d'environ 2 cm, entraînant une augmentation de l'écart de température mesuré, le thermocouple positionné sous la surface se retrouvant juste sur la surface. Le niveau libre varie de plusieurs centimètres lors de la montée en température par la dilatation du sodium liquide, la position du deuxième thermocouple est donc ajustée manuellement à chaque fois (réglage d'un écart de 20 °C). Le bon fonctionnement de la chaîne de sécurité est systématiquement testé en simulant une chute de niveau par une remontée de 2 cm du doigt de gant. Ce système, couplé à la détection d'entrée d'air dans l'atmosphère de la BâG, permet le maintien du confinement du sodium liquide en permanence par au moins une barrière. La détection de la perte d'une barrière, comme la rupture du creuset ou la rupture d'une paroi de la BâG, ne présente pas de conséquences en termes de feu de sodium. Une autre barrière (puits, couvercle du puits) assure toujours l'isolement vis-à-vis de l'air et permet la mise en sécurité de l'installation, réduisant ainsi très sensiblement tout risque de feu de sodium. Ce risque de feu est également réduit par conception, d'une part grâce au faible volume de liquide mis en jeu (~ 2 L), mais aussi grâce à une réalisation très robuste du puits, sans soudure et d'une épaisseur de 8 à 15 mm. De plus, l'utilisation de parois en verre, plus résistant à la chaleur que le polycarbonate couramment employé et le maintien de tous les occultants des ronds de gant lors de toutes les phases d'essais en température apportent une résistance supplémentaire. La circulation d'une huile thermique (huile terphénique – Ultratherm 350) à travers les canaux de refroidissement (e), situés dans la partie supérieure du puits thermique, permet de maintenir une température proche de la température ambiante (~ 50 °C). De plus, les vapeurs de sodium sont condensées et renvoyées à l'état liquide au sein du sodium, grâce à un condenseur à reflux (l), permettant ainsi d'éviter toute accumulation du sodium dans la partie supérieure du puits thermique. Le fluide caloporteur, l'huile, est, en fait, régulée en température en continu, à l'aide d'un thermocryostat, à une température constante de 55 °C. Cela permet le refroidissement de la partie supérieure du puits, assurant ainsi l'intégrité des joints d'étanchéité du puits thermique [5] et donc le maintien de son étanchéité au cours du temps. En fait, l'huile est plus fluide quand elle est chaude, ce qui

permet une meilleure circulation dans les canaux de refroidissement. Par ailleurs, la pression interne du pot est surveillée en continu. En effet, une légère surpression d'argon de haute pureté (99.9999%) est réglée en début d'essai (0,5 à 1,2 *bars* relatifs) pour garantir l'isolement du sodium liquide de l'atmosphère de la B&G et de ses impuretés. Le volume du sodium est ainsi parfaitement isolé et en équilibre avec sa couverture d'argon. Toute surpression est traitée en passif grâce à deux disques de rupture (2,25 *mm* de diamètre de 6 *bars*) connectés à une ligne de décharge et détectée par une sécurité spécifique (le seuil à 3 *bars* relatifs). Le risque principal est une fuite d'huile dans le puits, entraînant une montée en pression par évaporation et pouvant conduire à l'éclatement du puits. Par conception, aucune soudure traversante n'existe sur les circuits d'huile.

Le puits thermique est accessible à travers une tôle (i), placée dans la boîte à gants, ce qui permet de réaliser les opérations de préparation du sodium liquide dans une atmosphère inerte, comme la fusion initiale, l'écumage, les opérations de purification ou de pollution contrôlées. Ainsi, lors des essais de corrosion, cette tôle est ouverte, uniquement à faible température du sodium (~ 128 °C), pour permettre la mise en place d'un porte-échantillons (m), accroché au bord supérieur du creuset. Les échantillons sont accrochés à ce porte-échantillons via des fils de molybdène (n) et sont ainsi immergés dans le sodium liquide. Ensuite, durant toute la durée de l'essai, la tôle est maintenue fermée, ce qui permet de réduire le volume d'argon en contact avec le sodium liquide et donc de limiter la pollution par l'atmosphère de la boîte à gants. En raison de ce faible volume d'argon piégé dans le puit thermique, un gradient de température se crée entre le puit thermique et le creuset, avec un écart de température de l'ordre d'une dizaine de degré Celsius. Étant donnée la conductivité thermique très élevée du sodium, la température du sodium liquide est homogène au sein du creuset. En revanche, un faible gradient de température existe au niveau de la surface libre du sodium et de la paroi du creuset sur une courte distance, estimée à moins de 10 *mm*.

Un module dédié à la corrosion sous un régime hydrodynamique imposé a été intégré dans les bancs d'essais CORRONa (figure 4.2). En comparaison avec les bancs d'essais statiques (figure 4.1), ce module comporte un arbre d'agitation en molybdène, mise en rotation dans le sodium liquide à l'aide d'un moteur synchrone. L'arbre d'agitation est positionné au centre par le dessous du condenseur et les pales sont positionnées à 16 *mm* du fond du creuset. Le moteur synchrone est placé au-dessus du couvercle et est fixé à l'arbre de transmission sortant du couvercle par l'intermédiaire de huit vis. L'agitation du sodium liquide par rotation de l'arbre permet ainsi de réaliser des essais en dynamique et d'étudier l'influence de l'hydrodynamique du sodium sur les phénomènes de corrosion des matériaux. Les neuf échantillons immergés dans le sodium liquide sont placés autour de l'arbre rotatif et accrochés au porte-échantillons, via des fils de molybdène lestés à l'aide de plusieurs poids en molybdène placés au fond du creuset. Un anneau en molybdène a été également immergé dans le sodium liquide afin d'éviter tout contact entre les échantillons et l'arbre rotatif.

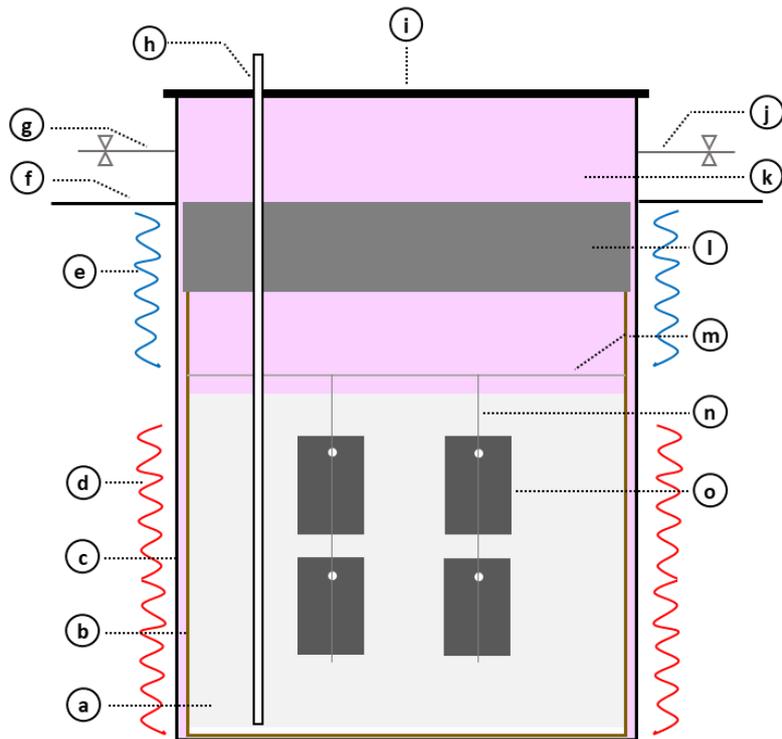


Figure 4.1. Schéma descriptif d'un pot d'essai CORRONA. (a : sodium liquide, b : creuset en Mo, c : pot en Ni, d : four, e : canaux de refroidissement, f : plancher de la boîte à gants, g : entrée de gaz, h : doigt de gant en Mo, i : tige, j : sortie de gaz, k : argon, l : condenseur à reflux de vapeur de sodium, m : porte-échantillons, n : fil en Mo, o : échantillon).

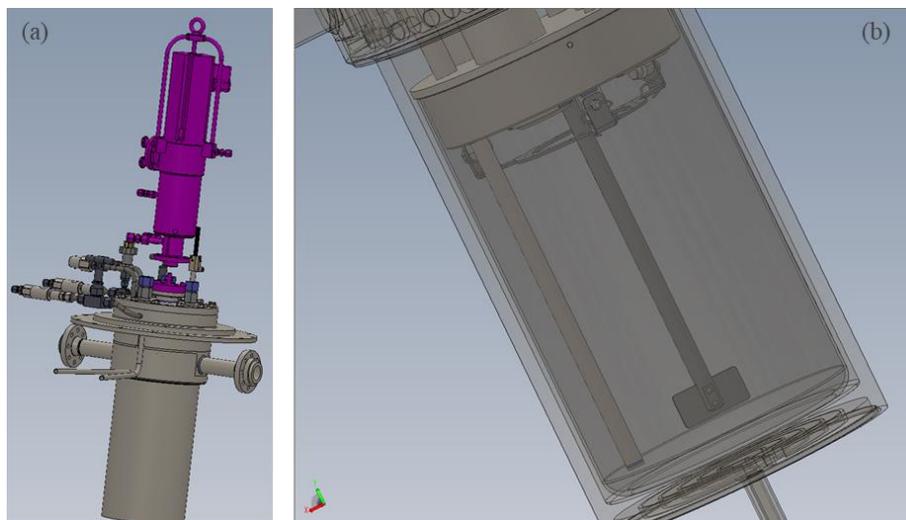


Figure 4.2. Module d'agitation. (a) : moteur synchrone et (b) : arbre d'agitation [8].

4.3.2 Protocole expérimental des essais d'immersion dans le sodium liquide

L'accès au pot de sodium liquide par la BàG permet de réaliser l'ensemble des opérations de préparation et de fin d'essais, qui s'effectuent à une température comprise entre 110 et 128 °C. Pour chaque essai, le sodium est renouvelé afin d'éviter l'accumulation des produits de corrosion. La première étape consiste à introduire les échantillons et les lingots de sodium dans

la BâG à travers un sas. Il s'ensuit une succession d'opérations préalables au lancement de l'essai envisagé.

- *Préparation du sodium liquide*

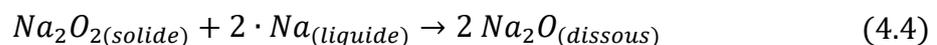
Les lingots de sodium introduits à l'intérieur de la BâG, sont d'abord écroûtés de leurs oxydes de surface. À l'issue de cet écroûtage, le sodium est introduit dans le creuset et chauffé à une température d'environ 150 °C, qui est supérieure à sa température de fusion, ce qui permet sa fusion. Les oxydes de sodium encore présents surnagent à la surface, probablement sous l'effet de la tension superficielle, étant donné que leur densité est plus grande que celle du sodium liquide, et sont par conséquent écrémés. Afin de limiter au maximum la quantité d'oxyde de sodium à purifier lors de l'étape suivante, le sodium liquide est maintenu, pendant au moins 60 h, à basse température (110 °C). Ceci permet de déclencher la cristallisation des oxydes de sodium à la surface libre du sodium. Ces oxydes sont par la suite éliminés par écrémage [4]. À l'issue de cet écrémage, le niveau du sodium liquide est ajusté par extraction d'une fraction du liquide, à une hauteur de 147 mm depuis le fond du creuset. La masse du sodium finale dans le creuset est finalement estimée à $2,3 \pm 0,1 \text{ kg}$ soit $100 \pm 4 \text{ mol}$.

- *Purification avec une feuille de zirconium*

Afin d'atteindre un état de pureté élevée du sodium liquide, une purification à haute température (maintien pendant 70 h à 650 °C) est réalisée à l'aide d'une feuille de zirconium de $300 \times 200 \times 15 \text{ mm}^3$. Cette méthode de purification à l'aide d'un getter de zirconium permet de réduire d'une manière significative la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide, estimée $< 1 \text{ ppm}$ [1]. En effet, la totalité de l'oxygène dissous est éliminée par formation d'oxyde de zirconium, thermodynamiquement plus stable que l'oxyde de sodium, Na_2O , sur la surface du feuillard. De plus, la dissolution du zirconium dans le sodium liquide, à l'état métallique, est négligeable, étant donné que sa solubilité dans le sodium liquide à 650 °C est inférieure à $0,09 \text{ ppm}$ [9]. Cette deuxième étape de purification se termine par le refroidissement du sodium liquide à 128 °C et le retrait du feuillard de zirconium. Cette méthode permet de bien contrôler la teneur en oxygène dissous en s'assurant d'une teneur aussi faible que possible, estimée à moins de 1 ppm et son efficacité a été vérifiée à l'aide de plusieurs tests réalisés dans le laboratoire. Cette méthode permet également d'estimer la teneur en oxygène dissous du sodium par la mesure de la prise de masse du feuillard de zirconium.

- *Ajout de la pollution en oxygène*

À l'issue de l'étape de purification à haute température avec le getter de zirconium, le sodium liquide atteint un état de pureté très élevée. Il est donc possible d'ajouter volontairement une pollution donnée en oxygène afin d'atteindre les conditions chimiques de l'essai envisagé. Différentes techniques de pollution (gazeuse ou solide) peuvent être appliquées selon l'objectif de l'essai. Pour les essais réalisés sur l'installation CORRONa, la technique de pollution solide a été employée. Cette technique utilise la réaction chimique de dissolution du peroxyde de sodium, Na_2O_2 , dans le sodium liquide. Il s'agit d'ajouter une masse donnée de Na_2O_2 au sodium liquide, en supposant une réaction totale de dissolution, selon :



Un bilan de matière, effectué à partir de cette réaction chimique, permet d'exprimer à l'aide de l'équation (4.5), la fraction massique d'oxygène dissous dans le sodium liquide en fonction de la masse ajoutée de Na_2O_2 et de la masse de sodium de la solution liquide :

$$w_O^{Na} = \frac{m_{Na_2O_2}}{m_{Na}} \cdot \left(\frac{M_O}{M_O + M_{Na}} \right) \quad (4.5)$$

avec w_O^{Na} : la fraction massique d'oxygène dissous dans le sodium liquide, $m_{Na_2O_2}$: la masse de Na_2O_2 ajoutée, m_{Na} : la masse du sodium liquide, M_O : la masse molaire de l'oxygène, $M_O = 15,99 \text{ g/mol}$ et M_{Na} : la masse molaire du sodium, $M_{Na} = 22,99 \text{ g/mol}$. Dans l'équation (4.5), on néglige la masse des impuretés dissoutes dans le métal liquide. Cette technique suppose que la teneur initiale en oxygène dissous est nulle et que le Na_2O_2 se dissout entièrement. Ainsi, d'après l'équation (4.5), une masse de 1121 mg de Na_2O_2 , à ajouter dans le sodium liquide ($m_{Na} = 2,3 \pm 0,1 \text{ kg}$), est nécessaire pour obtenir une teneur en oxygène dissous de 200 ppm . Étant donné que le Na_2O_2 est sensible à l'humidité de l'air, la pesée est réalisée dans l'environnement inerte d'une BâG sous argon. L'incertitude sur la masse de Na_2O_2 est estimée à $25 \mu\text{g}$. Comme le Na_2O_2 est fourni par la société Métaux Spéciaux SA sous forme de grains millimétriques, seulement une valeur approchée de la teneur envisagée peut être obtenue. L'incertitude provient à la fois de la précision de la balance utilisée et de la masse totale de sodium présent dans le creuset.

- *Immersion des échantillons et fermeture du pot*

À l'issue du dégraissage des échantillons à l'aide des ultrasons dans un bain d'éthanol pur, la dernière étape de préparation consiste à immerger ces échantillons, accrochés au porte-échantillons, dans le sodium liquide et à fermer le pot. La montée en température commence quand le pot est pressurisé à $0,3 \text{ bar}$ relatif et s'effectue progressivement, selon une pente de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ imposée par le système, jusqu'à atteindre la température envisagée pour l'essai. Une fois la température de l'essai atteinte (à 97 %), le compteur de temps est déclenché. Il faut noter que le niveau du sodium liquide augmente du fait de la dilatation thermique du sodium. La hauteur du sodium est alors estimée à $16,5 \pm 0,6 \text{ cm}$ pour un essai réalisé à $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

- *Fin d'essais*

Le sodium est vidangé à l'aide d'une louche et mis au déchet selon la filière d'évacuation du centre de Saclay (pot en verre fermé, ajout de paraffine). Le creuset en molybdène ainsi que tous les internes sont grattés en boîte à gants pour retirer le maximum de sodium résiduel, puis lavés à l'eau dans la sorbonne dédiée du laboratoire selon les procédures du laboratoire. Après un rinçage abondant à l'eau, un nettoyage méticuleux et un séchage poussé en autoclave, l'ensemble de ces composants est de nouveau prêt pour un nouvel essai.

4.4 Essais de corrosion par le sodium liquide

Une méthode de mesure simple et reproductible a été mise au point sur l'installation CORRONa afin de mesurer la corrosion du fer pur dans des conditions fixes de température et d'oxygène dissous. L'évaluation de la corrosion se fait par le suivi de la variation de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, et par la caractérisation de la surface des échantillons à l'aide d'un microscopique électronique à balayage. Les essais de corrosion réalisés ont visé à déterminer :

- Le mécanisme de corrosion du fer pur par le sodium liquide, sous les conditions expérimentales appliquées.
- L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous.
- L'effet d'une agitation du sodium liquide sur la vitesse de corrosion.
- L'étape limitant la cinétique de corrosion du fer pur par le sodium liquide, dans nos conditions expérimentales (limitation par la réaction ou par le transfert).
- L'évolution de la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre avec la température et la teneur initiale en oxygène dissous.

4.4.1 Principe des essais interrompus et déroulement

Les essais de corrosion ont été réalisés selon le principe des essais interrompus, permettant de déterminer l'évolution de la perte de masse des échantillons en fonction de leur durée d'immersion dans le sodium liquide. Cette méthode suppose que tous les échantillons se comportent d'une manière identique et permet donc de comparer leur évolution les uns aux autres sur un même graphique. Cette manière de faire est spécifique aux métaux liquides ou fondus en général, car il est nécessaire de diminuer la température pour procéder à une extraction, d'une part, mais aussi, de laver les échantillons pour mesurer une variation de masse, d'autre part. La Figure 4.3 représente l'évolution de la température en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, lors de l'étape de purification suivie par les cycles thermiques d'un essai à 550 °C. Le sodium liquide subit ainsi plusieurs cycles thermiques transitoires d'une durée moyenne de ~ 20 h, permettant le retrait d'échantillons à basse température (~ 128 °C). Les rampes de température sont de $0,5$ °C/min, lors de la phase de refroidissement, et de 2 °C/min, lors de la phase de la chauffe. Ces cycles thermiques de montée et de descente en température sont répétés jusqu'au retrait de tous les échantillons du sodium liquide. L'effet de cette approche sur la stabilité des produits de corrosion pendant ces cycles thermiques transitoires sera discuté dans la partie 6.1. À l'issue de chaque cycle thermique, les échantillons retirés du sodium liquide ont subi un premier nettoyage à l'éthanol pur. Ensuite, un nettoyage plus poussé aux ultrasons a été appliqué pendant 10 min. La variation de masse des échantillons a été mesurée après chaque nettoyage.

La durée de la période de corrosion rapportée pour chaque échantillon ne tient pas compte des cycles transitoires. En effet, les paramètres de corrosion (température et durée de la période de corrosion) sont estimés lorsque la température du sodium atteint 97% de la température de consigne. Sur l'exemple illustré par la Figure 4.3, la période de corrosion se déclenche lorsque la température du sodium atteint $533,5$ °C (trait horizontal en pointillés). La température de l'essai rapportée correspond à la température moyenne de l'ensemble des cycles dans cette plage de température.

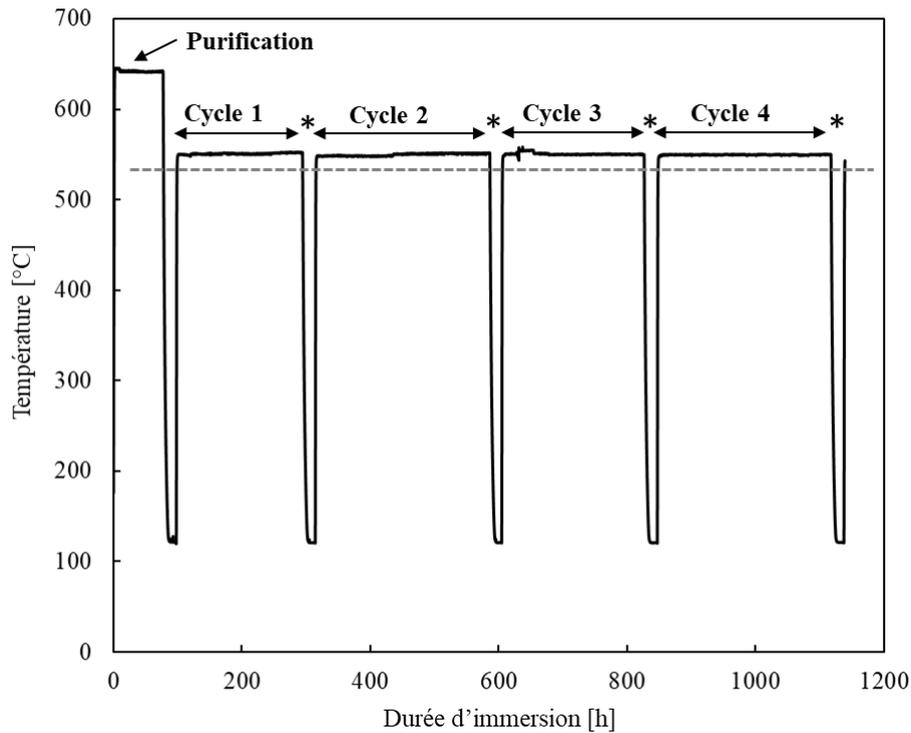


Figure 4.3. Cycles thermiques d'un essai de corrosion réalisé à 550 °C. Les échantillons sont retirés à basse température (120 °C). * : correspond à un retrait d'échantillon et la ligne en pointillés correspond à 97 % de la température de l'essai.

4.4.2 Essais de corrosion réalisés

Dix essais de corrosion du fer par le sodium liquide ont été réalisés dans des conditions statiques à différentes températures (525, 550, 575 et 600 °C) et différentes teneurs en oxygène dissous (50, 100, 200 et 400 ppm). De plus, un essai semi-dynamique a été réalisé à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. Pour chaque essai, neuf échantillons ont été initialement immergés dans le sodium liquide. La surface de réaction d'un échantillon a été estimée selon :

$$S_{r,sample} = 2. [(l.w) + (l.e) + (w.e) - (\pi.r^2)] + (2.\pi.r)e \quad (4.6)$$

avec $S_{r,sample}$: la surface de réaction de l'échantillon (m^2), l : la longueur de l'échantillon (m), w : la largeur de l'échantillon (m), e : l'épaisseur de l'échantillon (m), et r : le rayon du trou percé, $r = 1 \text{ mm}$. Le facteur 2 permet de prendre en compte la contribution des deux côtés de l'échantillon dans le processus de corrosion.

La cinétique de corrosion a été évaluée en suivant l'évolution de la variation de masse des échantillons initialement immergés dans le sodium liquide en fonction de la durée d'immersion. Une fois la cinétique de corrosion déterminée, les essais ont été poursuivis et des nouveaux échantillons ont été immergés dans le sodium liquide afin d'atteindre l'équilibre chimique. La même approche a été appliquée pour tous les essais afin d'estimer la concentration du fer dissous dans le sodium à l'équilibre. Un équilibre chimique en solution est supposé atteint lorsqu'une variation de masse similaire est obtenue pour plusieurs échantillons retirés du sodium liquide à différentes durées d'immersion. Dans le cas où aucun équilibre chimique n'a été atteint après le retrait des neuf échantillons initialement immergés, des échantillons supplémentaires ont été immergés. Une fois la dissolution du fer arrêtée, la concentration du fer

dans le sodium liquide à l'équilibre, notée $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm), a été évaluée en prenant en compte la perte de masse de tous les échantillons qui ont été immergés dans le sodium liquide :

$$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = \frac{m_{Fe, dissous}}{m_{Na}} \quad (4.7)$$

avec $m_{Fe, dissous}$: la masse totale de fer dissous dans le sodium liquide (mg) et m_{Na} : la masse totale de sodium liquide (kg), $m_{Na} = 2,3 \pm 0,1$ kg. Il convient de noter qu'un grand feuillard de fer, avec une surface réactive de $8,4 \pm 0,1$ dm², a été immergé dans le sodium liquide au cours de certains essais (tableau 4.3). L'idée était d'augmenter la surface réactive totale afin d'atteindre plus rapidement l'équilibre chimique. Ces feuillards de fer ont été retirés à la fin de ces essais. Une mesure précise de la variation de masse de ces feuillards n'a pas été possible. Afin de surmonter ce problème, l'hypothèse suivante a été faite : le feuillard de fer est supposé avoir subi la même variation de masse par unité de surface que les échantillons ajoutés à la même durée d'immersion.

Les conditions de réalisation des essais de corrosion (durée totale de l'essai, t_{essai} , température moyenne, T , teneur en oxygène dissous, w_O^{Na} , surface de réaction initiale, $S_{r, init}$, nombre total d'échantillons ajoutés dans le sodium liquide, N_{ech} , et durée d'immersion à laquelle le feuillard de fer a été ajouté dans le sodium liquide, $t_{feuillard}$), sont donnés dans le tableau 4.3. Pour plus de clarté, une désignation numérique comprenant la température et la teneur en oxygène dissous a été utilisée pour spécifier les essais de corrosion. À titre d'exemple, un essai réalisé à 550 °C et 100 ppm d'oxygène dissous est noté T550-O100. Il faut noter que deux essais statiques et un essai semi-dynamique ont été réalisés à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. La lettre D a été donc ajoutée pour désigner l'essai semi-dynamique. La lettre B a été également ajoutée pour différencier entre les deux essais statiques.

	t_{essai} (h)	T_{moy} (°C)	w_O^{Na} (ppm)	$S_{r, init}$ (dm ²)	N_{ech}	$t_{feuillard}$ (h)
T525-O200	2195	525 ± 2	200 ± 8	2.18 ± 0.05	13	-
T550-O50	2410	552 ± 2	50 ± 2	2.15 ± 0.05	9	-
T550-O100	4365	551 ± 2	100 ± 4	2.17 ± 0.05	24	3381
T550-O200	2934	551 ± 2	201 ± 8	2.15 ± 0.05	11	1506
T550-O200-B	4796	550 ± 2	201 ± 8	2.86 ± 0.05	27	4422
T550-O200-D	1058	550 ± 2	200 ± 8	2.16 ± 0.05	9	-
T550-400	4078	551 ± 2	400 ± 16	2.18 ± 0.05	21	-
T575-O100	3942	575 ± 2	100 ± 4	2.17 ± 0.05	24	2872
T575-O200	2793	575 ± 2	200 ± 8	2.17 ± 0.05	21	-
T600-O100	2422	599 ± 2	100 ± 4	2.18 ± 0.05	18	1232
T600-O200	7560	602 ± 2	201 ± 8	2.17 ± 0.05	38	6653

Tableau 4.3. Conditions de réalisation des essais de corrosion. t_{essai} : durée totale de l'essai, T_{moy} : température moyenne de l'essai, w_O^{Na} : teneur en oxygène dissous, $S_{r, init}$: surface de réaction initiale, N_{ech} : nombre total d'échantillons et $t_{feuillard}$: durée à laquelle le feuillard de fer a été ajouté dans le sodium liquide.

4.5 Moyens de caractérisation

Une fois retirés du sodium liquide, les échantillons ont été dégraissés aux ultrasons, dans un bain d'éthanol pur, pendant 10 *min*. Cette opération permet d'éliminer les résidus de sodium métallique.

Une balance Mettler Toledo, modèle XP205, a été utilisée pour peser les échantillons avant et après les essais de corrosion. La rugosité des échantillons a été mesurée à l'aide d'un interféromètre Bruker Contour GT. La caractérisation de la surface des échantillons a été réalisée au moyen de la microscopie électronique à balayage (Microscopie électronique à balayage (MEB), modèle ZEISS FEG GEMINI ULTRA 55). Une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, AXS Flash 4010 Bruker Detector) a également été réalisée pour déterminer la composition moyenne de la surface analysée.

Des sections transversales polies ont été également caractérisées au Microscopie électronique à balayage (MEB). La préparation de ces sections transversales a été réalisée par un procédé d'enrobage à chaud.

4.6 Références du chapitre 4

- [1] M. Rivollier, J-L. Courouau, M. Tabarant, C. Blanc, M-L. Giorgi, Oxidation of 316L(N) stainless steel in liquid sodium at 650 °C, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 500, 2018, p. 337 à 348.
- [2] V. Sobolev, Properties of Liquid Metal Coolants, in *Comprehensive Nuclear Materials*, Vol. 2, Ch. 14, Amsterdam : Elsevier, 2012, p. 373 à 392.
- [3] M. Rivollier, J. L. Courouau, M. Tabarant, C. Blanc, F. Jomard, M. L. Giorgi, Further insights into the mechanisms involved in the corrosion of 316L(N) austenitic steel in oxygenated liquid sodium at 550 °C, *Corrosion Science*, Vol. 165, 2020, 108399.
- [4] J.L. Courouau, F. Balbaud-Célérier, V. Lorentz, T. Dufrenoy, Corrosion by Liquid Sodium of Materials for Sodium Fast Reactors: The CORRONa Testing Device, *The Proceedings of the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP' 11)*, Paper 11152, Nice, France 2–5 May, 2011.
- [5] J.-L. Courouau, V. Lorentz, M. Tabarant, S. Bosonnet, F. Balbaud-Célérier, Corrosion by oxidation and carburization in liquid sodium at 550 °C of austenitic steels for sodium fast reactors, *Proceeding de International Conference on Fast Reactors and related fuel cycles: safe technologies and sustainable scenarios (FR13)*, du 4 au 7 mars 2013 à Paris, France.
- [6] F. Rouillard, J.-L. Courouau, B. Duprey, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Bouizi, G. Boissonnet, F. Pedraza, I. Proriol-Serre, Evaluation of The Compatibility of Aluminide Coatings in High-Temperature Sodium for Fast Reactor Application, *Oxidation of metals*, Vol. 88, 2017, p. 221 à 233.

- [7] B.H. Kolster, L. Bos, Sodium Corrosion in a Total Molybdenum Loop System: Construction, Experience and Results, in: Liquid Metal Engineering and Technology, The British Nuclear Energy Society, London, 1984, p. 235 à 242.
- [8] F. Rouillard, B. Duprey, Complément à la CLS CORRONA n°296P de l'installation 146 (CORRONa²), Note technique CEA, Réf. NT DPC/SCCME 12-625-A, 2021.
- [9] H.U. Borgsted, C.K. Mathews, Applied Chemistry of the Alkali Metals, Plenum Press, New-York, 1987, p. 181.

5. Résultats expérimentaux de corrosion du fer pur par le sodium liquide

Cette partie consiste à présenter les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais de corrosion du fer pur par le sodium, en présence d'oxygène dissous. À l'issue de chaque essai de corrosion, la surface des échantillons a été analysée à l'aide de techniques de caractérisation afin de déterminer le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide, sous les conditions expérimentales appliquées (§ 5.1).

Ensuite, les effets de l'oxygène dissous, de la température et de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de corrosion seront décrits (§ 5.2), avec la présentation des résultats obtenus à différentes températures (525, 550, 575 et 600 °C) et teneurs en oxygène dissous (50, 100, 200 et 400 ppm).

Les résultats nous amèneront à nous intéresser également à l'évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, en fonction de la teneur en oxygène dissous et de la température (§ 5.3).

5.1 Caractérisation de la surface des échantillons après un essai de corrosion complet

Comme décrit dans la partie 2.1, différents phénomènes de corrosion (dissolution, oxydation, formation de composés intermétalliques, corrosion intergranulaire) peuvent résulter de l'exposition d'un métal solide à un métal liquide. Le mécanisme de corrosion peut être identifié par les techniques de caractérisation usuelles telles que la microscopie électronique à balayage (Microscopie électronique à balayage (MEB)) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)).

À la fin des essais de corrosion et après la dissolution du sodium résiduel, la surface des échantillons a été observée au Microscopie électronique à balayage (MEB). Une morphologie quasi-identique a été obtenue pour tous les échantillons immergés dans le sodium liquide à différentes températures et teneurs en oxygène dissous. À titre d'exemple, les figure 5.1.a et figure 5.1.b montrent les observations Microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues à partir de l'analyse de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide durant 1195 h, à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. À l'exception de la présence de quelques traces blanches de résidus de lavage du sodium, la surface de l'échantillon est dépourvue de produits de corrosion, a priori insolubles dans l'éthanol [1]. Ce résultat confirme donc l'absence d'oxydation de la surface des échantillons de fer. Ainsi, sous les conditions expérimentales appliquées, aucun oxyde ternaire solide ne peut se former à la surface des échantillons. Ce résultat est en bon accord avec le calcul thermodynamique de la stabilité des oxydes ternaires solides (figure 3.2). La morphologie de la surface de l'échantillon correspond donc bien à une dissolution du fer et fait apparaître un gravage des joints de grains, qui est dû à une dissolution légèrement plus rapide des joints par rapport à la surface des grains (figures 5.1.a et 5.1.b).

La figure 5.2 montre la formation de stries sur la surface des grains. Ce phénomène est lié à la dissolution des couches de surface, qui est sensible à l'orientation cristalline des grains. En général, ces stries deviennent de plus en plus nettes avec la durée d'exposition au sodium liquide et à plus haute température [2].

De plus, une coupe transverse de ce même échantillon a été également caractérisée au Microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 5.3 montre que l'interface observée sur les sections transverses est homogène. Il faut noter que ces résultats sont représentatifs de tous nos échantillons.

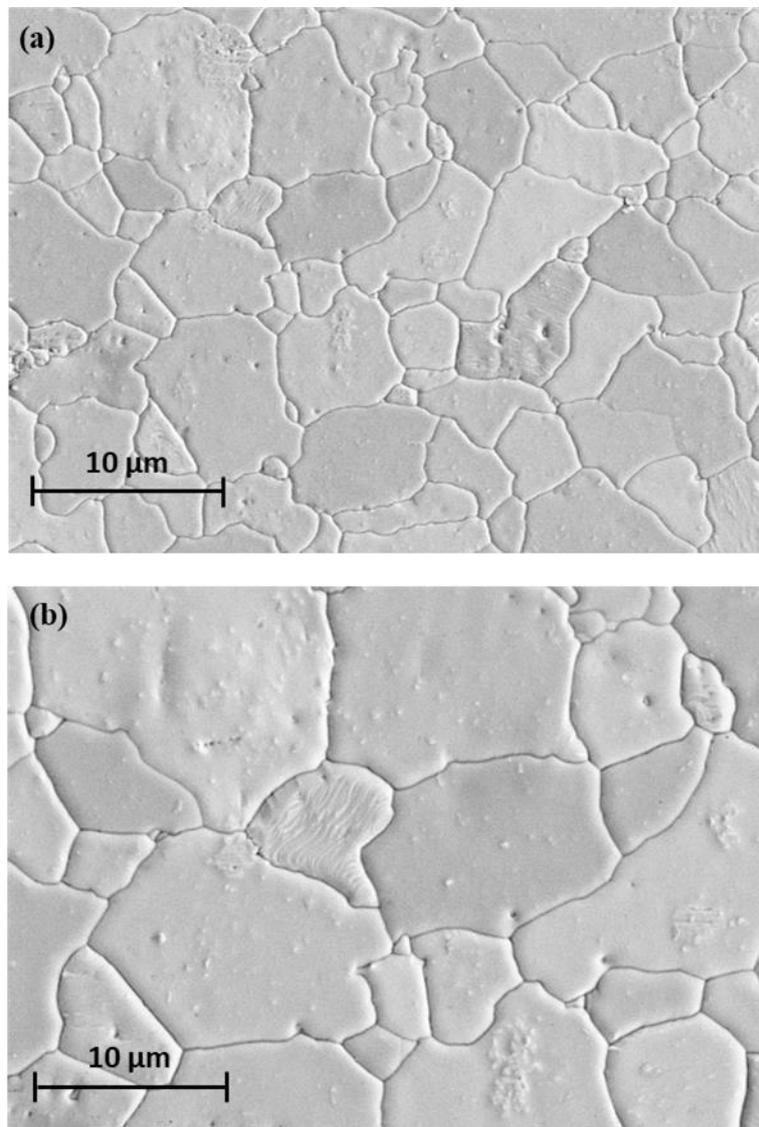


Figure 5.1. Observation au Microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous.

(a) : faible grandissement et (b) : grandissement moyen. Aucune couche d'oxyde n'est visible à la surface.

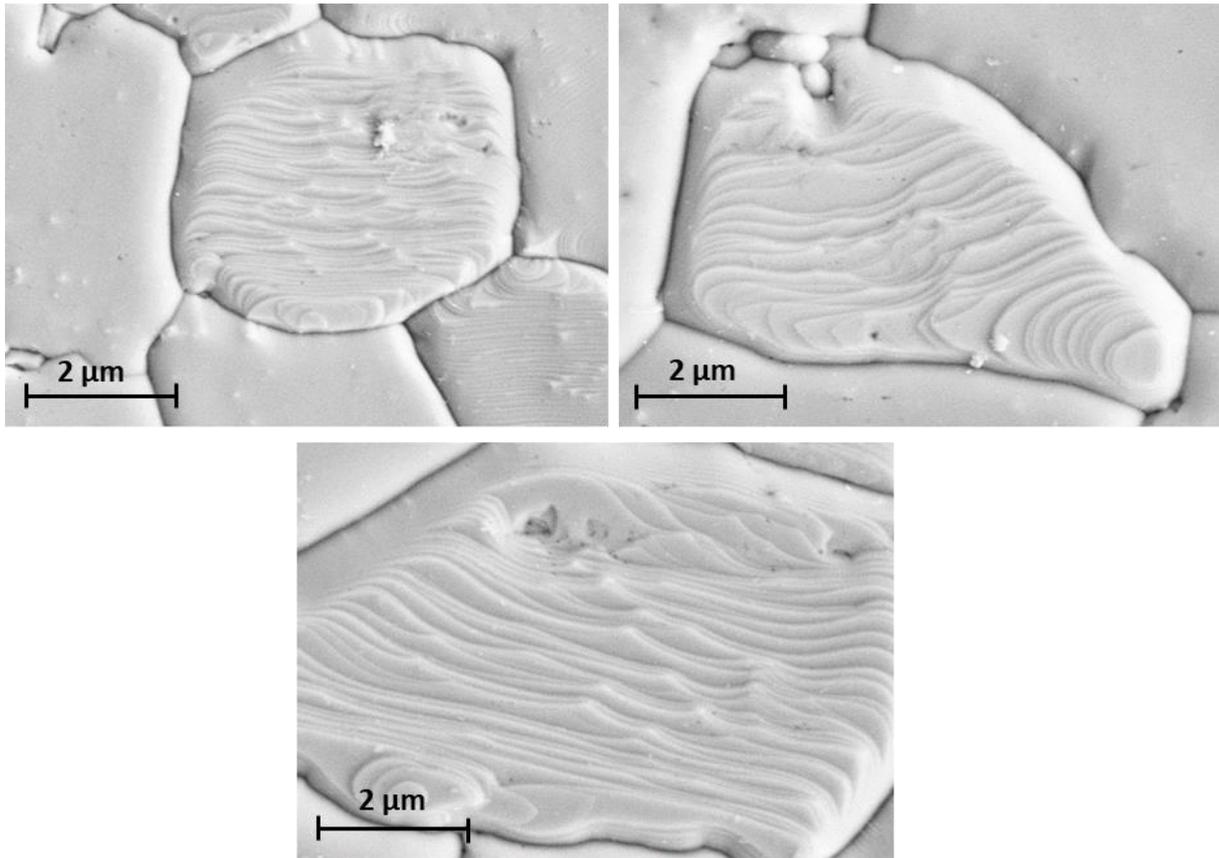


Figure 5.2. Début de formation de stries sur la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous.

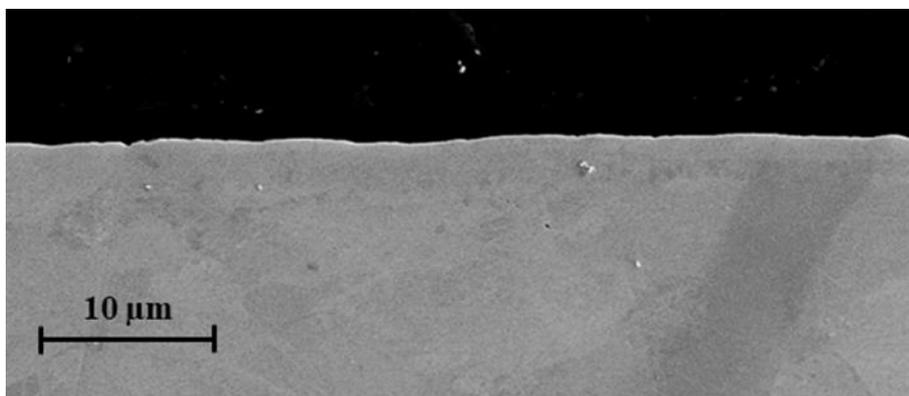


Figure 5.3. Observations au Microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, d'une coupe transverse d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. La résine apparaît en noir et le fer apparaît en gris. L'interface est homogène.

Des analyses Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont aussi été réalisées afin de déterminer la composition chimique moyenne de l'interface de corrosion (figure 5.4). Ces analyses complémentaires ont montré également une interface de corrosion uniforme et homogène, sans variation apparente de composition chimique. Cependant, une fine couche de résidus de sodium reste à la surface de l'échantillon, même après un dégraissage aux ultrasons avec de l'éthanol pur. Néanmoins, les profils de concentrations élémentaires à travers l'interface

de corrosion, en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), du sodium, du fer et de l'oxygène (figure 5.5), montrent que cette fine couche ne contient pas de fer. Il ne s'agit donc pas d'une couche d'oxyde. La présence d'oxygène à la surface indique que cette couche est probablement de l'hydroxyde de sodium, $NaOH$, qui résulte de la réaction entre l'éthanolate C_2H_5ONa et l'air humide.

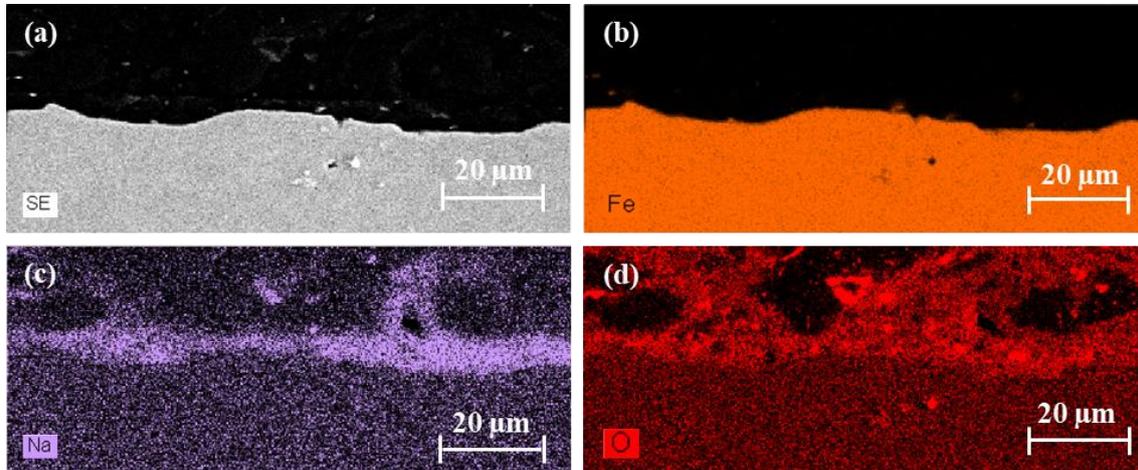


Figure 5.4. Cartographie élémentaire en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un échantillon immergé dans le sodium liquide durant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. (a) : image obtenue en électrons secondaires, (b) : fer, (c) : sodium et (d) : oxygène. Présence d'une couche de résidus de lavage en surface (probablement $NaOH$).

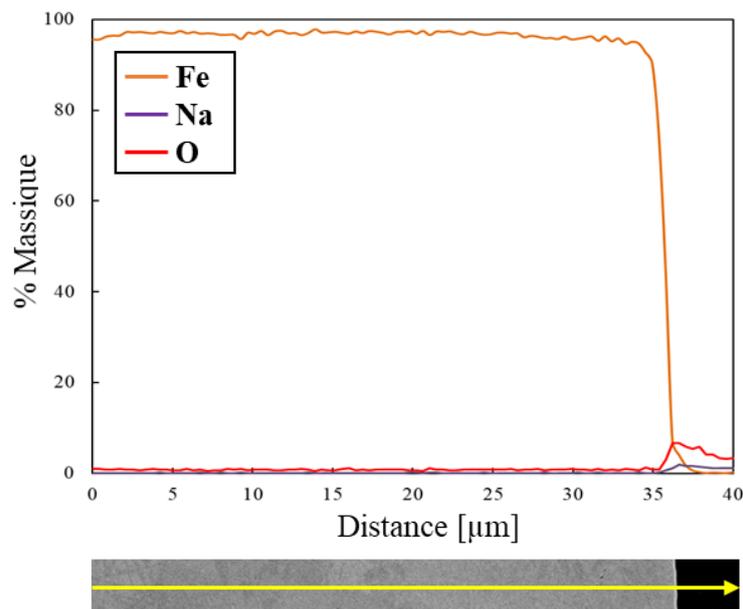


Figure 5.5. Profils de concentrations élémentaires en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) du fer, du sodium et de l'oxygène, à travers l'interface de corrosion d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. Surface majoritairement composée de fer.

Toutes ces observations nous amènent à confirmer que le mécanisme de corrosion du fer pur par le sodium liquide correspond bien à une dissolution et que cette dissolution est homogène.

Ainsi, la vitesse moyenne de dissolution du fer, notée $R_{C,i}$ ($mg/dm^2/h$), après une période de temps, peut être estimée selon :

$$R_{C,i} = \frac{\Delta m_i}{S_{r_i} \cdot t_i} \quad (5.1)$$

avec Δm_i : la variation de masse de l'échantillon (mg), S_{r_i} : la surface de réaction totale de l'échantillon (dm^2) et t_i : la durée de la période d'exposition de l'échantillon au sodium liquide (h). Étant donné que la dissolution est homogène et qu'aucun oxyde solide n'est susceptible de se former à la surface, la perte de masse des échantillons peut se traduire, à l'aide de l'équation (5.2), en une perte d'épaisseur :

$$R'_{C,i} = \frac{10^2 \cdot t_{année}}{\rho_{Fe}} \cdot R_{C,i} \quad (5.2)$$

avec $R'_{C,i}$: la vitesse de perte d'épaisseur rapportée à une année ($\mu m/an$), ρ_{Fe} : la masse volumique du fer, $\rho_{Fe} = 7874 \text{ kg/m}^3$ [3] et $t_{année}$: le nombre d'heures dans une année, $t_{année} = 8760 \text{ h/an}$. Cette conversion d'unité, si elle facilite les comparaisons avec les données de la littérature, suppose néanmoins une extrapolation sur la durée, et donc l'absence de changement du mécanisme de corrosion.

5.2 Cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide

La partie précédente a montré que, sous les conditions expérimentales appliquées, la corrosion observée sur les échantillons consiste en une dissolution homogène. Dans cette deuxième partie, l'évolution de la perte de masse des échantillons sera mesurée en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide. L'objectif est de mettre en évidence l'effet des paramètres étudiés (teneur en oxygène dissous, température et vitesse d'agitation du sodium liquide) sur la vitesse de dissolution du fer pur dans le sodium liquide. Il faut noter que seuls les échantillons initialement immergés dans le sodium liquide et retirés avant l'établissement de l'équilibre chimique seront considérés dans l'évaluation de la vitesse de dissolution. Les valeurs numériques de la variation de masse de ces échantillons sont données dans l'annexe 10.2.

5.2.1 Effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution

L'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide a été étudié en réalisant des essais de corrosion à une même température de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et à différentes teneurs en oxygène dissous (50 ppm , 100 ppm , 200 ppm et 400 ppm). La figure 5.6 montre l'évolution de la variation de masse des échantillons, $\Delta \sigma$ (mg/dm^2), en fonction de la durée d'immersion, t_i (h), après un nettoyage aux ultrasons dans un bain d'éthanol pur.

La cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide est linéaire en fonction de la durée d'immersion (figure 5.6), pour toutes les teneurs en oxygène dissous. Il faut noter que la même droite de dissolution a été obtenue pour les essais T550-O200 et T550-O200-B, réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Ainsi, nos résultats sont bien reproductibles.

Cette évolution linéaire de la dissolution en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide peut être compatible avec soit une limitation réactionnelle de la cinétique de corrosion, soit avec une limitation par le transfert convectif en début de dissolution seulement lorsque le

métal liquide est loin d'être saturé en produit de dissolution. L'étude de l'effet de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution (§ 5.2.3) permettra de déterminer quelle est l'étape limitante de la corrosion. Une analyse approfondie de ces résultats fera également l'objet de la partie 6.1.

La vitesse de dissolution moyenne R_C peut être évaluée à partir d'une régression linéaire effectuée sur les données expérimentales de chaque essai. En effet, la variation de masse par unité de surface est décrite en fonction du temps par une fonction affine, avec un coefficient de détermination élevé, compris entre 0,87 et 0,99. Le coefficient directeur de la fonction affine est R_C . Une ordonnée à l'origine positive a également une signification physique : les oxydes de fer natifs retardent le mouillage du fer par le sodium liquide, la dissolution du fer ne peut commencer qu'après la dissolution de ces oxydes. Dans ce cas, l'intersection de la droite de dissolution avec l'axe du temps est positive et correspond à un temps d'inhibition de la dissolution du fer.

L'ordonnée à l'origine est positive pour les essais, T550-O200, T550-O200-B et T550-O400 et négative pour les essais T550-O100 et T550-O50. Cette différence peut être due aux incertitudes sur les mesures, et dans le cas particulier de l'essai T550-O50 au faible nombre de points expérimentaux, seulement quatre points. Les essais de la figure 5.6 ont été réalisés à la même température et avec une surface de réaction totale similaire. Le temps d'inhibition peut encore dépendre de la teneur en oxygène dans le sodium liquide. Ce temps d'inhibition est probablement faible pour les essais T550-O50, T550-O100, T550-O200 et T550-O200B, ce qui, combiné aux incertitudes sur les mesures (respectivement $-0,1 \pm 0,07$, $-0,05 \pm 0,5$, $0,2 \pm 0,3$ et $0,7 \pm 0,6$), peut expliquer les différences de signe d'ordonnée à l'origine. Le seul essai où le temps d'inhibition est significatif est T550-O400. Les échantillons proviennent du même fournisseur et du même lot. Nous avons peut-être prélevé les échantillons de cet essai dans une zone où les oxydes natifs étaient un peu plus épais ou alors la teneur en oxygène dissous, qui est plus élevée dans cet essai, jouerait un rôle dans la première étape de dissolution de l'oxyde natif.

Étant donné que la dissolution du fer dans le sodium liquide est homogène (§ 5.1), les vitesses de dissolution en $mg/dm^2/h$ ont été converties en $\mu m/an$ (équation 5.2) et regroupées dans le tableau 5.1. Ces données expérimentales montrent que la vitesse de dissolution du fer pur dans le sodium liquide augmente lorsque la teneur en oxygène dissous augmente. À titre d'exemple, la vitesse de dissolution moyenne de l'essai T550-O400 est environ quatre fois plus élevée que celle des essais T550-O200 et T550-O200-B.

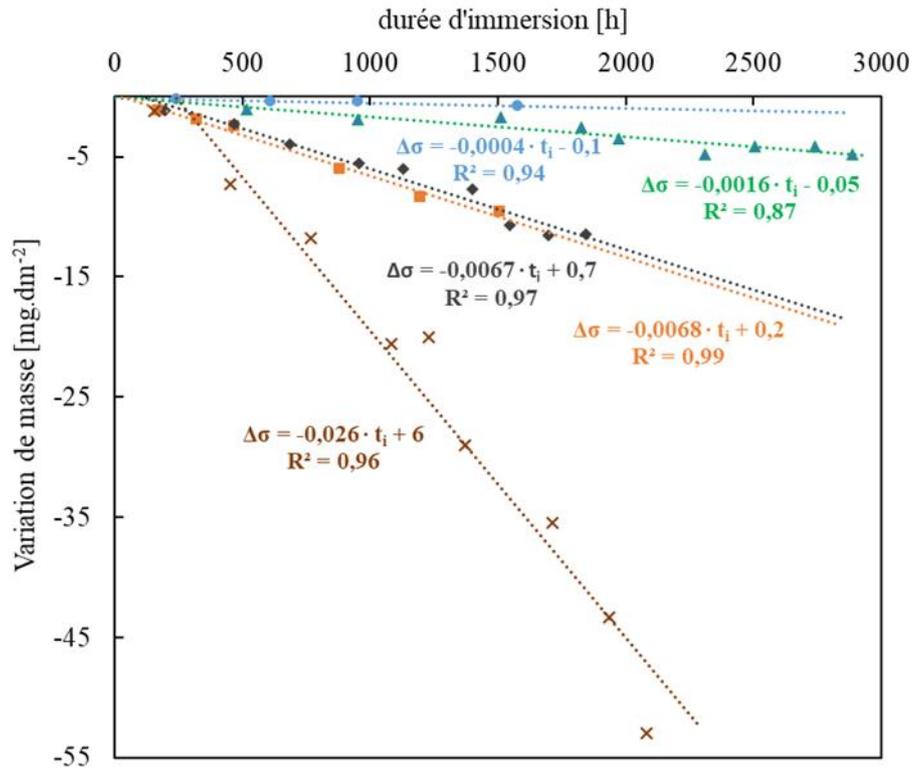


Figure 5.6. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur, à 550 °C et en présence de 50, 100, 200 et 400 ppm en oxygène dissous, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide. Les résultats montrent une dissolution linéaire en fonction de la durée d'immersion.

Essais	R'_c ($\mu\text{m}/\text{an}$)
T550-O50	$0,05 \pm 0,01$
T550-O100	$0,18 \pm 0,02$
T550-O200	$0,75 \pm 0,04$
T550-O200-B	$0,75 \pm 0,04$
T550-O400	$2,9 \pm 0,2$

Tableau 5.1. Vitesses moyennes de perte d'épaisseur, R'_c , à 550 °C et à différentes teneurs en oxygène dissous. Mise en évidence de l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide.

Afin d'évaluer la dépendance de la vitesse de dissolution à la teneur en oxygène dissous, les vitesses moyennes de perte d'épaisseur du tableau 5.1 ont été tracées en échelle log-log en fonction de la teneur en oxygène dissous initiale, notée $w_O^{Na,init}$ (ppm). D'après la figure 5.7, la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide suit une loi de puissance, avec un ordre proche de 2, en fonction de la teneur en oxygène dissous. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature, présentées dans la partie 3.2.

Le même ordre de dépendance à l'oxygène dissous a été également observé pour des essais réalisés à plus haute température. En effet, à 575 °C, les vitesses de dissolution moyennes des

essais T575-O100 et T575-O200 sont respectivement de $0,34 \pm 0,03 \mu\text{m}/\text{an}$ et $1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}/\text{an}$. De même, à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, les vitesses de dissolution moyennes des essais T600-O100 et T600-O200 sont respectivement de $0,73 \pm 0,04 \mu\text{m}/\text{an}$ et $2,9 \pm 0,1 \mu\text{m}/\text{an}$. Les droites de dissolution de ces quatre essais seront données dans la partie 5.2.2.

Ainsi, indépendamment de la température, lorsque la teneur en oxygène dissous est doublée, la vitesse de dissolution est multipliée par un facteur 4 environ. Ce résultat montre qu'il n'y a pas de changement du mécanisme impliquant l'oxygène dissous à plus haute température.

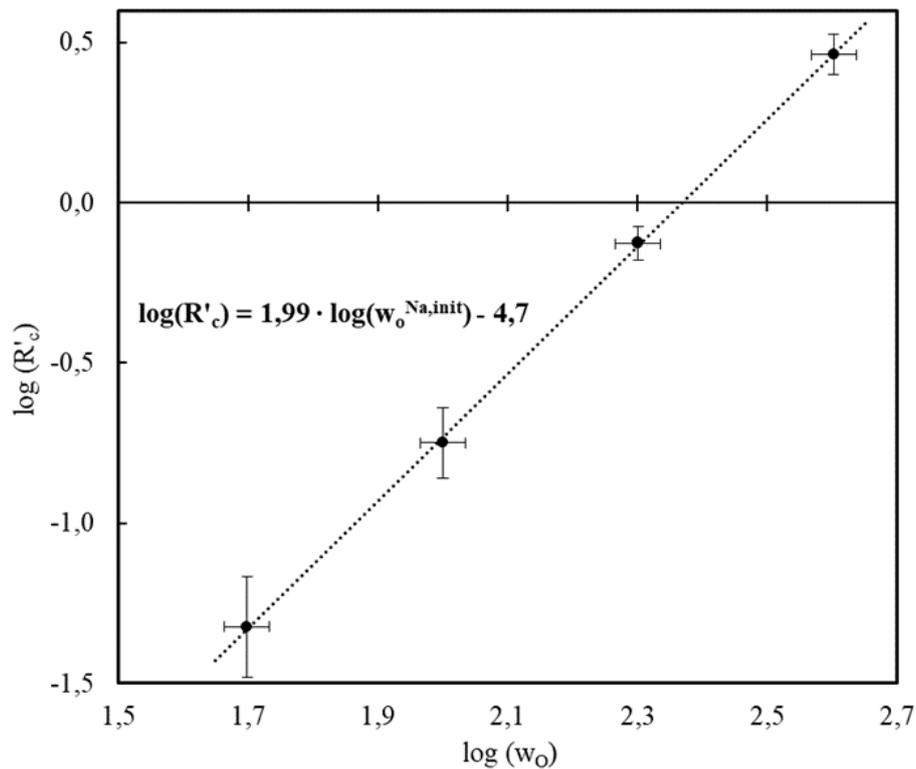


Figure 5.7. Représentation dans un repère log-log de l'évolution de la vitesse de perte d'épaisseur, à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous $w_{\text{O}}^{\text{Na,init}}$ (50, 100, 200 et 400 ppm). Loi de puissance d'ordre 2.

5.2.2 Effet de la température sur la vitesse de dissolution

La partie précédente a permis de mettre en évidence l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide. À présent, l'effet de la température sur la cinétique de cette corrosion sera étudié dans l'intervalle de température compris entre $525 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour cela, une série d'essais a été réalisée à deux teneurs différentes en oxygène dissous (tableau 4.3) :

- Trois essais réalisés à $550, 575$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et en présence d'une teneur en oxygène dissous de 100 ppm .
- Quatre essais réalisés à $525, 550, 575$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et en présence d'une teneur en oxygène dissous de 200 ppm .

Les figures 5.8 et 5.9 montrent l'évolution de la variation de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide à différentes températures et respectivement en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. D'après ces deux figures, pour une durée

d'immersion similaire, la perte de masse des échantillons est plus élevée à plus haute température. Le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide est donc thermiquement activé. Comme dans la partie 5.2.1, la vitesse de dissolution moyenne de chaque essai a été évaluée à l'aide d'une régression linéaire. Cette évaluation montre qu'une augmentation de la température de 25 °C entraîne une multiplication de la vitesse de dissolution moyenne par un facteur 2 environ (coefficients directeurs des droites, figures 5.8 et 5.9).

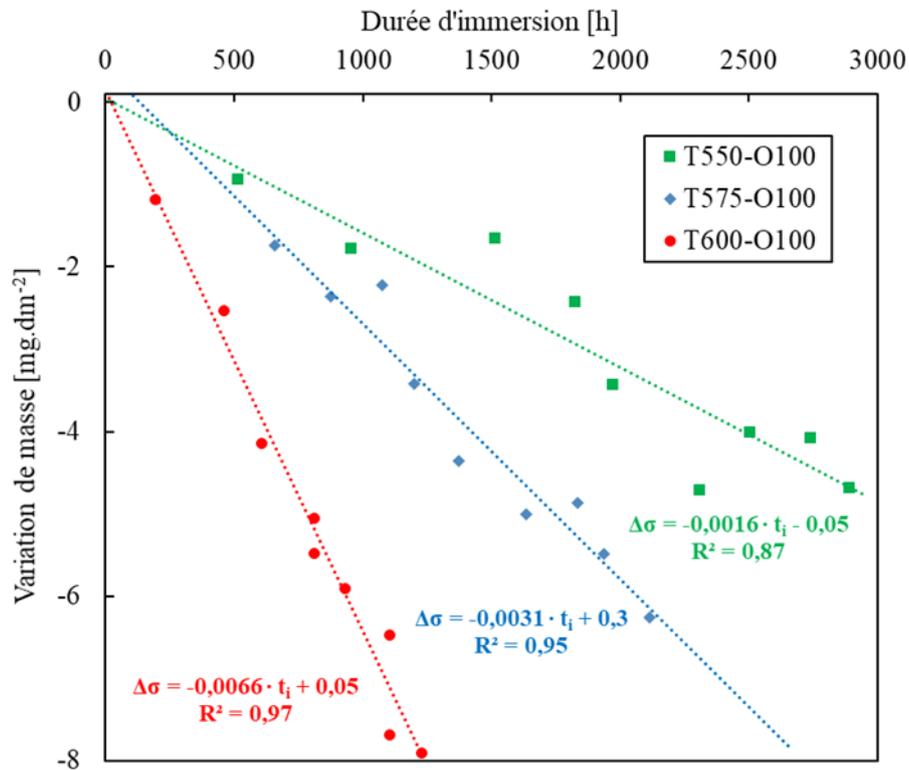


Figure 5.8. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 550, 575 et 600 °C, et en présence de 100 ppm d'oxygène dissous. Mécanisme de corrosion thermiquement activé.

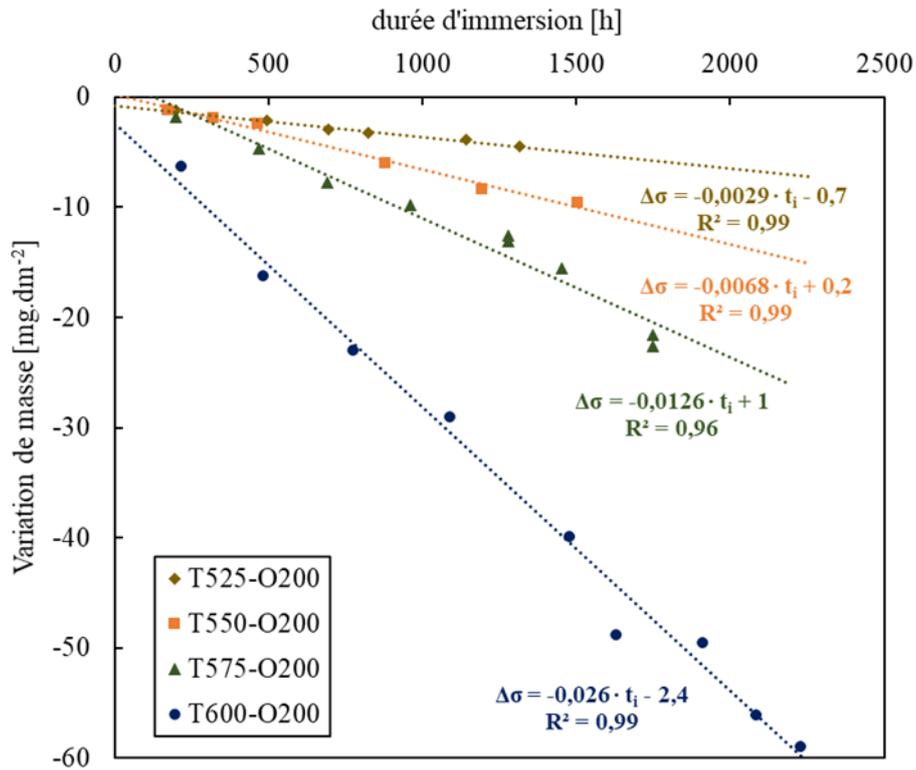


Figure 5.9. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 525, 550, 575 et 600 °C, et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Confirmation de l'activation thermique du mécanisme de corrosion.

Les vitesses moyennes de perte d'épaisseur des essais présentés dans les figures 5.8 et 5.9 sont regroupées dans le tableau 5.2. Nous avons vu dans la partie 5.2.1 que le mécanisme de corrosion impliquant l'oxygène dissous semble le même pour toutes les températures, dans l'intervalle compris entre 525 °C et 600 °C : en effet, la vitesse de dissolution est bien décrite par une loi de puissance d'ordre 2 en fonction de la teneur en oxygène dissous. Ainsi, une estimation de l'énergie d'activation, notée E_a , peut être réalisée dans cet intervalle de température, selon :

$$\ln(R'_c) = \ln(A_c) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5.3)$$

avec A_c : une constante ($\mu\text{m}/\text{an}$), E_a : l'énergie d'activation du mécanisme de corrosion (J/mol), R : la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J}/\text{mol}/\text{K}$ et T : la température (K).

En utilisant les données expérimentales du tableau 5.2, l'évolution de $\ln(R'_c)$ peut être tracée en fonction de $\frac{1000}{T}$, pour 100 et 200 ppm d'oxygène dissous (figure 5.10). À partir des deux régressions linéaires de la figure 5.10, l'énergie d'activation a été évaluée à $169 \pm 9 \text{ kJ}/\text{mol}$ et à $168 \pm 6 \text{ kJ}/\text{mol}$, respectivement pour 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Ces deux valeurs sont identiques, ce qui apporte une confirmation qu'il s'agit bien du même mécanisme de corrosion à ces deux teneurs en oxygène dissous.

Notre estimation de l'énergie d'activation est proche de celle déduite à partir des travaux de Rodgers et al. [4] et de Kolster et Bos [5] ($\sim 174 - 180 \text{ kJ}/\text{mol}$) dans le cas d'une cinétique limitée par le transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide (§ 3.2). Afin de déterminer par une mesure directe le mécanisme de corrosion correspondant à notre évaluation

de l'énergie d'activation, il est nécessaire de réaliser un essai en dynamique. C'est l'objectif de l'étude de l'effet d'une agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide (§ 5.2.3).

Essais	R'_c ($\mu\text{m}/\text{an}$)
T550-O100	$0,18 \pm 0,02$
T575-O100	$0,34 \pm 0,03$
T600-O100	$0,73 \pm 0,04$
T525-O200	$0,32 \pm 0,02$
T550-O200	$0,75 \pm 0,04$
T550-O200-B	$0,75 \pm 0,04$
T575-O200	$1,4 \pm 0,1$
T600-O200	$2,9 \pm 0,1$

Tableau 5.2. Vitesses moyennes de perte d'épaisseur, R'_c ($\mu\text{m}/\text{an}$), à différentes températures (525, 550, 575 et 600 °C) et en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Mise en évidence de l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution.

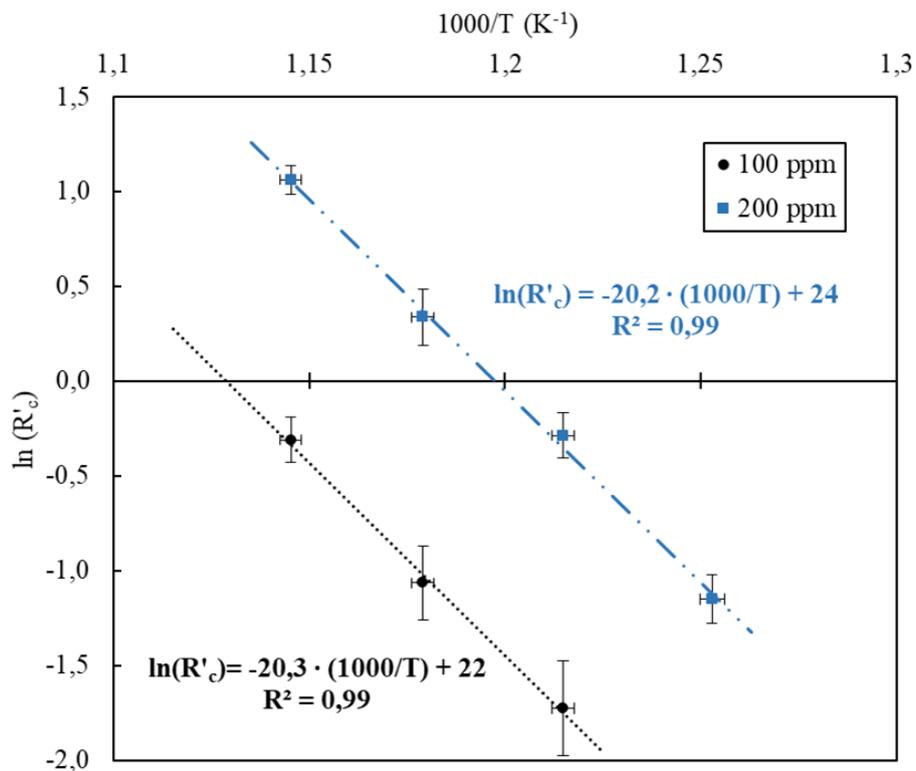


Figure 5.10. Évolution de la vitesse moyenne de perte d'épaisseur en fonction de la température, à 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. L'énergie d'activation du mécanisme limitant la cinétique de dissolution est évaluée à 169 ± 9 kJ/mol.

5.2.3 Effet de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution

Un essai semi-dynamique (T550-O200-D) a été réalisé à 550 °C et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous, afin d'étudier l'effet d'une agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide. Le tableau 5.3 récapitule les paramètres de l'essai : numéro de la période d'immersion, notée N , durée de la période d'immersion de l'échantillon dans le sodium liquide, notée t_i (h), vitesse d'agitation moyenne pendant la période d'immersion, notée $V_{a,moy}$ (tour/min) et nombre d'échantillons retirés pendant la période d'immersion, noté N_{ech} .

L'agitation du sodium liquide n'a pas été constante durant toute la durée de l'essai. En effet, dans ces conditions dynamiques, des difficultés expérimentales rencontrées dans le maintien de l'agitation du sodium liquide, nous ont obligé à poursuivre l'essai dans des conditions statiques. D'après le tableau 5.3, l'agitation du sodium liquide a eu lieu seulement durant 173 h, pour une durée totale d'essai de 1058 h. Quatre échantillons ont été retirés du sodium liquide pendant ce premier régime dynamique, sur deux périodes d'immersion très rapprochées (un échantillon après 125 h d'immersion et trois échantillons après 173 h d'immersion). À l'issue de ces deux premières périodes, l'essai a été poursuivi en statique.

La figure 5.11 montre l'évolution de la variation de masse des échantillons de cet essai en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide. Deux régressions linéaires ont été appliquées pour estimer les vitesses de dissolution pendant les deux régimes dynamique et statique. Étant donné que seulement deux mesures très rapprochées ont été réalisées pendant le régime dynamique, nous avons forcé le passage de la droite de régression linéaire par l'origine. Pour le régime statique, nous avons forcé le passage de la droite de régression linéaire par le second point du régime dynamique, point à partir duquel l'agitation du sodium liquide s'est arrêtée.

D'après la figure 5.11, les vitesses de dissolution ont été estimées à $1,7 \pm 0,1 \mu m/an$, pour le régime dynamique, et à $0,96 \pm 0,09 \mu m/an$, pour le régime statique. La vitesse de dissolution pendant le régime statique est proche de celle obtenue à partir des deux essais statiques T550-O200 et T550-O200-B ($0,75 \pm 0,04 \mu m/an$), réalisés dans les mêmes conditions de température et de teneur en oxygène dissous.

D'après ces résultats, l'arrêt de l'agitation du sodium liquide a entraîné une diminution de la vitesse de dissolution par un facteur de 1,8 environ. Ainsi, dans les conditions expérimentales appliquées, la vitesse de dissolution semble être croissante avec la vitesse d'agitation du sodium liquide. En se basant sur ces résultats, le mécanisme limitant la cinétique de corrosion du fer par le sodium liquide sera discuté dans la partie 6.2.

N	t_{imm} (h)	$V_{a,moy}$ (tour/min)	N_{ech}
1	125	100	1
2	173	162	3
3	616	0	2
4	765	0	1
5	935	0	1
6	1058	0	1

Tableau 5.3. Paramètres de l'essai semi-dynamique réalisé à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. N : numéro de la période d'immersion, t_{imm} : durée de la période d'immersion, $V_{a,moy}$: vitesse d'agitation moyenne pendant la période d'immersion et N_{ech} : nombre d'échantillons retirés pendant la période d'immersion. L'agitation du sodium liquide a eu lieu uniquement durant les deux premières périodes d'immersion.

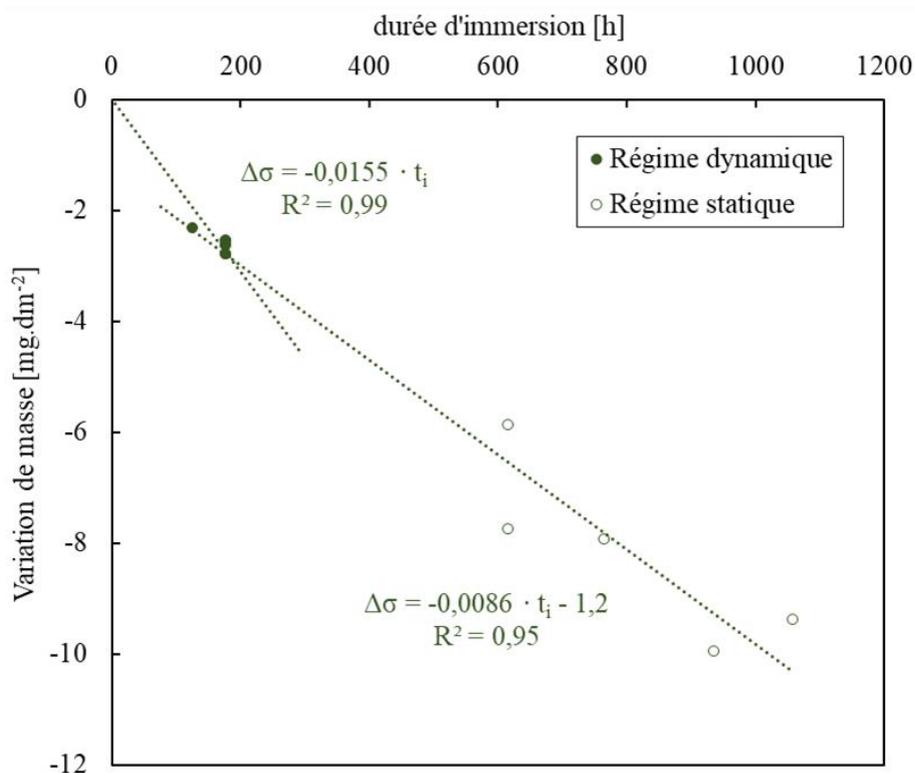


Figure 5.11. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 550 °C et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Données expérimentales obtenues à partir d'un essai semi-dynamique. L'agitation du sodium liquide entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution.

5.3 Mesure de la concentration du fer dissous à l'équilibre chimique

La partie précédente nous a permis de mettre en évidence les effets de l'oxygène dissous, de la température et de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution du fer dans le

sodium liquide. Cette étude cinétique est fondée sur la perte de masse des échantillons initialement immergés dans le sodium liquide. À présent, notre étude expérimentale vise à déterminer la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre. Pour cela, et comme expliqué dans la partie 4.4.2, les essais ont été poursuivis et de nouveaux échantillons ont été immergés dans le sodium liquide si nécessaire pour atteindre l'équilibre. On suppose que l'équilibre chimique est atteint lorsqu'une variation de masse similaire est obtenue pour plusieurs échantillons retirés du sodium liquide à différentes durées d'immersion. À partir de la perte de masse de l'ensemble des échantillons immergés dans le sodium liquide, on peut alors estimer la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre : elle est égale à la masse totale du fer dissous divisée par la masse totale du sodium liquide ($2.3 \pm 0.1 \text{ kg}$).

L'évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous (§ 5.3.1) et de la température (§ 5.3.2) est ainsi décrite dans cette partie.

5.3.1 Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre à 550 °C, en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous

L'effet de l'oxygène dissous sur la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, notée $w_{Fe}^{Na, \text{éq}}$ (*ppm*), a été étudié en poursuivant les 5 essais du tableau 5.1, jusqu'à l'établissement d'un équilibre chimique en solution. Pour rappel, ces essais ont été réalisés à différentes teneurs en oxygène dissous (50, 100, 200 et 400 *ppm*) et à une température moyenne de $\sim 550 \pm 2 \text{ °C}$. Pour chaque condition expérimentale, la perte de masse des échantillons a été tracée en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide (figure 5.12). Les symboles pleins représentent le comportement des neuf échantillons initialement immergés. L'équilibre thermodynamique entre le fer pur et le sodium oxygéné n'a pas été atteint à cette étape. De nouveaux échantillons ont ensuite été introduits dans le sodium liquide. Les symboles creux correspondent à ces échantillons qui ont permis d'atteindre un palier de stabilisation de la perte de masse.

Pour l'essai T550-O400 (figure 5.12.a), l'évolution de la perte de masse des neuf premiers échantillons en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide est linéaire jusqu'à 2083 *h*. L'essai a donc été poursuivi en ajoutant neuf nouveaux échantillons dans le sodium liquide. La dissolution continue jusqu'à un changement net de la pente de la droite de dissolution. La perte de masse des cinq derniers échantillons est presque constante. On peut donc supposer qu'un équilibre chimique a été atteint entre le fer pur et le bain de sodium liquide. Afin de confirmer cette observation, trois échantillons supplémentaires ont été immergés dans le sodium liquide. La masse de ces trois échantillons reste constante après 149 et 201 *h* d'immersion. Ainsi, ce résultat confirme que l'approche appliquée est valide pour déterminer la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre (tableau 5.4). Il faut noter qu'un des neuf échantillons immergés dans le sodium liquide en cours d'essai, s'est détaché et a ensuite été récupéré à la fin de l'essai. La variation de masse de cet échantillon, évaluée à $-9,8 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$, n'a pas été incluse dans la figure 5.12.a.

Une évolution similaire a été observée pour la variation de masse des échantillons des essais T550-O200 (figure 5.12.b), T550-O200-B (figure 5.12.c) et T550-O100 (figure 5.12.d). Dans les trois cas, plusieurs ajouts de nouveaux échantillons dans le sodium liquide ont été nécessaires pour obtenir un changement de la pente de la droite de dissolution (1506 *h*, figure 5.12.b, 4487 *h*, figure 5.12.c et 3776 *h*, figure 5.12.d). Il convient de rappeler qu'un grand feuillard de fer, avec une surface réactive de $8,4 \pm 0,1 \text{ dm}^2$, a été immergé dans le sodium

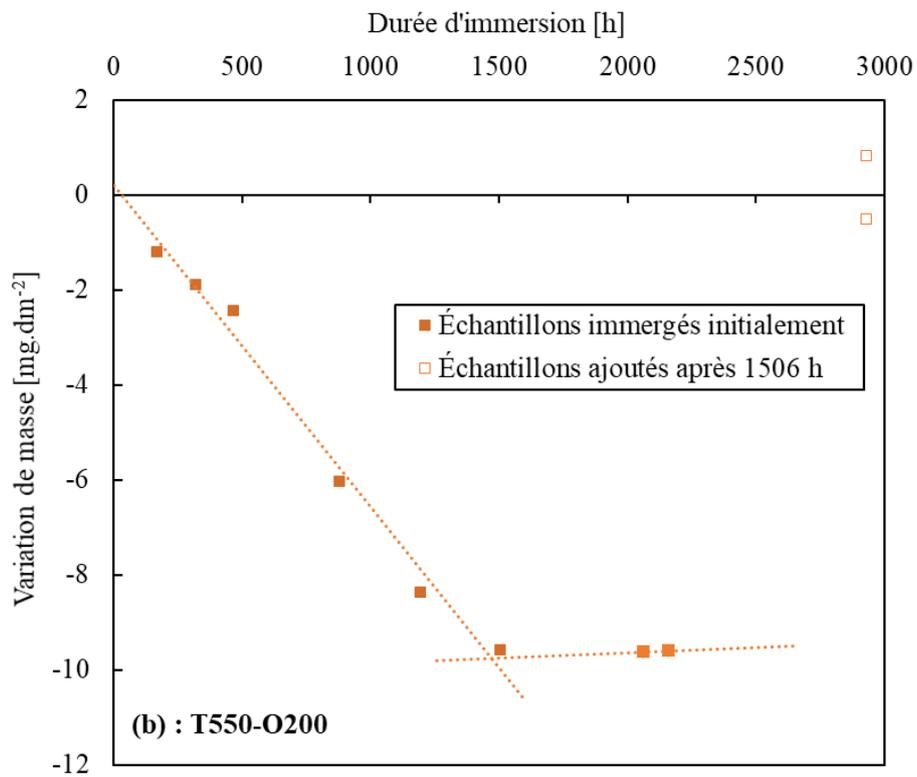
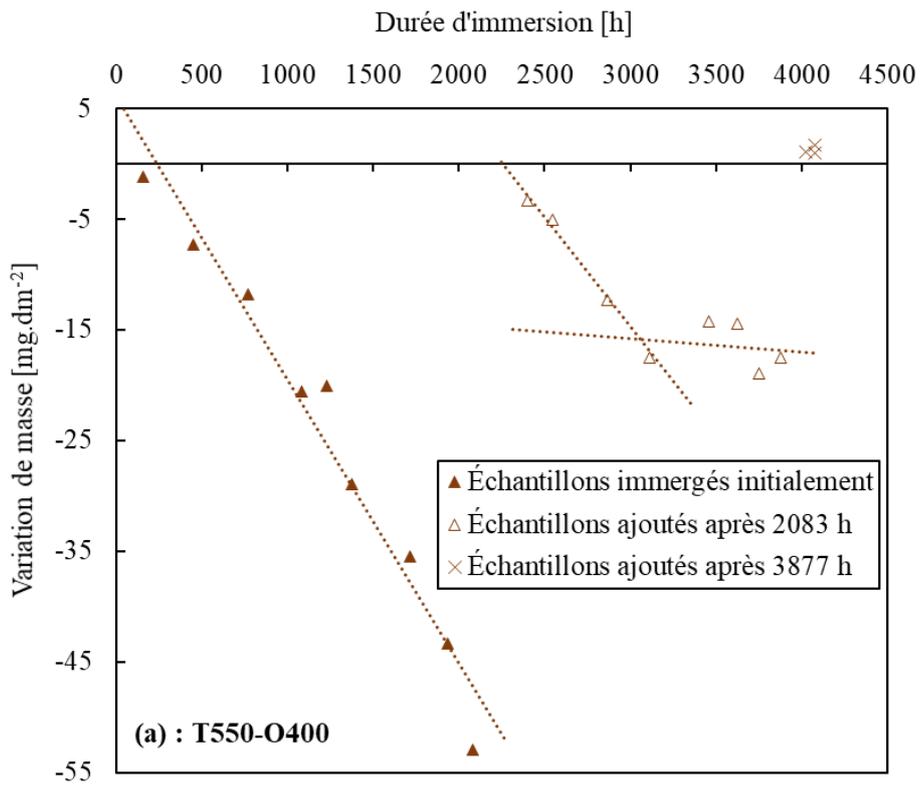
liquide au cours de ces trois essais (tableau 4.3). La variation de masse de ces feuillards de fer a été estimée à $-0,5 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$ pour l'essai T550-200, $-0,4 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$ pour l'essai T550-200-B et $-0,2 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$ pour l'essai T550-100 en supposant la même variation de masse par unité de surface que pour les échantillons ajoutés en même temps. Les valeurs de concentration d'équilibre sont données dans le tableau 5.4.

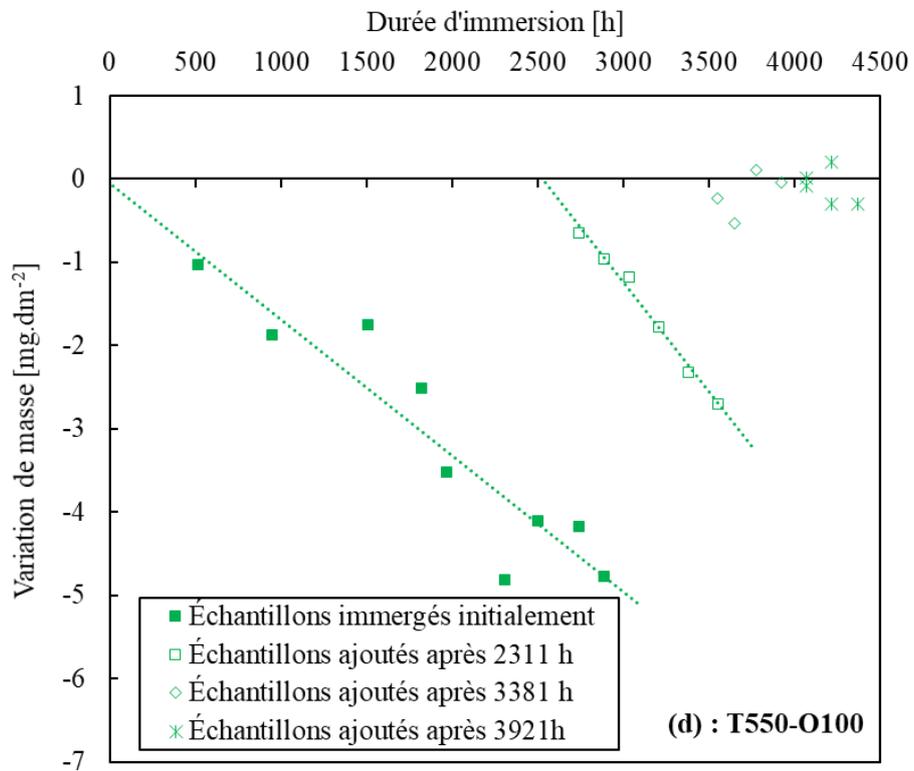
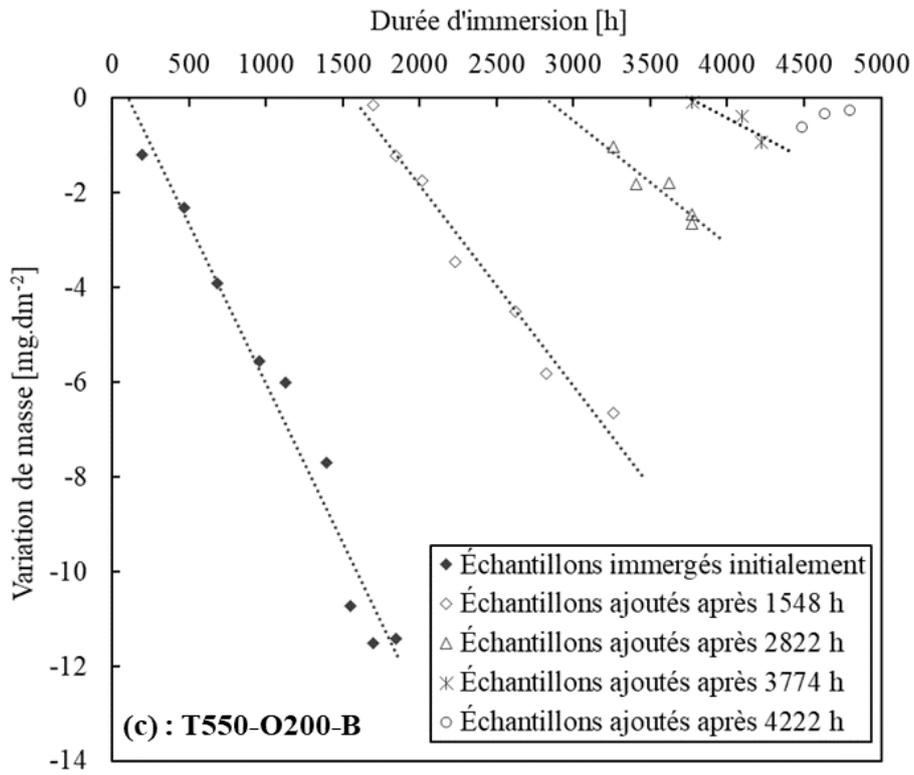
Concernant l'essai T550-O50 (figure 5.12.e), la variation de la masse des échantillons était très faible. Le changement de la pente de la droite de dissolution a été observé pour les cinq derniers échantillons retirés du sodium liquide. Cependant, nous avons mesuré un gain de masse pour ces échantillons. Ce gain de masse peut s'expliquer par la fin de la dissolution du fer, due à l'équilibre chimique, combinée avec une légère pénétration du sodium dans les joints de grains, qui n'a probablement pas pu être éliminée par le nettoyage aux ultrasons. Pour estimer la perte de masse effective à la fin de ce test, nous avons supposé que les cinq derniers échantillons avaient perdu la même masse que le quatrième échantillon retiré du sodium liquide avant l'établissement de l'équilibre chimique, soit $-0,8 \pm 0,1 \text{ mg/dm}^2$. La concentration d'équilibre estimée à l'aide de cette hypothèse est donnée dans le tableau 5.4.

En accord avec la référence [6], les données expérimentales de $w_{Fe}^{Na, \text{éq}}$ (ppm), obtenues à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, augmentent avec la teneur initiale en oxygène dissous, notée $w_O^{Na, \text{init}}$ (ppm) (figure 5.13). Par ailleurs, il faut noter que les deux mesures de $w_{Fe}^{Na, \text{éq}}$ à 200 ppm , ont donné des valeurs qui diffèrent par un facteur 1,8 environ. Cette différence peut être due aux incertitudes liées à l'estimation de la variation de masse du grand feuillard de fer. La concentration du fer dissous dans le sodium à l'équilibre suit une loi de puissance avec un ordre très proche de 2, en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous. En exploitant ces données expérimentales, une loi d'équilibre du fer dissous dans le sodium liquide peut être développée en fonction de la teneur en oxygène dissous. Cette analyse fera l'objet de la partie 6.2.

Essais	$w_{Fe}^{Na, \text{éq}}$ (ppm)
T550-O50	$0,6 \pm 0,2$
T550-O100	$4,7 \pm 0,6$
T550-O200	$8,1 \pm 0,8$
T550-O200-B	$14,5 \pm 1$
T550-O400	39 ± 2

Tableau 5.4. Concentrations du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, $w_{Fe}^{Na, \text{éq}}$ (ppm), à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et à différentes teneurs en oxygène dissous (50, 100, 200 et 400 ppm). Augmentation de la concentration d'équilibre avec la teneur initiale en oxygène dissous.





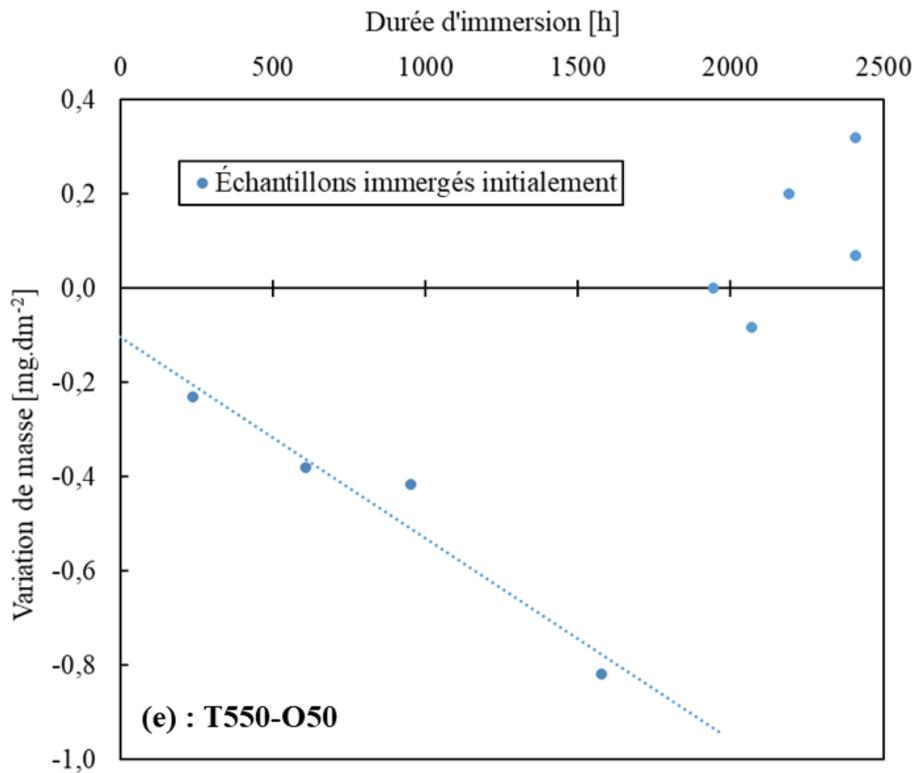


Figure 5.12. Établissement d'un équilibre chimique entre le fer solide et le bain de sodium liquide contenant de l'oxygène dissous pour les essais réalisés à 550 °C. (a) : T550-O400, (b) : T550-O200, (c) : T550-O200-B, (d) : T550-O100 et (e) : T550-O50. Symboles pleins : échantillons immergés initialement ; symboles creux : échantillons ajoutés en cours d'essai.

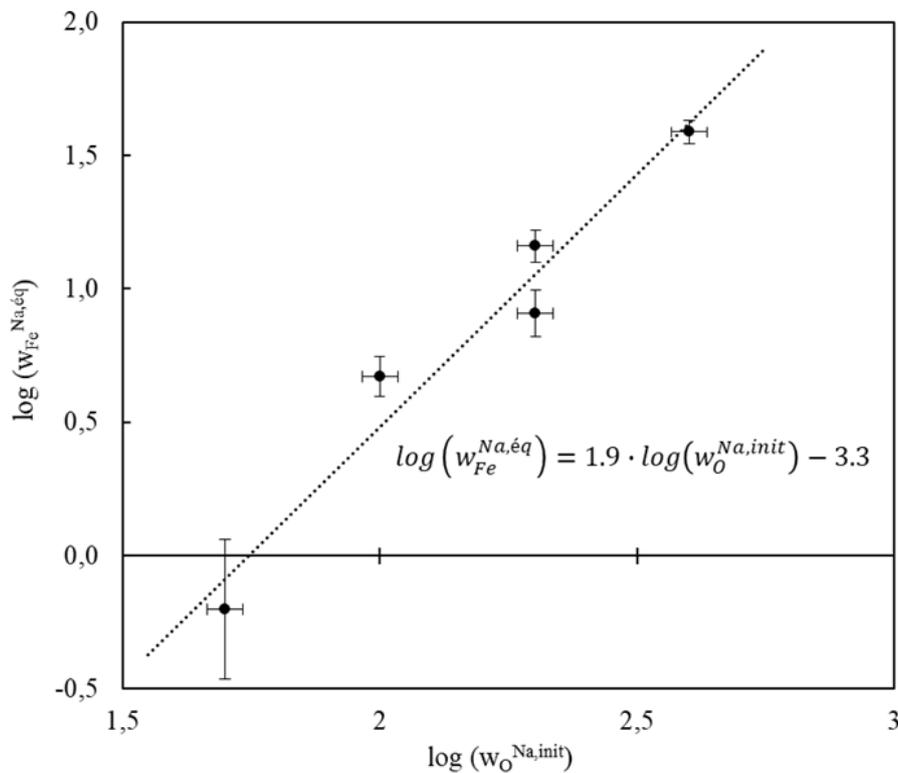


Figure 5.13. Diagramme log-log de l'évolution de la concentration de fer dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous à 550 °C. La loi de puissance est d'ordre proche de 2.

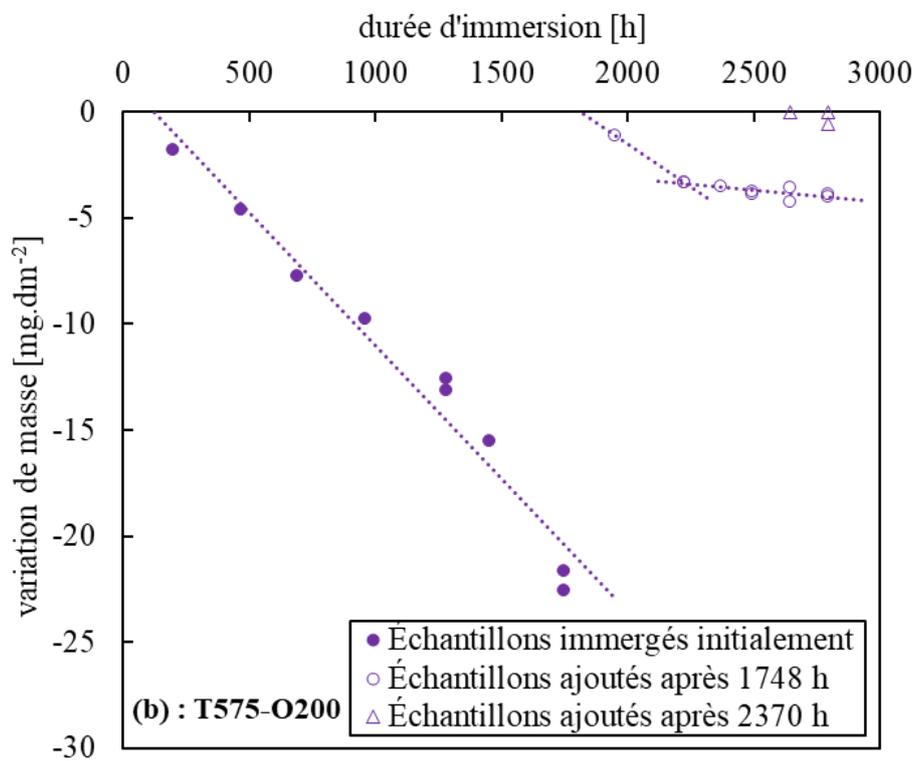
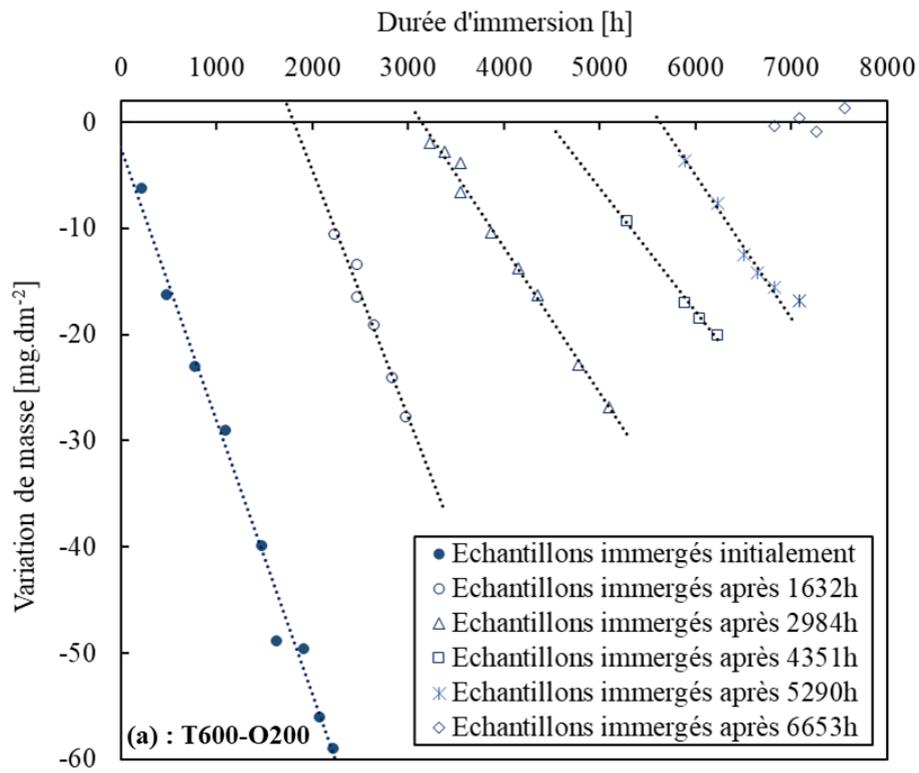
5.3.2 Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre avec la température

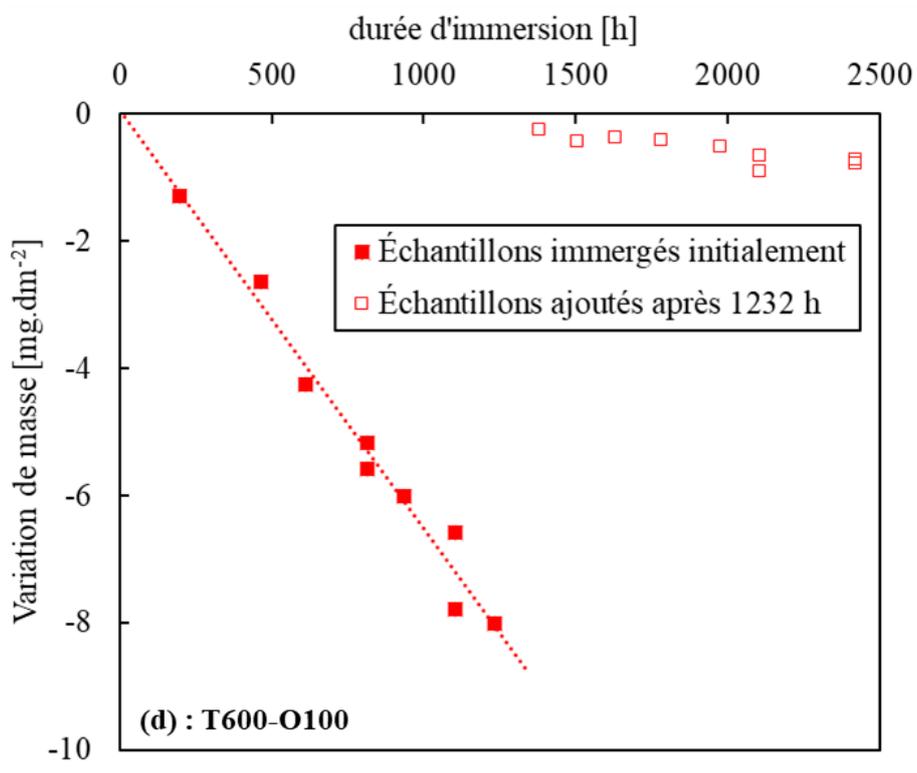
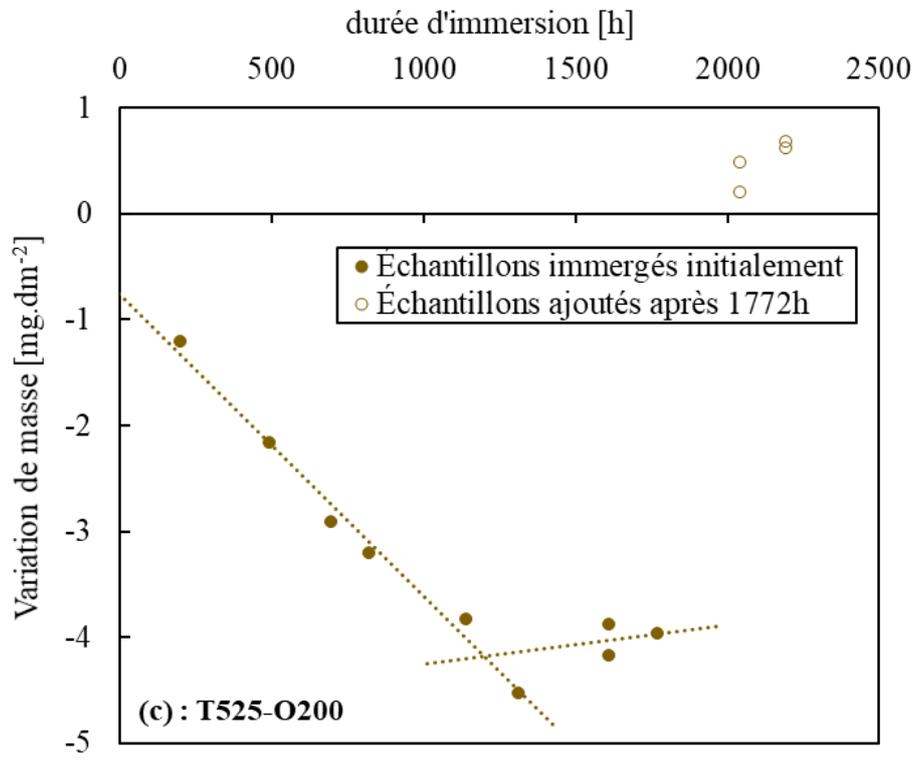
L'effet de la température sur la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre a été étudié en poursuivant les huit essais du tableau 5.2, jusqu'à l'établissement d'un équilibre chimique en solution. Pour rappel, ces essais ont été réalisés dans un intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C, et en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. La figure 5.14 montre l'évolution de la variation de masse des échantillons des essais T600-O200, T575-O200, T525-O200, T600-O100 et T575-O100, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide. La variation de masse des échantillons des essais réalisés à 550 °C a déjà été commentée dans la partie 5.3.1 (figure 5.12).

Pour les essais réalisés avec 200 ppm d'oxygène dissous, T600-O200 (figure 5.14.a), T575-O200 (figure 5.14.b) et T525-O200 (figure 5.14.c), plusieurs échantillons ont été immergés en cours d'essai afin d'atteindre l'équilibre chimique en solution. Un grand feuillard a été aussi ajouté au cours de l'essai T600-O200 (tableau 4.3). L'arrêt de la dissolution du fer s'est produit après 7093 h pour l'essai T600-O200, 2793 h pour l'essai T575-O200 et 1315 h pour l'essai T525-O200. La variation de masse des feuillards de fer immergés au cours de l'essai T600-O200 a été estimée à $-0,6 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$.

Pour les essais réalisés avec 100 ppm d'oxygène dissous, T600-O100 (figure 5.14.d) et T575-O100 (figure 5.14.e), deux grands feuillards de fer et plusieurs échantillons ont été également immergés au cours des essais afin d'atteindre l'équilibre chimique (1232 h, T600-O100 et 3046 h, T575-O100). La variation de masse des feuillards de fer immergés pendant ces deux essais a été estimée à $-0,4 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$, pour l'essai T600-O100, et à $-0,2 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$, pour l'essai T575-O100.

Les valeurs de concentration d'équilibre obtenues à partir de ces cinq essais sont données dans le tableau 5.5.





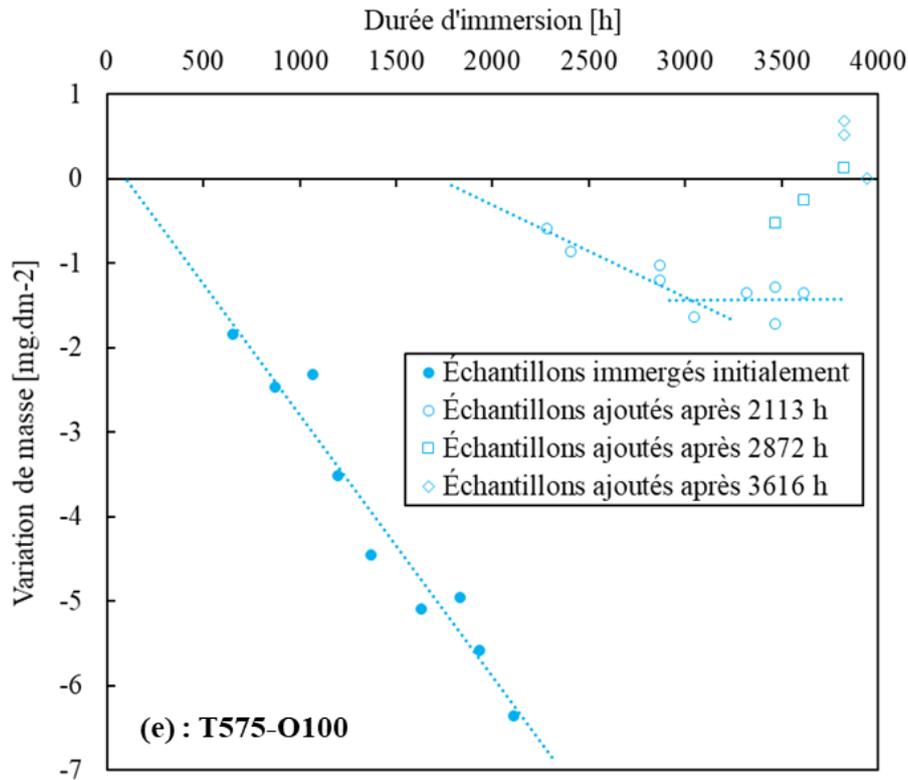


Figure 5.14. Établissement d'un équilibre chimique entre le fer solide et le bain de sodium liquide contenant de l'oxygène dissous pour les essais (a) : T600-O200, (b) : T575-O200, (c) : T525-O200, (d) : T600-O100 et (e) : T575-O100. Symboles pleins : échantillons immergés initialement ; symboles creux : échantillons ajoutés au cours d'essai.

Essais	$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm)
T600-O200	85 ± 5
T575-O200	15 ± 1
T525-O200	$3,2 \pm 0,3$
T600-O100	$7,2 \pm 0,7$
T575-O100	$5,9 \pm 0,6$

Tableau 5.5. Concentrations du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm), à différentes températures (600, 575 et 525 °C) et en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Augmentation de la concentration d'équilibre avec la température.

Ces résultats montrent très clairement que la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm), augmente en fonction de la température de l'essai. Afin d'évaluer la dépendance de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ à la température, les concentrations d'équilibre des tableau 5.4 et tableau 5.5 ont été tracées en fonction de $1000/T$ (figure 5.15).

La figure 5.15 montre une évolution linéaire de $\log(w_{Fe}^{Na, \acute{e}q})$ en fonction de la température. En utilisant les deux équations linéaires de la figure 5.17, on obtient qu'une augmentation de la

température de 25 °C entraîne une multiplication de la concentration d'équilibre par en moyenne un facteur de 2 ± 1 .

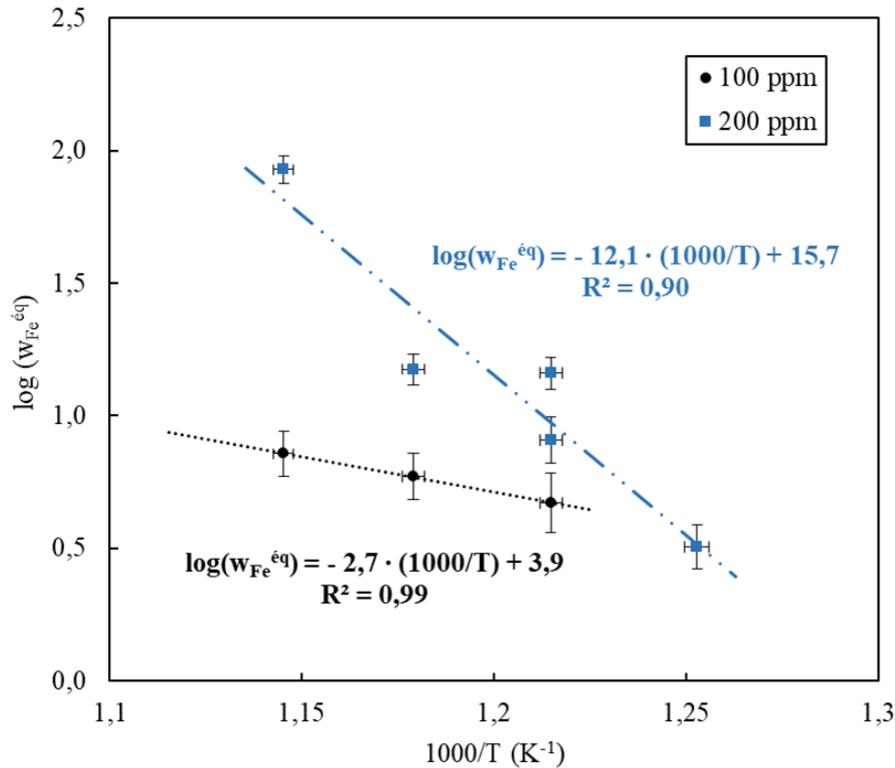


Figure 5.15. Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température, à 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Évolution linéaire de la concentration d'équilibre en fonction de la température. Une augmentation de T de 25 °C s'accompagne par une multiplication de $w_{Fe}^{éq}$ par en moyenne un facteur de 2.

5.4 Conclusion chapitre 5

Nous allons résumer ici les résultats marquants obtenus sur la corrosion du fer pur par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous.

Après l'exposition au sodium liquide, la surface des échantillons a été caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Dans nos conditions expérimentales, le mécanisme de corrosion du fer pur par le sodium liquide correspond à une dissolution homogène (§ 5.1). Ce résultat permet de valider la méthode de suivi de la cinétique de corrosion à partir de la perte de masse des échantillons. Par rapport aux méthodes couramment utilisées dans la littérature, l'avantage principal de notre approche expérimentale est d'éviter le prélèvement et l'analyse des échantillons représentatifs de sodium liquide. Cette dernière opération conduit à une précipitation des particules de fer et à une inhomogénéité des échantillons, suite à la solidification du mélange à basse température, ce qui rend les mesures de composition en fer trop imprécises.

À une température donnée, les résultats obtenus sur la cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide ont montré que la vitesse de dissolution suit une loi de puissance d'ordre 2 en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous (§ 5.2.1). Nous avons aussi montré que le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide est thermiquement activé. En effet, une augmentation de la température de 25 °C, dans l'intervalle compris entre 525 °C et 600 °C,

entraîne une multiplication de la vitesse de dissolution moyenne par environ un facteur 2. L'énergie d'activation du mécanisme de corrosion a été évaluée à $169 \pm 9 \text{ kJ}$ (§ 5.2.2). L'effet de la vitesse d'écoulement du sodium liquide sur la cinétique de dissolution a été également examiné. Il s'est avéré qu'une agitation du sodium liquide entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution (§ 5.2.3).

Lors de chaque essai, nous avons vu que la masse de fer dissous dans le sodium liquide augmente en fonction de la durée d'immersion jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau est cohérent avec l'établissement d'un équilibre chimique en solution, ce qui signifie que la dissolution du fer s'est arrêtée. Dans des conditions isothermes, les résultats obtenus ont montré que la fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm), suit une loi de puissance d'ordre très proche de 2 en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous (§ 5.3.1). Les résultats ont également montré que $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ augmente en fonction de la température. Dans l'intervalle de température compris entre $525 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$, une augmentation de la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ conduit en moyenne à une multiplication de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ par environ un facteur 2.1 (§ 5.3.2).

L'ensemble de ces résultats va être analysé et discuté dans le chapitre 6.

5.5 Références du chapitre 5

- [1] M. G. Barker and D. J. Wood, The Corrosion of Chromium, Iron, and Stainless Steel in Liquid Sodium, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 35, 1974, p. 315 à 323.
- [2] Eberhart, J. G., F. A. Cafasso, H. M. Feder et W. Kremsner. « The Grain Boundary Grooving of Iron in Liquid Sodium ». In Corrosion by Liquid Metals: Proceedings of the Sessions on Corrosion by Liquid Metals of the 1969 Fall Meeting of the Metallurgical Society of AIME, October 13–16, 1969, Philadelphia, Pennsylvania, édité par Joseph E. Draley et John R. Weeks, 461-67. Boston, MA: Springer US, 1970.
- [3] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 90e édition, 2009, p. 2804. ISBN 978-1-420-09084-0
- [4] S. J. Rodgers, J. W. Mausteller and E.F. Batutis, Cold Trapping Effects of a Freeze Seal on a Sodium Filled Nickel System, Mine Safety Appliances Company, Technical Report 26, 1954.
- [5] B.H. Kolster, L. Bos, Sodium Corrosion in a Total Molybdenum Loop System: Construction, Experience and Results, in: Liquid Metal Engineering and Technology, The British Nuclear Energy Society, London, 1984, p. 235 à 242.
- [6] E. Yoshida, T. Furukawa, Corrosion issues in sodium-cooled fast reactor (SRF) systems, chapitre 21 de Nuclear corrosion science and engineering, Cambridge – Philadelphia : Woodhead Publishing Limited, D. Féron, 2012, p.773 à 806.

6. Discussion des résultats

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux seront exploités afin d'évaluer les paramètres thermocinétiques nécessaires à l'établissement d'un modèle de corrosion. Une loi d'équilibre a été développée (§ 6.1). Cette loi permet de déterminer la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous. Une étude cinétique a été ensuite réalisée dans la partie 6.2, afin d'évaluer la diffusivité des produits de corrosion dans le sodium liquide.

6.1 Équilibre chimique

6.1.1 Forme du fer dissous dans le sodium liquide

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la forme que pourrait prendre le fer dissous dans le sodium liquide. Pour rappel, les mesures expérimentales de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, notée $w_{Fe}^{Na,eq}$ (*ppm*), obtenues dans l'installation CORRONa, sont données par les tableau 5.4 et tableau 5.5.

Le fer dissous dans le sodium liquide sous forme atomique sera d'abord considéré. Comme discuté dans la partie 3.1, les lois les plus couramment citées dans la littérature pour évaluer la solubilité du fer atomique dans le sodium liquide, notée s_{Fe}^{Na} (*ppm*), sont celles développées par Baus et al. [1] (équation 3.3) et par Polley et Skyrme [2] (équation 3.7). Cette solubilité correspond à la concentration du fer atomique dans le sodium liquide en équilibre avec le fer solide. L'évaluation de ces deux lois, à 550 °C, donne une solubilité respectivement de 0,01 *ppm* et 0,00018 *ppm*.

À 550 °C, la solubilité du fer atomique dans le sodium liquide est très faible en comparaison avec les concentrations du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre mesurées dans nos expériences (tableau 5.4 et tableau 5.5). Ainsi, dans nos conditions expérimentales, la présence du fer atomique dans le sodium liquide peut être négligée. Comme démontré dans la partie 3.1.2, le fer ne peut pas précipiter sous forme d'oxydes solides, étant donné qu'une teneur en oxygène dissous plus élevée serait nécessaire. Nous n'avons pas non plus observé d'oxydes solides à la surface du fer (figure 5.1).

Kolster [3] a proposé un mécanisme de complexation chimique pour expliquer l'effet de l'oxygène dissous (§ 3.1.3). Cette hypothèse de complexation donnant lieu à la formation de composés $Na - Fe - O$, solubles dans le sodium liquide, sera donc exploitée afin d'expliquer les résultats obtenus.

À partir de nos mesures expérimentales (tableau 5.4 et tableau 5.5), nous pouvons aussi valider notre protocole expérimental. En effet, nous avons supposé que la perte de masse des échantillons correspond précisément à la quantité de fer dissous dans le sodium liquide. Cependant, le prélèvement d'un échantillon nécessite de diminuer la température du sodium liquide à 120 °C. (Figure 4.3). Le complexe de fer pourrait donc se dissocier, entraînant la reprécipitation du fer sur les parois du creuset à 120 °C. Si la dissociation du complexe était rapide au cours de ces cycles thermiques, aucun équilibre chimique entre le fer et le sodium oxygéné ne devrait se produire puisque la concentration du complexe serait réduite à une valeur faible à chaque baisse de température jusqu'à 120 °C. Les résultats obtenus montrent qu'un équilibre chimique a été atteint dans chaque essai (figures 5.12 et 5.14). La cristallisation du fer, si elle existe, se produit dans des proportions négligeables. Nous pouvons conclure que la

concentration du complexe reste stable dans le bain de sodium liquide même à basse température. Ces résultats démontrent sans équivoque que notre approche expérimentale, basée sur la variation de la masse des échantillons, est bien adaptée pour mesurer la concentration en fer dans le sodium liquide à l'équilibre dans les conditions opératoires appliquées.

6.1.2 Forme de l'oxygène dissous dans le sodium liquide

Nous verrons dans la partie 6.1.3 que la forme la plus probable du complexe en accord avec nos mesures est $NaFeO_2$. Ce complexe contient donc une mole de fer et deux moles d'oxygène. La quantité de fer dissous dans le sodium liquide sous forme de complexe a été mesurée dans la partie 5.3 (tableau 5.4 et tableau 5.5). Un bilan de matière peut être réalisé pour déduire la quantité d'oxygène dissous consommée par la formation du complexe. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 6.1. Ces résultats montrent que la consommation d'oxygène dissous par la formation du complexe est négligeable dans la plupart des cas. La concentration en oxygène dissous sera donc supposée constante par la suite. Cette hypothèse est un peu moins précise uniquement pour l'essai T600-O200 (24,4 % d'oxygène consommé) et sera discutée dans la partie 6.1.3.

Ce résultat est en bon accord avec les observations de Thorley [4]. Il a réalisé un essai de corrosion du fer pur à 650 °C et 20 – 25 ppm d'oxygène dissous dans une boucle en acier doux avec une différence de température entre la zone chaude et la zone froide de 25 °C. Il a mesuré une augmentation de la vitesse de dissolution du fer en fonction de la teneur en oxygène dissous, w_O^{Na} (ppm). Cependant, aucun changement significatif de w_O^{Na} n'a été constaté au cours de l'essai. D'après Thorley [4], deux options peuvent expliquer ce résultat surprenant : soit une infime quantité d'oxygène dissous est consommée par la formation du complexe $Na - Fe - O$, soit ce complexe est instable avec une légère variation de température. Cette deuxième hypothèse n'est pas plausible avec nos résultats puisqu'un équilibre chimique a été atteint durant les essais réalisés dans l'installation CORRONa. Nos calculs ont également confirmé que le produit de corrosion consomme une quantité infime d'oxygène dissous, en accord avec le premier scénario proposé par Thorley [4].

Une troisième hypothèse serait que Thorley a mesuré à la fois l'oxygène dissous et l'oxygène impliqué dans le complexe. En effet, dans les essais de Thorley, la teneur en oxygène dissous était déterminée par prélèvement direct du sodium liquide et une technique de distillation était utilisée pour analyser ces échantillons.

La prochaine étape de notre travail consiste à établir une loi d'équilibre pour le fer dans le sodium liquide. Afin de prendre en compte le cas où la consommation d'oxygène dissous par la formation du complexe n'est pas négligeable (essais T600-O200), la concentration initiale en oxygène sera divisée en deux contributions : la concentration en oxygène dissous et la concentration en oxygène impliqué dans le complexe $NaFeO_2$ (équation 6.10). La présence du complexe dans la phase liquide est négligée uniquement pour le calcul de l'activité de l'oxygène, où l'on suppose que la phase liquide est binaire. Cette hypothèse est bien justifiée puisque le sodium liquide et l'oxygène dissous sont les principaux éléments de la phase liquide.

Essais de corrosion	$O_{consommé}$ (%)
T525-O200	0,9
T550-O50	0,7
T550-O100	2,7
T550-O200	2,3
T550-O200-B	4,2
T550-400	5,5
T575-O100	3,4
T575-O200	4,3
T600-O100	4,1
T600-O200	24,4

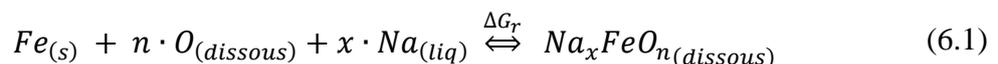
Tableau 6.1. Quantité d'oxygène dissous consommée par la formation du complexe, $O_{consommé}$, exprimée en % de la quantité initiale. La consommation d'oxygène dissous est négligeable.

6.1.3 Détermination d'une loi d'équilibre

Cette partie vise à déterminer l'évolution de la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction à la fois de la température et de la teneur initiale en oxygène dissous.

6.1.3.1 Détermination du coefficient d'activité du complexe

Cette étude suppose que la corrosion du fer par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous est due à la formation de complexes solubles dans le sodium liquide. Dans ce cas, l'oxygène dissous réagit au contact du fer solide pour former un complexe soluble à l'interface fer solide / sodium liquide, selon une réaction chimique hétérogène (équation 6.1). Na_xFeO_n pourrait être Na_4FeO_3 , Na_2FeO_2 ou $NaFeO_2$. Les éventuels complexes sont donc supposés avoir la même stœchiométrie que les oxydes solides mixtes de fer et de sodium détectés dans des conditions de corrosion différentes.



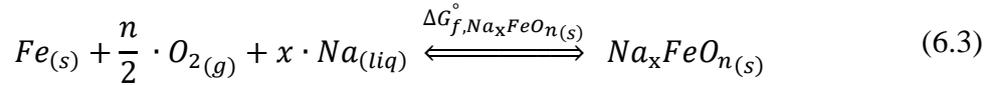
avec $Fe_{(s)}$: fer solide pur, $O_{(dissous)}$: oxygène dissous dans le sodium liquide, $Na_xFeO_{n(dissous)}$: complexe dissous dans le sodium liquide, $Na_{(liq)}$: sodium liquide pur, n et x : coefficients stœchiométriques et ΔG_r : la variation de l'enthalpie libre de la réaction chimique. Trois combinaisons sont donc possibles pour former ces complexes :

- Na_4FeO_3 : $x = 4$ and $n = 3$.
- $NaFeO_2$: $x = 1$ and $n = 2$.
- Na_2FeO_2 : $x = 2$ and $n = 2$.

La dissolution du fer et donc la formation de Na_xFeO_n s'arrête lorsque l'équilibre chimique décrit par l'équation (6.1) est atteint (§ 5.3). Dans ce cas, les activités des espèces en solution sont liées par la constante d'équilibre thermodynamique, notée $K_{éq}$, qui ne dépend que de la température :

$$K_{éq} = \frac{a_{Na_xFeO_n}}{a_{Fe} \cdot a_{Na}^x \cdot a_O^n} \quad (6.2)$$

avec $a_{Na_xFeO_n}$, a_O , a_{Fe} et a_{Na} : respectivement les activités de Na_xFeO_n dissous, oxygène dissous, fer solide et sodium liquide. Les états de référence choisis sont : Na_xFeO_n solide, fer solide pur cubique centré, sodium pur à l'état liquide et oxygène à l'état gazeux à la pression standard de 1 atm. La réaction chimique correspondant à la formation de Na_xFeO_n solide dans les conditions standard s'exprime selon :



avec $\Delta G_{f,Na_xFeO_n(s)}^\circ$: l'enthalpie libre standard de formation de Na_xFeO_n solide (kJ/mol). Les expressions de ΔG_f° pour Na_2FeO_2 , $NaFeO_2$ et Na_4FeO_3 ont été répertoriées dans le tableau 3.2. L'expression de $\Delta G_{f,Na_2O}^\circ$ est donnée par l'équation (6.4) [5] :

$$\Delta G_{f,Na_2O}^\circ = -426,765 + 0,1904 \cdot T \quad (6.4)$$

avec T : la température (K).

Par conséquent, la loi d'action de masse pour la réaction (6.1), peut être exprimée selon :

$$\Delta G_r = \Delta G_{f,Na_xFeO_n(s)}^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{Na_xFeO_n}}{a_{Fe} \cdot a_O^n \cdot a_{Na}^x} \right) \quad (6.5)$$

où $a_{Fe} = 1$ (fer solide pur). Étant donné que Na est l'élément principal dans le sodium liquide, a_{Na} peut être évaluée à l'aide de la loi de Raoult. Ainsi, $a_{Na} = x_{Na}$, avec x_{Na} : la fraction molaire du sodium. Rivollier et al. [6] ont utilisé l'équation (6.6) afin d'évaluer a_O . Cette équation est valable si l'activité de l'oxygène dans le sodium liquide suit la loi d'Henry :

$$a_O = \frac{x_O^{Na}}{x_O^{Na,sat}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_{diss}}{RT} \right) \quad (6.6)$$

avec x_O^{Na} et $x_O^{Na,sat}$: les fractions molaires de l'oxygène dissous dans le sodium liquide et à saturation. Ce calcul, établi pour une phase liquide binaire $Na - O$, est supposé valable pour la phase liquide $Na - Fe - O$, puisque l'oxygène dissous et le sodium liquide sont les éléments principaux (§ 6.1.2). ΔG_{diss} est la variation de l'énergie libre de Gibbs pour la réaction chimique suivante :



où $O_{dissous}^{Na,sat}$ est l'oxygène dissous dans le sodium liquide à saturation. D'après Rivollier et al. [6], ΔG_{diss} peut être estimée comme suit :

$$\Delta G_{diss} = \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ - 2 \cdot RT \cdot \ln(1 - x_O^{Na,sat}) \quad (6.8)$$

avec $\Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ$: l'enthalpie libre standard de formation de Na_2O solide (équation 6.4).

La solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide en fraction massique, notée $w_O^{Na,sat}$ (*ppm*), peut être évaluée à l'aide de la loi de Noden [7] (équation 2.19). D'après cette loi, $w_O^{Na,sat} \ll 1$, dans l'intervalle de température compris entre 525 et 600 °C. Ainsi, d'après l'équation (6.8), $\Delta G_{diss} \approx \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ$.

À l'équilibre thermodynamique, la variation de l'enthalpie libre de la réaction chimique, donnée par l'équation (6.1), est nulle. Ainsi, en utilisant les équations (6.5) et (6.6), $a_{Na_xFeO_n}$ peut s'exprimer comme suit :

$$a_{Na_xFeO_n} = x_{Na}^x \cdot \left(\frac{x_O^{Na}}{x_O^{Na,sat}} \right)^n \cdot \exp \left(\frac{n \cdot \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ - \Delta G_{f,Na_xFeO_n(s)}^\circ}{RT} \right) \quad (6.9)$$

Dans nos expériences, le sodium liquide ne contient que des traces d'éléments dissous ou de complexes (fractions molaires inférieures à $5,7 \cdot 10^{-4}$ pour l'oxygène et $3,7 \cdot 10^{-5}$ pour le complexe). Par conséquent, $x_{Na} \approx 1$. Avec cette dernière hypothèse, l'équation (6.10) permet d'évaluer la fraction molaire d'oxygène dissous dans le sodium liquide :

$$x_O^{Na} = x_O^{Na,init} - n \cdot x_{Na_xFeO_n}^{Na,éq} = M_{Na} \left(\frac{w_O^{Na,init}}{M_O} - n \cdot \frac{w_{Fe}^{Na,éq}}{M_{Fe}} \right) \quad (6.10)$$

avec $x_O^{Na,init}$: la fraction molaire initiale de l'oxygène dissous dans le sodium liquide, $x_{Na_xFeO_n}^{Na,éq}$: la fraction molaire du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre, M_{Na} : la masse molaire du sodium, $M_{Na} = 22,990 \text{ g/mol}$, M_O : la masse molaire de l'oxygène, $M_O = 15,999 \text{ g/mol}$, M_{Fe} : la masse molaire du fer, $M_{Fe} = 55,845 \text{ g/mol}$, $w_O^{Na,init}$: la fraction massique initiale de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (*ppm*) et $w_{Fe}^{Na,éq}$: la fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre (*ppm*).

L'évaluation de $a_{Na_xFeO_n}$ dans les différentes conditions expérimentales appliquées, et pour les trois stœchiométries possibles, est donnée dans le tableau 6.2. $a_{Na_4FeO_3}$ et $a_{Na_2FeO_2}$ sont supérieures à 1, ce qui n'est pas possible. Ces deux stœchiométries sont donc éliminées. En revanche, $a_{NaFeO_2} < 1$ dans les différentes conditions expérimentales. Par conséquent, le fer dissous dans le sodium liquide est considéré uniquement sous forme du complexe $NaFeO_2$.

T (°C)	w_O^{Na} (ppm)	$a_{Na_4FeO_3}$	$a_{Na_2FeO_2}$	a_{NaFeO_2}
525	200	$8,1 \cdot 10^4$	168	$1,8 \cdot 10^{-2}$
550	50	$9,2 \cdot 10^2$	9,76	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	100	$6,7 \cdot 10^3$	37,5	$5,8 \cdot 10^{-3}$
	200	$5,4 \cdot 10^4$	151	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	200	$5,0 \cdot 10^4$	146	$2,2 \cdot 10^{-2}$
	400	$3,7 \cdot 10^5$	565	$8,7 \cdot 10^{-2}$
575	100	$4,7 \cdot 10^3$	34,4	$7,3 \cdot 10^{-3}$
	200	$3,5 \cdot 10^4$	135	$2,9 \cdot 10^{-2}$
600	100	$3,3 \cdot 10^3$	31,6	$9,1 \cdot 10^{-3}$
	200	$8,3 \cdot 10^3$	78,6	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Tableau 6.2. Évaluation de $a_{Na_xFeO_n}$ à différentes températures et différents teneurs en oxygène dissous.

Par définition, l'activité du complexe s'exprime à l'aide de la loi de Henry comme suit :

$$a_{NaFeO_2} = \gamma_{NaFeO_2}^\circ \cdot x_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}} \quad (6.11)$$

avec $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$ et $x_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ respectivement le coefficient de Henry du complexe et la fraction molaire du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre. $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$ est supposé dépendre uniquement de la température. Une valeur moyenne de $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$ a été estimée à 550 °C à l'aide d'une régression linéaire effectuée sur les cinq données expérimentales (figure 6.1, tableau 6.3). L'évaluation de $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$, pour les autres températures entre 525 °C et 600 °C, s'appuie sur un ou deux points expérimentaux et est donnée dans le tableau 6.3.

En exploitant les données du tableau 6.3, $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$ peut être exprimé en fonction de la température comme suit :

$$\log(\gamma_{NaFeO_2}^\circ) = -7,0 + \frac{8862}{T} \quad (6.12)$$

avec T : la température (K).

T (°C)	$\gamma_{NaFeO_2}^\circ$
525	13938
550	5292 ± 344
575	1557
600	1866

Tableau 6.3. Évaluation d'une valeur moyenne de $\gamma_{NaFeO_2}^\circ$ en fonction de la température.

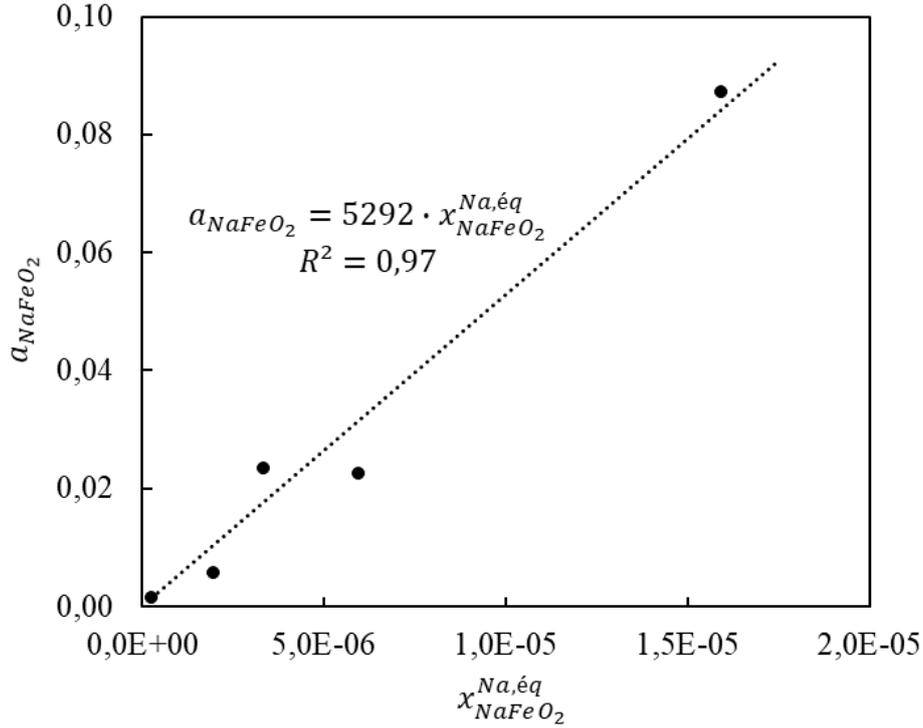


Figure 6.1. Évolution de a_{NaFeO_2} en fonction de $x_{NaFeO_2}^{Na,eq}$ à 550 °C.

6.1.3.2 Loi d'équilibre du fer dans le sodium liquide pour $w_0^{Na} > 50 \text{ ppm}$

Nous avons montré, dans la partie 6.1.3.1, que le complexe formé est $NaFeO_2$ et $x_{Na} \approx 1$. À présent, les équations (6.9), (6.10) et (6.11) seront utilisées afin de développer une loi analytique permettant de déterminer la concentration du fer dissous dans le sodium liquide en fonction de température et de la concentration initiale en oxygène dissous dans le sodium liquide.

En remplaçant x_0^{Na} et a_{NaFeO_2} dans l'équation (6.9) par leurs expressions, données respectivement par les équations (6.10) et (6.11), on obtient :

$$x_{NaFeO_2}^{Na,eq} = \frac{1}{\gamma_{NaFeO_2}} \cdot \left(\frac{x_0^{Na,init} - 2 \cdot x_{NaFeO_2}^{Na,eq}}{x_0^{Na,sat}} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_f^\circ}{RT}\right) \quad (6.13)$$

avec $\Delta G_f^\circ = 2 \cdot \Delta G_{f,Na_2O(s)}^\circ - \Delta G_{f,NaFeO_2(s)}^\circ$. En développant l'équation (6.13), une équation de second degré est obtenue, où $x_{NaFeO_2}^{Na,eq}$ représente l'inconnue :

$$\left(x_{NaFeO_2}^{Na,eq}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_{NaFeO_2}^\circ \cdot \left(x_0^{Na,sat}\right)^2}{4 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_f^\circ}{RT}\right)} + x_0^{Na,init}\right) \cdot x_{NaFeO_2}^{Na,eq} + \frac{\left(x_0^{Na,init}\right)^2}{4} = 0 \quad (6.14)$$

L'équation (6.14) admet deux solutions. Une seule de ces deux solutions (équation 6.15) est en accord avec les valeurs expérimentales de $x_{NaFeO_2}^{Na,eq}$. Cette équation sera donc admise.

$$x_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \left(\frac{\beta \cdot x_O^{Na, init}}{\alpha} \right)^2} \right) + \frac{x_O^{Na, init}}{2} \quad (6.15)$$

avec $\alpha = \gamma_{NaFeO_2}^\circ \cdot (x_O^{Na, sat})^2$ et $\beta = 8 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_f^\circ}{RT}\right)$.

ΔG_f° et donc β peuvent être évalués en fonction de la température à l'aide des données du tableau 3.2 et de l'équation (6.4). α est calculé en fonction de la température à l'aide des équations (2.19) et (6.12).

Étant donné que le sodium liquide est presque pur, on peut écrire en première approximation :

$$x_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q} \approx \frac{M_{Na}}{M_{Fe}} \cdot w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} \quad (6.16)$$

$$x_O^{Na, init} \approx \frac{M_{Na}}{M_O} \cdot w_O^{Na, init}$$

Finalement, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ (ppm) peut être évaluée en fonction à la fois de la température et de la fraction massique initiale en oxygène dissous, $w_O^{Na, init}$ (ppm). La condition selon laquelle les fractions molaires des éléments ou complexes en solution sont négligeables, c'est-à-dire $x_{Na} \approx 1$, est toujours satisfaite. Ainsi, en remplaçant les constantes de l'équation (6.15) par leurs valeurs numériques, une loi d'équilibre du fer dissous dans le sodium liquide est obtenue :

$$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = a \cdot \exp\left(b - \frac{c}{T}\right) \cdot \left(1 - \sqrt{1 + d \cdot \exp\left(-b + \frac{c}{T}\right) \cdot w_O^{Na, init}} \right) + e \cdot w_O^{Na, init} \quad (6.17)$$

avec $a = 6,2697 \cdot 10^{-7}$, $b = 10,3969$, $c = 27410,2443$, $d = 5,5673 \cdot 10^6$, $e = 1,7453$ et T : la température (K).

Dans l'équation (6.17), nous avons pris en compte la consommation d'oxygène impliquée dans le complexe. Or, dans nos conditions expérimentales, les résultats ont montré que $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ suit une loi de puissance avec un ordre très proche de 2, en fonction de $w_O^{Na, init}$ (figure 5.13). De plus, les données expérimentales obtenues pour $x_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q}$ montrent que $x_O^{Na} \approx x_O^{Na, init}$ (tableau 6.1). Si cette hypothèse est valide, la loi d'action de masse conduit à l'équation simplifiée suivante et trouve la dépendance en puissance 2 :

$$x_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q} = \frac{1}{\gamma_{NaFeO_2}^\circ} \cdot \left(\frac{x_O^{Na, init}}{x_O^{Na, sat}} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_f^\circ}{RT}\right)$$

$$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = \frac{M_{Fe}}{M_{Na}} \cdot \frac{\beta}{\alpha} \cdot (w_O^{Na, init})^2 \quad (6.18)$$

$$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = 2,429 \cdot \exp\left(-b + \frac{c}{T}\right) \cdot (w_O^{Na, init})^2$$

avec $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ et $w_O^{Na, init}$ en ppm et T : la température (K).

La loi d'action de masse appliquée à nos résultats expérimentaux confirme que la stœchiométrie du complexe ne peut pas être Na_4FeO_3 . Pour la suite de cette étude, nous allons investiguer la validité de la loi d'équilibre pour les faibles teneurs en oxygène dissous (section 6.1.3.3) et comparer les résultats obtenus avec les données expérimentales de la littérature (section 6.1.4).

6.1.3.3 Validité de la loi d'équilibre pour les faibles teneurs en oxygène dissous

Dans le cas général, le fer peut se dissoudre dans le sodium liquide sous forme atomique ou complexée. La concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre est donc égale à la somme des deux contributions :

$$w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} = w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q} + s_{Fe}^{Na} \quad (6.19)$$

avec $w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q}$: la fraction massique du fer impliquée dans le complexe $NaFeO_2$ dans le sodium liquide à l'équilibre (*ppm*) et s_{Fe}^{Na} : la solubilité du fer atomique dans le sodium liquide (*ppm*). Dans l'équation (6.17) établie pour $w_O^{Na, \text{init}} > 50 \text{ ppm}$, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q} \approx w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q}$ puisque le sodium liquide est initialement saturé en fer atomique (1 *ppm* Fe, § 4.2).

La validité de notre loi d'équilibre doit être vérifiée pour les faibles teneurs en oxygène dissous ($w_O^{Na} < 50 \text{ ppm}$). Il serait intéressant de déterminer la teneur en oxygène dissous, à partir de laquelle la solubilité du fer atomique dans le sodium liquide peut être négligée devant la teneur en fer impliquée dans le complexe $NaFeO_2$. Pour cela, une condition arbitraire a été fixée :

$$w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q} > 10 \cdot s_{Fe}^{Na} \quad (6.20)$$

D'après la loi de Baus, Bogard et al. [1], $w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q}$ doit être supérieure à 0,1 *ppm*, à 550 °C (équation 3.3). L'application de notre loi d'équilibre (équation 6.17) montre qu'il faut 20 *ppm* d'oxygène dissous pour atteindre cette valeur. En revanche, $w_{Fe, \text{complexé}}^{Na, \acute{e}q}$ doit être supérieure à 0,002 *ppm*, en appliquant la loi de Polley et Skyrme [2] (équation 3.7). Dans ce cas, notre loi d'équilibre montre que seulement 3 *ppm* d'oxygène dissous sont nécessaires pour satisfaire la condition donnée par l'équation (6.17). Dans le cas général, et afin de franchir cette condition arbitraire, il semble plus simple de considérer les deux contributions du fer atomique et du fer complexé.

Comme évoqué dans la partie 3.1.1, la loi de Baus, Bogard et al. [1] a été développée en présence d'une teneur en oxygène dissous inférieure à 30 *ppm*. Le sodium liquide n'était donc pas entièrement pur. Ainsi, la loi de Polley et Skyrme [2] est la plus acceptée dans cette étude. Il est donc possible de négliger la contribution du fer atomique pour $w_O^{Na} > 3 \text{ ppm}$.

6.1.4 Comparaison avec les données de la littérature

Une étude bibliographique a été réalisée dans la partie 3.1.1 sur la solubilité du fer dans le sodium liquide. La figure 6.2 rassemble les données obtenues par les différents auteurs. Ces données sont très dispersées. La solubilité du fer semble augmenter avec la température mais l'effet de l'oxygène dissous est plus complexe à interpréter. Par exemple, les valeurs d'équilibre obtenues par Eichelberger et McKisson [8] et par Rodgers et al. [9] à des teneurs en oxygène dissous faibles (respectivement 2 et 20 *ppm*) sont supérieures à celles obtenues par Stanaway et Thompson [10] en présence d'une teneur en oxygène dissous plus élevée (360 *ppm*). Au

contraire, ces dernières valeurs sont supérieures à celles obtenues par Stanaway et Thompson [10] pour 2 ppm O ou par Singer et al. [11] à faible teneur en O.

La dispersion rapportée dans la figure 6.2 montre la difficulté à obtenir des données fiables. Comme discuté dans l'introduction de la partie 3.1, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse appliquées par les auteurs doivent être prises en compte lorsqu'il s'agit de données aussi dispersées.

La loi d'équilibre basée sur nos mesures expérimentales (équation 6.17) permet de s'affranchir de ces problèmes d'échantillonnage et d'analyse puisque seule la variation de masse des échantillons est mesurée. Elle permet de comprendre l'effet de l'oxygène dissous en introduisant la formation d'un complexe soluble dans le sodium liquide. Ce complexe est à l'origine de l'augmentation de la solubilité du fer dans le sodium liquide lorsque la teneur en oxygène dissous augmente. En effet, en absence d'oxygène dissous, $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ est égale à s_{Fe}^{Na} , qui résulte de l'équilibre thermodynamique entre le fer solide et le sodium liquide pur. Cependant, en présence d'oxygène dissous, ce point d'équilibre est modifié par l'interaction chimique entre l'oxygène dissous et le fer solide.

Notre loi (équation 6.17), appelée loi CORRONa, est représentée dans la figure 6.2, en fonction de la température et pour différents teneurs en oxygène dissous. L'ordre de grandeur de la concentration en fer dans le sodium liquide à partir du calcul est en accord avec les résultats expérimentaux. Pour 20 ppm d'oxygène dissous, la loi CORRONa reproduit bien les données expérimentales de Stanaway et Thompson [10] et de Singer et al. [11]. Ces données ont été obtenues à faible teneur en oxygène dissous en utilisant une technique de comptage radiochimique.

En revanche, les valeurs d'équilibre obtenues par Rodgers et al. [9] à 20 ppm semblent être dix fois supérieures à la prévision de la loi CORRONa. Cependant, il convient de noter que les auteurs n'ont remarqué aucun changement de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$, lorsque le niveau d'oxygène dissous est passé de 20 à 450 ppm. De plus, ils n'ont mentionné aucune étape de purification du sodium avant la réalisation des tests. Ainsi, l'écart de ces données avec la prévision de la loi CORRONa pourrait être due aux difficultés de contrôle de la chimie du sodium.

Thorley et Tyzack [12] ont rapporté une légère variation de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ de 7 à 10 ppm, lorsque la teneur en oxygène passe de 10 à 100 ppm. Ce résultat n'est pas en bon accord avec la loi CORRONa puisque nos données expérimentales de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ suivent une loi de puissance d'ordre ≈ 2 en fonction de la teneur en oxygène dissous (figure 5.13). Ainsi, une multiplication de la teneur en oxygène dissous par un facteur 10 entraîne une multiplication de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ par un facteur 100.

La dépendance à la température des lois développées par Stanaway et Thompson [10] et par Epstein [13] à une teneur en oxygène dissous plus élevée, montre une augmentation linéaire de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ avec la température, plutôt qu'une augmentation exponentielle comme suggérée par la loi CORRONa. Notre loi analytique est basée sur la loi d'action de masse, une théorie thermodynamique éprouvée. De plus, la mesure de $w_{Fe}^{Na, \acute{e}q}$ a été réalisée à différentes températures (525, 550, 575 et 600 °C).

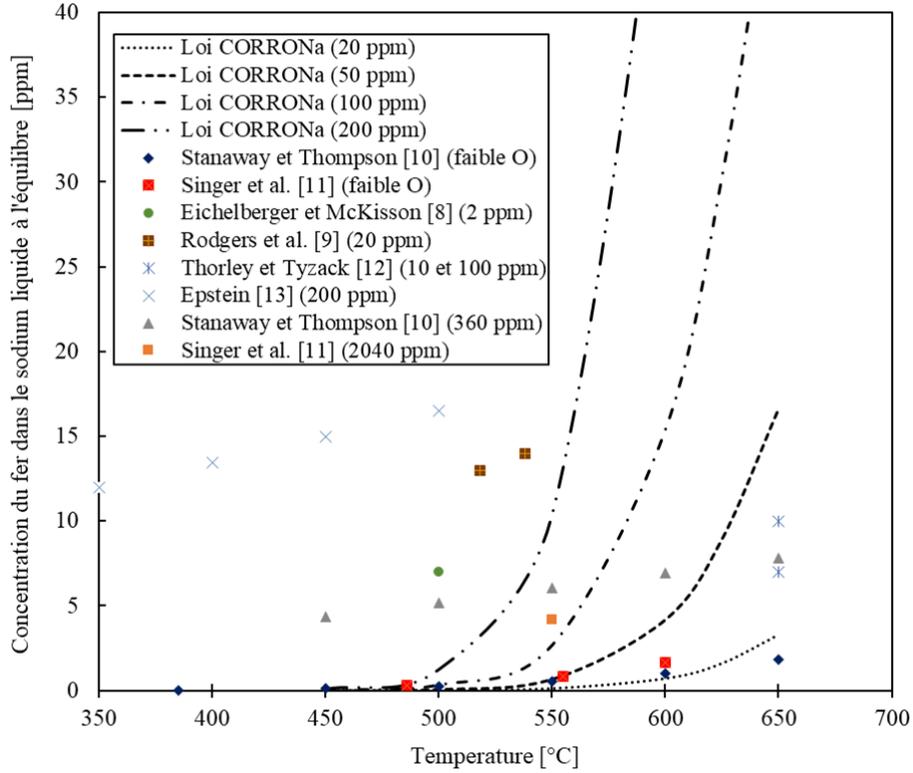


Figure 6.2. Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température et à différentes teneurs en oxygène dissous. Comparaison de la prévision de la loi CORRONa avec les données de la littérature.

6.1.5 Évaluation de la solubilité du complexe

Cette partie vise à évaluer la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à saturation, c'est-à-dire en équilibre avec l'oxyde solide $NaFeO_2$, de même stœchiométrie que le complexe. L'activité du complexe, avec l'état de référence du sodium liquide saturé en $NaFeO_2$ solide, peut être exprimée comme suit :

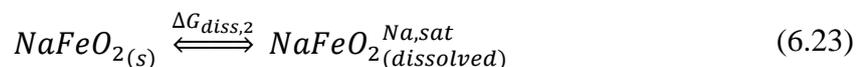
$$a'_{NaFeO_2} = \frac{x_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}}{x_{NaFeO_2}^{Na, \text{sat}}} \quad (6.21)$$

avec $x_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ et $x_{NaFeO_2}^{Na, \text{sat}}$: respectivement les fractions molaires du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre, mesurées dans la partie 5.3, et à saturation en équilibre avec $NaFeO_2$ solide.

a'_{NaFeO_2} peut être exprimée en fonction de a_{NaFeO_2} , l'activité du complexe avec l'état de référence de $NaFeO_2$ solide pur, à l'aide de l'équation (6.22) :

$$RT \cdot \ln(a'_{NaFeO_2}) = RT \cdot \ln(a_{NaFeO_2}) - \Delta G_{diss,2} \quad (6.22)$$

avec $\Delta G_{diss,2}$: la variation de l'énergie libre de Gibbs pour la réaction chimique suivante :



À la saturation, $NaFeO_{2(s)}$ et $NaFeO_{2(dissous)}$ sont en équilibre. Ainsi, $\Delta G_{diss,2} = 0$ et $a'_{NaFeO_2} = a_{NaFeO_2}$. En combinant les équations (6.11), (6.16) et (6.21), on obtient :

$$x_{NaFeO_2}^{Na,sat} = \frac{1}{\gamma_{NaFeO_2}^\circ}$$

$$w_{Fe}^{Na,sat} = \frac{M_{Fe}}{M_{Na}} \cdot \frac{1}{\gamma_{NaFeO_2}^\circ} \quad (6.24)$$

$$\log(w_{Fe}^{Na,sat}) = 13,4 - \frac{8862}{T}$$

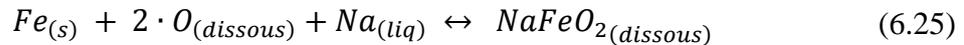
avec $w_{Fe}^{Na,sat}$: la solubilité du fer dans le sodium liquide saturée en $NaFeO_2$ solide (ppm) et T : la température (K). L'évaluation de $w_{Fe}^{Na,sat}$ à 550 °C, donne 416 ± 27 ppm.

6.2 Cinétique de la corrosion du fer par le sodium liquide

Cette partie consiste à exploiter les résultats expérimentaux présentés dans la partie 5.2, afin de réaliser une étude cinétique de la corrosion du fer pur par le sodium liquide. En se basant sur l'hypothèse de formation d'un complexe soluble, démontré dans la partie précédente, un modèle de corrosion cinétique permettant de décrire les étapes élémentaires du processus réactionnel, sera proposé (§ 6.2.1). Ensuite, l'étape limitant la vitesse de dissolution, dans nos conditions expérimentales, sera déterminée (§ 6.2.2). Enfin, la diffusivité du complexe sera évaluée en se fondant sur nos résultats expérimentaux (§ 6.2.3).

6.2.1 Modèle cinétique de corrosion

La partie 6.1 a montré que l'augmentation de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre est directement liée à la formation du complexe $NaFeO_2$, soluble dans le sodium liquide (équation 6.25). À présent, cette interprétation sera exploitée afin de développer un modèle cinétique de la corrosion du fer pur par le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous. Pour rappel, ce modèle de corrosion prend en compte la dissolution du fer uniquement sous forme de complexe, la forme atomique du fer dans le sodium liquide pouvant être négligée lorsque la teneur en oxygène dissous est supérieure à 3 ppm (§ 6.1.3.3).



L'équation bilan (6.25) montre que l'oxygène dissous réagit avec le fer solide pour former le complexe $NaFeO_2$ à l'interface fer solide / sodium liquide.

La figure 6.3.a est une représentation schématique de notre système. Le fer pur solide est en contact avec du sodium liquide qui s'écoule par convection naturelle à une vitesse, notée U_{Na} . Cette vitesse est parallèle à la surface plane du fer. Il se développe donc une couche limite hydrodynamique entre la surface du fer immobile (vitesse nulle) et le sodium liquide loin de la surface. À la surface du fer, il se produit la réaction hétérogène, présentée par l'équation (6.25). Cette réaction hétérogène se déroule suivant trois étapes élémentaires : (1) le transport de l'oxygène dissous vers la surface du fer pur, (2) la réaction chimique proprement dite et (3) le transport du complexe formé vers le cœur de l'écoulement. Le transport des espèces près du fer se produit dans une couche limite massique dont l'épaisseur dépend en particulier de l'espèce qui diffuse et de la vitesse d'écoulement du sodium liquide. Dans la figure 6.3.a, δ est liée au

complexe et représente la région dans laquelle la concentration du complexe diminue en s'éloignant de l'interface de réaction (figure 6.3.b).

Une ou plusieurs des trois étapes mentionnées pour la corrosion du fer pur peuvent limiter la cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide. C'est ce que nous allons discuter maintenant, avec les expressions des densités de flux des trois étapes élémentaires.

Étape 1 : Transfert de l'oxygène dissous vers la surface du fer pur

- La densité de flux du transfert de l'oxygène dissous vers la surface du fer pur, notée J_O^{transf} ($mol/m^2/s$), s'exprime par :

$$J_O^{transf} = k_{t,o} \cdot (C_O^{Na,bulk} - C_O^{Na,interf}) \quad (6.26)$$

avec $k_{t,o}$: le coefficient de transfert de l'oxygène dissous (m/s), $C_O^{Na,bulk}$: la concentration de l'oxygène dissous dans le cœur du sodium liquide (mol/m^3) et $C_O^{Na,interf}$: la concentration de l'oxygène dissous dans le sodium liquide à l'interface solide / liquide (mol/m^3). Dans notre modèle, le transfert de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est supposé très rapide et n'affecte donc pas la vitesse de dissolution du fer. Cette hypothèse est basée sur les résultats obtenus par Isaacs [14] (Modèle de diffusion de l'oxygène, § 3.3). Afin de confirmer cette hypothèse, J_O^{transf} a été évaluée et comparée à nos vitesses de dissolution expérimentales. Les détails de cette comparaison sont donnés dans l'annexe 10.3.

Étape 2 : Réaction chimique de formation du complexe

La réaction hétérogène (6.25) peut également se décomposer en étapes élémentaires, avec l'adsorption des atomes d'oxygène et de sodium sur le fer solide, la réaction entre le fer solide et les espèces adsorbées pour fabriquer le complexe adsorbé et enfin la désorption du complexe. Chaque étape élémentaire est caractérisée par une cinétique de réaction. Ces cinétiques élémentaires ne sont pas connues. Pour exprimer la densité globale de flux de la réaction de formation du complexe, notée $J_{NaFeO_2}^{réaction}$ ($mol/m^2/s$), nous allons supposer l'expression suivante :

$$J_{NaFeO_2}^{réaction} = k_{réaction,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,éq} - C_{NaFeO_2}^{Na,interf}) \quad (6.27)$$

avec $k_{réaction,c}$: la constante de vitesse de formation du complexe (m/s), $C_{NaFeO_2}^{Na,éq}$: la concentration en $NaFeO_2$ dans le sodium liquide oxygéné en équilibre avec le fer pur et $C_{NaFeO_2}^{Na,interf}$: la concentration du complexe dans le sodium liquide à l'interface solide / liquide (mol/m^3). L'équation (6.27) suppose que la force motrice de formation du complexe dépend de l'écart à la concentration du complexe qui serait atteinte à l'équilibre thermodynamique.

Étape 3 : Transfert du complexe vers le cœur de l'écoulement

- La densité de flux du transfert du complexe à travers la couche limite massique, notée $J_{NaFeO_2}^{transf}$ ($mol/m^2/s$), s'exprime :

$$J_{NaFeO_2}^{transf} = k_{t,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,interf} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (6.28)$$

avec $k_{t,c}$: le coefficient de transfert du complexe à travers la couche limite massique (m/s), et $C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}$: la concentration du complexe dans le cœur du sodium liquide (mol/m^3).

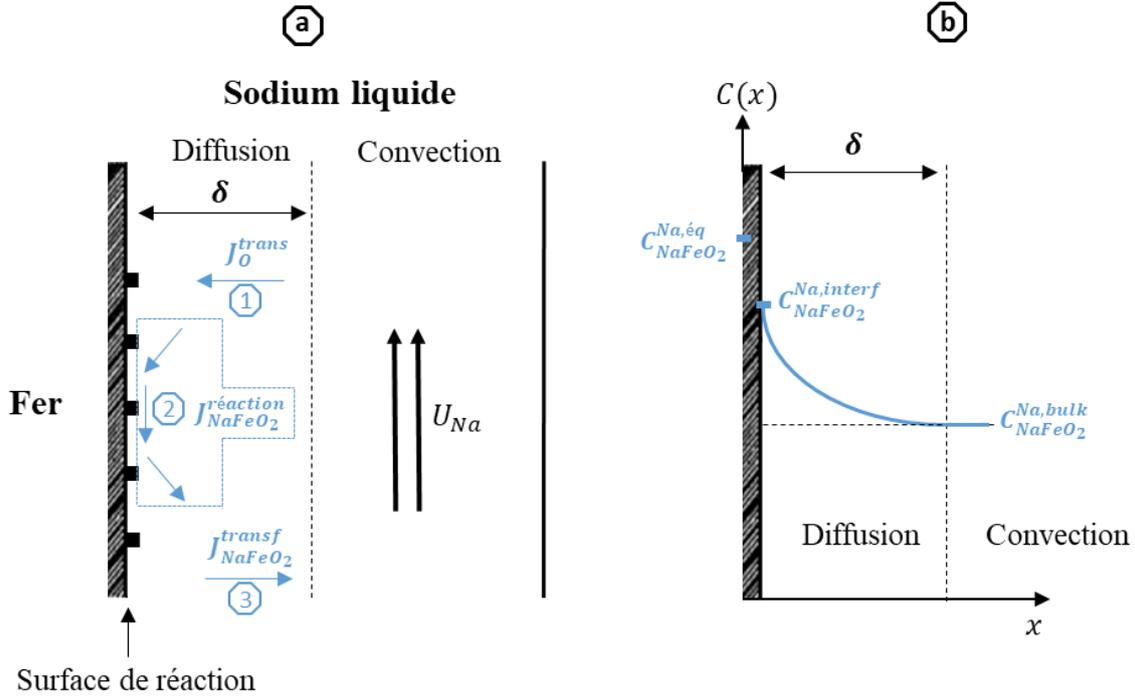


Figure 6.3. (a): Présentation schématique des trois densités de flux impliquées dans le processus de corrosion du fer pur par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous. (b) : Présentation schématique du gradient de concentration du complexe à travers la couche limite massique.

Avec l'hypothèse que le transfert de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est très rapide, la vitesse de corrosion du fer dans le sodium liquide est fonction de la cinétique de formation du complexe et de la cinétique du transfert du complexe à travers la couche limite massique.

En appliquant la continuité des flux à l'interface ($J_{NaFeO_2}^{réaction} = J_{NaFeO_2}^{transf} = J_{NaFeO_2}$), $C_{NaFeO_2}^{Na,interf}$ peut être exprimée comme suit :

$$C_{NaFeO_2}^{Na,interf} = \frac{k_{réaction,c} \cdot C_{NaFeO_2}^{Na,éq} + k_{t,c} \cdot C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{k_{réaction,c} + k_{t,c}} \quad (6.29)$$

Finalement, en combinant les équations (6.28) et (6.29), on obtient :

$$J_{NaFeO_2} = k_{eff} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,éq} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (6.30)$$

avec J_{NaFeO_2} la densité de flux de formation/transfert du complexe et $k_{eff} = \frac{k_{réaction,c} k_{t,c}}{k_{réaction,c} + k_{t,c}}$: la constante effective associée (m/s).

Si la corrosion du fer dans le sodium liquide est limitée soit par la réaction de formation du complexe (limitation par la réaction), soit par le transfert du complexe à travers la couche limite massique (limitation par le transfert), l'expression de la densité de flux de formation/transfert du complexe peut se simplifier.

Lorsque le coefficient de transfert du complexe est très inférieur à la constante de vitesse de réaction de formation du complexe ($k_{t,c} \ll k_{réaction,c}$), alors $k_{eff} \approx k_{t,c}$. La vitesse de dissolution est dans ce cas limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite massique (équation 6.31). En général, cela se produit lorsque la vitesse de circulation du sodium liquide est faible.

$$J_{NaFeO_2} = k_{t,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,éq} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (6.31)$$

En revanche, lorsque la vitesse de circulation du sodium liquide est suffisamment élevée, la constante de vitesse de réaction de formation du complexe devient négligeable devant le coefficient de transfert du complexe ($k_{t,c} \gg k_{réaction,c}$). Dans ce cas, $k_{eff} \approx k_{réaction,c}$ et la vitesse de dissolution devient limitée par la réaction de formation du complexe (équation 6.32). J_{NaFeO_2} devient donc indépendante de la vitesse de circulation du sodium liquide.

$$J_{NaFeO_2} = k_{réaction,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,éq} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (6.32)$$

Pour la suite de cette étude, les résultats expérimentaux présentés dans les parties 5.2.2 et 5.2.3 seront exploités afin de déterminer l'étape limitant la vitesse de dissolution, dans les conditions expérimentales appliquées.

6.2.2 Mécanisme contrôlant la dissolution du fer dans le sodium liquide

Dans cette partie, l'étape limitant la vitesse de dissolution du fer pur dans le sodium liquide, dans les conditions expérimentales appliquées, sera déterminée en se basant sur les trois points suivants :

- Les données expérimentales obtenues concernant l'effet de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide (§ 5.2.2).
- La compatibilité de l'énergie d'activation mesurée avec le mécanisme limitant la vitesse de dissolution.
- La comparaison entre nos vitesses de dissolution mesurées dans des conditions statiques et les données de la littérature mesurées dans des boucles de sodium en convection forcée.

Effet de l'agitation du sodium liquide :

Comme discuté dans la partie 6.2.1, dans le cas d'une cinétique de corrosion limitée par le transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide, la densité de flux de formation/transfert du complexe est fonction de la constante de transfert $k_{t,c}$ (équation 6.31), qui augmente lorsque U_{Na} , la vitesse du sodium, augmente [23]. L'agitation du sodium devrait donc entraîner une augmentation de la vitesse de dissolution. Un essai semi-dynamique (T550-O200-D) a donc été réalisé afin d'étudier l'effet d'une agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide. Les résultats de cet essai ont été présentés dans la partie 5.2.3. Pour rappel, un premier régime dynamique a eu lieu pendant les deux premières périodes d'exposition au sodium liquide. Ensuite, l'essai a été poursuivi en statique.

Les évolutions de la variation de masse des échantillons des essais T550-O200 (statique) et T550-O200-D, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, sont présentées dans la figure 6.4. Pour une durée d'immersion similaire de 173 h, les quatre échantillons de l'essai T550-O200-D, retirés du sodium liquide pendant le premier régime dynamique, ont subi une perte de masse moyenne ($-2,6 \pm 0,4 \text{ mg/dm}^2$), plus que deux fois supérieure à celle de

l'échantillon de l'essai statique T550-O200 ($-1,2 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^2$). De même, la vitesse de dissolution de l'essai T550-O200-D pendant ce premier régime dynamique ($1,7 \pm 0,1 \mu\text{m/an}$), est supérieure à celle de l'essai statique T550-O200 ($0,75 \pm 0,04 \mu\text{m/an}$) d'un facteur 1,8 environ. En revanche, lorsque l'essai T550-O200-D a été poursuivi sans agitation, une vitesse de dissolution proche à celle de l'essai statique a été obtenue.

Ainsi, dans les conditions expérimentales appliquées, la vitesse de dissolution du fer pur augmente avec la vitesse d'agitation du sodium liquide. Ces résultats démontrent sans équivoque que la cinétique de corrosion mesurée est limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite massique.

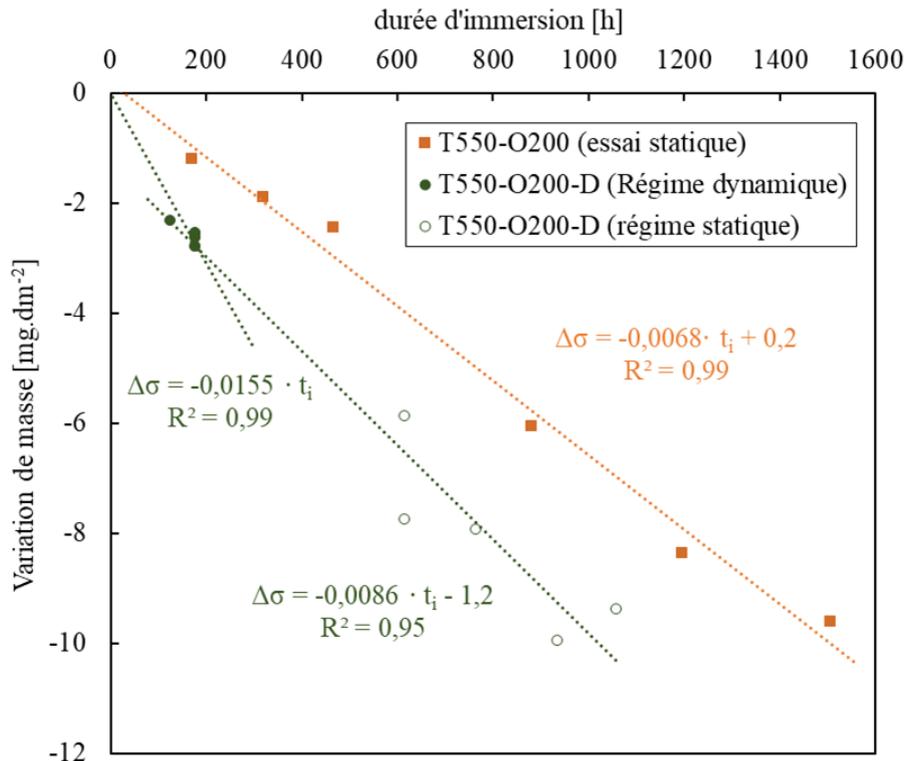


Figure 6.4. Évolution de la variation de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Données expérimentales obtenues à partir d'un essai statique et d'un essai semi-dynamique. La vitesse de dissolution est croissante en fonction de la vitesse d'agitation du sodium liquide.

Énergie d'activation mesurée :

L'énergie d'activation moyenne, évaluée à partir de nos essais dans l'intervalle de température compris entre 525 et $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a été estimée à $169 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ (§ 5.2.2). En se basant sur l'étude bibliographique réalisée dans la partie 3.2, cette valeur est compatible avec une cinétique limitée par le transfert des produits de corrosion à travers la couche limite massique. En effet, notre estimation est proche de celle déduite à partir des travaux de Rodgers et al. [15] et de Kolster et Bos [16] ($\sim 174 - 180 \text{ kJ/mol}$), dans le cas d'une limitation par le transfert.

Comparaison avec les données de la littérature :

L'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution peut être mis en évidence en comparant nos mesures expérimentales, obtenues dans des conditions statiques, aux données de la littérature, obtenues dans des boucles de sodium en convection forcée.

Pour une température et une teneur en oxygène dissous similaires, nos vitesses de dissolution sont environ deux ordres de grandeur plus faibles que les vitesses estimées à partir des corrélations présentées dans la partie 2.3. À titre d'exemple, à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous, la loi de Weeks et Isaacs [17] (équation 2.29), valable pour les vitesses d'écoulement élevées ($> 7,6 \text{ m/s}$), estime une vitesse de dissolution de $\sim 55 \mu\text{m/an}$.

Pour une cinétique limitée par la réaction, la vitesse de dissolution est indépendante de la configuration géométrique de l'essai et de la vitesse d'écoulement du sodium liquide. Dans ce cas, la vitesse de dissolution obtenue dans notre dispositif CORRONa devrait être du même ordre de grandeur que celle obtenue par Weeks et Isaacs [17] dans une boucle de sodium en convection forcée. Or, ce n'est pas le cas. Ainsi, une limitation par la réaction n'est pas cohérente avec nos mesures expérimentales.

6.2.3 Expression de la vitesse de dissolution

Toutes ces interprétations permettent de confirmer que, dans nos conditions expérimentales, la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous, est limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite massique. La vitesse de dissolution peut ainsi être exprimée à partir de l'équation (6.33).

Un bilan de matière établi sur le complexe permet de relier la densité de flux de formation/transfert de NaFeO_2 à l'augmentation de concentration de NaFeO_2 dans le sodium liquide :

$$J_{\text{NaFeO}_2} \cdot S_r = \frac{dC_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}}{dt} \cdot V_{\text{Na}} \quad (6.33)$$

avec t : la durée d'exposition au sodium liquide (s), S_r : la surface de réaction (m^2) et V_{Na} : le volume de sodium liquide (m^3). En combinant les équations (6.31) et (6.33), on obtient :

$$k_{t,c} \cdot (C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}} - C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}) \cdot S_r = \frac{dC_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}}{dt} \cdot V_{\text{Na}} \quad (6.34)$$

que l'on peut intégrer en séparant les variables entre l'instant initial et un instant t quelconque de corrosion :

$$\int_{t=0}^t \frac{k_{t,c} \cdot S_r}{V_{\text{Na}}} \cdot dt = \int_0^{C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}} \frac{dC_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}}{C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}} - C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}} \quad (6.35)$$

L'équation (6.35) suppose que la concentration en fer dissous sous forme de complexe est nulle à l'instant initial.

Finalement, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}} - C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}}{C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}}}\right) = -\frac{k_{t,c} \cdot S_r}{V_{\text{Na}}} \cdot t \quad (6.36)$$

La densité de flux de formation/transfert du complexe est donc donnée par :

$$J_{\text{NaFeO}_2} = k_{t,c} \cdot C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}} \cdot \exp\left(-\frac{k_{t,c} \cdot S_r}{V_{\text{Na}}} \cdot t\right) \quad (6.37)$$

Cette équation, sous forme d'une exponentielle amortie dans le temps, proposée à l'origine par Dybkov [18], montre que pour les faibles durées d'exposition :

$$J_{NaFeO_2} \approx k_{t,c} \cdot C_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q} \quad (6.38)$$

Cette égalité est en cohérence avec l'évolution linéaire de nos vitesses de dissolution expérimentales en fonction du temps, obtenue pour les échantillons retirés du sodium liquide bien avant l'établissement de l'équilibre chimique (§ 5.2).

D'autre part, nos résultats expérimentaux sur l'effet de l'oxygène dissous (§ 5.2.1), ont montré que la vitesse de dissolution est proportionnelle au carré de la concentration initiale en oxygène dissous (figure 5.7). D'après l'équation (6.37), ce résultat peut être expliqué, à présent, par la dépendance de $C_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q}$ au carré de la concentration en oxygène dissous (figure 5.13). La loi d'action de masse est ainsi à l'origine de la dépendance de la vitesse de dissolution à la teneur en oxygène dissous par une loi de puissance d'ordre 2 (§ 6.1). De même, la dépendance de la vitesse de dissolution à la température est conditionnée par la valeur de $C_{NaFeO_2}^{Na, \acute{e}q}$.

Les droites de dissolution de l'essai T600-O200 (Figure 5.14), qui a comptabilisé la durée d'essai la plus longue (7560 h), ont été superposées sur la même figure. Il faut noter que la variation de masse initiale des échantillons ajoutés en cours d'essai, à une période d'immersion N_i , est supposée égale à la variation de masse moyenne donnée par la droite de régression linéaire de la période d'immersion N_{i-1} . La Figure 6.5 montre que la vitesse de dissolution suit une exponentielle amortie dans le temps. Ce résultat confirme donc l'expression de la densité de flux de formation/transfert du complexe, donnée par l'équation (6.37).

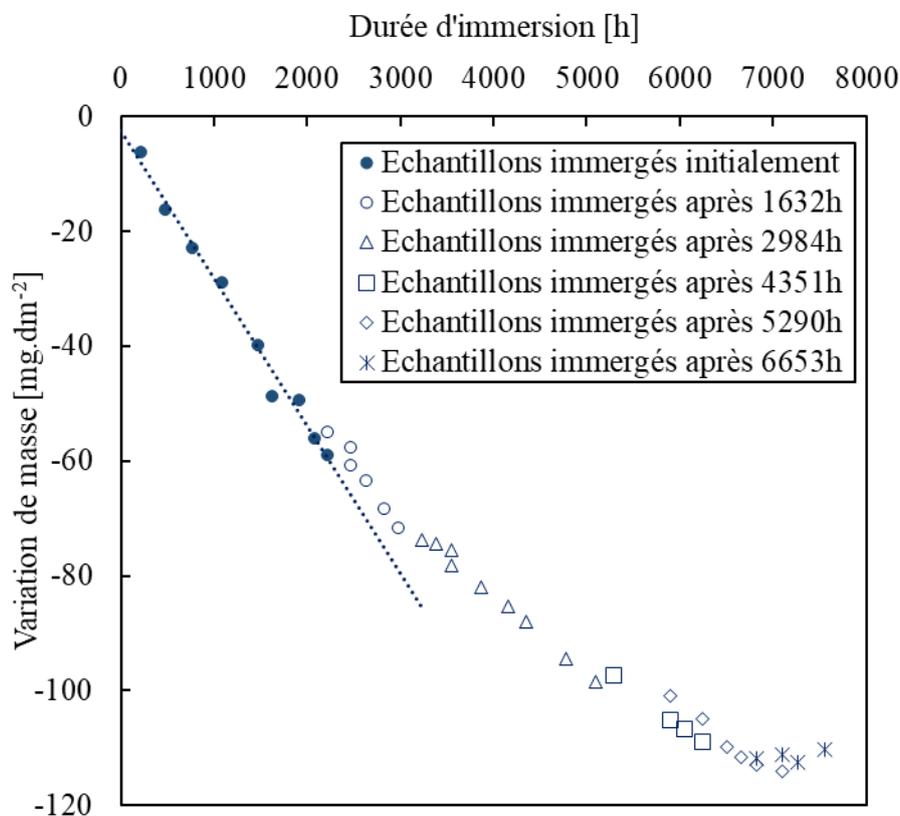


Figure 6.5. Superposition des droites de dissolution de l'essai T600-O200. La vitesse de dissolution suit une exponentielle amortie dans le temps.

À l'exception du coefficient de transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide, tous les paramètres nécessaires à l'évaluation de la vitesse de dissolution dans un système fermé, à partir de l'équation (6.37), sont connus. Pour la suite de cette partie, $k_{t,c}$ sera évalué dans nos conditions expérimentales, en se basant sur nos mesures expérimentales. La connaissance de $k_{t,c}$ permettra de déduire une diffusivité du complexe dans le sodium liquide.

6.2.4 Évaluation des paramètres cinétiques

Les parties 6.2.2 et 6.2.3 ont permis de montrer que la vitesse de dissolution du fer pur est limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite massique et de déterminer une expression de la vitesse de dissolution (équation 6.39). À présent, le coefficient de transfert du complexe, $k_{t,c}$, va être évalué. De même, la diffusivité du complexe dans le sodium liquide, $D_{NaFeO_2}^{Na}$, va être évaluée dans le cas d'un sodium liquide purement statique ainsi que dans le cas d'un écoulement en convection naturelle.

6.2.4.1 Évaluation de $k_{t,c}$

Les vitesses de dissolution expérimentales et les concentrations du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, évaluées dans les parties 5.2 et 5.3, sont utilisées afin d'évaluer $k_{t,c}$. Pour rappel, pour les échantillons retirés du sodium liquide avant l'établissement de l'équilibre chimique, la vitesse de dissolution est linéaire en fonction de la durée d'immersion (Figures 5.6, 5.8 et 5.9). Dans ce cas, et d'après l'équation (6.38), $k_{t,c}$ peut être évalué comme suit :

$$k_{t,c} = \frac{J_{NaFeO_2}}{C_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}} \quad (6.39)$$

Les essais de corrosion ont été réalisés à différentes températures et teneurs en oxygène dissous. Une valeur moyenne de $k_{t,c}$ a donc été estimée pour chaque température (tableau 6.4). Les valeurs obtenues dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C, ne permettent pas de déterminer une évolution de $k_{t,c}$ en fonction de la température, en raison de l'incertitude des mesures. Néanmoins, un ordre de grandeur de $k_{t,c}$ a été obtenu.

D'après l'équation (6.39), l'effet de la température sur la vitesse de dissolution joue sur $C_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ et $k_{t,c}$. Cependant, les résultats expérimentaux sur les évolutions de la vitesse de dissolution (§ 5.2.2) et de $C_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ (§ 5.3.2) avec la température, ont montré qu'une augmentation de la température de 25 °C entraîne une multiplication de la vitesse de dissolution moyenne et de $C_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ par un facteur 2 environ (coefficients directeurs des droites, figures 5.10 et Figure 5.15). Ainsi, $C_{NaFeO_2}^{Na, \text{éq}}$ est la plus influencée par la température. L'évolution de $k_{t,c}$ avec la température peut donc être négligée dans l'intervalle compris entre 525 °C et 600 °C.

T (°C)	$k_{t,c}$ (m/s)
525	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
550	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
575	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
600	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$

Tableau 6.4. Évaluation du coefficient de transfert du complexe dans le sodium liquide à différentes températures.

6.2.4.2 Évaluation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$

Dans cette partie, $D_{NaFeO_2}^{Na}$ sera évaluée à partir de nos données expérimentales. Il faut noter qu'il n'existe pas de mesure directe de la diffusivité du produit de corrosion du fer dans le sodium liquide. La seule donnée connue dans la littérature provient des travaux de Epstein [19], qui a proposé la valeur qui correspond le mieux à ses mesures de dissolution du fer dans l'intervalle de température compris entre 300 °C et 480 °C ($10^{-10} m^2/s$). Zhang et al. [20] ont utilisé cette valeur dans leur modèle numérique de la corrosion du fer par le sodium liquide. La valeur proposée par Epstein sera donc comparée à celle évaluée à partir de nos données expérimentales.

Sodium liquide purement statique

En première approximation, la diffusivité du complexe peut être évaluée comme suit [23] :

$$D_{NaFeO_2}^{Na} \approx \delta \cdot k_{t,c} \quad (6.40)$$

avec δ : la largeur de la couche limite de diffusion (m), $D_{NaFeO_2}^{Na}$: la diffusivité du complexe dans le sodium liquide (m^2/s).

Si le sodium liquide est purement statique, le transfert du complexe est dû uniquement à la diffusion. Dans ce cas, δ est équivalente à une couche limite de largeur infinie. Elle est donc égale au rayon du creuset, $r_{creuset} = 0,074 m$. Le tableau 6.5 présente l'évaluation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ à partir de nos mesures. Notre estimation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ est environ un ordre de grandeur supérieur à celle proposée par Epstein [19].

La diffusivité d'une particule dans un métal liquide peut être également évaluée à partir de la loi Stokes-Einstein [21] (équation 6.41). Cette loi est valable lorsque les molécules qui diffusent sont suffisamment grosses comparées à celles qui constituent le liquide. L'équation (6.41) est donc valable pour des macromolécules [22].

$$D_{NaFeO_2}^{Na} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_{NaFeO_2} \cdot \eta_{Na}} \quad (6.41)$$

avec k_B : la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$, r_{NaFeO_2} : le rayon équivalent de la particule $NaFeO_2$ (m) et η_{Na} : la viscosité dynamique du sodium liquide ($Pa \cdot s$). η_{Na} peut être évaluée en fonction de la température et à pression atmosphérique à l'aide de l'équation (4.3).

La méthode la plus évidente pour évaluer r_{NaFeO_2} est de supposer que la particule est de forme sphérique. Dans ce cas, r_{NaFeO_2} peut être exprimé à l'aide de l'équation (6.42). L'hypothèse d'une particule sphérique dans la loi de Stokes-Einstein peut conduire à l'estimation d'une diffusivité de quelques dizaines de pourcents différente de la mesure réelle. La loi peut donc être modifiée empiriquement afin de mieux rendre compte des résultats expérimentaux [22]. La masse volumique du complexe $NaFeO_2$ n'est pas connue et elle supposée égale à celle de l'oxyde solide $NaFeO_2$.

$$r_{NaFeO_2} = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M_{NaFeO_2}}{\rho_{NaFeO_2} \cdot \mathcal{N}_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.42)$$

avec M_{NaFeO_2} : la masse molaire de $NaFeO_2$, $M_{NaFeO_2} = 110,8 \text{ g/mol}$, ρ_{NaFeO_2} : la masse volumique de $NaFeO_2$ solide, $\rho_{NaFeO_2} = 4210 \text{ kg/m}^3$ et \mathcal{N}_A : la constante d'Avogadro, $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. L'évaluation numérique donne $r_{NaFeO_2} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Les valeurs de diffusivité estimées à partir de la loi de Stokes-Einstein (équation 6.41) sont données dans le tableau 6.5, dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C.

Pour une même température, l'équation de Stokes-Einstein estime une diffusivité environ un ordre de grandeur supérieure à celle évaluée à partir de nos données expérimentales et environ deux ordres de grandeur supérieure à celle proposée par Epstein [19]. Ainsi, ces résultats montrent que notre estimation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$, dans le cas du sodium liquide purement statique, est du bon ordre de grandeur puisqu'elle est bornée par les estimations de Epstein [19] et de la loi de Stokes-Einstein.

T (°C)	$D_{NaFeO_2}^{Na}$ (m^2/s)	
	Données expérimentales	Stokes-Einstein
525	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-8}$
550	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$
575	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
600	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$

Tableau 6.5. Évaluation de la diffusivité du complexe dans le sodium liquide dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C.

La différence entre notre estimation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ et celle obtenue à partir de la loi de Stokes-Einstein (équation 6.41) pourrait s'expliquer par les hypothèses du calcul : le complexe $NaFeO_2$ ne serait pas de forme sphérique et donc l'estimation de r_{NaFeO_2} à l'aide de l'équation (6.42) n'est pas justifiée.

En utilisant nos données expérimentales de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ (tableau 6.5), le rayon du complexe peut être évalué à partir de la loi de Stokes-Einstein. Les valeurs de r_{NaFeO_2} obtenues dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C, sont données dans tableau 6.6. D'après ce tableau, $r_{NaFeO_2} = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Pour la suite de cette étude, le rayon du complexe sera supposé égale à $\approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

L'utilisation de la loi de Stokes-Einstein (équation 6.41) dans notre modèle de corrosion, avec $r_{NaFeO_2} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, permet de prendre en compte l'influence de la température et d'obtenir des valeurs de diffusivité du même ordre de grandeur que les données expérimentales.

T (°C)	r_{NaFeO_2} (m)
525	$1,22 \cdot 10^{-9}$
550	$1,84 \cdot 10^{-9}$
575	$2,19 \cdot 10^{-9}$
600	$1,95 \cdot 10^{-9}$

Tableau 6.6. Évaluation du rayon du complexe dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C.

La différence entre notre estimation de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ et celle obtenue par Epstein [19] pourrait s'expliquer par le fait que le sodium n'est pas purement statique. Il peut exister en effet des mouvements de convection naturelle entre le haut et le bas du creuset. Le moteur de ces mouvements de convection naturelle réside dans la différence de la masse volumique du sodium liquide engendrée par la différence de température entre le haut et le bas du creuset. Cette différence de température devrait être inférieure à la précision de la chaîne de mesure des thermocouples utilisés, c'est-à-dire inférieure à 2,5 °C. Des mesures ont été faites sans détecter de différences notable en dessous de cette température. Dans ce cas, la diffusivité du complexe dans le sodium liquide, à partir de nos données expérimentales, serait surestimée. En effet, δ diminue lorsque la vitesse du sodium liquide augmente. $k_{t,c}$ est estimée à partir de nos mesures. D'après l'équation (6.40), $D_{NaFeO_2}^{Na}$ serait plus faible qu'avec l'hypothèse de sodium statique. Il serait donc intéressant d'évaluer $D_{NaFeO_2}^{Na}$ dans le cas d'un écoulement en convection naturelle.

- *Mouvement de convection naturelle*

À présent, le système ne sera plus considéré comme purement statique. Sous l'effet d'un mouvement de convection naturelle, le sodium liquide circule verticalement en moyenne dans le creuset et donc parallèlement à la surface des échantillons (figure 4.1). Dans ces conditions pseudo-statiques, la vitesse d'écoulement du sodium liquide peut être évaluée comme suit :

$$U_{Na} = \sqrt{2 \cdot g \cdot \beta_{Na} \cdot \Delta T \cdot H_{Na}} \quad (6.43)$$

avec U_{Na} : la vitesse de circulation du sodium (m/s), g : l'accélération de pesanteur, $g = 9,81 m/s^2$, ΔT : l'écart de température entre le haut et le bas du creuset, β_{Na} : le coefficient de dilatation du sodium (K^{-1}) (équation 4.2) et H_{Na} : la hauteur du sodium liquide (m), qui peut être évaluée comme suit :

$$H_{Na} = \frac{m_{Na}}{\rho_{Na} \cdot \pi \cdot r_{creuset}^2} \quad (6.44)$$

avec m_{Na} : la masse du sodium, $m_{Na} = 2,3 \pm 0,1 kg$, $r_{creuset}$: le rayon du creuset, $r_{creuset} = 0,074 m$ et ρ_{Na} : la masse volumique du sodium liquide (kg/m^3) (équation 4.1).

L'équation (6.43) est valable uniquement pour un diamètre de creuset suffisamment grand devant l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique se formant au niveau des parois du creuset ou des échantillons. L'évaluation de la vitesse d'écoulement du sodium liquide pour un écart de température compris entre 0,1 et 2,5 °C, entre le haut et le bas du creuset, est donnée dans le tableau 6.7.

Le tableau 6.7 montre que la vitesse d'écoulement est suffisamment élevée pour que le sodium liquide soit brassé en permanence. Ainsi, le sodium liquide peut donc être considéré homogène.

Afin d'évaluer la diffusivité du complexe dans le sodium liquide, un écoulement parallèle à une plaque plane en convection forcée, sera considéré. La plaque plane représente un échantillon. Cet écoulement est caractérisé par trois nombres adimensionnels, à savoir :

- Le nombre de Reynolds, noté Re_L , permettant de déterminer le régime d'écoulement du sodium liquide (laminaire ou turbulent) au voisinage de la plaque plane. Par définition, ce nombre adimensionnel représente le rapport entre les forces d'inertie (énergie cinétique du liquide) et les forces de résistance à l'écoulement (viscosité).

$$Re_L = L \cdot \frac{U_{Na}}{\nu_{Na}} \quad (6.45)$$

avec L : la longueur de la plaque plane dans la direction parallèle à l'écoulement du sodium, $L = 0,04 \text{ m}$ et ν_{Na} : la viscosité cinématique du sodium liquide (m^2/s).

- Le nombre de Schmidt, noté Sc , permettant de comparer les effets de la diffusion de quantité de mouvement (viscosité cinématique) aux effets de la diffusion massique :

$$Sc = \frac{\nu_{Na}}{D_{NaFeO_2}^{Na}} \quad (6.46)$$

- Le nombre de Sherwood, noté Sh , qui représente le rapport entre le transport de matière par convection et le transport de matière par diffusion :

$$Sh = \frac{k_{t,c} \cdot L}{D_{NaFeO_2}^{Na}} \quad (6.47)$$

La viscosité cinématique du sodium liquide peut être évaluée comme suit :

$$\nu_{Na} = \frac{\eta_{Na}}{\rho_{Na}} \quad (6.48)$$

avec η_{Na} : la viscosité dynamique du sodium liquide ($Pa \cdot s$) et ρ_{Na} : la masse volumique du sodium liquide (kg/m^3). Les expressions de ρ_{Na} et η_{Na} en fonction de la température, sont données respectivement par les équations (4.1) et (4.3).

Pour $Re_L < 3 \cdot 10^5$ et $Sc > 10$, les nombres de Re_L , Sc et Sh sont reliés entre eux par l'équation (6.49) [23]. La condition sur les nombres de Reynolds et Schmidt sera vérifiée après l'évaluation de la diffusivité du complexe dans le sodium liquide.

$$Sh = 0,678 \cdot Re_L^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (6.49)$$

En remplaçant les nombres de Re_L , Sc et Sh par leurs expressions, la diffusivité du complexe dans le sodium liquide peut être exprimée comme suit :

$$D_{NaFeO_2}^{Na} = \left(1,475 \cdot \frac{k_{t,c} \cdot L^{0,5} \cdot \nu_{Na}^{0,17}}{U_{Na}^{0,5}} \right)^{1,49} \quad (6.50)$$

L'évaluation de Re_L et Sc et $D_{NaFeO_2}^{Na}$ en fonction de la température, dans l'intervalle compris entre $525 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$, est donnée dans le tableau 6.7. Dans cette configuration d'un écoulement parallèle à une plaque plane en convection forcée, l'écoulement est laminaire à proximité des échantillons dans nos conditions expérimentales ($Re_L < 3 \cdot 10^5$) [23]. De même, la condition sur le nombre de Schmidt est bien vérifiée. Ainsi, la détermination de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ à partir de l'équation (6.49) est bien justifiée. Cependant, les valeurs de $D_{NaFeO_2}^{Na}$, estimées dans l'intervalle de température compris entre $525 \text{ }^\circ\text{C}$ et $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ne sont pas du bon ordre de grandeur (tableau 6.7). Ces valeurs sont très faibles en comparaison avec celles obtenues à partir de l'équation de Stokes-Einstein ($\sim 10^{-8} \text{ m}^2/s$, équation 6.41) et celle proposée par Epstein [19] ($10^{-10} \text{ m}^2/s$). Ainsi, le cas d'un écoulement du sodium liquide en convection naturelle n'est pas cohérent avec nos données expérimentales. Cela signifie que le

comportement de notre système est plus proche d'un cas de diffusion dans un milieu statique ou que la corrélation (6.49) employée pour le calcul n'est pas valable.

T (°C)		U_{Na} (m/s)	Re_L	Sc	$D_{NaFeO_2}^{Na}$ (m ² /s)
525	$\Delta T = 0,1$	$9,57 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^3$	$7,05 \cdot 10^5$	$3,86 \cdot 10^{-13}$
	$\Delta T = 2,5$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	$7,04 \cdot 10^3$	$2,34 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^{-13}$
550	$\Delta T = 0,1$	$9,63 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^3$	$6,97 \cdot 10^5$	$3,81 \cdot 10^{-13}$
	$\Delta T = 2,5$	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^3$	$2,31 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^{-13}$
575	$\Delta T = 0,1$	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^5$	$3,77 \cdot 10^{-13}$
	$\Delta T = 2,5$	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^3$	$2,29 \cdot 10^6$	$1,14 \cdot 10^{-13}$
600	$\Delta T = 0,1$	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^3$	$6,84 \cdot 10^5$	$3,74 \cdot 10^{-13}$
	$\Delta T = 2,5$	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$7,65 \cdot 10^3$	$2,27 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^{-13}$

Tableau 6.7. Évaluation de U_{Na} , Re_L , Sc et $D_{NaFeO_2}^{Na}$, dans le cas d'un mouvement de convection naturelle, en fonction de la température.

En utilisant l'équation (6.50), la vitesse d'écoulement du sodium liquide qui serait compatible avec une valeur de $D_{NaFeO_2}^{Na} < 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, devrait être au maximum égale à $2,14 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. Cette très faible vitesse d'écoulement correspondrait à un écart de température entre le haut et le bas du creuset quasi nul de $5 \cdot 10^{-11} \text{ °C}$ (équation 6.43). L'application numérique a été réalisée à 550 °C .

A présent, nous allons vérifier la validité de l'équation (6.49). Une valeur supérieure de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ peut être calculée en considérant la couche limite hydrodynamique, qui est plus épaisse que la couche limite de diffusion (car $Sc \gg 1$). Cette couche limite hydrodynamique se développe à partir du bord d'attaque (bas de nos échantillons) jusqu'au bord de fuite [24], ce qui correspond à $L = 40 \text{ mm}$ (longueur d'un échantillon).

L'épaisseur maximale de la couche limite hydrodynamique peut être estimée en L comme suit pour un écoulement laminaire [24] :

$$\delta_m = \frac{4,64 \cdot L}{Re_L^{0,5}} \quad (6.51)$$

avec δ_m : l'épaisseur maximale de la couche limite hydrodynamique et L : longueur de l'échantillon, $L = 40 \text{ mm}$. L'évaluation numérique de δ_m , à 550 °C et $\Delta T = 2,5$, donne $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. En remplaçant l'épaisseur de la couche limite de diffusion par δ_m , dans l'équation (6.40), la valeur supérieure de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ est estimée à $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

La valeur de $D_{NaFeO_2}^{Na}$, estimée à 550 °C et $\Delta T = 2,5$, dans le cas d'un écoulement du sodium liquide en convection naturelle (tableau 6.7), est plus que deux ordres de grandeur plus faible que la valeur supérieure de $D_{NaFeO_2}^{Na}$. Ainsi, il est possible que la corrélation (6.49), utilisée pour relier les nombres de Re_L , Sc et Sh , ne soit pas adaptée.

6.3 Conclusion du chapitre 6

Ce chapitre a permis de montrer que l'augmentation de la concentration du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, en présence d'oxygène dissous, est directement liée à la formation d'un complexe $Fe - Na - O$ soluble dans le sodium liquide. La forme la plus probable du complexe en accord avec nos mesures est $NaFeO_2$. Ce complexe contient donc une mole de fer et deux moles d'oxygène. Les résultats expérimentaux ont été ensuite modélisés à l'aide de la loi d'action de masse. Une loi analytique (équation 6.17) permettant de déterminer la concentration en fer dans le sodium liquide à l'équilibre a été développée pour une teneur en oxygène supérieure à 50 *ppm*, en fonction de la température et de la teneur initiale en oxygène dissous. La contribution du fer atomique n'est pas considérée dans cette loi d'équilibre, puisque le sodium liquide utilisé dans cette étude était initialement saturé en fer atomique. La validité de cette loi pour les faibles teneurs en oxygène a été discutée. Il est tout à fait possible d'extrapoler cette loi jusqu'aux faibles teneurs en oxygène dissous de 3 *ppm*.

Nous avons également mis en équation le mécanisme limitant la cinétique de corrosion du fer par le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous (équation 6.39). Nous avons vu que dans le cas d'un sodium liquide purement statique, les calculs mènent à des coefficients de diffusion du complexe dans le sodium liquide de l'ordre de $\sim 1,5 \cdot 10^{-9} m^2/s$, dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C. Cette valeur est bornée par les estimations de Epstein [19] ($10^{-10} m^2/s$) et de la loi de Stokes-Einstein ($\sim 10^{-8} m^2/s$, équation 6.43). En revanche, les valeurs obtenues dans le cas d'un écoulement en convection naturelle ne sont pas du bon ordre de grandeur ($\sim 2 \cdot 10^{-13} m^2/s$) et ne peuvent donc pas être retenues. Le cas purement statique est donc plus cohérent avec nos données expérimentales. L'obtention de valeurs de diffusivité 10 fois inférieures à celles estimées à l'aide de la loi de Stokes-Einstein, est probablement due à l'hypothèse sur la forme des molécules. Comme évoqué précédemment, en appliquant cette hypothèse, la loi de Stokes-Einstein peut s'écarter de quelques dizaines de pourcents de la valeur réelle de $D_{NaFeO_2}^{Na}$ [22]. En utilisant nos estimations de $D_{NaFeO_2}^{Na}$, le rayon du complexe a été évalué à partir de la loi de Stokes-Einstein, à $r_{NaFeO_2} \approx 2 \cdot 10^{-9} m$.

Pour la suite de cette étude, nos données expérimentales obtenues sur la concentration du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre et sur la diffusivité du complexe, doivent être confrontées à celles de la littérature pour vérifier leurs validités. Il faut noter que les données de la littérature ont été obtenues dans des boucles de sodium en convection forcée. Notre modèle de corrosion doit donc être appliqué à une boucle de transfert de chaleur, afin de comparer sa prévision avec les données de la littérature. Après la validation de notre modèle de corrosion, différents scénarios impliquant une infiltration d'oxygène dans la boucle seront simulés, afin d'évaluer l'évolution avec le temps de la corrosion de la structure et de déterminer l'impact sur la durée de vie du réacteur.

6.4 Références du chapitre 6

- [1] R. A. Baus, A. D. Bogard, J. A. Grand, L. B. Lockhart, R. R. Miller and D. D. Williams, The Solubility of Structural Materials in Sodium, Proceedings of the First United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 9, 1955, p. 356.
- [2] M.V. Polley, G. Skyrme, An Analysis of the Corrosion of Pure Iron in Sodium Loop Systems, Journal of Nuclear Materials, Vol. 66, 1977, p. 221 à 235.

- [3] B.H. Kolster, Mechanism of Fe and Cr Transport by Liquid Sodium in a Non-Isothermal Loop System, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 55, 1975, p. 155 à 168.
- [4] A. W. Thorley, The Corrosion of Iron in Sodium and the Influence of Alloying Elements on its Mass Transfer Behavior. *Materials Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*, Karlsruhe, 1981, Plenum. Press. p. 19.
- [5] A. Roine, Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Version 5.1, 2002.
- [6] M. Rivollier, J. L. Courouau, M. Tabarant, C. Blanc, F. Jomard, M. L. Giorgi, Further insights into the mechanisms involved in the corrosion of 316L(N) austenitic steel in oxygenated liquid sodium at 550 °C, *Corrosion Science*, Vol. 165, 2020, 108399.
- [7] J.D. Noden, A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium, *Journal of the British Nuclear Energy*, Vol. 12-1, 1973, p. 57 à 62.
- [8] R.L. Eichelberger and R.L. McKisson, *Studies of the Solubility of Iron in Sodium*, Atomics International, A Division of North American Aviation, AI-AEC-12834, 1969.
- [9] S. J. Rodgers. J.W. Mausteller and E.F. Batutis, *Iron and Nickel Concentration in Sodium*, Mine Safety Appliance Co. Rep. MSA-TR-27, 1954.
- [10] W.P. Stanaway and R. Thompson, *Solubility of metals, iron and manganese in sodium*, Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy, Richland, Washington, 1980, p. 18 à 54.
- [11] R.M. Singer, A.H. Fleitman, J.R. Weeks et H.S. Isaacs, *Measurements of the solubility of iron and chromium in sodium*, in *Corrosion by Liquid Metals*, Proceedings of the sessions on corrosion by liquid Metals of the 1969 fall meeting of the metallurgical society of AIME, October 13-16, 1969, Philadelphia, Pennsylvania, New York - London : Plenum Press 1970, p. 561 à 576.
- [12] A. W. Thorley et C. Tyzack, *Corrosion Behavior of Steels and Nickel Alloys in High Temperature Sodium*, Alkali Metal Coolants IAEA, 1967 Vienna, p. 97 à 118.
- [13] L. F. Epstein, *Preliminary studies of the solubility of iron in liquid sodium*, *Science* 112, 1950, p. 426.
- [14] H. S. Isaacs, *The Determination of Oxygen Concentration and Mass Transfer Coefficients in Sodium Using Uranium*, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 36, 1970, p. 322 à 330.
- [15] S. J. Rodgers, J. W. Mausteller and E.F. Batutis, *Cold Trapping Effects of a Freeze Seal on a Sodium Filled Nickel System*, Mine Safety Appliances Company, Technical Report 26, 1954.
- [16] B.H. Kolster, L. Bos, *Sodium Corrosion in a Total Molybdenum Loop System: Construction, Experience and Results*, in: *Liquid Metal Engineering and Technology*, The British Nuclear Energy Society, London, 1984, p. 235 à 242.
- [17] J.R. Weeks, H.S. Isaacs, *Corrosion and deposition of steels and nickel-base alloys in liquid sodium*, in *Advances in corrosion science and technology*, Vol. 3, New York – London : Plenum press, 1973.

- [18] V.I. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems, Part 1 Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 1986, p. 3078 à 3084.
- [19] L. F. Epstein, Static and Dynamic Corrosion and Mass transfer in Liquid Metal Systems, Vol. 20, 1957, p. 67 à 81.
- [20] J. Zhang, T.F. Marcille, R. Kapernick, Theoretical Analysis of Corrosion by Liquid Sodium and Sodium-Potassium Alloys, *Corrosion* 64-7, 2008, p.563 à 573.
- [21] P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, *Techniques de l'ingénieur M55*, 1994, p. M 55-1 à M 56-4.
- [22] C. R. Wilke et Pin Chang, Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, *AIChE Journal*, 1955.
- [23] J. Taine, E. Iacona, J.-P. Petit, Transferts thermiques, Introduction aux transferts d'énergie, 4e édition, Dunod, Paris, 1991, 1998, 2003, 2008.
- [24] N. Midoux, Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique, *Technique et Documentation - Lavoisier*, 1985.

7. Modélisation du transfert des produits de corrosion dans une boucle de transfert de chaleur

Ce dernier chapitre décrit la résolution numérique du modèle proposé dans le cas des systèmes de boucles de transfert de chaleur non isothermes. La simulation du mécanisme de corrosion du fer, dans de tels systèmes, permet d'utiliser les données mesurées en laboratoire pour une application industrielle. La comparaison entre les résultats de la simulation numérique et les données de la littérature, mesurées dans la section isotherme chaude d'une boucle, permet de discuter la validité des données mesurées dans notre installation CORRONa (diffusivité des produits de corrosion dans le sodium liquide et loi d'équilibre).

La première partie de ce chapitre consiste à rappeler les équations générales du modèle appliqué au sodium liquide en écoulement dans un tube en fer pur. Le modèle choisi est un écoulement piston à dispersion axiale en régime instationnaire. Ensuite, la géométrie et l'hydrodynamique de la boucle de transfert de chaleur seront caractérisées pour justifier la simplification du modèle général en modèle d'écoulement piston idéal. Les troisième et quatrième parties consistent à donner les conditions initiales et aux limites et à discrétiser les équations du modèle. La cinquième partie est consacrée à la comparaison des estimations de simulation mettant en œuvre notre modèle de corrosion du fer par l'oxygène dissous dans le sodium aux données de la littérature. Enfin, dans la sixième partie, différents scénarios impliquant une contamination en oxygène dans la boucle de sodium seront simulés, afin d'évaluer l'évolution avec le temps de la corrosion de la structure et de déterminer l'impact sur la durée de vie du réacteur.

7.1 Équations générales du modèle

L'étude expérimentale réalisée dans les pots statiques de l'installation CORRONa a permis de montrer que la cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide est limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite du sodium liquide. Dans le cas d'une boucle de transfert de chaleur, un changement du mécanisme limitant la vitesse de dissolution se produit pour les vitesses de circulation élevées du sodium liquide. La valeur limite à partir de laquelle la vitesse de dissolution devient indépendante de la vitesse de circulation du sodium liquide est très mal connue pour le fer pur. En revanche, pour les aciers austénitiques, trois valeurs limites ont été rapportées dans la littérature (partie 2.2.3). Une valeur limite moyenne a été estimée à partir de ces données à $4,5 \text{ m/s}$. Nous allons supposer que cette valeur limite est également valable pour le cas du fer pur. Ainsi, notre modèle est applicable pour des vitesses de circulation du sodium liquide inférieures à $4,5 \text{ m/s}$. Dans ces conditions, la densité du flux de dissolution du fer est donnée par l'équation (7.1). Il faut noter que notre modèle de corrosion ne prend pas en compte la dissolution du fer atomique, qui est supposée négligeable devant celle du fer complexé.

$$J_{Fe}^{diss} = k_{t,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,eq} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (7.1)$$

avec J_{Fe}^{diss} : la densité du flux de dissolution ($\text{mol/m}^2/\text{s}$), $k_{t,c}$: le coefficient de transfert du complexe à travers la couche limite du sodium liquide (m/s), $C_{NaFeO_2}^{Na,eq}$: la concentration du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre (mol/m^3) et $C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}$: la concentration du complexe au cœur du sodium liquide (mol/m^3).

Dans les boucles de transfert thermique, on suppose généralement que l'écoulement du fluide caloporteur est piston [3]. Comme illustré par la figure 7.1, ce type d'écoulement suppose que le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes, avec une concentration moyennée dans chaque tranche [3].

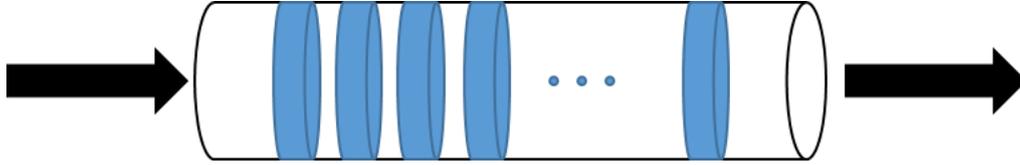


Figure 7.1. Écoulement piston par tranches parallèles et indépendantes.

En régime quelconque, c'est-à-dire en écoulement piston à dispersion axiale et instationnaire, l'évolution de la concentration du complexe dans le sodium liquide est fonction de deux variables qui sont le temps et la position le long de la boucle de transfert. La loi de conservation de masse unidimensionnelle, appliquée à une tranche de fluide entre x et $x + dx$, donnée par l'équation (7.2), permet de déterminer la concentration du complexe dans le sodium liquide en tout point du circuit :

$$-\frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial t} + D_{NaFeO_2}^{Na} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x^2} - U_{Na} \cdot \frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x} + q = 0 \quad (7.2)$$

avec U_{Na} : la vitesse de circulation du sodium liquide (m/s), $D_{NaFeO_2}^{Na}$: la diffusivité du complexe dans le sodium liquide (m^2/s), x : la distance le long de la boucle (m) et t : le temps (s). L'équation (7.2) contient quatre termes, qui sont :

- Le terme d'accumulation : $\frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial t}$
- Le terme de transfert par la diffusion : $D_{NaFeO_2}^{Na} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x^2}$
- Le terme de transfert par la convection : $U_{Na} \cdot \frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x}$
- le terme d'apport par le mécanisme de dissolution : q , qui s'exprime comme suit :

$$q = J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} \quad (7.3)$$

avec S_r : la surface réactive (m^2) et V_{Na} : le volume du sodium liquide en contact avec la surface réactive (m^3). Pour $q > 0$, la dissolution du fer, sous forme de complexe, se produit. En revanche, lorsque $q < 0$, l'équilibre chimique est inversé et le complexe se décompose libérant ainsi un atome de fer et deux atomes d'oxygène (équation 6.25). Étant donné que la solubilité du fer atomique est très faible dans le sodium liquide (équation 3.7), le fer dissous se retrouve en sursaturation et se dépose sur les surfaces de la structure sous forme de monocristaux de fer pur. Ce phénomène a lieu dans la zone froide de la boucle, où la température est la plus faible. L'oxygène libéré peut ainsi participer à nouveau au processus de corrosion, tandis que le fer reste déposé en zone froide et est effectivement le produit de corrosion observé [9]. Dans la section froide, on suppose que la cinétique de formation hétérogène du fer pur sur la structure est limitée par le transfert du complexe. Dans une section

donnée, la variation d'épaisseur de la structure de la boucle, Δe (m) peut donc être évaluée comme suit :

$$\Delta e = \frac{J_{Fe}^{diss} \cdot M_{Fe} \cdot t}{\rho_{Fe}} \quad (7.4)$$

avec M_{Fe} : la masse molaire du fer, $M_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$, t : la durée de fonctionnement de la boucle (s) et ρ_{Fe} : la masse volumique du fer, $\rho_{Fe} = 7874 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3$.

En remplaçant dans l'équation (7.2) le terme d'apport par son expression, on obtient :

$$\frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial t} - D_{NaFeO_2}^{Na} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x^2} + U_{Na} \cdot \frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x} - J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} = 0 \quad (7.5)$$

La simplification de l'équation (7.5) peut se faire si l'écoulement dans la boucle de transfert de chaleur est un écoulement piston idéal. Pour cela, un certain nombre de conditions doit être satisfait [3]. Cette étude de l'hydrodynamique de la boucle de transfert fera l'objet de la partie 7.2.

7.2 Étude de l'hydrodynamique de la boucle de transfert de chaleur

7.2.1 Description de la boucle de transfert de chaleur

Dans les boucles de transfert de chaleur d'un RNR-Na, le sodium liquide traverse le cœur du réacteur, où il atteint sa température la plus élevée en sortie (T_{max}). Ensuite, le sodium liquide traverse l'échangeur de chaleur, où sa température est réduite à sa température la plus basse (T_{min}). Nous n'avons pas modélisé l'évolution de la température dans le cœur du réacteur et dans l'échangeur. Comme dans les modèles simplifiés de la littérature, l'évolution de la température dans ces zones est supposée linéaire. Une géométrie simplifiée d'une boucle de transfert de chaleur, illustrée par la figure 7.2, a été appliquée afin d'étudier le transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide. Les dimensions de cette boucle de sodium sont proches de celles de maquettes de circuits de réacteur [1,2].

Cette boucle de transfert de chaleur simplifiée, d'une longueur totale $l = 10 \text{ m}$, comporte :

- Une zone de chauffage (Zc) correspondant au passage du sodium liquide dans la cuve primaire du réacteur, située entre $[0, x_1]$.
- Une zone isotherme chaude (Zic) située entre $[x_1, x_2]$.
- Une zone de refroidissement (Zr) correspondant au passage du sodium liquide à travers les circuits du système de conversion d'énergie, située entre $[x_2, x_3]$.
- Une zone isotherme froide (Zif) située entre $[x_3, l]$.
- Une pompe (P) située dans la zone isotherme froide, assurant l'écoulement du sodium liquide en convection forcée.

En général, la température du sodium liquide à l'entrée du circuit de transfert de chaleur d'un RNR-Na est de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température a été donc choisie afin de caractériser l'écoulement. Par soucis de simplicité, le diamètre et l'épaisseur de la boucle sont supposés uniformes dans les quatre parties de la boucle et sont respectivement égales à $d = 0,03 \text{ m}$ et $e = 0,003 \text{ m}$ (tableau 7.1).

Pour un circuit primaire, Z_c correspond au réacteur et Z_r aux échangeurs intégrés (EI). Pour un circuit secondaire, Z_c correspond aux EI et Z_r aux générateurs de vapeurs (GV). Les zones isothermes chaude et froide correspondent aux branches de liaison entre les EI et les GV.

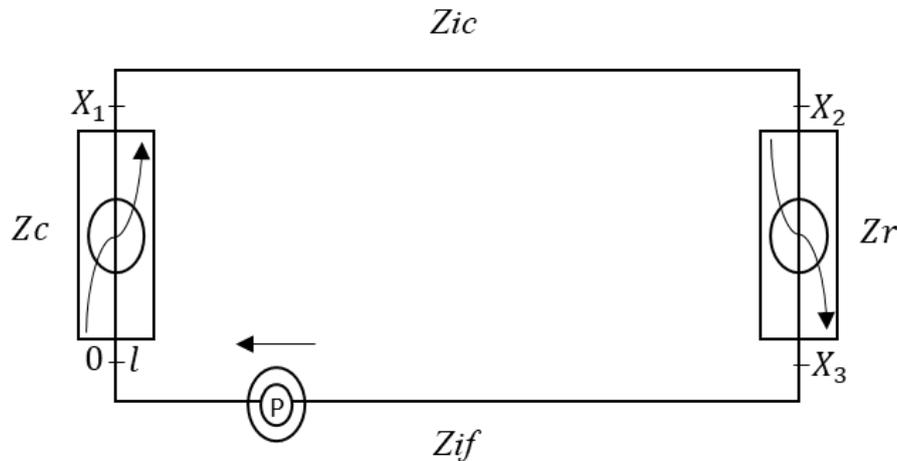


Figure 7.2. Schéma descriptif de la boucle de transfert de chaleur étudiée

	Longueur (m)	Diamètre (m)	Épaisseur (m)	Température d'entrée	Température de sortie
Zone de chauffage	2	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	T_{min}	T_{max}
Zone isotherme chaude	2	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	T_{max}	T_{max}
Zone de refroidissement	3	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	T_{max}	T_{min}
Zone isotherme froide	3	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	T_{min}	T_{min}

Tableau 7.1. Géométrie de la boucle de transfert de chaleur simplifiée prise en compte dans la simulation numérique.

7.2.2 Évaluation de la dispersion axiale dans la boucle de transfert de chaleur

Le modèle général choisi pour la boucle de transfert est un écoulement piston à dispersion axiale en régime instationnaire (équation 7.5). Nous allons vérifier ici si cet écoulement piston pourrait être supposé idéal, c'est-à-dire dont la dispersion axiale est négligeable. L'écoulement idéal suppose aussi que la masse volumique du liquide est constante. À titre d'exemple, la masse volumique du sodium liquide varie de 856 kg/m^3 à $820,7 \text{ kg/m}^3$ entre $T_{max} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{min} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le tableau 7.2 donne une évaluation numérique, à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, des propriétés physiques du sodium liquide (masse volumique, notée ρ_{Na} , viscosité dynamique, notée η_{Na} , et viscosité cinématique,

notée ν_{Na}). L'évaluation numérique a été réalisée respectivement à l'aide des équations (4.1), (4.3) et (6.48).

$\rho_{Na} (kg/m^3)$	$\eta_{Na} (Pa \cdot s)$	$\nu_{Na} (m^2/s)$
820,7	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$

Tableau 7.2. Évaluation numérique des propriétés physiques du sodium liquide à 550 °C.

La nature laminaire ou turbulente de l'écoulement interne dans une conduite cylindrique, et en particulier dans les circuits de transfert de chaleur d'un RNR-Na, peut être caractérisée à l'aide du nombre de Reynolds, Re_d , construit sur le diamètre interne d de la conduite :

$$Re_d = d \cdot \frac{U_{Na}}{\nu_{Na}} \quad (7.6)$$

avec d : le diamètre de la boucle de transfert de chaleur (m). Lorsque $Re < 2300$, l'écoulement est en régime laminaire. En revanche, l'écoulement est entièrement turbulent pour $Re \geq 2900$ [4-5].

L'importance de la dispersion axiale par rapport à l'écoulement piston idéal peut être décrite par le nombre de Péclet, noté Pe_d . Ce nombre adimensionnel est égal au rapport entre le transfert par convection forcée et le transfert par diffusion :

$$Pe = \frac{d \cdot U_{Na}}{D_{NaFeO_2}^{Na}} \quad (7.7)$$

L'équation (7.7), construite avec la diffusivité de $NaFeO_2$ dans le sodium liquide, est valable en régime laminaire où le rôle de la dispersion axiale pourrait devenir important. Lorsque $Pe_d > 100 - 200$, la diffusion axiale peut être négligée [6]. Cela signifie donc que toutes les molécules séjournent la même durée dans une portion de volume dV . L'écoulement dans ce cas s'effectue sans rétro-mélange ou diffusion et il est donc indiscernable d'un écoulement piston idéal.

Pour la diffusivité du complexe, nous allons utiliser la loi de Stokes-Einstein (équation 6.41) qui permet de prédire l'influence de la température. Le rayon du complexe $r_{NaFeO_2} \approx 2 \cdot 10^{-9} m$ provient d'une estimation à partir de nos données expérimentales (§ 6.2.4.2 et tableau 6.6). À 550 °C, $D_{NaFeO_2}^{Na} = 1,4 \cdot 10^{-9} m^2/s$.

Lorsque la dispersion axiale ne dépend pas de la longueur du circuit, le nombre de Bodenstein, noté Bo_l , peut être utilisé, à la place du nombre de Péclet Pe_d , pour caractériser l'idéalité de l'écoulement dans la boucle de transfert de chaleur. Ce nombre adimensionnel représente le rapport entre le transfert total et le transfert par diffusion axiale :

$$Bo_l = \frac{l \cdot U_{Na}}{D_{NaFeO_2}^{Na}} \quad (7.8)$$

Selon la valeur du nombre de Bo_l , deux cas sont possibles :

- Si $Bo_l \rightarrow \infty$: il s'agit d'un réacteur tubulaire idéal, sans rétro-mélange ou diffusion.

- Si $Bo_l \rightarrow 0$: il s'agit d'un réacteur continu avec un mélange parfait des produits de corrosion.

Afin de vérifier l'idéalité de l'écoulement dans notre boucle de transfert par rapport un écoulement piston idéal, les nombres adimensionnels de Re_d , Pe_d et Bo_l présentés précédemment, ont été évalués à 550 °C, pour une vitesse de circulation du sodium liquide de 1 m/s et de 4 m/s. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 7.3.

L'écoulement dans la boucle de transfert de chaleur étudiée est turbulent ($Re > 2900$) et peut être assimilé à un écoulement piston ($Pe > 200$ et $Bo \rightarrow \infty$). Le terme de contribution par le transfert diffusif, $D_{NaFeO_2}^{Na} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x^2}$, peut ainsi être négligé.

	$U_{Na} = 1 \text{ m/s}$	$U_{Na} = 4 \text{ m/s}$
Re_d	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$
Pe_d	$2 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^7$
Bo_l	$7 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{10}$

Tableau 7.3. Évaluation de Re_d , Pe_d et Bo_l à 550 °C et avec une vitesse de circulation du sodium liquide de 1 m/s et 4 m/s.

7.2.3 Régime permanent ou transitoire

Dans la boucle de transfert de chaleur étudiée, le régime d'écoulement est stationnaire (ou permanent) lorsque la concentration du complexe dans le sodium liquide, en tout point de la boucle, est indépendante du temps. Par opposition, l'écoulement est qualifié de transitoire lorsque la concentration du complexe dans le sodium liquide le long de la boucle est dépendante du temps. L'objet de ce paragraphe est de savoir si on peut considérer le fonctionnement de la boucle comme permanent. Pour cela, nous allons comparer les temps caractéristiques de réaction chimique et de transfert du complexe dans le sodium liquide aux temps de micromélange et de séjour du sodium liquide.

La détermination de ces temps caractéristiques nécessite la connaissance du coefficient de transfert du complexe dans le sodium liquide, $k_{t,c}$, et de la constante de la vitesse de formation du complexe, $k_{réaction,c}$.

- Évaluation des constantes

Le coefficient de transfert du complexe dans le sodium liquide peut être exprimé comme suit :

$$k_{t,c} = Sh_d \cdot \frac{D_{NaFeO_2}^{Na}}{d} \quad (7.9)$$

L'évaluation de $k_{t,c}$ nécessite la connaissance de la valeur du nombre de Sherwood Sh_d . Les deux corrélations proposées ci-dessous sont valables pour des écoulements en conduite cylindrique et en régime turbulent, c'est-à-dire pour $Re_d > 2900$. Cette condition est vérifiée dans le cas de la boucle étudiée (tableau 7.3). Pour les faibles valeurs du nombre de Schmidt Sc , compris entre 0,5 et 10, le nombre de Sherwood peut être exprimé à l'aide de la corrélation de Ruckenstein [7] :

$$Sh_d = 0,0068 \cdot Re_d^{0,9} \cdot Sc^{0,33} \quad (7.10)$$

Pour les valeurs modérées de Sc , compris entre 10 et 1000, le nombre de Sherwood peut être exprimé à l'aide de la corrélation de Treybal [8] :

$$Sh_d = 0,023 \cdot Re_d^{0,8} \cdot Sc^{0,33} \quad (7.11)$$

L'évaluation numérique de Sc , à 550 °C, à l'aide de l'équation (6.46), donne 192. Ainsi, la corrélation de Treybal [8] sera utilisée dans cette partie. L'évaluation de $k_{t,c}$, à l'aide des équations (7.9) et (7.11), est donnée dans le tableau 7.4.

$k_{réaction,c}$ n'a pas été déterminée expérimentalement. Cependant, dans les conditions expérimentales appliquées dans cette étude, la vitesse de dissolution est limitée par le transfert du complexe à travers la couche limite de diffusion. Ainsi, la réaction de formation du complexe est rapide et la constante de la vitesse de formation du complexe est très élevée par rapport au coefficient de transfert du complexe dans la couche limite de diffusion ($k_{t,c} \ll k_{réaction,c}$) (partie 6.2.2).

	$U_{Na} = 1 \text{ m/s}$	$U_{Na} = 4 \text{ m/s}$
$k_{t,c} \text{ (m/s)}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$k_{réaction,c} \text{ (m/s)}$	$\gg 6,6 \cdot 10^{-5}$	$\gg 2,0 \cdot 10^{-4}$

Tableau 7.4. Évaluation de $k_{t,c}$ et $k_{réaction,c}$ à 550 °C.

- Détermination des temps caractéristiques associés à notre système

Nous voulons maintenant comparer les temps caractéristiques associés à la formation du complexe et à son transfert avec le temps de micromélange et le temps de séjour du sodium liquide dans la boucle :

- Le temps caractéristique de la réaction chimique de complexation, noté $t_{réaction}$, est exprimé comme suit :

$$t_{réaction} = \frac{d}{2 \cdot k_{réaction,c}} \quad (7.12)$$

avec d : le diamètre de la boucle (m).

- Le temps caractéristique de transfert du complexe à travers la couche limite de diffusion, noté $t_{transfert}$, s'écrit :

$$t_{transfert} = \frac{d}{2 \cdot k_{t,c}} \quad (7.13)$$

- Le temps de micromélange, noté $t_{micromélange}$, est le temps moyen nécessaire aux produits de corrosion pour se mélanger dans le cœur de l'écoulement. D'après le calcul du nombre de Reynolds (tableau 7.3), l'écoulement dans la boucle est turbulent. Dans ce cas, le micromélange est lié aux tourbillons de Kolmogorov dont la plus petite taille est de l'ordre de [3] :

$$l_k = \left(\frac{\eta_{Na}^3}{\rho_{Na}^2 \dot{\epsilon}_{vol}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (7.14)$$

avec $\dot{\epsilon}_{vol}$: la densité de puissance ($J/m^3/s$), c'est-à-dire la quantité d'énergie dissipée par unité de temps et de volume dans l'écoulement :

$$\dot{\epsilon}_{vol} = \frac{\Delta P \cdot Q_{Na}}{V_{Na}} = \frac{\Delta P \cdot U_{Na}}{l} \quad (7.15)$$

avec ΔP : la perte de charge dans la boucle de transfert thermique (Pa), Q_{Na} : le débit volumique de sodium liquide (m^3/s) et V_{Na} : le volume de sodium liquide (m^3).

La perte de charge peut être estimée grâce à la loi de frottement qui relie le nombre de Reynolds, Re_d , et le facteur de frottement, $\frac{f}{2}$, dans un écoulement turbulent [3] :

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{f}{2}}} = 2,46 \cdot \ln \left(Re_d \cdot \sqrt{\frac{f}{2}} + 0,29 \right) \quad (7.16)$$

$$\Delta P = \frac{4 \cdot \frac{f}{2} \cdot \rho_{Na} \cdot U_{Na}^2 \cdot l}{d} \quad (7.17)$$

Dans nos conditions géométriques de boucle de transfert, $l_k = 16 \mu m$ pour $U_{Na} = 1 m/s$ et $l_k = 6 \mu m$ pour $U_{Na} = 4 m/s$. On peut supposer que cette taille minimale des tourbillons de Kolmogorov est atteinte dans le cœur de l'écoulement. On peut alors considérer que le micromélange intime des produits de corrosion est assurée par diffusion moléculaire dans les tourbillons de Kolmogorov [3] ce qui donne un temps caractéristique de micromélange de :

$$t_{micromélange} = \frac{l_k^2}{D_{NaFeO_2}^{Na}} \quad (7.18)$$

- Le temps de séjour, noté $t_{séjour}$, est le temps moyen nécessaire aux produits de corrosion pour parcourir la boucle de transfert de chaleur (un tour complet). Ce temps caractéristique est exprimé comme suit :

$$t_{séjour} = \frac{l}{U_{Na}} \quad (7.19)$$

avec l : la longueur de la boucle (m).

L'évaluation de ces temps caractéristiques est donnée dans le tableau 7.5.

Le tableau 7.5 montre que le temps de micromélange est négligeable par rapport aux temps de réaction et de transfert du complexe dans le sodium liquide. Le terme d'accumulation peut donc être négligé dans le bilan de matière local décrit par l'équation (7.5). Ainsi, en simplifiant l'équation de transfert de masse unidimensionnelle dans la boucle de transfert de chaleur, on obtient :

$$U_{Na} \cdot \frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x} - J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} = 0 \quad (7.20)$$

Le temps de séjour est également négligeable par rapport aux temps de réaction et de transfert du complexe dans le sodium liquide. La durée du régime transitoire précédant l'établissement

du régime permanent dans la boucle de transfert (concentration du complexe dans le sodium liquide, en tout point de la boucle, est indépendante du temps) dépend de ce temps de séjour.

En se basant sur la réaction de complexation (équation 6.25), l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans la boucle de sodium peut être déterminée à l'aide d'un bilan de matière :

$$U_{Na} \cdot \frac{\partial C_O^{Na,bulk}}{\partial x} + 2 \cdot J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} = 0 \quad (7.21)$$

La discrétisation des équations (7.20) et (7.21) permettra de simuler l'évolution dans le temps de la corrosion de la structure de la boucle de transfert de chaleur.

	$U_{Na} = 1 \text{ m/s}$	$U_{Na} = 4 \text{ m/s}$
$t_{transfert} \text{ (s)}$	227	75
$t_{réaction} \text{ (s)}$	$\ll 227$	$\ll 75$
$t_{micromélange} \text{ (s)}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$t_{séjour} \text{ (s)}$	10	2,5

Tableau 7.5. Évaluation de $t_{séjour}$, $t_{réaction}$ et $t_{diffusion}$ à 550 °C.

7.3 Conditions initiales et limites

Pour compléter notre modélisation de la corrosion dans la boucle de transfert de chaleur, il est nécessaire d'imposer des conditions initiales et aux limites. Les conditions initiales de ce modèle sont données par les équations (7.22) et (7.23) :

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x, t = 0) = 0 \quad (7.22)$$

avec x : la distance de l'entrée de la boucle (m), x étant compris entre 0 et l (figure 7.1), t : le temps (s) et $C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x, t = 0)$: la concentration initiale du complexe dans le sodium liquide à la distance x (mol/m^3).

$$C_O^{Na,bulk}(x, t = 0) = C \quad (7.23)$$

avec $C_O^{Na,bulk}(x, t = 0)$: la concentration initiale en oxygène dissous dans le sodium liquide à la distance x (mol/m^3) et C : une constante (mol/m^3).

À tout instant t , la condition aux limites du modèle s'écrit :

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x = 0, t) = C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x = l, t) \quad (7.24)$$

Le temps initial $t = 0$ correspond au démarrage de la boucle de transfert thermique, quand le sodium liquide ne contient pas de complexe dissous. Ensuite, lors de sa circulation, le sodium liquide s'enrichit progressivement en complexe du fait de la dissolution du fer pur dans les zones chaudes du circuit et de sa dissociation dans les zones froides. Lors des premiers tours de circuit effectués par le sodium liquide, le régime est transitoire : les concentrations en complexe

à une abscisse x donnée dépendent du temps. Puis, le régime devient pseudo-permanent : les concentrations en complexe ne dépendent plus du temps.

Pour chaque simulation, la condition d'arrêt est définie par un nombre de cycles de calcul. Ce nombre de cycles est égal au nombre total de tours complets effectués par le sodium liquide dans la boucle de transfert de chaleur. Dans nos simulations, la condition d'arrêt a été fixée à 200 tours complets. D'après nos calculs, l'établissement du régime permanent nécessite trois temps de séjour environ.

7.4 Discrétisation des équations du modèle

Le système d'équations à résoudre est :

$$U_{Na} \cdot \frac{\partial C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}}{\partial x} - J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} = 0 \quad (7.20)$$

$$U_{Na} \cdot \frac{\partial C_O^{Na,bulk}}{\partial x} + 2 \cdot J_{Fe}^{diss} \cdot \frac{S_r}{V_{Na}} = 0 \quad (7.21)$$

$$J_{Fe}^{diss} = k_{t,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,eq} - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}) \quad (7.1)$$

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x, t = 0) = 0 \quad (7.22)$$

$$C_O^{Na,bulk}(x, t = 0) = C \quad (7.23)$$

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x = 0, t) = C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x = l, t) \quad (7.24)$$

Cette partie consiste à discrétiser l'ensemble des équations du modèle afin de résoudre numériquement le système. En effet, comme la température dans le circuit de sodium liquide varie, la solution ne peut pas être analytique. Le principe de cette discrétisation consiste à remplacer les dérivées des concentrations par rapport à x par des différences finies permettant de calculer les valeurs discrètes des concentrations en tout point du circuit.

Pour rappel, un système à une dimension a été adopté afin de déterminer l'évolution de la concentration du complexe le long de la boucle de transfert de chaleur. Un maillage fin suivant l'axe x , avec un pas d'espace Δx constant de 0,1 m, a été choisi dans ce modèle (figure 7.3). Ce pas d'espace a été choisi pour obtenir un nombre entier de maille.

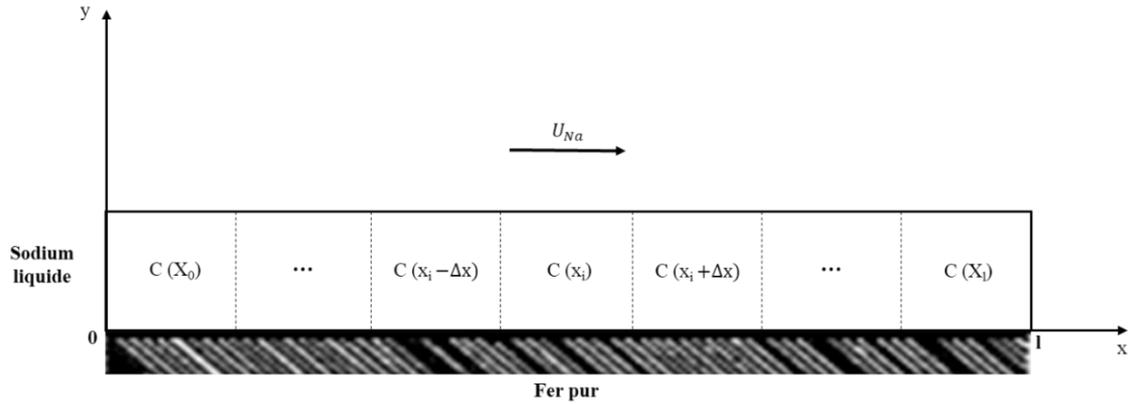


Figure 7.3. Discretisation du système et maillage suivant l'axe x permettant la détermination de la concentration du complexe dans le sodium liquide en tout point du circuit.

Pour $\Delta x = 0,1 \text{ m}$, le nombre de zones dans les quatre sections de la boucle de transfert de chaleur (figure 7.1), dépend de la longueur de chaque section :

- Zone de chauffage Z_c :

$$N_{Zc} = \frac{X_1}{\Delta x} \quad (7.25)$$

avec N_{Zc} : le nombre de mailles dans la zone de chauffage et X_1 : la longueur de la zone de chauffage (m).

- Zone isotherme chaude Z_{ic} :

$$N_{Zic} = \frac{X_2 - X_1}{\Delta x} \quad (7.26)$$

avec N_{Zic} : le nombre de mailles dans la zone isotherme chaude et $X_2 - X_1$: la longueur de la zone isotherme chaude (m).

- Zone de refroidissement Z_r :

$$N_{Zr} = \frac{X_3 - X_2}{\Delta x} \quad (7.27)$$

avec N_{Zr} : le nombre de mailles dans la zone de refroidissement et $X_3 - X_2$: la longueur de la zone de refroidissement (m).

- Zone isotherme froide Z_{if} :

$$N_{Zif} = \frac{l - X_3}{\Delta x} \quad (7.28)$$

avec N_{Zif} : le nombre de mailles dans la zone isotherme froide et $l - X_3$: la longueur de la zone isotherme froide (m).

Comme évoqué précédemment, l'évolution de la température dans les zones de refroidissement et de chauffage est supposée linéaire avec la distance :

$$T(x) = T \pm a \cdot X_i \quad (7.29)$$

avec X_i : la distance à la position i de la boucle. Ainsi, entre 0 et X_1 , l'évolution de la température dans la zone de chauffage est exprimée comme suit :

$$T(x_i) = T_{max} - \left[\frac{T_{max} - T_{min}}{x_1} \cdot (X_1 - X_i) \right] \quad (7.30)$$

Entre x_2 et x_3 , l'évolution de la température dans la zone de refroidissement est exprimée comme suit :

$$T(x_i) = T_{min} + \left[\frac{T_{max} - T_{min}}{x_3 - x_2} \cdot (X_3 - X_i) \right] \quad (7.31)$$

À titre d'exemple, la figure 7.4 montre l'évolution de la température en fonction de la position le long de la boucle, avec $T_{max} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{min} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

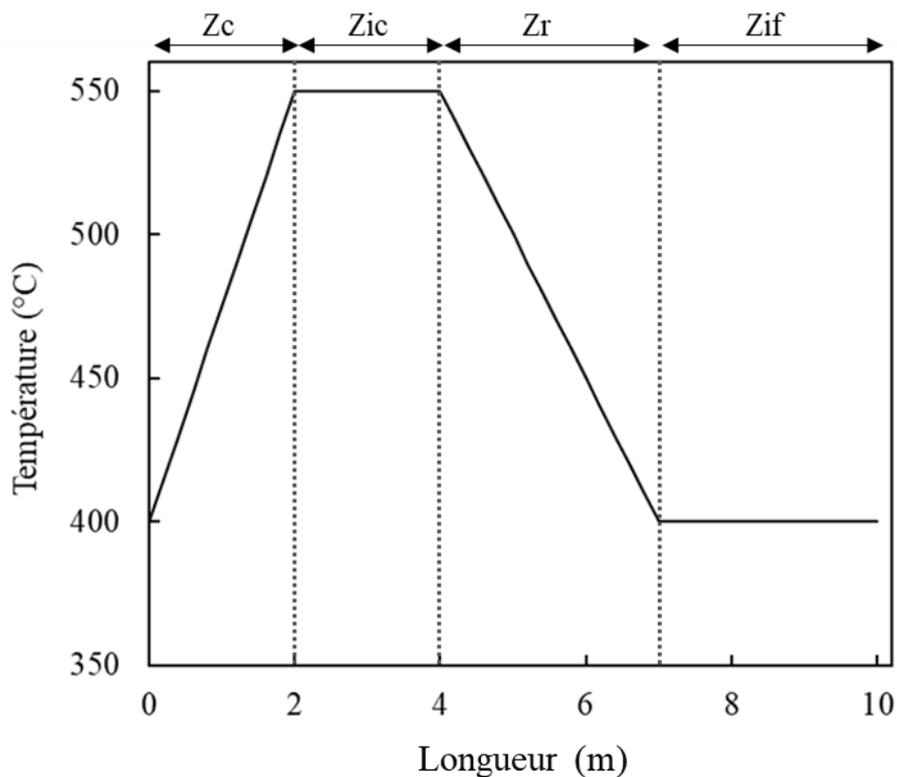


Figure 7.4. Évolution de la température en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur. Les lignes en pointillés montrent les délimitations des quatre zones.

La discrétisation de l'équation du transfert de masse (équation 7.20) permet de déterminer numériquement la concentration du complexe dans le sodium liquide en fonction du temps et en tout point du circuit. Pour une maille i à l'abscisse x_i et j tours complets effectués par le sodium liquide, l'équation discrétisée s'écrit :

$$U_{Na} \cdot \frac{C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_i, t_j) - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_i - \Delta x, t_j)}{\Delta x} - J_{Fe}^{diss}(x_i, t_j) \cdot \frac{S_{r,x_i}}{V_{Na,x_i}} = 0 \quad (7.32)$$

avec S_{r,x_i} : la surface de l'interface fer pur/sodium liquide, V_{Na,x_i} : le volume de la maille i et $t_j = (j - 1) \cdot t_{séjour} + i \cdot \frac{\Delta x}{U_{Na}}$.

À un instant t_j et une position x_i donnés, la concentration du complexe dans le sodium liquide peut ainsi être déterminée comme suit :

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_i, t_j) = C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_i - \Delta x, t_j) + \frac{\Delta x}{U_{Na}} \cdot J_{Fe}^{diss}(x_i, t_j) \cdot \frac{S_{r,x_i}}{V_{Na,x_i}} \quad (7.33)$$

De même, la concentration de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est donnée par :

$$C_O^{Na,bulk}(x_i, t_j) = C_O^{Na,bulk}(x_i - \Delta x, t_j) - 2 \cdot \frac{\Delta x}{U_{Na}} \cdot J_{Fe}^{diss}(x_i, t_j) \cdot \frac{S_{r,x_i}}{V_{Na,x_i}} \quad (7.34)$$

$$J_{Fe}^{diss}(x_i, t_j) = k_{t,c} \cdot (C_{NaFeO_2}^{Na,éq}(x_i) - C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_i, t_j)) \quad (7.35)$$

$C_{NaFeO_2}^{Na,éq}(x_i)$, calculée à partir de l'équation (6.17), ne dépend que de la température $T(x_i)$ dans la maille i .

Finalement, la condition aux limites en s'écrit :

$$C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_1, t_{j+1}) = C_{NaFeO_2}^{Na,bulk}(x_{N_{Zc}+N_{Zic}+N_{Zr}+N_{Zif}}, t_j) \quad (7.36)$$

7.5 Établissement du régime pseudo-permanent

Comme évoqué dans la partie (7.2), le régime pseudo-permanent s'établit lorsque la concentration du complexe dans une maille i ne varie plus et devient indépendante du temps. La figure 7.5 montre l'évolution de la concentration du complexe dans la maille $i = 40$, correspondant à $T = 550 \text{ °C}$, en fonction du temps. Pour ce calcul, la géométrie de la boucle du tableau 7.1 a été utilisée avec les conditions suivantes : $T_{max} = 550 \text{ °C}$, $T_{min} = 4000 \text{ °C}$, $w_O^{Na,bulk} = 200 \text{ ppm}$ et $U_{Na} = 4 \text{ m/s}$. Le nombre de cycles a été fixé à 200 tours complets effectués par le sodium liquide dans la boucle de transfert de chaleur ($t = 500 \text{ s}$).

La figure 7.5 montre qu'initialement à $t = 0$, la concentration du complexe est nulle. Ensuite, la concentration du complexe augmente avec le temps et le nombre de tours, jusqu'à atteindre un plateau au bout de 7 s environ. Ce temps correspond à 3 tours complets environ. Ainsi, la condition d'arrêt avec 200 tours complets est parfaitement justifiée pour l'étude de la corrosion par le sodium liquide dans la boucle de transfert de chaleur en régime pseudo-permanent.

Dans la suite de cette étude, les équations discrétisées seront utilisées afin de simuler le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide, en présence d'oxygène, dans les boucles de transfert de chaleur. Ces simulations ont pour objectifs de mettre en application nos données expérimentales, de vérifier la cohérence de la prévision de notre modèle de corrosion avec les données de la littérature et d'évaluer l'impact des incidents d'entrées d'air sur la durée de vie des circuits de transfert de chaleur.

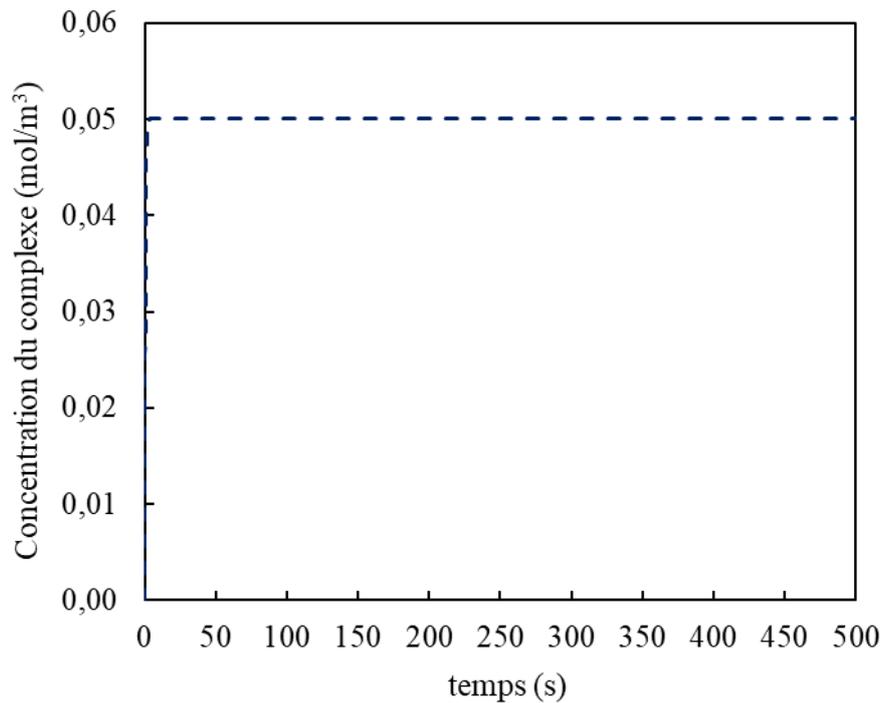


Figure 7.5. Évolution de la concentration du complexe au niveau du point le plus chaud de la boucle en fonction du temps.

7.6 Prévisions du modèle de corrosion en régime pseudo-permanent

7.6.1 Étude paramétrique

Dans cette partie, une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer l'effet du diamètre et des longueurs des quatre zones de la boucle de transfert de chaleur sur la vitesse de corrosion le long de la boucle de transfert de chaleur. Les températures maximale et minimale ont été respectivement fixées à 550 °C et 400 °C. Une teneur en oxygène dissous de 10 ppm et une vitesse d'écoulement du sodium de 3 m/s ont été choisies dans les différentes simulations. Les résultats présentés sont obtenus en régime pseudo-permanent (§ 7.5). Le code de simulation est donné dans l'annexe 10.4.

- *Effet du diamètre de la boucle sur la vitesse de corrosion*

Les longueurs des quatre zones de la boucle de transfert de chaleur, données dans le tableau 7.1, ont été utilisées pour déterminer l'effet du diamètre de la boucle sur la vitesse de corrosion. Trois diamètres différents (0,5 cm, 1 cm et 3 cm) ont été choisis pour simuler la vitesse de dissolution / dépôt le long de la boucle (figure 7.6). Les évolutions des concentrations du complexe dans le sodium liquide et dans le sodium liquide à l'équilibre le long de la boucle de transfert chaleur ont été tracées sur les figures 7.7 et 7.8. En fixant la vitesse d'écoulement, le débit et la surface réactive augmentent lorsque le diamètre augmente. La dissolution du fer correspond à une vitesse de corrosion positive et le dépôt correspond à une vitesse de corrosion négative.

Comme illustré par la figure 7.6, la dissolution du fer, sous forme de complexe, se produit essentiellement en fin de la zone de chauffage (Zc), entre 1,5 et 2 m, dans toute la zone isotherme chaude (Zic) selon une décroissance sensible, ainsi qu'à l'entrée de la zone de refroidissement (Zr), entre 4 et 4,5 m. La vitesse de dissolution est maximale juste à la sortie de la Zc, et, donc juste à l'entrée de la Zic, à 2 m, où la température est maximale ($R'_c \approx 14,3 \mu\text{m}/\text{an}$, pour $d = 0,5 \text{ cm}$). La dissolution du fer dans la portion du circuit située entre 1,5 et 4,5 m, s'explique par le fait que la concentration du complexe dans le sodium liquide est inférieure à la concentration d'équilibre (Figures 7.7 et 7.8). En revanche, la concentration du complexe dans le sodium liquide est supérieure à la concentration d'équilibre dans les deux portions du circuit situées entre 0 et 1,5 m et 4,5 et 10 m. Ainsi, le dépôt de fer sur les surfaces de la structure, sous forme de cristaux, se produit sur les trois quarts des Zc et Zr et dans toute la zone isotherme froide (Zif) (figure 7.6). La vitesse de dépôt est maximale au milieu de la Zr, avec $R'_c \approx -5,7 \mu\text{m}/\text{an}$ pour $d = 0,5 \text{ cm}$. Cette vitesse de dépôt maximale à 5,5 m, s'explique par le fait que la concentration du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre atteint une valeur minimale à 5,5 m et reste relativement constante entre 5,5 et 10 m (figure 7.7). En contrepartie, la concentration du complexe dans le cœur du sodium liquide continue de diminuer entre 5,5 et 10 m (figure 7.8), ce qui entraîne une baisse de la force motrice de décomposition du complexe et donc du flux de dépôt de fer. La transition entre la dissolution et le dépôt se situe dans les zones de chauffage et de refroidissement.

D'après la figure 7.6, les vitesses de dissolution et de déposition diminuent lorsque le diamètre de la boucle est plus élevé. En effet, la multiplication du diamètre de la boucle par un facteur 6 entraîne une diminution d'environ 33 % de la vitesse de dissolution au niveau du point le plus chaud de la boucle. En augmentant le diamètre de la boucle, la vitesse de corrosion aurait dû augmenter sous l'effet de la dilution dans un volume de sodium plus grand et d'un débit plus élevé. Cependant, les effets de ces paramètres sont contrebalancés par l'augmentation de la surface réactive et donc des flux de dissolution et de déposition (terme d'apport ; équation 7.3). Au niveau du point le plus chaud de la boucle, la multiplication du diamètre de la boucle par un facteur 6 entraîne une augmentation d'environ 10 % de $C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}$ (figure 7.8). De plus, $k_{t,c}$ diminue lorsque le diamètre de la boucle est plus élevé. Ce résultat est une conséquence directe des (7.6) et (7.9). Au niveau du point le plus chaud, la multiplication du diamètre de la boucle par un facteur 6 entraîne une diminution d'environ 30 % de $k_{t,c}$. Ainsi, la diminution de la vitesse de corrosion avec un diamètre plus grand s'explique aussi par la diminution de $k_{t,c}$.

Lors de la circulation du sodium liquide le long d'une zone isotherme, la vitesse de corrosion est plus importante en entrée qu'en sortie de la zone. Dans la Zic, $C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,éq}}$ ne dépend que de la température et reste constante, mais la dissolution se poursuit ce qui fait augmenter $C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na,bulk}}$. Ainsi, la vitesse de dissolution, qui est proportionnelle à leur différence, diminue. Dans la Zif, la concentration d'équilibre est aussi constante, la décomposition du complexe a lieu ce qui diminue sa concentration et donc la vitesse de dépôt diminue. La figure 7.6 montre que cet effet d'aval est d'autant plus élevé que le diamètre de la boucle est petit.

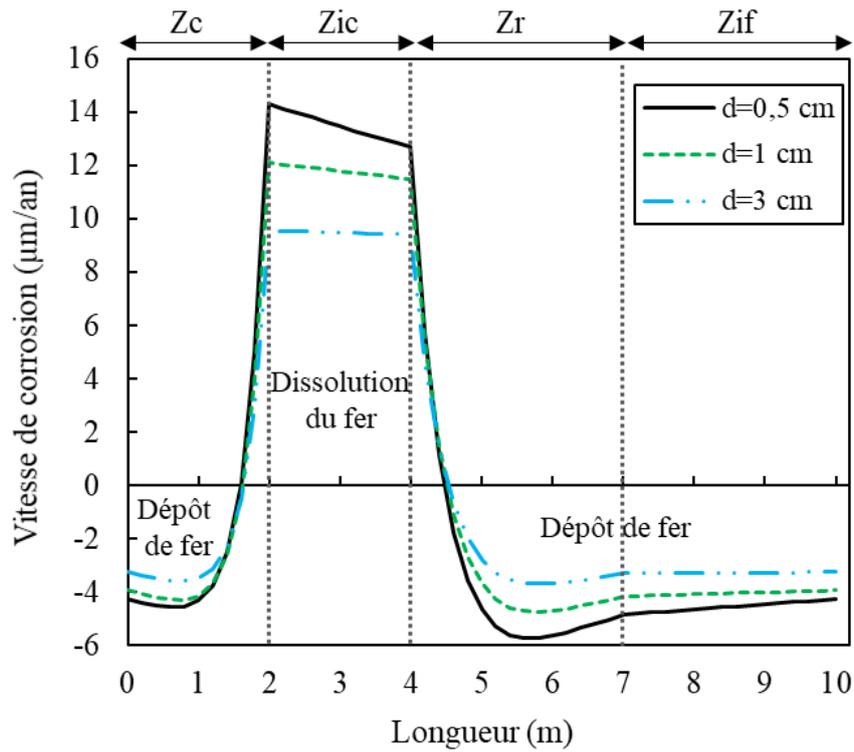


Figure 7.6. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.

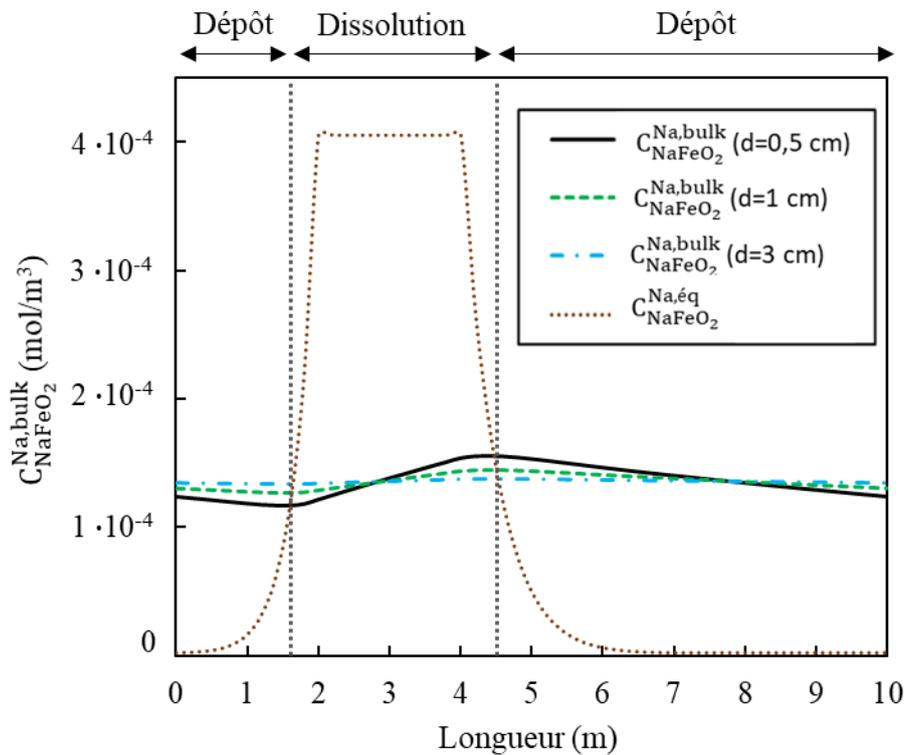


Figure 7.7. Évolution de la concentration du complexe dans le cœur du sodium liquide et dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.

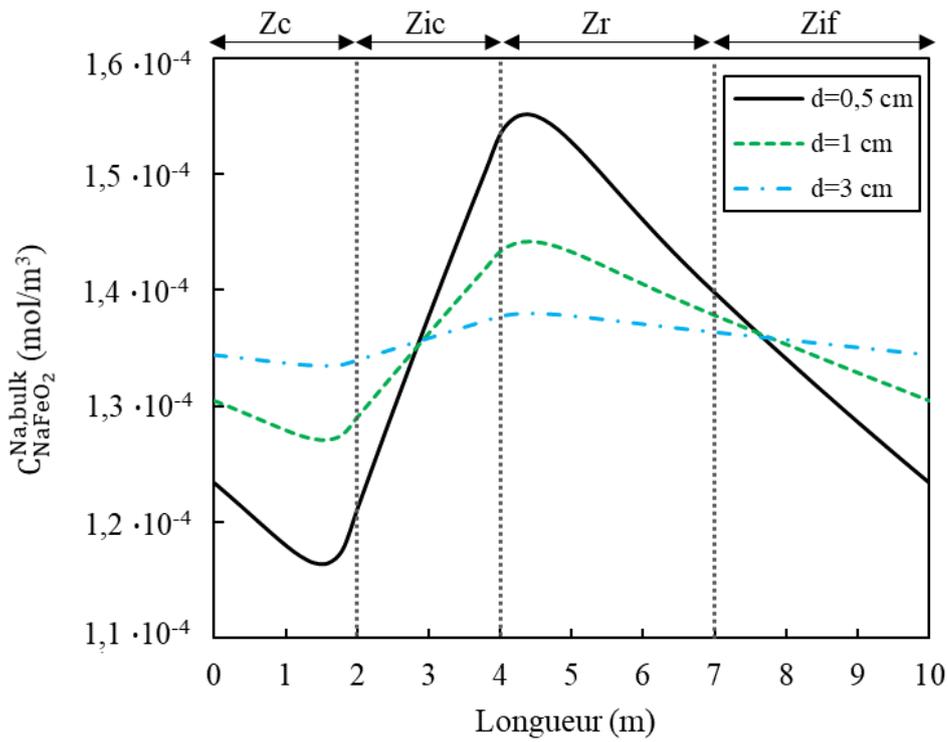


Figure 7.8. Évolution de la concentration du complexe dans le cœur du sodium en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.

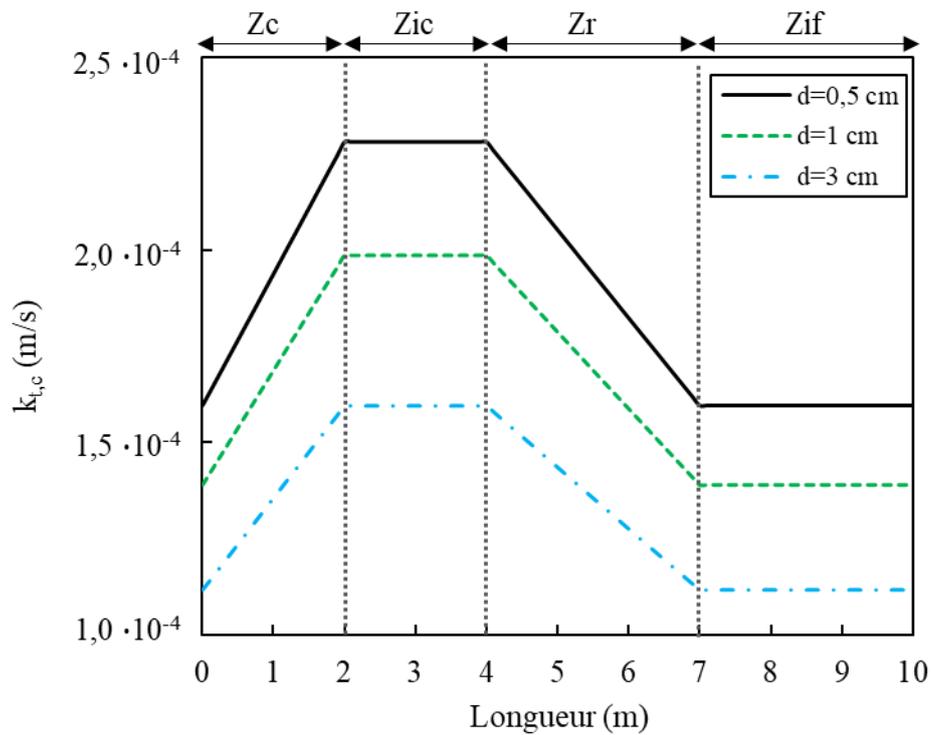


Figure 7.9. Évolution du coefficient de transfert du complexe en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.

○ *Effet de la longueur des quatre zones de la boucle sur la vitesse de corrosion*

À présent, trois géométries de boucle de transfert de chaleur seront utilisées afin d'étudier l'effet de la longueur des différentes zones de la boucle sur la vitesse de corrosion. Un diamètre de 0,5 cm a été fixé. Les paramètres de ces trois boucles sont donnés dans le tableau 7.6. La boucle (A) est identique à celle du tableau 7.1. Les longueurs de la zone de chauffage et de la zone isotherme chaude sont plus élevées dans l'ordre suivant : boucle (C), boucle (B), boucle (A). Les longueurs de la zone de refroidissement et de la zone isotherme froide sont plus élevées dans l'ordre suivant : boucle (A), boucle (B), boucle (C).

L'évolution de la vitesse de dissolution / déposition dans les quatre zones des boucles (A), (B) et (C) est illustrée par la figure 7.10. Les résultats de la simulation numérique montrent que les vitesses de dissolution et de déposition dépendent de la longueur des quatre zones de la boucle. En effet, en augmentant les longueurs de la zone de chauffage et de la zone isotherme chaude, la vitesse de dissolution devient plus faible. De même, en augmentant les longueurs de la zone de refroidissement et de la zone isotherme froide, la vitesse de déposition devient plus faible. Ainsi, la vitesse de dissolution / déposition est d'autant plus grande que la longueur de la zone correspondante est petite. À titre d'exemple, en diminuant la longueur de la zone chaude isotherme de 3 m à 2 m, la vitesse de dissolution au point le plus chaud passe de 12,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ (boucle C) à 14,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ (boucle A). Ceci peut s'expliquer par l'effet d'aval puisque le sodium s'enrichit en produits de corrosion le long de la zone et la force motrice de dissolution devient plus faible.

En conclusion, l'étude paramétrique a montré que la vitesse de dissolution est d'autant plus élevée que le diamètre et la longueur de la boucle sont faibles. Ces résultats sont cohérents avec la compréhension du comportement du système.

	Longueur (m)		
	Boucle (A)	Boucle (B)	Boucle (C)
Zone de chauffage	2	2,5	3
Zone isotherme chaude	2	2,5	3
Zone de refroidissement	3	2,5	2
Zone isotherme froide	3	2,5	2

Tableau 7.6. Longueurs des quatre zones dans les boucles (A), (B) et (C).

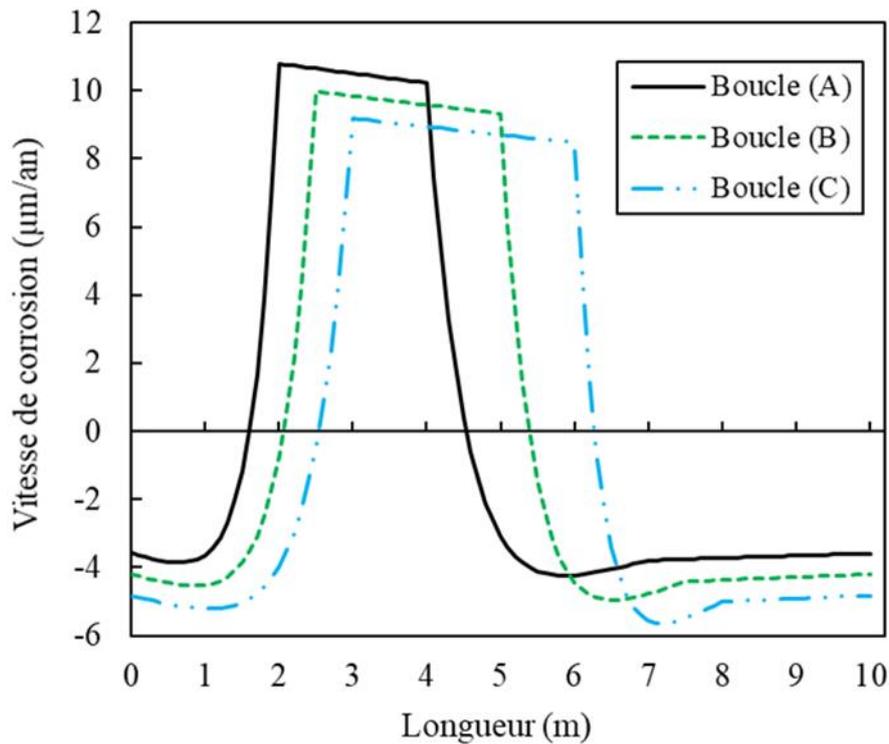


Figure 7.10. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition le long des trois boucles de différentes géométries. Le diamètre a été fixé à 0,5 cm pour les simulations numériques.

7.6.2 Comparaison avec les données de la littérature

7.6.2.1 Simulation effectuée par Zhang et al. [1]

Zhang et al. [1] ont développé un modèle analytique pour analyser la vitesse de corrosion des aciers exposés au sodium liquide dans une boucle de transfert de chaleur. Plusieurs calculs ont été réalisés afin de prédire la vitesse de corrosion en régime permanent. Les auteurs ont considéré que la vitesse de dissolution est limitée par le transfert des produits de corrosion dans le sodium liquide et ont utilisé le coefficient de diffusion du produit de corrosion dans le sodium liquide, obtenu par Epstein [13] ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Pour prendre en compte l'effet de l'oxygène dissous, les auteurs ont utilisé la loi de solubilité développée par Polley et Skyrme [2], basée sur les données expérimentales de Fleitmann et Isaacs³ (3.8). La masse volumique et la viscosité cinématique du sodium liquide ont été supposées indépendantes de la température, respectivement $\rho_{Na} = 815 \text{ kg/m}^3$ et $\nu_{Na} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Les paramètres de la boucle de sodium utilisée par les auteurs sont répertoriés dans le tableau 7.7.

³ Travaux non publiés

Longueur de la boucle (<i>m</i>)	8
Diamètre de la boucle (<i>m</i>)	0,0024
Vitesse d'écoulement (<i>m/s</i>)	2
Teneur en oxygène dissous (<i>ppm</i>)	20
Température maximale ($^{\circ}\text{C}$)	620
Différence de température ($^{\circ}\text{C}$)	100
Zone de chauffage (<i>m</i>)	2
Zone isotherme chaude (<i>m</i>)	2
Zone de refroidissement (<i>m</i>)	2
Zone isotherme froide (<i>m</i>)	2

Tableau 7.7. Paramètres de la boucle de sodium utilisée par Zhang et al. [1].

En utilisant les mêmes paramètres que Zhang et al. [1], une simulation de la corrosion le long de la boucle de transfert de chaleur a été réalisée à l'aide de notre modèle cinétique (figure 7.11.a). La simulation de l'évolution de la vitesse de corrosion le long de la boucle de transfert, réalisée par Zhang et al. [1], est donnée par la figure 7.11.b.

D'après la figure 7.11, l'évolution de la vitesse de corrosion le long de la boucle de transfert de chaleur obtenue par Zhang et al. [1] est similaire à celle obtenue à l'aide de notre modèle cinétique et nos données expérimentales. Le profil de température appliqué par les auteurs n'a pas été spécifié.

Comme décrit dans la partie 7.6.1, les deux simulations font apparaître une vitesse de dissolution maximale à l'entrée de la zone isotherme chaude et une vitesse de dépôt maximale au milieu de la zone de refroidissement. La transition de la dissolution au dépôt a lieu dans la zone de refroidissement et la transition du dépôt à la dissolution se produit dans la zone de chauffage.

Cependant, nos vitesses de corrosion ne sont pas du même ordre de grandeur que celles obtenues par Zhang et al. [1]. À titre d'exemple, la figure 7.11 montre qu'au niveau du point le plus chaud de la boucle, notre vitesse de dissolution est supérieure à celle de Zhang et al. [1] d'environ trois ordres de grandeur. Cette différence peut d'abord s'expliquer par l'application de différentes lois pour évaluer la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre. En effet, à $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ (température maximale de la boucle) et 20 ppm d'oxygène dissous, notre loi CORRONa estime une concentration d'équilibre de $1,4\text{ ppm}$. En revanche, dans les mêmes conditions, la loi appliquée par Zhang et al. [1] (3.8) estime une valeur d'équilibre de $0,02\text{ ppm}$. De plus, la diffusivité du complexe dans le sodium liquide, évaluée dans la partie 6.2.3 à l'aide de nos données expérimentales, est supérieure d'environ un facteur 15 par rapport au coefficient de diffusion appliqué par Zhang et al. [1] ($10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$).

Ainsi, ces différences sont à l'origine de l'obtention de vitesses de corrosion environ trois ordres de grandeurs supérieures à celles de Zhang et al. [1]. Afin de vérifier la validité de nos données

expérimentales, il s'avère nécessaire de les confronter aux données expérimentales de la littérature. Pour la suite de cette étude, la prévision de notre modèle de corrosion sera comparée aux résultats expérimentaux obtenus par Thorley et Tyzack [9] sur la corrosion du fer pur dans une boucle de sodium.

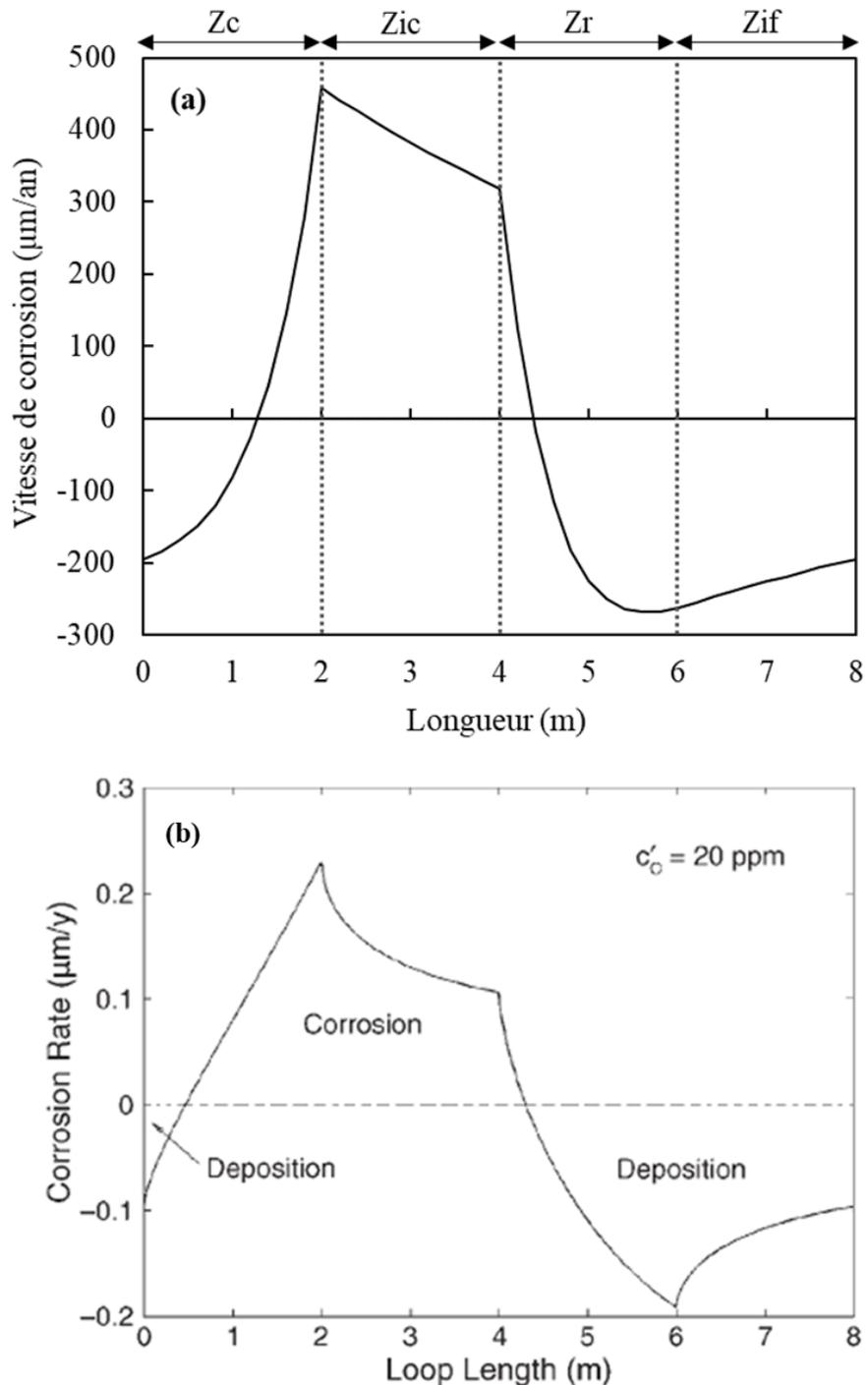


Figure 7.11. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition le long de la boucle de transfert de chaleur. (a) : Simulation en utilisant notre modèle cinétique et nos données expérimentales. (b) : Simulation réalisée par Zhang et al. [1].

7.6.2.2 Données expérimentales de Thorley et Tyzack [9]

Un des travaux le mieux détaillé dans la littérature sur la cinétique de corrosion du fer pur par le sodium liquide dans une boucle de sodium est celui de Thorley et Tyzack [9]. Les auteurs ont mesuré la vitesse de corrosion d'échantillons de fer pur immergés dans la section isotherme chaude d'une boucle de sodium en acier doux (99 wt.% de fer), avec une température maximale de 650 °C et une différence de températures entre la zone chaude et la zone froide de $\Delta T = 25$ °C. Les échantillons ont été placés à partir de 10 cm de l'entrée de la section isotherme chaude. Le diamètre et les longueurs des différentes zones de la boucle n'ont pas été spécifiés.

Les auteurs ont fait varier les paramètres des essais afin de déterminer les effets de la vitesse de circulation du sodium liquide et de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide. Nous allons donc comparer les prévisions de nos simulations numériques aux données expérimentales obtenues par Thorley et Tyzack [9], afin de vérifier la validité de notre modèle cinétique et de nos données expérimentales. La géométrie de la boucle simplifiée du tableau 7.1 sera utilisée pour réaliser les simulations. Pour chaque simulation, un seul paramètre à la fois sera modifié afin d'étudier séparément les effets.

○ Effet de la vitesse de circulation du sodium liquide

Comme évoqué dans la partie 2.3.1, Thorley et Tyzack [9] ont supposé que la teneur en oxygène dissous est fixée par la température du piège froid du circuit et ils l'ont estimée à partir de la loi de solubilité donnée par l'équation (2.18). Dans notre étude, nous nous sommes basés sur la loi de Noden [10] (2.19) pour évaluer la solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide. Ainsi, pour la même température du piège froid, une teneur en oxygène dissous de 20 ppm, rapportée dans les travaux de Thorley et Tyzack [9], correspond à 10 ppm en utilisant la loi de Noden [10]. Pour comparer les résultats de notre calcul avec les résultats expérimentaux de Thorley et Tyzack, nous avons gardé notre choix de la loi de Noden et utilisé une teneur de 10 ppm en oxygène dissous dans le sodium liquide.

La figure 7.12 montre la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide, R_c ($\mu\text{m}/\text{an}$), en fonction de la vitesse de circulation du sodium, U_{Na} (m/s), à 10 cm de l'entrée de la section isotherme chaude. Les points correspondent aux mesures de vitesse de dissolution de Thorley et Tyzack, qui sont fonction de U_{Na} suivant une loi de puissance d'ordre 1,3. Le résultat de nos calculs est donné par la courbe en pointillés. Notre simulation numérique estime des variations de vitesses de dissolution en fonction de U_{Na} similaires à celles obtenues expérimentalement par Thorley et Tyzack [9]. Nos vitesses de dissolution suivent en effet une loi de puissance d'ordre 0,8 en fonction de U_{Na} . Cette dépendance trouve son origine dans (7.11), utilisée pour estimer la constante de transfert du complexe, $k_{t,c}$.

Pour $U_{Na} = 4$ m/s, l'évaluation de la vitesse de dissolution à partir des lois de puissance de la figure 7.12, donne 212 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour notre simulation numérique et 33 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les données de Thorley et Tyzack [9]. La vitesse de dissolution que nous calculons est quatre fois plus élevée que les mesures [9]. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cet écart. Tout d'abord, la structure de la boucle utilisée par Thorley et Tyzack, composée principalement de fer, participe à la dissolution. Le sodium liquide s'enrichit donc plus vite en produits de corrosion, ce qui entraîne la diminution de la force motrice de dissolution. Ainsi, la vitesse de dissolution mesurée sur les échantillons immergés dans la boucle peut être sous-estimée. D'autre part, nous avons aussi vu dans la partie 7.6.1 que les longueurs et les diamètres des différentes zones de la boucle ont un effet non négligeable sur la vitesse de dissolution. Or, ces

paramètres n'ont pas été indiqués par les auteurs. La géométrie de la boucle simplifiée appliquée dans nos simulations peut donc contribuer à cet écart. De même, la position des échantillons dans la zone isotherme chaude n'est pas exactement connue.

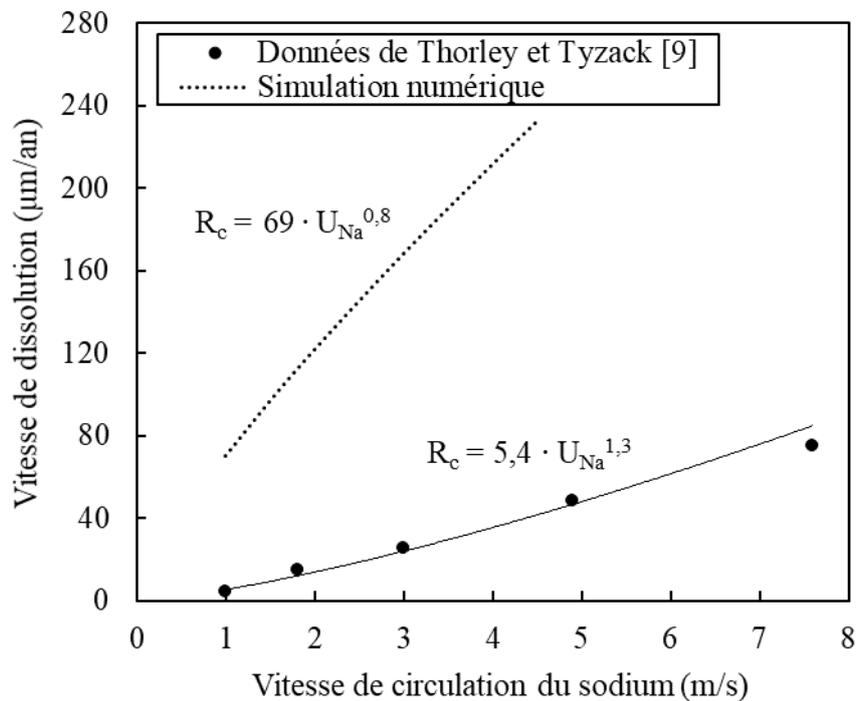


Figure 7.12. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse de circulation du sodium liquide. Les points ronds correspondent aux données expérimentales de Thorley et Tyzack [9] et la courbe en pointillés correspond aux résultats de notre simulation numérique.

○ Effet de l'oxygène dissous

Thorley et Tyzack [9] ont étudié l'effet de la teneur en oxygène dissous, w_O^{Na} (ppm), sur la vitesse de dissolution des échantillons de fer pur immergés dans la section isotherme chaude de la boucle de sodium. Les données expérimentales obtenues sont représentées sur la figure 7.13 (points creux). Il est à rappeler que les teneurs en oxygène dissous estimées par Thorley et Tyzack [9] sont différentes des nôtres. En effet, elles sont estimées avec les équations (2.18) pour Thorley et Tyzack et (2.19) pour notre travail. La loi de Noden [10] (2.19) a été choisie pour comparer les résultats. Nous avons donc utilisé les équations (2.18) et (2.19) pour modifier les données obtenues par Thorley et Tyzack (points pleins) et les comparer aux résultats de notre simulation numérique (courbe en pointillés). La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée à $U_{Na} = 4 \text{ m/s}$.

La figure 7.13 montre que la vitesse de dissolution suit une loi de puissance d'ordre 2 en fonction de w_O^{Na} pour les données expérimentales de Thorley et Tyzack [9] et d'ordre 1,5 pour les données modifiées. Les résultats de notre simulation numérique sont similaires avec une loi de puissance d'ordre 1,9. Cette valeur est une conséquence directe de nos résultats expérimentaux sur l'évolution de la concentration du fer dissous à l'équilibre en fonction de w_O^{Na} (figure 5.13 ; équation 7.1).

Pour une teneur en oxygène dissous de 10 ppm, la vitesse de dissolution obtenue à partir des données de Thorley et Tyzack modifiées s'élève à 57 $\mu\text{m/an}$. En appliquant la même teneur

en oxygène dissous, notre simulation numérique estime une vitesse de dissolution de $207 \mu\text{m}/\text{an}$. Ainsi, ces résultats montrent que les vitesses de dissolution de la simulation numérique sont supérieures aux données expérimentales de Thorley et Tyzack [9] sur l'effet de l'oxygène dissous, par un facteur 3,6 environ.

En conclusion, les ordres de grandeur obtenus par Thorley et Tyzack [9] sur l'effet de la vitesse de circulation du sodium liquide et l'effet de l'oxygène dissous sont cohérents avec la simulation, ce qui est très satisfaisant. Comme expliqué précédemment, les différences peuvent se justifier par rapport aux données expérimentales manquantes (géométrie de la boucle et position des échantillons dans la boucle) ou imprécises (structure de la boucle composée de fer).

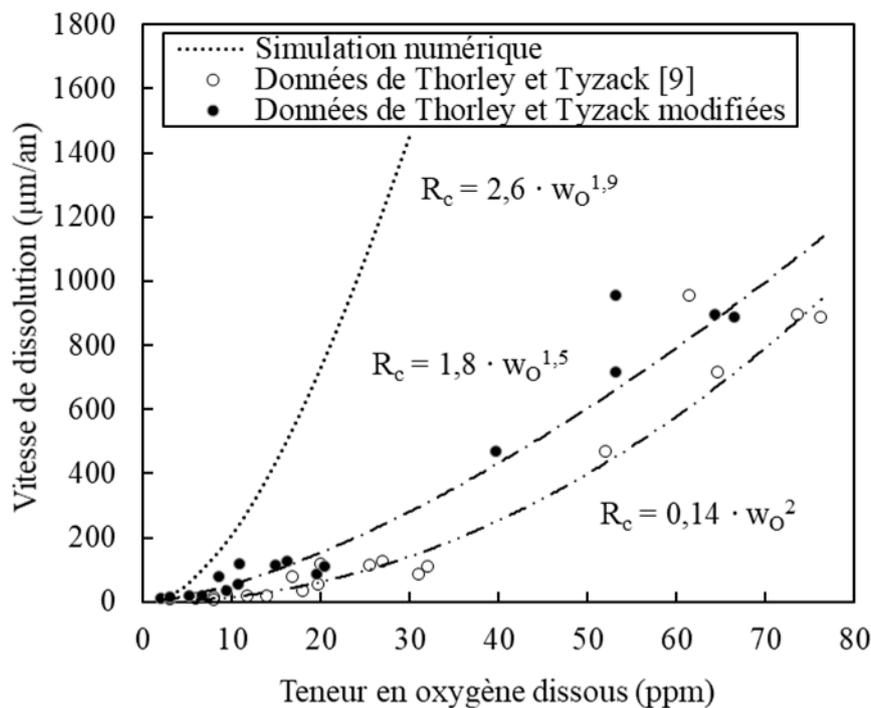


Figure 7.13. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la teneur en oxygène dissous. Les points creux correspondent aux données expérimentales de Thorley et Tyzack [9], les points pleins aux données de Thorley et Tyzack modifiées et la courbe en pointillés correspond aux résultats de la simulation numérique. La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée à 4 m/s.

7.6.2.3 Corrélations empiriques et phénoménologiques

À présent, les prévisions de notre modèle de corrosion seront comparées aux estimations des corrélations empiriques (équations 2.14, 2.17, 2.20, 2.22, 2.23) et phénoménologiques (équations 2.29 et 2.30), présentées dans la partie 2.3. Pour rappel, ces corrélations permettent de déterminer la vitesse de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide en fonction de différents paramètres tels que la température, la teneur en oxygène dissous et la vitesse de circulation du sodium liquide.

Pour évaluer la vitesse de corrosion en fonction de la température d'entrée de la zone isotherme chaude (de 450 à 600 °C), la teneur en oxygène dissous a été fixée à 10 ppm et la vitesse de circulation du sodium liquide à 4 m/s. Comme dans la partie précédente, la géométrie de la

boucle du tableau 7.1 a été utilisée dans nos simulations numériques. La température minimale de la boucle a été fixée à 400 °C.

La figure 7.14 montre l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la température, dans l'intervalle compris entre 450 et 600 °C. Les estimations réalisées à partir des lois de littérature et de la simulation numérique donnent le même ordre de grandeur pour la vitesse de dissolution. À titre d'exemple, à 550 °C, les lois de la littérature estiment en moyenne une vitesse de dissolution de 3,6 $\mu\text{m}/\text{an}$. Pour la même température, notre simulation numérique estime une vitesse de dissolution de 10,5 $\mu\text{m}/\text{an}$. Ainsi, par rapport à notre simulation numérique, les lois de la littérature sous-estiment la vitesse de dissolution d'un facteur ~ 3 .

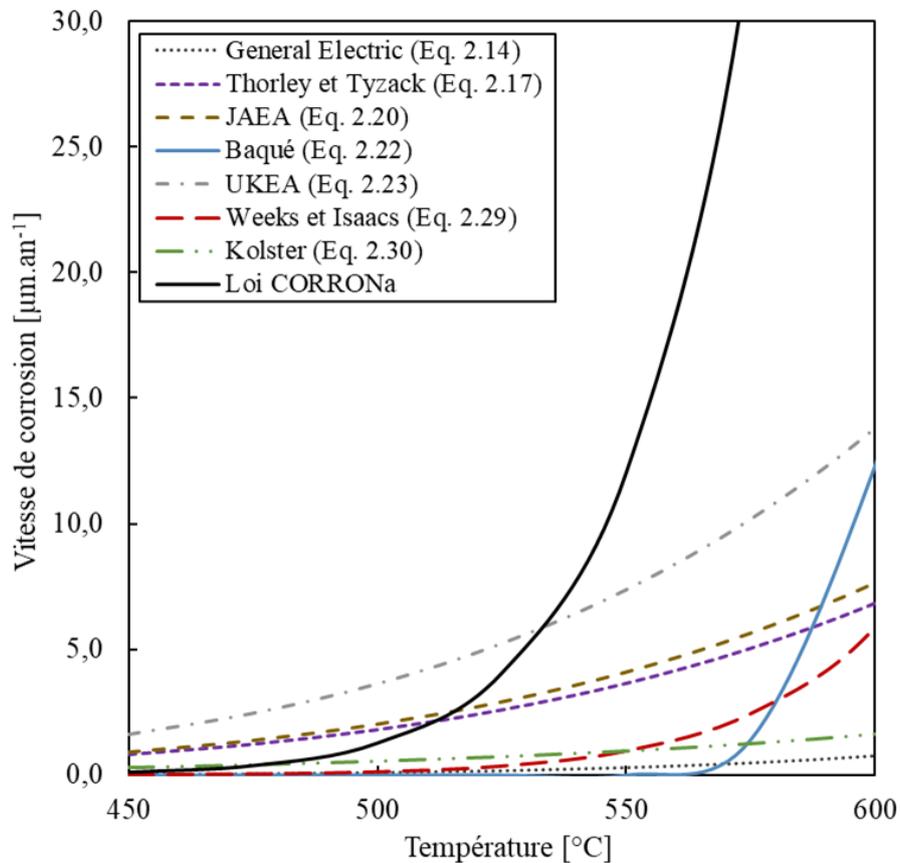


Figure 7.14. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la température d'entrée de la zone isotherme chaude, avec 10 ppm d'oxygène dissous et une vitesse de circulation du sodium liquide de 4 m/s. Comparaison des résultats de la simulation numérique aux différentes lois empiriques et phénoménologiques.

Dans la partie 2.3.3, nous avons comparé les résultats obtenus sur la boucle CREVONA aux estimations de ces lois empiriques et phénoménologiques (tableau 2.5). Pour rappel, les mesures réalisées pour des échantillons d'acier 304, issus de la structure de cette boucle, sont les seules données obtenues sur de très longues durées ($> 80\,000\text{ h}$). Les caractéristiques de cette boucle ont été données dans le tableau 2.4 [11]. En comparaison avec les vitesses de corrosion mesurées sur les échantillons issus de la structure de la boucle CREVONA, les lois empiriques et phénoménologiques sous-estimaient la vitesse de corrosion d'au moins un facteur 3 (loi de UKEA) et d'au plus un facteur 50 (loi de GE).

Une simulation numérique de la vitesse de dissolution a été réalisée afin de comparer les estimations de notre modèle de corrosion aux résultats obtenus sur la boucle CREVONA

(tableau 7.8). Les paramètres de fonctionnement utilisés dans la simulation correspondent à ceux appliqués dans la boucle CREVONA : température minimale de 400 °C, vitesse de circulation du sodium liquide de 3 m/s et teneur en oxygène dissous de 3 ppm, légèrement supérieure aux teneurs maintenues dans la boucle CREVONA (~2 ppm). En effet, notre loi d'équilibre (6.17) utilisée dans le modèle de corrosion, est valable pour des teneurs en oxygène dissous d'au moins 3 ppm (partie 6.1.3.3).

Le tableau 7.8 montre que les estimations de perte d'épaisseur donnée par notre modèle de corrosion sont proches des pertes d'épaisseur expérimentales issues de la boucle CREVONA. Ce bon accord avec ces données expérimentales permet donc de confirmer la cohérence de notre loi d'équilibre (équation 6.17) et de la valeur de diffusivité du complexe dans le sodium liquide, utilisées dans notre modèle de corrosion. Ces résultats permettent aussi de démontrer que, dans les conditions appliquées, la corrosion du fer pur par le sodium liquide, en présence d'oxygène dissous, est limitée par un mécanisme de transfert dans le sodium liquide.

Pour la suite de cette étude, la corrosion de la structure de la boucle après 60 ans de fonctionnement, sera déterminée par simulation numérique, dans des conditions de fonctionnement normales, à savoir à 550 °C et en présence d'une teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm. Cette approche est nécessaire pour garantir la durée de vie des circuits du réacteur. Plusieurs scénarios impliquant une pollution en oxygène dans les circuits de transfert de chaleur seront également examinés, afin d'évaluer leurs impacts sur la durée de vie de 60 ans.

Exposition au sodium liquide	Perte d'épaisseur (μm)	
	Boucle CREVONA	Simulation numérique
80 000 h à 550 °C	12 – 15 [11]	7,9
80 000 h à 550 °C + 20 000 h à 600 °C	18 – 20 [11]	18,7

Tableau 7.8. Comparaison des vitesses de dissolution obtenues par simulation numérique à celles mesurées sur les échantillons issus de la structure de la boucle CREVONA.

7.7 Estimation de la durée de vie des circuits de transfert de chaleur dans les RNR-Na

Dans cette dernière partie, le modèle de corrosion que nous proposons sera appliqué afin de déterminer la perte de masse, après 60 ans de fonctionnement, au niveau du point le plus chaud de la boucle de transfert de chaleur, point où la vitesse de corrosion est la plus élevée. La même géométrie de boucle (tableau 7.1) que celle utilisée dans la comparaison avec les données expérimentales issues de la boucle CREVONA, a été appliquée dans les simulations numériques. Les paramètres de fonctionnement ($T_{max} = 550$ °C, $T_{min} = 400$ °C et $U_{Na} = 3$ m/s) sont aussi les mêmes que la boucle CREVONA. La vitesse de dissolution a été estimée pour trois teneurs en oxygène dissous (3, 5 et 10 ppm). Les résultats sont donnés dans le tableau 7.9.

Du point de vue de la corrosion et d'une manière générale, la durée de vie d'une structure métallique est supposée atteinte, lorsque 10 à 20 % de son épaisseur est consommée, conduisant ainsi à la dégradation des propriétés mécaniques du matériau. L'épaisseur de l'entrée de la section isotherme chaude, zone où la vitesse de corrosion est maximale, est de $3 \cdot 10^{-3}$ m (tableau 7.1).

Comme évoqué précédemment, dans les conditions de fonctionnement normales des RNR-Na, la teneur en oxygène dissous est maintenue en continu à des teneurs inférieures à 10 ppm. Le tableau 7.9 montre que dans le cas limite d'une teneur constante en oxygène dissous de 10 ppm, la perte d'épaisseur après 60 ans de fonctionnement, $\Delta e_{60 \text{ ans}}$, est de 19,1 %. Une telle teneur a un fort impact sur la durée de vie des circuits de transfert de chaleur. Dans le cas où la teneur en oxygène dissous oscille entre 0 et 10 ppm, $\Delta e_{60 \text{ ans}} = 4,8 \%$, pour une teneur moyenne de 5 ppm et $\Delta e_{60 \text{ ans}} = 1,7 \%$, pour une teneur moyenne de 3 ppm.

Ainsi, pour une teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm et en l'absence d'une contamination accidentelle en oxygène dans les circuits de transfert de chaleur, la durée de vie de 60 ans des RNR-Na, du point de vue de la corrosion, est bien garantie. Le tableau 7.9 montre donc l'importance de maintenir en continu la teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm.

w_O^{Na} (ppm)	R_c ($\mu\text{m}/\text{an}$)	$\Delta e_{60 \text{ ans}}$ (%)
3	0,86	1,7
5	2,4	4,2
10	9,5	19,1

Tableau 7.9. Évaluation de la perte d'épaisseur après 60 ans de fonctionnement, $\Delta e_{60 \text{ ans}}$ (%), au niveau du point le plus chaud de la boucle de transfert de chaleur.

Dans les RNR-Na, la prévention des entrées d'air dans les circuits revêt une importance particulière. Lorsque cela se produit, les transitoires oxygénés peuvent impacter d'une manière significative la durée de vie des circuits du réacteur. Dans la suite de cette partie, nous allons évaluer l'impact d'une pollution du circuit sur la durée de vie de 60 ans. Deux scénarios ayant eu lieu dans les réacteurs Phénix et Superphénix seront étudiés.

Le premier scénario consiste à simuler l'incident de pollution de l'air qui a eu lieu dans les circuits de Superphénix en 1990. Le transitoire oxygéné a duré 100 h à 15 ppm en oxygène dissous [12]. La simulation de ce transitoire oxygéné montre que la perte d'épaisseur au niveau du point le plus chaud du circuit, engendrée par un tel scénario, est de 0,25 μm . Cela représente environ 0,008 % de l'épaisseur du circuit ($3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$). Ce premier scénario n'a donc pas d'impact significatif sur la durée de vie de 60 ans.

Le deuxième scénario est une problématique qui a été soulevée par les autorités de sûreté nucléaire après les événements de Phénix. L'incident a consisté en une pollution en oxygène de 200 ppm pendant 2000 h, suite à une réaction sodium / eau [12]. La perte d'épaisseur au niveau du point le plus chaud du circuit, engendrée par ce deuxième scénario, est de 832 μm . Cette valeur est équivalente à une perte de 27,7 % de l'épaisseur du circuit ($3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$). Ainsi, un tel transitoire oxygéné représente un vrai problème, puisque la perte d'épaisseur limite est dépassée. Le circuit de transfert de chaleur se trouve dans ce cas condamné, ce qui implique l'arrêt du réacteur, d'où l'importance d'éviter de telles pollutions dans les circuits du réacteur, ou de les limiter dans la durée et en température.

La durée de purification du circuit après une pollution en oxygène semble être un paramètre important. En effet, en réduisant la durée du transitoire oxygéné du deuxième scénario à 500 h, la perte d'épaisseur au niveau du point le plus chaud du circuit serait de 208 μm et ne

représenterait donc que 6,9 % de l'épaisseur du circuit. En considérant en plus $\Delta e_{60 \text{ ans}}$ qui est due à la présence d'une teneur moyenne en oxygène dissous de 5 ppm (tableau 7.6), la perte d'épaisseur limite ne serait pas dépassée et la durée de vie de 60 ans serait bien garantie. Ainsi, lorsqu'une entrée d'air se produit dans les circuits de transfert de chaleur, il est nécessaire d'abaisser rapidement la température et d'éliminer l'oxygène afin de préserver la durée de vie de 60 ans.

7.8 Conclusion du Chapitre 7

Ce chapitre a permis de valider nos données expérimentales et le modèle de corrosion que nous proposons.

Nous avons d'abord réalisé une étude paramétrique qui a montré que la dissolution du fer dans une boucle de transfert de chaleur se produit à la sortie de la zone de chauffage et dans toute la zone isotherme chaude. Le dépôt de fer sur les surfaces de la structure se produit à la sortie de la zone de refroidissement, dans toute la zone isotherme froide et à l'entrée de la zone de chauffage. Nous avons aussi vu que la vitesse de dissolution est maximale à l'entrée de la zone isotherme chaude, où la température est maximale. L'étude paramétrique a également montré que la vitesse de dissolution dans la zone isotherme chaude est d'autant plus élevée que le diamètre et la longueur sont faibles. Ce résultat s'explique par la diminution de la force motrice de dissolution le long d'une zone (effet d'aval).

Les simulations de la dissolution de la structure de la boucle, supposée en fer pur, dans le sodium liquide, ont montré que les vitesses de dissolution estimées à l'aide de notre modèle numérique sont proches de celles obtenues expérimentales, en particulier celles obtenues à partir de la boucle CREVONA (acier 304), qui a comptabilisé plus de 80 000 h de fonctionnement. Ceci nous amène à conclure que c'est le fer qui pilote la corrosion à long terme dans un circuit construit en alliage de fer.

Nous avons aussi montré que la durée de vie de 60 ans des circuits de transfert de chaleur des RNR-Na est bien garantie du point de vue de la corrosion, pourvu que la teneur en oxygène dissous soit maintenue en continu à des teneurs inférieures à 10 ppm. L'effet d'une pollution en oxygène dans les circuits de transfert de chaleur a été également étudié à travers la simulation de deux incidents qui ont eu lieu dans les réacteurs Phénix et Superphénix. Les résultats obtenus ont montré que ces transitoires oxygénés peuvent considérablement impacter la durée de vie de 60 ans, en particulier lorsque la teneur en oxygène dissous est élevée et la durée de purification du circuit est longue. Il est ainsi primordial de prévenir les entrées d'air dans les circuits de transfert de chaleur afin de préserver la durée de vie de 60 ans et, le cas échéant, de limiter la température et la durée de ces transitoires oxygénés.

7.9 Annexe du chapitre 7

- [1] J. Zhang, T.F. Marcille, R. Kapernick, Theoretical Analysis of Corrosion by Liquid Sodium and Sodium-Potassium Alloys, *Corrosion* 64-7, 2008, p.563 à 573.
- [2] M.V. Polley, G. Skyrme, An Analysis of the Corrosion of Pure Iron in Sodium Loop Systems, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 66, 1977, p. 221 à 235.
- [3] J. VILLERMAUX, Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs, *Technique et documentation – Lavoisier*, Paris, 1985, p. 71.
- [4] H. Schlichting, Gersten. Klaus, *Boundary-Layer Theory*, Edition. 9, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2017, p. 416 à 419. ISBN 978-3-662-52919-5.
- [5] J. P. Holman, *Heat Transfer - Si Units - Sie*, McGraw-Hill Education (India) Pvt Limited, 2002, p. 207. ISBN 978-0-07-106967-0.
- [6] J-P. Euzen, P. Trambouze, *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre*, Editions Technip, juillet 2002, p. 102.
- [7] E. Ruckenstein, On solid-liquid mass transfer in turbulent pipe flow, *Chemical Engineering Science*, Vol. 22, 1967, p. 474 à 476.
- [8] R.E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [9] A.W. Thorley, C. Tyzack, Corrosion behaviour of steels and nickel alloys in high temperature sodium, *Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference Organized by the British Nuclear Energy Society, Held at Nottingham University on 4-6 April 1973*, London: London: The British Nuclear Energy Society, 1973, p. 257 à 273.
- [10] J.D. Noden, A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium, *Journal of the British Nuclear Energy*, Vol. 12-1, 1973, p. 57 à 62.
- [11] V. Ganesan, H.U. Borgstedt, Analysis of CREVONA sodium loop material, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 312, 2003, p. 174 à 180.
- [12] J-L. Courouau, F. Balbaud-Célérier, V. Lorentz, T. Dufrenoy, Corrosion by liquid sodium of materials for sodium fast reactors: the CORRONa testing device, *Proceedings of ICAPP 2011 Nice, France, May 2-5, 2011*.
- [13] L. F. Epstein, *Static and Dynamic Corrosion and Mass transfer in Liquid Metal Systems*, Vol. 20, 1957, p. 67 à 81.

8. Conclusions et perspectives

Conclusions

Les exigences de sûreté autour du développement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) impliquent la détermination des limites d'usage à très long terme de l'acier de structure dans un environnement de sodium. Cette quantification de la corrosion par le sodium liquide a pour objectif de garantir une durée de vie du réacteur d'au moins 60 ans. Pour cela, les phénomènes de corrosion par le sodium liquide doivent être bien identifiés et caractérisés, afin de progresser vers un modèle de corrosion apte à prédire la corrosion à long terme.

Nous avons vu dans l'étude bibliographique du chapitre 2, l'existence de deux régimes de corrosion des aciers austénitiques par le sodium liquide, à savoir un régime initial caractérisé par la dissolution préférentielle du nickel, du chrome et du manganèse, suivi par un régime permanent durant lequel, la vitesse de corrosion est limitée par la dissolution surfacique du fer. Ce deuxième régime s'établit au bout des 4 à 6 premiers mois de fonctionnement. Étant donné que la durée de vie des RNR-Na est d'au moins 60 ans, la quasi-totalité de la corrosion se produit durant le régime permanent. Nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation de ce second régime à partir de l'étude des mécanismes de corrosion du fer pur par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous. L'analyse thermodynamique réalisée dans le chapitre 3 a montré que l'effet de l'oxygène dissous sur la dissolution accélérée du fer par le sodium liquide ne peut pas être expliquée par la formation d'oxydes solides de fer et de sodium, qui exige des teneurs trop importantes en oxygène dissous pour se former à la surface. L'hypothèse d'une réaction chimique de complexation, évoquée dans la littérature par plusieurs auteurs, a donc été prise en compte dans notre étude.

Une série d'essais de corrosion a été entreprise dans l'installation CORRONa afin de caractériser ce mécanisme de complexation chimique en détail et d'évaluer les différentes constantes thermocinétiques manquantes, en particulier la diffusivité du complexe dans le sodium liquide et la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre.

L'observation de la surface des échantillons de fer pur au microscope électronique à balayage (MEB), après exposition au sodium liquide, a mis en évidence un mécanisme de dissolution homogène. Les analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont montré également une interface de corrosion uniforme et homogène, sans variation apparente de sa composition chimique. En se basant sur ces résultats, nous avons suivi la cinétique de corrosion à l'aide de la variation de masse des échantillons. Cette méthode suppose que tous les échantillons se comportent d'une manière identique et permet ainsi de comparer l'évolution de leur variation de masse en fonction du temps d'exposition au sodium liquide sur un même graphique. L'avantage principal de cette approche expérimentale est d'éviter le prélèvement et l'analyse des échantillons représentatifs de sodium, ce qui peut conduire à une précipitation des particules de fer et à l'inhomogénéité des échantillons, suite à la solidification du mélange à basse température.

Les résultats obtenus sur la cinétique de dissolution du fer pur dans le sodium liquide ont montré que la vitesse de dissolution suit une loi de puissance d'ordre 2 en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous. Nous avons aussi montré que le mécanisme de corrosion du fer par le sodium liquide est thermiquement activé. L'énergie d'activation du mécanisme de corrosion a été évaluée, dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C, à 169 ± 9 kJ.

Cette énergie d'activation correspond à un mécanisme de transfert du complexe à travers la couche limite de diffusion. En effet, dans les conditions expérimentales appliquées, il s'est avéré que la cinétique de dissolution du fer dans le sodium liquide est limitée par un mécanisme de transfert. À ce titre, nous avons observé un effet de l'agitation du sodium liquide sur la vitesse de dissolution. Dans ces conditions, la vitesse de dissolution peut être évaluée à l'aide de l'équation (6.37). En utilisant nos données expérimentales, le rayon et la diffusivité du complexe dans le sodium liquide ont été respectivement évalués en moyenne à $\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ et $\sim 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces résultats ont montré que la diffusivité du complexe dépend peu de la température, dans l'intervalle compris entre 525 °C et 600 °C. Ainsi, d'après l'équation (6.37), l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous est conditionnée par la concentration du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre.

Les résultats obtenus sur l'équilibre thermodynamique entre le fer pur et le sodium oxygéné ont montré que la masse de fer dissous dans le sodium liquide augmente en fonction de la durée d'immersion jusqu'à atteindre un plateau, indiquant l'arrêt de la dissolution. À une température donnée, la concentration en fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre, $C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na},\text{éq}}$, suit une loi de puissance d'ordre très proche de 2 en fonction de la fraction massique initiale en oxygène dissous. Nous avons démontré à l'aide d'une étude thermodynamique que cette évolution est directement liée à la formation du complexe NaFeO_2 , soluble dans le sodium liquide. La modélisation de nos résultats expérimentaux à l'aide de la loi d'action de masse, a permis de développer une loi analytique (équation 6.17), appelée loi CORRONa, permettant de d'évaluer $C_{\text{NaFeO}_2}^{\text{Na},\text{éq}}$ en fonction de la température et de la teneur initiale en oxygène dissous. Étant donné que le sodium utilisé dans nos essais était initialement saturé en fer, la contribution du fer atomique n'a pas été considérée dans cette loi d'équilibre. Il est à noter que la loi CORRONa peut être appliquée pour une teneur en oxygène dissous supérieure à 3 ppm.

La prévision de notre modèle de corrosion, appliqué à une boucle de transfert de chaleur simplifiée, a été ensuite confrontée aux données de la littérature afin de vérifier sa validité. Les simulations réalisées ont montré que notre modèle numérique, basé sur la réaction chimique de complexation, estime des vitesses de dissolution du même ordre de grandeur que celles de la littérature, en particulier celles provenant de la boucle CREVONA, boucle ayant comptabilisé plus de 80 000 h de fonctionnement. Ce bon accord avec ces données expérimentales permet donc de valider notre loi d'équilibre (équation 6.17) et la valeur de diffusivité du complexe dans le sodium liquide utilisée. Le mécanisme de complexation chimique permet ainsi d'explicitier le phénomène de corrosion et sa cinétique, et de mettre en cohérence les diverses observations expérimentales.

La corrosion de la structure de la boucle par le sodium liquide après 60 ans de fonctionnement, a été déterminée par simulation numérique. Il s'est avéré que pour garantir la durée de vie des circuits du réacteur, il est nécessaire de maintenir en continu la teneur en oxygène dissous inférieure à 10 ppm. L'effet d'une pollution en oxygène des circuits de transfert de chaleur a été également examiné. Les résultats obtenus ont montré que lorsque la teneur en oxygène dissous est assez conséquente et la durée de purification du circuit est assez longue (par exemple 200 ppm pendant 2000 h), la durée de vie de 60 ans est considérablement impactée par ces transitoires oxygénés. Ainsi, pour préserver la durée de vie des RNR-Na du point de vue de la corrosion, il semble important de prévenir les entrées d'air dans les circuits de transfert de chaleur et, le cas échéant, d'éliminer aussi rapidement que possible l'oxygène dissous.

Perspectives

Notre étude expérimentale de la corrosion du fer pur par le sodium liquide a été réalisée dans des pots statiques. Dans de telles conditions, nous avons vu que la vitesse de dissolution du fer dans le sodium est limitée par le transfert des produits de corrosion à travers la couche limite de diffusion. La vitesse d'écoulement limite, à partir de laquelle un changement du mécanisme limitant la vitesse de dissolution du fer se produit, n'est pas connue. Ainsi, pour compléter notre étude expérimentale, il serait intéressant de réaliser une série d'essais de corrosion dans du sodium liquide en convection forcée. Cela permettrait d'évaluer la vitesse de dissolution du fer en fonction de la vitesse d'écoulement du sodium liquide et de déterminer une valeur limite à partir de laquelle la vitesse de dissolution devient indépendante de la vitesse d'écoulement du sodium. De plus, en imposant et en connaissant la vitesse d'écoulement, la diffusivité du complexe dans le sodium liquide pourrait être évaluée plus précisément en fonction de la température. Une telle corrélation pourrait améliorer les prévisions de notre modèle de corrosion.

Nous avons aussi vu que les constantes cinétiques de la réaction chimique de complexation manquaient pour modéliser la vitesse de dissolution dans le cas d'une limitation réactionnelle. En imposant des vitesses d'écoulement élevées du sodium liquide, ces constantes cinétiques pourraient être déterminées en fonction de la température. Cela permettrait de proposer un modèle de corrosion plus global, valable à la fois pour une limitation par la réaction et une limitation par le transfert de la cinétique de corrosion du fer pur par le sodium liquide.

Un autre axe d'amélioration de notre modèle de corrosion est la caractérisation du régime initial de corrosion, qui est contrôlé par la dissolution sélective des éléments de l'acier. De la même manière que pour le fer pur, il s'agit de déterminer expérimentalement les données thermodynamiques et hydrodynamiques manquantes, en particulier pour le chrome et le nickel, pour proposer un modèle plus complet.

9. Listes

9.1 Liste des sigles

Les différents sigles que nous avons employé dans ce travail sont définis ici.

Siglet 1	Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na)
Siglet 2	General Electrics (GE)
Siglet 3	Westinghouse Electric Corporation (WEC)
Siglet 4	Argonne National Laboratory (ANL)
Siglet 5	Brookhaven National Laboratory (BNL)
Siglet 6	UK Atomic Energy Authority (UKEA)
Siglet 7	Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)
Siglet 8	Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA)
Siglet 9	Metaalinstituut (TNO)
Siglet 10	Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
Siglet 11	Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL)
Siglet 12	Mine Safety Appliances (MSA)
Siglet 13	U.S. Naval Research Laboratory (NRL)
Siglet 14	Microscopie électronique à balayage (MEB)
Siglet 15	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)
Siglet 16	Zone de chauffage (Zc)
Siglet 17	Zone isotherme chaude (Zic)
Siglet 18	Zone de refroidissement (Zr)
Siglet 19	Zone isotherme froide (Zif)
Siglet 20	Pompe (P)
Siglet 21	Échangeurs intermédiaires (EI)
Siglet 22	Générateurs de vapeur (GV)

9.2 Listes des tableaux

<i>Tableau 2.1. Comparaison des valeurs de n obtenues par plusieurs auteurs [12].</i>	18
<i>Tableau 2.2. Comparaison des valeurs d'énergie d'activation obtenues par les auteurs à partir d'essais sur des boucles de sodium [46].</i>	20
<i>Tableau 2.3. Conditions d'essais pour la loi développée par GE [58].</i>	24
<i>Tableau 2.4. Caractéristiques et paramètres de la boucle CREVONA [51,56].</i>	29
<i>Tableau 2.5. Comparaison entre l'épaisseur de la couche corrodée mesurée sur la boucle CREVONA (80 000 h à 823,15 K) et celle estimée à partir des lois empiriques et phénoménologiques ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$). La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée à 3 m/s.</i>	30
<i>Tableau 3.1. Solubilité apparente obtenue par Rodgers et al [7].</i>	39
<i>Tableau 3.2. Données obtenues par Shaiu et al [14] sur les enthalpies libres standard des principaux oxydes ternaires susceptibles de se former au contact du sodium liquide.</i>	44
<i>Tableau 4.1. Composition chimique moyenne des feuillards de fer.</i>	59
<i>Tableau 4.2. Propriétés physiques du sodium [2].</i>	60
<i>Tableau 4.3. Conditions de réalisation des essais de corrosion. tessai : durée totale de l'essai, Tmoy : température moyenne de l'essai, wONa : teneur en oxygène dissous, Sr,init : surface de réaction initiale, Nech : nombre total d'échantillons et tfeuillard : durée à laquelle le feuillard de fer a été ajouté dans le sodium liquide.</i>	68
<i>Tableau 5.1. Vitesses moyennes de perte d'épaisseur, Rc' , à 550 °C et à différentes teneurs en oxygène dissous. Mise en évidence de l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide.</i>	77
<i>Tableau 5.2. Vitesses moyennes de perte d'épaisseur, Rc' ($\mu\text{m}/\text{an}$) , à différentes températures (525, 550, 575 et 600 °C) et en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Mise en évidence de l'effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de dissolution.</i>	81
<i>Tableau 5.3. Paramètres de l'essai semi-dynamique réalisé à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. N : numéro de la période d'immersion, timm : durée de la période d'immersion, Va,moy : vitesse d'agitation moyenne pendant la période d'immersion et Nech : nombre d'échantillons retirés pendant la période d'immersion. L'agitation du sodium liquide a eu lieu uniquement durant les deux premières périodes d'immersion.</i>	83
<i>Tableau 5.4. Concentrations du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, wFeNa,éq (ppm) , à 550 °C et à différentes teneurs en oxygène dissous (50, 100, 200 et 400 ppm). Augmentation de la concentration d'équilibre avec la teneur initiale en oxygène dissous.</i>	85

<i>Tableau 5.5. Concentrations du fer dans le sodium liquide à l'équilibre, w_{FeNa}, éq (ppm), à différentes températures (600, 575 et 525 °C) et en présence de 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Augmentation de la concentration d'équilibre avec la température.</i>	92
<i>Tableau 6.1. Quantité d'oxygène dissous consommée par la formation du complexe, $O_{consommé}$, exprimée en % de la quantité initiale. La consommation d'oxygène dissous est négligeable.</i>	97
<i>Tableau 6.2. Évaluation de $\alpha_{Na_xFeO_n}$ à différentes températures et différentes teneurs en oxygène dissous.</i>	100
<i>Tableau 6.3. Évaluation d'une valeur moyenne de γ_{NaFeO_2} en fonction de la température.</i>	100
<i>Tableau 6.4. Évaluation du coefficient de transfert du complexe dans le sodium liquide à différentes températures.</i>	113
<i>Tableau 6.5. Évaluation de la diffusivité du complexe dans le sodium liquide dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C.</i>	115
<i>Tableau 6.6. Évaluation du rayon du complexe dans l'intervalle de température compris entre 525 °C et 600 °C.</i>	116
<i>Tableau 6.7. Évaluation de UNa, ReL, Sc et D_{NaFeO_2Na}, dans le cas d'un mouvement de convection naturelle, en fonction de la température.</i>	118
<i>Tableau 7.1. Géométrie de la boucle de transfert de chaleur simplifiée prise en compte dans la simulation numérique.</i>	125
<i>Tableau 7.2. Évaluation numérique des propriétés physiques du sodium liquide à 550 °C.</i>	126
<i>Tableau 7.3. Évaluation de Red, Pe et Bol à 550 °C et avec une vitesse de circulation du sodium liquide de 1 m/s et 4 m/s.</i>	127
<i>Tableau 7.4. Évaluation de kt, c et $kréaction, c$ à 550 °C.</i>	128
<i>Tableau 7.5. Évaluation de $t_{séjour}$, $t_{réaction}$ et $t_{diffusion}$ à 550 °C.</i>	130
<i>Tableau 7.6. Longueurs des quatre zones dans les boucles (A), (B) et (C).</i>	139
<i>Tableau 7.7. Paramètres de la boucle de sodium utilisée par Zhang et al. [1].</i>	141
<i>Tableau 7.8. Comparaison des vitesses de dissolution obtenues par simulation numérique à celles mesurées sur les échantillons issus de la structure de la boucle CREVONA.</i>	147
<i>Tableau 7.9. Évaluation de la perte d'épaisseur après 60 ans de fonctionnement, $\Delta e_{60 \text{ ans}}(\%)$, au niveau du point le plus chaud de la boucle de transfert de chaleur.</i>	148
<i>Tableau 10.1. Composition chimique des aciers austéniques évoqués dans le chapitre 2.</i>	163

<i>Tableau 10.2. Détails des échantillons de l'essai T550-O50.....</i>	163
<i>Tableau 10.3. Détails des échantillons de l'essai T550-O200.....</i>	164
<i>Tableau 10.4. Détails des échantillons de l'essai T550-O400.....</i>	165
<i>Tableau 10.5. Détails des échantillons de l'essai T600-O200.....</i>	166
<i>Tableau 10.6. Détails des échantillons de l'essai T550-O200-B.....</i>	167
<i>Tableau 10.7. Détails des échantillons de l'essai T550-O100.....</i>	168
<i>Tableau 10.8. Détails des échantillons de l'essai T575-O100.....</i>	169
<i>Tableau 10.9. Détails des échantillons de l'essai T550-O200-D.....</i>	169
<i>Tableau 10.10. Détails des échantillons de l'essai T600-O100.....</i>	170
<i>Tableau 10.11. Détails des échantillons de l'essai T575-O200.....</i>	171
<i>Tableau 10.12. Détails des échantillons de l'essai T525-O200.....</i>	171

9.3 Liste des Figures

<i>Figure 1.1. Schéma des circuits secondaires du réacteur PHÉNIX [1] (128 tonnes par circuit, échangeur intégré en acier 316L : 2 fois 457 m², épaisseur 1 mm, 350°C-554°C ; évaporateur en acier 2.25 Cr 1Mo : 321 m², épaisseur 4 mm, 435°C-303°C ; surchauffeur en acier SS321 : 174,5 m², épaisseur 3,6 mm, 535°C-435°C ; resurchauffeur en acier SS321 : 221 m², épaisseur 2 mm, 350°C-554°C.</i>	<i>5</i>
<i>Figure 2.1. Présentation schématique des trois densités de flux intervenant dans la vitesse de corrosion d'un métal solide par un métal liquide.</i>	<i>10</i>
<i>Figure 2.2. Mécanismes contrôlant la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse d'écoulement du métal liquide [2].</i>	<i>10</i>
<i>Figure 2.3. Mouillage partiel d'une goutte posée sur une surface idéale.</i>	<i>13</i>
<i>Figure 2.4. Temps nécessaire, en fonction de la température, permettant d'obtenir un excellent mouillage de l'acier 316L [22].</i>	<i>15</i>
<i>Figure 2.5. Transition entre les régimes de corrosion initial et permanent pour un acier austénitique exposé au sodium liquide. (a) : Résultats obtenus par Maruyama à 600 °C et en présence de 2,5 et 9 ppm d'oxygène dissous. (b) Résultats obtenus par Weeks et Isaacs à 760 °C et en présence de 4 et 12 ppm d'oxygène dissous. Pour les données de la figure (2.5.b), .</i>	<i>16</i>
<i>Figure 2.6. Évolution de la vitesse de corrosion des aciers austénitiques en fonction de la température. Données expérimentales obtenues à partir de la mesure de la perte de masse des échantillons immergés au niveau du point le plus chaud d'une boucle de sodium [46].</i>	<i>19</i>
<i>Figure 2.7. Évolution de la vitesse de corrosion par le sodium liquide en fonction de la teneur en nickel dans l'acier [13].</i>	<i>21</i>
<i>Figure 2.8. Coupe transversale près de la surface de l'échantillon d'acier 304 issu de la boucle Crevona après 80 000 h d'exposition au sodium liquide à 550 °C [51].</i>	<i>21</i>
<i>Figure 2.9. Effet de la position de l'échantillon dans la section isotherme chaude (705 °C) sur la vitesse de corrosion de l'acier 316. Données expérimentales obtenues par Roy et Gebhardt [54] pour une teneur en oxygène dissous <10 ppm et à différentes vitesses de circulation du sodium liquide (0,9, 1,8, 4,9 et 8,5 m/s), avec $lft/s=0,3$ m/s et 1 mils/yr = 25,4 μm/an.</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2.10. Évaluation de la vitesse de corrosion des lois empiriques et phénoménologiques (§ 2.3.1 et 2.3.2) en fonction de la température et en présence de 1,5 (à gauche) et 5 (à droite) ppm d'oxygène dissous.</i>	<i>29</i>
<i>Figure 3.1. Données expérimentales obtenues par Singer el al. [10] sur l'évolution de la solubilité apparente du fer dans le sodium liquide en fonction de l'activité de l'oxygène dissous à 486, 550 et 600 °C.</i>	<i>42</i>
<i>Figure 3.2. Diagramme d'Ellingham des éléments Na, Fe et Cr avec les domaines de stabilité des oxydes ternaires et le domaine de fonctionnement d'un RNR-Na.</i>	<i>46</i>

- Figure 3.3. Évolution de la vitesse de corrosion du fer par le sodium liquide en fonction de la teneur en oxygène dissous, obtenue par (a) : Rodgers et al. [20] ($U_{Na} = 4$ m/s) (b) : Thorley et Tyzack [19] ($U_{Na} = 7,6$ m/s) et (c) : Kolster et Bos [21] ($U_{Na} = 4$ m/s). 51
- Figure 4.1. Schéma descriptif d'un pot d'essai CORRONa. (a : sodium liquide, b : creuset en Mo, c : pot en Ni, d : four, e : canaux de refroidissement, f : plancher de la boîte à gants, g : entrée de gaz, h : doigt de gant en Mo, i : tape, j : sortie de gaz, k : argon, l : condenseur à reflux de vapeur de sodium, m : porte-échantillons, n : fil en Mo, o : échantillon). 63
- Figure 4.2. Module d'agitation. (a) : moteur synchrone et (b) : arbre d'agitation [8]..... 63
- Figure 4.3. Cycles thermiques d'un essai de corrosion réalisé à 550 °C. Les échantillons sont retirés à basse température (120 °C). * : correspond à un retrait d'échantillon et la ligne en pointillés correspond à 97 % de la température de l'essai. 67
- Figure 5.1. Observation au Microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, de la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. 72
- Figure 5.2. Début de formation de stries sur la surface d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. 73
- Figure 5.3. Observations au Microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, d'une coupe transverse d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. La résine apparaît en noir et le fer apparaît en gris. L'interface est homogène. 73
- Figure 5.4. Cartographie élémentaire en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un échantillon immergé dans le sodium liquide durant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. (a) : image obtenue en électrons secondaires, (b) : fer, (c) : sodium et (d) : oxygène. Présence d'une couche de résidus de lavage en surface (probablement NaOH)..... 74
- Figure 5.5. Profils de concentrations élémentaires en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) du fer, du sodium et de l'oxygène, à travers l'interface de corrosion d'un échantillon immergé dans le sodium liquide pendant 1195 h à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. Surface majoritairement composée de fer. 74
- Figure 5.6. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur, à 550 °C et en présence de 50, 100, 200 et 400 ppm en oxygène dissous, en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide. Les résultats montrent une dissolution linéaire en fonction de la durée d'immersion. 77
- Figure 5.7. Représentation dans un repère log-log de l'évolution de la vitesse de perte d'épaisseur, à 550 °C, en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous $w_{ONa, init}$ (50, 100, 200 et 400 ppm). Loi de puissance d'ordre 2. 78
- Figure 5.8. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 550, 575 et 600 °C, et en présence de 100 ppm d'oxygène dissous. Mécanisme de corrosion thermiquement activé. 79

- Figure 5.9. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 525, 550, 575 et 600 °C, et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Confirmation de l'activation thermique du mécanisme de corrosion. 80
- Figure 5.10. Évolution de la vitesse moyenne de perte d'épaisseur en fonction de la température, à 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. L'énergie d'activation du mécanisme limitant la cinétique de dissolution est évaluée à 169 ± 9 kJ/mol. 81
- Figure 5.11. Évolution de la variation de masse des échantillons de fer pur en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 550 °C et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Données expérimentales obtenues à partir d'un essai semi-dynamique. L'agitation du sodium liquide entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution. 83
- Figure 5.12. Établissement d'un équilibre chimique entre le fer solide et le bain de sodium liquide contenant de l'oxygène dissous pour les essais réalisés à 550 °C. (a) : T550-O400, (b) : T550-O200, (c) : T550-O200-B, (d) : T550-O100 et (e) : T550-O50. Symboles pleins : échantillons immergés initialement ; symboles creux : échantillons ajoutés en cours d'essai. 88
- Figure 5.13. Diagramme log-log de l'évolution de la concentration de fer dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la teneur initiale en oxygène dissous à 550 °C. La loi de puissance est d'ordre proche de 2. 88
- Figure 5.14. Établissement d'un équilibre chimique entre le fer solide et le bain de sodium liquide contenant de l'oxygène dissous pour les essais (a) : T600-O200, (b) : T575-O200, (c) : T525-O200, (d) : T600-O100 et (e) : T575-O100. Symboles pleins : échantillons immergés initialement ; symboles creux : échantillons ajoutés au cours d'essai. 92
- Figure 5.15. Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température, à 100 et 200 ppm d'oxygène dissous. Évolution linéaire de la concentration d'équilibre en fonction de la température. Une augmentation de T de 25 °C s'accompagne par une multiplication de w_{Fe}^{eq} par en moyenne un facteur de 2. 93
- Figure 6.1. Évolution de a_{NaFeO_2} en fonction de $x_{NaFeO_2Na, eq}$ à 550 °C. 101
- Figure 6.2. Évolution de la concentration du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la température et à différents teneurs en oxygène dissous. Comparaison de la prévision de la loi CORRONa avec les données de la littérature. 105
- Figure 6.3. (a): Présentation schématique des trois densités de flux impliquées dans le processus de corrosion du fer pur par le sodium liquide en présence d'oxygène dissous. (b) : Présentation schématique du gradient de concentration du complexe à travers la couche limite massique. 108
- Figure 6.4. Évolution de la variation de masse des échantillons en fonction de la durée d'immersion dans le sodium liquide, à 550 °C et en présence de 200 ppm d'oxygène dissous. Données expérimentales obtenues à partir d'un essai statique et d'un essai semi-dynamique.

<i>La vitesse de dissolution est croissante en fonction de la vitesse d'agitation du sodium liquide.</i>	110
<i>Figure 6.5. Superposition des droites de dissolution de l'essai T600-O200. La vitesse de dissolution suit une exponentielle amortie dans le temps.</i>	112
<i>Figure 7.1. Écoulement piston par tranches parallèles et indépendantes.</i>	123
<i>Figure 7.2. Schéma descriptif de la boucle de transfert de chaleur étudiée</i>	125
<i>Figure 7.3. Discrétisation du système et maillage suivant l'axe x permettant la détermination de la concentration du complexe dans le sodium liquide en tout point du circuit.</i>	132
<i>Figure 7.4. Évolution de la température en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur. Les lignes en pointillés montrent les délimitations des quatre zones.</i> ..	133
<i>Figure 7.5. Évolution de la concentration du complexe au niveau du point le plus chaud de la boucle en fonction du temps.</i>	135
<i>Figure 7.6. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.</i>	137
<i>Figure 7.7. Évolution de la concentration du complexe dans le cœur du sodium liquide et dans le sodium liquide à l'équilibre en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.</i>	137
<i>Figure 7.8. Évolution de la concentration du complexe dans le cœur du sodium en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.</i>	138
<i>Figure 7.9. Évolution du coefficient de transfert du complexe en fonction de la position le long de la boucle de transfert de chaleur.</i>	138
<i>Figure 7.10. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition le long des trois boucles de différentes géométries. Le diamètre a été fixé à 0,5 cm pour les simulations numériques.</i> ...	140
<i>Figure 7.11. Évolution de la vitesse de dissolution / déposition le long de la boucle de transfert de chaleur. (a) : Simulation en utilisant notre modèle cinétique et nos données expérimentales. (b) : Simulation réalisée par Zhang et al. [1].</i>	142
<i>Figure 7.12. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse de circulation du sodium liquide. Les points ronds correspondent aux données expérimentales de Thorley et Tyzack [9] et la courbe en pointillés correspond aux résultats de notre simulation numérique.</i>	144
<i>Figure 7.13. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la teneur en oxygène dissous. Les points creux correspondent aux données expérimentales de Thorley et Tyzack [9], les points pleins aux données de Thorley et Tyzack modifiées et la courbe en pointillés correspond aux résultats de la simulation numérique. La vitesse de circulation du sodium liquide a été fixée à 4 m/s.</i>	145

Figure 7.14. Évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la température d'entrée de la zone isotherme chaude, avec 10 ppm d'oxygène dissous et une vitesse de circulation du sodium liquide de 4 m/s. Comparaison des résultats de la simulation numérique aux différentes lois empiriques et phénoménologiques. 146

10. Annexe

10.1 Chapitre 2 « Composition chimique des aciers austénitiques »

	Cr (mass. %)	Ni (mass. %)	Mo (mass. %)	Mn (mass. %)	Si (mass. %)	C (mass. %)
Acier 304	18 à 20	8 à 11	–	~2	0,75 à 1	< 0,08
Acier 316L	16 à 18	10 à 12	~2	~1	–	< 0,02
Acier 321	17 à 19	9 à 12	< 0,75	~2	0,25 à 1	< 0,08
Acier 2.25 Cr 1Mo	2 à 2,5	–	0,9 à 1,1	0,3 à 0,6	< 0,5	0,05 à 0,15
Kh18N10T	17 à 19	9 à 11	–	1 à 2	< 0,8	< 0,12
Kh18N9	17 à 19	8 à 10	–	1 à 2	< 0,8	< 0,12

Tableau 10.1. Composition chimique des aciers austénitiques évoqués dans le chapitre 2.

10.2 Chapitres 4 et 5 « Détails des échantillons avant et après immersion dans le sodium liquide »

Cette annexe donne les détails, classés par essai, de tous les échantillons avant et après immersion dans le sodium liquide : longueur, l (mm), largeur, w (mm), surface de réaction S_r (dm²), masse initiale, m_{init} (g), masse après immersion dans le sodium liquide, m_{corr} (g), durée d'immersion, t_{imm} (h). Il faut noter que les échantillons ont été repérés par gravage en indiquant le numéro de l'essai, la nature de l'échantillon et le numéro de l'échantillon. À titre d'exemple, 45Fe8 correspond à l'échantillon de fer n°8 de l'essai n°45.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
37Fe1	40,01	29,91	0,241	1,10676	1,10684	2410
37Fe2	39,82	30,06	0,241	1,09169	1,09171	2410
37Fe3	39,66	30,56	0,244	1,10671	1,10665	240
37Fe4	40,06	30,35	0,244	1,12271	1,12262	609
37Fe5	40,07	30,57	0,246	1,11970	1,11970	1945
37Fe6	40,16	30,64	0,247	1,10823	1,10813	952
37Fe7	40,37	30,07	0,244	1,09925	1,09905	1579
37Fe8	40,48	30,11	0,245	1,10066	1,10071	2192
37Fe9	40,30	29,54	0,239	1,08325	1,08323	2069

Tableau 10.2. Détails des échantillons de l'essai T550-O50.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
39Fe1	39,75	29,84	0,238	1,10129	1,10084	320
39Fe2	39,70	29,76	0,237	1,07469	1,07411	468
39Fe3	39,84	29,71	0,238	1,06722	1,06578	880
39Fe4	40,22	29,79	0,241	1,10080	1,09878	1195
39Fe5	40,21	29,79	0,241	1,10233	1,10204	171
39Fe6	39,90	29,91	0,240	1,09633	1,09428	2282
39Fe7	39,59	29,74	0,237	1,08117	1,07889	2060
39Fe8	39,88	30,03	0,241	1,03872	1,03641	2158
39Fe9	40,22	30,02	0,243	1,01488	1,01255	1506
39Fe10	39,69	30,17	0,241	1,08025	1,08051	2282
39Fe11	40,26	29,90	0,242	1,11160	1,11147	2282

Tableau 10.3. Détails des échantillons de l'essai T550-O200.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
41Fe1	40,02	30,34	0,244	1,11936	1,11071	1713
41Fe2	40,04	29,87	0,240	1,14197	1,13716	1231
41Fe3	39,92	29,86	0,239	1,13229	1,12948	766
41Fe4	40,03	30,37	0,244	1,09188	1,07894	2083
41Fe5	39,99	30,14	0,242	1,13139	1,12437	1373
41Fe6	39,99	30,18	0,242	1,08499	1,08367	452
41Fe7	39,98	30,53	0,245	1,08763	1,08734	157
41Fe8	39,67	30,14	0,240	1,05882	1,05388	1083
41Fe9	39,74	30,19	0,241	1,06587	1,05440	1934
41Fe10	45,12	35,14	0,318	1,42585	1,42195	2866
41Fe11	45,05	35,13	0,318	1,45340	1,44785	3114
41Fe12	45,05	35,12	0,318	1,42491	1,41936	3877
41Fe13	45,10	35,13	0,318	1,45705	1,45253	3456
41Fe14	45,05	35,13	0,318	1,39781	1,39620	2549
41Fe15	45,05	35,10	0,318	1,44332	1,43874	3629

41Fe16	45,19	35,12	0,319	1,42051	1,41945	2400
41Fe17	45,10	35,10	0,318	1,41247	1,40937	3114
41Fe18	45,08	35,10	0,318	1,41082	1,40481	3753
41Fe19	44,86	35,03	0,316	1,39176	1,39209	4026
41Fe20	45,02	35,08	0,317	1,45776	1,45806	4078
41Fe21	44,95	35,13	0,317	1,36145	1,36199	4078

Tableau 10.4. Détails des échantillons de l'essai T550-O400.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
45Fe1	39,94	29,87	0,240	1,07432	1,06880	775
45Fe2	39,90	30,00	0,241	1,07370	1,06671	1091
45Fe3	39,59	30,02	0,239	1,06171	1,04985	1913
45Fe4	39,95	30,28	0,243	1,09175	1,09022	216
45Fe5	39,84	30,27	0,243	1,12776	1,11809	1477
45Fe6	39,90	30,20	0,242	1,07464	1,06101	2087
45Fe7	39,97	30,56	0,246	1,08082	1,08734	157
45Fe8	39,58	30,45	0,242	1,07253	1,06068	1632
45Fe9	39,99	29,47	0,237	1,08847	1,07449	2229
45Fe10	44,93	34,84	0,315	1,35651	1,35130	2474
45Fe11	44,87	34,90	0,315	1,38859	1,37983	2984
45Fe12	44,97	34,98	0,316	1,41139	1,40713	2474
45Fe13	44,88	34,95	0,316	1,38659	1,38053	2644
45Fe14	44,81	34,89	0,315	1,35584	1,35250	2229
45Fe15	44,71	34,87	0,314	1,36315	1,35560	2838
45Fe16	44,98	35,07	0,317	1,45992	1,45269	4783
45Fe17	44,98	35,10	0,317	1,38890	1,38373	4351
45Fe18	44,96	35,05	0,317	1,31311	1,30460	5099
45Fe19	44,97	35,05	0,317	1,30738	1,30531	3548
45Fe20	44,97	35,02	0,317	1,35892	1,35458	4155
45Fe21	44,95	35,05	0,317	1,29882	1,29553	3864

45Fe22	44,89	35,03	0,316	1,29430	1,29367	3229
45Fe23	44,83	35,05	0,316	1,39488	1,39401	3378
45Fe24	44,70	35,04	0,315	1,28765	1,28645	3548
45Fe25	44,66	34,71	0,312	1,38408	1,38117	5290
45Fe26	44,38	34,97	0,312	1,28364	1,27832	5895
45Fe27	44,67	34,89	0,313	1,38693	1,38039	6238
45Fe28	44,89	35,06	0,316	1,39436	1,38845	6045
45Fe29	45,04	35,12	0,318	1,35717	1,35474	6238
45Fe30	44,99	35,10	0,317	1,36705	1,36590	5895
45Fe31	45,02	35,08	0,317	1,35359	1,34827	7093
45Fe32	44,95	35,08	0,317	1,40972	1,40521	6653
45Fe33	45,04	35,11	0,318	1,41581	1,41085	6826
45Fe34	44,74	35,08	0,316	1,40146	1,39753	6505
45Fe35	39,54	29,69	0,236	1,07187	1,07196	7093
45Fe36	39,83	30,29	0,243	1,08618	1,08610	6826
45Fe37	39,13	29,60	0,233	1,07284	1,07315	7560
45Fe38	39,75	29,38	0,235	1,05523	1,05503	7266

Tableau 10.5. Détails des échantillons de l'essai T600-O200.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
46Fe1	45,12	35,10	0,318	1,41208	1,41083	687
46Fe2	45,03	35,09	0,318	1,41099	1,40908	1130
46Fe3	45,11	35,09	0,318	1,45592	1,45251	1548
46Fe4	45,08	35,09	0,318	1,44044	1,43970	467
46Fe5	45,10	35,14	0,319	1,45679	1,45502	957
46Fe6	45,07	35,08	0,318	1,38440	1,38074	1696
46Fe7	45,05	35,14	0,318	1,43619	1,43581	196
46Fe8	45,04	35,09	0,318	1,47522	1,47277	1399
46Fe9	45,05	35,12	0,318	1,37464	1,37166	1845
46Fe10	44,88	35,03	0,316	1,33194	1,33189	1696

46Fe11	44,95	35,03	0,317	1,31441	1,31403	1845
46Fe12	44,63	35,04	0,314	1,31936	1,31881	2015
46Fe13	44,68	34,99	0,314	1,32580	1,32471	2233
46Fe14	44,87	34,94	0,315	1,44473	1,44263	3257
46Fe15	44,84	34,89	0,315	1,30345	1,30203	2626
46Fe16	44,60	35,06	0,314	1,30156	1,29973	2822
46Fe17	44,79	35,12	0,316	1,36934	1,36877	3625
46Fe18	44,85	35,02	0,316	1,48710	1,48632	3774
46Fe19	44,97	35,14	0,318	1,39848	1,39815	3257
46Fe20	44,79	34,95	0,315	1,39932	1,39875	3405
46Fe21	44,72	35,12	0,316	1,41054	1,40970	3774
46Fe22	44,93	35,08	0,317	1,39454	1,39424	4222
46Fe23	44,69	35,11	0,315	1,38439	1,38427	4097
46Fe24	45,07	35,19	0,319	1,40661	1,40658	3774
46Fe25	38,79	30,02	0,234	1,05863	1,05848	4487
46Fe26	40,03	29,60	0,238	1,05758	1,05750	4636
46Fe27	39,04	29,64	0,233	1,06088	1,06081	4796

Tableau 10.6. Détails des échantillons de l'essai T550-O200-B.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
47Fe1	40,17	29,72	0,240	1,07398	1,07299	2504
47Fe2	39,44	29,96	0,238	1,08022	1,07962	1826
47Fe3	40,18	29,91	0,242	1,07947	1,07831	2890
47Fe4	40,11	29,83	0,241	1,08091	1,07975	2311
47Fe5	40,08	30,41	0,245	1,09725	1,09682	1513
47Fe6	40,05	30,00	0,242	1,08624	1,08523	2742
47Fe7	39,66	29,83	0,238	1,07530	1,07446	1971
47Fe8	39,62	30,28	0,241	1,08767	1,08742	516
47Fe9	39,61	30,01	0,239	1,07703	1,07658	953
47F10	40,03	29,48	0,237	1,08512	1,08489	2890

47F11	39,97	29,50	0,237	1,08039	1,08011	3037
47F12	40,31	29,42	0,239	1,08856	1,08840	2742
47F13	40,21	30,27	0,245	1,13611	1,13545	3553
47F14	40,05	29,38	0,237	1,08558	1,08516	3212
47F15	40,01	29,83	0,240	1,05475	1,05417	3381
47F16	39,39	29,88	0,237	1,05698	1,05697	3921
47F17	39,44	29,92	0,237	1,05594	1,05581	3652
47F18	39,55	30,04	0,239	1,06769	1,06771	3776
47F19	39,87	30,18	0,242	1,07843	1,07837	3552
47F20	39,76	29,75	0,238	1,02457	1,02455	4069
47F21	39,97	29,83	0,240	1,04062	1,04055	4365
47F22	39,88	30,30	0,243	1,06075	1,06080	4217
47F23	39,61	29,52	0,235	1,00160	1,00153	4217
47F24	39,57	29,89	0,238	1,04962	1,04962	4069

Tableau 10.7. Détails des échantillons de l'essai T550-O100.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
48F1	39,78	29,74	0,238	1,06320	1,06187	1935
48F2	39,76	30,25	0,242	1,07790	1,07636	2113
48F3	39,62	29,84	0,238	1,06357	1,06239	1834
48F4	40,10	30,05	0,242	1,08419	1,08311	1372
48F5	40,41	30,09	0,245	1,10231	1,10145	1199
48F6	40,47	29,95	0,244	1,10879	1,10755	1635
48F7	39,02	29,64	0,233	1,05310	1,05256	1073
48F8	39,31	30,79	0,243	1,09482	1,09422	876
48F9	38,88	30,79	0,241	1,06644	1,06600	657
48F10	40,01	29,87	0,240	1,08365	1,08336	2872
48F11	40,37	29,80	0,242	1,08820	1,08789	3468
48F12	39,98	29,62	0,238	1,07783	1,07742	3468
48F13	40,12	30,48	0,246	1,09040	1,09000	3046

48F14	40,21	30,21	0,244	1,08160	1,08135	2872
48F15	39,84	30,33	0,243	1,12594	1,12561	3319
48F16	40,08	29,43	0,237	1,08987	1,08955	3616
48F17	40,16	29,40	0,238	1,08093	1,08079	2285
48F18	39,90	29,82	0,239	1,06532	1,06511	2410
48F19	39,44	30,06	0,239	1,03649	1,03636	3468
48F20	39,47	29,93	0,238	1,03532	1,03535	3821
48F21	39,62	30,01	0,239	1,02786	1,02780	3616
48F22	39,89	29,64	0,238	1,05211	1,05227	3821
48F23	40,08	30,31	0,244	1,05097	1,05109	3821
48F24	39,34	30,10	0,238	1,03036	1,03036	3942

Tableau 10.8. Détails des échantillons de l'essai T575-O100.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
50F1	40,09	29,32	0,236	1,06186	1,06124	177
50F2	40,02	30,25	0,244	1,09309	1,09120	616
50F3	40,31	29,85	0,242	1,08928	1,08786	616
50F4	40,44	30,07	0,245	1,10517	1,10460	125
50F5	40,34	29,73	0,241	1,10414	1,10353	177
50F6	39,46	30,02	0,238	1,07335	1,07111	1058
50F7	39,44	29,77	0,236	1,07508	1,07321	765
50F8	39,99	30,39	0,245	1,10013	1,09945	177
50F9	39,71	29,64	0,237	1,06316	1,06080	935

Tableau 10.9. Détails des échantillons de l'essai T550-O200-D.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
51F1	40,03	30,54	0,246	1,05275	1,05078	1232
51F2	39,61	30,30	0,241	1,04440	1,04281	1106
51F3	39,55	30,15	0,240	1,04443	1,04256	1106
51F4	39,82	30,83	0,247	1,05587	1,05449	815
51F5	40,07	30,49	0,246	1,06847	1,06720	815

51F6	40,00	30,37	0,244	1,05648	1,05501	934
51F7	40,39	29,65	0,241	1,04878	1,04847	196
51F8	39,89	29,62	0,238	1,02544	1,02481	464
51F9	39,94	29,85	0,240	1,03740	1,03638	611
51F10	39,84	29,43	0,236	1,02767	1,02758	1631
51F11	40,02	30,32	0,244	1,06583	1,06577	1381
51F12	39,75	29,91	0,239	1,03604	1,03594	1506
51F13	39,66	30,55	0,244	1,04989	1,04973	2104
51F14	39,56	29,52	0,235	1,01543	1,01531	1978
51F15	39,88	30,33	0,243	1,05725	1,05715	1781
51F16	39,84	29,63	0,238	1,03455	1,03438	2422
51F17	39,85	29,91	0,240	1,05543	1,05521	2104
51F18	39,99	30,34	0,244	1,12536	1,12517	2422

Tableau 10.10. Détails des échantillons de l'essai T600-O100.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
52F1	39,84	29,81	0,239	1,05605	1,05494	468
52F2	39,85	29,97	0,240	1,06224	1,05682	1748
52F3	39,93	29,95	0,241	1,05382	1,04862	1748
52F4	39,94	29,96	0,241	1,03310	1,02937	1452
52F5	39,82	29,68	0,238	1,01346	1,01114	961
52F6	39,91	30,13	0,242	1,06572	1,06267	1280
52F7	39,86	30,56	0,245	1,03895	1,03574	1280
52F8	39,88	29,73	0,239	1,00957	1,00772	690
52F9	40,19	30,77	0,249	1,07168	1,07123	197
52F10	40,67	30,63	0,251	1,07978	1,07881	2793
52F11	39,37	30,40	0,241	1,03931	1,03834	2793
52F12	40,93	30,03	0,247	1,06822	1,06717	2643
52F13	39,51	30,69	0,244	1,05463	1,05376	2643
52F14	39,15	30,33	0,239	1,03028	1,02938	2494

52F15	40,19	30,17	0,244	1,10849	1,10755	2494
52F16	40,98	30,03	0,248	1,06700	1,06618	2221
52F17	40,23	29,95	0,242	1,07088	1,07061	1949
52F18	38,39	30,82	0,238	1,09255	1,09172	2370
52F19	39,87	30,46	0,244	1,05304	1,05290	2793
52F20	39,51	30,93	0,246	1,05506	1,05505	2643
52F21	39,72	30,03	0,240	1,03717	1,03716	2793

Tableau 10.11. Détails des échantillons de l'essai T575-O200.

	l (mm)	w (mm)	S_r (dm ²)	m_i (g)	m_{corr} (g)	t_{imm} (h)
54F1	40,41	30,12	0,245	1,13398	1,13327	695
54F2	39,84	29,97	0,240	1,11110	1,11033	822
54F3	40,25	29,95	0,242	1,11280	1,11186	1611
54F4	40,42	30,06	0,244	1,11571	1,11541	198
54F5	40,08	29,86	0,241	1,10621	1,10529	1141
54F6	39,25	29,86	0,236	1,07748	1,07654	1772
54F7	39,70	29,76	0,238	1,08725	1,08673	494
54F8	39,15	30,55	0,241	1,09563	1,09454	1315
54F9	40,19	30,77	0,249	1,11846	1,11742	1611
54F10	39,68	29,85	0,238	1,02212	1,02228	2195
54F11	39,80	30,48	0,244	1,04989	1,04994	2044
54F12	40,61	30,59	0,250	1,07440	1,07452	2044
54F13	40,47	29,92	0,244	1,10798	1,10813	2195

Tableau 10.12. Détails des échantillons de l'essai T525-O200.

10.3 Chapitre 6 « Évaluation de la densité du flux de transfert de l'oxygène dissous »

Dans cet annexe, la densité de flux du transfert de l'oxygène dissous vers la surface du fer pur (équation 6.26), va être évaluée à 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous. Nous avons considéré le cas du sodium liquide statique pour évaluer la valeur minimale de J_O^{transf} et la comparer à nos vitesses de dissolution expérimentales mesurées dans les mêmes conditions.

L'évaluation de J_O^{transf} nécessite la connaissance de la diffusivité de l'oxygène dans le sodium liquide. Ce coefficient peut être évalué à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_O^{Na} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_O \cdot \eta_{Na}} \quad (10.1)$$

avec k_B : la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, T : la température (K), r_O : le rayon atomique de l'oxygène, $r_O = 60 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ et η_{Na} : la viscosité dynamique du sodium liquide (Pa.s) (équation (4.3)). L'évaluation de D_O^{Na} à 550 °C donne $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

Le coefficient de transfert de l'oxygène dissous, $k_{t,O}$ (m/s), peut être évalué comme suit :

$$k_{t,O} \approx \frac{D_O^{Na}}{\delta} \quad (10.2)$$

avec δ : la largeur de la couche limite de diffusion (m). δ augmente lorsque la vitesse du sodium liquide diminue. Dans le cas du sodium liquide purement statique, δ est équivalente à une couche limite de largeur infinie et elle est donc égale au rayon du creuset, $r_{creuset} = 0,074 \text{ m}$. $k_{t,O}$ est donc plus faible avec l'hypothèse de sodium statique et le transfert de l'oxygène est dû uniquement à la diffusion.

L'évaluation de $k_{t,O}$, à partir de l'équation (10.2), donne $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Une évolution linéaire de nos vitesses de dissolution expérimentales en fonction du temps a été obtenue pour les échantillons retirés du sodium liquide bien avant l'établissement de l'équilibre chimique (§ 5.2). Pour les faibles durées d'exposition, J_O^{transf} peut être exprimée à l'aide de l'équation (10.3). Cette égalité permet de rendre compte de cette évolution linéaire.

$$J_O^{transf} \approx k_{t,O} \cdot C_O^{Na,bulk} \quad (10.3)$$

À 550 °C et 200 ppm d'oxygène dissous, l'évaluation de J_O^{transf} à partir de l'équation (10.3), donne $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ soit $3,7 \text{ mg/dm}^2/\text{h}$. Dans les mêmes conditions de température et de concentration en oxygène dissous, la vitesse de dissolution expérimentale est égale à $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^2/\text{h}$ (coefficients directeurs des droites, figure 5.6). Ainsi, J_O^{transf} est supérieure aux vitesses de dissolutions expérimentales par trois ordres de grandeur et ne peut donc pas limiter la vitesse de dissolution du fer dans le sodium liquide.

L'hypothèse que le transfert de l'oxygène dissous dans le sodium liquide est très rapide est donc bien justifiée.

10.4 Chapitre 7 « Code de simulation sous Python »

Cette annexe donne le script Python utilisé dans la simulation de l'évolution avec le temps de la corrosion de la structure de la boucle de transfert de chaleur. Pour cet exemple, la vitesse de circulation du sodium liquide et la teneur initiale en oxygène dissous ont été fixées respectivement à 3 *m/s* et 20 *ppm*.

```
import numpy as np
import math
from scipy import special
import matplotlib.pyplot as plt

#Constante du modèle
Tmax=550+273.15 #température maximale de la boucle (K)
Tmin=400+273.15 #température minimale de la boucle (K)
R=8.314 #Constante des gaz parfaits (J/mol/K)
k_B=1.38*10**-23 #Constante de Boltzmann (J/K)
N_Avogadro=6.02*10**23 #Nombre d'Avogadro en mol-1
M_Na=22.989769 #Masse molaire du sodium (g/mol)
M_O=15.999 #Masse molaire de l'oxygène (g/mol)
M_Fe=55.8 #Masse molaire du fer (g/mol)
Mv_Fe=7860 #Masse volumique du fer (kg/m3)
U_Na=3 #Vitesse de circulation du sodium liquide (m/s)

#Géométrie de la boucle (déclaration des variables)
x1=2 #Longueur de la zone de chauffage (m)
x2=x1+2 #Longueur de la zone de chauffage et de la zone isotherme chaude (m)
x3=x2+3 #Longueur des zones de chauffage, isotherme chaude et refroidissement (m)
l=x3+3 #Longueur de la boucle de transfert de chaleur (m)
d_conduite=0.03 #Diamètre de la boucle de transfert de chaleur (m)
ep_conduite=0.003 #Épaisseur de la boucle (m)
Δx=0.2 #Pas d'espace (m)
```

```

a=int(x1/Δx) #Nombre de zones dans la section de chauffage
b=int((x2-x1)/Δx) #Nombre de zones dans la section isotherme chaude
c=int((x3-x2)/Δx) #Nombre de zones dans la section de refroidissement
d=int((l-x3)/Δx) #Nombre de zones dans la section isotherme froide
N=int(a+b+c+d) #Nombre total de zones

```

#Évolution de la température et de la discrétisation le long de la boucle

```

Longueur=np.zeros(N,float) #Tableau pour le partitionnement du maillage le long de la boucle
Temperature=np.zeros(N,float) #Tableau pour l'évolution de la température le long de la boucle

```

```

Longueur[0]=0 #Initialisation de la première valeur du tableau

```

```

Temperature[0]=Tmin #Initialisation de la première valeur du tableau

```

```

for i in range(a-1): #Remplissage des tableaux dans la zone de chauffage

```

```

    Longueur[i+1]=Longueur[i]+Δx

```

```

    Temperature[i+1]=Tmin+(((Tmax-Tmin)/x1)*Longueur[i+1])

```

```

j=i+1

```

```

for i in range(b): #Remplissage des tableaux dans la zone isotherme chaude

```

```

    Longueur[j+i+1]=Longueur[j+i]+Δx

```

```

    Temperature[j+i+1]=Tmax

```

```

j=j+i+1

```

```

for i in range(c): #Remplissage des tableaux dans la zone de refroidissement

```

```

    Longueur[j+i+1]=Longueur[j+i]+Δx

```

```

    Temperature[j+i+1]=Tmax-(((Tmax-Tmin)/(x3-x2))*(Longueur[j+i+1]-x2))

```

```

j=j+i+1

```

```

for i in range(d): #Remplissage des tableaux dans la zone isotherme froide

```

```

    Longueur[j+i+1]=Longueur[j+i]+Δx

```

```

    Temperature[j+i+1]=Tmin

```

#Propriétés physiques du sodium liquide (déclaration des variables)

```

Mv_Na=[] #Masse volumique du sodium liquide (kg/m3)

```

```

ViscoDyn=[] #Viscosité dynamique du sodium liquide (Pa.s)

```

```

ViscoCin=[] #Viscosité cinématique du sodium liquide (m2/s)

```

Dilat_Na=[] #Coefficient de dilatation du sodium liquide (K^{-1})

#Propriétés physiques du complexe (déclaration des variables)

Mv_NaFeO2=4210 #Masse volumique de NaFeO₂ (kg/m^3)

M_NaFeO2=M_Na+M_Fe+(2*M_O) #Masse molaire de NaFeO₂ (g/mol)

D_NaFeO2_Na=[] #Diffusivité de NaFeO₂ dans le sodium liquide (m^2/s)

r_NaFeO2=2*10**⁻⁹ #Rayon de NaFeO₂ (m)

#Nombres adimensionnels et coefficient de transfert (déclaration des variables)

Re=[] #Nombre de Reynolds

Sc=[] #Nombre de Schmidt

Pe=[] #Nombre de Peclet

Bo=[] #Nombre de Bodenstein

Sh=[] #Nombre de Sherwood

kt=[] #Coefficient de transfert de NaFeO₂ dans le sodium liquide (m/s)

#Concentrations dans le sodium liquide (déclaration des variables)

w_Fe_eq=[] #Fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide à l'équilibre (ppm)

w_Fe_Na=[] #Fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide (ppm)

w_Fe=[0] #Évolution de la teneur en fer dissous dans le sodium en fonction du temps (ppm)

C_complexe_eq=[] #Concentration du complexe dans le sodium liquide à l'équilibre (mol/m^3)

C_complexe_Na=[] #Concentration du complexe dans le sodium liquide (mol/m^3)

w_O_Na=[] #Fraction massique initiale de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (ppm)

C_O_Na=[] #Concentration initiale de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (mol/m^3)

#Variation de masse et variation d'épaisseur de la structure (déclaration des variables)

variation_masse=[] #Variation de masse le long de la boucle (mg/cm^2)

variation_e=[] #Variation d'épaisseur le long de la boucle (μm)

e=[0] #Évolution de la variation d'épaisseur en fonction du temps (μm)

#Initialisation des variables précédemment déclarées

for i in range(N):

#Masse volumique du sodium (kg/m^3)

Mv_Na.append(927-(0.235*(Temperature[i]-371)))

#Viscosité dynamique du sodium liquide ($Pa.s$)

ViscoDyn.append((8.44*10**⁻⁵)*math.exp(6500/(R*Temperature[i])))

#Viscosité cinématique du sodium liquide (m^2/s)

ViscoCin.append(ViscoDyn[i]/Mv_Na[i])

#Coefficient de dilatation du sodium liquide (K^{-1})

Dilat_Na.append(0.235/Mv_Na[i])

#Diffusivité du complexe dans le sodium liquide (m^2/s)

D_NaFeO2_Na.append((k_B*Temperature[i])/(6*math.pi*r_NaFeO2*ViscoDyn[i]))

#Nombre de Reynolds

Re.append(d_conduite*(U_Na/ViscoCin[i]))

#Nombre de Peclet

Pe.append(d_conduite*(U_Na/D_NaFeO2_Na[i]))

#Nombre de Bodenstein

Bo.append(1*(U_Na/D_NaFeO2_Na[i]))

#Nombre de Schmidt

Sc.append(ViscoCin[i]/D_NaFeO2_Na[i])

#Nombre de Sherwood

Sh.append(0.023*Re[i]**0.8*Sc[i]**0.33)

#Coefficient de transfert du complexe dans le sodium liquide (m/s)

kt.append(Sh[i]*(D_NaFeO2_Na[i]/d_conduite))

#Fraction massique initiale en oxygène dissous dans le sodium liquide (ppm)

w_O_Na.append(20)

#Concentration initiale en oxygène dissous (mol/m^3)

C_O_Na.append((Mv_Na[i]*w_O_Na[i]*10**⁻³)/M_O)

#Fraction massique initiale du fer dans le sodium liquide (ppm)

w_Fe_Na.append(0)

#Concentration initiale du complexe dans le sodium liquide (mol/m^3)

C_complexe_Na.append(0)

```
#Concentration d'équilibre du fer dans le sodium liquide le long de la boucle (ppm)
w_Fe_eq.append((1.9139*(10**-11)*10**(3973/Temperature[i])*math.exp(18262/Temperature[i])*(1-(1+(1.8238*10**11*10**(-3973/Temperature[i])*math.exp(-18262/Temperature[i])*w_O_Na[i]))**0.5)))+(1.7453*w_O_Na[i]))
```

```
#Concentration d'équilibre du complexe dans le sodium liquide le long de la boucle (mol/m3)
C_complexe_eq.append((Mv_Na[i]*w_Fe_eq[i]*10**-3)/M_Fe)
```

```
#Initialisation de la variation de masse initiale le long de la boucle (mg/cm2)
variation_masse.append(0)
```

```
#Initialisation de la variation d'épaisseur initiale le long de la boucle (μm)
variation_e.append(0)
```

#Paramètres de calcul

```
t=0 #Initialisation du temps d'exposition au sodium liquide (s)
```

```
Δt=Δx/U_Na #Pas du temps (s)
```

```
temps=[t] #Évolution du temps d'exposition au sodium liquide (s)
```

```
iteration=0 #Initialisation du nombre de tour complet
```

#Calcul de la dissolution pendant le régime permanent

```
#Conditions d'arrêt
```

```
while (iteration<(500*N)):
```

```
    iteration=iteration+1
```

```
    #Incrémentation du temps (s)
```

```
    t=t+Δt
```

```
    #Enregistrement du temps d'exposition au sodium liquide
```

```
    temps.append(t/(60*60))
```

#Calcul de l'évolution des paramètres en tous points de la boucle

```
for i in range(N-1):
```

```
    #Flux de dissolution (mol/m2/s)
```

```
    J_diss=kt[i+1]*(C_complexe_eq[i+1]-C_complexe_Na[i+1]) #en mol/m2/s
```

```
    #Concentration du complexe dans le sodium liquide (mol/m3)
```

```
    C_complexe_Na[i+1]=C_complexe_Na[i]+((4/d_conduite)*(Δx/U_Na)*J_diss)
```

```
    #Fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide (ppm)
```

```
    w_Fe_Na[i+1]=((C_complexe_Na[i+1]*M_Fe*10**3)/Mv_Na[i+1])
```

```
    #Fraction massique de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (ppm)
```

```
    w_O_Na[i+1]=(C_O_Na[i+1]*M_O*10**3)/Mv_Na[i+1]
```

```

#Concentration en oxygène dissous dans le sodium liquide (mol/m3)
C_O_Na[i+1]=C_O_Na[i]-(2*((4/d_conduite)*(Δx/U_Na)*J_diss))

#Variation de masse le long de la boucle (mg/cm2)
variation_masse[i+1]=variation_masse[i]+((J_diss*Δt*M_Fe*10**3)/10**4)

#Variation d'épaisseur le long de la boucle (μm)
variation_e[i+1]=((variation_masse[i+1]*10**4)/Mv_Fe)

```

#Condition limite

```

#Flux de dissolution (mol/m2/s)
J_diss=kt[0]*(C_complexe_eq[0]-C_complexe_Na[0])

#Concentration du complexe dans le sodium liquide (mol/m3)
C_complexe_Na[0]=C_complexe_Na[N-1]+((4/d_conduite)*(Δx/U_Na)*J_diss)

#Fraction massique du fer dissous dans le sodium liquide (ppm)
w_Fe_Na[0]=((C_complexe_Na[0]*M_Fe*10**3)/Mv_Na[0])

#Fraction massique de l'oxygène dissous dans le sodium liquide (ppm)
C_O_Na[0]=C_O_Na[N-1]-(2*((4/d_conduite)*(Δx/U_Na)*J_diss))

#Concentration en oxygène dissous dans le sodium liquide (mol/m3)
w_O_Na[0]=(C_O_Na[0]*M_O*10**3)/Mv_Na[0]

#Variation de masse (mg/cm2)
variation_masse[0]=variation_masse[0]+((J_diss*Δt*M_Fe*10**3)/(10**4))

#Variation d'épaisseur (μm)
variation_e[0]=((variation_masse[0]*10**4)/Mv_Fe)

#Évolution des paramètres au niveau du point le plus chaud en fonction du temps
#Évolution de la variation d'épaisseur en fonction du temps (μm)
e.append(variation_e[a])

#Évolution de la teneur en fer dissous dans le sodium liquide en fonction le temps (ppm)
w_Fe.append(w_Fe_Na[a])

```

#Calcul de la variation d'épaisseur après un an de fonctionnement

```

#Variation d'épaisseur le long de la boucle (μm/an)
for i in range(N):
    variation_e[i]=(variation_e[i]*24*30*12)/(t/(60*60))

```