

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1**

Présentée par

Ouadie HAMDANE

Ingénieur en métallurgie et sciences des matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de PHYSIQUE

**ÉTUDE DES MÉCANISMES DE PLASTICITÉ ET
D'ENDOMMAGEMENT DE L'ACIER MARTENSITIQUE T91 EN
PRÉSENCE DE SODIUM LIQUIDE**

Soutenue à Villeneuve d'Ascq le 10 Décembre 2012, devant le jury composé de :

Francis ABRAHAM	Professeur Université de Lille 1	Président
Dominique GORSE-POMONTI	Directeur de recherche CNRS Ecole Polytechnique Paris	Rapporteur
Jean-Marc OLIVE	Chargé de recherche CNRS Université de Bordeaux	Rapporteur
Dominique CHATAIN	Directeur de recherche CNRS Université Aix-Marseille	Examineur
Fanny BALBAUD-CELERIER	Ingénieur de recherche-HDR CEA Saclay	Examineur
Jean-Bernard VOGT	Professeur ENSCL Lille	Directeur de thèse
Ingrid PRORIOLE SERRE	Chargé de recherche CNRS Université de Lille 1	Directeur de thèse
Martine BLAT-YRIEIX	Ingénieur de recherche EDF Les Renardières	Invité

Remerciements

Ce travail, réalisé au sein du groupe de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (MPGM) à l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET), n'aurait pas vu le jour sans la contribution, de près ou de loin, de plusieurs personnes.

Je souhaite d'abord exprimer ma gratitude envers Monsieur Jean-Bernard Vogt et Madame Ingrid Proriol-Serre, mes directeurs de thèse, pour m'avoir formé et accompagné pendant toute ma thèse, et pour leurs conseils pertinents, précieux et décisifs. Je les remercie pour leur aide et leur grande disponibilité. Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Alexandre Legris, directeur de l'UMET, pour m'avoir accueilli lors de mon Master 2 Recherche ainsi que lors des trois années de doctorat.

Je tiens à remercier le groupement de recherche GEDEPEON (GEstion des DEchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles) pour son soutien financier tout au long de la thèse.

Je remercie Monsieur Francis Abraham, Professeur à l'Université Lille 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également Monsieur Jean-Marc Olive, Chargé de recherche CNRS à l'Université de Bordeaux et Madame Dominique Gorse-Pomonti, Directeur de recherche CNRS à l'Ecole Polytechnique de Paris, pour avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir jugé mon travail. Je remercie aussi Madame Dominique Chatain, directeur de recherche CNRS à l'université d'Aix Marseille, et Madame Fanny Blabaud-Celerier, Ingénieur de recherche-HDR à Paris, d'avoir examiné mon travail, et pour leurs questions pertinentes et constructives.

Madame Martine Blat-Yrieix, ingénieur de recherche à EDF – Paris, m'a fait le plaisir d'avoir accepté l'invitation. Je la remercie chaleureusement pour ses remarques et discussions enrichissantes.

Je remercie également Damien Creton, technicien à l'UMET, pour sa très grande disponibilité, et pour sa grande participation à l'amélioration de mes expériences. Je remercie aussi Jocelyn Golek, ingénieur d'étude à l'UMET, pour son aide technique.

Une vive reconnaissance est aussi réservée à Jean-Louis Courouau, ingénieur au laboratoire de la corrosion non aqueuse au CEA Saclay, pour les discussions fructueuses et riches

concernant la chimie du sodium. Je le remercie aussi pour son assistance matérielle, concernant l'approvisionnement du sodium de qualité nucléaire et des matériaux de structure. J'exprime ma gratitude à Madame Nathalie Valle, et à Monsieur Jean-Nicolas Audinot, chercheurs au Département Science et Analyse des Matériaux (SAM) Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann à Luxembourg, pour avoir accepté d'analyser nos échantillons au SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), et pour toutes les discussions riches.

Je remercie vivement Monsieur Nicolas Nuns de l'Unité de catalyse et de chimie du solide de l'Université Lille 1, à sa contribution technique et scientifique concernant l'utilisation du TOF-SIMS 5.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	9
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LE SODIUM, L'ACIER T91, ET LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES.....	15
I.1. LE SODIUM COMME CALOPORTEUR DES RNR.....	15
I.1.1. Les différentes applications du sodium.....	15
I.1.2. Propriétés physiques du sodium	15
I.1.3. Propriétés chimiques du sodium.....	17
I.1.3.1. Réaction du sodium avec l'eau.....	17
I.1.3.2. Réaction du sodium avec l'air	17
I.1.3.3. Réaction du sodium avec les alcools.....	18
I.1.3.4. Solubilité de l'oxygène dans le sodium	19
I.1.3.5. Solubilité de l'hydrogène dans le sodium	19
I.1.3.6. Solubilité du carbone dans le sodium	20
I.1.3.7. Solubilité du fer et des éléments métalliques des aciers dans le sodium.....	20
I.2. L'ACIER T91 COMME MATERIAU DE STRUCTURE DES RNR	21
I.2.1. Conception et microstructure de l'acier martensitique T91.....	23
I.2.2. Déformation plastique de l'acier T91.....	27
I.2.3. Endommagement de l'acier T91	29
I.2.3.1. Effet de la température.....	29
I.2.3.2. Effet de l'irradiation	30
I.2.3.3. Effet de l'environnement	31
I.3. FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES FML	32
I.3.1. Définition de la FML	32
I.3.2. Domaines d'apparition de la FML	33
I.3.2.1. Température	33
I.3.2.2. Vitesse de sollicitation.....	35
I.3.2.3. Pré-immersion dans le métal liquide	36
I.3.3. Conditions essentielles à l'apparition de la FML.....	37
I.3.3.1. Mouillage par les métaux liquides	37
I.3.3.2. Sollicitation mécanique	38
I.3.4. Modèles de la FML	39
I.3.4.1. FML due à l'adsorption du métal liquide	40

I.3.4.2.	FML due à la pénétration intergranulaire - Modèle de Klinger et Rabkin.....	42
I.3.4.3.	FML due à la dissolution : Modèle de Robertson–Glickman	44
I.3.5.	Facteurs influençant la FML.....	45
I.3.5.1.	Traitements thermiques et dureté	45
I.3.5.2.	Pré-écrouissage	47
I.3.5.3.	Taille de grains et structure cristallographique	47
I.3.5.4.	Joint de grains et pénétration du métal liquide	48
I.3.5.5.	Ségrégation intergranulaire.....	50
I.3.5.6.	Impuretés dans le métal liquide	51
I.4.	FRAGILISATION PAR LE SODIUM LIQUIDE	52
I.4.1.	Sollicitation monotone	52
I.4.2.	Sollicitation cyclique	54
I.4.3.	Facteurs influençant la FML par le sodium liquide.....	55
I.4.3.1.	Impuretés dans le sodium	55
I.4.3.2.	Pré-immersion en sodium liquide	58
I.5.	CONCLUSION	62
II.	MATERIAUX ET CELLULE D'ESSAI MECANIQUE EN MILIEU SODIUM.....	63
II.1.	MATERIAU ETUDIE : L'ACIER T91.....	63
II.1.1.	Composition chimique de l'acier T91	63
II.1.2.	Caractérisation microstructurale de l'acier T91	63
II.2.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	65
II.3.	METHODOLOGIE DE TRAVAIL ADOPTÉE.....	67
III.	INVESTIGATIONS SUR LA SENSIBILITE DE L'ACIER T91 A LA FRAGILISATION PAR LE SODIUM LIQUIDE.....	69
III.1.	MISE EN EVIDENCE DE LA FML DE L'ACIER T91 PAR LE SODIUM	69
III.1.1.	Essai Small Punch Test (SPT) en milieu sodium liquide	69
III.1.2.	Effet du milieu sodium sur la ductilité de l'acier T91	72
III.1.3.	Effet des paramètres expérimentaux.....	74
III.1.3.1.	Température	74
III.1.3.2.	Vitesse de déplacement	75
III.1.3.3.	Conclusion	76
III.1.4.	Effet des facteurs intrinsèques et de localisation de la plasticité sur le comportement mécanique de l'acier T91 en présence de sodium	76
III.1.4.1.	Traitements thermiques.....	77
III.1.4.2.	Effet d'entaille	92

III.1.4.3.	Conclusion	95
III.1.5.	Effet des conditions de mouillage	96
III.1.5.1.	Pré-immersion des échantillons dans le bain de sodium-LECNA-CEA	96
III.1.5.2.	Métallographie et tests SPT pour l'acier T91-TR750 pré-immergé.....	97
III.1.5.3.	Métallographie et tests SPT pour l'acier T91-TR550 pré-immergé.....	101
III.1.5.4.	Conclusion	104
III.1.6.	Effet des impuretés dans le sodium liquide	106
III.1.6.1.	Impuretés induites lors de l'élaboration du sodium	106
III.1.6.2.	Impuretés non-métalliques liées aux conditions d'expérience	107
III.1.7.	Conclusion	111
III.2.	ETUDE QUANTITATIVE DE L'EFFET DU SODIUM SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ACIER T91.....	112
III.2.1.	Essais de flexion 4 points sur des échantillons miniatures en milieu sodium.....	112
III.2.2.	Evaluation de la résistance à la rupture de l'acier T91 en milieu sodium.....	113
III.2.2.1.	Calcul du facteur critique d'intensité de contraintes K_{IC}	113
III.2.2.2.	Calcul de l'intégrale J.....	117
III.3.	CONCLUSION	124
IV.	INTERPRETATION ET DISCUSSION	127
IV.1.	CARACTERISATION DE L'AMORÇAGE DES FISSURES EN MILIEU SODIUM PAR SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES SIMS	127
IV.1.1.	T91-TR550 pré-immergé déformé élastiquement à 450 °C.....	129
IV.1.2.	T91-TR550 pré-immergé déformé plastiquement à 450 °C.....	132
IV.1.3.	T91-TR550 sans pré-immersion déformé plastiquement à 450 °C.....	135
IV.1.4.	Conclusion	136
IV.2.	CARACTERISATION DE LA PROPAGATION DES FISSURES EN MILIEU SODIUM	137
IV.2.1.	Directions préférentielles des fissures	137
IV.2.2.	Faciès de rupture et chemins préférentiels de propagation des fissures.....	138
IV.2.3.	Relief et déformation plastique aux lèvres et en pointes de fissures.....	140
IV.2.4.	Conclusion	141
IV.3.	PROPOSITION D'UN MODELE DE FML DE L'ACIER T91 PAR LE SODIUM LIQUIDE	142
IV.3.1.	Rupture de l'acier T91-TR750 en milieu sodium	142
IV.3.2.	Modèle de FML de l'acier T91-TR550 par le sodium sans pré-immersion.....	144
IV.4.	COMPARAISON AVEC LES MODELES DE RUPTURE FRAGILE EN PRESENCE DES METAUX LIQUIDES.....	153
IV.4.1.	FML par dissolution	153

IV.4.2. FML par adsorption	158
IV.5. CONCLUSION	162
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	163
REFERENCES.....	167
ANNEXE I : Métallographie de l'acier T91	188
ANNEXE II : Essais mécaniques sous atmosphère contrôlée.....	190
ANNEXE III : Rupture de l'acier T91 en milieu sodium et soude	193
ANNEXE IV : Propagation des fissures en présence de sodium.....	201
ANNEXE V : Analyses par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	205
ANNEXE VI : Diagrammes de phases Na-S, Al-Na, Na-Cu, et Mg-Na	210

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE

Le développement économique, social et technologique d'une société est basé sur l'énergie, qu'elles que soient ses origines ou sa nature [LAP-2003]. A l'image du siècle dernier, la consommation d'énergie lors du 21^{ème} siècle devrait connaître un accroissement sans précédent, en raison de la croissance démographique et économique mondiale. Les ressources naturelles fossiles connaissent une pénurie croissante et leur coût ne cesse d'augmenter [COU-2010]. Á l'horizon 2050, il s'agira de répondre aux besoins de près de neuf milliards d'individus ; la demande énergétique mondiale sera doublée pour atteindre près de 20 Gtep¹ et sera multipliée par un facteur compris entre 2 et 5 d'ici à 2100 [GRU-1999].

Aujourd'hui, les besoins mondiaux en termes d'énergie sont assurés à 79,5% par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), à 13,7% par les énergies renouvelables et à 6,8% par l'énergie nucléaire, dont la part devrait être de 15% en 2050 [MAN-2000], [BRO-2001]. Par ailleurs, l'énergie nucléaire contribue actuellement à 17% de la production d'électricité dans le monde et 76% en France.

Le choix de l'énergie nucléaire a permis à la France non seulement une certaine indépendance énergétique et économique, mais aussi d'être le deuxième pays européen le moins polluant, émettant des taux de CO₂ par KWh cinq fois inférieurs à la moyenne [OUR-2012]. Ce choix a été conforté par la seconde crise pétrolière en 1973 et il a abouti à un parc nucléaire comptant 58 réacteurs. Les performances et la technologie des réacteurs se sont améliorées au fil des années, ce qui a donné naissance à différentes générations de réacteurs [ATO-2004].

En France, la filière Uranium naturel graphite gaz (UNGG), qui représente la première génération, a été développée dans les années 1950-1960. Depuis l'installation de ces réacteurs, différentes solutions technologiques ont été mises en œuvre en fonction du type de combinaisons possibles combustible utilisé (uranium naturel ou enrichi, plutonium)/caloporteur (gaz, eau, ou métal liquide)/modérateur. Les combinaisons retenues ont donné naissance à des réacteurs de deuxième et de troisième génération [ATO-2004], qui sont sensés présenter un gain de sûreté et de rendement, et une durée de vie de 60 ans (3^{ème} génération) [VAN-2010]. De plus, les réacteurs de quatrième génération sont en cours d'étude et pourraient être mis en service à l'horizon 2040, afin de remplacer certains réacteurs de 2^{ème} génération. Ils doivent répondre à des critères d'économie, de gestion des déchets (actinides mineurs), de sécurité et d'utilisation optimale des ressources en uranium naturel, en uranium appauvri, en uranium de retraitement, et en plutonium [BAB-2006], [CAR-2007], [VAN-2010], [AST-2011].

¹ Gtep : Giga tonnes équivalent pétrole.

Six concepts de réacteurs de 4^{ème} génération ont été proposés par le Forum International Génération IV² [NOU-2007]:

- a. SFR (Sodium-Cooled Fast Reactor): réacteur nucléaire à neutrons rapides (RNR) refroidi au sodium, réacteur qui profite du retour d'expérience des réacteurs Phénix et Superphénix,
- b. LFR (Lead-Cooled Fast Reactor): réacteur RNR refroidi au plomb ou à l'eutectique plomb bismuth,
- c. GFR (Gas-Cooled Fast Reactor): RNR refroidi à l'hélium,
- d. SCWR (Supercritical-Water-Cooled Reactor System): réacteur à neutrons thermiques (RNT) refroidi à l'eau super critique (22,1 MPa, 374 °C),
- e. VHTR (Very-High-Temperature Reactor): RNT refroidi à l'hélium,
- f. MSR (Molten Salt Reactor): réacteur à sels fondus (RSF).

Les réacteurs nucléaires à neutrons rapides (RNR) se distinguent par l'absence de modérateur ou de ralentisseur de neutrons au sein de leur cœur. Les neutrons engendrés par la fission nucléaire sont par conséquent libres, circulant à grande vitesse, d'où le nom « neutrons rapides ». Les RNR présentent plusieurs avantages irréfutables sur le plan écologique, technologique, économique et stratégique. Hormis l'absence d'émission de gaz polluants à effet de serre, la pollution thermique et radiobiologique des RNR est très faible. Lors de leur entretien, le risque d'irradiation du personnel est environ dix fois moins important (à Phénix par exemple) que pour les réacteurs à eau pressurisée (REP) [CRE-2005]. Les RNR sont considérés comme des « mange tout » [MOR-2001], car leur rôle ne se restreint pas à la préservation durable des ressources naturelles en permettant l'utilisation de l'uranium appauvri³, mais il s'étend à la transmutation des déchets radioactifs à très longue durée de vie. La totalité de l'uranium naturel peut être utilisée, alors que seulement 2 % du potentiel est exploitée dans les REP. Cette différence a un impact direct sur le coût du combustible, qui représente environ 10 % du coût du kilowattheure produit par les REP et 1 % seulement pour les RNR [CRE-2005], [GUI-2010]. De plus, les filières rapides tendent à réduire les dangers liés à la prolifération nucléaire. Ils limitent en effet le stockage de l'uranium fissile enrichi à plus de 20 % en isotopes de l'uranium ²³³U, ²³⁵U, ou du plutonium ²³⁸Pu, ²⁴⁰Pu, qui peuvent être détournés à des fins militaires [BAC-2004]. Parmi les six concepts de génération IV, on distingue trois types de RNR, dont deux refroidis par les métaux liquides (SFR et LFR). La filière des RNR refroidis au sodium (SFR ou RNR-Na) est la seule qui a été testée industriellement [PIL-2008]. En effet, la première électricité d'origine nucléaire a été produite vers 1951 par le réacteur EBR1⁴, refroidi au sodium [CRE-2005]. Le développement de la filière RNR-Na a été lent [CRE-2005]. A l'instar du réacteur EBR1, plusieurs prototypes expérimentaux ont été construits : Phénix⁵ et Superphénix⁶ en France, BN-350⁷ et BN-600⁸ en

² Le Forum International Génération IV est une coopération internationale regroupant 13 pays, et qui s'inscrit dans le cadre du développement des systèmes nucléaires de nouvelle génération [BAC-2005].

³ Uranium appauvri : est un résidu contenant entre 0,2 et 0,4 % d'isotope ²³⁵U, produit lors de l'enrichissement d'uranium, dans les REP par exemple. Le stock français de cette matière permettrait l'alimentation de 50 centrales électriques de 1000 MW pendant plus de 50 ans [CRE-2005].

⁴ EBR1, Experimental Breeder Reactor, est le premier RNR-Na (1951), d'une puissance de 200 MWe.

⁵ Phénix est une centrale de démonstration mise en service industriel en 1974, d'une puissance de 250 MWe.

⁶ Superphénix est une centrale prototype mise en service en 1985, d'une puissance de 1200 MWe.

⁷ BN-350, RNR-Na, date de divergence 1973, d'une puissance de 150 MWe.

Russie, JOYO⁹ au Japon, PFR¹⁰ en Angleterre, et FBTR¹¹ en Inde [COU-2010]. Profitant du retour d'expérience de ces derniers réacteurs, le SFR de quatrième génération serait leur version évoluée, conçue pour une durée de vie de 60 ans [GUI-2010]. En France, le prototype Astrid¹² serait mis en place dès 2020 [GUI-2010].

On peut diviser un SFR en trois circuits principaux : primaire (I), secondaire (II) et tertiaire (III) (figure 1).

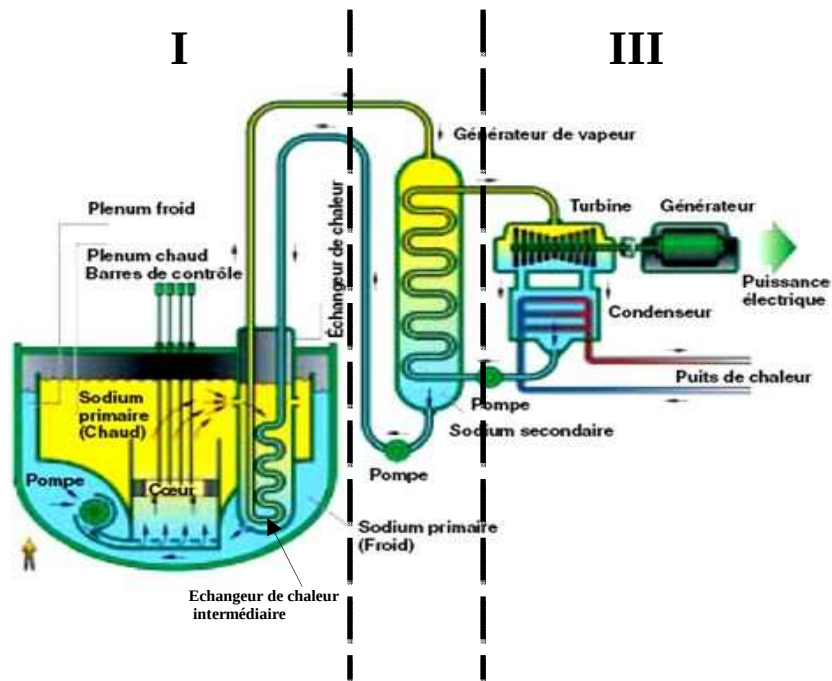


Figure 1 : Réacteur nucléaire à neutrons rapides refroidi au sodium (SFR) [CAR-2007].

Le rôle du circuit primaire est de produire l'énergie thermique issue de la fission nucléaire, afin de la transmettre au circuit secondaire grâce au caloporteur (sodium liquide). Le circuit primaire comprend (figure 1, partie I):

- une cuve en acier austénitique inoxydable 316L(N) ou martensitique 9% Cr [RAJ-2011], posée sur une dalle de béton, et dont les dimensions dépendent du type du circuit primaire : intégré de type piscine¹³ ou à boucles¹⁴ [SAG-2009] ; à titre d'exemple, la cuve métallique en acier 9% Cr du réacteur Phénix est de 11,8 m de diamètre, 13 m de hauteur, et 20 cm d'épaisseur,
- une pompe électromagnétique pour le transfert du sodium liquide,

⁸ BN-600, RNR-Na, date de divergence 1980, d'une puissance de 600 MWe.

⁹ JOYO, RNR-Na, date de divergence 1977.

¹⁰ PFR, Prototype Fast Reactor, date de divergence 1974, d'une puissance de 250 MWe.

¹¹ FBTR, Fast Breeder Test Reactor, date de divergence 1985, d'une puissance de 13,2 MWe.

¹² Astrid, Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration, est un prototype français de RNR-Na de 4^{ème} génération, d'une puissance de 600 MWe.

¹³ Circuit primaire intégré de type piscine : les pompes primaires et les échangeurs intermédiaires se trouvent à l'intérieur de la cuve principale, et ils sont plongés dans le sodium [CRE-2005].

¹⁴ Circuit primaire à boucles : les pompes primaires et les échangeurs intermédiaires sont à l'extérieur, et ils sont reliés à la cuve du réacteur par des tuyauteries [CRE-2005].

- un échangeur de chaleur intermédiaire,
- un cœur de forme hexagonale, comprenant :
 - des crayons (217 pour Phénix), où des pastilles de fuel (UO_2) sont empilées [MAR-2009] (figure 2.a),
 - une partie fissile du cœur (figure 2.a), constituée d'un combustible mixte contenant du plutonium et de l'uranium naturel enrichi à 20 % en plutonium et recouvert par l'uranium appauvri ; l'ensemble est gainé par un acier austénitique [CRE-2005],
 - des absorbeurs de neutrons supplémentaires et d'autres crayons destinés à la récupération des actinides mineurs (neptunium, américium et curium), afin de les transmuter en engendrant une énergie thermique supplémentaire [COU-2010].

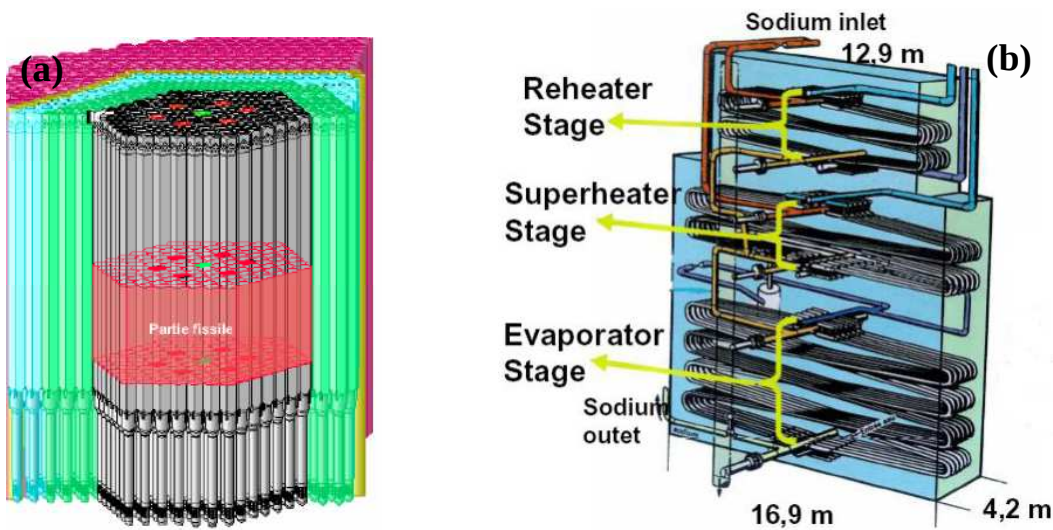
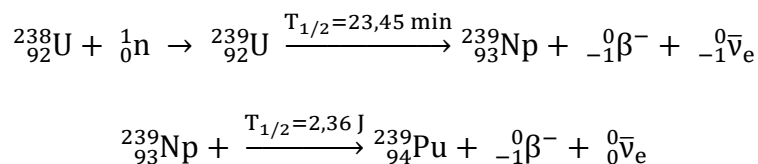


Figure 2 : a) Cœur du RNR, b) Générateur de vapeur du circuit secondaire du RNR [DUF-2009].

Dans le cœur des RNR, et contrairement aux réacteurs à neutrons thermiques (RNT), on cherche à ne pas ralentir les neutrons émis pour la fission, afin qu'ils disposent d'une énergie suffisante pour casser les noyaux de l'uranium ^{238}U , d'où l'utilisation du sodium (non modérateur) comme caloporteur. Les neutrons traversent la gaine et bombardent les noyaux de l'uranium 238, présents majoritairement dans le combustible, en formant un noyau de plutonium 239 selon les réactions suivantes [CRE-2005], [COU-2010] :



Le circuit primaire des SFR de nouvelle génération est parcouru par le sodium liquide primaire qui entre au niveau du cœur à 395 °C avec un débit variant entre 15675 kg/s et 16350 kg/s et une vitesse supérieure à 10 m/s, puis sort, après avoir absorbé la chaleur libérée par la fission nucléaire, à une température variant entre 569.2 °C et 576.8 °C [GAS-2010]. Le

sodium primaire est désormais radioactif et cède sa chaleur au sodium secondaire au niveau de l'échangeur de chaleur intermédiaire (figure 1, partie I). Le sodium secondaire est ensuite pompé vers le générateur de vapeur (GV) (figure 1, partie II, et figure 2.b). Le circuit secondaire a pour objectif d'éviter qu'un incident au GV mette en contact du sodium primaire radioactif avec de l'eau qui entoure les tubes [CRE-2005] (figure 2.b).

Le générateur de vapeur des SFR est un échangeur de chaleur fabriqué en acier 9Cr-1Mo modifié [KAN-2009], [THA-2010], [MAT-2011], à travers lequel se croisent la vapeur d'eau et le sodium secondaire (figure 2.b). Ce dernier est drainé du haut vers le bas via la conduite du GV, en cédant son énergie à l'eau, qui refroidit la conduite de l'extérieur en s'évaporant [THA-2010]. Le sodium sort alors refroidi, il est reconduit vers l'échangeur intermédiaire du circuit primaire, afin d'être réchauffé. Quant à la vapeur d'eau, elle sort du haut du GV avec une pression suffisante (de 15,2 MPa [HIL-2007]) pour faire tourner un groupe turboalternateur et produire de l'électricité, au niveau du circuit tertiaire du SFR (figure 1, partie III).

Les matériaux de structure des SFR sont conçus afin de résister sous des conditions drastiques. Ces conditions diffèrent d'un circuit à l'autre.

Le matériau de gainage étant exposé à l'irradiation à haute température, son choix s'est avéré crucial et a fait l'objet de plusieurs études [VIE-1998], [SER-2001]. En étant soumise à une forte dose d'irradiation neutronique, la gaine risque de gonfler¹⁵ et de rompre, comme c'est le cas pour certains aciers austénitiques (316, 15-15Ti), qui sont largement exploités dans les SFR [DUB-2011]. L'amélioration de la résistance au gonflement de ces aciers peut être obtenue en diminuant leur taux de chrome et en augmentant leur teneur en nickel. Ainsi, le remplacement de l'acier de gainage 316 (17Cr-12Ni) (Phénix) par l'acier 15-15Ti a permis d'augmenter d'un facteur 3 la durée de vie des assemblages du réacteur [DUB-2011]. Cependant, les aciers ferritiques et martensitiques, avec ou sans oxydes d'yttrium (ODS), présentent un meilleur comportement sous irradiation avec un gonflement négligeable [SER-2001], [DUB-2011]. Bien que l'acier austénitique 15-15Ti ait été sélectionné comme matériau de gainage pour Astrid, il est envisagé de le remplacer ultérieurement par les ODS ferritiques et martensitiques, qui sont en cours d'étude [DUB-2011].

Le choix du matériau du générateur de vapeur (circuit secondaire) est certainement le plus délicat, car le matériau doit présenter :

- de très bonnes propriétés mécaniques à haute température,
- une bonne compatibilité, non seulement avec le sodium qui est très corrosif, mais aussi avec l'eau qui est à une pression comprise entre 150 à 200 bar,
- une bonne résistance aux chocs thermiques, pouvant avoir lieu lors de la réalimentation en eau du GV asséché et chaud [VIE1998], [CRE-2005].

En plus de l'irradiation et des changements microstructuraux, les matériaux de structure au niveau des circuits primaire et secondaire des SFR sont soumis à des contraintes thermiques, monotones et/ou cycliques, tout en étant en contact avec le sodium liquide pour des

¹⁵ Le gonflement est une expansion volumique des matériaux irradiés, due à la création de cavités et de fortes modifications microstructurales. Il diminue fortement la ductilité et la ténacité de ces matériaux [DUB-2011].

températures comprises entre 150 et 550 °C. Ces conditions peuvent favoriser ou induire une dégradation des propriétés mécaniques des matériaux en conduisant à leur rupture prématurée. Plusieurs phénomènes tels que la corrosion et la fragilisation par les métaux liquides (FML) de plusieurs aciers en milieu sodium ont été mis en évidence [SKE-1994], [HIL-1995], [KAN-2009]. Les mécanismes associés à la sensibilité à la FML par le sodium demeurent toujours incompréhensibles et loin d'une approche globale.

OBJECTIF DE LA THÈSE

L'objectif de notre étude est d'évaluer, d'une manière qualitative et quantitative, les risques de FML de l'acier martensitique T91 par le sodium liquide et d'en élucider les mécanismes. Pour cela, nous avons mis au point une cellule en plexiglas, qui est installée sur une machine de traction-compression, et dans laquelle l'atmosphère est purifiée et contrôlée. Cet équipement nous permet d'effectuer des essais mécaniques en milieu sodium, en faisant varier les paramètres intrinsèques et extrinsèques qui favorisent la FML (température, vitesse de déformation, microstructure, dureté, conditions de mouillage), afin d'aboutir à une meilleure caractérisation de l'endommagement de l'acier T91 en contact avec le sodium et à la compréhension des mécanismes impliqués.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude bibliographique. Il présente quatre sous-chapitres. Le premier sous-chapitre se focalise sur les différentes propriétés du sodium, et les conditions de son utilisation en tant que caloporteur pour les SFR. Le deuxième sous-chapitre est consacré à la conception, la caractérisation métallurgique et les propriétés mécaniques de l'acier martensitique T91. Quant au troisième sous-chapitre, il englobe la définition du phénomène de la fragilisation par les métaux liquides (FML), les domaines et les conditions essentielles à son apparition, les modèles proposés qui l'interprètent, et les facteurs qui l'influencent. Le quatrième sous-chapitre résume les études effectuées sur la FML des alliages métalliques par le sodium liquide.

Le deuxième chapitre décrit d'une part le matériau étudié (acier T91), et d'autre part la procédure expérimentale originale mise en place, permettant d'effectuer des essais mécaniques en milieu sodium liquide.

Le troisième chapitre est divisé en deux sous-chapitres. Le premier sous-chapitre présente la mise en évidence du phénomène de FML de l'acier martensitique T91 par l'essai Small Punch Test (SPT) et l'impact des paramètres expérimentaux et intrinsèques du matériau. Le deuxième sous-chapitre présente l'essai de flexion 3 et 4 points, permettant d'obtenir des résultats quantitatifs sur la ténacité de l'acier T91 en milieu sodium.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'interprétation des résultats. La discussion est enrichie par des analyses et des observations supplémentaires, afin d'aboutir à un modèle du phénomène de FML de l'acier T91 par le sodium.

Enfin, un résumé des expériences effectuées et des résultats obtenus fait l'objet de la conclusion générale. Des perspectives à ce travail de thèse sont présentées.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LE SODIUM, L'ACIER T91, ET LA FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES

I.1. LE SODIUM COMME CALOPORTEUR DES RNR

Le caloporteur est un élément primordial dans les réacteurs nucléaires. Il doit assurer le bon transfert de la chaleur fournie par la fission nucléaire, sans pour autant perturber le mouvement des neutrons au sein du cœur du réacteur.

Choisir le bon caloporteur, c'est assurer un très bon rendement du réacteur, mais c'est aussi éviter des risques et des catastrophes. Un bon caloporteur pour les RNR doit non seulement être abondant et disponible à moindre coût, mais aussi présenter une large plage de température à l'état liquide, une très bonne conductivité thermique et une faible section efficace [ROD-1997]. La plupart des métaux liquides répondent à ces critères et, contrairement à l'eau, ils ne ralentissent pas les neutrons. Parmi tous les candidats suivants : Na, Pb, Bi, Li, K, Cs, Hg, Cd, Ga, Th, In, Sn, Rb, c'est le sodium qui a été retenu pour les RNR [ROD-1997].

I.1.1. Les différentes applications du sodium

Le sodium pur est un métal alcalin tout comme le lithium, le césium, le potassium et le francium (première colonne du tableau périodique). Il est le 6^{ème} élément en terme d'abondance dans la croûte terrestre et se trouve uniquement sous forme de composés (sel marin, sel fossile, carbonates Na_2CO_3 , nitrates ou Salpêtre du Chili NaNO_3).

Le sodium (Na) est connu et exploité depuis l'antiquité sous différents noms. Le Natron (carbonate de sodium hydraté), chez les égyptiens, était utilisé pour l'embaumement ou la momification. Le sodium est cité également dans la bible sous le nom Neter. Son symbole chimique Na vient du mot Natrium (du latin natrum), composé utilisé au moyen âge contre les maux de tête. Ce n'est qu'en 1807 que le sodium pur fut isolé par le chimiste et physicien Humphry Davy en utilisant l'électrolyse de la soude fondue [MOR-2001].

Comme les autres métaux alcalins, le sodium est mou, argenté et très réactif surtout avec l'eau et l'oxygène. Excepté son utilisation comme caloporteur dans les RNR ou dans les cellules photovoltaïques, le sodium est exploité aujourd'hui sous sa forme métallique dans l'industrie pharmaceutique, l'industrie des cosmétiques et pour la fabrication des pesticides. On le trouve également dans les batteries Na-S et les lampes à vapeur de sodium.

I.1.2. Propriétés physiques du sodium

Le sodium est un métal de structure cristallographique cubique centrée (CC), avec un paramètre de maille de 4,282 Å à 20 °C. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

A la pression atmosphérique le sodium fond à 97,85 °C et il s'évapore à 882,85 °C, ce qui montre sa large plage à l'état liquide (785 °C). Le tableau I.1 et la figure I.1 récapitulent l'évolution des principales caractéristiques physiques du sodium en fonction de la température.

Masse volumique $0 \leq T \leq 97,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\rho(\text{kg/m}^3) = 972,5 - 20,11 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$, T en K
Masse volumique $100 \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$	$\rho(\text{kg/m}^3) = 950,0483 - 0,2297537 \cdot T - 14,6045 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5,637710^{-9} \cdot T^3$, T en K
Tension superficielle $T > 400^{\circ}\text{C}$	0,15 N/m (le double de celle de H_2O à 25°C)
Conductivité thermique à l'état liquide	$\lambda(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 92,951 - 5,8087 \cdot T + 11,7274 \cdot 10^{-6} T^2$, T en $^{\circ}\text{C}$
Chaleur spécifique à l'état liquide	$C_p(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}) = 1436,715 - 0,5805379 \cdot T + 4,627274 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$ T en $^{\circ}\text{C}$
Vitesse du son dans Na $100 < T < 1400^{\circ}\text{C}$	$C(\text{m/s}) = 2\,577,2 - 0,5234 \cdot T$, T en $^{\circ}\text{C}$
Pression de vapeur $98 < T < 2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$P_s(\text{Pa}) = \text{EXP} \left[23,99 - \frac{12,58}{T} - 0,2241 \cdot \ln T + 1,712 \cdot 10^{-22} \cdot T^6 \right]$, T en K

Tableau I.1 : Propriétés physiques du sodium [MOR-2001].

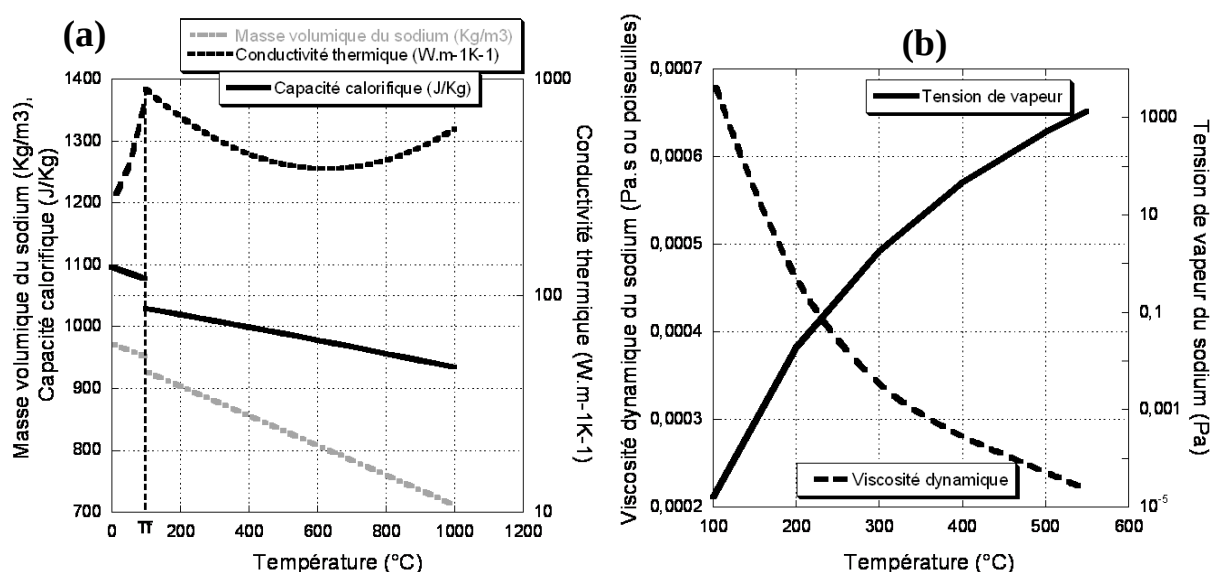


Figure I.1 : Evolution des propriétés physiques du sodium en fonction de la température.

Lorsque le sodium passe de l'état solide à l'état liquide, sa masse volumique chute de 3%. Puis celle-ci diminue en fonction de la température de façon quasi-linéaire et demeure toujours inférieure à celle de l'eau. Quant à sa conductivité thermique, elle présente une discontinuité et chute de 30 % à la température de fusion. La conductivité thermique du sodium à la pression atmosphérique est 100 à 150 fois supérieure à la conductivité de l'eau pressurisée à 150 bar, entre 20 et 350 $^{\circ}\text{C}$ (figure I.1.a). De plus, grâce à sa conductivité électrique, le sodium peut être pompé par des pompes électromagnétiques avec un rendement beaucoup plus important que celui des pompes hydrauliques [LAT-2009].

Le sodium est très peu volatil par rapport à l'eau. Sa pression de vapeur à 550 $^{\circ}\text{C}$ (1300 Pa) est proche de celle de l'eau à 10 $^{\circ}\text{C}$ (1500 Pa) (figure I.1.b). Quant à sa viscosité dynamique, elle diminue avec la température, et atteint des valeurs très basses à partir de 400 $^{\circ}\text{C}$, où le sodium est trois fois moins visqueux que l'eau à 20 $^{\circ}\text{C}$.

Le sodium est un très bon conducteur sonore tant à l'état liquide qu'à l'état solide (tableau I.1). Cette propriété est peu influencée par la température. Elle est primordiale pour un

caloporteur, car elle permet la visualisation et la détection des fuites au niveau de la cuve des SFR, grâce aux techniques basées sur l'utilisation des ultrasons (figures I.2.a et b).

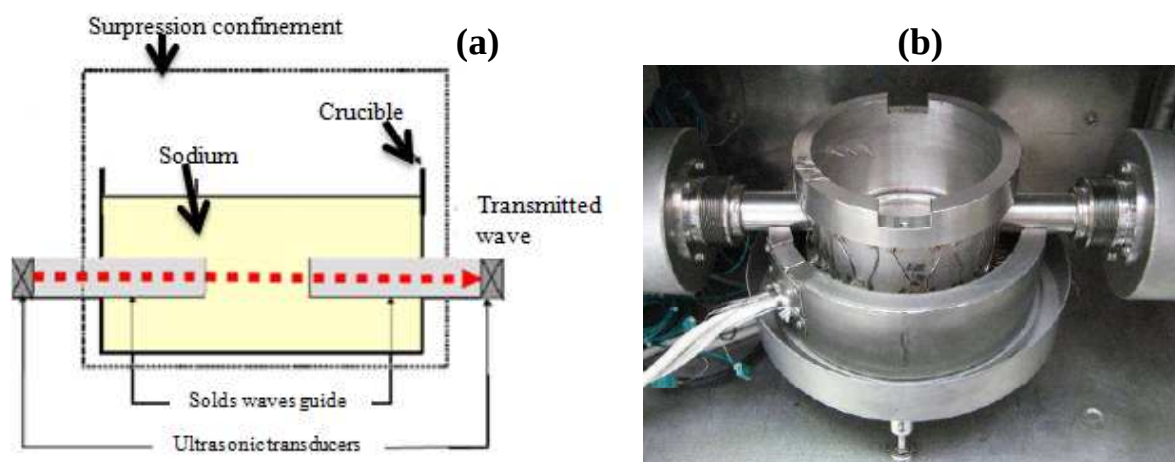


Figure I.2 : couplage acoustique des transducteurs à ultrasons pour l'inspection en service des réacteurs SFR [LAT-2009].

Cependant, l'efficacité de ce type de contrôle nécessite un mouillage parfait des matériaux de structure et la réduction des taux d'impuretés (gaz) dans le sodium liquide.

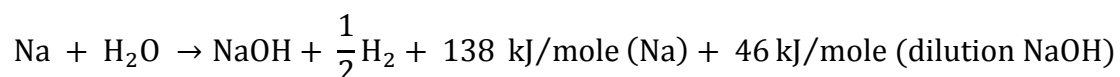
I.1.3. Propriétés chimiques du sodium

Le sodium possède comme tous les autres métaux alcalins un seul électron sur sa dernière couche. Il est par conséquent très réducteur. Il a donc tendance à céder cet électron pour être stable et retrouver ainsi la même configuration électronique que le néon.

Excepté l'absence de réaction avec l'huile de paraffine et les gaz neutres, la réaction du sodium avec les autres éléments est parfois très violente (H_2O) et parfois très rapide (alcool, oxygène). On récapitule dans ce qui suit ces réactions ainsi que leurs degrés de gravité dans un ordre décroissant.

I.1.3.1. Réaction du sodium avec l'eau

La réaction du sodium avec l'eau est très rapide et fortement exothermique (138 kJ/mole). Elle conduit à la formation de la soude et à un dégagement de bulles d'hydrogène à la surface du sodium. Le caractère explosif de la réaction est attribué à l'hydrogène qui, en atteignant le taux de 4% et en étant en contact avec l'oxygène, explose.



I.1.3.2. Réaction du sodium avec l'air

Au contact de l'air, le sodium réagit avec l'humidité (H_2O), l'oxygène (O_2) et le gaz carbonique (CO_2). On distingue deux cas de figure selon l'état du sodium : solide ou liquide.

A l'état solide, au contact de l'air, le sodium perd en quelques secondes son éclat métallique argenté (figure I.3.a) et sa couleur devient grise. Il s'agit de la première étape d'oxydation où le sodium réagit avec l'oxygène et la vapeur d'eau dans l'air. Rodriguez et al [ROD-1997] ont effectué des essais à l'air rigoureusement sec. Le sodium se ternit toujours et sa surface devient grise. Les analyses de la couche oxydée révèlent la présence de Na_2O qui est un oxyde stable et capable de protéger le sodium de son environnement [ROD-1997] (figure I.3.b). La réaction chimique correspondante à cette première étape est la suivante :

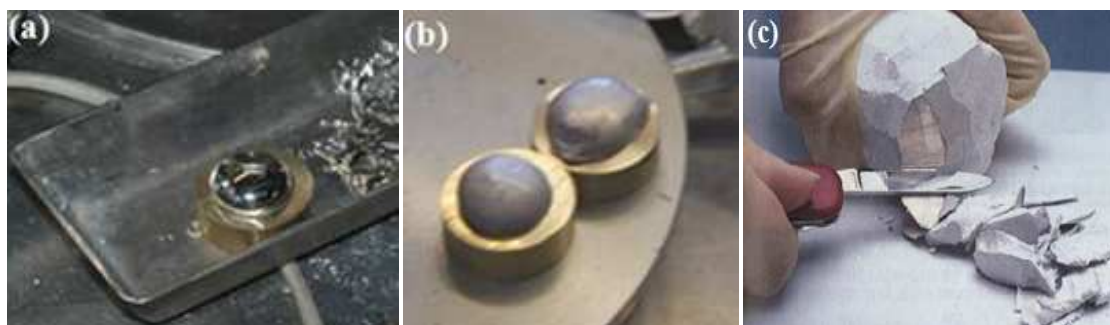
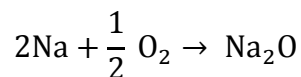


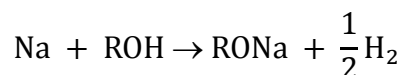
Figure I.3 : Le sodium solide : a) Avant oxydation, b) Première étape d'oxydation, c) Deuxième étape d'oxydation.

La deuxième étape comprend une autre réaction rendant la surface du sodium blanche comme neige après un temps d'exposition à l'air plus important. Cette couche blanche est constituée de cristaux solides de carbonate de sodium Na_2CO_3 qui se forment suite à la réaction entre la couche oxydée (Na_2O) et le gaz carbonique se trouvant dans l'air. Cette couche est protectrice et joue le rôle d'un rempart entre le sodium et l'humidité de l'air [ROD-1997] (figure I.3.c).

A l'état liquide, le sodium s'enflamme en contact de l'air (O_2) à partir de 122-127 °C et il émet une épaisse fumée blanche avec une flamme jaune [PAS-1960].

I.1.3.3. Réaction du sodium avec les alcools

Le sodium réagit avec les alcools selon la longueur de leur chaîne carbonée (R). Plus cette chaîne est longue, plus lente sera la cinétique de la réaction [MOR-2001].



L'alcool est un bon moyen pour nettoyer les différents composants des RNR du sodium. D'une part, la réaction est lente et non explosive, et d'autre part, cette réaction s'effectue en l'absence de formation de soude NaOH qui est très corrosive pour les matériaux de structure. Le nettoyage du sodium par l'alcool est souvent complété par l'utilisation du dioxyde de carbone CO_2 qui réagit avec les résidus.

En plus du caractère très réactif du sodium, la solubilité de certains éléments métalliques et non-métalliques dans le sodium est importante à prendre en compte. En effet, suivant la température et la teneur de ces éléments, des composés peuvent se former et précipiter.

I.1.3.4. Solubilité de l'oxygène dans le sodium

En présence d'une forte teneur en oxygène (>3%), le sodium liquide s'enflamme. En revanche, quand cette teneur est faible, l'oxygène est dissous. Les mesures expérimentales de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide sont compliquées. Plusieurs lois empiriques ont été proposées par Beisswenger et Dorner [BEI-1968], Berge et al [BER-1975], Borgstedt et al [BOR-1987], Sridharan et al [SRI-1989] et Thorley [THO-1989]. La solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide en fonction de la température est donnée par la loi de Noden (équation I.1) [EIC-1968], largement utilisée au CEA et dans la littérature. Cette loi sera, dans la suite du travail, fréquemment employée pour évaluer nos teneurs en oxygène dans le bain de sodium.

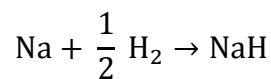
$$\text{Log}_{10}[\text{O}]_{\text{ppm}} = 6,467 - \frac{2444,5}{T} \quad \text{I.1}$$

Avec [O] la concentration en oxygène dissous en ppm (en poids) et T la température en K. L'oxygène est peu soluble dans le sodium entre sa température de fusion et 200 °C. La teneur maximale en oxygène dissout à 118 °C est de 1 ppm (figure I.4.a).

Dans les SFR, le sodium est purifié et la teneur en oxygène maintenue à une valeur inférieure à 3 ppm, grâce à la technique du piège froid. Le principe de cette technique consiste à dériver une quantité de sodium des circuits primaire et intermédiaire vers un échangeur sodium/sodium externe, afin de le refroidir entre 110 et 140 °C et sursaturer ses impuretés [CRE-2005]. Ces dernières vont cristalliser sous forme d'oxyde de sodium (Na_2O), puis grossir sur des supports métalliques de laine d'acier [ROD-2004]. La teneur en impuretés du sodium est contrôlée par un indicateur de bouchage, qui comprend un orifice refroidi graduellement où les oxydes viennent se déposer afin de le boucher, causant une abrupte hausse de la perte de charge. La température correspondant à cette perte est dite température de bouchage et elle correspond à quelques ppm d'oxygène [CRE-2005].

I.1.3.5. Solubilité de l'hydrogène dans le sodium

Dans le cas où le sodium est saturé en hydrogène, le sodium réagit avec l'hydrogène pour former le cristal ionique NaH (précipités) selon la réaction suivante :



NaH est un cristal cubique à faces centrées type NaCl, de couleur blanche à grise, qui fond à 425 °C. Il explose avec l'eau et réagit violemment avec l'éthanol.

Hors saturation, l'hydrogène est soluble dans le sodium liquide. Sa solubilité en fonction de la température est donnée par la loi de Whittingham (équation I.2, figure I.4.a) [WHI-1976].

$$\text{Log}_{10}[\text{H}]_{\text{ppm}} = 6,467 - \frac{3023}{T} \quad \text{I.2}$$

Avec [H] la concentration en hydrogène dissous en ppm, T la température en K.

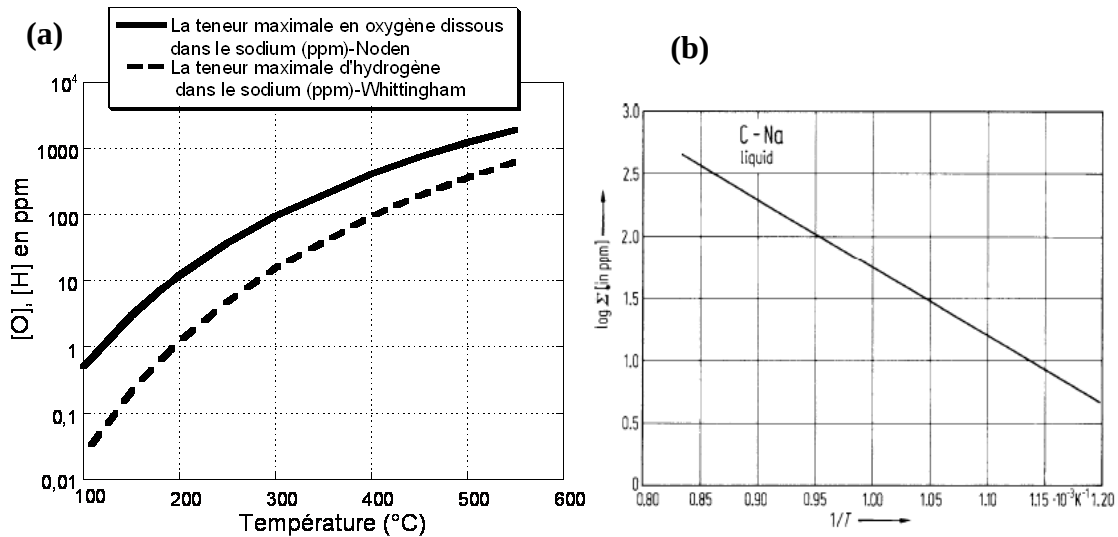


Figure I.4 : Courbe de solubilité de : a) l'oxygène et de l'hydrogène, b) du carbone dans le sodium [LAN-1970].

Tout comme l'oxygène, l'hydrogène est peu soluble dans le sodium à basse température. A 118 °C, le sodium contient au maximum 0,05 ppm d'hydrogène.

I.1.3.6. Solubilité du carbone dans le sodium

Tout comme l'oxygène et l'hydrogène, la relation empirique donnant la solubilité du carbone dans le sodium est une loi dite d'Arrhenius : $\text{Log}_{10}C = A - B/T$ où C est la solubilité du carbone en ppm, T est la température en K. A et B sont des constantes empiriques présentées dans le tableau I.2.

A	B	T (°C)	C (ppm)	Références
2.15	297	147-700	28-70	[GRA-1957]
6.50	5450	700-1015	8-185	[MCK-1969], [GEH-1970]
7.20	5465	600-950	8,7-539	[LON-1970]
6,71	5679	575-700	1-180	[SAL-1972]
6,646	5970	273-827	5-16	[JOH-1973]
7,02	5642	400-985	0,04-342	[RUM-1982]

Tableau I.2: Valeurs de solubilité du carbone dans le sodium selon la température en °C.

La présence du carbone dans le sodium peut conduire à des transferts de masse avec le carbone des matériaux de structure (carburation, décarburation) en conduisant à la corrosion et la création de défauts de surface [ERE-1977], [RAD-1981], [YOS-2004], [MEI-2007].

I.1.3.7. Solubilité du fer et des éléments métalliques des aciers dans le sodium

La solubilité du fer dans le sodium pur est négligeable même à haute température (figure I.5.a) [PRE-1995]. En revanche, même si leurs coefficients de diffusion dans le sodium pur sont très faibles, tous les éléments d'addition de l'acier (Cr, Ni, Mn...ect) sont susceptibles d'être dissous dans le sodium [MOR-2001].

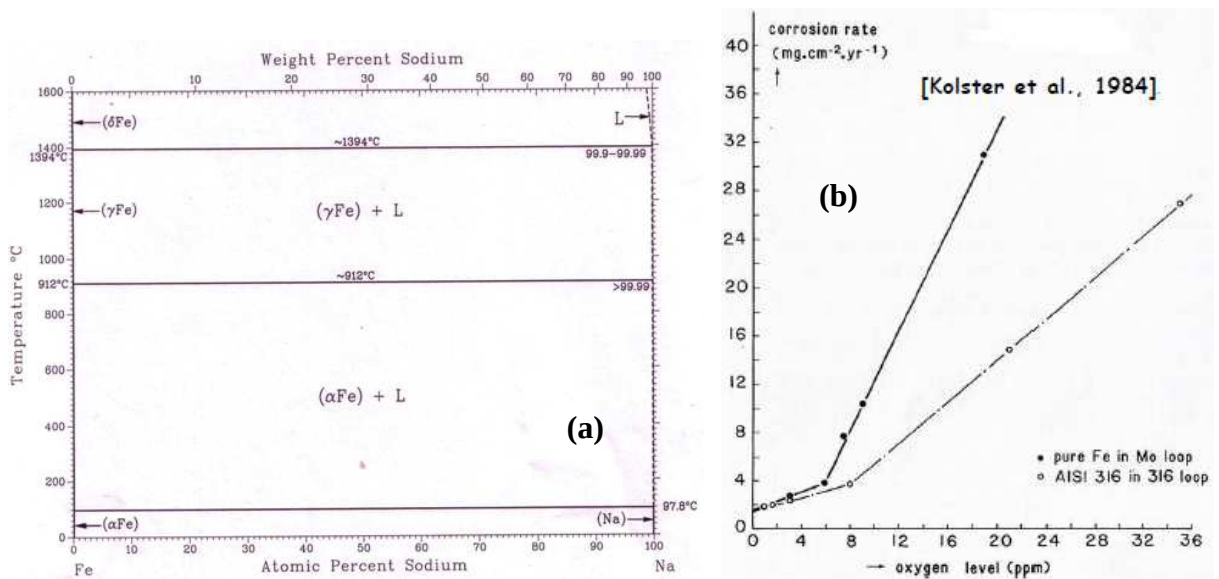


Figure I.5: a) Diagramme de phases Na-Fe [PRE-1995], b) Effet de l'oxygène sur la vitesse de corrosion du fer par le sodium [COU-2009].

A haute température (>500 °C), le sodium corrode le fer et les aciers avec des cinétiques qui dépendent directement de son taux d'impuretés. Par exemple, l'oxygène dans le sodium accélère la corrosion du fer pur et de l'acier inoxydable 316 pour des taux supérieurs respectivement à 6 et 8 ppm (figure I.5.b) [COU-2009].

Le sodium est un bon caloporteur pour les RNR, présentant de meilleures propriétés physico-chimiques. Cependant, son caractère corrosif et la solubilité de certains éléments d'addition des aciers sont des aspects à prendre en considération dans le choix des matériaux de structure. Parmi les matériaux candidats, l'acier martensitique T91 est envisagé, et c'est sur son comportement en milieu sodium que se focalise la présente étude.

I.2. L'ACIER T91 COMME MATERIAU DE STRUCTURE DES RNR

L'une des plus importantes périodes de la civilisation et de la métallurgie fut quand le fer puis l'acier ont remplacé le bronze. Le fer a été exploité durant 300 ans après 1200 avant J.-C [MAD-1992], mais ses caractéristiques mécaniques n'étaient pas satisfaisantes, ce qui a conduit les métallurgistes de cette époque à le chauffer en lui ajoutant du sang (C, N, P, Cu, Mo...etc.), puis à essayer des traitements thermiques et chimiques, restés secrets jusqu'à lors, afin d'augmenter sa dureté et sa ténacité [MAD-1992].

La martensite dans les aciers fut exploitée depuis l'antiquité, sans être connue, pour supporter les chargements mécaniques importants, fabriquer des épées, des sabres et des outils d'élégance [CRA-1999]. A partir de fouilles menées à Chypre en 1971, des couteaux du 11^{ème} siècle avant J.-C ont été retrouvés, ce qui montre que les métallurgistes de la Chypre antique avaient trouvé une technique de carburation et de trempe. Une autre fouille a eu lieu au nord de la Galilée, en 1976, où des outils de mineurs ont été découverts. Leurs analyses métallurgiques montrent une structure martensitique lenticulaire, et prouvent la maîtrise de l'élaboration des aciers à cette époque (figure I.6.a et b) [DAV-1985], [AST-1986].

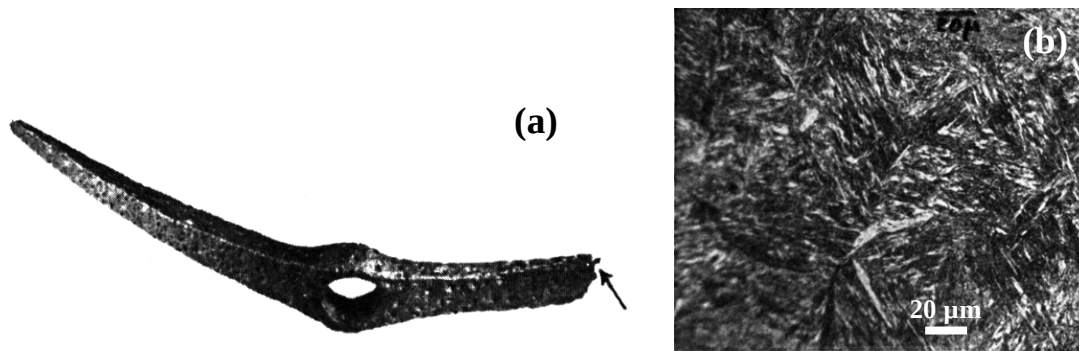


Figure I.6 : La sélection du mineur M. Adir en Galilée du nord (13ème au 12ème siècle A.C) : a) Pioche après nettoyage électrolytique, b) Structure martensitique lenticulaire de la pièce légèrement trempée [ROB-1998].

Vers la moitié du 19^{ème} siècle, suite à la révolution industrielle, et avec l'immense avancée des techniques d'élaboration des aciers, certaines nuances d'acier commencent alors à apparaître. Dans les années 1930, l'acier 2.25%Cr-1%Mo était utilisé dans l'industrie pétrolière pour sa ductilité et sa bonne résistance à la traction et au fluage à des températures supérieures à 454 °C. Par contre, sa ténacité et sa durée de vie en fluage diminuent sensiblement quand il est exposé autour de 540 °C pendant de longues périodes [CHE-1988]. Sa mauvaise résistance à la corrosion a conduit à l'élaboration de l'acier 9%Cr-1%Mo à partir de l'année 1936. Les propriétés mécaniques de ce dernier ont été améliorées en lui ajoutant du niobium et du vanadium, d'où l'appellation 9Cr-1Mo modifié (figure I.7) [VIS-2000]. Il a été utilisé dans l'industrie pétrolière française dans les années 50 sous la désignation EM12 [NIC-2001].

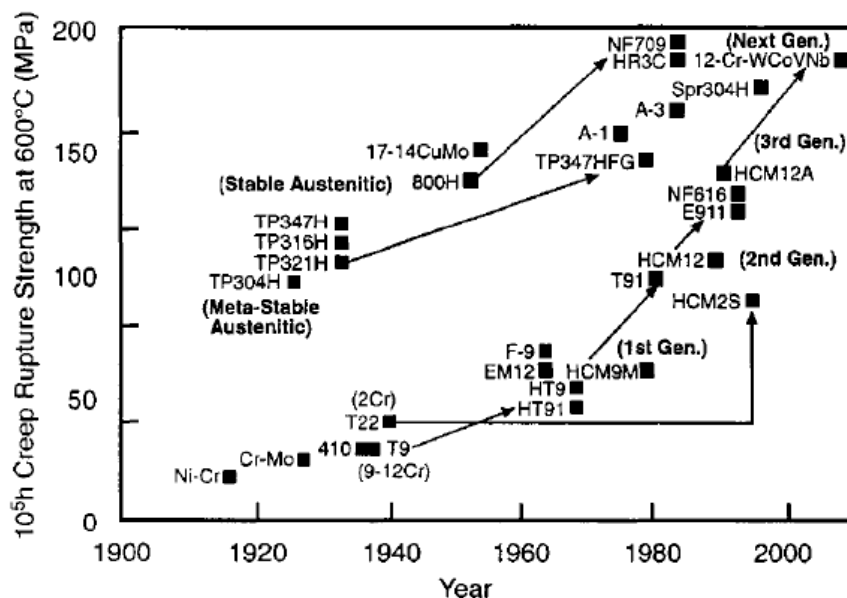


Figure I.7: Evolution des nuances d'aciers résistant au fluage [VIS-2000].

Vers les années 1960-1970, les aciers à 9%Cr ont été encore améliorés, et de nouvelles désignations sont alors apparues telles que : HCM9M, HT9, Tempaloy F9 et HT91 (figure I.7) [VIS-2000]. Ce dernier a été largement utilisé pour les pipelines en Europe.

Ce n'est que vers la fin des années 70 que l'acier P91 a été élaboré [VIS-2000]. Il était destiné aux réacteurs de fusion nucléaire américains, du fait de sa très bonne résistance au fluage sous irradiation par rapport à l'acier HT9.

I.2.1. Conception et microstructure de l'acier martensitique T91

L'acier T91 est un matériau de structure candidat pour la cuve et pour les conduites (pipes) des réacteurs nucléaires de quatrième génération refroidis au sodium [KLU-2007]. En plus de sa très bonne soudabilité, sa bonne résistance au fluage [TOTE-2006] et sa bonne tenue sous irradiation, l'acier martensitique T91 présente une conductivité thermique élevée, un coefficient d'expansion thermique bas et une bonne résistance à la corrosion sous contrainte [KAN-2009]. L'acier T91 doit ses propriétés à sa composition chimique et à sa structure cristallographique et microstructurale.

Le chrome (Cr) est un élément d'addition qui, non seulement contribue à l'amélioration de la résistance à l'usure et à l'abrasion, mais qui est aussi primordial pour obtenir une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion [TOT-2006], [SHO-2010]. La présence d'au moins 12 % de chrome dans les aciers permet de former une couche continue protectrice d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), qui isole le matériau de son environnement [MAS-1990], [MAR-2005]. Concernant l'acier T91 qui contient 9% de chrome (<12 %), une couche discontinue et des précipités d'oxyde de chrome peuvent être présents au niveau de sa surface. En revanche, des couches continues de spinelle FeCr_2O_4 et Fe_3O_4 sont successivement formées [MAR-2005].

L'obtention de la martensite nécessite la présence de la phase austénitique à haute température. La figure I.8.a illustre le domaine d'existence de l'austénite pour des teneurs en chrome comprises entre 0 et 12,5 % entre 830 et 1400 °C [MAS-1990]. Le chrome diminue la température d'austénitisation. Pour l'acier à 9%Cr, l'austénitisation peut s'effectuer entre 850 et 1200 °C. Il faut toutefois choisir une température et un temps d'austénitisation modérés, afin d'éviter un grossissement des grains, et par conséquent, une limite d'élasticité et une résistance mécanique basses (figure I.8.b) [BRA-1991], [KRA-1999].

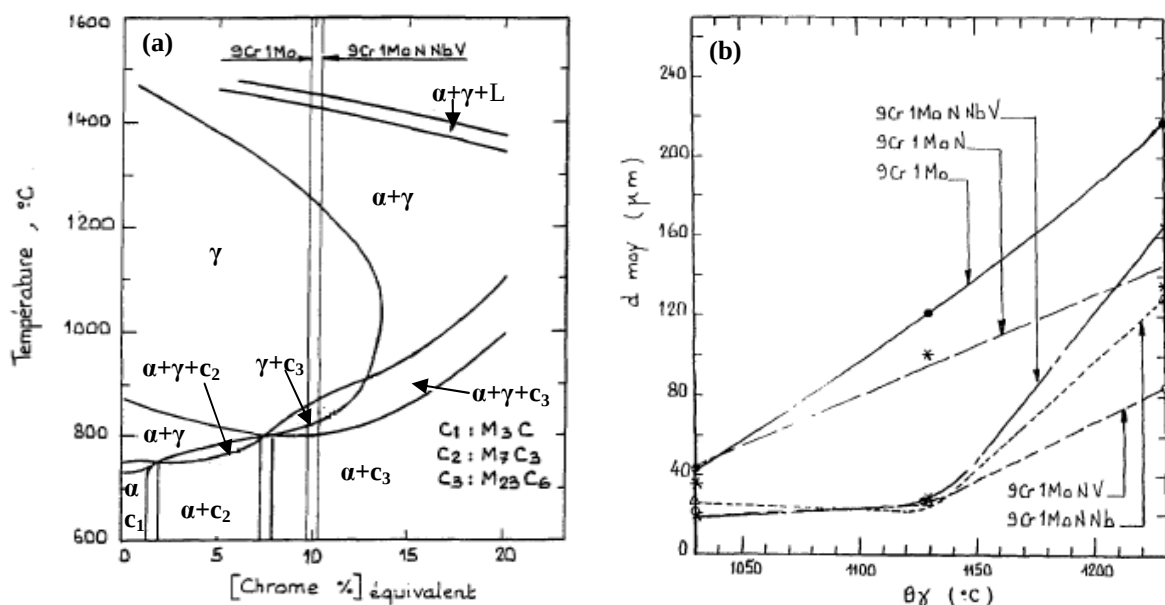


Figure I.8: a) Diagramme Fe-Cr-0,1%C, b) Effet de la température d'austénitisation sur les valeurs du diamètre moyen de l'ancien grain de l'austénite (d) en µm [BRA-1991].

Comme l'illustre le diagramme TRC de l'acier T91 (figure I.9), une austénitisation d'une heure en moyenne à 1000 °C, suivi d'un refroidissement à l'air en dessous de 400 °C, permet d'obtenir une structure martensitique.

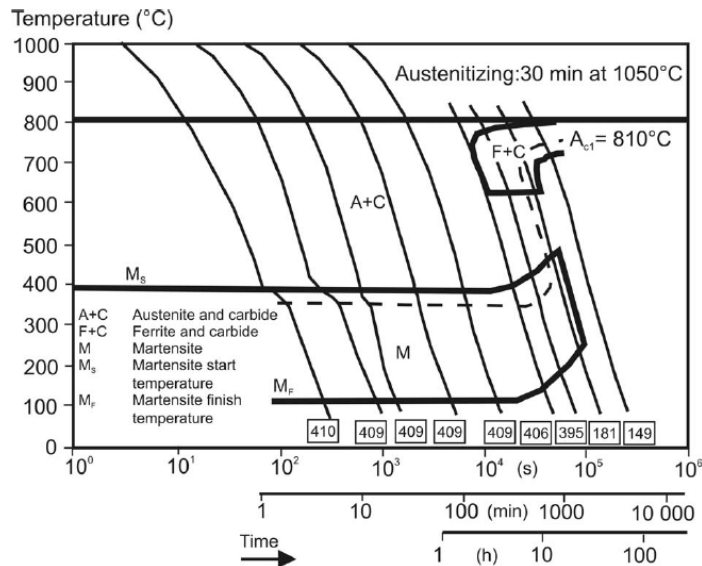


Figure I.9: a) Diagramme TRC de l'acier T91 [RAS-1992].

La transformation martensitique désigne en général une transformation displacive, provoquant de faibles déplacements ou des cisaillements des atomes du fer, de l'ordre du dixième de la distance interatomique. Les cisaillements s'effectuent parallèlement à un plan fixe dit «plan d'accolement». La figure I.10.a illustre la maille cubique à faces centrées de l'austénite γ . Le refroidissement rapide de l'austénite permet le passage à la phase martensitique α' cubique centrée (CC), grâce à un rétrécissement suivant l'axe a_3 , et une expansion de même ampleur selon les deux axes a_1 et a_2 (figures I.10.b, c et d) [BHA-2001], en empêchant la précipitation de carbures. Les atomes de carbone restent piégés dans leurs sites interstitiels et occupent certaines arêtes du cube de la maille CC. Le réseau CC est en réalité quadratique et contient une densité importante de dislocations.

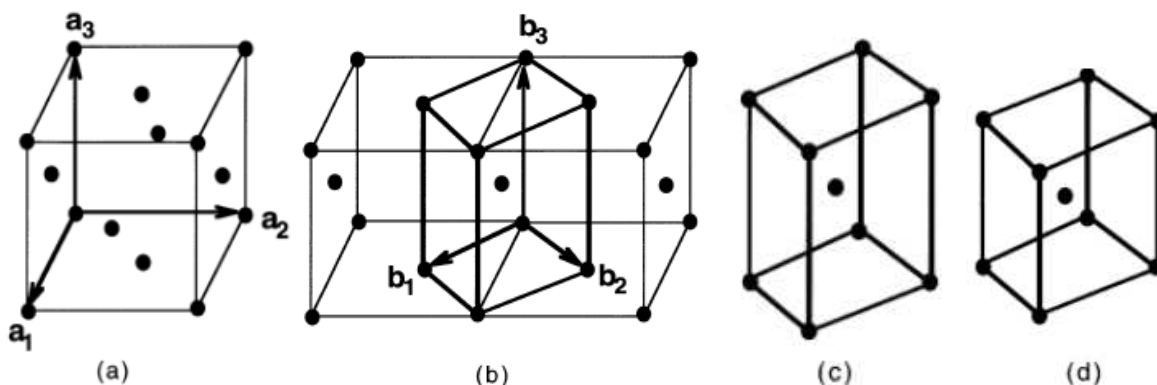


Figure I.10: Les étapes de la transformation martensitique : a) et b) Mailles CFC de l'austénite, c) Maille tétragonale centrée de l'austénite, d) Maille CC de la martensite [BHA-2001].

La phase α' ainsi obtenue est thermodynamiquement métastable et présente des relations cristallographiques communes avec la phase mère γ telles que les plans denses $(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$ et les directions $[0-11]_\gamma // [1-11]_{\alpha'}$ [MUR-1997].

Après la trempe, un traitement de revenu est requis afin de restaurer la structure de l'acier T91. Selon la température du revenu, la taille et la distribution des précipités changent. Par contre, la taille des anciens grains austénitiques reste constante. Le revenu standard de l'acier T91 comprend un maintien d'une heure à 750 °C, suivi d'un refroidissement à l'air. La microstructure comprend alors les grains austénitiques initiaux de taille moyenne de 20 μm , colonisés par des blocs et des paquets de lattes (figures I.11.a et b). La taille moyenne des lattes de martensite est de $6,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$, mesurée par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD¹⁶) (figure I.11.a) [HIL-1981], [SEN-1986], [VIV-2009], [KEL-2010]. Les lattes contiennent à leur tour une densité importante de dislocations de l'ordre de $2,37 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [VIV-2009], et qui sont stabilisées par des précipités secondaires de type $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, formés pendant le revenu. Ces derniers décorent aussi les joints de lattes ainsi que les anciens joints de grains austénitiques (figure I.11.c).

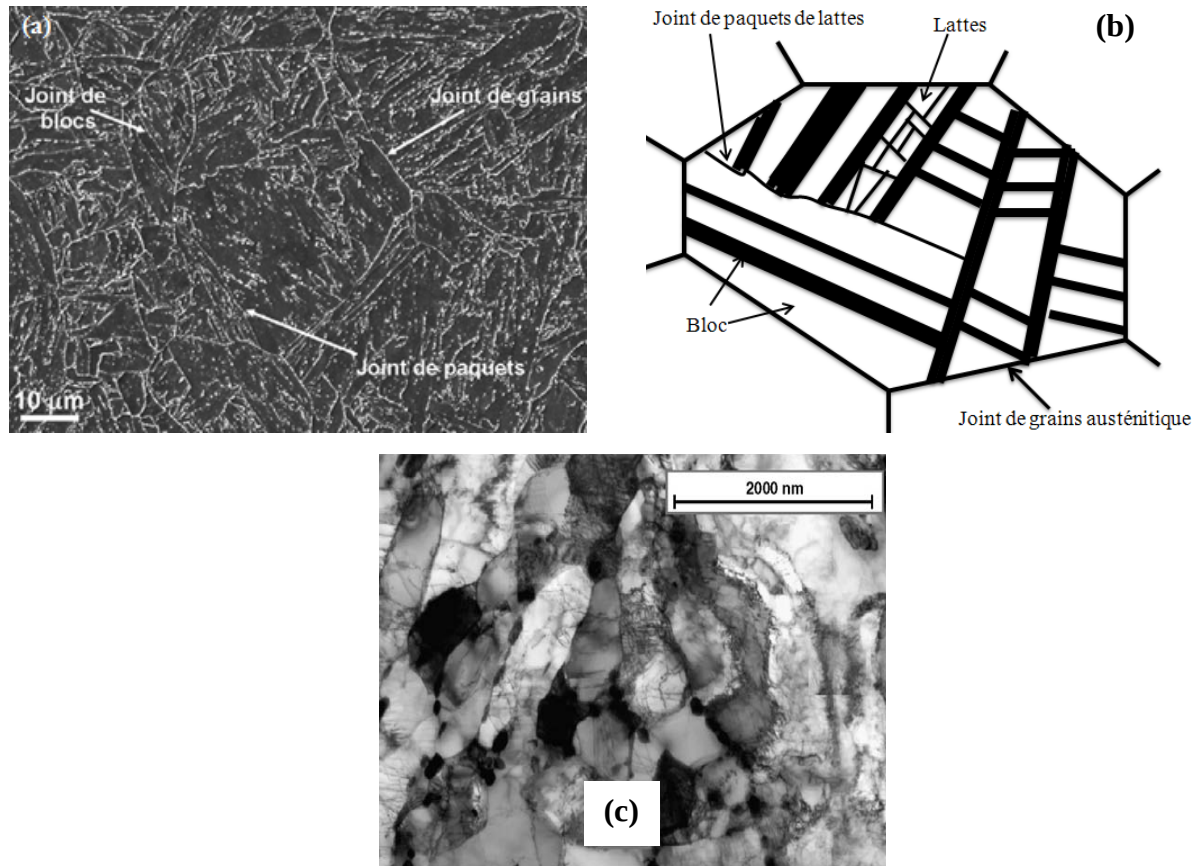


Figure I.11: Acier P91, 1062 °C/1,1h - air – 762 °C/2,2h – air : a) Anciens grains austénitiques, colonisés par des lattes de martensite, b) Schéma détaillant la structure martensitique en lattes, c) Précipités secondaires décorant les joints de lattes [VIV-2009].

Les précipités secondaires M_{23}C_6 (M est souvent du chrome) commencent à se dissoudre dès 900 °C et disparaissent au-delà de 1130°C [ISL-2010]. Leur taille maximale est de 300 nm et

¹⁶ EBSD : Electron Backscattered Diffraction

est proportionnelle à la température du revenu (160 nm pour un revenu à 550 °C). Ils précipitent préférentiellement aux anciens joints de grains d'austénite et aux joints et paquets de lattes, et stabilisent la sous-structure en bloquant le mouvement des sous joints [ALI-2009] (figure I.11.c). La structure cristallographique des précipités Cr_{23}C_6 est cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille compris entre 1,057 et 1,068 nm [Ali-2009]. La maille de Cr_{23}C_6 contient, 116 atomes dont 92 de chrome et 24 de carbone (figure I.12.a) [EME-1968].

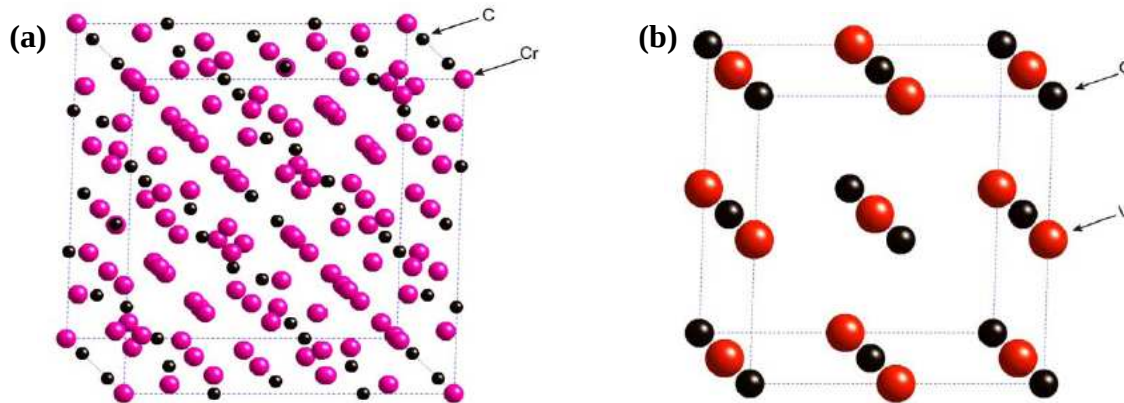


Figure I.12 : a) Maille d'un précipité secondaire Cr_{23}C_6 , b) Maille d'un précipité primaire MX (VC) [Ali-2009].

L'ajout des éléments fortement carburigènes tels que le molybdène, le vanadium, le titane et le niobium permet d'avoir des précipités primaires de type MX très stables thermodynamiquement par rapport aux précipités secondaires [BRA-1991], [ALI-2009]. Ils précipitent préférentiellement dans les enchevêtrements de dislocations à l'intérieur des lattes, et au niveau des joints de grains, en épinglant les dislocations. Ils sont de structure CFC type NaCl (figure I.12.b) et leurs paramètres de maille sont donnés au tableau I.3 [Ali-2009].

Précipités Primaires MX	Se forment durant	Sites préférentiels	Caractéristiques	Paramètre de maille (nm)
NbC / NbN	Solidification, trempe	Enchevêtrements des dislocations à l'intérieur des lattes, et joints de grains	Très stables, de structure CFC type NaCl, durcissent l'acier en épinglant les dislocations, et retiennent le grossissement des grains	0,439-0,447
VC / VN				0,417-0,413
TiC - TiN				0,433-0,424
Précipités secondaires				
M ₂₃ C ₆	Revenu	Joints de grains austénitiques et joints de lattes	Structure CFC, contribuent au durcissement structural de l'acier et augmentent la résistance au fluage, leur vitesse de croissance est moyenne	1,057-1,068
M ₂ XCr ₂ N	Revenu au-dessous de 700 °C	A l'intérieur des sous-grains, lattes, et enchevêtrements de dislocations	Dissolution durant le fluage à haute température	-
MX(VN)	Revenu au-dessus de 700 °C		Grande stabilité durant le fluage	-

Tableau I.3 : Caractéristiques des précipités présents dans l'acier T91 [Ali-2009].

Pour des températures de revenu inférieures à 700 °C, des précipités M_2XCr_2N apparaissent à l'intérieur des lattes et contribuent au durcissement structural de l'acier T91 (tableau I.3). En revanche, ils se dissolvent durant le fluage ou à haute température [ALI-2009].

Selon la température du revenu de l'acier T91, une différence dans la distribution et la taille des précipités a été constatée [TOTE-2006], [ZEM-2007], [LON-2008]. Pour une température de revenu de 500 °C, les précipités sont plus denses et plus fins et ils sont souvent à l'intérieur des lattes (figure I.13.a). La sous structure n'est pas restaurée et comprend des dislocations enchevêtrées et épinglées à l'intérieur des lattes, réduisant sensiblement le domaine plastique du matériau. Par conséquent, le matériau devient plus dur, 450 HV, et sa limite d'élasticité est deux fois plus grande, soit 1050 MPa, contre 450 MPa pour une température de revenu de 750 °C [LON-2008].

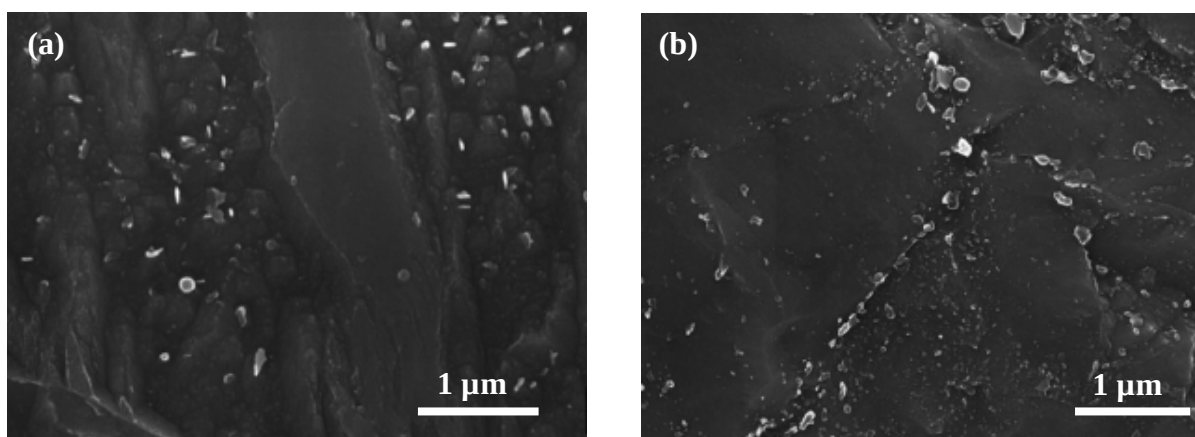


Figure I.13: a) Acier T91 revenu à 500 °C, présentant des précipités intra-lattes, b) Acier T91 revenu à 600 °C, présentant des précipités inter-lattes [LON-2008].

Pour une température de revenu de 600 °C, les précipités grossissent et décorent préférentiellement les joints de lattes et les anciens joints de grains austénitiques (figure I.13.b). La dureté du matériau diminue à 350 HV.

La température de revenu joue un rôle clé dans le durcissement de l'acier T91. Elle pourra être exploitée pour obtenir des duretés proches de celles obtenues par effet d'irradiation. En effet, l'acier T91 revenu à 550 °C présente une dureté similaire à l'acier T91 revenu à 750 °C, irradié avec une dose de 7 dpa à 400 °C [GUP-2006].

I.2.2. Déformation plastique de l'acier T91

L'acier martensitique T91 se déforme par glissement des dislocations à moyenne et haute température, à faible vitesse de déformation. En revanche, à basse température et à des vitesses de déformation élevées, le maclage est favorisé.

Kellera et al [KEL-2010] ont étudié les mécanismes de déformation plastique de l'acier martensitique T91 modifié revenu pendant une heure à 750 °C, en effectuant des essais de traction entre 27 et 427 °C. L'évolution de la structure des dislocations ainsi que les différents paramètres et contraintes d'écoulement ont été étudiés en fonction de la température et de la déformation plastique (figure I.14.a).

La loi d'écrouissage utilisée est celle d'Hollomon : $\sigma = K\varepsilon_p^n$, où σ est la contrainte vraie, ε_p est la déformation plastique vraie. K et n sont respectivement, une constante et l'exposant d'écrouissage. La contrainte σ est la somme d'une contrainte athermique et d'une contrainte thermique. Cette contrainte σ représente la friction du réseau (σ_i), ainsi que toutes les interactions dislocation-dislocation, dislocation-précipités et dislocation-sous joints de grains :

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{\text{dislocation}} + \sigma_{\text{précipités}} + \sigma_{\text{sous joint de grains}} \quad \text{I.3}$$

Le volume d'activation reflète le libre parcours moyen des dislocations mobiles, activées thermiquement. Il est donné par $V_a = L \cdot b \cdot \Delta$, où L est la longueur des dislocations, Δ est leur libre parcours moyen et b est leur vecteur de Burgers. Le comportement mécanique de l'acier T91 peut être décrit selon trois plages de température (figure I.14.a) [KEL-2010].

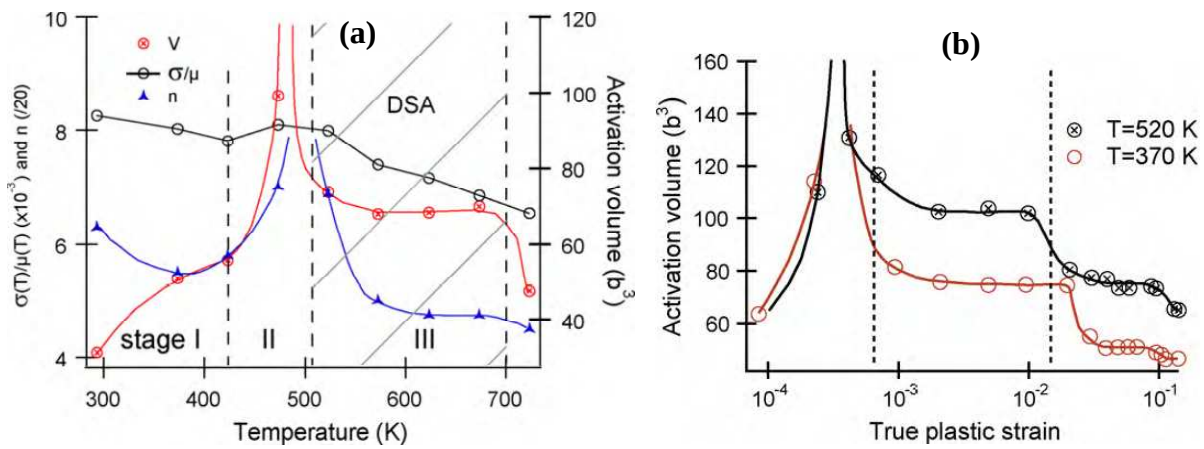


Figure I.14: a) Synthèse des trois domaines du comportement mécanique de l'acier T91 en fonction de la température, b) Evolution du volume d'activation en fonction de la déformation plastique [KEL-2010].

A basse température, le réseau cubique centré présente une friction très importante due aux vallées de Peierls, rendant le glissement des dislocations difficile, voire impossible. Entre 17 et 147 °C, V_a augmente sensiblement. Par contre, la contrainte thermique σ/μ et les paramètres d'écrouissage K et n diminuent légèrement, ce qui est dû à une déformation activée thermiquement. La friction de réseau diminue en facilitant le glissement des dislocations vis par le mécanisme de double décrochement. Par contre, ce gain d'activation thermique est contrecarré graduellement par d'autres obstacles tels que les arbres de la forêt, ou des clusters d'atomes ségrégés [LOU-1979], ce que confirme l'augmentation du volume d'activation en fonction de la température (figure I.14.a). L'activation thermique atteint son maximum en induisant une nette augmentation du volume d'activation ($100 \cdot b^3$) entre 157 et 227 °C. Les valeurs maximales du coefficient d'écrouissage n et du volume d'activation V_a indiquent que la distance parcourue par une dislocation entre deux obstacles est maximale. Finalement, entre 227 et 427 °C, on observe une augmentation des interactions entre les dislocations mobiles et les carbures $M_{23}C_6$, et/ou les carbonitrides $Nb(C, N)$ conduisant au phénomène Portevin-Le Châtelier. Ce domaine est athermique, et régi par le mécanisme de

vieillissement dynamique (DSA¹⁷) [KEL-2010]. Le DSA a lieu pour la vitesse de déformation de 4.10^{-4} s^{-1} et diminue sensiblement la ductilité et la résistance au vieillissement du matériau entre 227 et 427 °C (conditions prévues pour les futurs SFR).

Le volume d'activation V_a dépend aussi de la déformation plastique (figure I.14.b). Pour des déformations inférieures à 0,001, il augmente rapidement jusqu'à $110.b^3$ puis diminue. Ceci est dû à une très faible densité de dislocations à l'intérieur des lattes (figure I.15.a), ce qui laisse un espace de glissement égal à la distance entre les murs de dislocations, de l'ordre de 400 nm [KEL-2010].

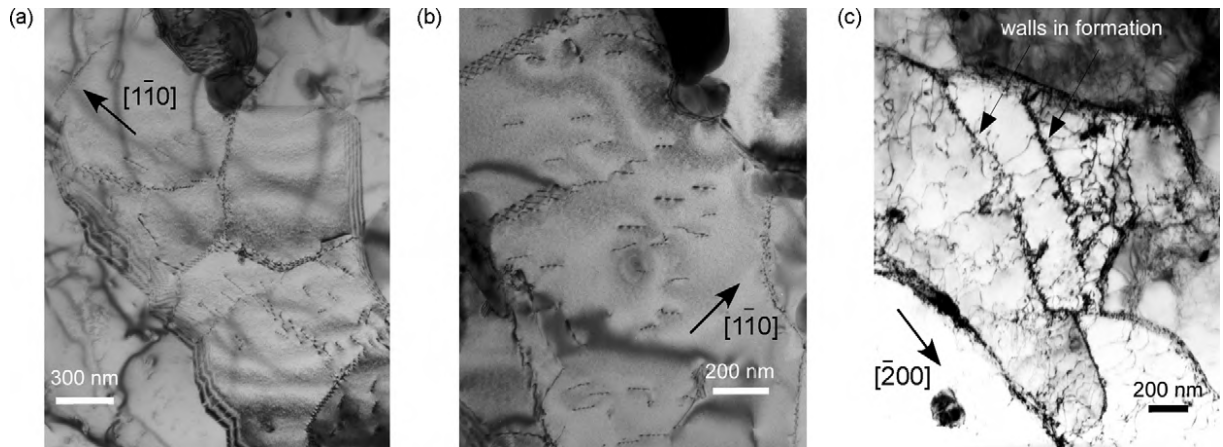


Figure I.15: Caractérisation des dislocations de l'acier T91, revenu pendant une heure à 750 °C : a) non déformé, b) $\epsilon_p = 0.01$, c) $\epsilon_p = 0.06$ (T= 347 °C) [KEL-2010].

Avec l'accroissement de la déformation plastique de 0,001 à 0,01, la densité de dislocations augmente et les interactions de type arbres de la forêt se multiplient (figure I.15.b). Enfin, pour une déformation 6 fois plus grande (0,06) et à 347 °C, les dislocations se réarrangent et s'enchevêtrent en formant des cellules de restauration (figure I.15.c). Le volume d'activation V_a est alors réduit car le parcours moyen des dislocations mobiles diminue (figure I.15.b) [KEL-2010].

I.2.3. Endommagement de l'acier T91

Comme la plupart des alliages métalliques, l'acier T91 peut présenter une transition ductile-fragile en fonction de la température, du taux d'irradiation, et de l'environnement. Nous allons présenter l'influence de ces facteurs sur le mode d'endommagement de l'acier T91.

I.2.3.1. Effet de la température

L'acier T91 revenu à 750 °C (traitement thermique standard) présente une température de transition ductile-fragile (TTDF) de -30 °C (figure I.16.a) définie par l'essai Charpy sur des échantillons entaillés en V [MOI-2004]. Au-dessus de cette température, le comportement du matériau est ductile. En revanche, en dessous de -30 °C, l'acier T91 présente un comportement fragile qui se manifeste macroscopiquement par une chute des propriétés

¹⁷ DSA : Dynamique strain aging.

mécaniques et microscopiquement par des faciès de rupture présentant des décohésions intergranulaires et du clivage. Ce comportement fragile est la conséquence des forces de friction très importante du réseau CC entravant le glissement des dislocations et favorisant l'apparition de bandes de glissement étroites et de macles, ce qui conduit à de fortes concentrations de contraintes localisées. Ces dernières permettent d'atteindre la contrainte critique d'amorçage du clivage σ_c , qui est localement de l'ordre d'un dixième du module d'Young (20 GPa pour un acier) [FRA-2007]. Le clivage ainsi créé se propage le long des plans cristallographiques à bas indice de Miller (la famille {100} pour les réseaux CC [FRA-2007]).

Par ailleurs, la TTDF est proportionnelle à la vitesse de sollicitation v du matériau. Ainsi, lorsqu'on diminue v par rapport à une vitesse de référence v_0 donnée, la limite d'élasticité, ainsi que la TTDF du matériau sollicité diminuent, tandis que sa contrainte critique de clivage σ_c augmente. La loi régissant l'évolution de la température absolue de transition ductile-fragile (T_{ATDF}) avec la vitesse de sollicitation est donnée par l'équation I.4 [FRA-2007].

$$\frac{T_{ATDF}}{T_{ATDF0}} = \ln \frac{v}{v_0} \quad \text{I.4}$$

I.2.3.2. Effet de l'irradiation

L'irradiation neutronique des aciers ferritiques et martensitiques lors de la fission nucléaire au sein des SFR, peut contribuer à leur fragilisation et à la dégradation de leur ductilité. Des défauts microstructuraux se forment et s'agrègent pendant l'irradiation. Ces défauts accroissent la limite d'élasticité d'environ 10 %, alors qu'ils augmentent considérablement la TTDF du matériau irradié, en conduisant au phénomène de fragilisation sous irradiation [LEM-2010]. En effet, l'irradiation de l'acier T91 avec une dose neutronique de 42 dpa à 325 °C, augmente sa TTDF de 200 °C (figure I.16.b) [ALA-2007].

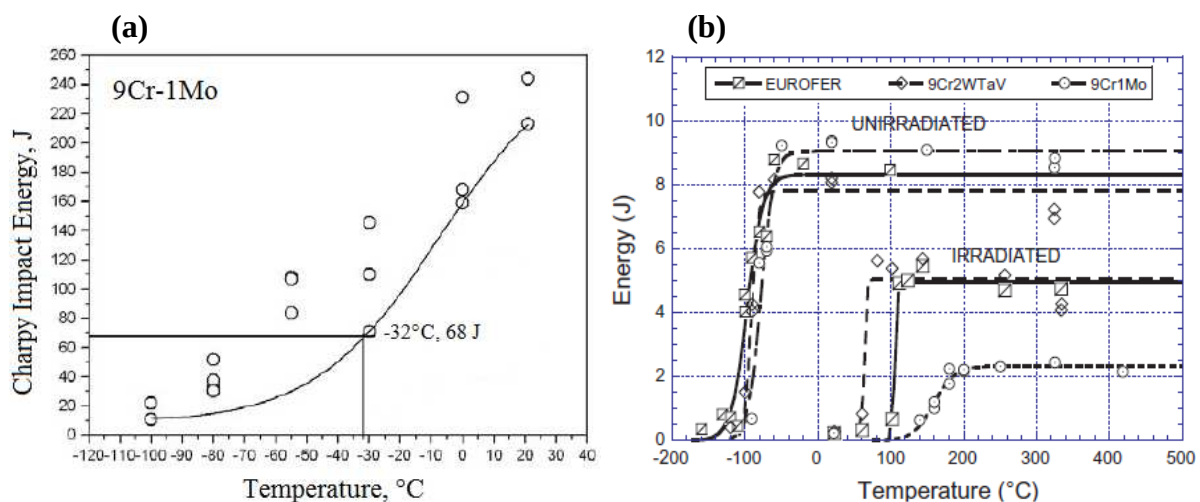


Figure I.16: a) Energie de résilience Charpy en fonction de la température pour l'acier 9Cr-1Mo [MOI-2004], b) L'effet d'une irradiation de 42 dpa à 325 °C, sur le comportement de différents aciers de structure (essais réalisés dans le réacteur BOR60) [ALA-2007].

La structure en lattes de l'acier T91 ainsi que sa grande densité de dislocations lui confèrent une relativement bonne résistance à l'irradiation [MAT-2008], [HOS-2009]. En revanche, il existe des domaines de température et de doses d'irradiation pour lesquels l'acier T91 présente un mode d'endommagement fragile. En effet, l'impact de l'irradiation sur ses propriétés mécaniques a été étudié au SINQ (the Swiss Spallation Source) dans le cadre du programme de cible d'irradiation (STIP) [DAI-2001], [DAI-2005]. Une augmentation de la TTDF de l'acier T91 et son durcissement ont été constatés. Le durcissement est attribué à la formation, pendant l'irradiation, de bulles d'hélium, clusters de lacunes et de boucles de dislocations [DAI-2006], [GUP-2006], [TON-2010]. L'acier T91 est de plus sensible à la présence d'atomes d'hélium [HEN-2006]. Des essais de flexion trois-points sur des échantillons de Charpy avec et sans implantation d'hélium ont été effectués. L'échantillon non-irradié se rompt par clivage à -170 °C, pour une contrainte maximale à la rupture σ_1 comprise entre 1850–2150 MPa (figure I.17.a) [HEN-2006].

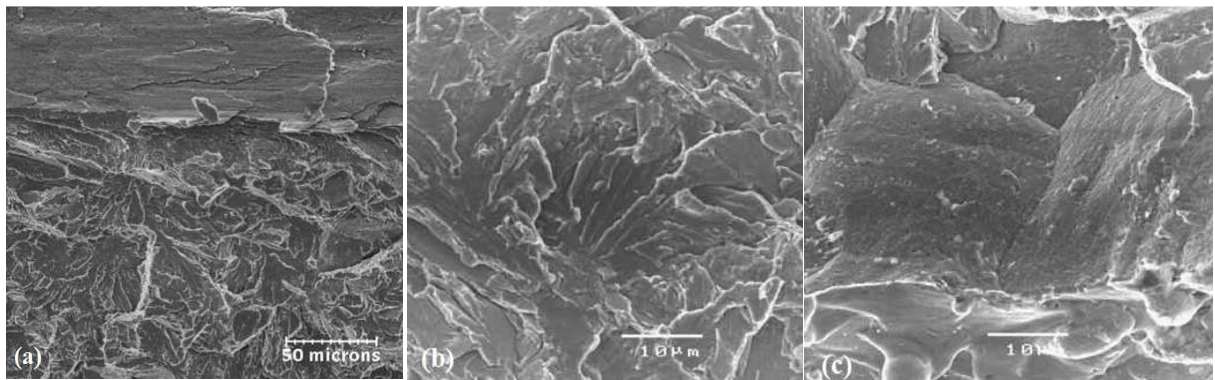


Figure I.17: Micrographies obtenues par MEB de faciès de rupture fragiles de l'acier T91 testé en flexion 3 points : a) à -170 °C, clivage, b) et c) exposé à 0,25 at.% hélium à 25°C, clivage (b) et rupture intergranulaire (c) [HEN-2006].

L'implantation de 0,25 % atomique d'hélium à 250 °C augmente la température de transition ductile-fragile du matériau jusqu'à la température ambiante. L'hélium accentue la rupture fragile de l'acier T91, dont la contrainte maximale ne dépasse pas alors 1750 MPa et le mode de rupture est désormais inter et transgranulaire (figures I.17.b et c) [HEN-2006]. L'hélium semble réduire la cohésion des joints de grains et diminuer ainsi la contrainte critique d'amorçage des fissures fragiles.

I.2.3.3. Effet de l'environnement

L'endommagement assisté par l'environnement (EAE) est une action simultanée ou successive de l'environnement et d'une contrainte extérieure. Plusieurs cas sont répertoriés, suivant le milieu et les mécanismes :

- Corrosion sous contraintes, CSC,
- Fragilisation par l'hydrogène, FH,
- Fatigue corrosion, FC,
- Fragilisation par les métaux liquide, FML,

- Endommagement accéléré par un métal liquide, EAML¹⁸.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au phénomène de FML en général et à la FML de l'acier T91 par le sodium liquide en particulier. Ce sont ces deux points qui sont présentés dans les paragraphes suivants.

I.3. FRAGILISATION PAR LES METAUX LIQUIDES FML

La fragilisation par les métaux liquides a été observée depuis 60 ans dans l'industrie pétrolière, particulièrement dans les raffineries où des accidents ont eu lieu suite à la rupture fragile des aciers austénitiques en contact avec du zinc liquide [NIC-1979], [DAV-2006]. Ces accidents ont causé non seulement des pertes humaines et matérielles, mais aussi des dégâts environnementaux : dissipation des produits chimiques et pétrochimiques qui polluent le sol, l'atmosphère et la mer.

Les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire sont choisis pour leur ténacité, leur ductilité et leur résistance mécanique. La modification de leur comportement mécanique par l'environnement est un critère important, de même que leur stabilité au cours du temps. Pour les SFR de 4^{ème} génération, les matériaux seront en contact avec un métal liquide (le caloporteur), à haute température, sous irradiation, et ce pendant 60 ans. Ces conditions peuvent être propices à l'apparition de la FML. L'évaluation de la compatibilité matériau de structure/métal liquide à de telles conditions devient primordiale [NAT-2009]. Pour cela, plusieurs études se sont focalisées sur la sensibilité des matériaux de structure, pour l'évaluation de la durée de vie et de la fiabilité des SFR.

I.3.1. Définition de la FML

Nous appelons fragilisation par les métaux liquides (FML) toute perte partielle ou totale de ductilité d'un matériau, résultant de sa sollicitation mécanique, alors qu'il est en contact avec une phase métallique liquide. C'est un phénomène qui implique, au même titre que la corrosion sous contraintes CSC, l'environnement (métal liquide) et le métal solide sollicité mécaniquement [LAP-2005], [HAM-2008]. La FML est synonyme d'une rupture prématurée du matériau et d'une diminution de sa ductilité sous sollicitation monotone. La FML se manifeste macroscopiquement par une réduction de l'énergie de rupture, de l'allongement et de la contrainte (ou force) à rupture du matériau. La FML se distingue à l'échelle microscopique par un mode de rupture entièrement ou partiellement fragile transgranulaire (clivage) et/ou intergranulaire.

Plusieurs cas de FML ont été mis en évidence jusqu'à présent pour des métaux purs : cadmium/mercure [WES-1967], aluminium/mercure, aluminium/gallium [NIC-1979], nickel/lithium [NIC-1991]. Certains aciers et alliages métalliques peuvent aussi présenter une sensibilité envers certains métaux liquides. La figure I.18.a illustre la chute des propriétés

¹⁸ L'EAML est un phénomène de rupture accélérée par les métaux liquides, qui augmente la vitesse de propagation des fissures, tout en préservant le caractère ductile du matériau endommagé. Les faciès de rupture ainsi obtenus présentent des cupules.

mécaniques en traction (force et allongement à rupture) de l'acier T91 revenu à 500 °C, en présence du plomb, de l'eutectique plomb-bismuth (Pb-Bi), et de l'étain [LEG-2002]. La résistance à la fatigue oligocyclique de l'acier T91 revenu à 750 °C est fortement réduite en présence de l'alliage Pb-Bi à 300 °C par rapport à celle obtenue à l'air (figure I.18.b).

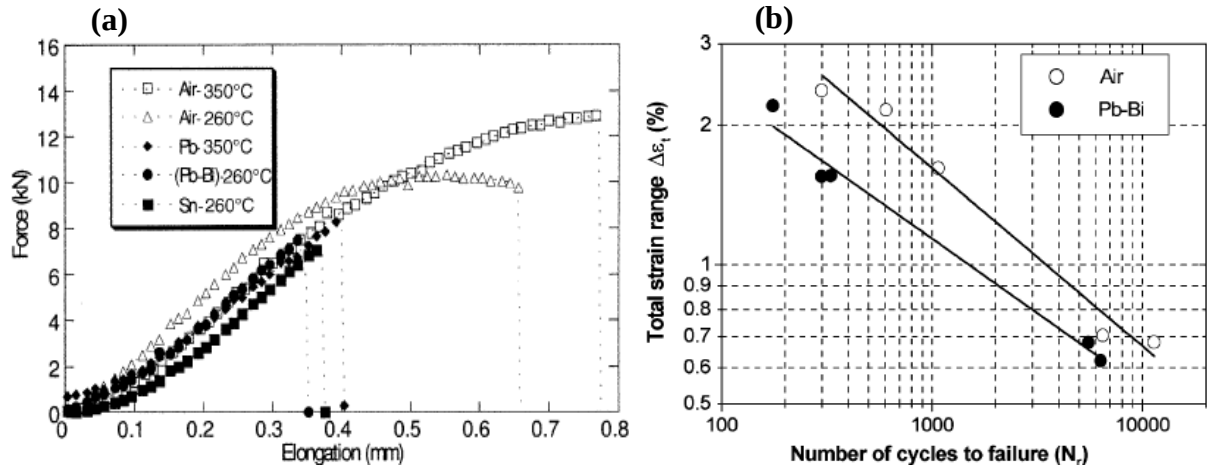


Figure I.18: a) Courbes force-allongement de l'acier T91 (austénitisation à 1050°C et revenu à 500°C), testé à l'air, et en présence de Pb, Pb-Bi, et Sn [LEG-2002], b) Résistance à la fatigue de l'acier T91 (austénitisation à 1050 °C, revenu à 750 °C) à 300 °C à l'air et en milieu Pb-Bi liquide [VOG-2006].

La fragilisation par les métaux liquides apparaît lorsque certaines conditions sont réunies, qui dépendent de :

- paramètres extrinsèques ou expérimentaux :
 - température,
 - vitesse de déformation,
 - pré-immersion dans un métal liquide,
- paramètres intrinsèques :
 - microstructure du métal solide,
 - chimie du métal liquide.

Au-delà des paramètres expérimentaux contribuant à l'apparition de la FML, il existe deux conditions sans lesquelles la FML ne pourrait pas avoir lieu. Il s'agit [ROS-1960], [KAM-1973], [LAP-2005], [AUG-2011] :

- du contact intime entre le métal solide et la phase liquide,
- de la sollicitation mécanique à laquelle est soumis le métal solide.

Nous allons présenter dans un premier temps les domaines d'apparition de la FML selon les conditions expérimentales. Les conditions essentielles à l'apparition de la FML (contact intime et contrainte mécanique) sont ensuite détaillées.

I.3.2. Domaines d'apparition de la FML

I.3.2.1. Température

La température a un effet sur la plasticité et sur le mouillage, qui sont deux conditions nécessaires à la FML. Quand un alliage métallique présente une certaine sensibilité envers un

métal liquide, sa sensibilité évolue en fonction de la température. Elle apparaît à partir d'une température de transition T_T et s'étend sur un domaine dit puits de ductilité jusqu'à la température de retour à la ductilité T_R (figure I.19.a). A la température T_T , les propriétés mécaniques du matériau sollicité en milieu métal liquide chutent par rapport à celles du même matériau déformé en milieu inerte (figure I.19.a). Cette dégradation du matériau peut être représentée en termes de coefficient de striction R_A , d'énergie ou d'allongement à rupture. Elle persiste dans une plage de température plus au moins large, dépendant du système en cause. Elle est de 250 °C pour le système T91/Pb-Bi¹⁹ [LON-2008], tandis qu'elle ne dépasse pas 10 °C pour le couple Zn/In à la vitesse de déformation $0,036.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [STO-1982].

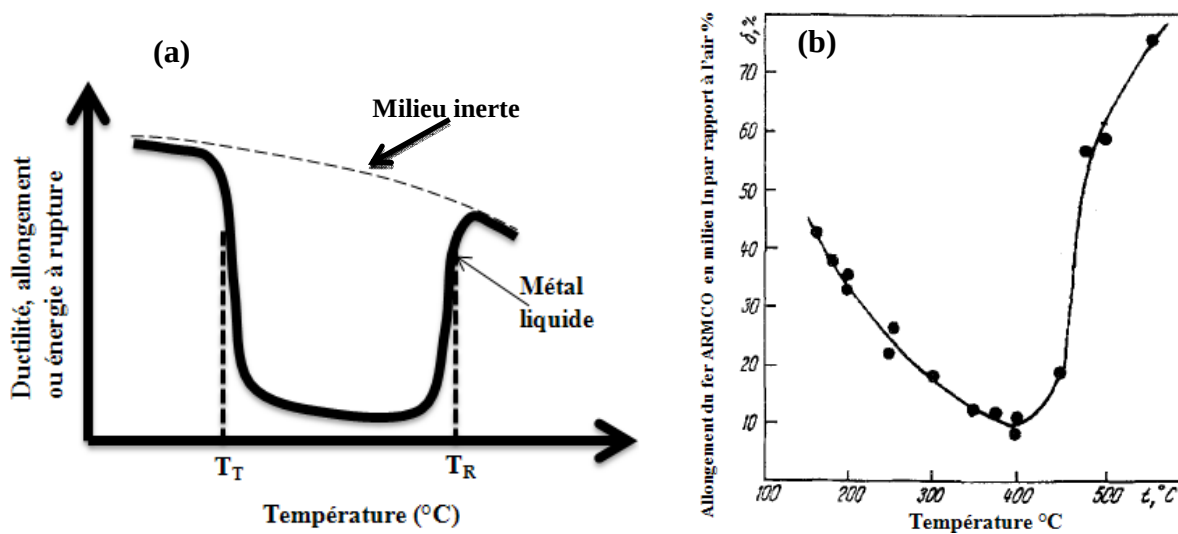


Figure I.19: a) Evolution de la ductilité en fonction de la température en présence d'un métal liquide fragilisant - Puits de ductilité [NIC-1979], b) Puits de ductilité du fer Armco en présence de l'indium liquide [DMU-1993].

Pour certains couples tel le fer Armco et l'indium (figure I.19.b) [DMU-1993], la ductilité du matériau diminue graduellement à partir de la température de fusion de l'indium (156 °C), pour enfin atteindre son minimum à 400 °C, puis réaugmente assez vite.

La température T_R peut avoir deux impacts. Elle peut être le seuil de température au-dessus duquel la plasticité devient importante, et des systèmes de glissements (planaire et/ou dévié) sont activés en favorisant l'émoussement des fissures par cisaillement. Quant au deuxième effet, il s'agit de la formation de composés intermétalliques, qui jouent le rôle de remparts à l'amorçage et à la propagation des fissures fragiles [WES-1967], [KAM-1983].

Par ailleurs, la largeur et la profondeur du puits de ductilité dépendent aussi des conditions de sollicitation mécanique du matériau. Il peut être étranglé ou élargi en faisant varier la vitesse de sollicitation [FER-1997].

¹⁹ Dans la suite de la thèse, lorsqu'est cité un couple métal (ou alliage métallique)/métal (ou alliage métallique), le premier est le métal ou l'alliage solide fragilisé, le second est le métal ou l'alliage liquide fragilisant.

I.3.2.2. Vitesse de sollicitation

La FML de plusieurs systèmes (Zn/In, Zn/Hg, Zn/Ga, Zn/Sn, laiton CZ109/Ga, Al/Hg-3%Zn, Ti/Cd) est favorisée par la vitesse de déformation [ROS-1960], [WES-1967], [NIC-1979], [OLD-1979], [STO-1982], [FER-1997]. De plus, le déclenchement de la FML par certains métaux liquides (In, Pb-Sn) est conditionné par l'application de grandes vitesses de déformations [ROS-1960].

Fernandes et al [FER-1997] ont étudié l'effet de la vitesse de déformation en traction sur la FML du laiton biphasé α - β CZ109 par le gallium. Comme l'illustre la figure I.20.a, le puits de ductilité en milieu gallium liquide s'élargit et s'approfondit et la température de retour à la ductilité est plus haute, en augmentant la vitesse de déformation de $3,33 \cdot 10^{-4}$ à $3,33 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

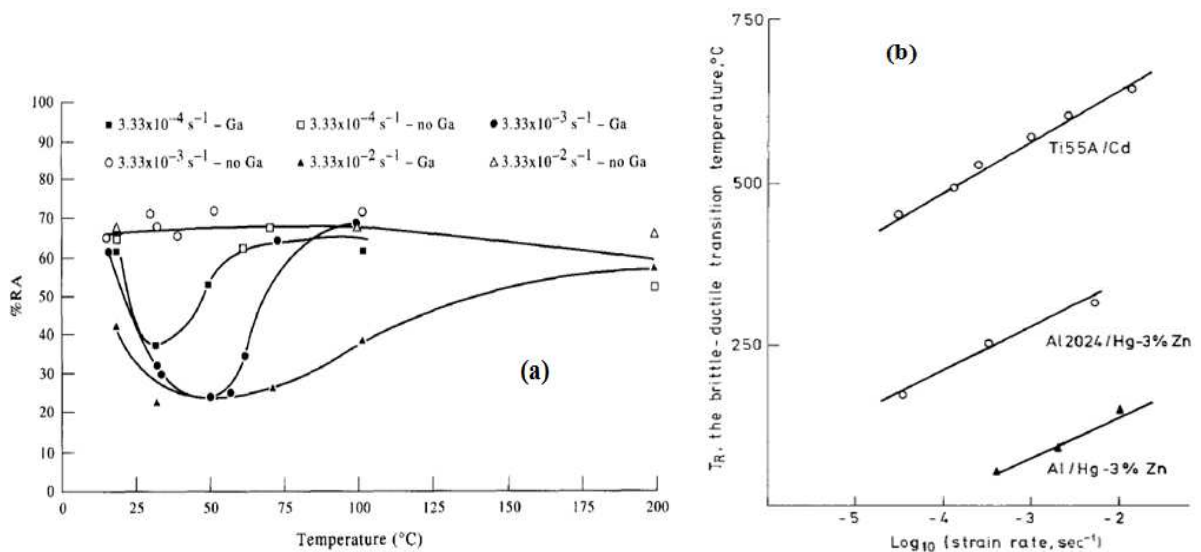


Figure I.20: a) Evolution du coefficient de striction RA (%) en fonction de la température et de la vitesse de déformation, pour le laiton α - β CZ109 [FER-1997], b) Evolution de la température de transition ductile-fragile T_T des couples Ti/Cd, Al 2024-Al/Hg-3%Zn en fonction de la vitesse de déformation [NIC-1979].

Cette observation est en concordance avec les essais de traction effectués par Old et Trevena [OLD-1979], sur le zinc polycristallin en milieu gallium, mercure, indium et étain. La température de retour à la ductilité T_R est, pour ces systèmes, proportionnelle à la vitesse de déformation, tandis que celle-ci n'a aucun effet sur la température de transition ductile-fragile T_T . En revanche, pour les systèmes Al/Hg-3%Zn, Ti/Cd, T_T augmente linéairement avec le logarithme de la vitesse de déformation (figure I.20.b) [NIC-1979]. Johnson et al [JOH-1977] ont mis en évidence une fragilisation de l'acier 4145²⁰ par le plomb liquide. Pour ce système, le retour à la ductilité s'effectue à partir d'une certaine densité critique de dislocations ρ^* . La densité de dislocations est d'autant plus importante que la vitesse de déformation est grande, ceci selon la relation d'Orowan : $\dot{\epsilon} = \rho b v$, où ρ est la densité des dislocations, b est le vecteur de Burgers, $v = v_0 \exp(-\Delta G/RT)$ est la vitesse maximale des dislocations, ΔG est l'énergie libre d'activation.

²⁰ L'acier 4145 est un acier faiblement allié dont la composition chimique en % massique est : 0,47 C, 0,96 Cr, 0,17 Mo, 0,22 Pb, 0,80 Mn, 0,22 Si, 0,013 P, 0,025 S.

La vitesse de déformation n'accroît pas toujours la FML. En effet, il existe d'autres systèmes où l'augmentation de cette dernière minimise voire élimine l'effet de la FML (Al/Hg, acier A723²¹/Ga-In) [ROS-1960], [VIG-1999].

Dans le cas de la FML de l'acier T91 par le plomb bismuth à 160 °C, la vitesse de déformation a un effet bénéfique. L'effet fragilisant du Pb-Bi envers l'acier T91 diminue en augmentant la vitesse de déformation (figure I.21.a) [HAM-2008]. En effet, la fraction de clivage obtenue en rapportant la surface de clivage à la surface totale (contenant du clivage et des cupules) augmente avec la vitesse de déformation (entre $6,67 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (figure I.21.b). Ce résultat peut être attribué d'une part à un temps d'incubation insuffisant à l'amorçage des fissures fragiles [GOR-1982], et d'autre part à la restriction du temps de mouillage parfait des nouvelles surfaces fraîches des lèvres de la fissure. Ces conditions conduisent à la propagation des fissures d'une manière lente et ductile [ROS-1960], [GOR-1982], [GLI-2000].

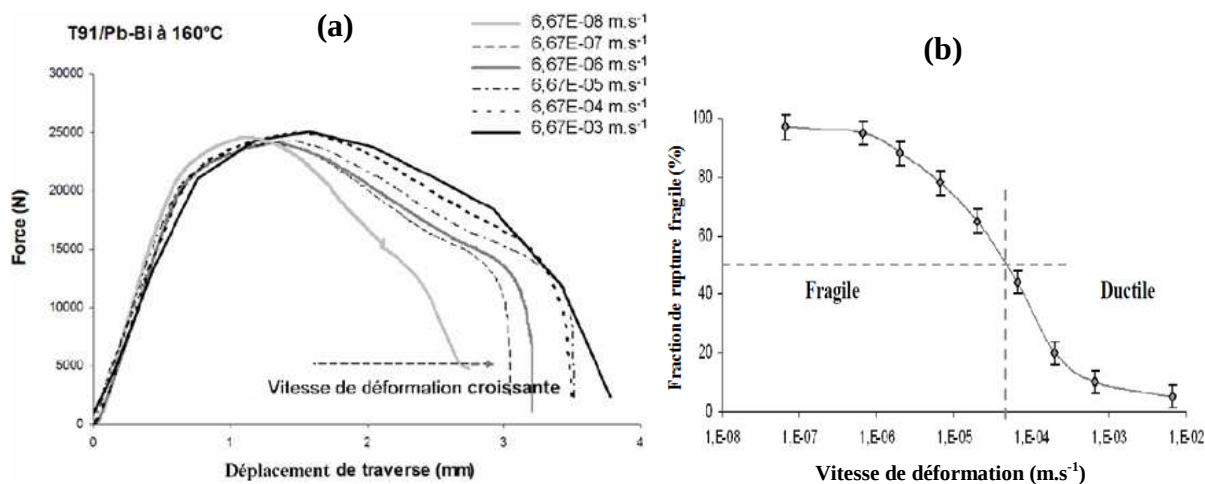


Figure I.21: a) Effet de la vitesse de déformation sur les courbes force-déplacement, T91 (épaisseur 1 mm) au contact de Pb-Bi, T=160°C, b) Fraction surfacique de rupture fragile en fonction de la vitesse de déformation obtenue par l'analyse fractographique en MEB des faciès de rupture de l'acier T91 rompu à 160°C au contact de Pb-Bi liquide [HAM-2008].

I.3.2.3. Pré-immersion dans le métal liquide

Une exposition de longue durée au métal liquide peut conduire à la corrosion de l'alliage métallique, donc à la création de défauts de surface. Ceux-ci peuvent être dus à la pénétration intergranulaire du métal liquide ou à une dissolution [MAR-2005]. Les défauts de surface pourront faciliter l'amorçage des fissures fragiles et la FML [BOS-2008]. Un régime de dissolution de l'acier T91 pré-immersé pendant 500 heures, dans un bain de Pb-Bi contenant moins de $10^{-10} \%$ massique d'oxygène a été observé [FAZ-2001], [BEN-2002]. Cette dissolution est due à l'absence de couche protectrice d'oxyde, ce qui permet d'obtenir un contact intime entre le Pb-Bi et la surface de l'acier T91 et déclencher la FML de l'acier à 340 °C [MAR-2005], [BOS-2008].

²¹ A723 est un acier utilisé dans la fabrication des armes à feu, dont la composition chimique en % massique est: 0,32 C, 2,1-2,5 Ni, 0,9 Cr, 0,45 Mo, 0,09 V, 0,55 Mn, 0,008 S, 0,01 P.

Par ailleurs, la FML de l'aluminium par le gallium, et du cuivre et de l'argent par le mercure ne peut pas avoir lieu sans un temps seuil d'exposition [INA-2004]. Ce temps d'exposition correspond à la période d'incubation nécessaire à la pénétration intergranulaire du métal liquide. Au-dessus de ce temps, la fraction de surface des faciès fragiles de l'aluminium, du cuivre, et de l'argent, augmente de manière logarithmique avec le temps d'exposition [INA-2004].

I.3.3. Conditions essentielles à l'apparition de la FML

I.3.3.1. Mouillage par les métaux liquides

Le mouillage représente physiquement le degré d'étalement d'une goutte liquide sur un substrat solide dans un environnement gazeux. La goutte peut prendre la forme d'une calotte sphérique, caractérisée par un angle nommé « angle de contact θ_c », et par un point triple réunissant les phases solide, liquide, et vapeur (figures I.22.a et b), ou s'étaler complètement (figure I.22.c).

L'angle de contact représente la compétition entre les énergies de cohésion du métal liquide et les forces d'adhésion entre le liquide et le substrat solide (figure I.22.b). Il est régi par les tensions interfaciales, existantes entre les 3 phases, selon la loi d'Young Dupré [BAU-2005]:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_c - \gamma_{SV} = 0 \quad I.5$$

Où γ_{SL} , γ_{LV} , et γ_{SV} sont les tensions de surface en N/m, respectivement aux interfaces solide/liquide, liquide/vapeur, solide/vapeur. θ_c est l'angle de contact en °.

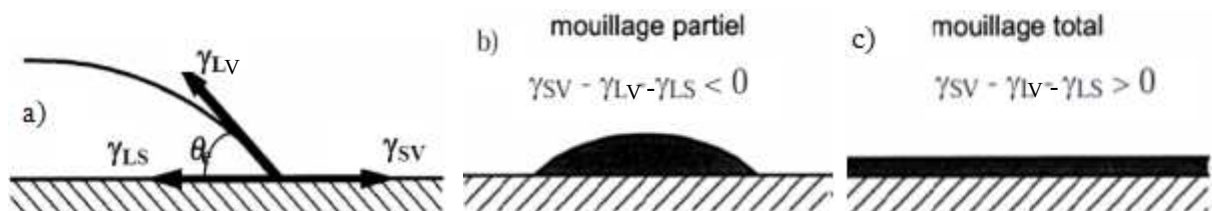


Figure I.22: Mouillage d'un support solide par une goutte : a) Point triple entre les trois phases, vapeur-solide-liquide, b) Mouillage partiel, c) Mouillage parfait [BAU-2005].

Si la tension solide/vapeur est plus grande que les tensions interfaciales solide/liquide et solide/vapeur, l'angle de contact tend vers zéro. On parle alors d'un mouillage parfait (figure I.22.c). Par contre, si la tension solide/vapeur est inférieure aux deux autres tensions, l'angle de contact est compris entre 0 et 180 °. On parle alors d'un mouillage partiel.

Le mouillage parfait nécessite une température et un temps de maintien importants. L'angle de contact diminue avec la température. Il tend vers 0 entre 300 et 500 °C pour le mouillage des aciers inoxydables par le sodium liquide (figure I.23.a) [DEP-1985]. Pour une température de mouillage donnée, l'angle de contact θ_c diminue avec le temps (en l'absence d'impuretés) (figure I.23.b). Par exemple, le mouillage parfait de la cuve d'un réacteur nucléaire par le sodium liquide requiert une température de 395 °C pendant 100 heures, ou encore 425 °C durant 50 heures [DEP-1985].

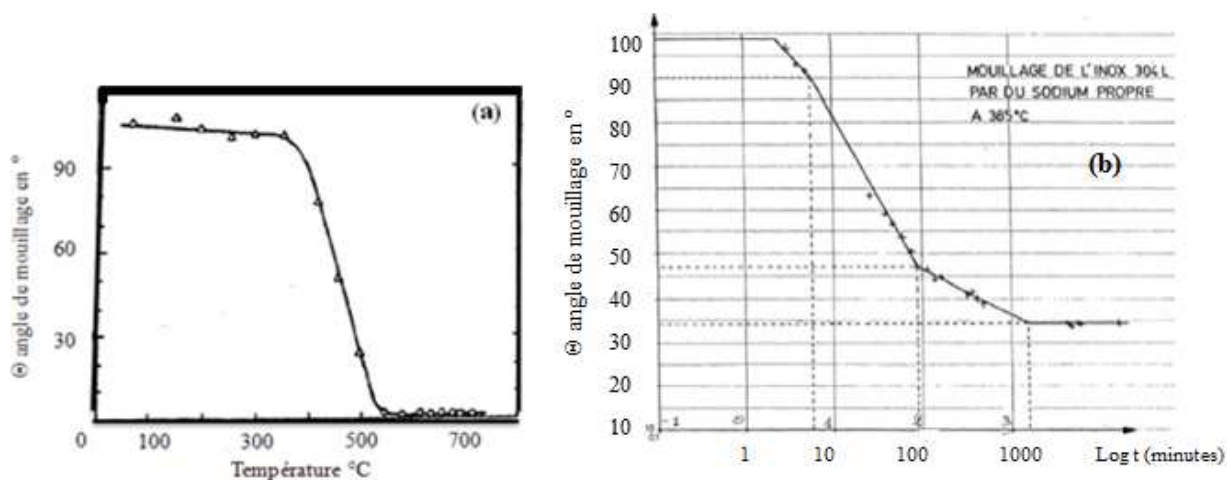


Figure I.23: Evolution de l'angle de contact sodium liquide-acier inoxydable 304L en fonction de : a) la température, b) du temps [DEP-1985].

La présence de couches d'oxydes sur les aciers inoxydables empêche le contact intime à l'échelle atomique avec le métal liquide, ce qui conduit à la protection de ces aciers vis-à-vis de la FML [LES-2002], [MAR-2005], [AUG-2008]. Dans le cas du sodium liquide, un décapage de ces couches d'oxyde peut avoir lieu à haute température (≥ 400 °C) et pour des durées d'exposition d'environ 100 heures [DEP-1985], [MOR-2001]. Ainsi, la bonne mouillabilité (contact intime solide/liquide) par le sodium est observée pour plusieurs aciers inoxydables à 400 °C. La bonne mouillabilité est conservée même en abaissant ensuite la température à 180°C [MOR-2001].

Les impuretés surfaciques peuvent aussi dégrader les conditions de mouillage par le métal liquide [DEP-1985], [MAR-2005] et peuvent ainsi minimiser voire éliminer la FML du métal solide. Dans le cas du nickel/sodium liquide, l'angle de contact θ_c diminue avec la pureté de la surface du nickel (figures I.24.a, b, et c).



Figure I.24: Une goutte de sodium sur un substrat de nickel : a) contaminé, $\theta_c=115$ °, b) partiellement décontaminé par bombardement ionique, $\theta_c=55$ °, c) quasi-entièrement décontaminé, $\theta_c=20$ ° [BAR-1969].

I.3.3.2. Sollicitation mécanique

L'application d'une contrainte (tension, flexion, torsion...etc.) est une condition nécessaire à l'apparition de la FML pour la majorité des couples solide/liquide. Il existe des exceptions, pour lesquelles le métal solide est d'emblée fragilisé par la phase liquide avec ou sans application ultérieure d'une contrainte.

Ainsi, il existe des systèmes solide/liquide où :

- l'apparition de la FML est conditionnée par la sollicitation mécanique et le mouillage parfait du métal solide par le métal liquide.
- la fragilisation du métal solide intervient suite à la succession de deux étapes :
 - une exposition sans contrainte à une phase liquide, conduisant souvent à une pénétration intergranulaire fragilisante,
 - une sollicitation mécanique ultérieure conduisant à une rupture fragile.

Le deuxième cas constitue la fragilisation induite par les métaux liquides FIML, constatée pour les couples aluminium / gallium [ITO-2010], cuivre / bismuth, nickel / bismuth, cuivre / plomb-bismuth [MAR-2000], [WOL-2002], [LAP-2005].

I.3.4. Modèles de la FML

Nous présentons les principaux modèles décrivant le phénomène de la FML. Ces modèles s'appuient sur 3 mécanismes.

- **Une FML physique**, caractérisée par l'absence de modification chimique ou structurale du matériau solide. Elle est due à la réduction de l'énergie de surface du métal solide suite à l'adsorption d'atomes de la phase liquide. La présence d'atomes d'eutectique plomb-bismuth liquide à la surface d'un grain de fer amène une diminution de 16 à 35 % de l'énergie de surface, suivant l'orientation cristallographique du grain de fer [LEG-2002]. Ainsi, la fragilisation par l'eutectique Pb-Bi est liée à l'adsorption de métal liquide à la surface de l'acier, provoquant la chute de l'énergie nécessaire à créer de nouvelles surfaces [LEG-2002]. Ce type de FML requiert un contact intime entre le Pb-Bi et l'acier [ROS-1960], [LEG-2002]. D'autres systèmes solide / liquide sont aussi concernés : cuivre / gallium, zinc / mercure, acier/plomb [ROS-1960], [NIC-1961], [LIK-1962].
- **Une FML par pénétration du métal liquide aux joints de grains (Grain Boundary Embrittlement GBE)**, scindée en deux catégories.
 - La première est engendrée par la diffusion et la pénétration aux joints de grains du métal liquide, deux effets qui sont favorisés par l'application d'une contrainte mécanique. La FML débute par la formation de solutions solides de substitution, qui engendreront par la suite des contraintes internes favorisant ainsi la fissuration des joints de grains [KLI-2010]. Rabkin [RAB-1999] suggère que non seulement les joints de grains sont concernés par ce phénomène, mais aussi les joints de grains de faibles désorientations tels que des sous-joints de grains. Ces derniers sont formés durant la déformation plastique et pourraient être des chemins de la rupture fragile lorsqu'ils sont en contact avec un métal liquide [RAB-1999].
 - La deuxième catégorie concerne les polycristaux dont les joints de grains sont pénétrés par le métal liquide à hautes températures sans contrainte. L'application ultérieure d'une contrainte facilite la décohésion et l'amorçage intergranulaire des fissures à partir de ces joints de grains. C'est le cas des systèmes cuivre/bismuth [LAP-2005] et nickel/bismuth [MAR-2000].
- **Une FML par dissolution** de certains éléments et/ou phases du solide dans le métal liquide. Elle se produit sous contraintes suite à une attaque sélective plus ou moins rapide par le métal liquide [ROB-1966], [GLI-1976]. Ce phénomène peut être illustré par

l'attaque préférentielle des carbures dans les aciers par le lithium, ou encore la dissolution intergranulaire sélective du cuivre en présence de bismuth à 300 °C [GLI-1978]. En revanche, il existe des cas particuliers, laiton 70/30 / mercure [WES-1967], où la dissolution conduit à la formation de composés intermétalliques, qui émoussent et retardent l'avancement des fissures.

I.3.4.1. FML due à l'adsorption du métal liquide

I.3.4.1.1. Modèle de Stoloff et Johnson

La FML est attribuée à la réduction de l'énergie de surface²² du métal solide, due à l'adsorption du métal liquide [ROS-1960], [NIC-1961], [LIK-1962], [WES-1965], [WES-1967]. L'adsorption de certaines espèces réduit la cohésion des liaisons atomiques du métal solide [STO-1963], [WES-1963], [WES-1967]. La figure I.25.a illustre une fissure soumise à un champ de contraintes, dont la propagation s'effectue en rompant successivement les liaisons interatomiques A-A₀, A-A₁...etc. Ces liaisons sont caractérisées à l'équilibre par une énergie potentielle U(a), et une distance interatomique a₀. La contrainte résultante σ entre les deux atomes A et A₀ varie avec (dU/da), de $\sigma = 0$ quand $a = a_0$, jusqu'à la contrainte maximale σ_m au point d'inflexion U₁ de la courbe U(a) (figure I.25.b).

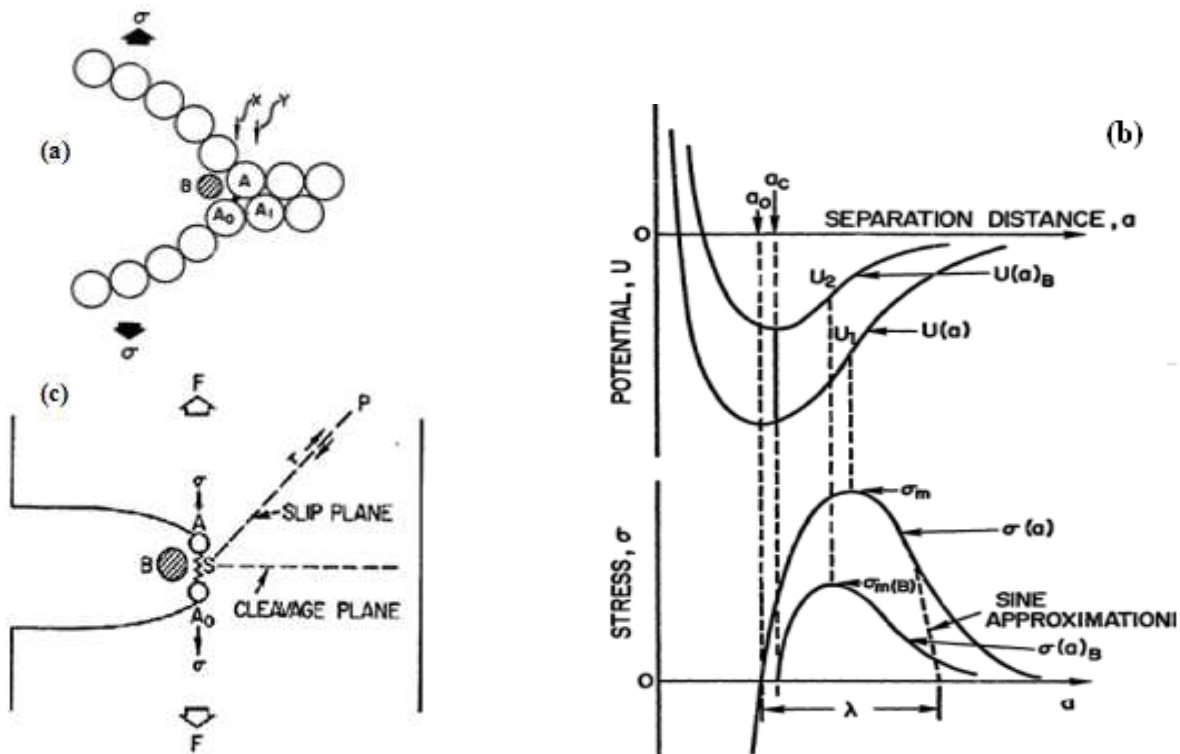


Figure I.25: a) Illustration du déplacement des atomes au fond d'une fissure, la liaison A-A₀ et B un atome du métal liquide [WES-1963], b) Evolution des énergies potentielles U(a) et U(a)_B, et des contraintes résultantes $\sigma(a)$ et $\sigma(a)_B$ en fonction de la distance interatomique A-A₀, en absence et en présence de l'atome adsorbé B [WES-1963], c) Schéma illustratif d'une fissure en équilibre, soumise à une force F. La liaison A-A₀ correspond à celle du fond de fissure, et B est la surface active de l'atome du métal liquide [WES-1967].

²² L'énergie de surface est l'énergie nécessaire pour créer deux surfaces fraîches, ou lèvres de la fissure.

La contrainte maximale σ_m de la contrainte de traction $\sigma(a)$ en bout de fissure est donnée par :

$$\sigma_m = \left(\frac{E\gamma_s}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.6}$$

Avec σ_m en MPa, E le module d'Young en MPa, γ_s l'énergie de surface en J/mm², et a_0 la distance d'équilibre entre les atomes le long du plan de rupture en mm.

Cependant, en pointe de fissure d'un matériau ductile sollicité mécaniquement, la propagation de la fissure est éoussée, à cause de la déformation plastique et l'activation de plusieurs systèmes de glissement de dislocations. Afin de prendre en compte ce phénomène, pour une fissure macroscopique de longueur a et de rayon de courbure ρ , la fissure (figures I.25.a et c) peut se propager pour des contraintes (σ_c en MPa), en tenant compte de l'éoussement de la fissure (énergie plastique γ_p dissipée par unité de surface), supérieures à σ_m [ORO-1950]:

$$\sigma_{c \text{ (éoussement)}} = 2 \left(\frac{E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.7}$$

Les énergies γ_s et γ_p sont dépendantes et peuvent être diminuées par les métaux liquides.

I.3.4.1.2. Modèle de Lynch

En milieu inerte, et en présence d'un défaut surfacique, ou d'une entaille, de nombreuses sources de dislocations sont activées, prioritairement en avant de la pointe de fissure (figure I.26.a). Le fond de fissure est éoussé et la déformation n'est pas localisée. Ceci engendre l'ouverture de la fissure, génère une zone plastique et retarde l'avancement de la fissure. Dans la zone plastique germent des cavités, qui coalescent ensuite, et donnent naissance à une rupture ductile.

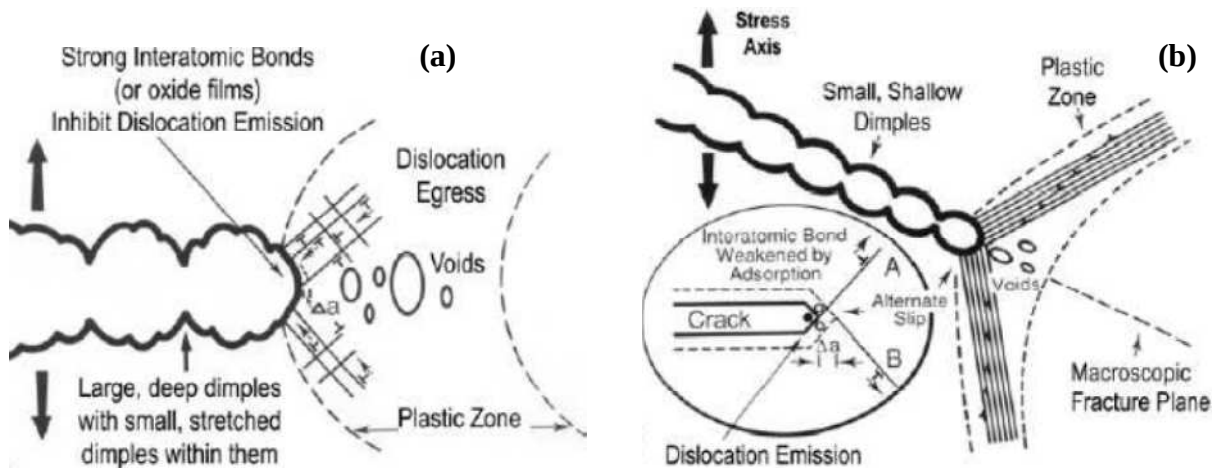


Figure I.26: Mécanismes de propagation des fissures en milieu : a) inerte, b) métal liquide fragilisant [LYN-1989].

Dans le modèle de Lynch, en présence du métal liquide, la déformation plastique est localisée en pointe de fissure. Ceci est dû à l'adsorption des atomes du métal liquide, qui affaiblissent les liaisons interatomiques et réduisent la contrainte de nucléation des dislocations vis [LYN-

1988], [LYN-1989]. En revanche, l'adsorption varie d'un système à l'autre. En effet, l'adsorption du métal liquide sur un métal solide est largement améliorée quand la solubilité entre ces deux métaux est très faible voire absente. Cet effet a été montré pour les systèmes solide/liquide Cu/Bi, Al/Ga, Ni/Bi [BIS-1968].

Comme l'illustre la figure I.26.b, en métal liquide deux systèmes de glissement sont activés (A et B) en fond de fissure. Les dislocations glissent en quantités égales sur les deux systèmes A et B, favorisant la propagation graduelle de la fissure (figure I.26.b). Les cupules ainsi formées sont beaucoup moins volumineuses que celles obtenues en milieu inerte. Ce modèle explique les faciès fragiles contenant des cupules, observés pour les systèmes Al/Bi, Al/Pb, Al/In, Al/Sn, ou Ni/Hg [Lynch, 1988].

I.3.4.2. FML due à la pénétration intergranulaire - Modèle de Klinger et Rabkin

Dans la majorité des couples solide/liquide qui présentent une FML, la rupture est due à la pénétration intergranulaire du métal liquide [LAP-2005], [HAM-2008]. De plus, plusieurs auteurs ont mis en évidence le rôle de la diffusion assistée par contrainte sur l'amorçage et la propagation des fissures fragiles intergranulaires [GOR-1978], [GOR-1982], [KLI-2007], [KLI-2010]. Le modèle de Klinger et Rabkin [KLI-2010] montre que selon l'énergie et la composition chimique du joint de grains, des contraintes normales peuvent y être générées. Ces contraintes facilitent la pénétration rapide de la phase liquide le long des joints de grains en conduisant à leur décohésion.

Nous considérons un bicristal semi-infini d'une phase solide A, en contact avec un métal liquide B au niveau du joint de grains JG (figure I.27). Le composé B est supposé pouvoir former une solution solide de substitution dans le joint de grains et dans la matrice A. La première étape de la FML consiste à un pré-mouillage intergranulaire par la phase liquide B, suivant le processus de diffusion conforme à la loi de Fick [TUR-1990]. La couche de la phase liquide qui pénètre est souvent précédée par une couche précurseur très fine (1–2 nm), et riche en composé B de la phase liquide [MAR-2000], [KLI-2010]. Cette couche précurseur est associée à la transformation de phase permettant le pré-mouillage des JG [MIS-2009]. La force motrice thermodynamique conduisant à la pénétration intergranulaire résulte d'une énergie interfaciale solide/liquide γ_{SL} plus faible que celle du joint de grains γ_{JG} ($\gamma_{JG} > 2\gamma_{SL}$).

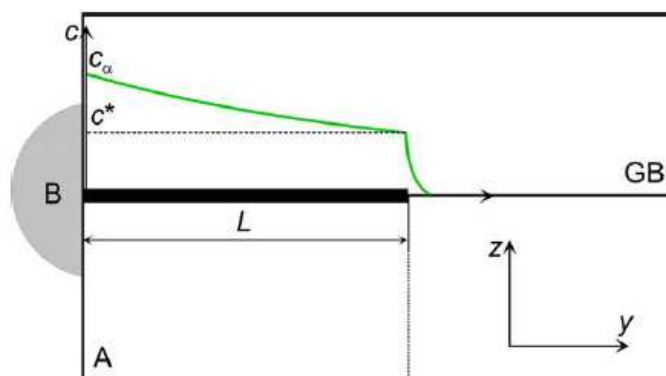


Figure I.27 : Diffusion des atomes de la phase liquide B le long du joint de grains (JG) de la phase solide A. La zone pré-mouillée du JG est représentée en gras [KLI-2010].

Les flux de diffusion des atomes A et B le long du joint de grains conduisent à l'apparition d'une zone d'excès d'atomes. Cette zone d'épaisseur $w(y)$ et de longueur L (figure I. 27) peut être considérée comme un arrangement de dislocations coins [KLI-2007], où des contraintes normales σ sont générées. Ces contraintes modifient le potentiel chimique des atomes A et B, et augmentent la force motrice de diffusion intergranulaire. Les flux atomiques J_A et J_B sont influencés par le gradient :

- de concentration $\frac{\partial C_{A,B}}{\partial y}$ (1^{er} terme de l'équation I.8),
- de la contrainte normale $\frac{\partial \sigma}{\partial y}$ (2^{ème} terme de l'équation I.8),
- de l'énergie du joint de grains $\frac{\partial \gamma_{JG}}{\partial y}$ (3^{ème} terme de l'équation I.8).

L'expression globale de ces flux est donnée par [KLI-2010] :

$$J_{A,B} = -\delta D_b \frac{\partial C_{A,B}}{\partial y} - \frac{\delta D_b \Omega}{kT} C_{A,B} \frac{\partial \sigma}{\partial y} + \frac{\delta D_b \Omega}{kT} f C_{A,B} \frac{\partial \gamma_{JG}}{\partial y} \quad I.8$$

D_b est le coefficient de diffusion le long du joint de grains pré-mouillé (supposé identique pour les deux éléments A et B), $\gamma_{JG}(C)$ est l'énergie du joint de grains. Ω et f sont respectivement le volume atomique et la surface partielle atomique (identiques pour A et B). δ est l'épaisseur du joint de grains pré-mouillé, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Le flux de diffusion total J au niveau du joint de grains est donné par [KLI-2010] :

$$J = J_A + J_B = -\frac{\delta D_b}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial y} + \frac{\delta D_b}{kT} \left(\frac{f}{\Omega}\right) \frac{\partial \gamma_{JG}}{\partial y} \quad I.9$$

Lorsque le flux total J (équation I.9) tend vers zéro, la contrainte σ varie d'une manière proportionnelle avec l'énergie de joint de grains pénétré (pour $y < L$, figure I.27). Nous distinguons des zones de compression et d'autres de traction. Les calculs effectués par Klinger et Rabkin montrent que les contraintes de compression augmentent d'une manière monotone à partir de la surface de contact, jusqu'à atteindre une valeur maximale $\sigma_{\max}$ près de la pointe du joint de grains ($y = 0,84.L$) [KLI-2010]. De plus, à $0,98.L$, les contraintes de traction atteignent $3,4.\sigma_{\max}$, où :

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{f}{\Omega}\right) \cdot [\gamma_{JG(C_\beta)} - \gamma_{JG(C_s)}] \quad I.10$$

C_β et C_s sont respectivement les teneurs en atomes B au niveau d'un joint pré-mouillé et d'un joint mouillé parfaitement.

Considérons un paramètre de maille a égal à 0,3 nm, et un rapport (f/Ω) égal à $(1/a)$, selon l'équation I.10, $\sigma_{\max}$ sera égale à 0,3 GPa, et la contrainte maximale de traction à 1 GPa. Cette contrainte est largement suffisante pour causer la FML au niveau des joints de grains [KLI-2010]. En effet, des calculs expérimentaux [PUR-2008] montrent que l'énergie de joint de grains γ_{JG} de l'aluminium chute de 550 à 270 mJ/m² en remplissant 30 % des sites préférentiels de ségrégation intergranulaire par des atomes de plomb. Ce qui conduit à la rupture intergranulaire de l'aluminium [KLI-2010].

I.3.4.3. FML due à la dissolution : Modèle de Robertson–Glickman

La FML peut être due à un processus de dissolution d'un ou plusieurs éléments ou phases du métal solide dans le métal liquide. Ce processus est contrôlé par la diffusion et influencé par la contrainte [WES-1963] ou par déformation plastique [GLI-1978]. La dissolution est le seul mécanisme de la FML qui a été développé à un niveau permettant des prédictions quantitatives de la vitesse de propagation des fissures en milieu métal liquide [HAD-2009].

Robertson [ROB-1966] s'est basé sur le système cuivre/mercure pour établir son modèle, qui a ensuite été développé par Glickman et al [GLI-1978]. Ces derniers supposent que la déformation plastique est localisée en pointe de fissure et que l'interface solide/liquide où la dissolution du solide dans le liquide a lieu, ne comprend pas de barrière énergétique. La vitesse de propagation des fissures (V) augmente avec la présence du métal liquide de manière proportionnelle au coefficient de diffusion D et donc exponentiellement avec la température [ROB-1966]. Elle dépend aussi de la concentration à l'équilibre des atomes du métal solide dans le métal liquide C_0 et de la contrainte appliquée σ (équation I.11) [HAM-2008], [HAD-2009].

$$V = \frac{C_0 D \Omega^2}{k_B T \rho^2} \left[\frac{2a\sigma^2}{E} - \gamma_s \right] \quad \text{I.11}$$

Où Ω est le volume atomique des atomes du métal solide, ρ est le rayon en fond de fissure, $2a$ est la longueur de la fissure, E est le module d'Young, γ_s est l'énergie d'interface solide-liquide, k_B est la constante de Boltzmann, et T est la température. En revanche, la confrontation des résultats de la FML de l'acier T91 par l'alliage eutectique Pb-Bi liquide [HAD-2009] avec le modèle de Robertson montre un grand écart de vitesse de propagation des fissures. La vitesse expérimentale maximale de propagation des fissures en présence de Pb-Bi à 350 °C est de 10^{-6} m/s contre 0,06 m/s prévue par le modèle de Robertson. La dissolution ne semble pas être le mécanisme impliqué dans la FML de ce couple.

D'autre part, la dissolution favorise l'amorçage des fissures intra et intergranulaires [GLI-1978]. Un échantillon de cuivre soumis à 38 MPa, pendant 10 minutes à 300 °C en présence du bismuth se dissout, et présente un amorçage intergranulaire de fissure [GLI-1978]. L'amorçage intergranulaire de fissures fragiles pour des alliages cuivre-antimoine a été aussi observé en milieu plomb-bismuth liquide [GLI-1976]. Des crevasses intergranulaires ont été observées et attribuées à la dissolution intergranulaire et au transfert de masse au niveau des joints de grains. Les fissures intergranulaire de ce système se propagent par dissolution avec la vitesse $V_{\text{Cu-Sb/Pb-Bi}}$ donnée par [GLI-1976] :

$$V_{\text{Cu-Sb/Pb-Bi}} = \frac{D_L \tan \beta}{t^{\frac{2}{3}}} \quad \text{I.12}$$

$$D_L = D_0 \exp\left(-\frac{H_L}{KT}\right) \quad \text{I.13}$$

D_L et H_L sont respectivement le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation pour la diffusion du cuivre dans le plomb-bismuth liquide, t est le temps. La valeur β est égale à $\frac{\pi-\theta}{2}$, où θ est l'angle dièdre entre les joints de grains et le métal liquide, $\cos\theta = \frac{\gamma_{JG}}{2\gamma_{SL}}$, où γ_{JG} et γ_{SL} sont respectivement l'énergie de joint de grains et l'énergie de l'interface solide/liquide. La présence des atomes d'antimoine dans les joints de grains du cuivre réduit leur énergie γ_{JG} et accélère la dissolution et la propagation des fissures en augmentant la température [GLI-1976].

I.3.5. Facteurs influençant la FML

Nous présentons l'impact des facteurs intrinsèques au métal solide (composition chimique et microstructurale, dureté, état de précipitation, plasticité, pré-écrouissage, taille de grains, et l'impact des facteurs concernant le métal liquide (teneur en impuretés) sur la fragilisation par les métaux liquides.

I.3.5.1. Traitements thermiques et dureté

Plusieurs études montrent que la sensibilité à la FML augmente avec la dureté des matériaux métalliques [ROS-1960], [FER-1994], [NIC-2001], [LER-2002], [LON-2008], [SER-2008]. Ainsi, Legris et al [LEG-2000], [LEG-2002], Nicaise et al [NICA-2001], [NIC-2001] ont été les premiers à effectuer des traitements thermiques sur l'acier T91, afin d'étudier l'effet de la dureté sur son comportement mécanique en milieu plomb et plomb-bismuth (Pb-Bi) liquide. La même idée a été ensuite exploitée par Long et al [LON-2008] afin d'estimer la sensibilité de l'acier martensitique T91 à l'alliage eutectique Pb-Bi. Trois traitements thermiques comprenant des températures de revenu différentes ont été alors effectués, afin d'augmenter la dureté de l'acier T91 en changeant son état de précipitation et sa structure de dislocations. Après un traitement de normalisation d'une heure à 1050 °C suivi d'un refroidissement à l'air, chaque matériau est revenu pendant 2 heures à 500 °C (noté HT500), 600 °C (HT600) et 760 °C (HT760) [LON-2008]. La microstructure ainsi obtenue pour les trois traitements comprend les anciens grains austénitiques de taille moyenne de 25 μm , colonisés par des paquets de lattes de la martensite. L'acier HT500 est caractérisé par une structure de dislocations enchevêtrées et une grande densité de précipités fins intergranulaires et intra-lattes. Avec l'augmentation de la température de revenu (600 et 760 °C), la dureté diminue, car les précipités ont tendance à grossir et à coalescer au niveau des joints de lattes et de joints de grains, et la structure de dislocations se restaure [LON-2008].

Les essais de traction effectués en milieu Pb-Bi entre 150 et 550°C, à 10^{-5} s^{-1} révèlent une chute de l'allongement à rupture à des degrés différents, dépendant de la température d'essai et de la dureté de l'acier (figures I.28.a, b et c). Quant à la limite d'élasticité, elle demeure inchangée indépendamment de l'environnement et des conditions d'essais.

Comme l'illustrent les figures I.28.a, b et c, le puits de ductilité de l'acier T91 en milieu Pb-Bi s'élargit et s'approfondit avec la dureté du matériau. La température de transition T_T pour les aciers HT500 et HT600 se rapproche de la température de fusion du Pb-Bi (125 °C) [LON-2008].

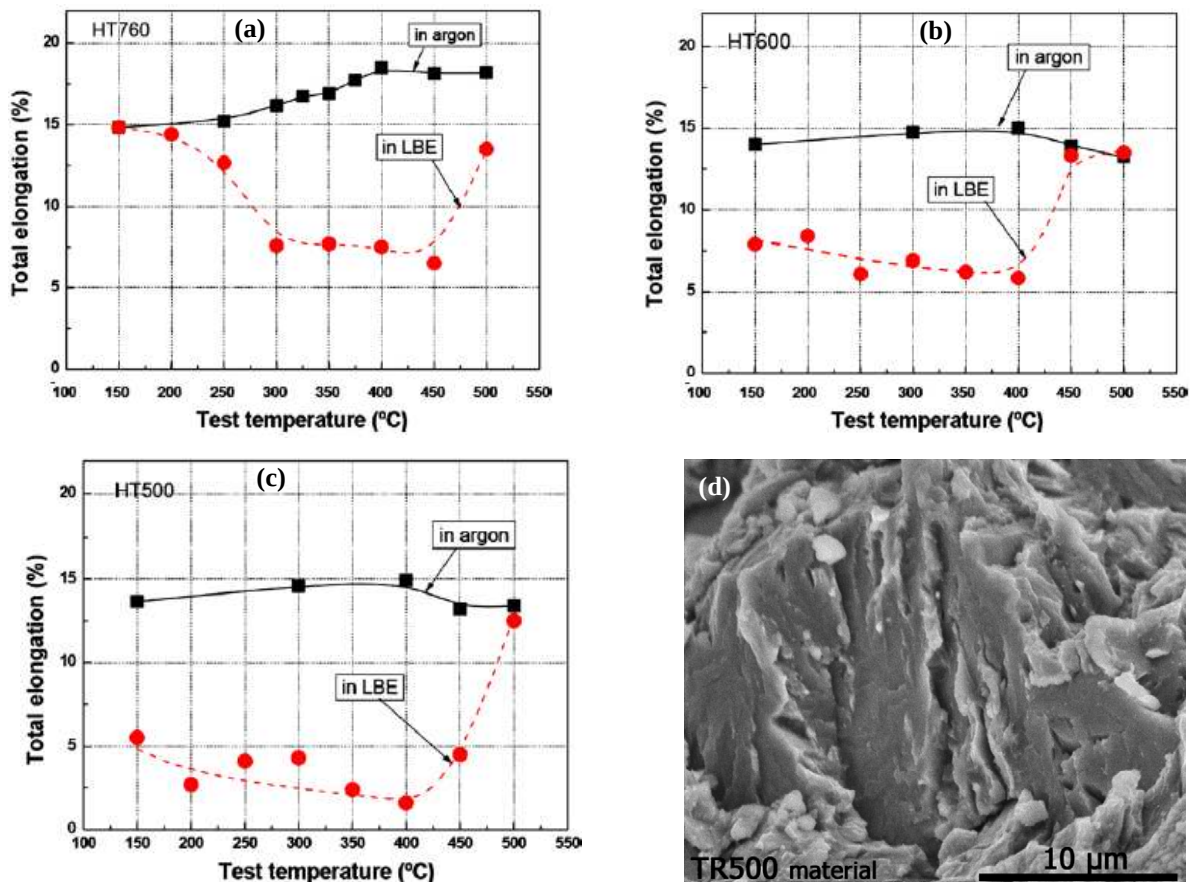


Figure I.28: Allongement à rupture en fonction de la température des trois traitements de l'acier T91, testés en Argon et en milieu Pb-Bi : a) HT760, b) HT600 et c) HT500 [LON-2008], d) Image MEB d'un faciès de rupture d'un échantillon HT500 testé en Small punch test (SPT) en présence de Pb-Bi, à 300 °C, avec une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min [SER-2007].

Ce comportement mécanique de l'acier T91 HT500 en milieu Pb-Bi est confirmé par Serre et Vogt [SER-2008], à partir d'essais de Small Punch Test (SPT) à 300 °C, à l'air et en présence de Pb-Bi. La force et l'énergie à rupture du matériau à l'air sont respectivement de 2185 ± 150 N et $1,67 \pm 0,2$ J, contre 1295 ± 200 N et $0,39 \pm 0,09$ J lorsque l'acier est en contact avec Pb-Bi. Les faciès de rupture des échantillons testés en présence de Pb-Bi montrent un mode de rupture fragile par clivage (figure I.28.d) [SER-2007].

L'origine de la fragilisation de l'acier T91 par le Pb-Bi est liée à la réduction de l'énergie de surface [LEG-2002], ce qui diminue la contrainte de clivage. Par ailleurs, la présence de précipités inter-lattes dans l'acier T91 HT760 peut probablement freiner la FML [LON-2008]. En revanche, la présence de précipités à l'intérieur des lattes (HT500) et/ou des grains favorise l'épinglage des dislocations et localise la concentration de contraintes en favorisant ainsi la FML. Le même effet de précipitation a été déjà observé pour le couple Cu-Be/Hg [LER-2002].

Les études de Serre et Vogt [SER-2007], [SER-2008], et Long et al [LON-2008] sur les aciers HT760 et HT500 suggèrent que le rôle de la précipitation sur la fragilisation par Pb-Bi liquide se situe au niveau de la dureté qu'elle provoque.

I.3.5.2. Pré-écrouissage

Un matériau durci par pré-écrouissage est de la même manière plus sensible à la FML. L'aluminium pré-écroui à 5% s'avère significativement plus sensible à la FML par le mercure que l'aluminium sans pré-écrouissage [ROS-1960]. De plus, pour certains systèmes, le métal liquide semble amplifier l'écrouissage en facilitant l'émission de dislocations près de l'interface solide/liquide [KRI-1988], [BOR-1993], [JIN-1997], [YAN-1998]. Des essais de traction sur un échantillon de 10 μm d'épaisseur de 50%Fe-50%Ni, avec et sans contact avec l'indium à 162 °C et pour une vitesse de traverse de 7 mm/min, ont été effectués [BOR-1993]. En présence de l'indium, la ductilité de l'alliage Fe-Ni est considérablement dégradée. Les observations effectuées près de la surface de contact avec l'indium révèlent une structure disloquée, écrouie, avec une densité de dislocations de 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} . Cette couche écrouie est à l'origine du déclenchement de la FML de l'alliage Fe-Ni par l'indium.

I.3.5.3. Taille de grains et structure cristallographique

Plusieurs auteurs mettent en évidence une aggravation de la FML avec la taille de grains, sous sollicitation monotone [FER-1997] ou cyclique [REG-1976]. Le puits de ductilité du laiton CZ109 en présence du gallium s'élargit et s'approfondit en augmentant la taille de grains (figure I.29) [FER-1997]. La ductilité du CZ109 est alors dégradée sur une large plage de température et sa rupture s'effectue par clivage. Le même effet a été observé pour d'autres couples : Cu-30%Zn/Hg, Al/Sn-10%Zn [NIC-1979], laiton 70-30/Hg [NIC-1960]. La température de transition ductile-fragile T_T de ces couples est linéairement proportionnelle au logarithme de la taille de grains (D). De plus, à 25 °C la contrainte à rupture de l'alliage Cu-30%Zn en contact avec Hg et celle de Al en contact avec Hg-3%Zn, augmente linéairement avec l'inverse de la racine de la taille de grains (D)^{-1/2} [NIC-1979].

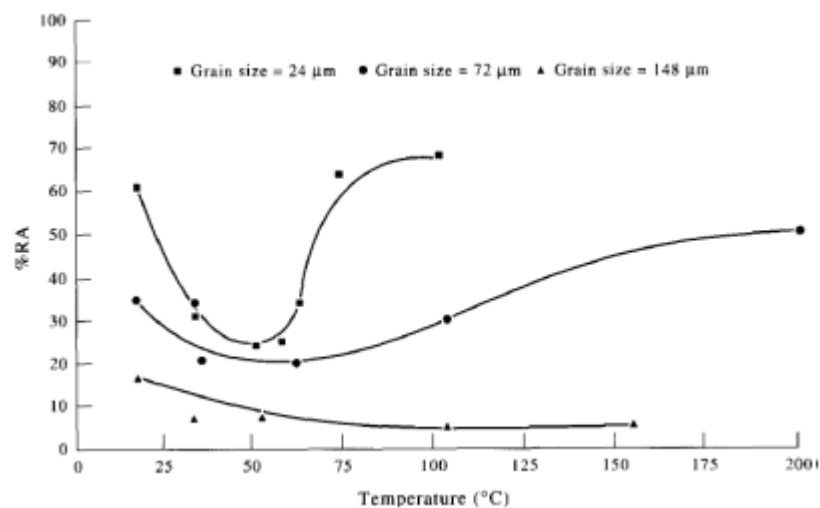


Figure I.29: Evolution du facteur de ductilité %RA en fonction de la température, pour différentes tailles de grains du laiton α - β CZ109 (vitesse de déformation: $3.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) [FER-1997].

L'augmentation de la taille de grain permet d'obtenir un grand nombre de dislocations empilées sur les joints de grains. Par conséquent, en absence de relaxation par glissement

dévié, par montée ou par dissociation des dislocations, la contrainte critique de clivage à l'extrémité de ces empilements sera facilement atteinte [NIC-1961], [REG-1976], [DIE-1988], [FER-1997]. En revanche, pour la même taille de grain, la sensibilité à la FML varie selon la structure cristallographique du métal solide. En effet, l'impact fragilisant du Pb-Bi liquide s'avère plus marquant envers les aciers ferritiques et martensitiques (structure cubique centrée CC) que les aciers austénitiques (cubique à faces centrées CFC). De plus, le laiton 70/30 monophasé CFC n'est pas fragilisé par le gallium, tandis que le laiton 60/40 biphasé CFC et CC l'est [FER-1997]. Pour la structure cubique centrée, le glissement est planaire et la friction de réseau est importante à basse température, ce qui rend difficile l'activation de systèmes de glissement secondaire. En revanche, dans la structure CFC, le glissement dévié est plus facile et permet aux dislocations vis de contourner les obstacles tels que les précipités, relaxant ainsi les empilements. Stoloff et al (cité par [NIC-1979]) ont constaté une augmentation de la sensibilité à la FML par le mercure, l'aluminium, le silicium, le germanium et le zinc, quand ils sont alliés avec le fer ou le cuivre. Les auteurs attribuent cette intensification de la FML à la diminution de l'énergie de faute d'empilement de ces alliages.

Cependant, l'impact de la taille des grains sur la FML dépend de chaque couple et ne semble pas suivre une règle générale. En effet, la FML semble être adoucie en augmentant la taille de grains pour l'aluminium pré-écroui en contact avec Hg-3% Zn, le laiton pré-écroui en contact avec Hg [NIC-1979] et l'aluminium en contact avec Sn-10% Zn [HAM-2008]. La température de transition T_T des deux matériaux pré-écrouis décroît linéairement avec la racine de la taille de grains, tandis que cette dernière n'a aucune influence sur la FML de l'aluminium dans Hg [ROS-1960]. La combinaison entre un pré-écrouissage et une petite taille de grains semble accroître la sensibilité à la FML de l'aluminium et du laiton.

I.3.5.4. Joint de grains et pénétration du métal liquide

La nature chimique et cristallographique du joint de grains, ainsi que sa diffusivité et son mouillage par le métal liquide sont des facteurs qui peuvent provoquer et/ou exacerber la rupture fragile intergranulaire des polycristaux. Selon le système solide/liquide, la température, la durée d'immersion et les impuretés, le métal liquide peut mouiller parfaitement ou pas les joints de grains. Si on met en contact le cuivre et le bismuth liquide à 600 °C, sans contrainte appliquée, une pénétration intergranulaire du cuivre a lieu au bout de 15 minutes (figure I.30.a) [JOS-1998].

Le mouillage intergranulaire est défini thermodynamiquement comme étant l'équilibre entre les tensions interfaciales du joint de grains et du métal liquide [NEI-1993]. Il est caractérisé par un angle dièdre θ qui est l'angle entre les deux lèvres du joint de grains en contact du métal liquide (figure I.30.b), donné par la relation suivante [RAB-1999] :

$$\gamma_{JG} = 2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \gamma_{SL} \quad \text{I.14}$$

Où γ_{JG} est l'énergie de surface du joint de grains et γ_{SL} est l'énergie d'interface solide/liquide.

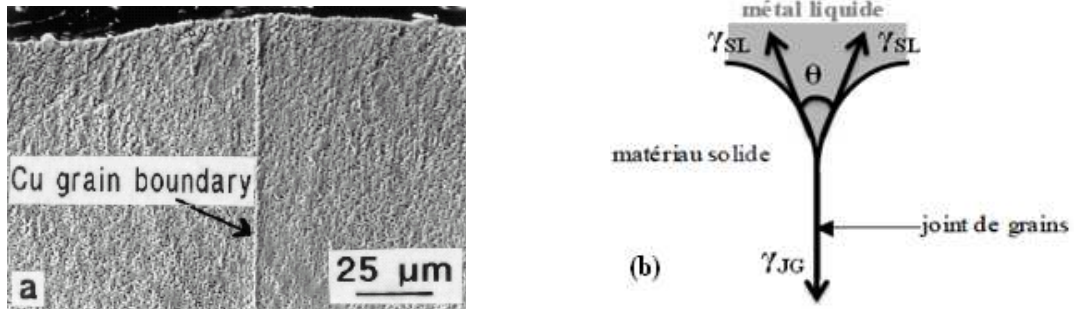


Figure I.30: a) Sillon intergranulaire obtenu sur une éprouvette polycristalline de cuivre exposée au bismuth liquide pur à 600°C, pendant 15 minutes [JOS-1998], b) Equilibre interfacial entre le métal solide et le métal liquide.

On parle de mouillage parfait des joints de grains par un métal liquide, lorsque $\gamma_{JG} > 2 \gamma_{SL} \cos \theta$. Le joint de grains devient alors instable et il sera plus favorable énergétiquement de le remplacer par une couche du métal liquide [RAB-1999], [STR-2008], [GOR-2009], [GLI-2011]. Le mouillage intergranulaire est favorisé par la température. La figure I.31.a montre l'existence d'une température de mouillage T_W « wetting temperature », au-dessus de laquelle l'angle dièdre θ tend vers zéro. Cela s'explique par la diminution des tensions de surface solide-liquide (figure I.31.b).

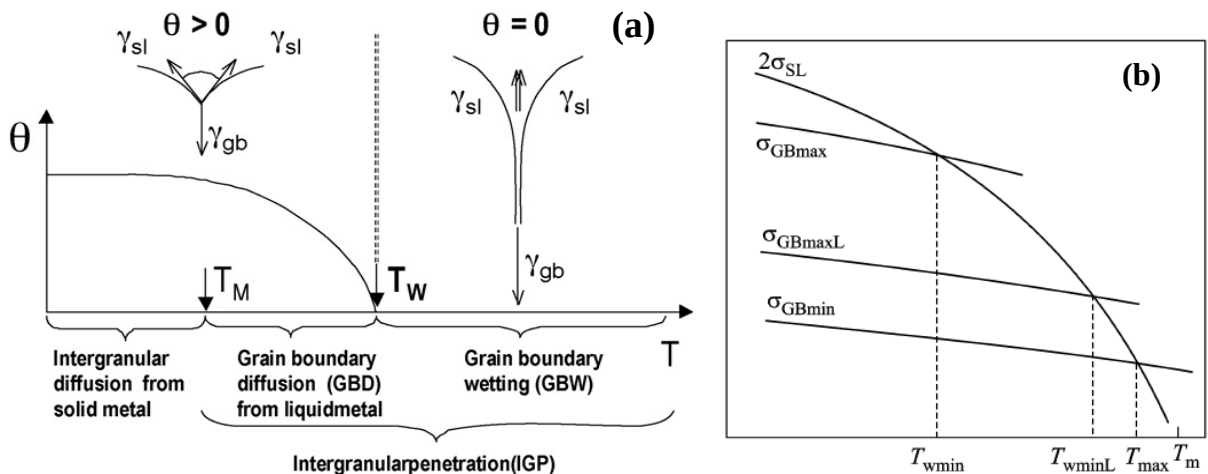


Figure I.31: a) Evolution de l'angle dièdre des joints de grains θ en fonction de la température, b) Evolution de l'énergie de joint de grains et de l'interface solide-liquide en fonction de la température [JOS-2005].

De plus, les joints triples (JT) semblent être plus facilement mouillés que les joints de grains. Le mouillage parfait d'un JT symétrique a lieu généralement lorsque son énergie γ_{JT} est supérieure à l'énergie d'interface solide/liquide γ_{SL} d'un facteur de racine 3 [STR-2008]. C'est le cas pour les alliages polycristallins Al-30 % Zn, Al-10 % Zn-4 % Mg par le zinc [STR-2008]. La température de transition de mouillage partiel/parfait des joints triples de ces alliages est inférieure de 10 et 15 °C à celle des joints de grains [STR-2008].

L'énergie des joints de grains est dépendante de leur angle de désorientation [STRA-2008]. Elle est d'autant plus grande, que cet angle est important. On distingue alors des JG de forte désorientation qui ont une grande tension σ_{GBmax} et qui sont faciles à mouiller parfaitement, et

d'autres JG de faible désorientation et de faible tension σ_{GBmin} , difficilement mouillables (figure I.31.b) [STR-2004]. Le mouillage parfait des joints de grains peut être à l'origine d'une rupture intergranulaire. En effet, la FML de bicristaux de cuivre par le bismuth, testés en flexion à 649 °C, est directement liée à l'angle de désorientation du joint de grains [LAP-2005]. La diffusivité du bismuth liquide dans les joints de grains du cuivre, dont deux JG de torsion [011], [001] et un JG [001] de flexion a été étudiée [MON-1999]. Plus le désordre atomique des JG est grand, plus importante sera la diffusivité du bismuth [MON-1999]. Un mouillage parfait du cuivre peut le rendre susceptible à la FML par le bismuth.

Par ailleurs, l'effet de l'angle de désorientation des JG sur le mouillage s'atténue voire s'élimine avec la température. Des mesures expérimentales de l'angle dièdre θ des deux systèmes Zn–Sn et Zn–In en fonction de l'angle de désorientation des joints de grains du zinc ont été effectuées à différentes températures [GOR-2009]. A 280°C, le joint de grains de torsion²³ (Zn) d'angle de désorientation de 19° autour de l'axe $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ présente un angle dièdre θ de 25° en contact de l'indium liquide. Cet angle θ est de 40° pour le même type de joint de grains, mais avec un angle de désorientation de 66°. Cet effet de désorientation du joint de grains sur l'angle dièdre est atténué avec la température. En effet, ces angles dièdres convergent vers 10° à 360 °C et tendent vers zéro à partir de respectivement 362 et 376 °C [GOR-2009].

I.3.5.5. Ségrégation intergranulaire

La ségrégation intergranulaire est un facteur qui peut favoriser le mouillage parfait des joints de grains, en modifiant leurs énergies γ_{JG} [WYN-2008]. L'énergie des joints de grains (γ_{JG}) de plusieurs matériaux métalliques (fer, alliages d'aluminium-magnésium, cuivre) peut être réduite par la ségrégation intergranulaire de certains éléments tels que le phosphore, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le sodium et le soufre. Ainsi, l'augmentation de la quantité de phosphore dans l'alliage Fe-P de 0,002 à 0,6 % atomique réduit l'énergie des JG de 800 à 400 mJ/m² [KLI-2010].

La fragilisation par les métaux liquides est parfois due à un effet direct de la ségrégation, comme dans le cas des couples Al-5%Mg/Na, Al-5%Mg/Li [HOR-2001], 8090 Al/Li [LYN-2001], Cu/Bi [LAP-2005] et Cu–8%Sn/Sn [LIU-2007]. Pour les aciers inoxydables, la ségrégation intergranulaire de certains éléments d'addition (P, S, Sn, Sb) peut réduire ou favoriser la FML. La température de retour à la ductilité de l'acier 4145²⁴ fragilisé par le plomb, se trouve directement dépendante de la teneur en Sn et Sb ségrégés aux JG, selon la relation empirique suivante [BRE-1972] :

$$\frac{1}{T_R} = A \log (\%Sn \text{ ou } \%Sb) + B \quad \text{I.15}$$

A et B sont des constantes, T_R est la température de retour à la ductilité en K.

²³Un joint de grains de torsion est caractérisé par un axe de rotation commun aux deux grains et perpendiculaire au plan du joint. Il possède 3 degrés de liberté dont 2 de rotation autour de l'axe de rotation, et 1 autour de l'axe de désorientation entre les deux grains. Il peut être présenté par une paroi de dislocations vis [PRI-2006].

²⁴ L'acier 4145 est utilisé dans l'industrie pétrolière, et il contient % massique: 0,43 C, 0,15 Si, 0,75 Mn, 0,8 Cr, 0,15 Mo, 0,035 P, 0,04 S.

La FML peut, par ailleurs, avoir lieu suite à un effet combiné entre température-ségrégation-mouillage-adsorption. La ségrégation intergranulaire d'étain, de cuivre ou d'arsenic dans les aciers augmente leur sensibilité à la FML par le mercure [LER-2003] et le plomb [LEJ-2010]. En revanche, Il existe d'autres systèmes, pour lesquels la ségrégation intergranulaire réduit voire empêche la FML. La ségrégation intergranulaire du phosphore dans le Monel 400²⁵ réduit sa sensibilité à la FML par le mercure. Un recuit à 900 °C sur deux échantillons Monel 400 a été effectué [FUN-1981]. L'un a été trempé à l'eau et le deuxième a été refroidi lentement. La quantité du phosphore ségrégué aux joints de grains pendant le refroidissement lent était le double de celle de l'échantillon trempé. Les essais de traction effectués à l'air et en contact avec le mercure révèlent un comportement ductile à l'air, indépendamment des traitements thermiques. En revanche, la rupture en milieu Hg est fragile intergranulaire et plus accentuée pour l'échantillon dont le taux de phosphore dans les JG est le moins important [FUN-1981]. Les atomes ségrégués semblent réduire l'adsorption et la diffusion du métal liquide.

La ségrégation intergranulaire est un élément influant sur la FML, à prendre en considération dans notre étude. Aucune approche régissant son effet n'a été jusqu'à lors établie, car cet effet dépend de plusieurs paramètres : système solide/liquide étudié, éléments d'addition, traitements thermiques.

I.3.5.6. Impuretés dans le métal liquide

La présence d'impuretés métalliques ou non métalliques dans les métaux liquides est un paramètre important, à prendre en considération pour une description complète de la FML. Ce paramètre peut avoir deux impacts :

- exacerber la FML de certains matériaux,
- restaurer la ductilité et atténuer la FML d'autres matériaux par la formation de composés intermétalliques.

- Impuretés aggravant la FML :

La FML de l'acier 4145 par le plomb liquide a été étudiée en ajoutant des différentes impuretés dans le métal liquide telles que l'étain, le zinc et l'antimoine [LAN-1981]. L'ajout de ces trois éléments au plomb liquide exacerbe la fragilisation de l'acier 4145 et permet d'obtenir une transition ductile-fragile pour des températures plus élevées que celle de la FML en présence du plomb pur. La température de retour à la ductilité T_R s'avère par ailleurs fortement dépendante de la teneur en étain dans l'alliage ternaire Pb-Bi-Sn. Par ailleurs, la présence d'étain, de zinc, de cadmium ou de gallium dans le mercure liquide aggrave la FML de l'aluminium et du laiton à 25 °C (figure I.32.a) [WES-1967]. Cette aggravation de la FML est due à l'amélioration des conditions de mouillage (condition essentielle à la FML) par la présence d'impuretés métalliques. En effet, l'ajout de 3% de Zn favorise le mouillage parfait et le contact intime entre l'aluminium et le mercure, ce qui provoque une FML de l'aluminium [ROS-1960].

²⁵ Monel 400 est un alliage à base de nickel-cuivre dont la composition chimique en % atomique est : 66% Ni, 33% Cu, 0,028% P, 0,95% Fe, 1,01% Mn, 0,18% Si, 0,048 %Co, 0,58% C, 0,012% S, 0,02% O.

- Impuretés atténuant la FML :

Pour des teneurs en oxygène élevées dans le Pb-Bi liquide, une couche d'oxyde protectrice se forme sur la surface des aciers martensitiques Manet et T91, en les protégeant de la corrosion et de la FML [FAZ-2001], [BEN-2002], [MAR-2005]. Par ailleurs, l'ajout de 70 % atomique d'indium au mercure liquide permet de restaurer la ductilité de l'argent et d'augmenter sa contrainte à rupture (figure I.32.b) [WES-1967]. L'addition de 0,4 % atomique d'antimoine au bismuth liquide réduit considérablement la FML du cuivre [KRA-1960]. Cette restauration de la ductilité du cuivre est attribuée à la formation d'un composé intermétallique Cu_2Sb à 590 °C. Le même phénomène se produit pour le système Zn/Hg. En effet, l'addition de 0,4 % atomique de baryum au mercure conduit à la formation du composé intermétallique Zn_{13}Ba à 950 °C, ce qui restaure la ductilité du zinc et augmente sa contrainte à rupture d'environ 65 % [WES-1967].

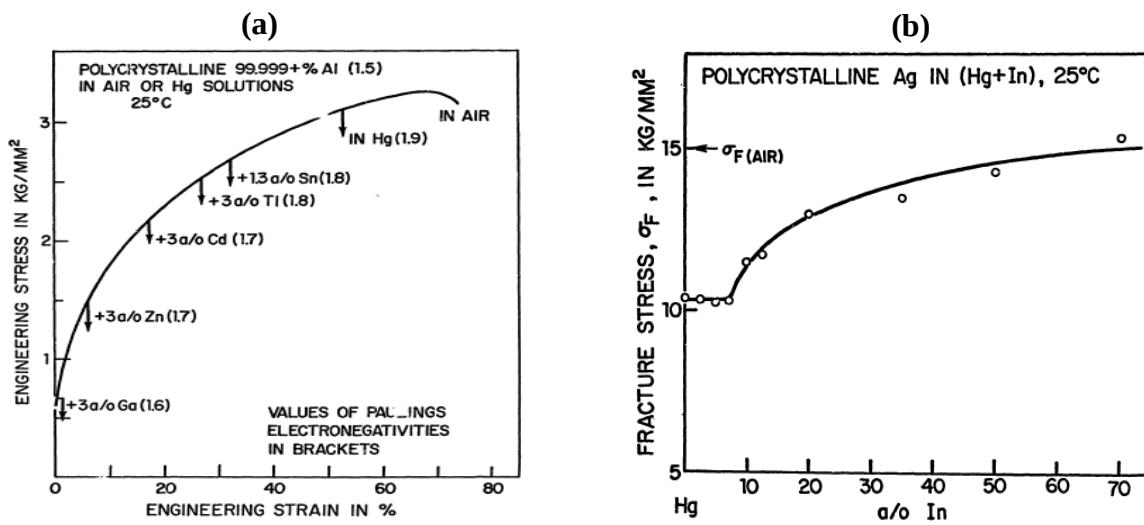


Figure I.32: a) Effet des impuretés dans le mercure sur la FML de l'aluminium polycristallin pur, b) Evolution de la contrainte à rupture de l'argent polycristallin en fonction de la teneur en indium dans le mercure [WES-1967].

L'effet des impuretés semble être dépendant de chaque système solide/liquide et aucune règle générale ne semble connue.

I.4. FRAGILISATION PAR LE SODIUM LIQUIDE

I.4.1. Sollicitation monotone

Malgré la sensibilité de plusieurs métaux et alliages métalliques au sodium liquide, très peu d'études ont été effectuées sur la FML des aciers par le sodium sous sollicitation monotone. La seule étude effectuée est celle de Hilditch et al [HIL-1995] qui se sont focalisés sur la sensibilité du fer²⁶ et des aciers ferrito-perlitiques (15Mo3²⁷), baintiques (A508 III²⁸) et martensitiques (2.1/4Cr-1Mo²⁹ et 15Mo3), au sodium liquide. Des essais de traction sur des

²⁶ Le fer pur utilisé a la composition chimique suivante en % massique : 0,02 C, 0,08 Mn, 0,015 S, 0,02 P.

²⁷ L'acier 15Mo3: <0,2 C, <0,3Cr, 0,45-0,85 Mn, 0,25-0,4 Mo, <0,04 V, <0,035 P et S, 0,1-0,35 Si.

²⁸ L'acier A508 III : 0,15 C, 0,11 Cr, 0,75 Ni, 0,15 Mo, 1,27 Mn, 0,001 V, 0,06 Cu, 0,005 P, 0,003 S, 0,18 Si.

²⁹ L'acier 2.1/4Cr-1Mo : 0,12 C, 2,36 Cr, 0,2 Ni, 1,12 Mo, 0,56 Mn, 0,028 V, 0,12 Cu, 0,008 P, 0,007 S, 0,22 Si.

éprouvettes cylindriques ont été effectués en argon et en milieu sodium, entre 200 et 400 °C, à la vitesse de déformation 10^{-6} s^{-1} . Le sodium s'avère plus ou moins fragilisant envers tous ces matériaux, indépendamment de leur composition chimique (%Cr) et microstructurale. Ainsi, l'acier bainitique A508 III présente un comportement ductile à l'air entre 200 et 300 °C, tandis que son allongement à rupture ainsi que sa ductilité sont fortement réduits en milieu sodium (figure I.33.a). Sa sensibilité à la FML par le sodium à 300 °C s'avère plus importante qu'à 200 °C. L'observation des faciès de rupture au microscope électronique à balayage (MEB) révèle du quasi-clivage en milieu sodium (figure I.33.b).

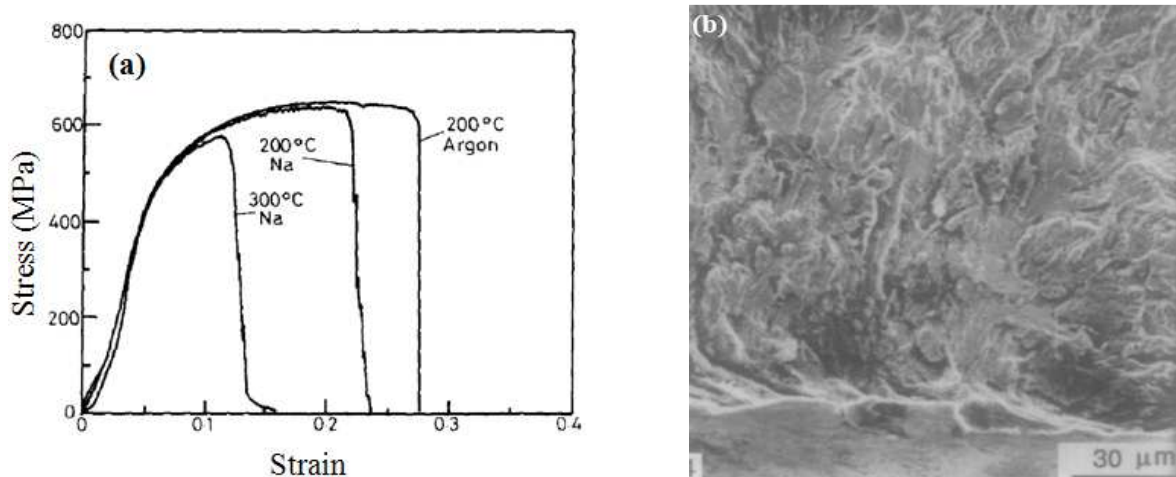


Figure I.33: A508 III bainitique, testé à 200 et 300 °C, à 10^{-6} s^{-1} , en milieu sodium et argon : a) Courbes contrainte-déformation, b) Faciès de rupture obtenu au MEB illustrant un quasi-clivage en milieu sodium [HIL-1995].

Le même mode de rupture par quasi clivage a été mis en évidence pour le fer déformé en contact avec le sodium. En revanche, le fer, qui est le moins dur parmi les matériaux étudiés, s'avère beaucoup moins sensible à la FML par le sodium. Quant à l'acier ferrito-perlitique 15Mo3, le sodium semble attaquer préférentiellement ses joints de grains ferritiques. Par contre, les colonies de perlite sont plutôt clivées suite au contact avec le sodium (figure I.34.a).

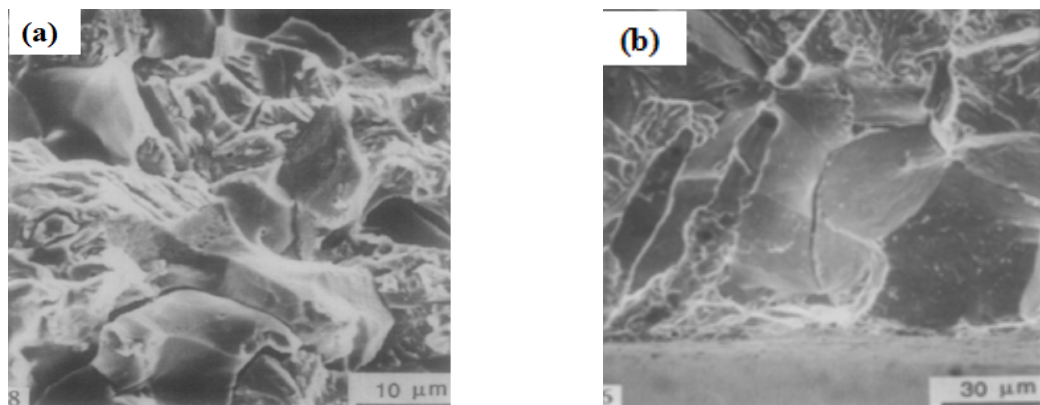


Figure I.34: Faciès de rupture : a) intergranulaire et par clivage du 15Mo3 ferrito-perlitique à 200 °C, 10^{-6} s^{-1} , sodium, b) intergranulaire et quasi clivage, 2.25Cr-1Mo, 400°C, 10^{-6} s^{-1} , sodium [HIL-1995].

Afin d'étudier le rôle de la dureté et de la microstructure sur la FML du 15Mo3, une austénitisation d'une heure à 980°C, suivie d'une trempe à l'huile a été effectuée. La structure ainsi obtenue est entièrement martensitique. Les essais effectués dans les mêmes conditions que pour l'acier ferrito-perlitique révèlent une très grande sensibilité du 15Mo3 martensitique au sodium. Les faciès de rupture comprennent des décohésions intergranulaires plus nombreuses que dans le cas du 15Mo3 ferrito-perlitique.

Le même effet a été constaté pour l'acier martensitique 2.25Cr-1Mo trempé sans revenu (figure I.34.b) [HIL-1995]. En plus de la dureté, la température agit de manière proportionnelle sur la sensibilité au sodium des matériaux étudiés. Cela s'explique par l'augmentation de la solubilité des impuretés non métalliques (hydrogène, oxygène) dans le sodium [HIL-1995]. En présence d'oxygène, des couches ordonnées contenant le sodium, le fer et l'oxygène (Na-Fe-O) se forment au fond des fissures. La déformation plastique y sera ainsi localisée, ce qui facilite l'amorçage, puis la propagation des fissures, suivant le modèle de Lynch évoqué précédemment [LYN-1988].

I.4.2. Sollicitation cyclique

Plusieurs études se sont focalisées sur le comportement en fatigue et fatigue-fluage à l'air des matériaux de structure tels que l'acier T91 modifié [SHA-2006], [SEO-2008]. Contrairement à la sollicitation monotone, la durée de vie de certains aciers tels que l'acier T91 modifié, les aciers 316L(N) SS, SUS304, SUS316, semble être prolongée en milieu sodium, sous chargement cyclique [SAN-2006], [SHI-2008], [KAN-2009]. En effet, des essais de fatigue oligocyclique à l'air et en milieu sodium sur l'acier 9Cr-1Mo modifié entre 550 et 600 °C, ont été effectués [KAN-2009]. Le signal utilisé est triangulaire avec une vitesse de déformation de 3.10^{-3} s^{-1} , des amplitudes de déformation $\Delta\epsilon_t/2$ de $\pm 0.4\%$, $\pm 0.6\%$ et $\pm 1.0\%$. La durée de vie en fatigue de l'acier 9Cr-1Mo peut être 19,6 fois plus longue en milieu sodium qu'à l'air et cela pour les plus petites déformations ($\pm 0.4\%$). Ce facteur de durée de vie en milieu sodium diminue avec l'augmentation de l'amplitude de déformation. Il est de 3,65 pour l'amplitude $\Delta\epsilon_t/2 = \pm 0.6\%$ (figure I.35.a) et de 3,2 pour une amplitude $\Delta\epsilon_t/2 = \pm 1\%$ [KAN-2009].

La prolongation de la durée de vie en milieu sodium est plus prononcée à faibles amplitudes de déformation où l'amorçage des fissures est le facteur dominant de la rupture. A l'air, la formation d'une couche d'oxyde empêche la réversibilité du glissement des dislocations (bandes de glissement) et conduit ainsi à l'accumulation de la plasticité et à la nucléation de cavités près de la surface de l'échantillon. L'observation des coupes longitudinales des échantillons rompus à l'air révèle, contrairement aux coupes obtenues en milieu sodium, des fissures secondaires (figure I.35.b). Les analyses effectuées sur les lèvres de ces dernières montrent un enrichissement en oxygène dans les joints de grains et joints de lattes. L'oxygène diffuse au niveau des nouvelles surfaces fraîches et en pointe de microfissure, suivant des chemins préférentiels tels que les joints de lattes et de grains. Les fissures ainsi réamorçées dans ces couches d'oxydes induisent une concentration de contraintes, rendant leur propagation moins coûteuse énergétiquement que leur amorçage-propagation dans le cœur du matériau. En revanche, en milieu sodium, la faible vitesse de propagation des fissures est

attribuée au manque d'oxydation des lèvres de fissures durant la traction et leur recollage partiel pendant la compression [KAN-2009].

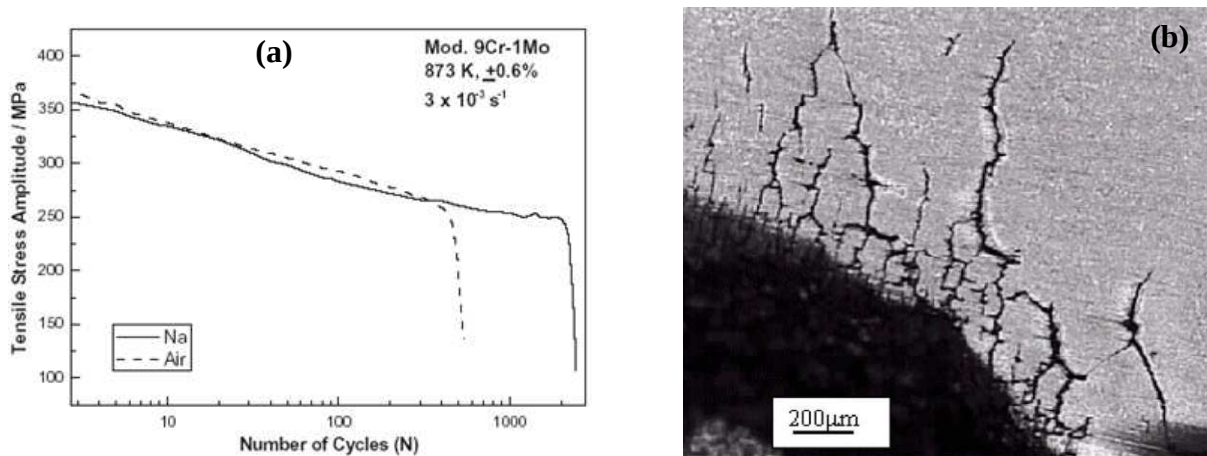


Figure I.35 : a) Effet du sodium sur la durée de vie de l'acier 9Cr-1Mo modifié, à 600°C, en fatigue, b) Vue longitudinale d'un faciès de rupture obtenu à l'air, montrant un grand nombre de fissures secondaires [KAN-2009].

Le même effet bénéfique du sodium a été constaté sur les aciers austénitiques inoxydables 316FR et SUS316 [SHI-2008]. La durée de vie de ces aciers est entre 3 et 19 fois plus longue en milieu sodium qu'à l'air, pour les amplitudes de déformation respectivement 1 et 0,5 %. La prolongation de la durée de vie n'est pas due à un effet direct du sodium, mais à l'absence d'oxydation des fissures, vu la faible teneur en oxygène dans le sodium [SHI-2008]. Cette hypothèse est en accord avec les résultats d'Andrews et Kirschler [AND-1966] sur la fatigue endurance de l'acier 2.25Cr-1Mo en milieu sodium à taux d'oxygène contrôlé. Au-dessous de 300 ppm d'oxygène, la durée de vie de l'acier 2.25Cr-1Mo est 5 voire 10 fois plus longue en milieu sodium qu'à l'air. De plus, en contact avec l'hélium contenant moins de 30 ppm d'oxygène, l'acier 2.25Cr-1Mo présente la même durée de vie qu'en milieu sodium (cité par [KAN-2009]). Enfin, le nombre de cycles à rupture de l'acier Fe-Cr-1/2Mo à 500 °C est triplé sous vide par rapport à l'air.

Ces résultats montrent l'importance de la présence de l'oxygène dans le sodium liquide.

I.4.3. Facteurs influençant la FML par le sodium liquide

En plus de la dureté et la température [HIL-1995], il existe d'autres facteurs qui peuvent déclencher et/ou aggraver la FML par le sodium liquide. Il s'agit des impuretés métalliques et non métalliques dans le bain de sodium, ainsi que la pré-corrosion par le sodium liquide.

I.4.3.1. Impuretés dans le sodium

La présence de lithium, d'oxygène, d'hydrogène ou de la soude dans le sodium liquide, semble exacerber voire être à l'origine de la FML de certains matériaux métalliques [NIC-1991], [SKE-1994], [HIL-1995].

Le lithium est un métal alcalin très réactif et corrosif, qui peut, en petites quantités dans le sodium, aggraver l'effet fragilisant de ce dernier envers le nickel pur. Nicholas et al [NIC-

1991] ont mis en évidence la transition ductile-fragile du nickel pur en faisant varier la teneur en lithium dans le sodium. Pour cela, des essais de traction sur des éprouvettes de nickel pur ont été effectués à des vitesses de déformation comprises entre 0,05 et 1 mm/min à 250 °C, en argon et en milieu sodium contenant des teneurs en lithium comprises entre 0 et 100%. La figure I.36.a illustre l'évolution de l'allongement à rupture du nickel en fonction de la teneur en lithium dans le sodium. En milieu sodium pur tout comme en argon, le nickel semble avoir le même allongement à rupture et la même ductilité. En revanche, l'ajout d'une quantité supérieure à 0,2% de Li conduit à une chute de l'allongement à rupture de 40% à 6%, et de la résistance à la traction de 250 MPa à 107 MPa (figures I.36.a et b). Dans ce cas de FML du nickel par l'alliage Na-Li, une teneur critique, ici 0,2%, est donc nécessaire pour déclencher le phénomène, qui s'accroît au fur et à mesure [NIC-1991].

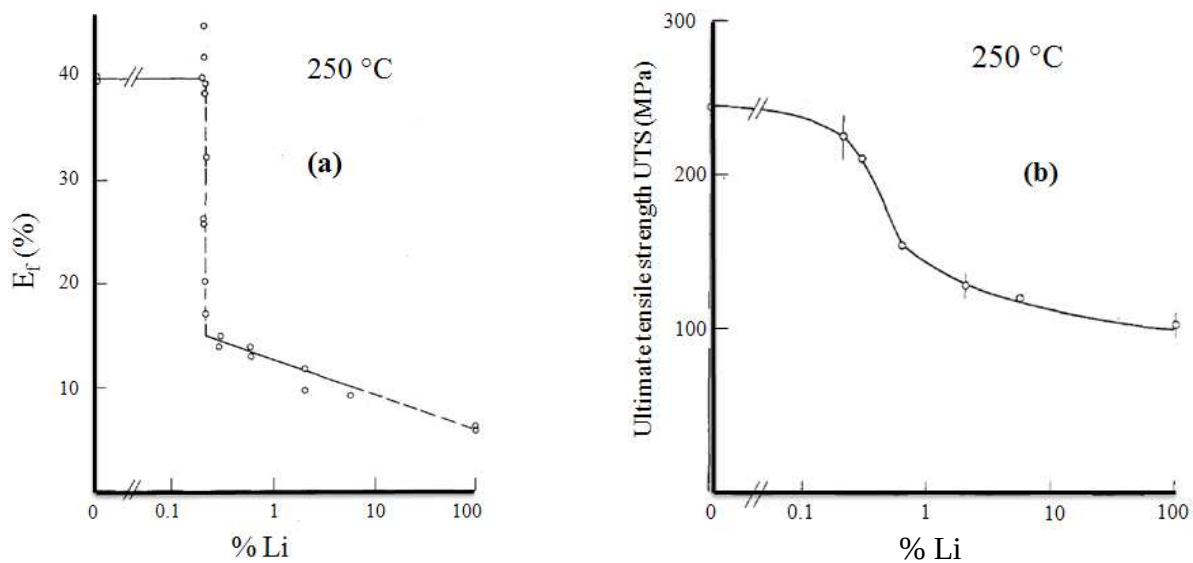


Figure I.36 : Effet de la teneur en lithium dans le sodium à 250 °C sur a) l'allongement à rupture du Ni, b) la résistance mécanique du Ni [NIC-1991].

La figure I.37.a montre un faciès de rupture d'un échantillon de nickel déformé en présence d'argon. Il comprend des cupules, signe d'une rupture ductile.

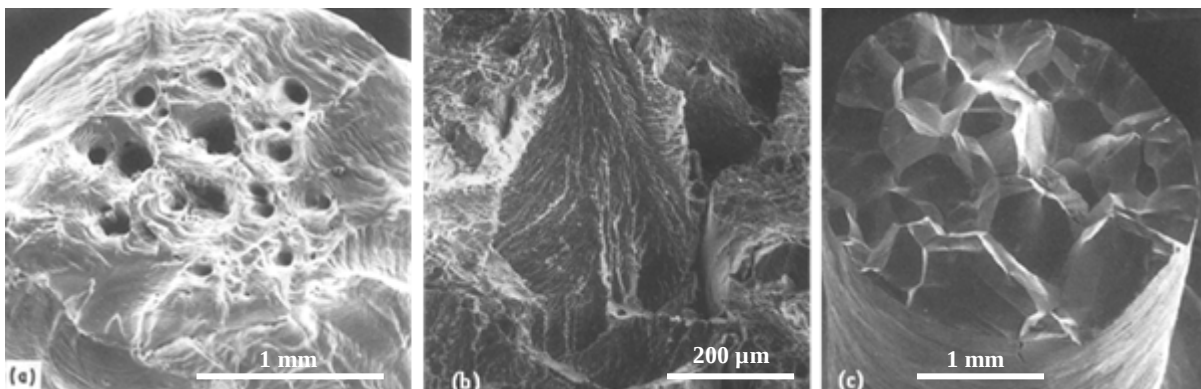


Figure I.37 : Faciès de rupture du nickel testé à 250 °C, en milieu : a) Argon, b) Sodium, c) Na-0,3%Li [NIC-1991].

Par contre, en milieu sodium, le faciès comprend 20 % de zones clivées, le reste présentant des cupules (figure I.37.b). La rupture devient purement fragile intergranulaire en milieu sodium contenant 0,3 % massique de lithium (figure I.37.c) [NIC-1991].

La chute de l'énergie d'interface nickel/environnement peut expliquer ces observations. En effet, l'énergie d'interface Ni/Ar est de $2,28 \text{ J/m}^2$, celle de Ni/Na est de $0,793 \text{ J/m}^2$. En milieu sodium contenant 0,2 et 100 % de lithium, l'énergie interfaciale Ni/Na-Li est encore réduite respectivement à 0,70 et $0,182 \text{ J/m}^2$. La pénétration du sodium aux joints de grains serait favorisée, dès que l'énergie interfaciale est inférieure à l'énergie du joint de grains. Le métal liquide mouillera alors ce dernier, en abaissant l'énergie d'amorçage et de propagation des fissures intergranulaires [NIC-1991].

La soude (NaOH) est une substance cristalline de couleur blanche, partiellement translucide, très soluble dans l'eau. Elle fond à 318°C . Elle est très corrosive et provoque la corrosion sous contraintes (CSC) de plusieurs aciers inoxydables tels que l'acier T91 à 300°C [POU-1982], l'acier 304 à 350°C [SED-1976] ou l'acier 316L à 300°C [POU-1992]. Le rôle de la présence de la soude dans le sodium sur la FML de l'acier T91 a été étudié [SKE-1994]. Des essais de traction entre 150 et 525°C à la vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} , ont été effectués, en milieu sodium contenant entre 0 et 50 % massique de soude. Le sodium utilisé contient toutefois d'autres impuretés : Cl (17 ppm), Fe (6 ppm), Sn (10 ppm), K (<104 ppm), Li (< 5 ppm), H_2O (entre 0,1 et 50 ppm). Entre 400 et 450°C , l'effet fragilisant du sodium impur envers l'acier T91 s'avère très marquant (figure I.38.a). En effet, la rupture prématurée et brutale du matériau a lieu dès que le niveau de la résistance à la traction R_m est atteint (figure I.38.a) [SKE-1994]. L'allongement à rupture de l'acier T91 en milieu sodium impur chute d'environ 50 % par rapport au milieu inerte. Cette diminution semble rester constante, indépendamment de la teneur en NaOH dans le sodium (figure I.38.b). De plus, le sodium pur (0 % NaOH) semble aussi dégrader la ductilité de l'acier T91 avec la même ampleur (figure I.38.b).

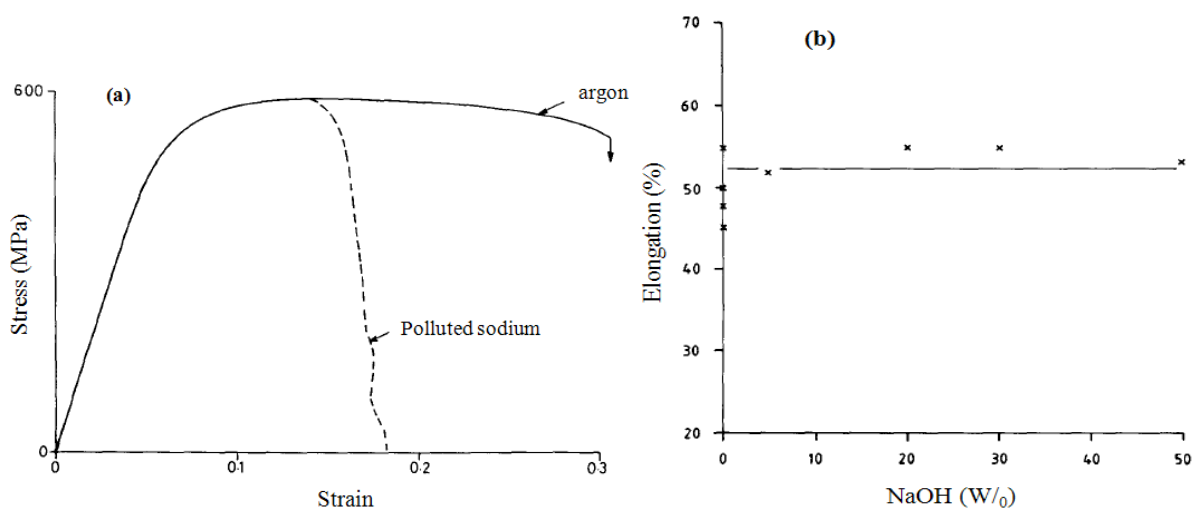


Figure I.38 : a) Courbes contrainte-déformation de l'acier T91, en argon et en milieu sodium contenant 50 % de NaOH, à 400°C , à la vitesse de déformation 10^{-6} s^{-1} , b) Effet de NaOH dans le sodium sur l'allongement des éprouvettes de l'acier T91 en milieu sodium e_{Na} , rapporté à e_{Ar} en argon ($e_{\text{Na}}/e_{\text{Ar}}$ %), 400°C , 10^{-6} s^{-1} [SKE-1994].

Ceci laisse penser que cette chute des propriétés mécaniques résulte d'une FML par le sodium, et non pas d'un effet corrosif de la soude [SKE-1994]. En effet, les faciès de rupture obtenus en milieu sodium pur et impur sont identiques et présentent le même mode de rupture fragile par quasi-clivage. Par ailleurs, Poulson [POU-1982] a mis en évidence la corrosion sous contrainte (CSC) de l'acier T91 en milieu aqueux NaOH, à des concentrations comprises entre 1 et 8 M, à 300 °C. La sensibilité à la CSC s'avère proportionnelle à la concentration de NaOH. En effet, la vitesse de propagation des fissures passe de 0.01 mm/h en milieu NaOH dilué (1-3 M), à 0,1 mm/h à 8 M. La soude empêche la formation de la couche d'oxydes protectrice, en facilitant la corrosion de l'acier en pointe de fissure. Ceci accentue l'amorçage et la propagation des fissures. Le rôle de la couche protectrice d'oxyde est bénéfique sous sollicitation monotone et néfaste en fatigue à cause de l'empêchement du recollage des fissures propagées.

Le rôle de la soude dans le sodium sur le comportement mécanique des aciers en général, et de l'acier T91 en particulier est un facteur important dans l'étude de la FML. Ce paramètre a été très peu étudié en fonction de la température et de la vitesse de déformation (temps de contact) et son impact demeure obscur. Il sera pris en considération dans une partie de notre travail.

I.4.3.2. Pré-immersion en sodium liquide

Les effets de longue durée d'exposition au sodium sur les propriétés mécaniques des matériaux de structure des SFR ont été largement étudiés. Selon la température, la durée d'exposition, l'activité du carbone dans le sodium et la composition chimique et microstructurale des aciers, une carburation et/ou décarburation de ces derniers pourraient avoir lieu [THO-1970], [CHO-1979], [CHO-1981], [CHO-1982], [SAL-1982], [CHO-1983], [BOR-2003], [YOS-2004], [FUR-2009] et [NAT-2009]. Natesan et al [NAT-2009] ont étudié l'influence d'une pré-exposition en sodium entre 120 et 5000 heures et entre 400 et 700 °C, sur le comportement mécanique des aciers ferritique 2.25Cr-1Mo, martensitique 9Cr-1Mo, et austénitiques 316, 316LN, 304SS, 316SS. Des essais de fluage et de traction aux mêmes températures, à la vitesse de déformation de 0,04 %/s, ont été ensuite effectués [NAT-2009]. Après la pré-immersion en sodium, tous les matériaux présentent des surfaces plus ou moins altérées, selon leur taux de chrome. Les aciers riches en chrome (304SS, 316 et 9Cr) présentent une carburation sur une épaisseur comprise entre 100 et 300 µm, tandis que l'acier 2,25Cr-1Mo, pauvre en chrome, présente une surface décarburée à 550 °C. Ces observations sont en accord avec les résultats de Rademakers et Kolster [RAD-1981] sur les aciers ferritiques et ceux d'Eremias et Fresl [ERE-1977] sur les aciers austénitiques. Ces derniers montrent que le taux de corrosion (en µm/année) des aciers inoxydables par le sodium à 700°C est proportionnel au rapport :

$$\frac{\%N + \%C}{\%Cr + \%Mo + \%Ti}$$

L'augmentation du taux d'éléments fortement carburigènes (Cr, Mo, Ti) favorise la formation de carbures stables et appauvrit l'acier en carbone [ERE-1977]. L'activité du carbone dans le

sodium devient donc plus importante que celle de l'acier, ce qui conduit à la migration du carbone sous l'effet de la force motrice de diffusion et à la carburation d'une couche superficielle de l'acier. Excepté l'acier 304SS qui présente une diminution de durée de vie, due à la dégradation de sa ductilité dans le régime tertiaire en fluage, l'impact de la carburation sur le comportement mécanique en traction et en fluage des aciers 9Cr-1Mo modifié (figure I.39) et 316 est insignifiant [NAT-2009]. En revanche, la décarburation de l'acier 2,25Cr-1Mo a conduit à une diminution de sa limite d'élasticité et de sa résistance en traction. De plus, après 100000 h en sodium à 510 °C, sa durée de vie est plus faible et sa contrainte à rupture diminue de 10%. Ce résultat est dû à [NAT-2009] :

- une forte activité du carbone dans l'acier par rapport à celle du sodium,
- une instabilité des carbures.

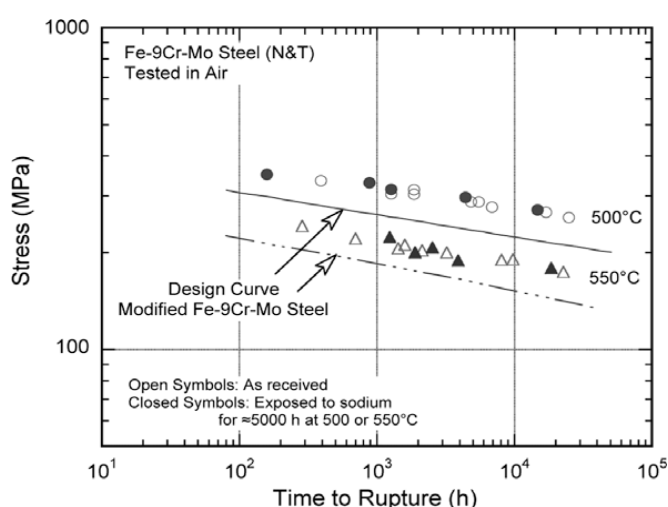


Figure I.39 : Effet du sodium sur les propriétés de l'acier 9Cr-1Mo modifié en fluage [NAT-2009].

La cinétique de décarburation des aciers Fe-5Cr-Mo et Fe-9Cr-Mo, exposés pendant une longue durée au sodium à 700 °C, a été étudiée [SAL-1982]. La décarburation dépend de la réaction chimique à l'interface carbure/phase α et de l'activité du carbone (<0.04 % massique) dans ces aciers. Baque et al [BAQ-1974] ont effectué des essais similaires à 700 °C, en exposant l'acier austénitique 304LSS à un flux de sodium de 2 m/s, entre 150 et 4000 h. Au-delà de 1000 heures, une couche surfacique de 16 μm de ferrite a été mise en évidence par rayons X. L'épaisseur de cette dernière croît avec le temps d'exposition et est de 26 μm à 2000 heures et de 35 μm à 3000 heures. Les analyses effectuées sur cette couche à la microsonde électronique révèlent un appauvrissement en Cr, Ni, Mn et Si. La transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ apparaît suite à la dissolution des carbures M_{23}C_6 se trouvant aux joints de grains, puis gagne la matrice [BAQ-1974]. Ficher [FIS-1976] suppose par ailleurs que le mécanisme de diffusion intergranulaire dans les aciers en présence du sodium est dominant. Cette hypothèse s'appuie sur le calcul des coefficients de diffusion atomique dans les joints de grains de certains matériaux. Ces coefficients augmentent considérablement après une longue durée de pré-immersion en sodium liquide.

Le renforcement des aciers par l'ajout d'oxydes peut, par ailleurs, minimiser voire éliminer l'effet de pré-corrosion sur la dégradation du comportement mécanique. En effet, Yoshida et

al [YOS-2004] ont pré-exposé au sodium liquide (2 ppm O, vitesse d'écoulement 5,1 m/s) entre 600 et 700 °C durant 4600 h, différents aciers ferritiques et martensitiques renforcés par des oxydes d'yttrium Y_2O_3 (ODS). Ces mêmes aciers ont été ensuite testés en traction entre 420 et 700 °C, à la vitesse de déformation 0,04 %/s. L'acier ODS ferritique 63DSA³⁰ subit :

- une austénitisation sur une couche de 40 μm d'épaisseur (figure I.40.a),
- une augmentation de la concentration du Ni et une diminution de celle du Cr vers la surface de contact avec le sodium.

En revanche, aucun effet sur les propriétés mécaniques en traction et en fluage n'a été constaté. L'acier préserve ses propriétés mécaniques grâce aux oxydes d'yttrium Y_2O_3 , qui demeurent stables et ne sont pas affectés par l'austénitisation (ou la carburation) de la zone de contact acier/sodium [YOS-2004].

D'autre part, la pré-corrosion en milieu sodium semble diminuer la durée de vie de certains aciers inoxydables sous sollicitation cyclique. En effet, Borgstedt et Frees [BORG-1987] ont effectué :

- une pré-exposition de l'acier austénitique inoxydable 304 au sodium pur (1-2 ppm O, 0,1 ppm C) durant 3000 heures, à 550 °C,
- des essais de fatigue oligocyclique dans les mêmes conditions, avec $\Delta\epsilon_t$ compris entre 0,6 et 1,5 %.

La figure I.40.b montre l'évolution de la contrainte en fonction du nombre de cycles de l'acier 304 à l'air et en présence de sodium. En présence de sodium, la rupture du matériau est prématurée et survient au bout de 900 cycles, contre 1200 à l'air. Durant sa pré-exposition au sodium, l'acier 304 a subi une décarburation. Une migration vers le sodium de certains éléments d'alliage présents au niveau des joints de grains a lieu. Ces phénomènes facilitent la propagation des fissures lors de l'essai de fatigue [BORG-1987].

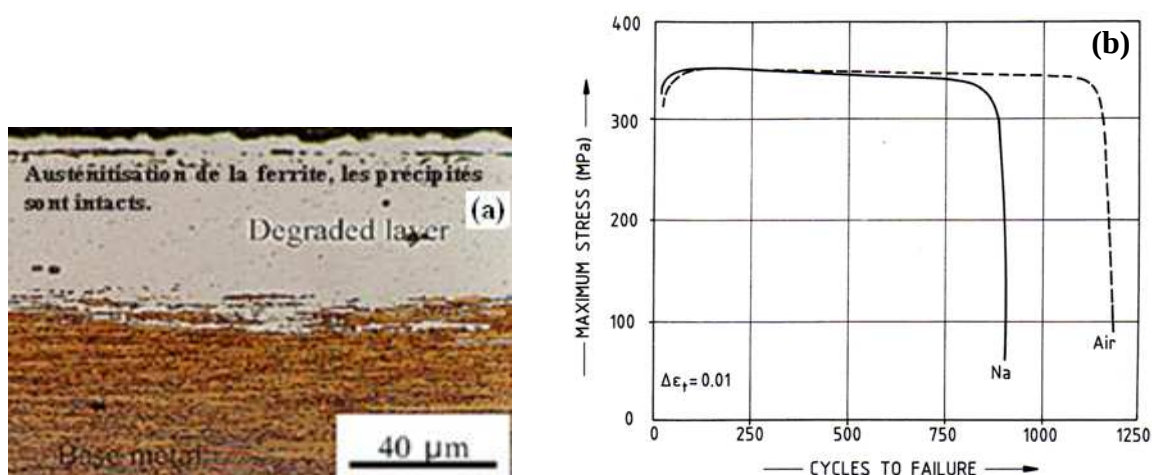


Figure I.40 : a) Couche dégradée et austénitisée d'un ODS pré-exposé au sodium pendant 4600 h, entre 600 et 700 °C [YOS-2004], b) Comportement de l'acier austénitique inoxydable AISI 304 sollicité cycliquement en milieu sodium et à l'air à 550 °C [BORG-1987].

³⁰ La composition chimique en % massique de l'acier 63DSA est : 0,02 C, 0,03 Si, 0,02 Mn, 0,12 Ni, 12,8 Cr, 0,74 Ti, 2,75 W, 0,46 Y_2O_3 .

Ainsi l'exposition de longue durée au sodium conduit à la migration par diffusion de certains éléments d'addition des aciers vers le sodium liquide. La corrosion est un paramètre clé, exacerbant voire déclencheur de la FML de certains aciers.

I.5. CONCLUSION

La FML est un phénomène qui mixe des aspects physico-chimiques, mécaniques et thermodynamiques. La microstructure du matériau de structure et les conditions environnementales influencent directement la FML.

L'acier martensitique T91 est fragilisé en présence de certains métaux liquides et sous certaines conditions spécifiques. Une fragilisation par l'alliage eutectique Pb-Bi liquide est possible lorsque l'acier est durci. Le rôle du Pb-Bi se restreint à la propagation des fissures qui s'effectue par clivage. En revanche, la sensibilité de l'acier T91 envers le sodium, sous sollicitation monotone, a très peu été étudiée. Il a été observé que le sodium contaminé nuit à sa ductilité, voire le fragilise [SKE-1994]. Cependant la durée de vie du matériau en fatigue est prolongée en présence de sodium pur [NAT-2009].

Le sodium liquide provoque une attaque intergranulaire dans certains alliages métalliques (nickel, acier 2.25Cr) et favorise le clivage pour d'autres alliages (fer, acier bainitique A508 III). Toutes les études montrent que l'augmentation de la dureté, de la température et de la teneur en impuretés (oxygène, hydrogène, lithium) dans le sodium amplifie la FML.

La déformation plastique et le contact intime entre un métal liquide et un substrat solide sont nécessaires pour conduire à la FML. Le sodium ne mouille pas parfaitement les aciers inoxydables en dessous de 200 °C. Ceci ne garantit pas cependant une intégrité des structures dans le temps. En effet, une augmentation temporaire de la température au-dessus de 400 °C conduit à un mouillage parfait, voire au décapage de la surface pour des temps d'exposition relativement longs.

Par ailleurs, les longues durées d'exposition au sodium favorisent l'altération de la surface des aciers : oxydation, nitruration, ou carburation-décarburation. Ces phénomènes sont superficiels mais ils peuvent être à l'origine des phénomènes de fragilisation.

La FML reste à nos jours un phénomène très complexe et mystérieux dont l'approche globale est loin d'être atteinte.

Nous allons étudier le comportement mécanique de l'acier T91 en présence du sodium liquide en tenant compte de cette étude bibliographique. En effet, les essais mécaniques en milieu sodium doivent être effectués dans une atmosphère sérieusement contrôlée, notamment pour les teneurs en humidité et en oxygène. Nous effectuerons tous les essais mécaniques à l'intérieur d'une cellule en plexiglas installée sur une machine de traction compression.

Afin d'obtenir un mouillage parfait de l'acier T91 par le sodium, nous réaliserons des essais mécaniques à des températures supérieures à 400 °C. Pour les essais entre 200 et 400 °C, nous maintiendrons les échantillons à 400 °C durant 30 minutes avant de solliciter le matériau à la température d'essai.

Afin de provoquer ou d'accentuer une éventuelle FML de l'acier T91, nous augmenterons la dureté de l'acier par des traitements thermiques ou par restriction de la plasticité (température d'essai basse, vitesse de déformation élevée). D'autre part, le rôle des défauts de surface générés par pré-corrosion dans le sodium ou par usinage mécanique sera examiné.

II. MATERIAUX ET CELLULE D'ESSAI MECANIQUE EN MILIEU SODIUM

Ce chapitre présente tout d'abord une caractérisation métallographique détaillée de l'acier T91 qui fait l'objet de l'étude. Puis, la cellule développée afin d'effectuer des essais mécaniques en milieu sodium liquide est décrite. Enfin, les procédures d'essais en milieu sodium sont détaillées.

II.1. MATERIAU ETUDIE : L'ACIER T91

Le but de cette partie est de présenter la caractérisation métallographique de l'acier T91 étudié, afin de confirmer que ses propriétés sont similaires à celles évoquées dans la partie bibliographique.

II.1.1. Composition chimique de l'acier T91

Après son élaboration, l'acier T91 étudié a subi un traitement thermique standard consistant en une austénitisation d'une heure à 1050°C suivie d'un revenu d'une heure à 750 °C. L'acier ainsi traité thermiquement sera par la suite dénommé T91-TR750. Sa composition chimique a été déterminée par fluorescence X (tableau II.1).

Elément	C	Cr	Mo	Nb	V	Si	Ni	Mn	S	P	Al	Fe
T91	0,102	8,90	0,89	0,07	0,202	0,235	0,17	0,40	0,0007	0,02	0,03	Bal.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier T91 (% massique).

II.1.2. Caractérisation microstructurale de l'acier T91

La microstructure de l'acier T91 (figure II.1.a) a été révélée après un polissage électrolytique et une attaque chimique par le réactif de Vilella (25 g d'acide picrique, 50 mL d'acide chloridrique, 925 mL d'éthanol).

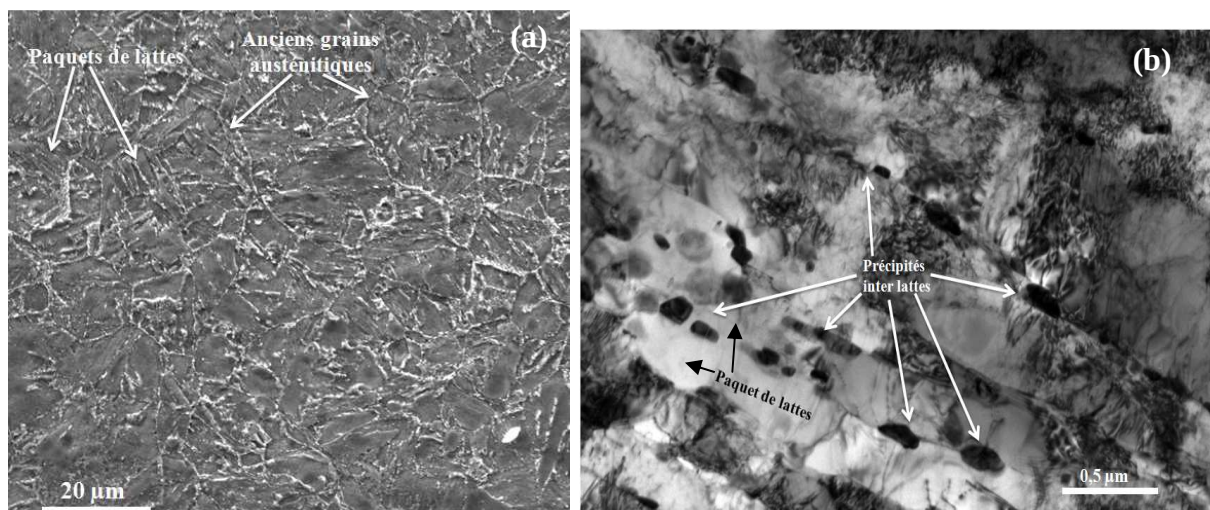


Figure II.1 : Microstructure de l'acier martensitique T91 après austénitisation à 1050 °C et revenu à 750 °C, observée par : a) microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), b) microscopie électronique à transmission.

Comme l'illustre la figure II.1.a, la microstructure de l'acier T91 est constituée de grains correspondant aux anciens grains d'austénite, de taille moyenne de 20 μm , et qui sont colonisés par des paquets de lattes. La longueur et la largeur moyennes de ces lattes sont respectivement de 7 et 0,4 μm . Des précipités ornant majoritairement les joints de lattes et des anciens joints de grains austénitiques ont été observés au microscope électronique en transmission (MET) (figure II.1.b, annexe I). Ces observations sont en concordance avec les observations de Senior et al [SEN-1986], Zeman et al [ZEM-2007] et Long et al [LON-2008]. La taille moyenne des précipités localisés aux joints de lattes, déterminée par le logiciel image J sur différentes micrographies obtenues par microscope électronique à transmission (MET) (figure II.1.b, annexe I), est de 200 ± 20 nm. Des précipités de 180 ± 15 nm de longueur et 70 ± 5 nm de largeur, sont majoritairement observés au niveau des joints de grains austénitiques (figure II.2.a).

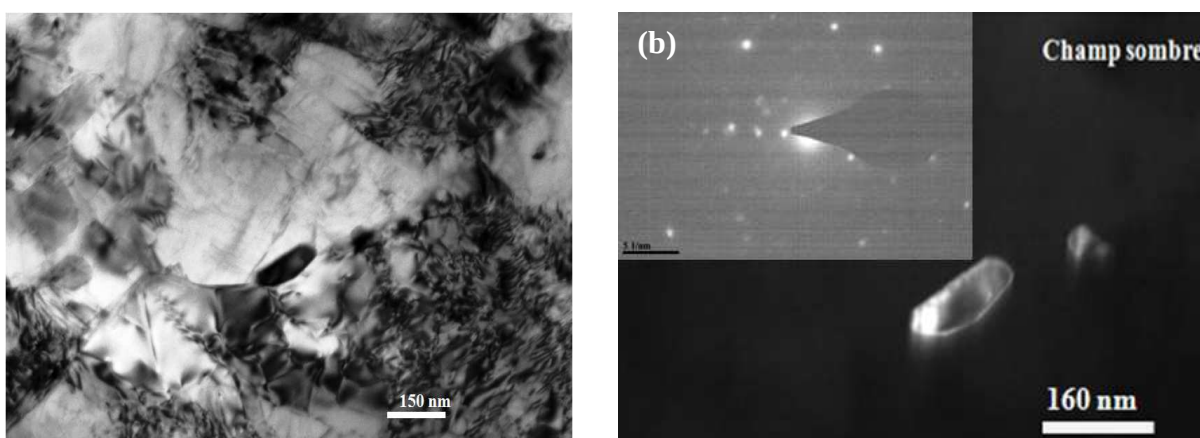


Figure II.2 : a) Micrographie obtenue par MET en champ clair, des précipités intergranulaires, b) Image en champ sombre d'un précipité grossier Cr_{23}C_6 .

Par diffraction électronique, ces précipités ont été identifiés comme des carbures Cr_{23}C_6 , de structure cubique à faces centrée (CFC) et de paramètre de maille 1,06 nm (figure II.2.b). Ces résultats sont en concordance avec la littérature [TOTE-2006], [ZEM-2007], [HAM-2008]. L'intérieur des lattes contient des dislocations empilées, parfois épinglées par certains précipités (figure II.3.a, annexe I). On peut distinguer aussi des enchevêtrements de dislocations restaurées pendant le traitement de revenu à 750 $^{\circ}\text{C}$.

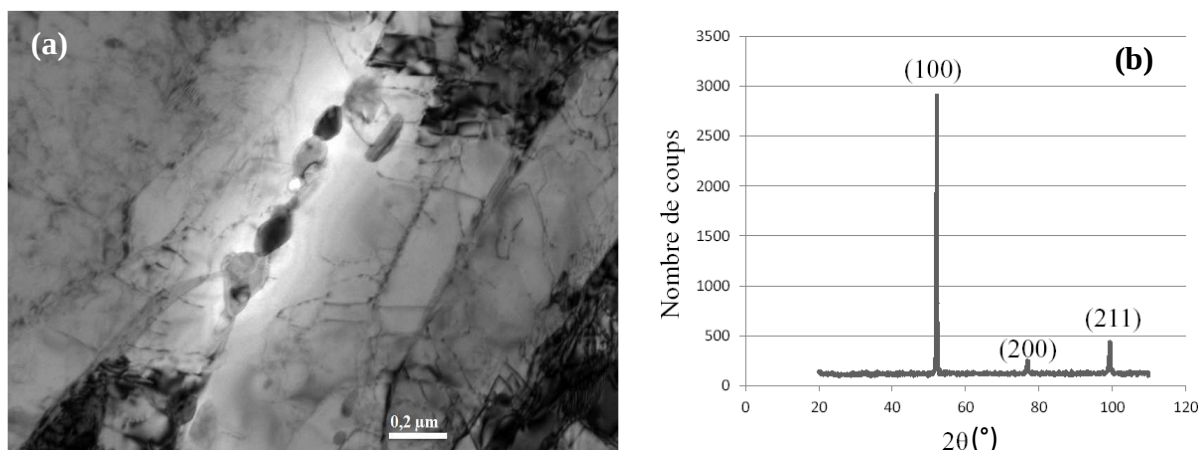


Figure II.3 : a) Structure de dislocations dans l'acier T91-TR750, b) Spectre de diffraction X de l'acier T91-TR750.

Afin de caractériser le réseau martensitique de l'acier T91-TR750, un spectre de rayons X a été réalisé (figure II.3.b) à partir d'une source d'émission de cobalt, de longueur d'onde λ_{Co} de 1,79026 Å. Il révèle une structure cristallographique cubique centrée (CC), de paramètre de maille $a = 2,866$ Å, correspondant à la phase martensitique. L'absence de quadraticité du réseau martensitique n'est pas surprenante, compte tenu de la faible teneur en carbone dans l'acier T91 (0,1 % massique).

Enfin, des mesures de macro-dureté Vickers de l'acier T91-TR750 ont été effectuées en utilisant des charges de 1, 3, et 10 Kg. Elles révèlent une dureté moyenne de 250 ± 15 HV.

II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Comme évoqué précédemment dans la partie bibliographique, le sodium explose en présence de l'eau (humidité) et il s'enflamme à l'état liquide (>100 °C) en présence de teneurs supérieures à 3 % d'oxygène. D'autre part, la présence d'impuretés dans le sodium liquide (oxygène, humidité) accentue la corrosion de certains aciers et dégrade la ductilité d'autres aciers. C'est pourquoi, l'étude de l'effet du sodium liquide sur le comportement mécanique et l'endommagement des aciers doit s'effectuer sous atmosphère contrôlée. Nos essais mécaniques sont effectués à l'intérieur d'une cellule en PMMA³¹, où les teneurs en oxygène et en humidité sont fortement réduites (figure II.4). Cette cellule est montée sur une machine de traction/compression électromécanique de marque INSTRON, de capacité 30 KN, dédiée à l'étude. La cellule en PMMA comprend des parois de 15 mm d'épaisseur et peut être divisée en trois zones (figure II.4.a).

-Un sas d'un volume de $25 \times 30 \times 25$ cm³ : il permet de rentrer ou sortir les échantillons, le sodium et les différents outils utilisés pour la manipulation, ceci sans polluer l'atmosphère de la zone de préparation et d'essai. Ce sas permet aussi de stocker des flacons de sodium pendant le nettoyage des autres parties de la cellule car le sas est balayé en permanence par un flux d'argon. Il est isolé de l'extérieur et du reste de la cellule grâce à deux obturateurs.

-Une zone de préparation : elle sert à préparer les échantillons, les mettre en contact avec le sodium et assembler les montages des essais mécaniques pour les insérer ensuite dans la ligne de chargement mécanique. La zone de préparation sert aussi de lieu de stockage des différents outils de manipulation du sodium, des échantillons et des pièces mécaniques. Elle est en contact avec la zone d'essais et l'atmosphère y est la même.

-Une zone d'essais : elle est située dans l'axe de chargement de la machine de traction. Elle comprend une plateforme et une semelle permettant de poser le montage préparé pour la réalisation de l'essai mécanique. La partie haute de cette zone est liée physiquement à la traverse de la machine de traction grâce à un soufflet en acier inoxydable souple qui assure une très bonne étanchéité lors du déplacement de la traverse de la machine de traction. La zone d'essais est purifiée en permanence par l'argon et son atmosphère est contrôlée. Elle comprend des entrées-sorties d'argon et de prélèvement d'oxygène, une sonde d'humidité, des

³¹ PMMA : ou polyméthacrylate de méthyle est un polymère transparent, connu aussi sous le nom commercial plexiglas. Il fond entre 130 et 140°C, et il est très sensible aux solvants organiques, particulièrement à l'acétone.

prises électriques et d'autres entrées pour le passage de thermocouples et de cordons chauffants (figure II.4.b).

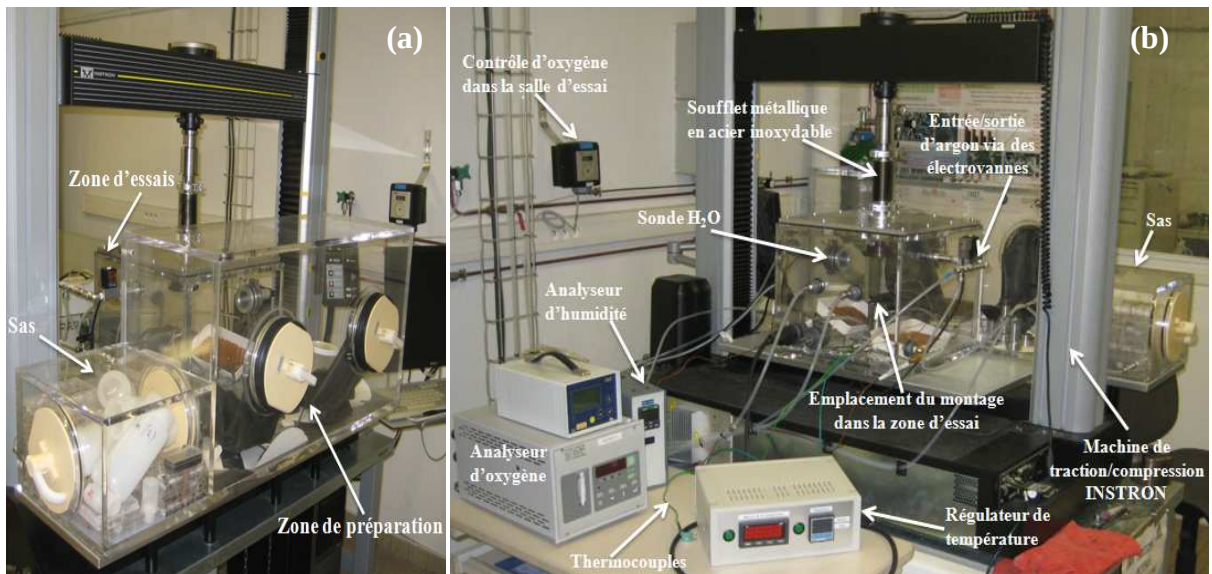


Figure II.4 : Dispositif expérimental comprenant une cellule PMMA installée sur une machine de traction-compression électromécanique : a) Vue d'avant, b) Vue de derrière.

L'argon entre puis sort de la cellule via des électrovannes afin de balayer les zones d'essais et de préparation, et de diminuer les teneurs en O₂ et H₂O. De plus, des grains de silice sont présents dans la cellule afin de capter l'humidité. Le contrôle de l'atmosphère dans la cellule s'effectue grâce à une sonde H₂O et un analyseur d'oxygène de type EC91 de SYSTECH / GRUTER qui peut détecter jusqu'à 0,1 ppm d'O₂. Pour plus de détails concernant le principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxygène, ainsi que le protocole des essais en milieu sodium, le lecteur peut se rapporter à l'annexe II.

Cette installation nous permet d'effectuer des essais mécaniques entre 20 et 600 °C, sous atmosphère contrôlée contenant moins de 80 ppm d'oxygène et moins de 10 ppm d'humidité. Le sodium utilisé lors de l'étude est fourni par le CEA Saclay. Il est de qualité nucléaire (tableau II.2).

Impuretés en ppm	Cl ⁻	Pb	Sr	Ag	Al	Fe	K	V
Sodium de qualité nucléaire	2-4	<0,2	2-5	<0.5	0.5-1	<4	147-178	0,5

Tableau II.2 : Impuretés présentes dans le sodium utilisé pour l'étude.

La chimie du bain du sodium liquide n'est pas contrôlée, faute de compatibilité des dimensions de la sonde d'oxygène utilisable dans un tel milieu par rapport à notre montage. En revanche, les lois de Noden et de Whittingham, citées dans la partie bibliographique, nous permettront de connaître les solubilités maximum respectivement de l'oxygène et de l'hydrogène présents dans le sodium en fonction de la température d'essai. Compte tenu de leur importance, elles sont ici rappelées.

$$\text{Loi de Noden} \quad \text{Log}_{10}[\text{O}]_{\text{ppm}} = 6,467 - \frac{2444,5}{T}, \quad T \text{ en K} \quad \text{II.1}$$

$$\text{Loi de Whittingham :} \quad \text{Log}_{10}[\text{H}]_{\text{ppm}} = 6,467 - \frac{3023}{T}, \quad T \text{ en K} \quad \text{II.2}$$

II.3. METHODOLOGIE DE TRAVAIL ADOPTÉE

L'étude de la sensibilité de l'acier T91 au sodium s'effectue grâce à des essais mécaniques de Small Punch Test (SPT) et de flexion 3 et 4 points.

En premier lieu, des essais de SPT sont effectués dans des conditions expérimentales favorables au déclenchement de la FML de l'acier T91 par le sodium. Elles ont été choisies à partir des données de la littérature :

- température d'essai de 400 °C afin de mouiller parfaitement³² la surface du matériau par le sodium (condition nécessaire à la FML),
- vitesses de déplacement de la traverse relativement lentes, de l'ordre de 0,005-0,05 mm/min, correspondant à des durées de contact avec le métal liquide entre 20 minutes et 4 heures, afin de favoriser l'amorçage des fissures fragiles par le sodium, qui pourrait nécessiter un temps d'incubation.

Les impacts des paramètres expérimentaux seront ensuite étudiés en effectuant des essais de Small Punch Test (SPT) à 200, 300, 450 et 500 °C, et à des vitesses de déplacement de 0,005, 0,05, et 0,5 mm/min, à l'air et en milieu sodium. Des modifications des paramètres intrinsèques de l'acier T91 par le biais de différents traitements thermiques sont réalisées, afin d'induire ou d'aggraver la FML par le sodium. Les rôles de tous ces paramètres seront présentés de manière détaillée.

En second lieu, une étude quantitative de la FML sera effectuée. Elle consiste à estimer la ténacité de l'acier T91 en milieu sodium par plusieurs méthodes, ceci à partir d'essais de flexion 3 et 4 points en milieu sodium.

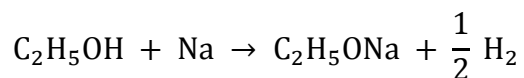
Enfin, des expériences complémentaires sont réalisées afin de caractériser :

- l'amorçage des fissures en milieu sodium et d'étudier la composition chimique des joints de grains de l'acier T91 avant et après essai mécanique en présence de sodium, en utilisant la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS),
- la propagation des fissures et les faciès de rupture en milieu sodium par des analyses au MEB et microscope confocal interférométrique (MCI).

Avant de procéder aux essais mécaniques (SPT ou flexion), tous les échantillons subissent un polissage mécanique au papier SiC jusqu'au grade 4000, puis un polissage électrolytique afin de diminuer les contraintes en surface générées par le polissage mécanique.

³² Le mouillage parfait des aciers inoxydables par le sodium liquide est préservé à 200 °C après un maintien de quelques minutes à 400 °C.

Après chaque essai en milieu sodium, l'ensemble montage-échantillon est refroidi afin que le sodium revienne à l'état solide et soit plus facile à manipuler. Le nettoyage du montage et des échantillons s'effectue sous hotte, à l'aide d'un chiffon mouillé dans l'éthanol favorisant la dissolution du sodium. La réaction éthanol-sodium est lente et produit de l'éthanoate de sodium avec un dégagement de bulles d'hydrogène, comme suit :



Les produits de cette réaction sont mis dans des bombonnes de récupération. Les échantillons sont nettoyés aux ultrasons, à l'eau et à l'acétone, puis séchés et stockés au dessiccateur afin d'être ultérieurement analysés.

III. INVESTIGATIONS SUR LA SENSIBILITE DE L'ACIER T91 A LA FRAGILISATION PAR LE SODIUM LIQUIDE

Ce chapitre regroupe la majorité des résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude et peut être divisé en deux grandes parties.

La première partie de ce chapitre présente l'étude de la sensibilité de l'acier T91 au sodium liquide, à partir de l'essai Small Punch Test (SPT). Pour étudier les facteurs influençant la FML et les mécanismes mis en jeu, nous cherchons à induire et/ou aggraver la FML de l'acier T91 par le sodium, en faisant varier :

- les facteurs expérimentaux : température et vitesse de déplacement,
- les facteurs intrinsèques du matériau : microstructure, dureté,
- les conditions de mouillage,
- le taux d'impureté dans le sodium liquide.

La deuxième partie de ce chapitre présente une caractérisation quantitative de la sensibilité au sodium de l'acier T91. La ténacité de ce dernier en présence de sodium sera estimée à partir d'essais de flexion sur des échantillons miniatures entaillés.

III.1. MISE EN EVIDENCE DE LA FML DE L'ACIER T91 PAR LE SODIUM

III.1.1. Essai Small Punch Test (SPT) en milieu sodium liquide

L'essai Small Punch Test (SPT) s'apparente à un essai d'emboutissage de petits échantillons. C'est l'un des essais mécaniques qui permet aisément la mise en évidence de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux de structure en contact avec les métaux liquides à différentes températures [SER-2007]. D'un point de vue économique, le SPT est très attractif car il nous permet d'effectuer de nombreux essais avec une petite quantité de matière. Son avantage par rapport à l'essai de traction est qu'il est plus drastique, car l'état des contraintes est biaxial en surface de l'éprouvette pour les faibles déformations [SER-2007].

La figure III.1 illustre le montage du SPT permettant de réaliser des essais à l'air et en milieu métal liquide [SER-2007].

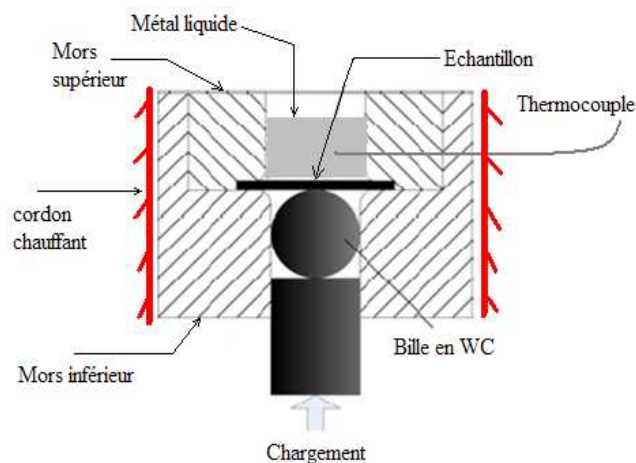


Figure III.1: Montage SPT pour essais en milieu métal liquide [SER-2007].

Le montage comprend un mors inférieur et un mors supérieur qui sert de réservoir de métal liquide. Entre les deux mors, l'échantillon de forme carrée $10 \times 10 \text{ mm}^2$, d'épaisseur de $500 \pm 30 \text{ }\mu\text{m}$ est serti. Le déplacement de la matière au niveau des mors est donc nul. Le montage comprend une tige qui sert à pousser une bille en carbure de tungstène qui emboutit l'échantillon et donc le déforme (figure III.1).

Pour les essais en température, un cordon chauffant entoure le montage et assure ainsi le chauffage de l'échantillon et du métal liquide [SER-2007]. Le contrôle de la température s'effectue grâce à un thermocouple gainé en acier inoxydable traversant le mors supérieur et situé à 4-5 mm de la surface supérieure de l'échantillon (figure III.1). Dans le cas d'un essai en milieu sodium, une des deux faces de l'échantillon est d'abord beurrée par du sodium à l'état solide, puis l'échantillon est fixé entre les deux mors. Du sodium à l'état solide est déposé au niveau de la surface supérieure de l'échantillon (figure III.1).

Durant l'essai de SPT, est enregistrée l'évolution de la force (en N) en fonction du déplacement de la traverse de la machine de traction (en mm). La courbe typique d'un matériau ductile est schématisée à la figure III.2 [PEN-2009] et peut être divisée en 6 zones.

La zone I correspond à la déformation élastique en flexion de l'échantillon. C'est la zone où la force est proportionnelle au déplacement. Ce domaine correspond à la déformation élastique en flexion de l'échantillon. Dans cette étape, la surface de contact entre la bille et l'échantillon est très petite. La déformation est caractérisée par sa réversibilité jusqu'à la charge limite du domaine élastique F_e .

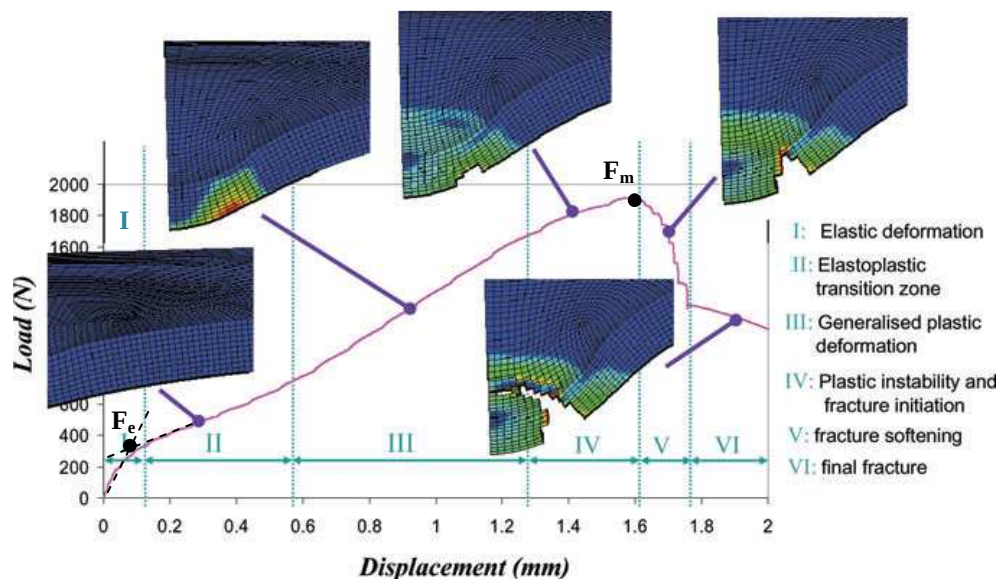


Figure III.2 : Courbe force-déplacement de Small Punch Test d'un matériau ductile [PEN-2009].

La zone II correspond à la déformation élastoplastique de l'échantillon (figure III.2). F_e est déterminée à partir de l'intersection des deux parties linéaires extrapolées des zones I et II.

La zone III correspond à la déformation plastique généralisée du matériau. Dans cette étape, la déformation de l'échantillon ne s'effectue plus par flexion mais par étirement. Les contraintes (traction) les plus importantes se situent au niveau de la surface supérieure de l'échantillon, autour de la bille.

La zone IV correspond à l'instabilité et l'amorçage de fissures. L'amorçage des microfissures a lieu autour de la surface de contact entre la bille et l'échantillon. C'est le domaine où apparaît la striction de l'échantillon, avant sa rupture à partir de la force maximale F_m .

La zone V correspond à la propagation et à la coalescence des fissures, à travers l'épaisseur de l'échantillon, en conduisant à la diminution de la force avec le déplacement.

La zone VI correspond à la rupture finale et totale de l'échantillon, en formant une fissure circulaire dans le cas des matériaux ductiles. Cette fissure délimite le dôme qui prend la forme de la bille de carbure de tungstène WC, du reste de l'échantillon.

Le dépouillement de la courbe force-déplacement obtenue par l'essai SPT donne accès à plusieurs informations concernant les propriétés mécaniques du matériau telles que :

- la force limite d'élasticité F_e (N),
- la force maximale F_m (N),
- le déplacement à la force maximale L_{max} (mm),
- l'énergie à la force maximale normalisée E_m (J/mm), qui représente l'aire sous la courbe force-déplacement jusqu'à la force maximale F_m , rapportée à l'épaisseur de l'échantillon
- l'énergie à rupture normalisée E_r (J/mm), qui représente l'aire totale sous la courbe force-déplacement, rapportée à l'épaisseur de l'échantillon.

L'évolution de la ductilité en milieu sodium sera représentée par le facteur de ductilité F_D donné par :

$$F_D(\%) = \frac{E_r(\text{sodium})}{E_r(\text{air})} \times 100 \quad \text{III.1}$$

Un facteur de fragilité F_{FML} est défini à partir de F_D :

$$F_{FML}(\%) = 100 - F_D(\%) \quad \text{III.2}$$

Par ailleurs, des relations empiriques permettent de déterminer à partir des courbes SPT d'un matériau ductile la limite d'élasticité σ_y et la résistance mécanique R_m mesurées par l'essai de traction [KAM-1992], [VOR-1995], [FLE-1998], [RUA-2002], [JIA-2003], [FIN-2004], [SON-2004], [MIL-2006]. La limite d'élasticité σ_y est proportionnelle à F_e et au facteur de géométrie (α), qui dépend légèrement des propriétés du matériau. Elle est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur (e) de l'échantillon.

$$\sigma_y(\text{MPa}) = \frac{\alpha F_e}{e^2} \quad \text{III.3}$$

Avec F_e en N, e en μm .

Les différentes relations empiriques de la limite d'élasticité σ_y et de la résistance mécanique R_m sont indiquées au tableau III.1.

Matériaux	σ_y (MPa)	Température (°C)	Références
T91	$0,33.F_e/e^2$	25-300	[SER-2007]
Aciers ferritiques faiblement alliés	$0,36.F_e/e^2$	-195-202	[KAM-1992]
Acier martensitique Optifer (9Cr)	$0,38.F_e/e^2$	20	[FIN-2004]
R_m (MPa)			
P91	$F_{max}/(5,01e + 1,8e^2)$	20	[MIL-2006]
	$F_{max}/(7,26e-0,63)$	600	
EUROFER97 martensitique (8,9Cr-0,12C-0,2V)	$0,077(F_{max}/e^2) + 0,218$	-193-20	[RUA-2002]

Tableau III.1 : Limite d'élasticité σ_y et résistance mécanique R_m , calculées à partir des grandeurs caractéristiques des courbes SPT.

Pour chaque condition expérimentale, trois essais SPT au minimum sont effectués. Dans ce qui suit, nous allons parfois présenter une seule courbe de SPT afin de simplifier la présentation des résultats. En revanche, le lecteur pourra se rapporter à l'annexe III où d'autres courbes sont présentées.

III.1.2. Effet du milieu sodium sur la ductilité de l'acier T91

Des essais préliminaires ont été effectués sur l'acier T91-TR750³³ à 400 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min. La température d'essai de 400 °C permet d'obtenir un mouillage parfait de l'acier par le sodium (condition essentielle à la fragilisation par les métaux liquides). La figure III.3 illustre un exemple de deux courbes force-déplacement obtenues à l'air et en milieu sodium.

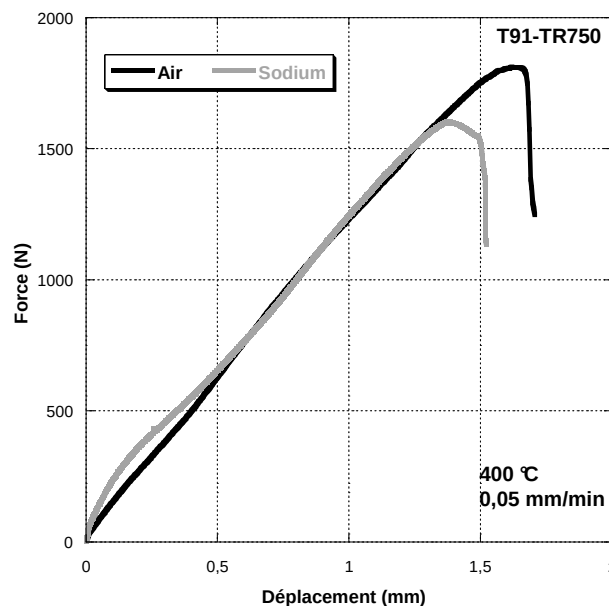


Figure III.3 : Courbes SPT de l'acier T91-TR750, 400 °C, 0,05 mm/min.

Les deux courbes se superposent dans le domaine d'élasticité ($\sigma_y = 375 \pm 10$ MPa), ainsi que dans les premières phases de déformation plastique. En revanche, en milieu sodium, l'acier T91-TR750 présente une force maximale et un allongement à rupture plus faibles qu'à l'air. Les résistances mécaniques R_m , calculées à partir de F_{max} , sont de 530 ± 30 MPa à l'air, contre

³³ T91-TR750 : revenu d'une heure à 750 °C suivi d'un refroidissement à l'air.

497 $\pm$ 20 MPa en présence de sodium. De plus, l'énergie à rupture normalisée E_r (Na) représente entre 90 et 95 % de E_r (air). Ce dernier résultat démontre l'effet négligeable du sodium sur la tenue mécanique de l'acier T91-TR750 à 400 °C.

Pour les deux milieux, l'observation au MEB des faciès de rupture révèle la présence de cupules caractéristiques d'une rupture ductile (figures III.4.a et b).

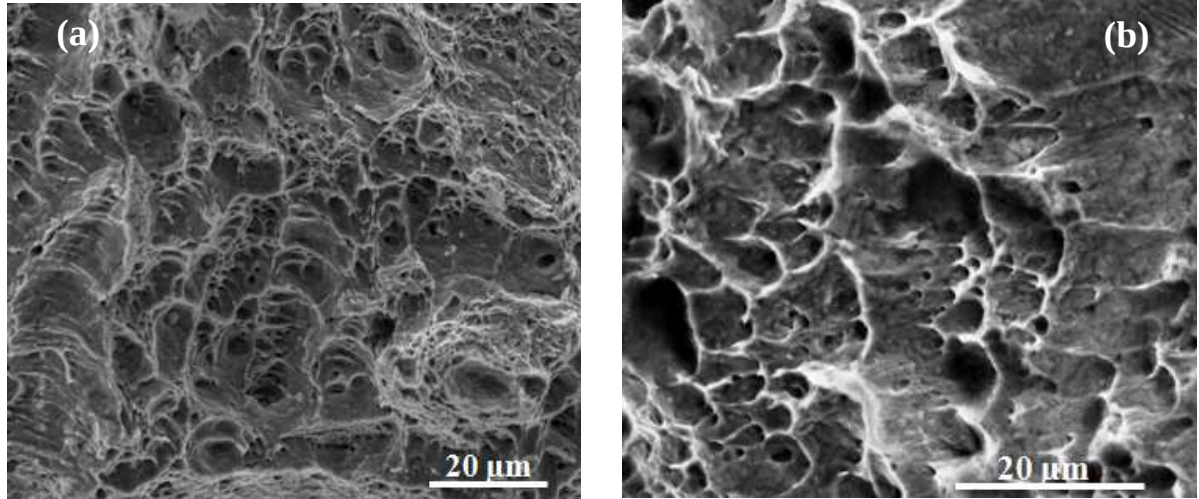


Figure III.4 : Faciès ductiles de l'acier T91-TR750, déformé à 400 °C, 0,05 mm/min, a) air, b) sodium.

Afin d'accroître le risque de FML de l'acier T91-TR750 par le sodium liquide, nous avons diminué la température d'essai afin d'augmenter σ_e et R_m et de restreindre la plasticité du matériau. Pour ne pas affecter la bonne mouillabilité de l'acier par le sodium, nous avons effectué, avant de démarrer l'essai, un maintien de 30 minutes à 450 °C, suivi d'un refroidissement à la température d'essai : 200 °C. La figure III.5 montre que l'écart entre les deux courbes débute à partir du domaine de plasticité généralisée, puis s'élargit graduellement jusqu'à la rupture du matériau.

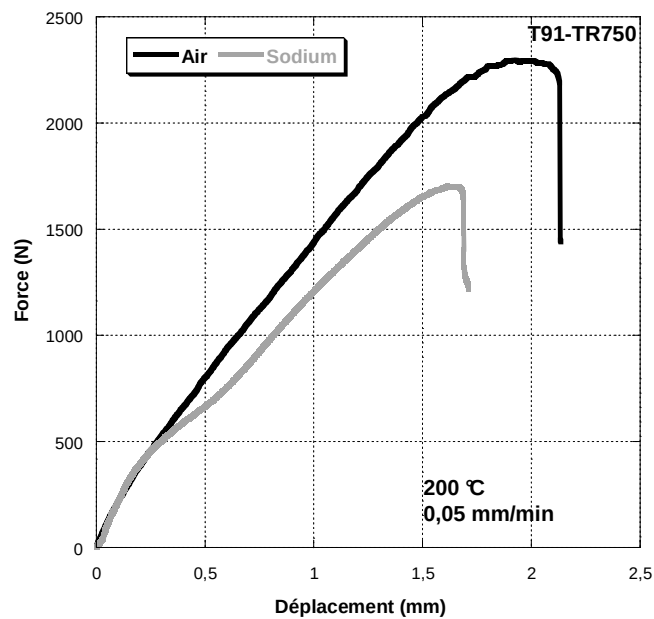


Figure III.5 : Courbes SPT de l'acier T91-TR750, 200 °C, 0,05 mm/min.

Le domaine d'élasticité est identique pour les deux milieux (440 MPa). L'écart en termes de force maximale et résistance mécanique se creuse entre les deux milieux, par rapport aux essais à 400 °C. En effet, $F_{\max}$ et R_m sont respectivement de 2300 N et 570 MPa en sodium, contre 1800 N et 720 MPa à l'air. L'énergie à rupture du matériau diminue également. Elle passe de 5,27 J/mm à l'air à 3,58 J/mm en présence de sodium, ce qui représente une chute de 32%.

Par ailleurs, l'énergie normalisée nécessaire pour arriver à l'effort maximal, E_m , est de 4,7 J/mm à l'air contre 3,23 J/mm en présence de sodium (diminution de 31%). Ceci tend à montrer que le métal liquide a une influence marquée au niveau des zones II et III, sur la restriction de la déformation plastique, et la facilité à la création des fissures.

L'observation des faciès de rupture au MEB révèle un comportement ductile du matériau dans les deux milieux (figures III.6.a et b).

Pour ces conditions expérimentales, le matériau semble conserver son caractère ductile caractérisé par la présence de cupules (figure III.6.b), tandis que sa rupture est prématurée à l'échelle macroscopique. Ceci ressemble aux signes caractéristiques de l'endommagement accéléré par métal liquide (EAML).

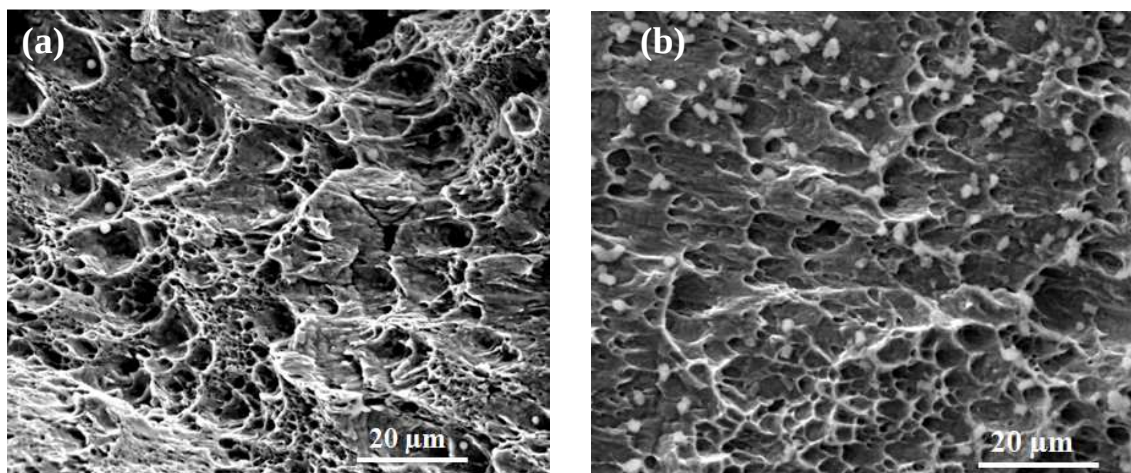


Figure III.6 : Faciès ductiles de l'acier T91-TR750, testé à 200 °C, 0,05 mm/min, a) air, b) sodium.

III.1.3. Effet des paramètres expérimentaux

La FML est un phénomène qui peut être induit et aggravé en faisant varier les paramètres expérimentaux (température et vitesse de déplacement), ou intrinsèques (microstructure, dureté). Nous allons d'abord effectuer des essais à différentes températures et vitesses de déplacement afin d'estimer leurs impacts sur la fragilisation par le sodium liquide de l'acier T91-TR750.

III.1.3.1. Température

La température joue un rôle important dans le déclenchement et l'aggravation de la FML. Elle influe sur les deux conditions essentielles à la FML : la plasticité et la mouillabilité. La FML pourrait apparaître à partir du point de fusion du métal liquide (97,8 °C pour le sodium) et

s'étendre sur un domaine de température en formant un puits de ductilité. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, effectué des essais à 100, 150, 200, 300, 450 et 550 °C. A ces températures (hormis 200 °C), en milieu sodium, le comportement de l'acier T91-TR750 demeure ductile et son énergie à rupture est identique à celle obtenue à l'air (figure III.7). On remarque un puits de ductilité entre 150 et 200 °C (figure III.7).

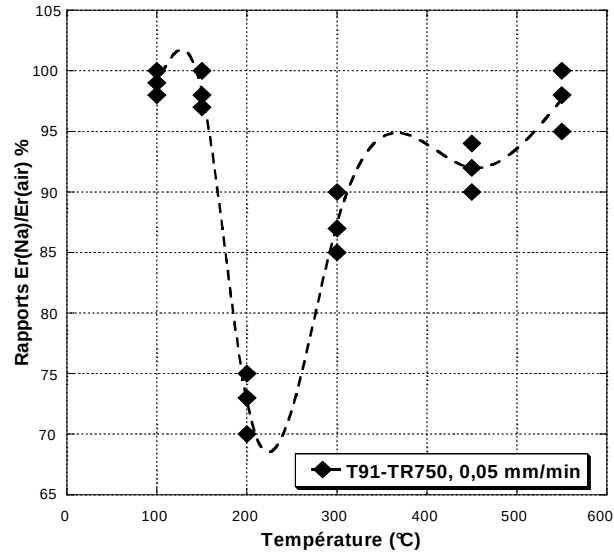


Figure III.7 : Evolution du facteur de ductilité de l'acier T91-TR750 en fonction de la température.

La ductilité du matériau est rétablie graduellement à partir de T_R (entre 300 et 400 °C) jusqu'à 550 °C. De plus, la diminution de l'énergie à rupture en milieu sodium semble être régie par un compromis entre le taux d'écrouissage du matériau et le mouillage effectif par le sodium. La température de 200 °C représente en effet la température seuil où les conditions précédentes sont réunies.

III.1.3.2. Vitesse de déplacement

La vitesse de déplacement joue, tout comme la température, un rôle déterminant vis-à-vis de la FML. Son évolution influe sur :

- la durée de l'essai qui est un facteur important pour une FML ayant lieu suite à un temps d'incubation, nécessaire pour certains systèmes,
- la plasticité du matériau qui est restreinte quand la vitesse de déplacement augmente.

Afin d'étudier son effet sur la FML par le sodium, nous avons effectué des essais entre 150 et 550 °C, en contrôlant les vitesses de déplacement à 0,5, 0,05 et 0,005 mm/min. La ductilité de l'acier T91-TR750 s'avère légèrement dégradée, et dépendante de la vitesse de déplacement V (figure III.8). En effet, la vitesse de déplacement influence les températures de transition ductile-fragile T_T , ainsi que celle de retour à la ductilité T_R . On peut diviser cet effet en deux domaines de vitesse (figure III.8) :

- V lente (0,005 mm/min) : le puits de ductilité est quasi inexistant, ce qui traduit un très faible effet du sodium,
- V moyenne (0,05 mm/min) et rapide (0,5 mm/min) : avec l'augmentation de la vitesse, la profondeur du puits de ductilité de l'acier T91-TR750 est atténuée d'environ 25 à 30 %,

et le puits est décalé vers les plus hautes températures (200→450 °C). L'énergie engendrée par la déformation plastique à 200 °C, à 0,05mm/min est de $4,7 \pm 0,3$ J/mm, équivalente à celle calculée à 450 °C, à 0,5 mm/min ($4,14 \pm 0,10$ J/mm).

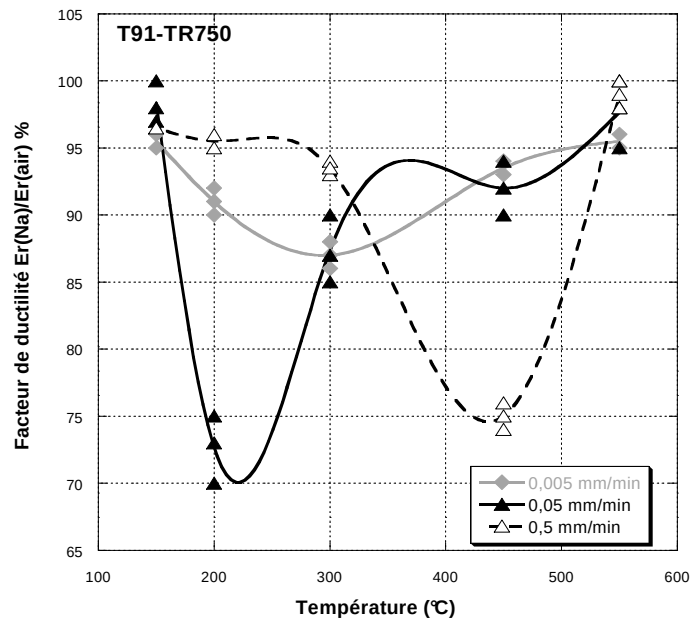


Figure III.8 : Evolution du facteur de ductilité de l'acier T91-TR750 en fonction de la température et de la vitesse de déplacement, en présence du sodium.

III.1.3.3. Conclusion

Le comportement mécanique macroscopique de l'acier T91-TR750 semble être modifié par la présence de sodium. Cela se manifeste par un puits de ductilité qui s'avère être profond soit à 200 °C pour une vitesse moyenne ou à 450 °C pour une vitesse élevée.

En termes de mode de rupture, les faciès des échantillons testés en milieu sodium présentent majoritairement des cupules, attestant le comportement ductile du matériau.

Ainsi, nous pouvons conclure que le sodium liquide ne fragilise pas l'acier T91-TR750 dans le domaine de température et de vitesse d'essai étudié. En revanche, le sodium conduit à accélérer l'endommagement par le métal liquide (EAML), en particulier à 200 °C pour la vitesse de 0,05 mm/min.

III.1.4. Effet des facteurs intrinsèques et de localisation de la plasticité sur le comportement mécanique de l'acier T91 en présence de sodium

Dans cette partie, nous optons dans un premier lieu pour des traitements thermiques, conduisant à des duretés supérieures de l'acier T91, afin d'induire ou exacerber le rôle du sodium. Nous testons ensuite des échantillons entaillés afin de localiser la plasticité, et ainsi, accentuer le risque de FML.

III.1.4.1. Traitements thermiques

La sensibilité à la FML, comme évoquée dans la partie bibliographique, semble être proportionnelle à la dureté pour plusieurs systèmes solide/liquide [FER-1994], [HIL-1995], [LON-2008]. Dans l'objectif d'induire la FML de l'acier T91, nous avons effectué trois traitements thermiques en changeant la température du revenu, afin de durcir l'acier T91 :

- une austénitisation d'une heure à 1050 °C — refroidissement à l'air — revenu d'une heure à 550 °C — refroidissement à l'air : noté '**T91-TR550**'.
- une austénitisation d'une heure à 1050 °C — refroidissement à l'air — revenu d'une heure à 650 °C — refroidissement à l'air : noté '**T91-TR650**'.
- une austénitisation d'une heure à 1050 °C — refroidissement à l'air — sans revenu : noté '**T91-T**'.

a) Dureté

L'état microstructural des quatre traitements (T91-TR750 compris) est différent. Des mesures de macro dureté Vickers ont été effectuées en utilisant une charge de 10 kg et un temps de maintien de 15 secondes. La figure III.9 illustre l'évolution de la dureté de l'acier T91 en fonction de la température du revenu.

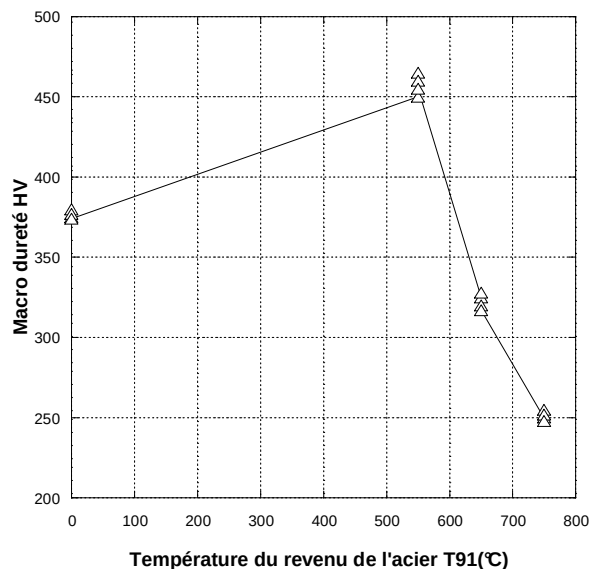


Figure III.9 : Evolution de la dureté avec la température de revenu de l'acier T91.

On constate que la dureté de l'acier T91 augmente avec la température de revenu jusqu'à 550 °C, puis diminue considérablement jusqu'à 750 °C. Comme l'illustre la figure III.10, la force limite d'élasticité F_e et la force maximale F_m de l'acier T91, mesurées sur les courbes SPT sont augmentées, au détriment de son allongement à rupture quand la dureté augmente.

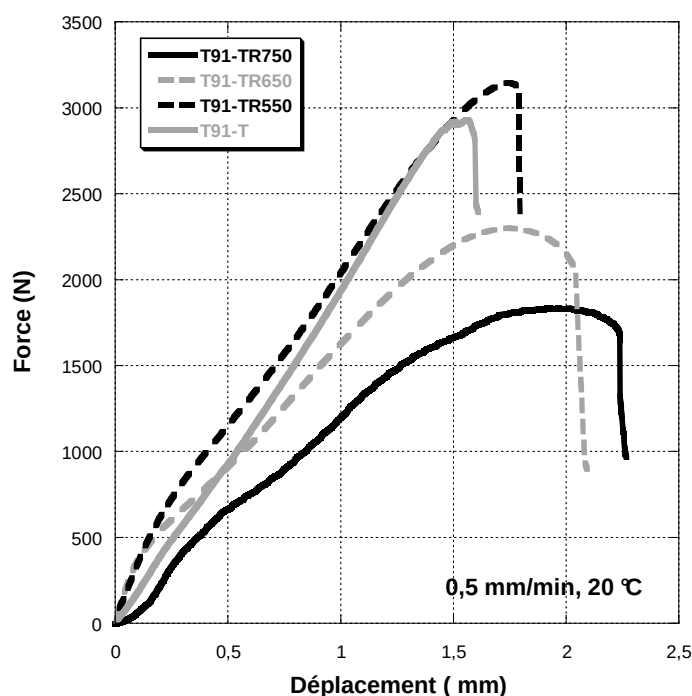


Figure III.10 : Courbes SPT enregistrées lors des essais réalisés à l'air, à 20 °C, avec $V=0,5$ mm/min, sur l'acier T91 ayant subi différents traitements thermiques.

La limite d'élasticité ainsi que la résistance mécanique de l'acier T91 ont été par ailleurs estimées à partir de ces courbes SPT (figure III.10) à la température ambiante. Le tableau III.2 montre l'augmentation significative de ces valeurs avec le traitement thermique.

	T91-TR750	T91-TR650	T91-T	T91-TR550
R_m (MPa)	650 ± 30	760 ± 30	1030 ± 20	1200 ± 60
R_e (MPa)	340 ± 10	430 ± 20	500 ± 20	660 ± 25

Tableau III.2 : L'évolution des propriétés mécaniques de l'acier T91 obtenues par SPT à 20 °C, 0,5 mm/min, en fonction des traitements thermiques effectués.

b) Caractérisation métallographique

La microstructure des différents traitements a été révélée par une attaque chimique au réactif de Vilella. Etant donné que la température, le temps d'austénitisation et la vitesse de refroidissement sont les mêmes pour les quatre traitements (1050 °C), ces derniers présentent tous la même structure martensitique en lattes, avec la même taille moyenne des anciens grains d'austénite d'environ 20 μm (figure III.11.a).

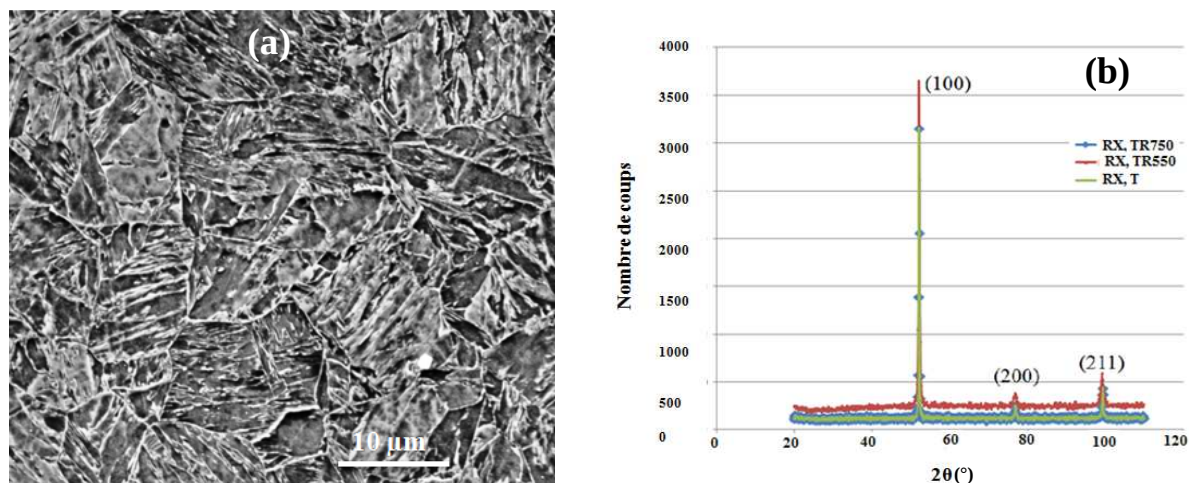


Figure III.11: a) Micrographie obtenue au MEB, révélant la microstructure de l'acier T91-TR550, b) Spectres de RX des aciers T91-TR750, T91-TR550, et T91-T.

Afin de vérifier la quadraticité du réseau ferritique des différents traitements, un spectre de diffraction de rayons X a été réalisé pour chaque traitement thermique. La figure III.11.b illustre la superposition des spectres de ces aciers, qui ont une structure CC, de paramètre de maille 2,86 Å. Ce résultat n'est pas surprenant, vu le bas taux de carbone de l'acier T91 (0,11 % massique). Par ailleurs, les différentes duretés constatées précédemment sont attribuées à l'état de précipitation, et à la structure de dislocations, qui dépendent directement de la température de revenu.

L'acier T91-TR550 est le matériau le plus dur parmi les autres traitements (450 HV). Il devrait alors être le plus sensible à la FML par le sodium liquide. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressés à sa caractérisation métallographique ainsi qu'à l'étude de son comportement en milieu sodium. Sa microstructure comprend les anciens grains d'austénite colonisés par des lattes de 7 µm de longueur et de largeur comprise entre 0,4-0,6 µm (figures III.11.a et III.12). Les anciens joints de grains austénitiques sont ornés par des précipités de type $M_{23}C_6$ (figure III.12), de 0,1 µm de diamètre, contre 0,18 µm pour l'acier T91-TR750. Ce résultat est cohérent avec la température de revenu (550 °C), température relativement faible qui ne permet pas la croissance et la coalescence de ces précipités.

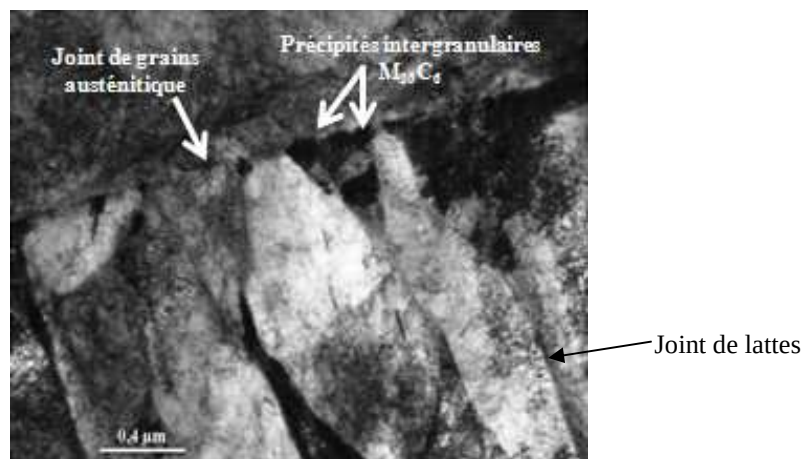


Figure III.12 : Précipités intergranulaires de l'acier T91-TR550 (image MET).

La microstructure de l'acier T91-TR550 se distingue de celle de l'acier T91-TR750 par l'absence de cellules de restauration des dislocations et l'absence des précipités inter-lattes. Par contre, on observe une présence massive de précipités de type MX finement distribués à l'intérieur de ces lattes, de taille moyenne de 15 nm (figures III.12 et III.13.a). Il pourrait s'agir des précipités (Nb,V)C, de réseau CFC, et de paramètre de maille 0,444 nm [BOS-2011]. Par ailleurs, on constate l'épinglage des dislocations formées pendant la transformation martensitique, par ces précipités qui sont tantôt cisailés (quand ils sont cohérents et très fins) tantôt contournés (incohérents) (figures III.13.a).

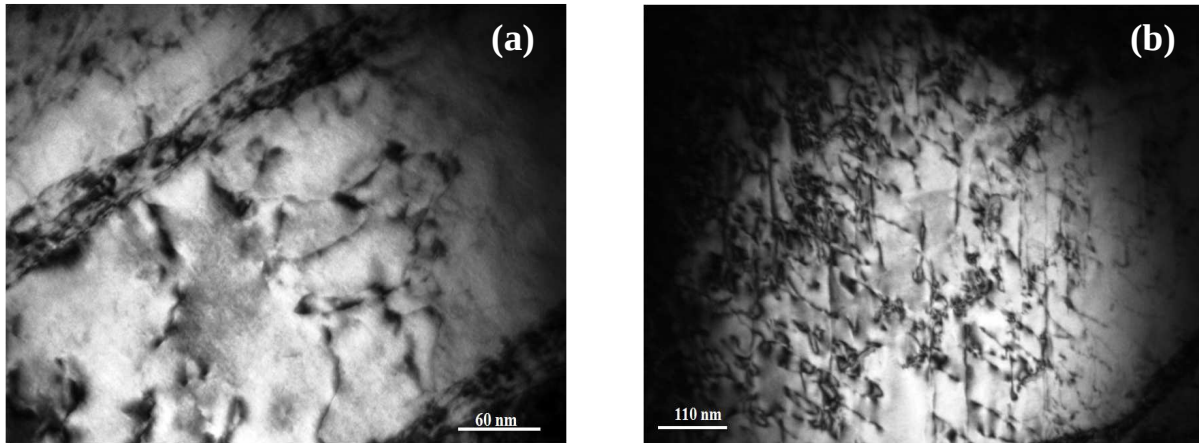


Figure III.13 : Micrographies de l'acier T91-TR550, obtenues par MET : a) Précipités fins de type MX, épinglant des dislocations à l'intérieur d'une latte, b) Deux systèmes de glissement de dislocations activés à l'intérieur d'une latte.

La figure III.13.b illustre une autre latte où deux systèmes de glissements de dislocations désorientés de 45° sont activés. Ces dislocations sont, contrairement à l'acier T91-TR750, plus denses, non-réarrangées et parfaitement droites, ce qui témoigne d'une friction de réseau ferritique CC très importante. Le type de ces dislocations n'a pas été explicitement déterminé, mais il s'agit vraisemblablement de dislocations vis qui sont souvent majoritairement présentes dans l'acier T91 [GRO-1979], [BOS-2011].

c) Comportement mécanique de l'acier T91-TR550 en milieu sodium

Nous avons procédé dans un premier temps, à des essais SPT comparatifs à l'air et en milieu sodium à 450°C afin d'assurer un mouillage parfait et de faciliter ainsi la FML. La figure III.14 représente les courbes d'un seul essai SPT pour chaque milieu (air et sodium liquide). Les deux courbes se superposent dans la partie linéaire d'élasticité. Puis la courbe relative au milieu sodium commence à s'écarter lors de l'entrée dans le domaine de plasticité et atteint prématurément la force maximale à 1355 N, contre 2300 N à l'air. De plus, l'allongement et l'énergie nécessaire à la rupture sont respectivement de 1,34 mm et 3,58 J/mm à l'air contre 0,9 mm et 1,8 J/mm en présence de sodium liquide.

Afin d'obtenir plus de précision sur les effets du sodium sur la plasticité de l'acier T91, nous avons calculé l'énergie nécessaire à la déformation plastique et à l'amorçage des fissures pour les deux milieux. Elle est de $3,34 \pm 0,12$ J/mm à l'air contre $1,00 \pm 0,10$ J/mm seulement en

milieu sodium. Ceci montre la facilité par laquelle les fissures sont créées avec le minimum de déformation plastique, en contact avec le sodium.

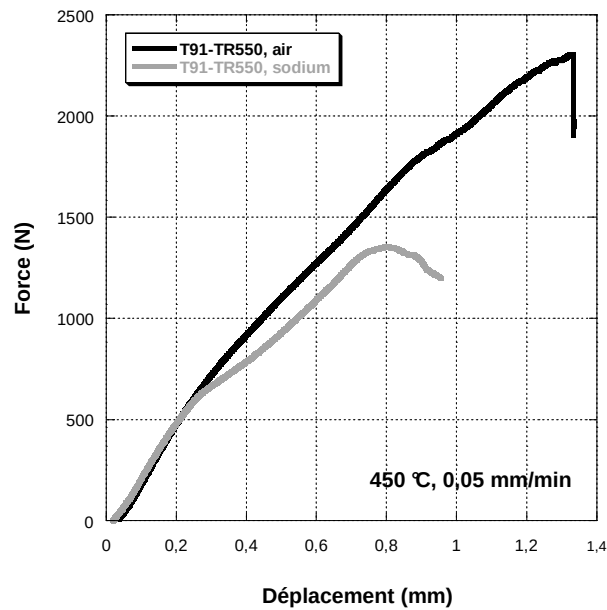


Figure III.14 : Courbes SPT de l'acier T91-TR550, testé à 450 °C, à l'air et en milieu sodium, à 0,05 mm/min.

Afin de confirmer ces résultats et d'explorer leurs aspects à l'échelle microscopique, nous avons ensuite procédé à une analyse fractographique au MEB. A l'air, la fissure principale de l'échantillon rompu est essentiellement circulaire, après avoir pris la forme de la bille, confirmant sa ductilité (figure III.15.a). On constate que la largeur des faciès de rupture est très étroite suite à une striction importante avant la rupture du matériau. La figure III.15.b illustre un faciès de rupture présentant des cupules, signe de l'importante déformation plastique qui a eu lieu avant la rupture ductile du matériau.

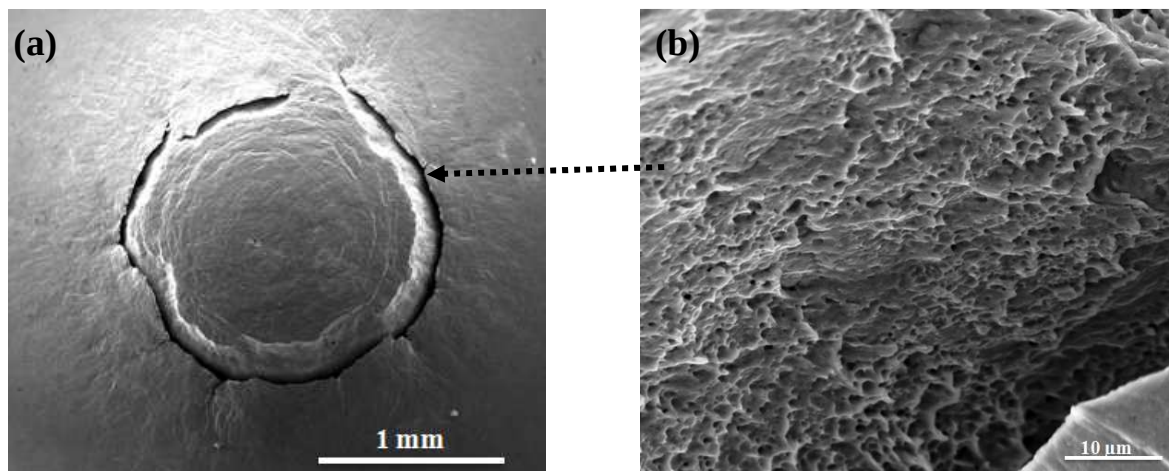


Figure III.15 : Acier T91-TR550 déformé à l'air à 450 °C, 0,05 mm/min : a) Fissure principale circulaire, b) Faciès ductile à cupules.

En revanche, en milieu sodium, la fissure principale est formée de fissures radiales très développées et d'une fissure circulaire beaucoup moins prononcée que lors de l'essai à l'air (figure III.16.a). On remarque par ailleurs que la largeur des faciès de rupture est nettement plus importante qu'à l'air (striction faible en sodium) (figure III.16.a). L'observation au MEB de ces faciès de rupture révèle un endommagement entièrement fragile de l'échantillon en présence de sodium. On constate l'implication de deux modes de rupture fragile :

- rupture intergranulaire sur quelques grains près de la surface de contact avec le sodium (figures III.16.b et c),
- rupture transgranulaire sur le reste des faciès de rupture (figure III.16.d).

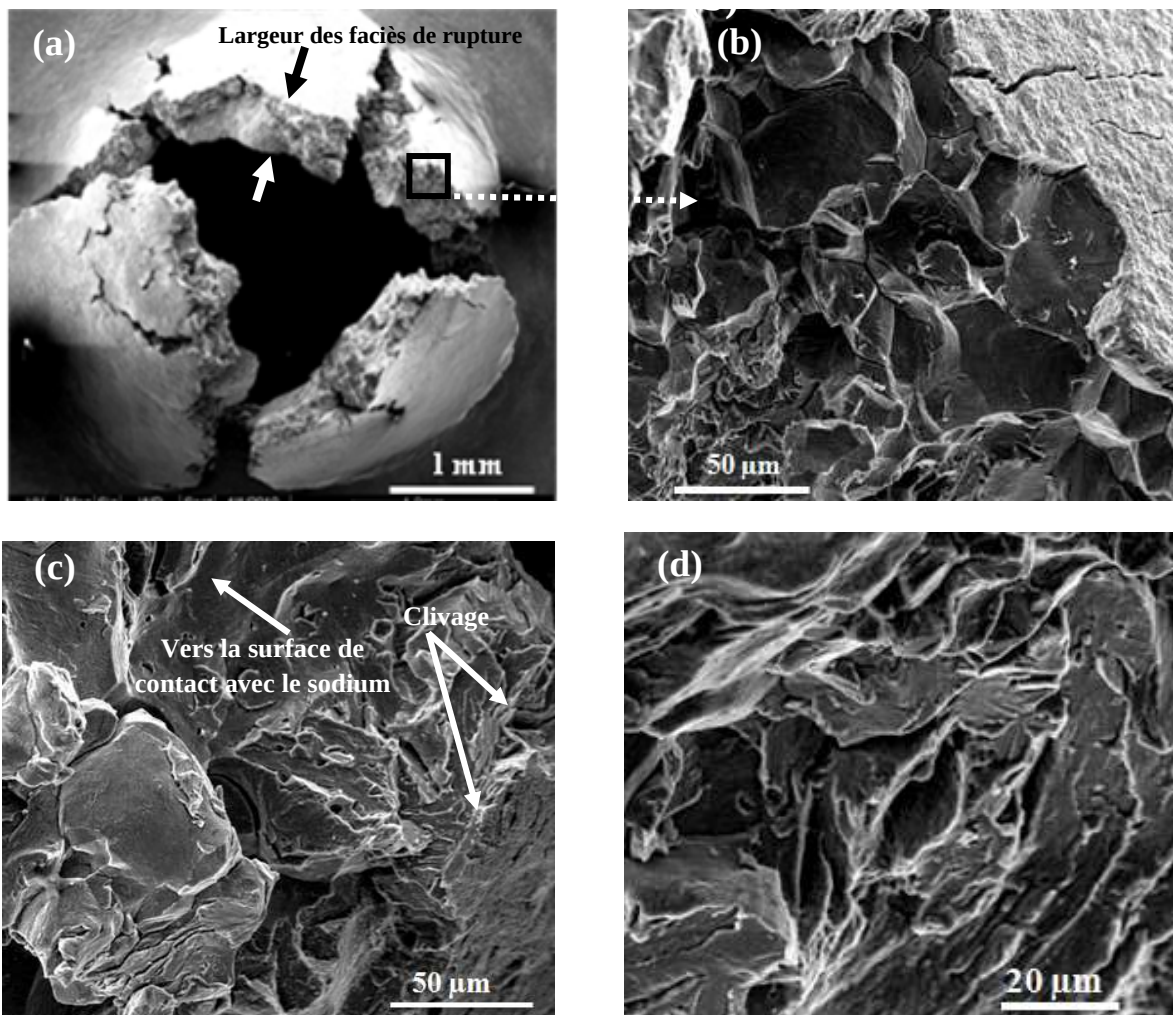


Figure III.16 : Echantillon de T91-TR550 déformé à 450°C, 0,05 mm/min, en présence de sodium : a) Fissure principale radiale, b) Zone de rupture intergranulaire proche de la surface de contact avec le sodium, c) Zone de transition rupture intergranulaire → transgranulaire, d) Zone de clivage vers le cœur du matériau.

Contrairement à l'acier T91-TR750, les faciès de rupture obtenus en milieu sodium ne présentent aucun signe de ductilité et aucune zone à cupules n'a été observée (voir annexe III). Dans ces conditions d'essai (haute température), la solubilité de certaines impuretés non métalliques dans le sodium est importante. En effet, le taux maximum d'impuretés (O, H) qu'il peut y avoir dans le sodium liquide à 450 °C, estimé grâce aux relations de Noden et

Whittingham, sont respectivement de 739 ppm d'oxygène et de 193 ppm d'hydrogène. La présence de ces deux impuretés dans le sodium à haute température accentue la FML et la corrosion (à partir de 550 °C) de certains aciers [HIL-1995], [MOR-2001]. Notre objectif est d'étudier l'effet du sodium tout en observant l'influence des impuretés (O, H), afin de confirmer que la FML n'est pas due à la présence d'oxygène ou d'hydrogène. Pour cela, nous avons opté pour des essais à plus basse température, afin de réduire le taux de ces impuretés dans le sodium. A 200 °C, ces taux sont de 12 ppm pour l'oxygène et de 1,2 ppm pour l'hydrogène. Mais le matériau est en contrepartie plus dur : la limite d'élasticité est de 700 ± 40 MPa à 200 °C contre 400 ± 10 MPa à 450 °C (valeurs déterminées à partir d'essais SPT à l'air).

La figure III.17 illustre les courbes SPT des essais effectués à l'air et en milieu sodium à 200 °C, à 0,05 mm/min. La dégradation de la ductilité de l'acier T91-TR550 en présence de sodium est toujours présente. Non seulement les limites d'élasticité demeurent égales indépendamment du milieu, mais le domaine de déformation plastique généralisée est considérablement restreint en milieu sodium. De plus, nous constatons que la forme de la courbe relative à l'essai en présence de sodium demeure droite jusqu'à la rupture.

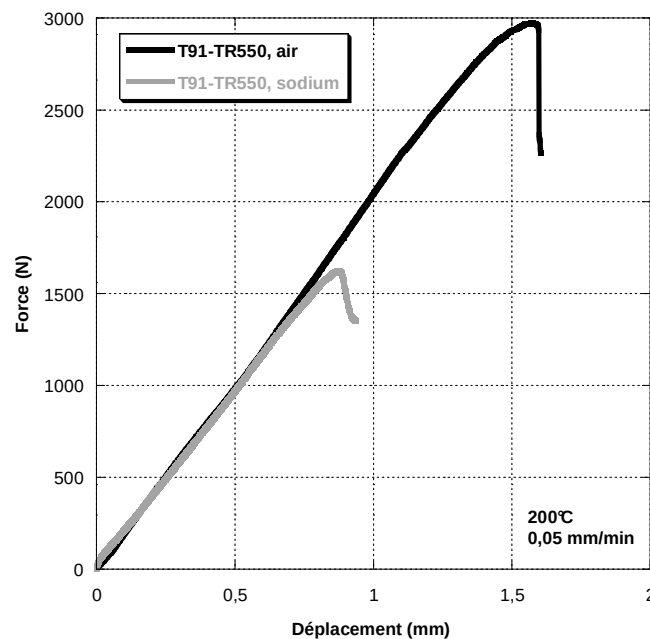


Figure III.17 : Courbes SPT de l'acier T91-TR550 testé à l'air et en sodium, à 200 °C et à 0,05 mm/min.

Nous constatons une aggravation de la FML par rapport à 450 °C, où l'énergie à rupture en milieu sodium représente 20 % seulement de celle obtenue à l'air.

L'analyse fractographique des faciès de rupture nous a permis de mettre en évidence l'aspect fragile de la rupture en milieu sodium par rapport à un comportement ductile à l'air (figure III.18.a). La figure III.18.b montre la fissure principale de l'échantillon fragilisé en sodium. Elle est de forme radiale. Les faciès de rupture fragile observés présentent plutôt du clivage et/ou des décohésions inter-lattes près de la surface de contact avec le sodium (figure III.18.c), et non pas de la rupture intergranulaire.

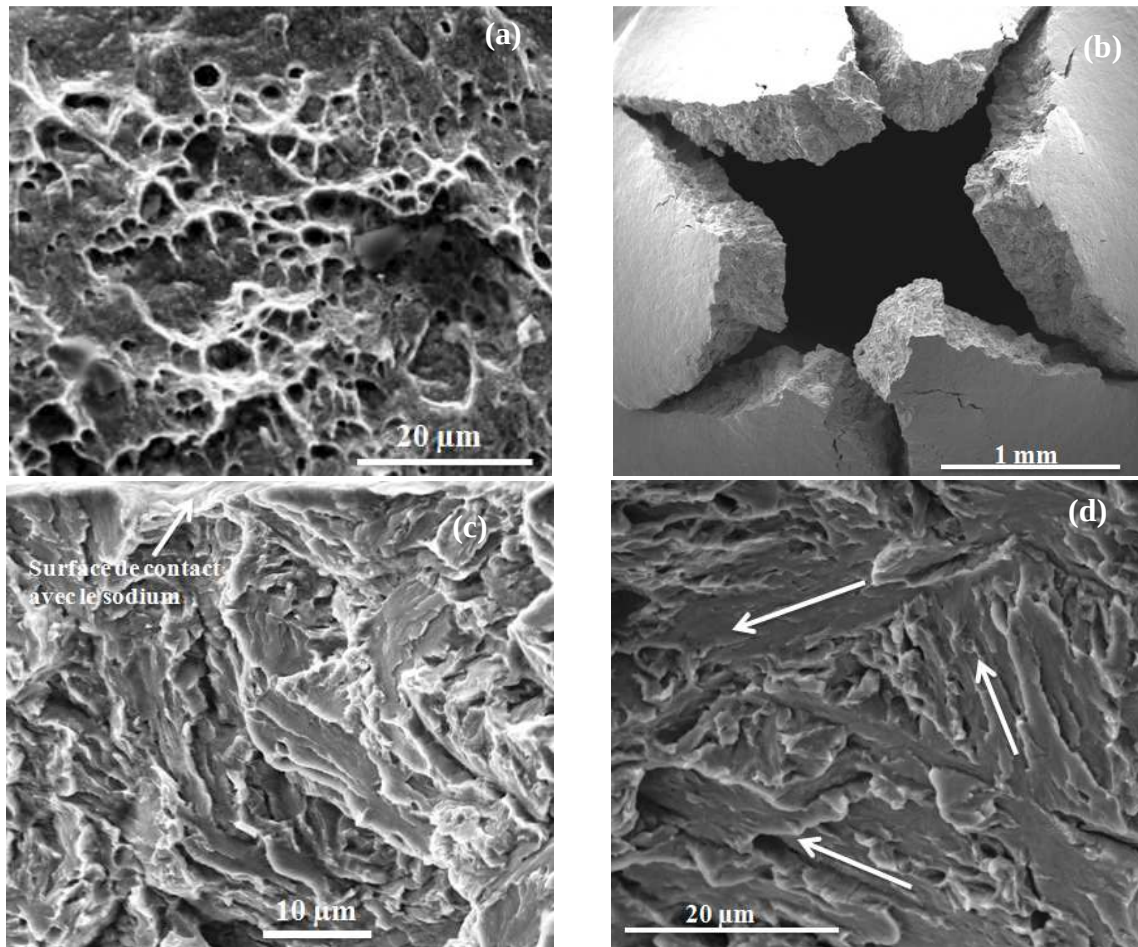


Figure III.18 : Echantillon T91-TR550 déformé à 200 °C, à 0,05 mm/min : a) Air : faciès ductile à cupules, b) Milieu sodium : fissure principale radiale, c) Fissures fragiles (inter-lattes) près de la surface de contact avec le sodium, d) Clivage suivant les directions des paquets de lattes en présence de sodium.

Les figures III.18.c et d illustrent le clivage mis en évidence au cœur des faciès de rupture fragiles. Nous avons remarqué que le clivage s'effectue parfois selon les mêmes directions des paquets de lattes (figure III.18.d). Ces observations nous amènent à suggérer plutôt une rupture inter-lattes.

Effet de la température

L'exacerbation de la FML de l'acier T91-TR550 à 200 °C, nous amène à prendre en considération quatre facteurs qui évoluent avec la température. Il s'agit :

- des conditions de mouillage,
- de la pureté du sodium,
- de la limite d'élasticité de l'acier T91-TR550,
- de la restriction du domaine de plasticité de l'acier T91-TR550.

Nous avons effectué plusieurs essais à différentes températures afin de mettre en évidence l'impact et l'évolution de la FML en fonction de la température, et de tracer le puits de ductilité correspondant.

La figure III.19 illustre l'impact de la température sur l'évolution du facteur de ductilité de l'acier T91-TR550 par le sodium liquide, calculé à partir des rapports d'énergie à la force à rupture $E_r(\text{Na})/E_r(\text{air})$. Il s'agit d'un puits de ductilité de largeur 100 °C, de température de transition ductile-fragile T_T de 200 °C, et température de retour à la ductilité T_R de 300 °C. Nous remarquons qu'à la température T_R , l'acier T91-TR550 demeure fragile, avec des valeurs du facteur de ductilité stabilisées autour de 60 % entre 450 et 550 °C. Nous considérons dans la suite de cette étude T_R comme étant la température caractérisant la diminution de l'intensité de FML, sans avoir forcément un retour complet vers la ductilité.

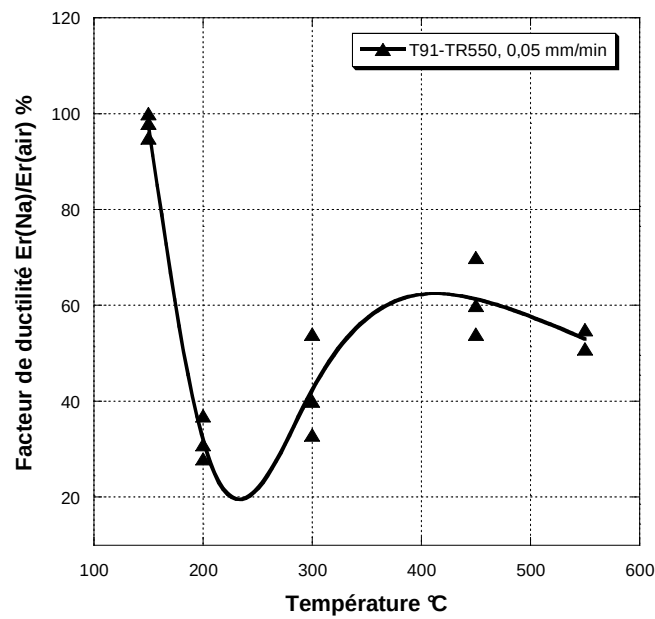
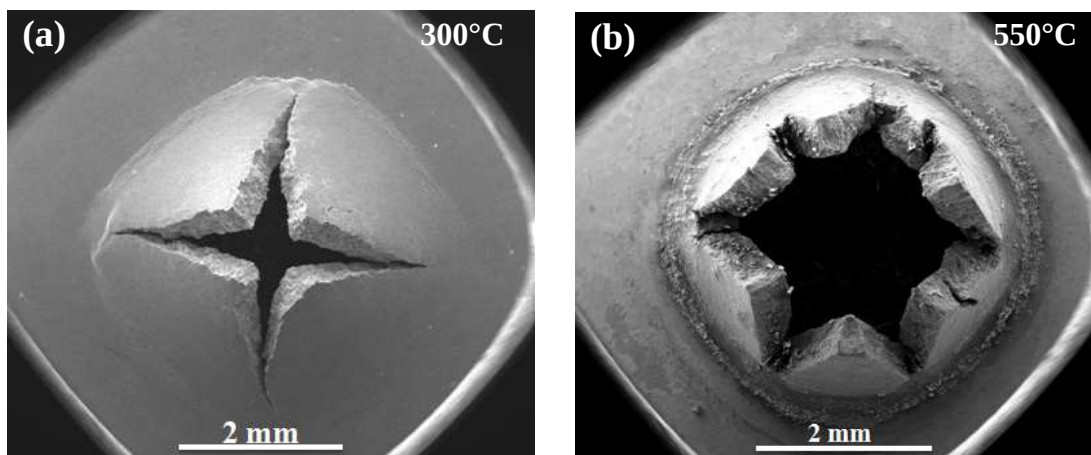


Figure III.19 : Mise en évidence du puits de ductilité de l'acier T91-TR550 par des essais réalisés à l'air et en milieu sodium, à 0,05 mm/min.

Les faciès de rupture obtenus en milieu sodium à 300, 450, et 550 °C, sont tous similaires, et présentent une décohésion des anciens grains austénitiques près du bord de l'échantillon, suivie d'un clivage sur le reste des faciès (figures III.20 c, d, e, et f).



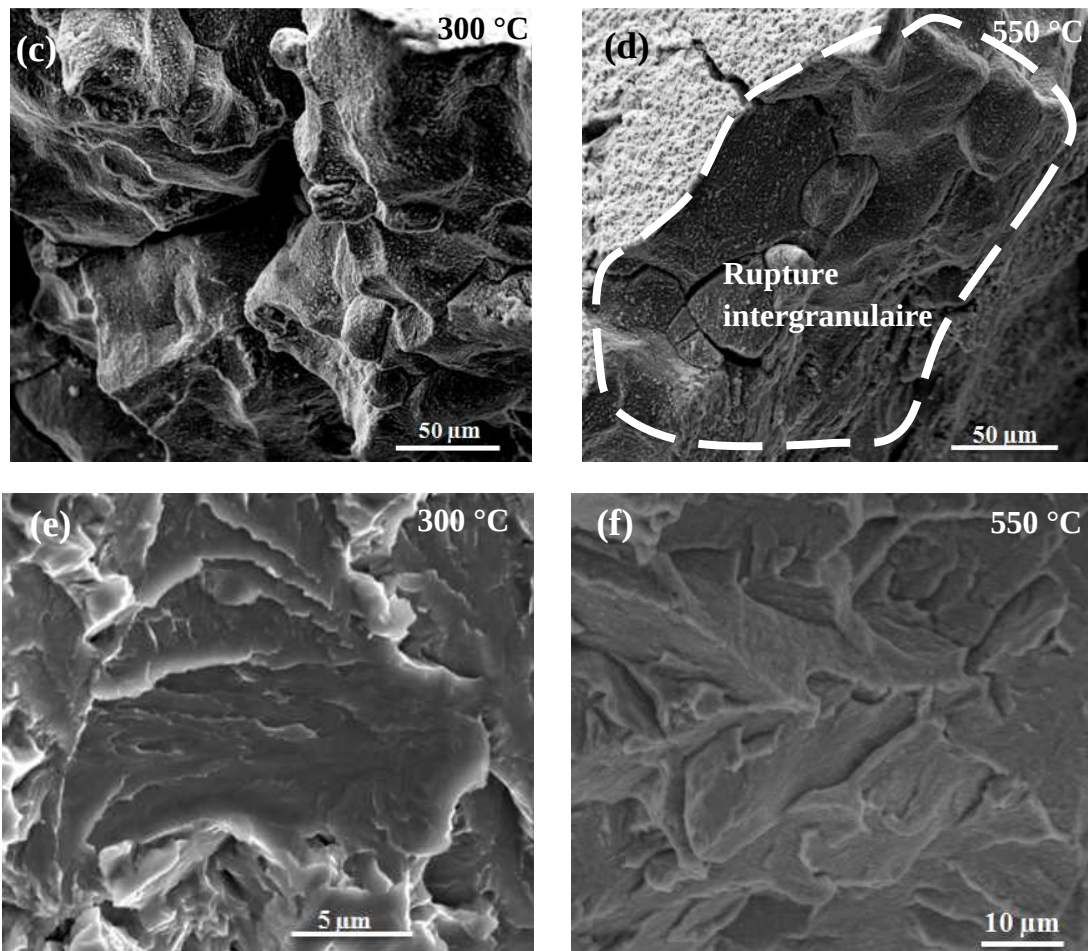


Figure III.20 : Fissures principales de l'acier T9-TR550 déformé en milieu sodium à 0,05 mm/min : a) à 300°C, b) à 550 °C. Rupture intergranulaire près de la surface de contact avec le sodium : c) à 300 °C, d) à 550 °C. Rupture transgranulaire vers le cœur du matériau : e) à 300 °C, f) à 550 °C.

La figure III.21 présente l'évolution de la résistance mécanique R_m (obtenue à partir des courbes SPT) avec la température et le milieu.

Nous constatons à l'air une augmentation de R_m (50 MPa) à 200 °C. Comme évoqué dans la partie bibliographique, entre 157 et 227 °C, les dislocations (vis) tendent à vaincre la friction de réseau grâce à l'activation thermique qui atteint son maximum. En revanche, le glissement de ces dislocations va conduire à des interactions dislocation-dislocation (arbres de la forêt) et dislocation-précipités MX, tout en conduisant au durcissement du matériau, et à l'augmentation de sa limite d'élasticité.

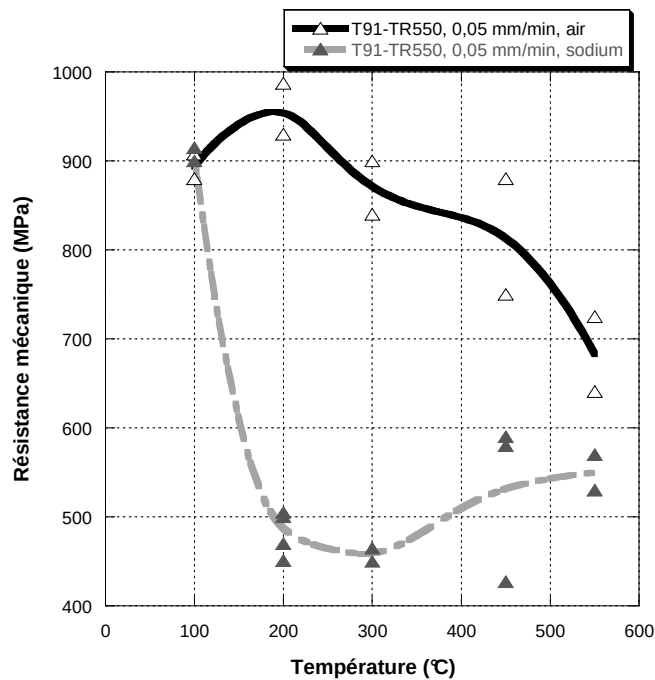


Figure III.21 : Evolution de la résistance mécanique de l'acier T91-TR550 à l'air et en milieu sodium en fonction de la température.

Ce léger durcissement supplémentaire constaté à 200 °C à l'air, semble être un facteur déclencheur de la FML. La figure III.21 met en évidence une évolution opposée de R_m en fonction de la température, selon que l'essai est réalisé à l'air ou en sodium. La FML de l'acier est d'autant plus accentuée quand R_m (air) augmente, puis tend à s'atténuer avec la température quand R_m (air) diminue.

Effet de la vitesse de déplacement

La vitesse de sollicitation de l'alliage métallique solide joue un rôle équivalent à celui de la température pour la FML constatée pour plusieurs couples solide/liquide [ROS-1960], [FRA-2007]. Ainsi, pour mettre en évidence son rôle pour le couple T91-TR550/Na, nous avons effectué des essais SPT en augmentant la vitesse de déplacement de la traverse d'un facteur de 10 et d'un facteur de 100 (0,005→0,05→0,5 mm/min), ceci pour les températures considérées précédemment. Comme l'illustre la figure III.22, la largeur ainsi que la profondeur du puits de ductilité de l'acier T91-TR550 en milieu sodium évoluent avec la vitesse de déplacement.

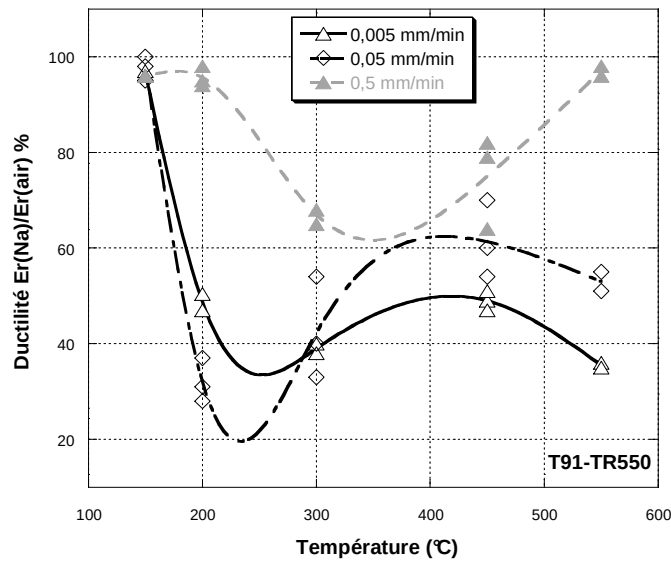


Figure III.22 : Evolution du puits de ductilité de l'acier T91-TR550 avec la vitesse de déplacement en milieu sodium.

On peut distinguer deux domaines où la vitesse de déplacement V semble jouer deux rôles différents.

- 0,005→0,05 mm/min : en augmentant la vitesse de déplacement, le puits de ductilité s'approfondit et s'étrangle légèrement. A 200 °C, l'énergie à rupture du matériau en milieu sodium passe de 50 % à 35 % de celle à l'air. De plus, nous constatons une diminution des températures T_T et T_R .
- 0,05→0,5 mm/min : en augmentant la vitesse de déplacement, les températures T_T et T_R sont repoussées d'environ 100 °C vers des températures plus élevées et le puits de ductilité s'élargit et sa profondeur augmente de 20 à 60 %. A basse température (200 °C), on remarque que l'augmentation de la vitesse de déplacement V fait disparaître la FML. Cette observation pourrait s'expliquer par un temps d'incubation insuffisant pour l'amorçage des fissures fragiles, sachant qu'à 0,5 mm/min, le temps d'essai est d'environ 2 minutes, contre 20 minutes à 0,05 mm/min. En revanche, entre 300 et 400 °C, la FML se déclenche à 0,5 mm/min et l'effet de la vitesse se restreint. Ceci nous permet de suggérer que la FML (probablement l'amorçage des fissures) implique un processus diffusionnel, qui est proportionnel au temps et à la température d'essai.

A haute vitesse de déplacement, c'est l'effet de la dureté qui joue sur la FML. En revanche, à basse vitesse, c'est l'effet du temps (diffusion) qui est prépondérant.

Effet de corrélation température-vitesse de déplacement sur la FML

L'impact de la vitesse de déplacement V , de la température d'essai T , ainsi que de leur corrélation ont été estimés par la méthode d'analyse factorielle en exploitant le logiciel Design expert. La figure III.23 illustre l'évolution du facteur de fragilité (% F_{FML}) de l'acier T91-TR550 avec la variation simultanée de T et V .

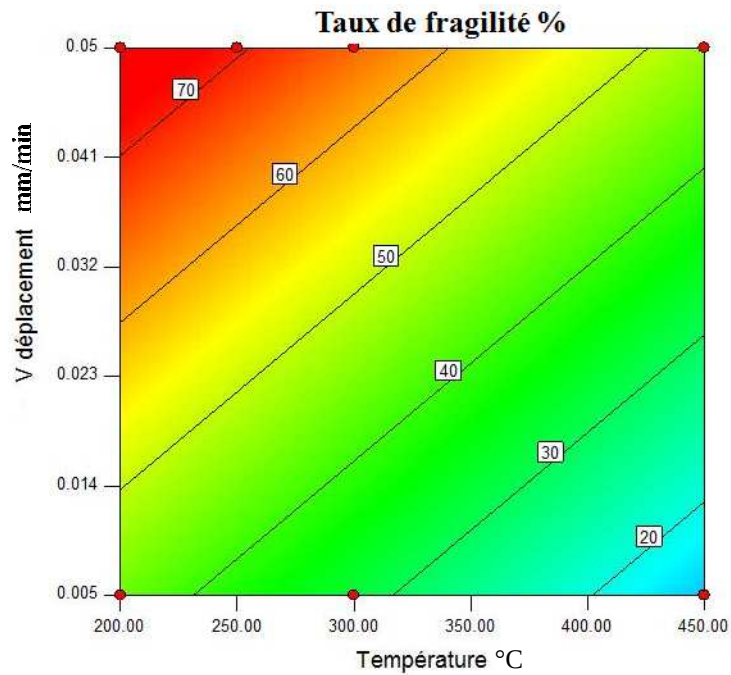


Figure III.23 : Evolution du facteur de fragilité % en fonction de la température et de la vitesse de déplacement.

Cette évolution se traduit par l'équation suivante :

$$F_{FML}(\%) = 63,40 - 0,12 \cdot T + 728,90 \cdot V \quad \text{III.4}$$

Les résultats de l'analyse factorielle de %F_{FML}(T, V) révèle un impact sur la FML de :

- o 27 % de la température,
- o 55 % de la vitesse de déplacement,
- o 11 % de la corrélation entre la température et la vitesse de déplacement.

La vitesse de déplacement semble donc avoir plus d'impact sur la FML par le sodium que la température. Son effet est deux fois plus important que celui de la température.

Synthèse du mode d'endommagement de l'acier T91-TR550

Le comportement mécanique de l'acier T91-TR550 est caractérisé par :

- une rupture ductile à l'air entre 20 et 550 °C, quelle que soit la vitesse de déplacement,
- une rupture fragile en présence de sodium liquide entre 200 et 450 °C. Cette rupture s'effectue :
 - entre 300 et 450 °C suivant deux modes : décohésion intergranulaire au voisinage de la surface de contact avec le sodium et clivage vers le cœur du matériau.
 - à 200 °C, par décohésion inter-lattes et du clivage. Cette constatation nous laisse supposer que 200 °C représente la température de transition T_w pour laquelle le mouillage parfait des joints de lattes peut avoir lieu. En revanche, le mouillage des joints de grains austénitiques requiert apparemment une température T_w plus élevée (à partir de 300 °C).

d) Impact de la dureté sur l'aggravation de la FML par le sodium

Dans cette partie, nous nous intéressons, plus en détail, à l'effet de la dureté sur la FML de l'acier T91. Pour cela, nous allons :

- rechercher si une FML se produit pour les autres traitements thermiques (T91-TR650 et T91-T), en procédant avec la même démarche utilisée pour l'étude des traitements T91-TR550 et T91-TR750,
- récapituler tous les résultats pour mettre en évidence l'évolution de la FML avec la dureté de l'acier T91.

L'acier T91-T présente une dureté de 380 ± 15 HV. Sa microstructure est martensitique en latte. Les essais SPT effectués sur ce matériau en milieu sodium révèlent sa fragilisation entre 200 et 550 °C (figure III.24.a).

L'acier T91-TR650 (320 ± 10 HV) présente une structure martensitique en latte, proche de celle de l'acier T91-TR750. Les essais SPT montrent une dégradation de sa ductilité en milieu sodium, qui s'avère moins intense que celle constatée pour les aciers T91-TR550 et T91-T (figure III.24.b).

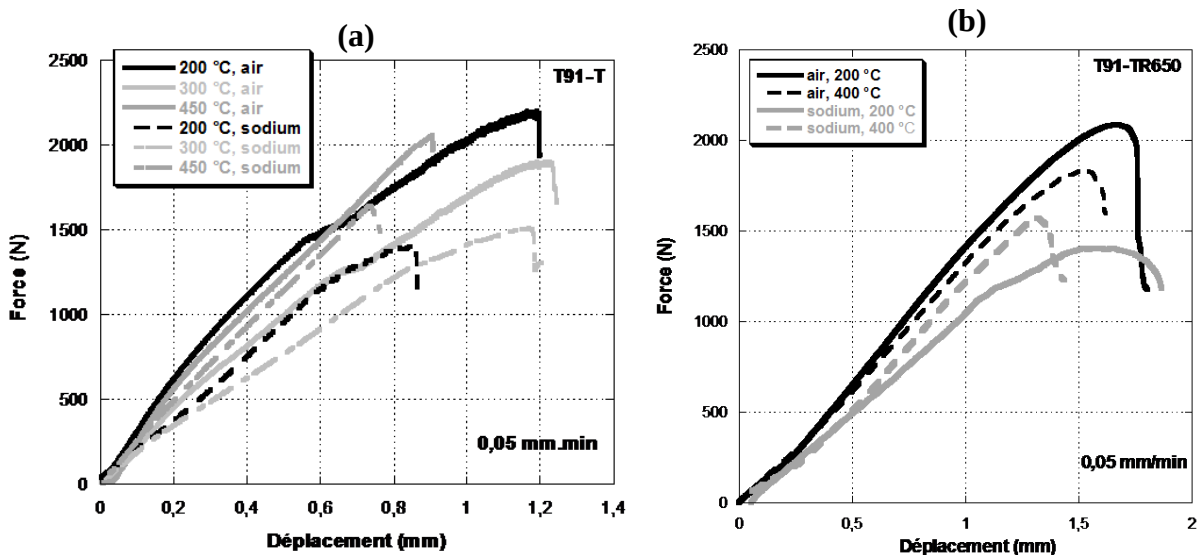


Figure III.24 : a) Courbes force-déplacement de l'acier T91-T testé à l'air et en milieu sodium, b) Courbes force-déplacement de l'acier T91-TR650 testé à l'air et en milieu sodium.

Les analyses fractographiques effectuées sur l'acier T91-T testé en présence de sodium montrent une fissure radiale et une absence de striction (figure III.25.a). Nous avons remarqué que les faciès de rupture ont le même aspect que ceux de l'acier T91-TR550 : décohésion intergranulaire au bord de l'échantillon suivie par du clivage (figures III.25.c et d). En revanche, l'acier T91-TR650 rompu en milieu sodium comprend une fissure circulaire présentant une forte striction (figure III.25.b). De plus, les faciès de rupture sont mixtes, avec des cupules vers le cœur du matériau et du clivage au bord de l'échantillon, près de la surface en contact avec le sodium (figure III.25.e). La FML semble se déclencher à partir de la température de revenu de 650 °C, correspondant à la dureté de 320 HV.

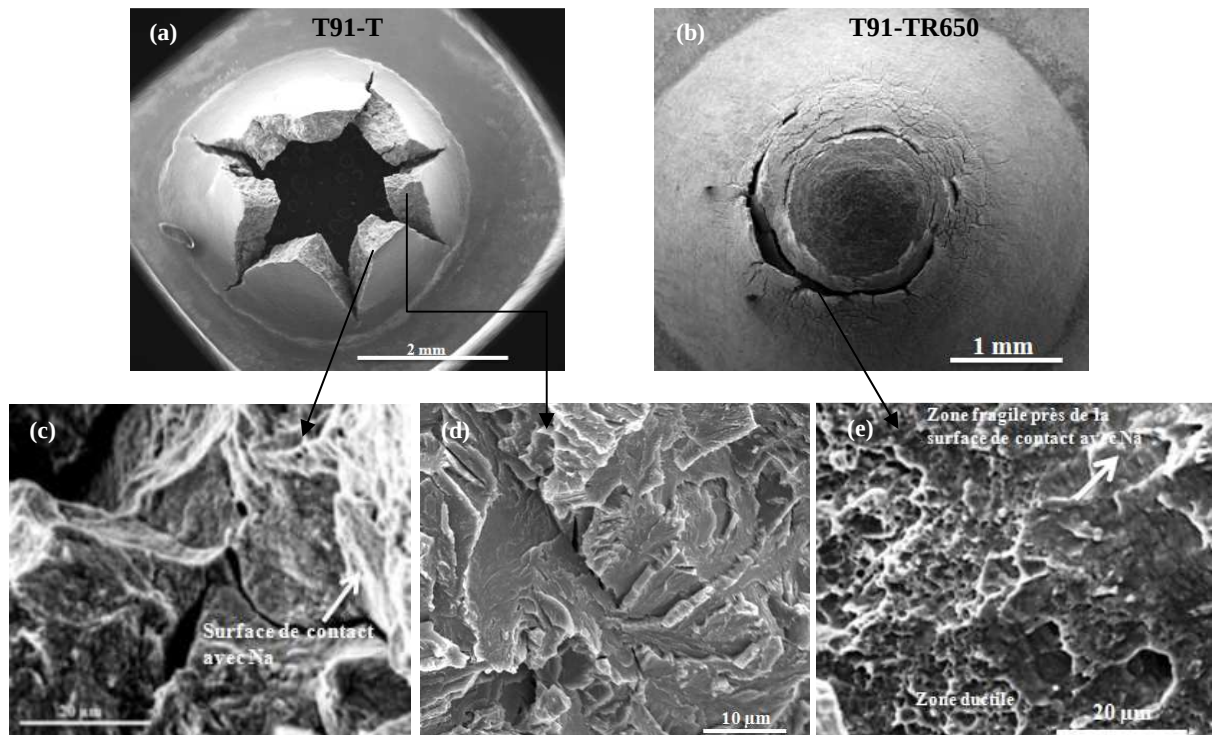


Figure III.25 : Echantillons rompus en milieu sodium à 400 °C : a) Fissure principale radiale de l'acier T91-T : c) Décohésion intergranulaire, d) Clivage. b) Dôme de l'échantillon T91-TR650 : e) Faciès de rupture mixte.

Afin d'observer l'impact de la dureté sur l'évolution de la FML de l'acier T91, nous avons tracé l'évolution du facteur de ductilité suivant la température pour les différents traitements (figure III.26). La dureté ne semble pas affecter la température de transition T_T (environ 200°C), ni celle de retour à la ductilité T_R (environ 300 °C) du matériau. Cette température T_R représente un retour partiel et progressif de la ductilité entre 300 et 400 °C (figure III.26). En revanche, la profondeur du puits de ductilité s'avère proportionnelle à la dureté de l'acier T91 (figure III.26).

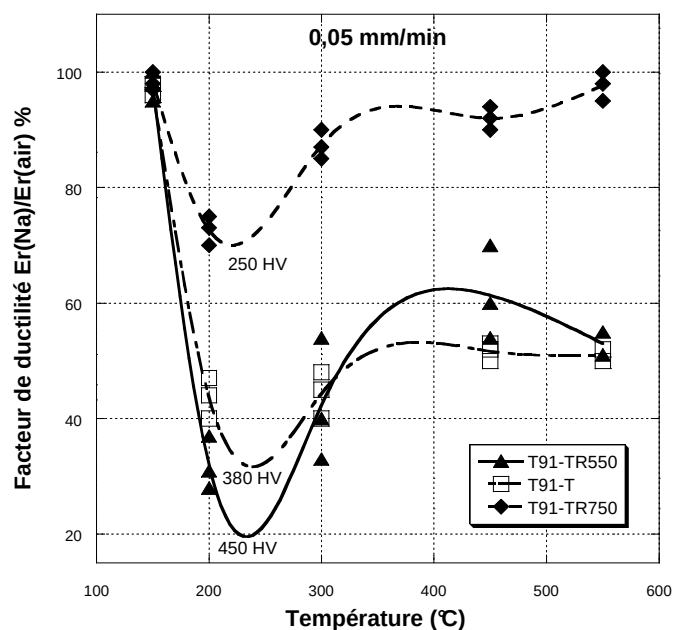


Figure III.26 : Effet de la dureté sur le puits de ductilité (0,05 mm/min).

Nous remarquons que la FML est plus aggravée à 200 °C pour tous les traitements. La figure III.27 illustre l'augmentation linéaire du facteur de fragilité (F_{FML}) avec la dureté (HV) de l'acier T91 à 200 °C. Cette évolution peut être représentée par la relation suivante :

$$F_{FML}(\%) = -16,014 + 0,194 \cdot HV \quad \text{III.5}$$

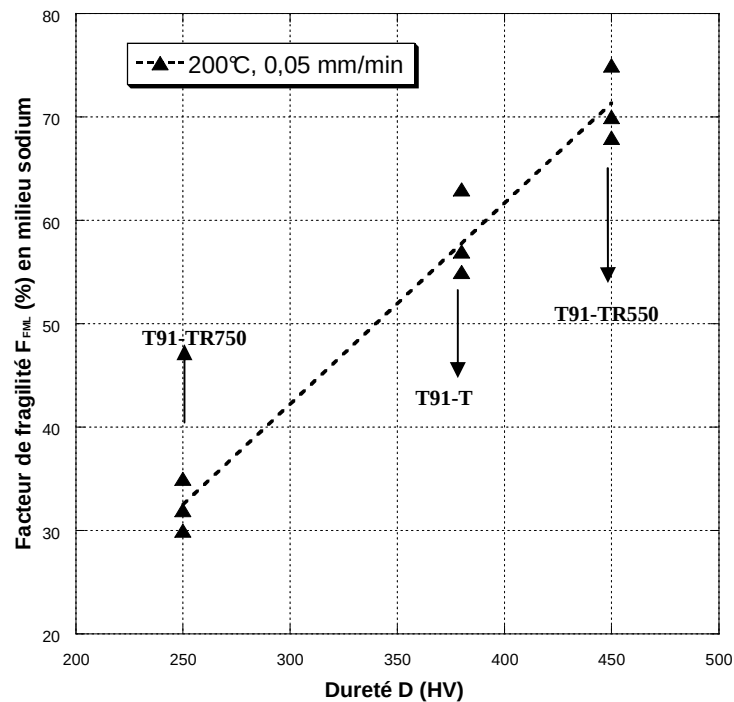


Figure III.27 : Evolution du facteur de fragilité à 200 °C avec la dureté de l'acier T91.

A partir de 300 °C, le facteur de fragilité de l'acier T91-T en milieu sodium est équivalent à celui de l'acier T91-TR550. Ce comportement peut s'expliquer par le revenu subi par l'acier T91-T lors des essais aux températures inférieures à 550 °C.

III.1.4.2. Effet d'entaille

Les faciès de rupture fragile obtenus en présence de sodium liquide présentent tous du clivage vers le cœur du matériau. Nous supposons que le ruban de décohésion intergranulaire observé vers la surface de contact avec le sodium correspond à l'étape d'amorçage des fissures, tandis que leur propagation s'effectue par clivage.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons généré des défauts surfaciques sur les échantillons de SPT d'aciers T91-TR550 et T91-T, puis effectué des essais SPT dans les mêmes conditions que présentées précédemment. Nous avons réalisé des entailles sur des éprouvettes de SPT à l'aide de l'indenteur du microduromètre Vickers. Le principe consiste à effectuer plusieurs indentations au centre de l'éprouvette, avec une charge de 30 kg pendant 15 secondes. La forme ainsi que les dimensions de l'entaille sont illustrées à la figure III.28.a, tandis que celles de l'indenteur vickers en diamant sont présentées aux figures III.28.b, c et d.

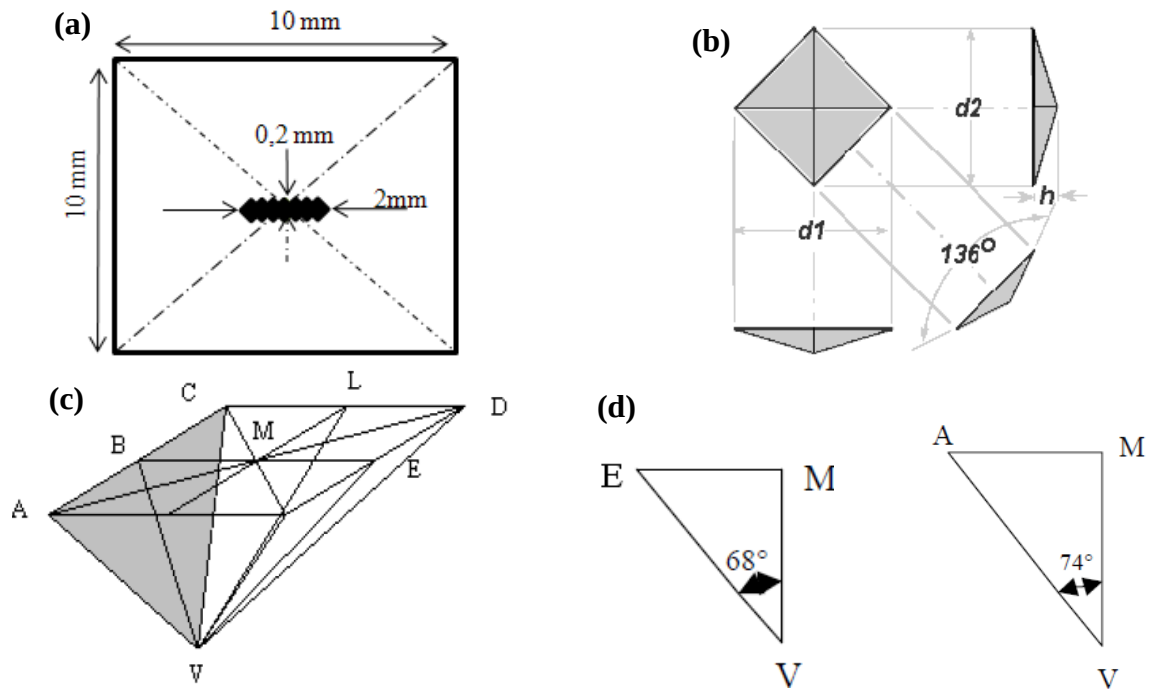


Figure III.28 : a) Dimensions de l'entaille effectuée par macro-durométrie Vickers. b, c et d : Dimensions de l'indenteur Vickers en diamant [PER-2003].

Les deux diagonales de l'empreinte (d_1 , d_2) conduisent à une moyenne $d = (d_1 + d_2)/2$ de $0,2 \pm 0,01$ mm, tandis que la profondeur de l'entaille est estimée à [PER-2003] $h = MV = VB \cdot \cos 68^\circ = \frac{\sqrt{2} \cdot d \cdot \cos 68^\circ}{4 \cdot \sin 68^\circ} = \frac{d}{7} = 28,57 \mu\text{m}$.

Les échantillons entaillés ont été polis électrolytiquement, puis un nettoyage aux ultrasons à l'éthanol et à l'eau distillée a été effectué.

La figure III.29 présente la répercussion de ce type d'entaille sur le comportement mécanique à 450 °C des aciers T91-TR550 et T91-T à l'air et en présence de sodium. Nous constatons que la force, le déplacement et l'énergie à rupture sont considérablement réduits en comparaison avec les échantillons non entaillés déformés à l'air et en milieu sodium.

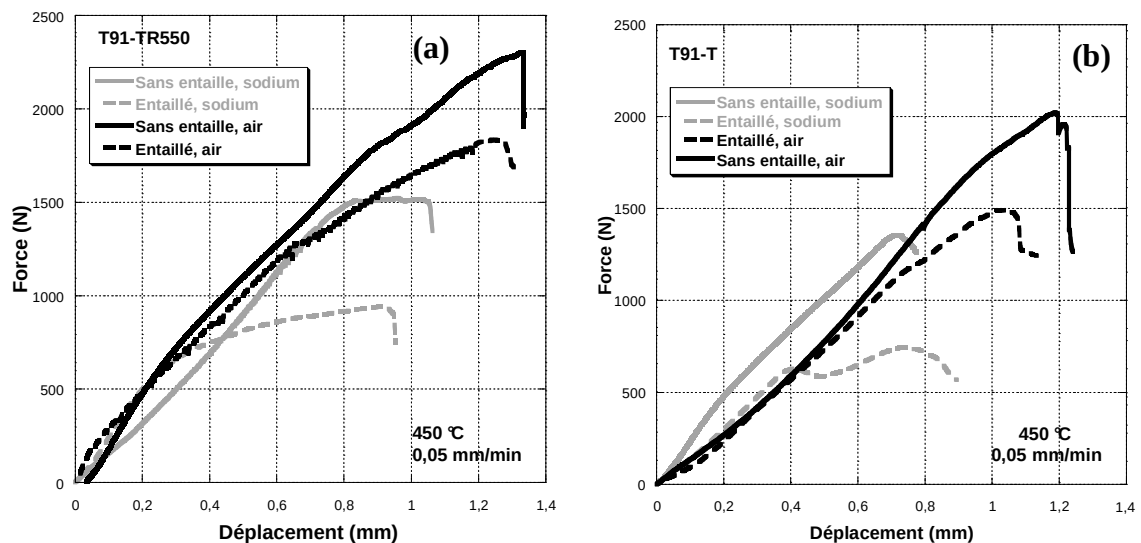


Figure III.29 : Courbes SPT d'échantillons avec et sans entaille, testés à 0,05 mm/min, 450 °C, à l'air et en milieu sodium : a) T91-TR550, b) T91-T.

Pour un échantillon entaillé, à 450 °C, l'énergie moyenne nécessaire à la propagation de la fissure de l'acier T91-TR550 chute de $3,27 \pm 0,15$ J/mm à l'air à $1,10 \pm 0,10$ J/mm en milieu sodium. Le tableau III.3 présente les résultats pour les températures 300 et 550 °C.

Matériaux	T91-TR550-Entaillé				T91-T-Entaillé			
Milieux	air		sodium		air		sodium	
Température (°C)	300	550	300	550	300	550	300	550
Energie à rupture E_r (J/mm)	3,10±0,1	2,24±0,10	0,72±0,01	0,97±0,02	3,40±0,12	2,18±0,15	0,90±0,03	1,2±0,1
Force maximale F_{max} (N)	2000±90	1800±80	1200±110	1000±40	1450±80	1350±70	758±15	620±20
Résistance à la traction R_m (MPa)	720±30	670±20	320±10	297±20	610±20	520±12	280±15	260±20
Facteur de fragilité F_{FML} %	/	/	76±4	56±2	/	/	73±3	45±5

Tableau III.3 : Variation de l'énergie à rupture, de la résistance mécanique R_m (déterminée à partir des courbes SPT) et du facteur de fragilité F_{FML} des aciers T91-TR550 et T91-T.

Nous avons calculé les facteurs de fragilité F_{FML} pour les éprouvettes entaillées, puis nous les avons comparés avec ceux obtenus sur des éprouvettes non-entaillées afin d'estimer l'impact de la localisation de la plasticité sur la FML par le sodium (tableau III.3). Le facteur F_{FML} en présence de défaut surfacique est plus important que dans le cas d'une surface lisse, notamment à basse température. A titre d'exemple, à 300 °C, F_{FML} (T91-TR550) est de $76 \pm 4\%$, contre $62 \pm 5 \%$ en absence d'entaille. Ceci va dans le sens où la localisation de la plasticité exacerbe la FML par le sodium.

L'analyse fractographique effectuée au MEB des éprouvettes entaillées révèle pour les deux matériaux :

- à l'air, les fissures principales sont circulaires et les faciès de rupture présentent des cupules ; l'entaille effectuée s'est déformée et ne s'avère pas suffisante pour amorcer une fissure,
- en milieu sodium, les fissures principales sont radiales ; elles se sont amorcées à partir des coins des empreintes de l'entaille et se propagent en épaisseur pour conduire à une rupture sans striction (figures III.30.a et c). Les faciès sont entièrement fragiles présentant uniquement du clivage (figures III.30 b et d).

Comme l'illustre la figure III.30.d, la fissure fragile se propage d'emblée par clivage (au bord du faciès) et traverse tout le faciès de rupture par le même mécanisme. Aucune trace de décohésion intergranulaire n'a été constatée sur l'ensemble des échantillons des aciers T91-TR550 et T91-T entre 300 et 550 °C.

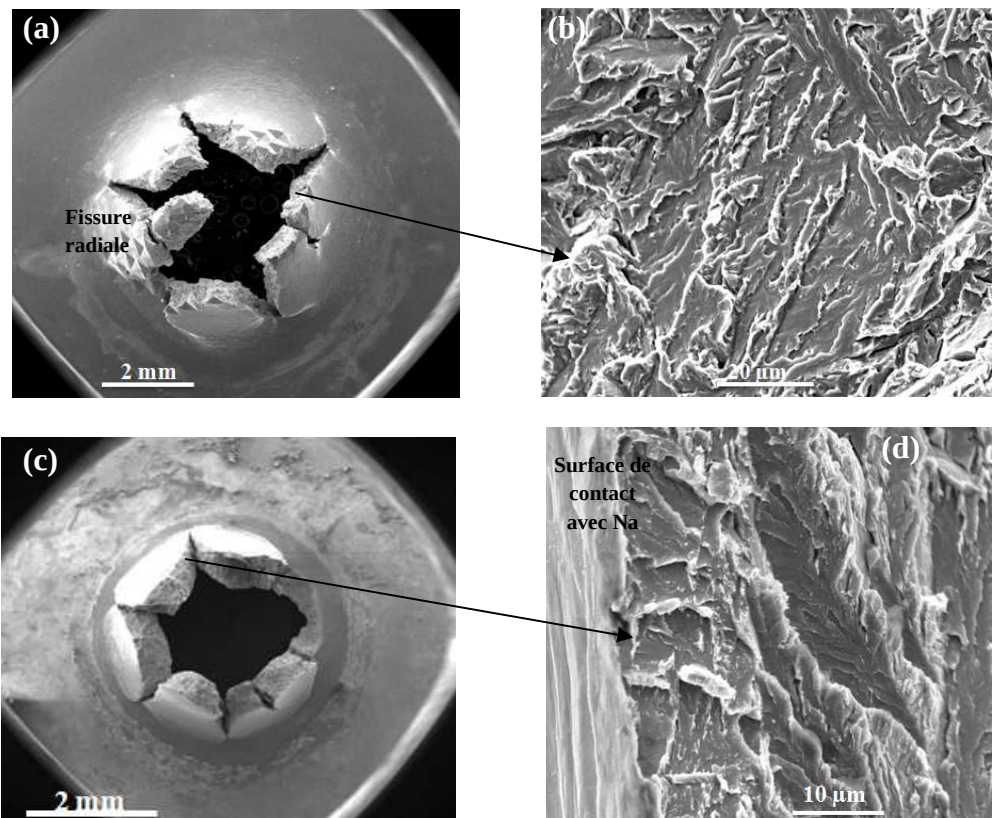


Figure III.30 : Echantillons entaillés testés en milieu sodium à 450 °C à la vitesse 0,05 mm/min : T91-TR550 ; a) Fissure principale, b) Faciès fragile entièrement clivé. T91-T ; c) Fissure principale radiale, d) Clivage en bord de faciès.

Le mécanisme impliqué dans la propagation des fissures dans les aciers T91-TR550 et T91-T en milieu sodium est donc le clivage.

III.1.4.3. Conclusion

La FML de l'acier T91 par le sodium liquide est fortement dépendante de sa microstructure et de sa dureté.

- Elle est observée sur l'acier T91 lorsque la température de revenu est inférieure ou égale à 650 °C (inférieure de 100 °C au traitement standard).
- Elle est d'autant plus marquée que la dureté de l'acier T91 est élevée et conduit à une chute considérable de sa ductilité, pouvant atteindre jusqu'à 80 %.

Le mode de rupture des aciers T91-TR550 et T91-T est entièrement fragile comprenant des décohésions intergranulaires au bord des échantillons et du clivage sur le reste des faciès. La propagation des fissures dans les aciers T91-TR550 et T91-T en milieu sodium s'effectue par clivage.

III.1.5. Effet des conditions de mouillage

Le contact intime entre le métal liquide et le métal solide est une condition nécessaire à la FML. La pré-immersion de longue durée d'un acier inoxydable dans un bain de sodium à haute température permet :

- de décaper ou réduire considérablement sa couche protectrice d'oxyde,
- de nettoyer la surface du métal solide d'une éventuelle couche adsorbée d'humidité,
- de mouiller parfaitement, c'est à dire mettre le métal liquide en contact intime avec la surface du métal solide.

Des essais de pré-immersion sur différents échantillons ayant subi différents traitements thermiques de l'acier T91 ont été ainsi réalisés dans un bain de sodium liquide, afin d'induire ou d'aggraver la FML. L'opération comprend deux étapes : la préparation des échantillons (découpage, polissage) au laboratoire UMET, puis la pré-immersion dans du sodium liquide au laboratoire d'étude de la corrosion non aqueuse LECNA au CEA Saclay.

III.1.5.1. Pré-immersion des échantillons dans le bain de sodium-LECNA-CEA

Les expériences ont été réalisées dans le cadre de GDR GEDEPEON³⁴ et en collaboration avec J-L Courouau du LECNA³⁵ du CEA Saclay.

L'opération de pré-immersion se déroule à l'intérieur d'une enceinte où l'atmosphère est sévèrement contrôlée (<3 ppm O). Les échantillons sont attachés sur un porte-échantillons (en acier 316L) par des fils de molybdène de 0,25 mm de diamètre (figure III.31.a) afin d'être plongés dans un creuset en molybdène contenant du sodium liquide (figure III.31.b). Ce dernier est préparé selon les étapes suivantes :

- dégazage du pot et du creuset suivi d'un test d'étanchéité et la mise en route thermocryostat,
- fusion des lingots de sodium à 120°C,
- maintien de 24 heures (température du sodium de 118°C, 1 ppm massique en oxygène dissous selon la relation de solubilité de Noden),
- purification par décantation à basses températures permettant de se situer sous le seuil de 10 ppm massique en oxygène dissous,
- écrémage à la louche de la couche d'oxydes flottant à la surface, juste avant l'introduction des échantillons,
- immersion des échantillons et fermeture du pot, afin d'effectuer un test d'étanchéité sur 1 heure,
- montée en régime d'essai qui s'effectue selon une rampe de 2°C par minute jusqu'à 503 °C (figure III.32) où les échantillons restent en contact du sodium statique pendant 169 heures (1 semaine et 1 heure),
- retour à la température ambiante à la fin de l'essai qui s'effectue selon une rampe de 1°C par minute (figure III.32).

³⁴ GEDEPEON : Gestion des Déchets Et Production d'Energie Par des Options Nouvelles.

³⁵ LECNA : Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse.

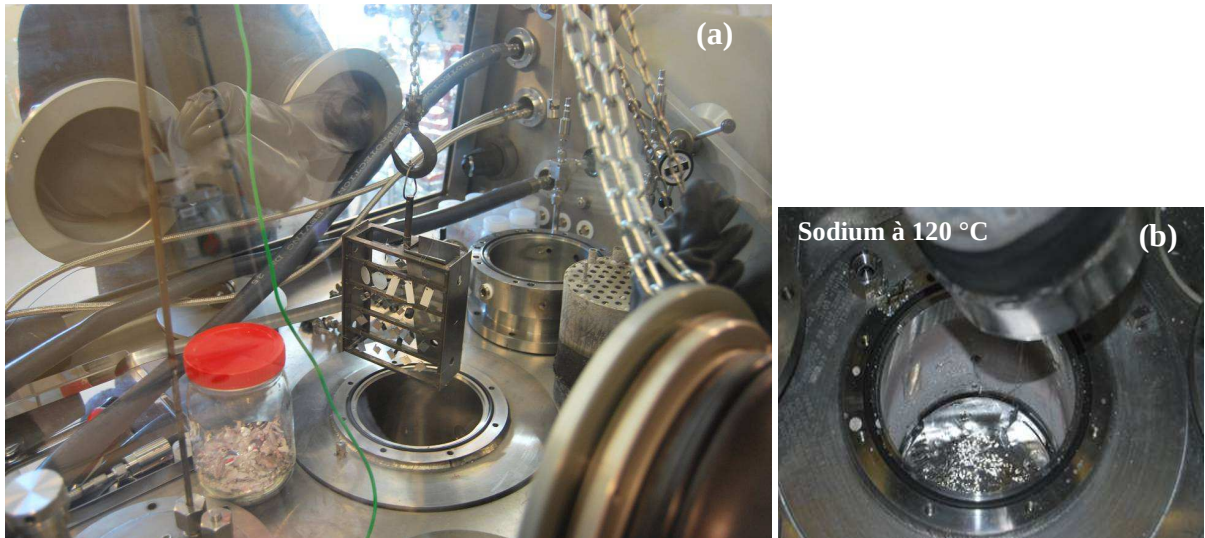


Figure III.31 : a) Mise en place des échantillons dans le creuset pour mouillage, b) Creuset contenant du sodium liquide à 120 °C (installation du laboratoire d'étude de la corrosion non-aqueuse LECNA-CEA Saclay).

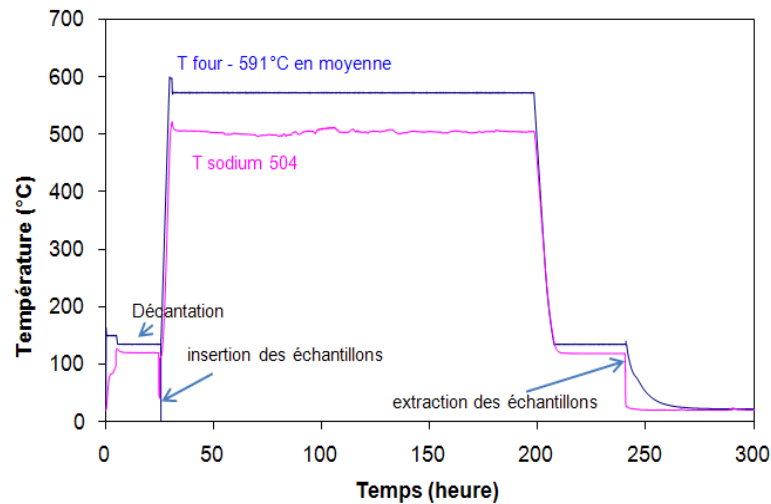


Figure III.32 : Evolution de la température du four (bleue) et du sodium (rouge) lors des 169 heures de la pré-immersion dans le sodium.

Après refroidissement, le sodium solide couvre toutes les surfaces des échantillons. Pour chaque traitement thermique étudié (T91-TR750, T91-TR550, T91-T), un échantillon est dédié à la métallographie afin d'estimer les probables évolutions sur l'interface solide/liquide.

III.1.5.2. Métallographie et tests SPT pour l'acier T91-TR750 pré-immergé

Après nettoyage à l'eau puis à l'éthanol aux ultrasons, les différentes surfaces des échantillons sont observées au MEB. La figure III.33 illustre une surface pré-immergée de l'acier T91-TR750 déformé élastiquement en SPT (200 N) où l'on peut distinguer les joints de grains et de lattes, ainsi que quelques traces de sodium qui n'ont pas pu être dissoutes pendant le nettoyage. La pré-immersion dans le sodium pendant 169 heures conduit donc à une légère attaque.

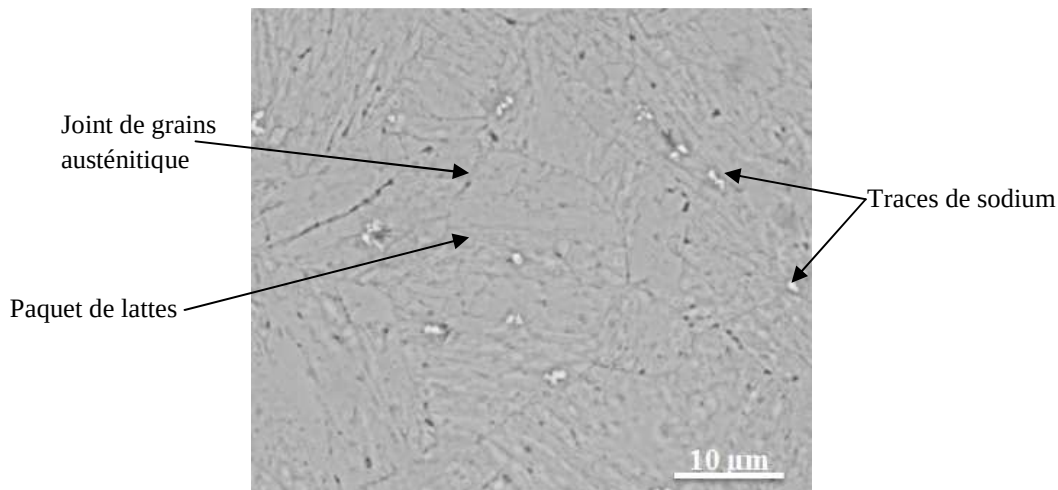


Figure III.33 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) de l'acier T91 TR750 après pré-immersion pendant 169 heures dans du sodium, puis déformation élastique en SPT.

Des essais de SPT à l'air, à la température ambiante, ont été effectués sur l'acier T91-TR750 pré-immergé afin de mettre en évidence un effet ou une absence d'effet de la pré-immersion sur les propriétés mécaniques. Les deux courbes obtenues avec et sans pré-immersion se superposent (figure III.34.a), indiquant l'absence d'effet à l'échelle macroscopique de l'attaque observée à la figure III.33 sur les propriétés mécaniques du matériau.

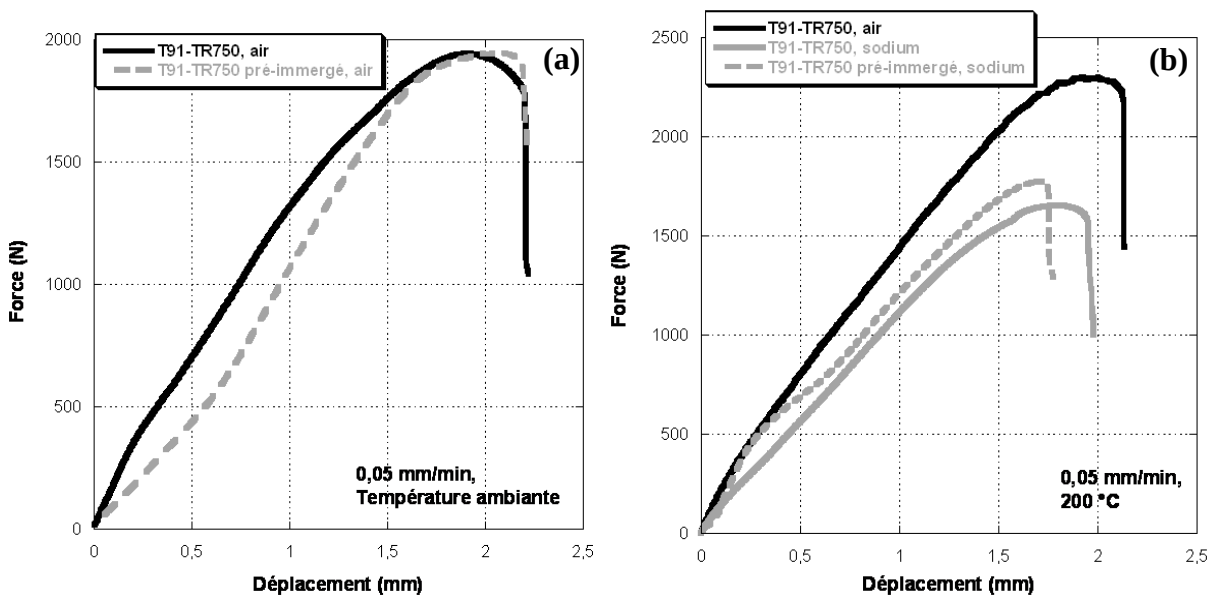


Figure III.34 : Courbes SPT de l'acier T91-TR750 avec et sans pré-immersion testé à 0,05 mm/min à : a) 25 °C à l'air, b) 200 °C à l'air et en milieu sodium.

Nous avons ensuite réalisé des essais SPT sur les échantillons pré-immergés, recouverts par une couche de sodium solide (demeurant après pré-immersion), en leur rajoutant du sodium pur. La température d'essai est de 200 °C, température correspondant à la profondeur maximale du puits de ductilité précédemment observé sur l'acier T91-TR750. Avec ou sans pré-immersion, le sodium semble dégrader de la même manière les propriétés mécaniques de l'acier (figure III.34.b). $F_{\max}$, E_r et $L_{\max}$ diminuent respectivement de $24 \pm 2 \%$, $30 \pm 5 \%$ et

$21 \pm 5 \%$, par rapport à l'air. En revanche, l'analyse fractographique effectuée au MEB révèle un aspect différent des échantillons (figure III.35).

Après déformation à l'air sans pré-immersion, la fissure principale est circulaire, accompagnée de quelques fissures circulaires secondaires. Le dôme de l'éprouvette est dépourvu de fissures (figure III.35.a). Les faciès de rupture du matériau sont entièrement ductiles à cupules.

Après déformation en milieu sodium sans pré-immersion, le haut du dôme demeure exempt de fissures, tandis que la fissure principale (circulaire) est entourée par d'autres fissures secondaires circulaires, dont l'amorçage est probablement assisté par le sodium liquide (figure III.35.b).

Après déformation en milieu sodium après pré-immersion, le haut du dôme de l'échantillon présente plusieurs fissures secondaires, tantôt radiales, tantôt circulaires (figure III.35.c). Les faciès de rupture de ces fissures révèlent du clivage et des décohésions inter-lattes (figure III.35.d). La fissure principale majoritairement circulaire est accompagnée de nombreuses fissures radiales et présente des faciès mixtes comprenant :

- du clivage vers la surface de contact avec Na (figure III.35.e), au niveau de quelques grains,
- des cupules vers le reste des faciès (figure III.35.f).

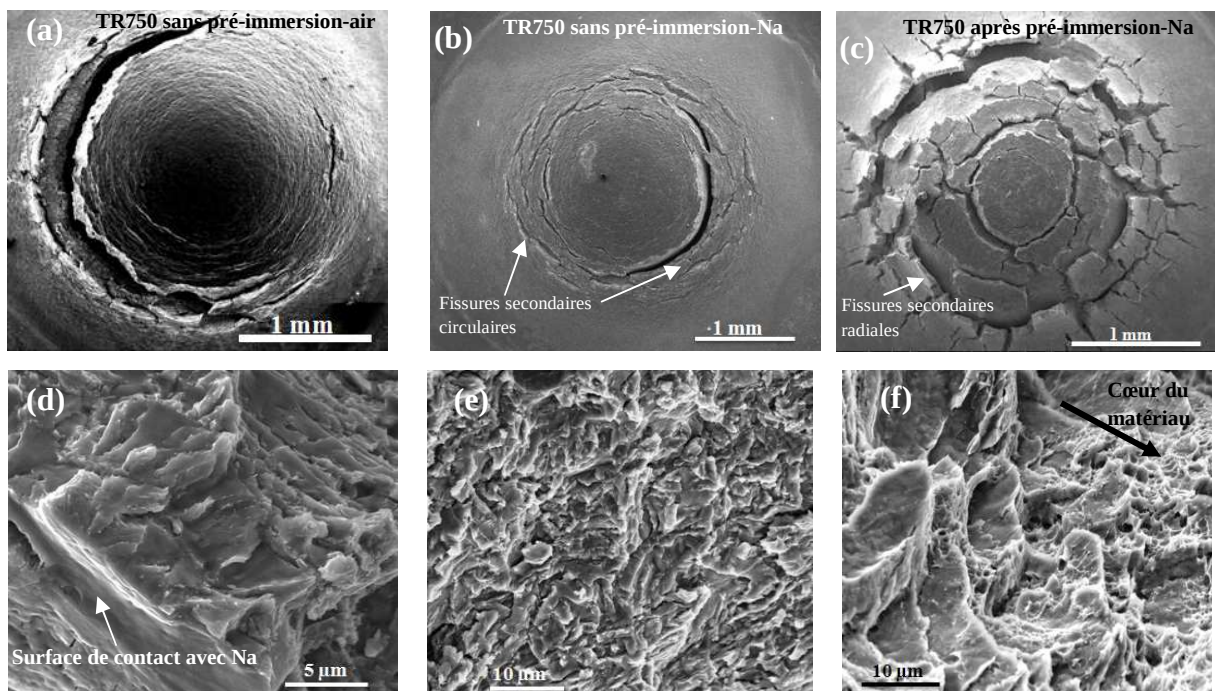


Figure III.35 : Acier T91-TR750 testé à 200 °C, à 0,05 mm/min : Sans pré-immersion ; a) Essai à l'air, b) Essai en présence de sodium. Après pré-immersion en présence de sodium : c) Dôme de l'échantillon, d) Clivage observé sur une fissure secondaire vers la surface de contact avec le sodium, e) et f) Faciès mixtes de la fissure principale, contenant des cupules vers le cœur du matériau devancées par du clivage.

Pour accentuer encore la FML, nous avons diminué la vitesse de déplacement des essais d'un facteur dix et d'un facteur cent (essais à 0,005 et à 0,0005 mm/min). Une vitesse plus faible doit permettre d'allonger le temps de contact entre l'acier T91-TR750 et le sodium, et donc

faciliter d'une part l'incubation des fissures fragiles et d'autre part le mouillage parfait des lèvres des fissures lors de la phase de propagation.

La figure III.36.a montre la dégradation de la ductilité de l'acier T91-TR750 pré-immergé, testé en milieu sodium à 200 °C, à la vitesse de déplacement de 0,005 mm/min. La force maximale F_m et l'allongement à rupture diminuent respectivement de 2000 N et 1,9 mm à l'air, à 1500 N et 1,7 mm en sodium. L'énergie normalisée à la force maximale E_m chute de $5,77 \pm 0,14$ J/mm à l'air à $3,94 \pm 0,20$ J/mm en présence de sodium. De plus, même en allongeant le temps d'essai (temps de contact avec le sodium liquide) d'un facteur de 10, la FML du matériau n'est pas aggravée à 200 °C (figure III.36.a). En revanche, à 300 °C, la dégradation de la ductilité de l'acier T91-TR750 semble être plus aggravée (figure III.36.b).

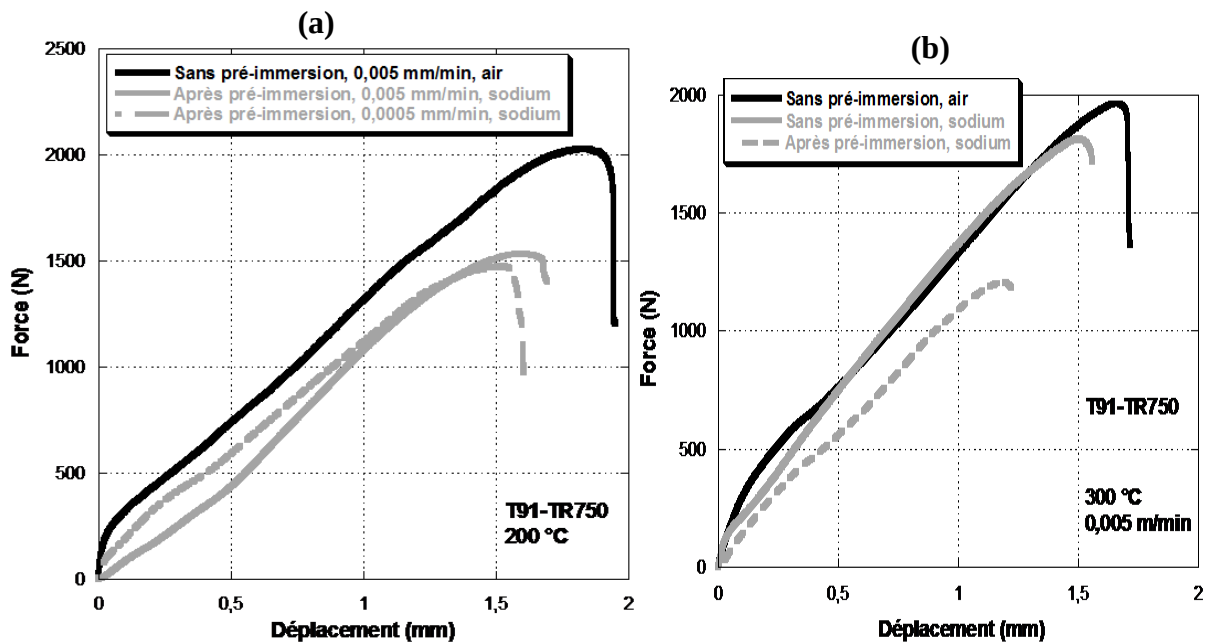


Figure III.36 : Courbes SPT de l'acier T91-TR750 avec et sans pré-immersion, déformé à l'air, et en présence du sodium ; a) 200 °C, b) 300 °C.

Les figures III.37.a et c illustrent les faciès de fissures secondaires amorcées sur le dôme après pré-immersion et déformation en milieu sodium à respectivement 200 et 300 °C, pour une vitesse de déplacement de 0,005 mm/min.

Les faciès de rupture de l'acier T91-TR750 testé à 200 °C sont mixtes (figure III.37.b). Ils présentent du clivage vers la surface de contact avec le sodium (quelques dizaines de micromètres), tandis que le reste des faciès présente des cupules. La rupture ductile est peut être due à un mouillage imparfait au fond des fissures lors de leur propagation, du fait des forces capillaires dues aux fines dimensions des fissures. En revanche, à 300 °C, les faciès semblent contenir plus de clivage (figure III.37.d).

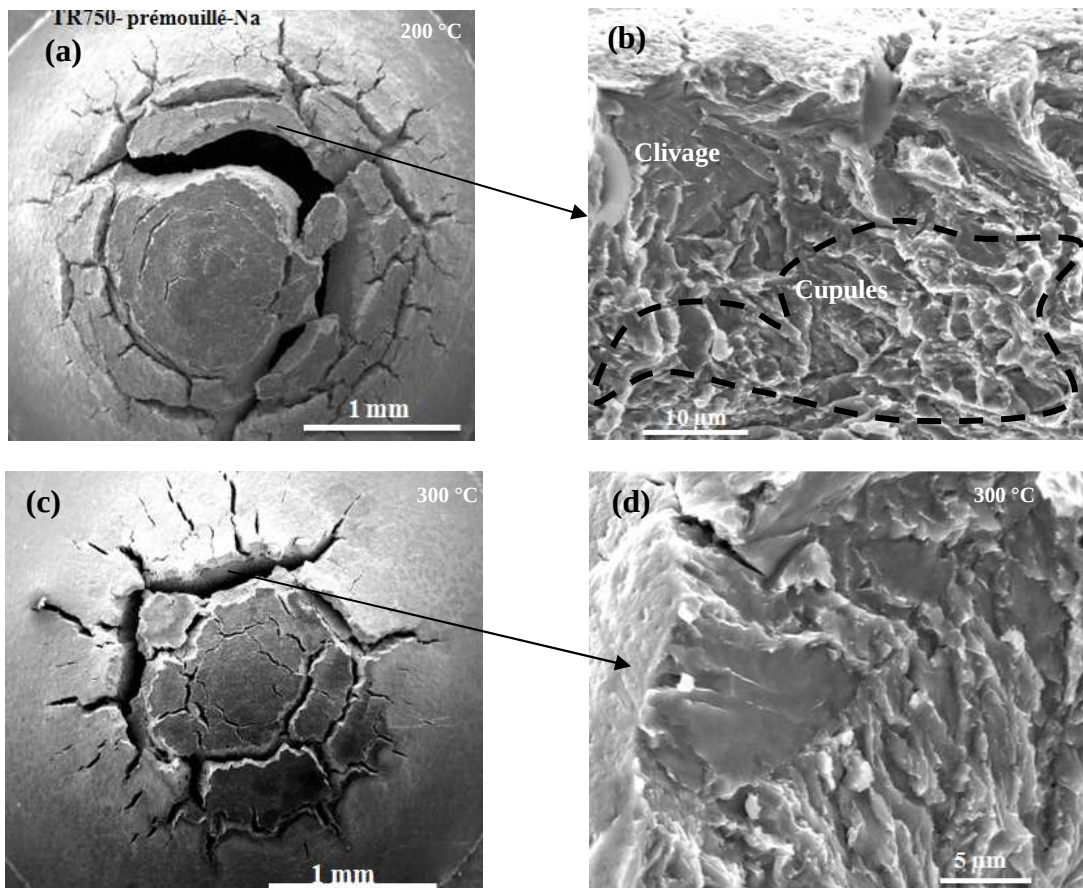


Figure III.37 : Micrographies présentant les dômes et les faciès de rupture de l'acier T91-TR750 pré-immergé, déformé en milieu sodium à 0,005 mm/min à : a) et b) 200 °C, c) et d) 300 °C.

La pré-immersion dans un bain de sodium à faible oxygène à 500 °C semble être primordiale au déclenchement de la FML de l'acier T91-TR750 par le sodium, visible aux échelles macroscopique comme microscopique. Lors de la pré-immersion, une corrosion peut se produire par :

- dissolution de la couche d'oxyde protectrice, permettant un mouillage effectif i.e un contact intime du sodium avec l'acier (confirmé par J-L Couraouau). Sans pré-immersion, le sodium qui a une tension de surface γ_{Na} égale à 0,2 N/m est en contact avec la couche d'oxydes de l'acier T91-TR750, de tension de surface critique de 0,03-0,04 N/m [AUG-2009]. Selon ces tensions de surface, le mouillage est imparfait. En revanche, un contact intime reste possible sans pré-immersion si cette couche d'oxyde casse pendant l'essai SPT et met à nu les surfaces fraîches des lèvres des fissures.
- attaque privilégiée des joints de grains et des joints de lattes, probablement par dissolution, permettant de créer des microfissures, qui agiraient comme des chemins de la propagation fragile des fissures, sous l'effet combiné de concentrateur de contraintes et du métal liquide.

III.1.5.3. Métallographie et tests SPT pour l'acier T91-TR550 pré-immergé

La figure III.38 illustre la surface nettoyée à l'éthanol d'un échantillon d'acier T91-TR550 pré-immergé dans le bain de sodium, puis déformé élastiquement par SPT à la température

ambiante pour une force de 200 N. On constate qu'après pré-immersion, la surface de l'échantillon est attaquée de manière plus prononcée que dans le cas de l'acier T91-TR750. On distingue clairement les joints de lattes et de paquets de lattes, ainsi que les anciens joints de grains austénitiques (figure III.38). Quelques traces de sodium restées piégées dans les joints de lattes ont été révélées par l'EDX.

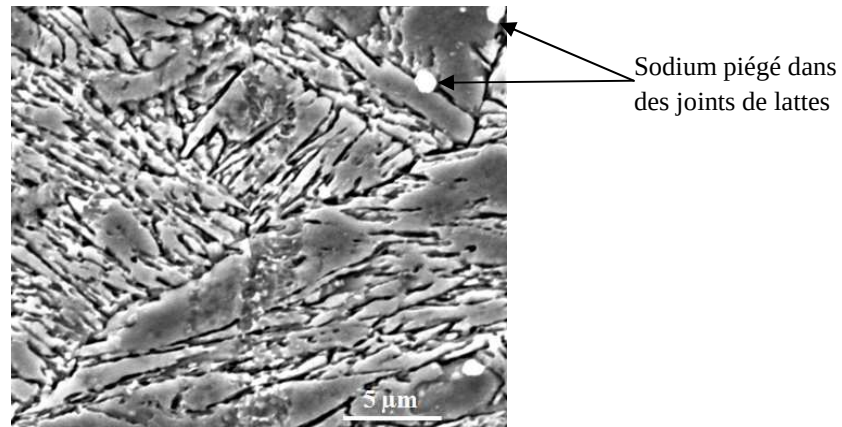


Figure III.38 : Image MEB de l'acier T91 TR550 après pré-immersion (169 heures, 500 °C, O < 3 ppm), déformé élastiquement.

Cette corrosion préférentielle ne semble pas influencer sur les propriétés mécaniques de l'acier T91-TR550 à la température ambiante (figure III.39). De plus, les 2 échantillons sans et avec pré-immersion présentent les mêmes modes de rupture : fissure circulaire et faciès de rupture ductile.

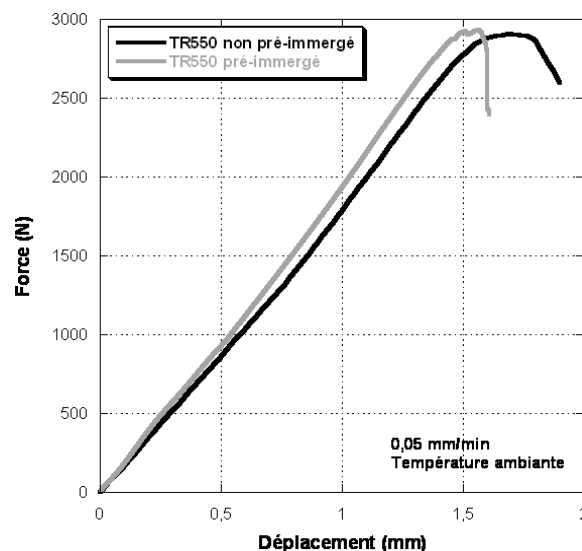


Figure III.39 : Courbes SPT de l'acier T91-TR550, avec et sans pré-immersion, testé à la température ambiante, 0,05 mm/min, à l'air.

Nous avons par la suite testé en SPT à 200 et 300 °C, les échantillons pré-immergés recouverts par la couche solide de sodium (demeurant après pré-immersion), en leur rajoutant du sodium pur.

Dans les mêmes conditions expérimentales, mais sans pré-immersion, les échantillons testés présentent une seule fissure principale, circulaire à l'air (figure III.40.a) et mixte (radiale, circulaire) en sodium (figure III.40.b). Aucune fissure secondaire sur le haut du dôme des échantillons sans pré-immersion n'a été observée. En revanche, le haut du dôme de l'échantillon pré-immersé rompu en milieu sodium à la vitesse de 0,05 mm/min présente de très nombreuses fissures secondaires radiales et circulaires (figure III.40.c), plus prononcées que celles observées sur l'acier T91-TR750.

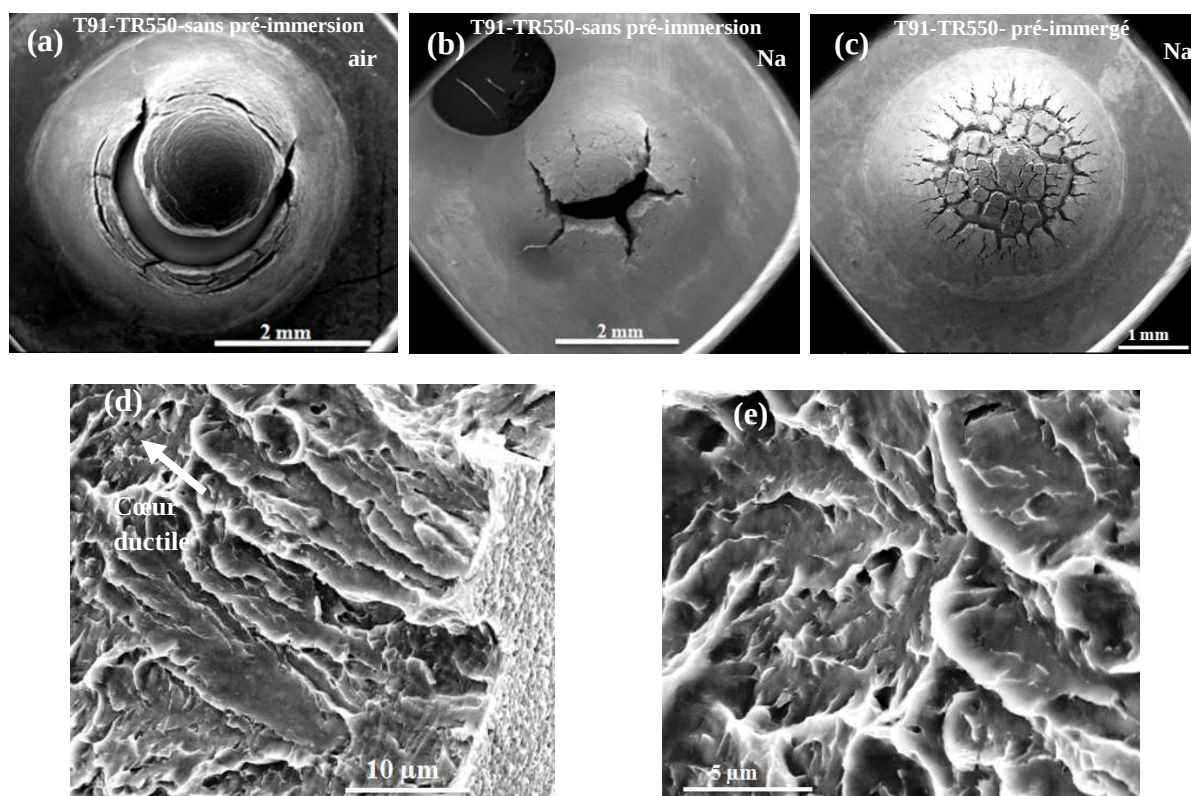


Figure III.40 : Acier T91-TR550 testé à 300 °C, 0,05 mm/min : a) sans pré-immersion, à l'air, b) sans pré-immersion, en milieu sodium, c) pré-immersé, testé en milieu sodium : d) faciès d'une fissure secondaire de l'échantillon c, e) faciès au cœur de la fissure principale de l'échantillon c.

La fissure principale est entièrement fragile (figure III.40.e). Les fissures secondaires (figure III.40.d) présentent :

- une zone fragile, très probablement liée à la corrosion de l'acier par le sodium lors de la pré-immersion, elle se situe en bord d'échantillon et semble être due à une décohésion inter-lattes,
- une zone ductile au niveau du reste du faciès.

Pour une vitesse de déplacement plus faible (0,005 mm/min), c'est-à-dire des temps d'essais plus longs (entre 4 et 8 heures), l'acier T91-TR550 pré-immersé est fragilisé de la même manière qu'en milieu sodium sans pré-immersion (figure III.41). De plus, le haut du dôme de l'échantillon pré-immersé présente moins de fissures qu'aux échantillons rompus à la vitesse 0,05 mm/min, et la fissure principale est radiale et entièrement fragile (figures III.42.a, b et c). Le comportement mécanique des échantillons pré-immersés au CEA se rapproche de celui

des échantillons testés dans le sodium sans pré-immersion. Ceci laisse penser que l'effet fragilisant du sodium s'est concentré sur les endroits où les contraintes sont les plus fortes (fissure principale).

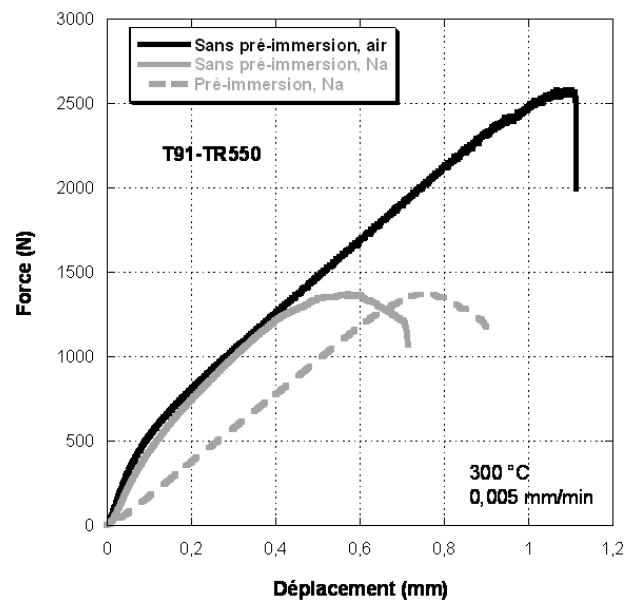


Figure III.41 : Courbes SPT de l'acier T91-TR550 avec et sans pré-immersion, testé à l'air et en milieu sodium à 300 °C, 0,005 mm/min.

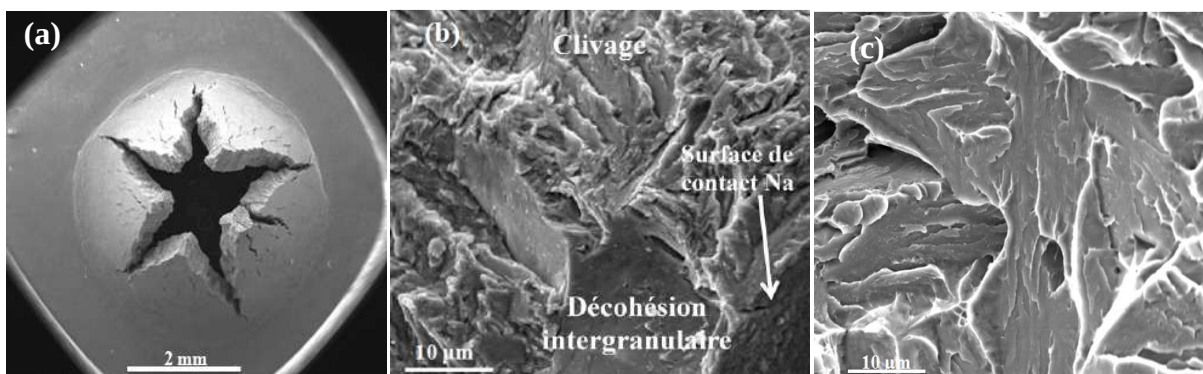


Figure III.42 : L'acier T91-TR550 pré-immergé, testé à 300 °C, 0,005 mm/min, sodium : a) fissure principale radiale, b) et c) faciès de rupture fragile.

On remarque aussi que le mode de rupture de ces échantillons pré-immergés et déformés à la vitesse de 0,005 mm/min s'effectue par décohésion intergranulaire près du bord de l'échantillon, et par clivage vers le cœur du matériau (figures III.42.b et c).

Les réponses des aciers T91-T et T91-TR550 sont identiques. Ceci est dû à la pré-immersion à 503 °C qui agit comme un revenu. Ainsi, afin d'éviter la répétition, nous ne présenterons pas les résultats concernant l'acier T91-T.

III.1.5.4. Conclusion

La pré-immersion dans le sodium effectuée à 503°C pendant 169 heures provoque une dissolution de la couche d'oxyde native et par suite une corrosion de l'acier T91, quel que soit

le traitement thermique. Cette corrosion par le sodium se fait de manière privilégiée au niveau des anciens joints de grains austénitiques et des joints de lattes. Elle est beaucoup plus prononcée pour l'acier T91-TR550.

Pour l'acier T91-TR750, la pré-immersion est un facteur déclencheur de la FML par le sodium dans certaines conditions expérimentales. Les défauts provoqués par la corrosion donnent lieu à un contact intime localisé entre matériau et sodium tout en étant des lieux de fortes concentrations de contrainte.

Pour les aciers T91-TR550 et T91-T, la pré-immersion qui induit une pré-corrosion par le sodium a peu d'influence sur la fragilisation par le sodium du matériau. Cependant, cette corrosion a pour conséquence une fissuration importante du matériau sans que ces fissures de faible profondeur aient un réel impact sur la tenue globale du matériau (ceci dans les conditions de chargement du SPT).

Une proposition d'un modèle interprétant l'effet de la pré-immersion est schématisée à la figure III.43. Sans pré-immersion, une couche d'oxyde protectrice du matériau empêche le contact intime avec le sodium. Or, durant la déformation en SPT de l'échantillon, cette couche d'oxyde peut casser (dans les zones de fortes contraintes) et permet un contact direct entre le sodium et le matériau. Les joints de grains soumis à des contraintes de traction favorisent l'entrée du sodium, permettant un amorçage de la fissure intergranulaire (figure III.43.a), d'où l'absence de fissures secondaires sur tous les dômes des échantillons non pré-immergés.

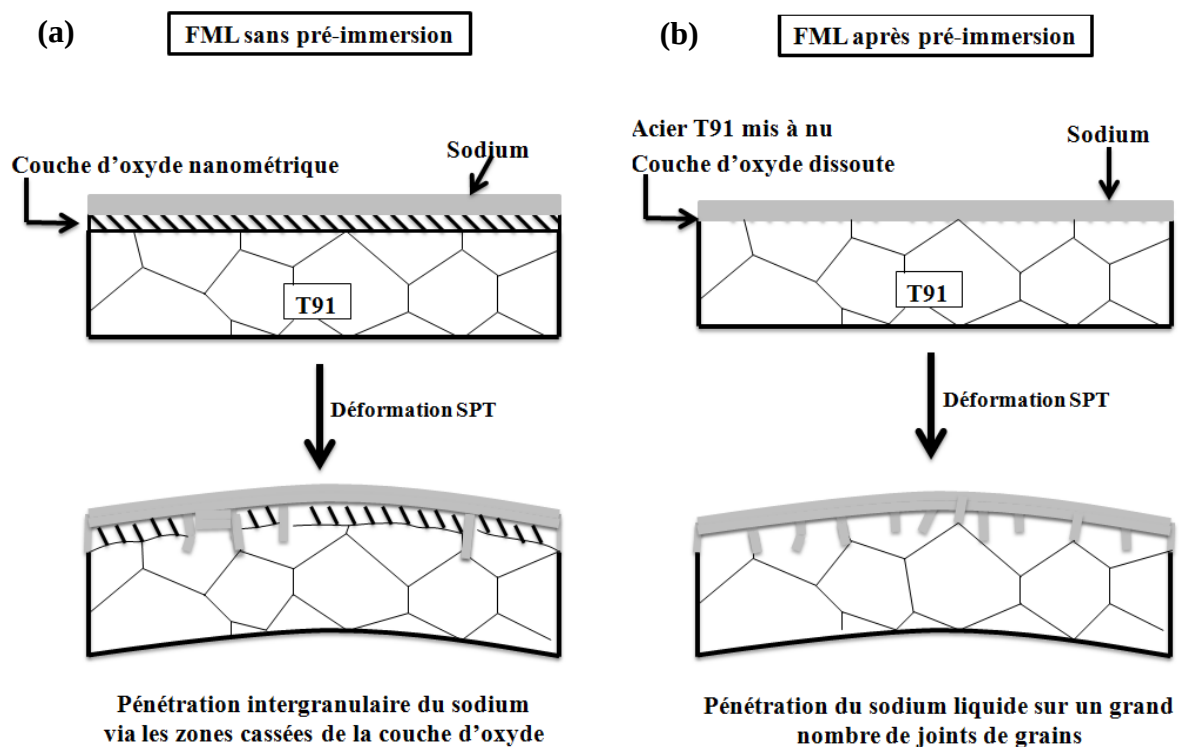


Figure III.43 : FML par le sodium : a) sans pré-immersion, b) après pré-immersion.

En revanche, les fissures fragiles secondaires générées lors de la déformation des échantillons pré-immergés en présence de sodium agissent comme des sites de pénétration de ce dernier

aux joints de grains et de lattes. Ceci est dû à la dissolution de la couche protectrice du matériau durant sa pré-exposition à haute température au sodium liquide (figure III.43.b). De plus, la propagation de ces fissures secondaires en milieu sodium s'effectue plus facilement dans les zones de fortes contraintes.

III.1.6. Effet des impuretés dans le sodium liquide

Les impuretés métalliques et non métalliques dans le sodium pourraient aggraver ou atténuer la FML de l'acier T91-TR550. On distingue deux catégories d'impuretés :

- les impuretés introduites lors de l'élaboration du sodium,
- les impuretés solubles dans le sodium résultant de la réaction de ce dernier avec l'oxygène, l'hydrogène, et l'humidité.

III.1.6.1. Impuretés induites lors de l'élaboration du sodium

La présence de certaines impuretés telles que le chlorure Cl^- , le plomb et l'azote dans le sodium peut influencer la FML de l'acier T91. Nous avons effectué des essais de SPT avec du sodium commercial, moins pur que le sodium de qualité nucléaire (CEA). La composition chimique du sodium utilisé est donnée dans le tableau III.4.

Impuretés	Cl^-	PO_4^{4-}	Fe	N	Pb	C	Sr	Total (ppm)
Na commercial (ppm)	20	5	10	30	5	/	/	70
Na CEA (ppm)	2-4	/	<4	/	<0,2	2-10	2-5	10,2-23,2

Tableau III.4 : Impuretés présentes dans les deux types de sodium utilisés dans l'étude.

Pour les vitesses de déplacement de 0,05 et 0,005 mm/min, entre 150 et 550 °C, aucune différence de comportement de l'acier T91-TR550 n'a été constatée entre les deux types de sodium. En revanche, pour la vitesse de 0,5 mm/min, nous avons mis en évidence un effet marquant des impuretés sur la FML de l'acier. La figure III.44 illustre l'évolution de l'énergie à rupture normalisée de l'acier T91-TR550 avec la température, à l'air, en présence de sodium commercial et de qualité nucléaire.

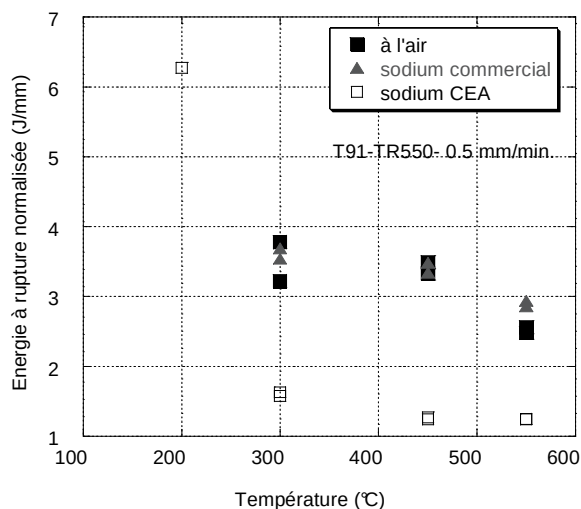


Figure III.44 : Acier T91-TR550 : Influence du milieu sur l'énergie normalisée – essais effectués pour une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min.

Dans la plage de température comprise entre 300 et 550 °C, l'énergie à rupture normalisée en milieu sodium commercial est égale à celle obtenue à l'air (figure III.44). En revanche, cette énergie chute en présence de sodium très pur (CEA).

Les impuretés ont tendance à atténuer l'effet du sodium sur la FML de l'acier T91-TR550.

III.1.6.2. Impuretés non-métalliques liées aux conditions d'expérience

On peut diviser les impuretés liées aux conditions expérimentales en deux catégories :

- les impuretés solubles dans le sodium : oxygène et hydrogène,
- les impuretés résultant de la réaction du sodium avec l'humidité : la soude.

III.1.6.2.1. Oxygène et hydrogène

L'oxygène et l'hydrogène sont deux impuretés non-métalliques très solubles dans le sodium liquide (notamment à haute température >450 °C), dont leur présence joue un rôle déterminant dans l'accélération de la corrosion de certains aciers (316, fer) [COU-2009] et la FML d'autres [HIL-1995].

La figure III.45 illustre l'évolution du facteur de fragilité de l'acier T91-TR550 en milieux sodium commercial et sodium de qualité nucléaire, avec les teneurs maximales (limite de solubilité) en oxygène et en hydrogène. Ces teneurs ont été calculées à partir des relations empiriques de Noden et de Whittingham pour les températures 200, 300, 450 et 550 °C.

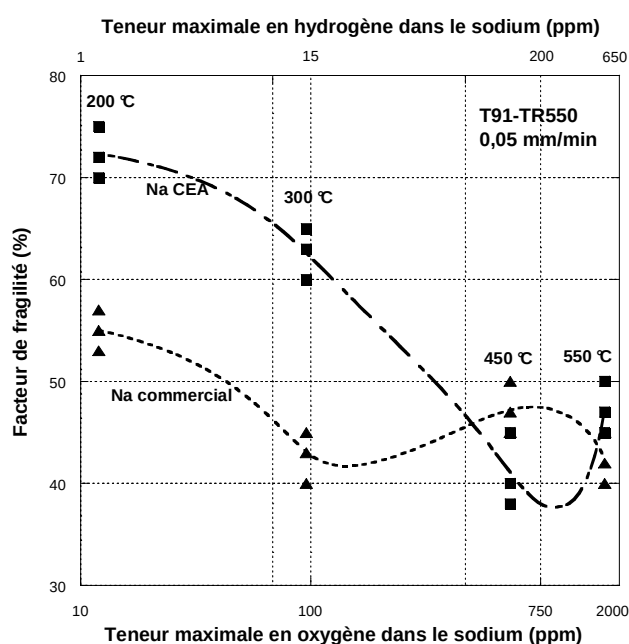


Figure III.45 : Evolution du facteur de fragilité de l'acier T91-TR550 avec la teneur en oxygène et en hydrogène dans le sodium liquide.

On remarque qu'à basse température (200 °C) où les teneurs en oxygène et en hydrogène sont respectivement de 12 et de 1,2 ppm, les facteurs de fragilité dans les deux types de sodium atteignent leurs maximums (figure III.45). En augmentant la température à 300 °C, les teneurs en oxygène et en hydrogène augmentent exponentiellement à respectivement 96 et 15,5 ppm,

ce qui se traduit par une atténuation de la FML de l'acier T91-TR550 pour les deux milieux Na. Ce résultat peut se justifier par un rôle défavorable des impuretés vis-à-vis du mouillage parfait de la surface de l'acier par le sodium liquide entre 200 et 300 °C. Cette hypothèse est confortée par le comportement de l'acier T91-TR550 à haute température. En effet, à partir de 450 °C (où le mouillage par le sodium est sensé être parfait), le rôle des impuretés (O, H) envers la FML s'atténue voire s'éteint en dépit de leurs teneurs élevées. Les facteurs de fragilité dans les deux milieux de sodium se rapprochent alors étroitement (figure III.45). Ces résultats sont en désaccord avec les interprétations de Hilditch et al [HIL-1995] sur l'aggravation de la FML de certains aciers martensitiques (1/4Cr-1Mo par exemple) par le sodium avec l'augmentation des teneurs en O et H avec la température. Ces auteurs ne prennent en considération que l'évolution des impuretés (O, H) avec la température, en omettant la variation des paramètres intrinsèques avec la température, qui peuvent avoir plus d'impact sur la FML, telles que la dureté ou la limite d'élasticité.

III.1.6.2.2. Soude : NaOH

La soude est un composé très corrosif résultant de la réaction du sodium avec l'humidité. La soude pourrait se trouver en faible teneur (50 ppm) à l'intérieur de la cellule en plexis glass, ou adsorbée sur la surface du montage et de l'échantillon. Nous avons voulu vérifier d'abord que la fragilité observée pour l'acier T91-TR550 n'est pas une corrosion sous contraintes (CSC) due à la présence de la soude, puis estimer un probable effet de la soude sur la FML de l'acier T91-TR750. Pour cela, nous avons effectué des essais en milieu NaOH dans les mêmes conditions que pour les essais en sodium. En revanche et pour des raisons de dangerosité de l'expérience, nous n'avons pas mélangé la soude avec le sodium et nous nous sommes restreints à l'utilisation de NaOH uniquement.

La soude utilisée est sous forme de grains solides de température de fusion égale à 300 °C. Avant chaque essai, le container du mors supérieur du montage SPT est rempli de ces grains qui sont en contact avec la surface de l'échantillon. L'ensemble montage-échantillon-grains NaOH est chauffé durant 20 minutes, à 300, 450 et 550 °C.

- Acier T91-TR750

Les courbes obtenues à l'air et en présence de NaOH se superposent (figures III.46.a et b).

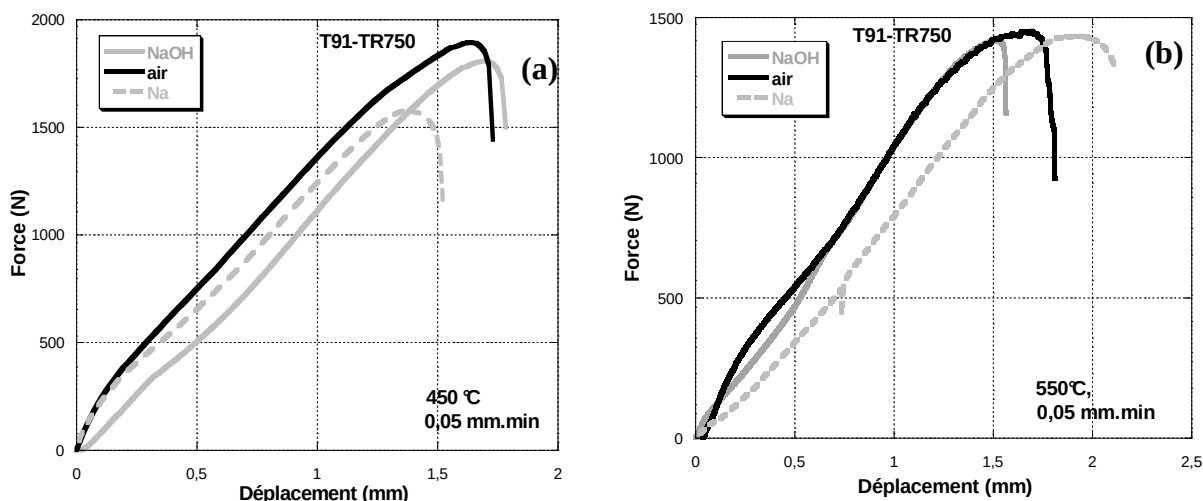


Figure III.46 : Courbes SPT de l'acier T91-TR750 déformé en milieu NaOH, Na, et à l'air : a) 450 °C, b) 550 °C.

Par contre, en milieu sodium, nous avons observé une légère dégradation de la ductilité de cet acier.

Les faciès de rupture obtenus en milieu NaOH ont été nettoyés à l'éthanol, à l'eau puis à l'acétone afin d'être observés au MEB. Ces faciès présentent tous des cupules, signe d'une rupture ductile (figures III.47 a et b).

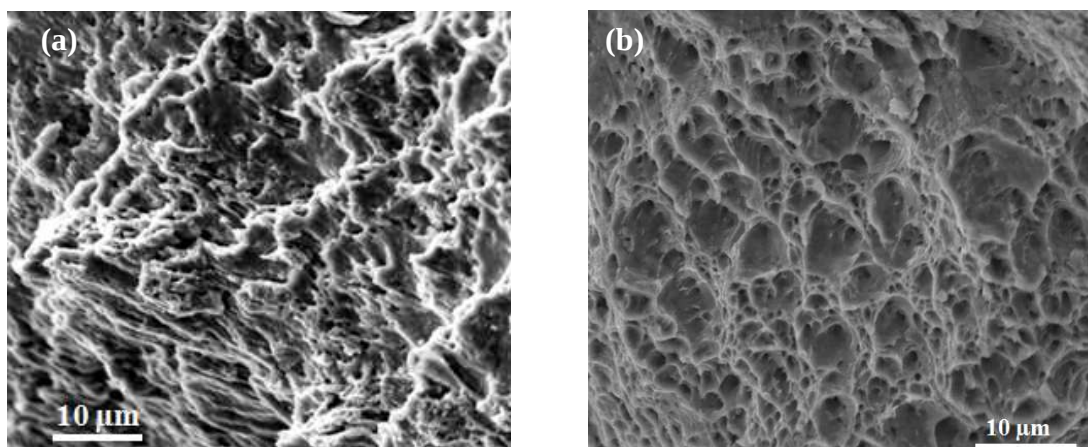


Figure III.47 : Faciès ductile à cupules de l'acier T91-TR750 obtenus en milieu NaOH à : a) 450 °C, b) 550 °C.

Des essais en milieu NaOH ont été effectués, en balayant l'intervalle des températures et des vitesses de déplacement, pour lesquelles une légère baisse des propriétés mécaniques de l'acier T91-TR750 avait été constatée en présence de sodium. Aucune corrosion, ni rupture prématurée du matériau n'a été observée.

- Acier T91-TR550

Pour les essais à 0,05 mm/min (figure III.48.a), la soude ne présente aucun effet sur les propriétés mécaniques de l'acier T91-TR550.

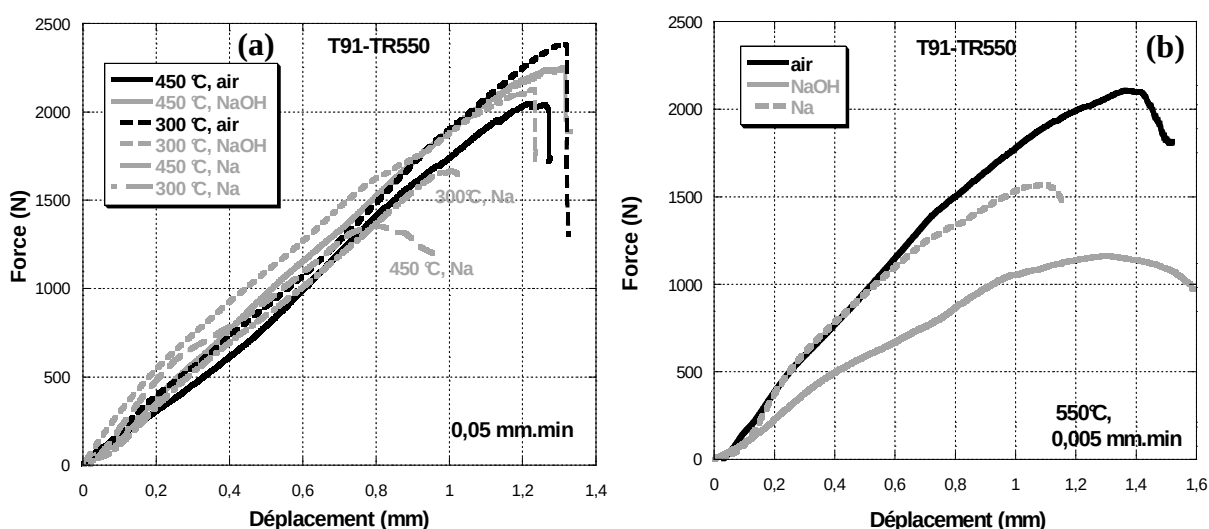


Figure III.48 : Courbes SPT de l'acier T91-TR550, déformé à l'air, en présence de NaOH et de sodium à : 300 et 450 °C, 0,05 mm/min, b) 550 °C, 0,005 mm/min.

De plus, les observations au MEB des surfaces de contact des échantillons rompus en milieu NaOH ne révèlent aucun signe de corrosion et les faciès présentent une rupture ductile (figures III.49.a et b).

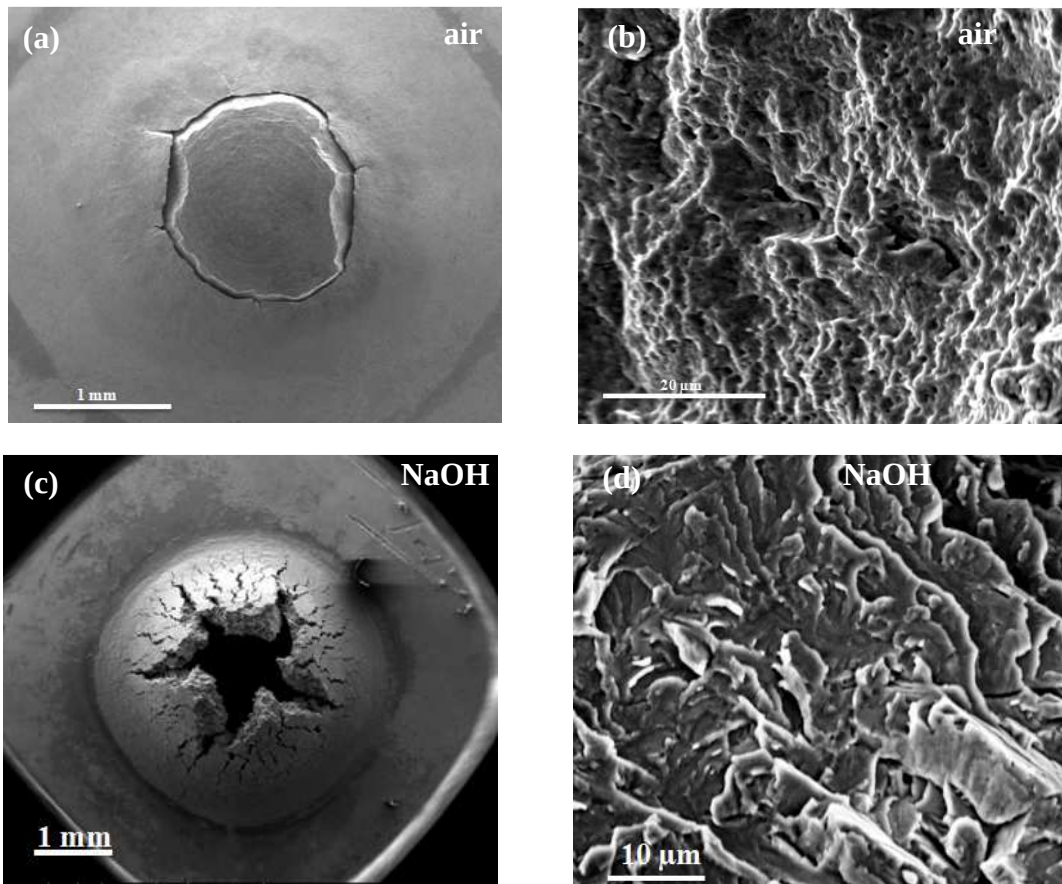


Figure III.49 : Micrographies d'un échantillon testé en présence de NaOH à 450 °C, 0,05 mm/min: a) Fissure circulaire, b) Faciès de rupture ductile à cupules. Micrographies d'un échantillon testé en présence de NaOH à 550 °C, 0,005 mm/min : c) Fissure principale, d) Faciès fragile contenant du clivage.

En revanche, à haute température (550 °C) et pour des essais de SPT relativement lents, conduisant à des durées d'essai de 4 heures, nous constatons une chute de $F_{\max}$ et E_r : de 2100 N et 3,64 J/mm à l'air à 1160 N et 2,38 J/mm en milieu NaOH (figure III.48.b). On remarque que l'effet de la soude semble agir dès le domaine d'élasticité. Ces résultats macroscopiques sont confirmés par les observations au MEB des échantillons rompus. En effet, comme l'illustre la figure III.49.c, le dôme de l'échantillon rompu en présence de soude présente une fissure principale de forme radiale, accompagnée de nombreuses fissures secondaires radiales.

La soude semble décaper la couche d'oxyde protectrice du matériau, puis par la suite, corroder les joints de grains et de lattes, en conduisant à une rupture fragile (figure III.49.d) sous contraintes.

Concernant l'étude du comportement mécanique des autres traitements thermiques en présence de la soude, nous avons constaté que :

- le même phénomène de CSC par NaOH a été observé pour l'acier T91-T à 550 °C,
- l'acier T91-TR650 ne présente aucune sensibilité vis-à-vis de la soude, son comportement demeure ductile en dépit des conditions expérimentales drastiques étudiées en milieu NaOH (annexe III).

III.1.7. Conclusion

Les paramètres influençant la FML peuvent être classés en deux groupes :

- **Paramètres déclencheurs de la FML** : dureté, contact intime,
- **Paramètres exacerbant la FML** : température, vitesse de déplacement, impuretés dans le sodium, localisation de la plasticité.

Le schéma suivant (figure III.50) résume les différences microstructurales et mécaniques entre les aciers T91-TR750 et T91-TR550, ainsi que leur influence sur la FML par le sodium liquide.

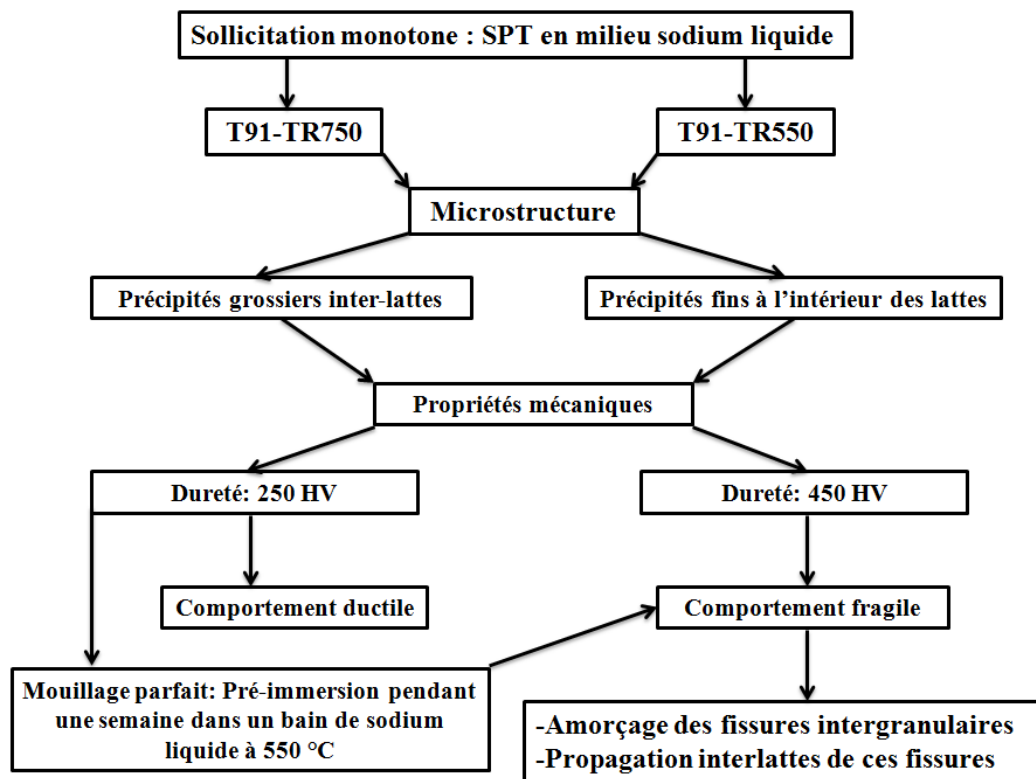


Figure III.50 : Schéma récapitulatif des résultats obtenus par l'essai SPT en milieu sodium liquide.

Dans la suite de l'étude, tous les essais mécaniques vont être effectués pour les aciers T91-TR550 et T91-T, entre 150 et 400 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min, afin :

- de se situer dans un domaine où la solubilité de l'oxygène et de l'hydrogène est restreinte, en préservant la pureté du sodium, afin d'éviter l'intervention d'autres processus de corrosion hormis la FML,

- d'éviter les phénomènes de corrosion sous contraintes (CSC) par la soude, observés sur les aciers T91-TR550 et T91-T à 550 °C, à des vitesses lentes,
- de rester dans le domaine où la FML est la plus marquée.

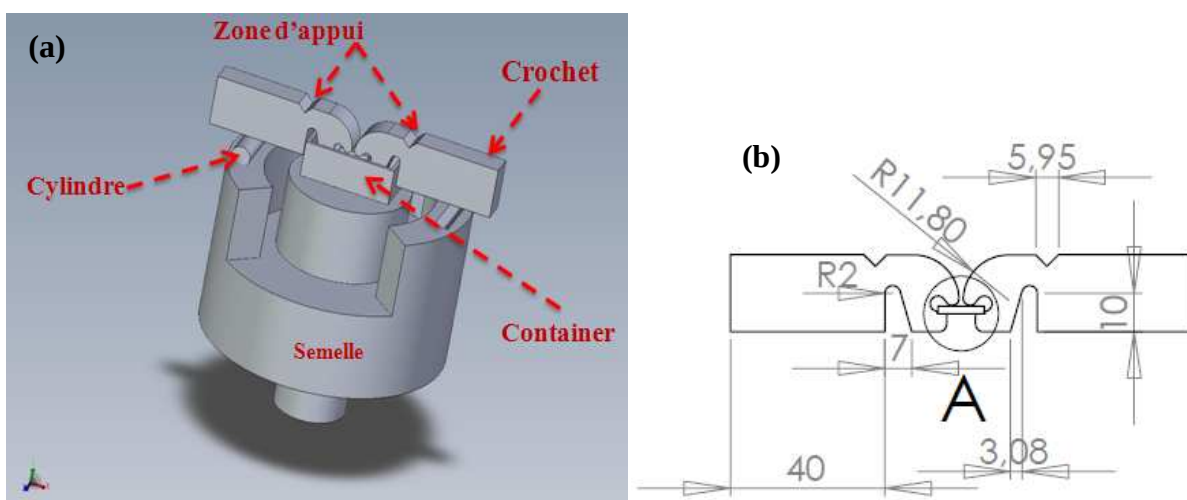
III.2. ETUDE QUANTITATIVE DE L'EFFET DU SODIUM SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'ACIER T91

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la quantification de l'effet du sodium sur la propagation des fissures des aciers T91-TR550 et T91-T. Nous présentons dans un premier temps le dispositif mis en place et le montage conçu afin de réaliser des essais mécaniques de flexion sur des échantillons miniatures en milieu sodium liquide. Nous estimons ensuite la résistance à la rupture en terme de ténacité (K_{IC}) des aciers T91-TR550 et T91-T en présence de sodium liquide. Cette quantification de la ténacité a été effectuée en regard des normes SENB4 et ASTM-E1820.

III.2.1. Essais de flexion 4 points sur des échantillons miniatures en milieu sodium

Afin de pouvoir tester des échantillons miniatures et d'estimer la résistance à la rupture de l'acier en milieu sodium, nous avons conçu un montage de flexion 4 points, illustré à la figure III.51.a. Le montage comprend :

- deux crochets entre lesquels l'éprouvette de flexion est placée,
- une semelle qui comprend un container de sodium liquide $14 \times 17 \times 38 \text{ mm}^3$, et un emplacement pour mettre le cordant chauffant,
- quatre cylindres de diamètre 8 mm et de hauteur 15 mm qui sont utilisés afin de permettre l'application d'une charge sur les deux crochets, et qui transmettent à leur tour l'effort à l'éprouvette grâce à leurs quatre points d'appuis.



Pour des essais à haute température, un thermocouple est introduit directement à l'intérieur du container ; il est en contact avec l'éprouvette.

Les dimensions des supports et des points d'appuis sur l'échantillon sont présentées à la figure III.51.b. Ces points d'appuis peuvent être changés ou adaptés selon les exigences des normes utilisées en jouant sur la distance entre les supports.

Les essais de flexion ont été effectués à l'intérieur de la cellule PMMA (annexe IV). Les étapes suivies avant le début de l'essai de flexion en milieu sodium consistent à :

- remplir le container de la semelle par du sodium solide,
- allumer le cordon chauffant afin de faire fondre le sodium,
- beurrer l'échantillon par du sodium solide avant de le mettre entre les deux crochets, le sodium solide aide à bien centrer et fixer l'échantillon (il joue le rôle d'une pâte à modeler),
- poser attentivement l'ensemble crochets-échantillon sur les cylindres inférieurs, une fois le sodium fondu, ce qui provoque l'immersion complète de l'échantillon,
- mettre les 2 cylindres supérieurs sur les zones d'appui des crochets avant de démarrer l'essai.

Nous avons opté pour ce montage car il nous permet :

- d'effectuer des essais de flexion 3 et 4 points selon plusieurs méthodes normalisées, en adaptant la distance entre les deux crochets, ainsi que les dimensions de l'éprouvette,
- d'obtenir une très bonne étanchéité du montage avec une relativement bonne facilité de mise en place,
- d'utiliser une faible quantité d'acier T91 et de sodium liquide, ce qui minimise les risques que peut engendrer ce dernier,
- d'obtenir un moment de flexion constant sur la surface centrale exposée au sodium lors de l'essai en flexion 4 points.

Les essais ont été effectués pour les aciers T91-TR550 et T91-T dans la gamme de température de 20-400 °C, et pour les vitesses de déplacement de la traverse de 0,5, 0,05 et 0,005 mm/min.

III.2.2. Evaluation de la résistance à la rupture de l'acier T91 en milieu sodium

La ténacité peut être exprimée en termes :

- de facteur d'intensité critique de contraintes K_{IC} : en utilisant les normes ISO12108-SENB4³⁶ (flexion 4 points) et ASTM E1820 (flexion 3 points),
- d'intégrale J suivant la norme ASTM E1820.

III.2.2.1. Calcul du facteur critique d'intensité de contraintes K_{IC}

La norme internationale SENB4 est utilisée pour évaluer le facteur critique d'intensité des contraintes des matériaux métalliques isotropiques, élastiques linéaires, soumis à une force constante, et déformés en mode I³⁷. Nos calculs vont se focaliser sur les deux aciers les plus

³⁶ SENB4: Four-point single-edge notch bend specimen.

³⁷ Mode I de déformation : l'éprouvette est soumise à des contraintes perpendiculaires au plan de la fissure.

durs T91-TR550 et T91-T car leur domaine de plasticité est significativement restreint, notamment en présence de sodium où ils présentent un comportement fragile. Nous supposons, dans un premier temps, que le comportement de ces matériaux est élastique linéaire, en négligeant le faible taux d'écrouissage.

Le calcul du facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} s'effectue à partir des données issues d'un essai de flexion 4 points sur des éprouvettes entaillées et normalisées. Les éprouvettes utilisées lors de l'étude ont été découpées à la micro tronçonneuse et dimensionnées selon les exigences de la norme ISO-12108-SENB4 (figure III.52.a et tableau III.5). L'entaille et la pré-fissure illustrées à la figure III.52.b ont été réalisées en utilisant un disque en diamant, de 0,2 mm d'épaisseur, sans application d'effort, afin d'éviter la formation d'une couche écrouie.

Les dimensions de ces éprouvettes ont été vérifiées au MEB et sont données au tableau III.5.

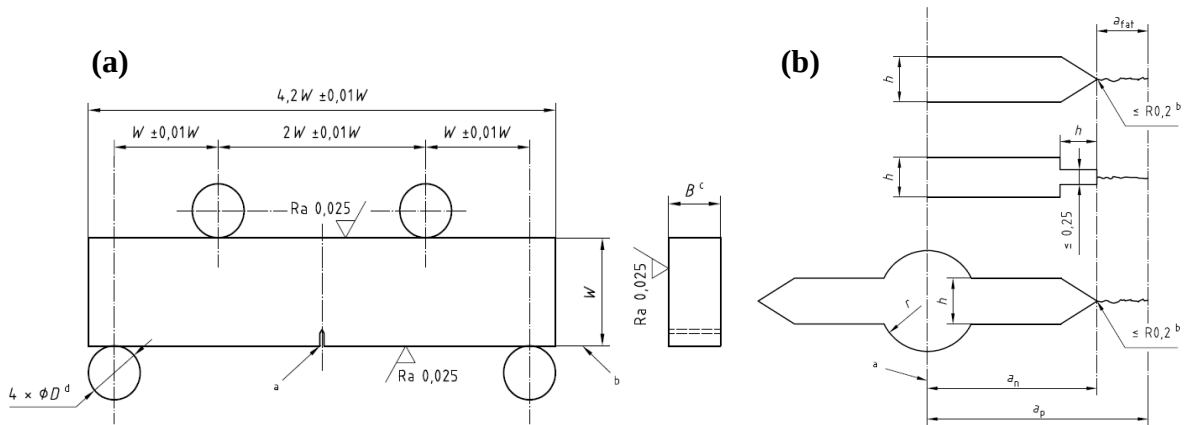


Figure III.52 : a) Schéma d'une éprouvette de flexion 4 points normalisée ISO-12108-SENB4, b) Description de l'entaille [ISO-12108].

Dimensions de l'éprouvette de flexion 4 points		Critères de la norme ISO-12108
D	diamètre des cylindres : 0,5	$D \geq W/8$
W	largeur de l'éprouvette : 2,2-2,35 mm	
B	épaisseur de l'éprouvette : 1,40-1,80 mm	$0,2W \leq B \leq W$
Dimensions de l'entaille		
a	longueur de l'entaille, l'extension de la fissure	$0 < a/W \leq 1$
a_n	longueur de l'entaille sans pré-fissuration : 0,3 mm	$0,1W \leq a_n \leq 0,15W$
h	largeur de l'entaille : 0,3-0,4 mm	$h \leq 1$
a_p	longueur totale de l'entaille, y compris la pré-fissure : 0,5-0,7 mm	$a_p \geq a_n + h$
r	rayon de courbure de l'entaille : 0,13 mm	$r < 0,05W$
λ	la différence entre les distances externe et interne des points d'appuis : 4,4-4,7	$\lambda = 2W$
W-a	La taille minimale du ligament non-rompu	$(W-a) \geq (3000\lambda F_{max}/2BR_{p0,2})^{0,5}$

Tableau III.5 : Dimensions des éprouvettes de flexion 4 points usinées pour l'étude et selon la norme ISO-12108.

Le facteur d'intensité de contraintes K est donné par :

$$K = \left(\frac{F}{B \cdot W^2} \right) g(a/W) 10^{1,5} \quad \text{MPa.m}^{1/2} \quad \text{III.6}$$

Où F est la force en kN, B , W sont respectivement l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette en mm, et a est la longueur de l'entaille en mm. $g(a/W)$ représente la fonction géométrique de l'intensité de contrainte. Elle est donnée par [TAD-1985] :

$$g\left(\frac{a}{W}\right) = 3 \left(2 \tan \frac{\pi a}{2W}\right)^{1/2} \left[\frac{0,923 + 0,199 \left(1 - \sin \frac{\pi a}{2W}\right)^4}{\cos\left(\frac{\pi a}{2W}\right)} \right], \quad 0 \leq a/W \leq 1 \quad \text{III.7}$$

Nous avons effectué les essais de flexion dans les mêmes conditions expérimentales qui ont provoqué la FML des aciers T91-T et T91-TR550 en SPT :

- températures de 200, 300, et 400 °C,
- vitesse de déplacement de la traverse de 0,05 mm/min.

Les figures III.53.a et b présentent les courbes force-déplacement enregistrées lors des essais de flexion 4 points des aciers T91-TR550 et T91-T, obtenues à 400 °C à la vitesse de 0,05 mm/min à l'air et en sodium. Nous remarquons que la tenue mécanique de ces aciers se dégrade en milieu sodium, ce qui se manifeste par une chute d'environ 50 % de la force maximale $F_{\max}$, ainsi que de l'énergie à rupture (énergie nécessaire à la propagation de l'entaille).

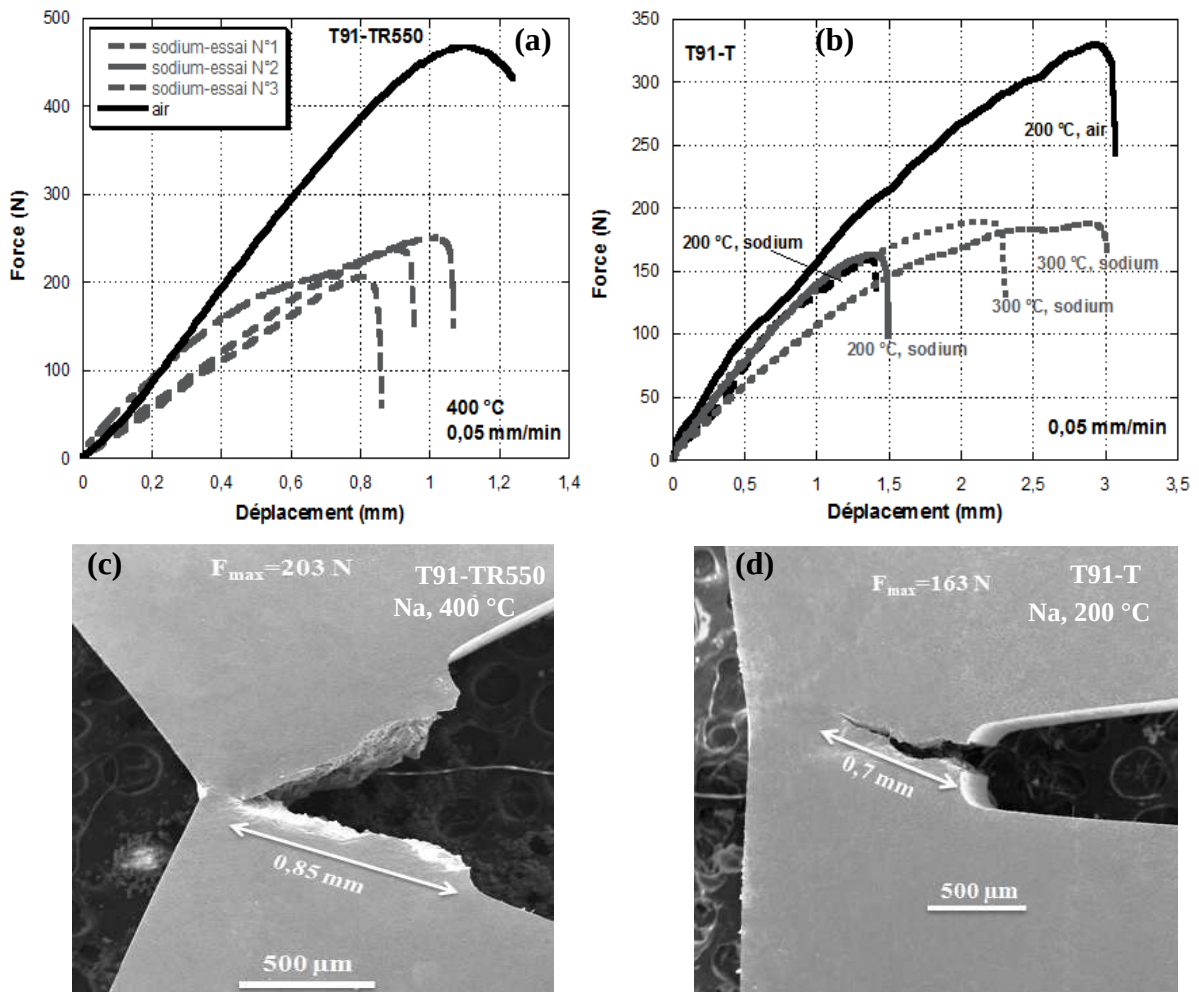


Figure III.53 : Courbes de flexion 4 points à l'air et en sodium, à la vitesse de déplacement de la traverse de 0,05 mm/min : a) L'acier T91-TR550 à 400 °C, b) L'acier T91-T à 200 et 300 °C. c) et d) : Ligaments non-rompus des éprouvettes de flexion testées en sodium.

Les éprouvettes rompues sont analysées au MEB afin de déterminer la longueur du ligament non-rompu ($W-a$) correspondant à la force $F_{\max}$ et de vérifier que cette longueur est supérieure ou égale à $(3000\lambda F_{\max}/2BR_{p0.2})^{0.5}$, condition requise par la norme ISO-12108. Nous considérons $R_{p0.2}$ égale à 900, 820 et 700 MPa pour l'acier T91-TR550 et 750, 600 et 540 MPa pour l'acier T91-T respectivement à 200, 300 et 400 °C [LON-2008].

La taille finale de l'entaille propagée mesurée au MEB est exploitée afin de calculer le facteur critique d'intensité de contraintes K_{IC} (figures III.53.c et d). Le tableau III.6 récapitule les dimensions ainsi que les résultats du calcul de K_{IC} des aciers T91-TR550 et T91-T déformés à l'air et en sodium.

Milieu	T (°C)	W (mm)	B (mm)	a _p (mm)	g ($\frac{a}{w}$)	F _{max} (kN)	W-a _p (mm)	3000λF _{max} / 2BR _{e0,2}) ^{0,5}	K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) SENB4	K _{IC} (Na)/ K _{IC} (air) %
T91-TR550										
air	200	2,35	1,70	1,00	3,52	0,56	1,35	1,70	24,00	51-67
air		2,30	1,80	0,90	3,33	0,51	1,40	1,56	19,72	
sodium		2,35	1,70	1,15	3,88	0,27	1,20	1,11	12,72	
sodium		2,28	1,50	1,21	4,14	0,21	1,07	1,03	12,14	
sodium		2,35	1,80	1,20	4,01	0,29	1,15	1,12	13,34	
air	300	2,35	1,60	0,85	3,18	0,45	1,50	1,55	18,47	61-81
air		2,20	1,60	0,95	3,55	0,50	1,25	1,58	23,70	
sodium		2,25	1,40	1,20	4,16	0,23	1,10	1,16	14,40	
sodium		2,35	1,55	1,20	4,00	0,28	1,15	1,25	15,00	
air	400	2,20	1,65	1,00	3,68	0,48	1,20	1,73	22,83	36-49
air		2,20	1,50	1,10	3,94	0,40	1,10	1,66	22,45	
sodium		2,35	1,85	1,25	4,15	0,20	1,10	1,04	9,25	
sodium		2,30	1,45	1,15	3,82	0,18	1,20	1,19	11,00	
sodium		2,35	1,60	1,30	4,30	0,15	1,05	1,00	8,30	
T91-T										
air	200	2,30	1,40	0,90	3,33	0,34	1,40	1,49	16,90	~ 50
sodium		2,35	1,85	1,45	4,76	0,16	0,90	0,90	8,50	
sodium		2,30	1,75	1,40	4,70	0,15	0,90	0,88	8,40	
air	300	2,30	1,45	1,00	3,57	0,29	1,30	1,50	15,00	~ 60
air		2,25	1,60	1,05	3,75	0,31	1,20	1,47	15,32	
sodium		2,25	1,80	1,25	4,30	0,18	1,0	1,06	9,07	
sodium		2,25	1,50	1,75	3,90	0,19	1,20	1,15	9,22	

Tableau III.6 : Résultats du calcul du K_{IC} pour les aciers T91-TR550 et T91-T.

Nous remarquons que pour les essais effectués à l'air, la condition $W-a \geq (3000\lambda F_{\max}/2BR_{p0.2})^{0.5}$ n'est pas vérifiée. Ce résultat s'explique par une plasticité importante en fond d'entaille, qui n'est pas prise en considération dans les calculs du K_{IC} par la norme SENB4. En revanche, cette condition semble être respectée en milieu sodium où la propagation de l'entaille s'effectue d'une manière fragile, avec un minimum de plasticité. La présence du sodium semble diminuer d'un facteur compris entre 2 et 3 le facteur critique d'intensité de contraintes K_{IC} par rapport à celui calculé à l'air (tableau III.6).

III.2.2.2. Calcul de l'intégrale J

La déformation plastique en fond d'entaille est un obstacle qui sous-estime les calculs de la ténacité des matériaux ductiles. Une autre approche qui tient compte des singularités élastoplastiques a été proposée indépendamment par Cherepanov [CHE-1967] et par Rice [RIC-1968]. Cette approche consiste à calculer l'intégrale de contour le long du chemin qui entoure le bout de la fissure, et cela quel que soit l'état de la zone plastique ou élastique [RICE-1968]. Le calcul de cette intégrale nécessite l'estimation du travail qui fait avancer cette fissure, donc l'aire sous la courbe force-déplacement.

La figure III.54 présente un matériau homogène qui peut être élastique ou non élastique, entaillé et soumis à un champ de contraintes bidimensionnelles (contraintes planes) σ_{ij} . La densité volumique d'énergie élastique est donnée par :

$$W = W(x, y) = W(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad \text{III.8}$$

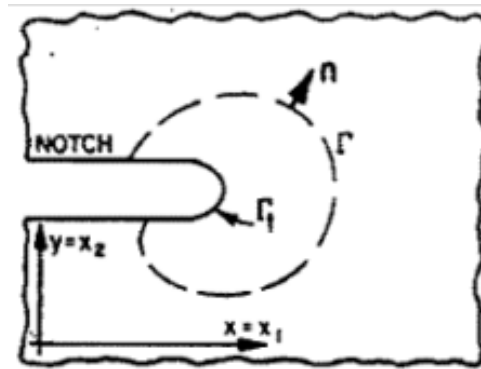


Figure III.54 : Eprouvette entaillée soumise à une déformation plane [RIC-1968].

L'intégrale de contour J, le long du chemin Γ entourant la pointe de fissure (figure III.54), permettant d'estimer l'énergie élastique restituée lors de la propagation d'une fissure dans un matériau présentant un comportement élastique non-linéaire, est définie par :

$$J = \int_{\Gamma} (W dy - T \frac{du}{dx} ds) \quad \text{III.9}$$

Où T est le vecteur de traction normal au chemin Γ , donné par $T_i = \sigma_{ij} n_j$, u est le vecteur de déplacement tandis que ds représente un élément de longueur de Γ . Le calcul de cette intégrale s'effectue selon le sens inverse des aiguilles d'une montre, en commençant par la surface en dessous de l'entaille, jusqu'à celle au-dessus (figure III.54).

Rice [RIC-1968] montre que pour un matériau homogène, sans contraintes résiduelles, le travail permettant de faire propager la fissure est indépendant du contour Γ .

En effet, quel que soit le chemin bouclé Γ^* entourant une fissure, sur une surface A^* :

$$\int_{\Gamma^*} (Wdy - T \frac{du}{dx} ds) = 0 \quad \text{III.10}$$

La figure III.55.a illustre un matériau élasto-plastique comprenant une entaille fine et soumis à une force.

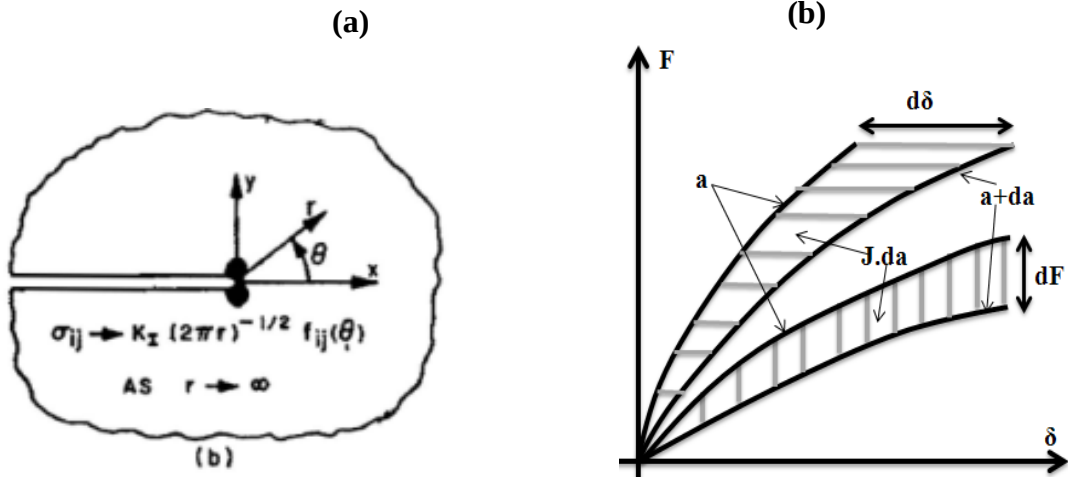


Figure III.55 : a) Evolution des contraintes en pointe de fissure [RIC-1968], b) Représentation géométrique de l'intégrale J.

Les contraintes (σ_{ij}) et déplacements (u_{ij}) engendrés en pointe de fissures d'un matériau élastique linéaire sont proportionnels à son facteur d'intensité de contraintes K_I . Ils sont donnés en mode I de rupture en coordonnées polaires par :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \\ u_{ij} = K_I \left(\frac{r}{2\pi}\right)^{1/2} f_{ij}(\theta) \end{cases} \quad \text{III.11}$$

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \\ u_{ij} = K_I \left(\frac{r}{2\pi}\right)^{1/2} f_{ij}(\theta) \end{cases} \quad \text{III.12}$$

Où r représente la distance entre la pointe de fissure et un point M quelconque (figure III.55), $f_{ij}(\theta)$ est un ensemble de fonctions qui sont identiques pour les entailles chargées d'une manière symétrique. Pour un matériau isotrope :

$$\begin{cases} f_{xx}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ f_{yy}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ f_{xy}(\theta) = f_{yx}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \end{cases} \quad \text{III.13}$$

$$\begin{cases} f_{xx}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ f_{yy}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \end{cases} \quad \text{III.14}$$

$$\begin{cases} f_{xx}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right)\right] \\ f_{xy}(\theta) = f_{yx}(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \end{cases} \quad \text{III.15}$$

Ces dernières relations sont valables pour un matériau qui se comporte mécaniquement d'une manière élastique linéaire. Or, en réalité on peut distinguer trois zones différentes en pointe de fissure [NIC-2001] :

- un cœur en fond de fissure où l'élasticité est non linéaire,
- une zone plastique,
- une zone élastique.

Suivant la configuration en pointe de fissure présentée à la figure III.56.a, l'intégrale J en coordonnées polaires peut être théoriquement calculée par :

$$J = r \int_{-\pi}^{+\pi} \left[W(r, \theta) \cos \theta - T(r, \theta) \cdot \frac{du}{dx}(r, \theta) \right] d\theta \quad \text{III.16}$$

Par ailleurs, Begley et Landes [BEG-1972] sont les pionniers à définir l'intégrale J expérimentalement, en exploitant les courbes force-déplacement d'un échantillon présentant une entaille de taille a. En effet, pour un déplacement imposé δ , une force dF permettant l'avancement de l'entaille d'une distance da est requise. L'intégrale J est calculée en estimant l'aire sous cette courbe (figure III.55.b). Ces calculs peuvent aussi être obtenus en imposant une force F :

$$J = - \int_0^F \frac{d\delta(F, a)}{da} \cdot dF = - \int_0^\delta \frac{dF(\delta, a)}{da} \cdot d\delta \quad \text{III.17}$$

Pour un contour de rayon r petit, l'énergie de déformation à proximité de l'extrémité de fissure est proportionnelle à [FRA-1996]:

- J/r,
- $(J/r)^{n/(n+1)}$ pour un matériau qui suit la loi $\sigma = \sigma_0 \varepsilon^n$, où n et σ_0 sont respectivement son exposant et son coefficient d'écrouissage.

L'ouverture δ engendrée par la déformation plastique en pointe de fissure peut alors être estimée à partir de cette relation [FRA-1996] :

$$\delta = \frac{J}{m\sigma_0} \quad \text{III.18}$$

Où m est un facteur géométrique compris entre 1 et 2.

Afin de calculer l'intégrale J des aciers T91-TR550 et T91-T déformés à l'air et en milieu sodium, des éprouvettes ont été préparées selon la norme ASTM E1820 (figure III.56.a) [ASTM-E1820]. L'entaille de ces éprouvettes a été effectuée par micro-tronçonnage au disque en diamant très fin afin d'obtenir les dimensions requises par la norme (figure III.56.c).

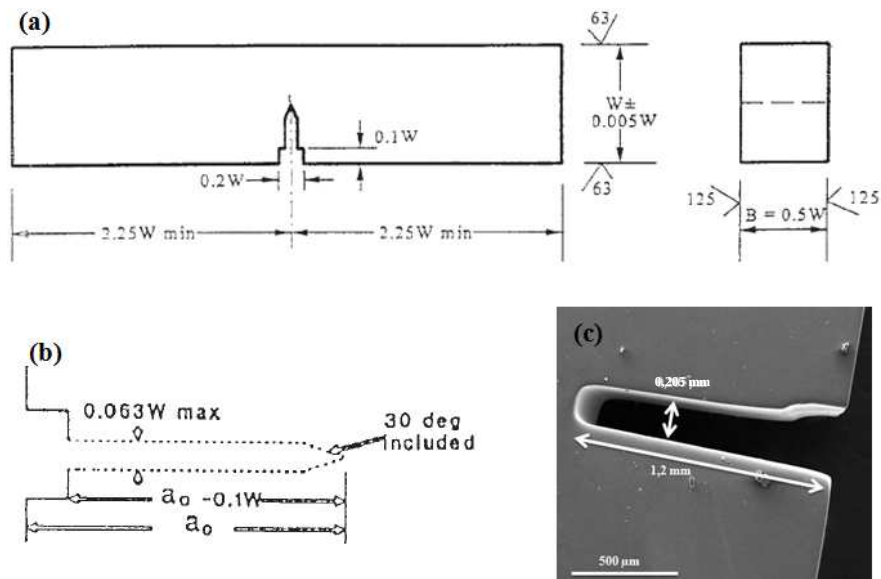


Figure III.56 : a) Eprouvette entaillée de flexion 3 points selon la norme E1820, b) Entaille correspondant à cette éprouvette [ASTM-E1820], c) Image MEB de l'entaille réalisée.

Les dimensions des éprouvettes de flexion répondant aux critères de la norme E1820 sont présentées dans le tableau III.7.

Dimensions de l'éprouvette de flexion 3 points		Critères de la norme E1820
L	longueur de l'éprouvette : 12 mm	$L > 4,5W$
W	largeur de l'éprouvette : 2,20-2,30 mm	$1 \leq W/B \leq 4$ $S = 4W$
B	épaisseur de l'éprouvette : 1,20-1,35 mm	
S	distance entre les points d'appui : 8,8-9,2 mm	
B_N	épaisseur nette : mm	
Dimensions de l'entaille		
a_0	longueur de l'entaille au début de l'essai : 1,1-1,3 mm	$r < 0,05W$
r	rayon de courbure de l'entaille : 100-120 μm	
b_0	la taille du ligament non-rompu	$W - a_0$

Tableau III.7 : Dimensions des éprouvettes de flexion 3 points usinées pour l'étude et selon la norme E1820 [ASTM-E1820].

L'intégrale J représente la somme d'un terme élastique J_e , et d'un terme plastique J_{pl} :

$$J_e = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{E} \quad \text{III.19}$$

$$J_{pl} = \frac{2A_{pl}}{B_N b_0} \quad \text{III.20}$$

Où A_{pl} représente l'aire sous la courbe de flexion force-déplacement, ν est le coefficient de Poisson (0,3 pour l'acier T91-TR550), E est le module d'Young que nous considérons égal à 210 GPa pour l'acier T91-TR550 (à la température ambiante). En revanche, E en pointe de fissure en présence de sodium peut diminuer lors d'un éventuel affaiblissement des liaisons interatomiques par le sodium. K_{IC} est le facteur d'intensité de contraintes, dépendant de la géométrie de la fissure, du mode de chargement.

Il est donné par la norme ASTM-E1820 :

$$K_{IC} = \left(\frac{P_{max} S}{(BB_N)^{\frac{1}{2}} W^{\frac{3}{2}}} \right) 3 \left(\left(\frac{a}{W} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1,99 - \left(\frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right) (2,15 - 3,93 \left(\frac{a}{W} \right) + 2,7 \left(\frac{a}{W} \right)^2) \right) / (2(1 + 2 \left(\frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{\frac{3}{2}})) \right) \quad \text{III.21}$$

Où P_{max} est la force maximale à rupture (en N) obtenue à partir des courbes force-déplacement de flexion. Ces courbes présentent trois configurations différentes, illustrées à la figure III.57. Afin de déterminer P_Q et de pouvoir considérer K_Q (facteur d'intensité de contraintes calculé à partir de P_Q) comme étant équivalent à K_{IC} , nous suivons les étapes suivantes (figure III.57) [ASTM-E1820].

- On trace la tangente OA, puis on trace le segment OP_5 décalé de 5 % par rapport à OA. Si chaque force précédant P_5 est inférieure à P_5 , P_Q est égale à P_5 (type I, figure III.57). S'il existe une force supérieure à P_5 , on la considère égale à P_Q (types II et III, figure III.57). L'intégrale J à partir de P_Q est dénommé J_Q .
- On calcule le rapport P_{max}/P_Q . Si ce rapport excède 1,1, la relation III.21 peut être utilisée pour calculer K_Q correspondant à la longueur de fissure a_Q et à la force P_Q .
- On calcule l'entité $2,5(K_Q/R_{e0.2})^2$ où $R_{e0.2}$ est limite d'élasticité correspondant à la déformation de 0.2%. Si cette entité est inférieure à la fois à l'épaisseur de l'échantillon, B, et à la longueur initiale de l'entaille b_0 , ceci signifie que K_Q est équivalent à K_{IC} . Sinon, l'essai n'est pas qualifié et le K_{IC} est indépendant de la taille de l'entaille.

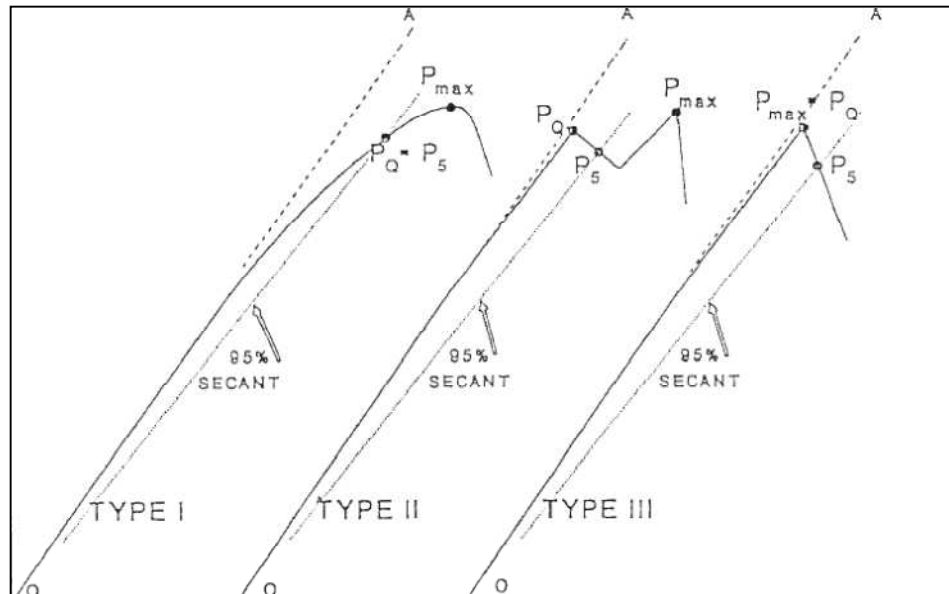


Figure III.57 : Les principaux types de courbes force-déplacement [ASTM-E1820].

La figure III.58 illustre les courbes de flexion obtenues à l'air et en milieu sodium à 200 et 300 °C, pour les deux aciers T91-TR550 et T91-T. Nous remarquons que la force et

l'allongement à rupture sont affectés par la présence de sodium liquide. Ils chutent respectivement de 170 à 30 N et de 2,2 à 1 mm pour l'acier T91-TR550 (figure III.58.a).

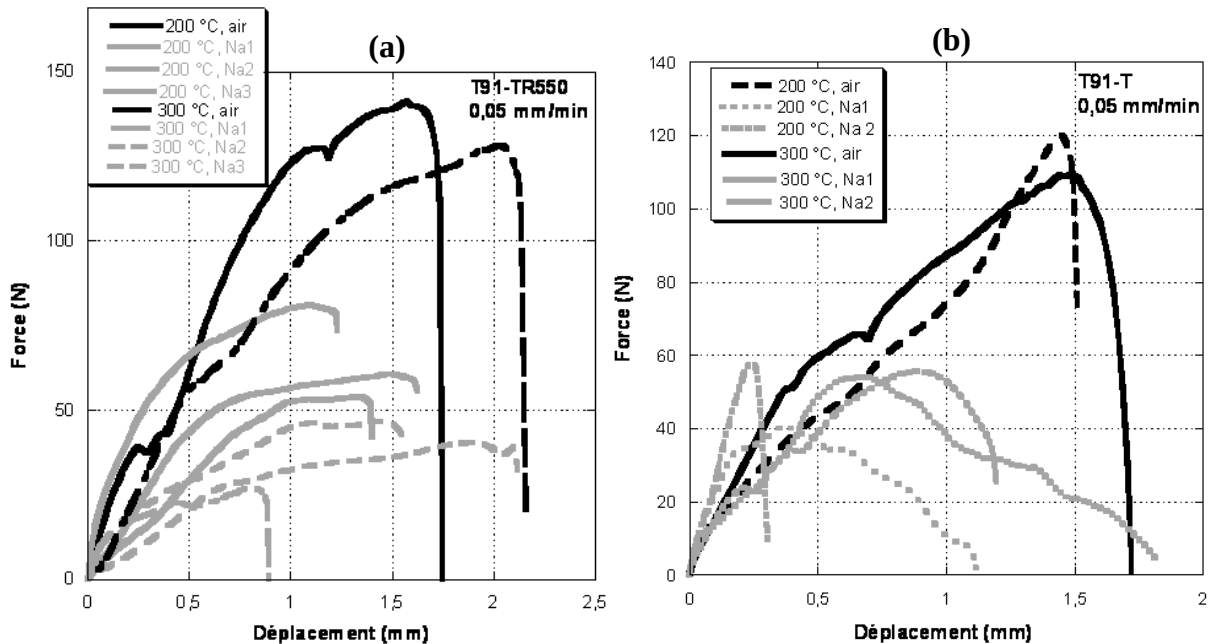


Figure III.58 : Courbes force-déplacement de flexion 3 points obtenues à l'air et en milieu sodium : a) T91-TR550, b) T91-T.

Les mesures de l'intégrale J_Q ont été effectuées à partir des essais de flexion 3 points, en présence ou non du sodium, à 200 et 300 °C, avec la vitesse de sollicitation correspondant à une FML maximale en SPT (0,05 mm/min) (tableau III.8). Une vérification de la longueur finale des ligaments non rompus a été effectuée au MEB sur tous les échantillons afin de déterminer a_Q et b_Q ($W-a_Q$).

Milieu	T °C	W mm	B mm	A _Q mm	b _Q mm	P _{max} N	P _Q N	A _{pl} mJ	$\frac{2,5K_Q}{Re_{0.2}^2}$	K _Q =K _{IC} MPa.mm ^{1/2}	J _e kJ/m ²	J _{pl} ~J _Q kJ/m ²	$\frac{J_Q(Na)}{J_Q(air)}$ %	
T91-TR550														
Air	300	2,40	1,60	1,30	1,10	160	149	170	0,14	163	0,11	234		
Air		2,30	1,10	1,25	1,05	125	115	130	0,18	186	0,15	248		
Na		2,20	1,20	1,45	0,75	32	26	36	0,006	33	0,004	45		19
Na		2,20	1,00	1,33	0,87	58	50	28	0,035	83	0,003	49		21
Na		2,10	1,00	1,48	0,62	46	40	30	0,003	46	0,009	37		16
Air	200	2,40	1,20	1,40	1,00	150	135	140	0,17	184	0,15	233		
Air		2,35	1,25	1,42	0,93	145	129	132	0,42	166	0,12	196		
Na		2,30	0,95	1,40	0,90	49	43	14	0,03	73	0,023	27		12
Na		2,20	1,00	1,55	0,65	46	42	22	0,02	60	0,016	29		
Na		2,20	1,00	1,60	0,60	45	40	20	0,015	55	0,013	26		
	T91-T													
Air	300	2,5	1	1,50	1,00	120	110	62	1,04	205	0,18	124		
Na		2,5	1,3	1,60	0,90	60	54	23	0,25	61	0,016	32		26
Na		2,24	1,22	1,62	0,62	58	55	18	0,31	62	0,017	18		15
Air	200	2,3	1,45	1,55	0,75	108	100	133	0,56	144	0,09	117		
Na	200	2,2	1,2	1,70	0,50	50	45	20	2,2	48	0,01	16,70		
Air	25	2,33	1,5	1,55	0,78	150	127	92	0,68	418	0,76	96		
Air		2,5	1,2	1,65	0,85	95	90	270	0,90	480	1,00	383		

Tableau III.8 : Dimensions des éprouvettes et résultats des calculs de l'intégrale J pour les aciers T91-TR550 et T91-T.

Nous remarquons que l'entité $2,5(K_Q/R_{e0.2})^2$ est nettement inférieure à la fois à b_0 et B , pour les aciers T91-TR550 et T91-T testés en sodium, confirmant le bon choix des dimensions vis-à-vis de la norme E1820 permettant d'assimiler K_Q à K_{IC} (tableau III.8).

L'énergie nécessaire à la propagation des fissures de l'acier T91-TR550 à l'air est de 150 ± 10 mJ à 300 °C, contre 18 ± 4 mJ en présence de sodium (chute de 88 %). Ceci est en accord avec les résultats obtenus en SPT sur des échantillons entaillés pour lesquels une chute de 80 % de l'énergie à rupture du même acier a été estimée.

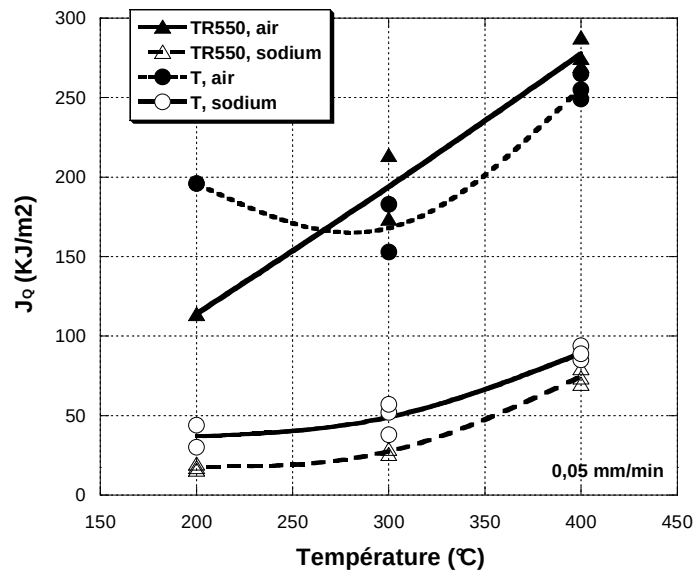


Figure III.59 : Evolution de J_Q des aciers T91-TR550 et T91-T en fonction de la température, à l'air et en milieu sodium.

Nous remarquons (figure III.59) qu'entre 200 et 400 °C, la ténacité des deux aciers T91-TR550 et T91-T (J_Q) en milieu sodium est nettement inférieure à celle obtenue à l'air. Cette ténacité augmente quasi-linéairement et d'une manière très progressive avec la température. A 400 °C, les aciers sont deux fois plus tenaces qu'à 200 °C (figure III.59).

Le sodium joue un rôle essentiel dans la phase de propagation des fissures fragiles des aciers T91-TR550 et T91-T. La ténacité de ces aciers en termes de facteur d'intensité critique de contraintes K_{IC} et de l'intégrale J chute respectivement de 50 et 80 % en présence de sodium.

III.3. CONCLUSION

Nous avons étudié la sensibilité de l'acier T91 à la fragilisation par le sodium liquide à partir d'essais Small Punch Test (SPT). Les résultats de cette étude sont récapitulés au tableau III.9. Pour l'acier ayant subi le traitement thermique recommandé T91-TR750 (température de revenu de 750 °C), aucune FML n'a été observée pour les températures d'essai comprises entre 150 et 550 °C et les vitesses de déplacement 0,005 0,05 et 0,5 mm/min. A 200 °C et à la vitesse de 0,05 mm/min, une légère dégradation de la ductilité du matériau a été constatée à l'échelle macroscopique, mais les faciès de rupture sont entièrement ductiles à cupules. Ces observations sont similaires aux signes d'un endommagement accéléré par environnement (EAE), où le matériau se rompt d'une manière prématurée, tout en préservant son caractère ductile.

Le durcissement structural de l'acier T91 résultant de la température de revenu inférieure à 550 °C conduit à une FML en présence de sodium. Cette FML se déclenche à partir de la température d'essai de 200 °C et pour des vitesses de déplacement inférieures ou égales à 0,05 mm/min. Le sodium agit sur les phases d'amorçage et de propagation des fissures. En effet, l'amorçage des fissures semble s'effectuer d'une manière préférentielle au niveau des anciens joints de grains austénitiques et des joints de lattes, tandis que la propagation s'effectue par clivage. Les observations au MEB des faciès de rupture des échantillons entaillés de SPT, déformés en sodium liquide, confirment le mode de propagation fragile transgranulaire des fissures. Ce mode de propagation des fissures est dû à la diminution de la ténacité (estimée par des essais de flexion 3 et 4 points) en pointe de fissure des aciers T91-T et T91-TR550, en présence de sodium.

La pré-immersion des aciers T91-TR750 et T91-TR550 dans un bain de sodium liquide statique à 503 °C, pendant une semaine provoque une corrosion préférentielle au niveau des joints de grains et des joints de lattes de ces aciers. Cette corrosion aggrave la perte de ductilité de l'acier T91-TR750 lors d'une sollicitation mécanique en présence de sodium, et elle n'a pas d'effet marquant sur la FML de l'acier T91-TR550.

La présence d'impuretés dans le sodium semble atténuer la FML de l'acier T91-TR550. En revanche, en contact avec la soude, l'acier T91-TR550 subit une rupture fragile transgranulaire à haute température (550 °C) et pour des vitesses de déplacement très lentes (0,005 mm/min).

Reste à proposer une interprétation de cette fragilité en milieu sodium liquide. Ceci constituera l'objet du quatrième chapitre.

Objectifs	Essais mécaniques de Small Punch Test SPT				
Etude de la sensibilité de l'acier T91 à la fragilisation par le sodium liquide : - Modes d'endommagement de l'acier T91 en présence de sodium, - Rôle des différents paramètres sur la FML par le sodium.	Conditions expérimentales de l'essai SPT		Résultats		
	Acier T91-TR750 : Traitement thermique standard consistant en une austénitisation d'une heure à 1050 °C suivie d'une trempe à l'air, puis un revenu d'une heure à 750 °C		- Structure martensitique en lattes, - Taille moyenne des anciens grains, austénitiques de 20 μm, - Structure cellulaire des dislocations, - Précipités grossiers intergranulaires et inter-lattes.		
	- Vitesses de déplacement entre 0,5 et 0,005 mm/min - Températures entre 100 et 550 °C		- Comportement globalement ductile - Faciès de rupture à cupules		
	Conditions intrinsèques de l'acier T91 : Traitements thermiques		Modification de l'état de précipitation et de la structure de dislocations : Durcissement		
	Revenu à 550 °C (acier T91-TR550) : Dureté : 450 HV Précipités fins inter-lattes Structure enchevêtrées, épinglées des dislocations		Sensibilité à la FML par le sodium entre 200 et 550 °C, à 0,05 mm/min : - Amorçage intergranulaire des fissures - Propagation transgranulaire des fissures		
	Conditions de mouillage de l'acier T91 par le sodium liquide : Pré-immersion dans un bain de sodium (4 ppm O) à 503 °C pendant 169 heures		- Décapage de la couche d'oxyde de chrome protectrice - Attaque préférentielle aux anciens joints de grains austénitiques		
	Essais SPT en présence de sodium entre 150 et 550 °C	T91-TR750	- Amorçage intergranulaire des fissures - Comportement global ductile		
		T91-TR550	- Comportement fragile à partir de 200 °C - Amorçage intergranulaire des fissures - Propagation transgranulaire des fissures		
	Présence d'impuretés dans le sodium		La FML de l'acier T91-TR550 est atténuée en présence d'impuretés métalliques et non métalliques dans le sodium		
	Essais SPT en milieu :	Sodium de qualité nucléaire			
		Sodium commercial			
		NaOH	T91-TR750	Comportement ductile	
T91-TR550			Rupture fragile transgranulaire à haute température (550 °C) et pour des vitesses de déplacement très lentes (0,005 mm/min).		
Quantification de la FML de l'acier T91-TR550 par le sodium liquide	Essais de flexion 3 et 4 points				
	Calcul de la ténacité de l'acier T91-TR550 en présence de sodium		Chute pouvant atteindre 90 % à 200 °C		

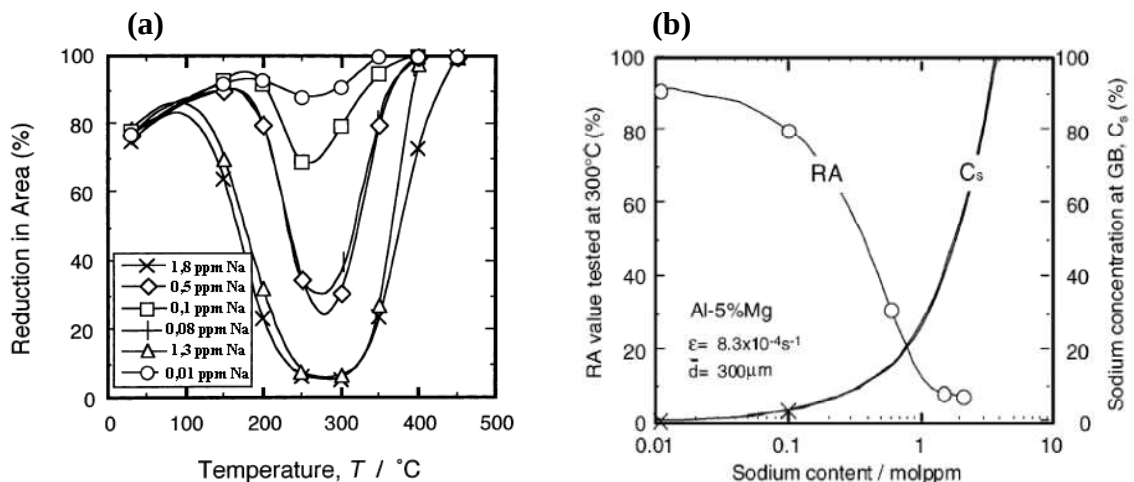
Tableau III.9 : Synthèse du chapitre III.

IV. INTERPRETATION ET DISCUSSION

Nous présentons dans ce chapitre des expériences complémentaires afin d'interpréter les résultats obtenus, de révéler les mécanismes et de proposer un modèle de fragilisation de l'acier T91 par le sodium. Ce chapitre comprend quatre parties. Dans la première partie, nous étudions et caractérisons une éventuelle pénétration du sodium lors de l'amorçage des fissures fragiles intergranulaires et inter-lattes, grâce à des analyses et des observations de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les mécanismes de propagation des fissures fragiles en milieu sodium sont étudiés dans la deuxième partie, à partir d'observations au MEB et au microscope confocal interférométrique des échantillons rompus en flexion 3 ou 4 points. Nous proposons dans la troisième partie un modèle de fragilisation de l'acier T91 par le sodium liquide, ainsi que les mécanismes impliqués. Une confrontation de notre modèle et de nos résultats avec les modèles existants est présentée dans la quatrième partie, en exploitant toutes nos données expérimentales. Cette partie propose des pistes et des suggestions qui pourront être explorées dans les travaux à venir.

IV.1. CARACTERISATION DE L'AMORÇAGE DES FISSURES EN MILIEU SODIUM PAR SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES SIMS

Le sodium est considéré comme l'un des métaux qui favorisent la décohésion intergranulaire des matériaux métalliques [TAL-1977], [SEA-1980], [HOR-2001], [HOR-2002]. En effet, la ségrégation intergranulaire de 2 ppm de sodium dans l'alliage Al-5,5%Mg à 300 °C réduit considérablement sa ductilité et conduit à sa rupture fragile intergranulaire en traction, à la vitesse de déformation $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Comme l'illustre la figure IV.1.a, le puits de ductilité de l'alliage s'élargit et s'approfondit d'autant plus que la teneur en sodium dans les joints de grains est élevée. A 300 °C et pour de faibles teneurs en Na (0,01 ppm), le matériau se déforme plastiquement puis se rompt avec une striction assez importante (91%). En revanche, pour des teneurs comprises entre 0,1 et 1,8 ppm de sodium, une transition ductile-fragile a lieu. A 1,8 ppm, le mode de rupture est désormais intergranulaire, avec une striction RA de 5% seulement (figures IV.1.b et c) [HOR-2002].



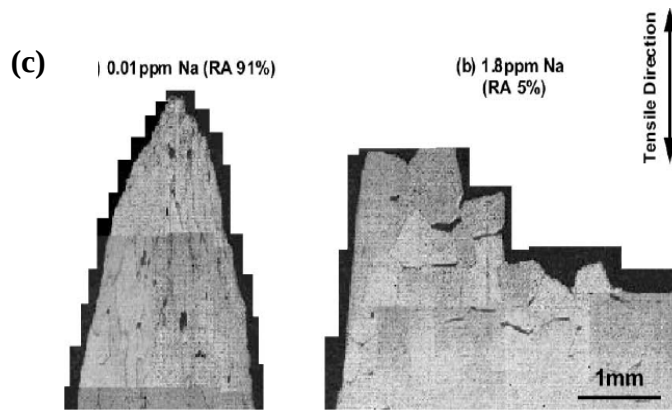


Figure IV.1 : a) Evolution du puits de ductilité de l'alliage Al-5 mol% Mg-Na en fonction de la teneur en sodium, b) Evolution de la striction RA de l'alliage Al-5 mol% Mg-Na en fonction de la teneur en sodium à 300 °C, c) Vue verticale de la section de rupture des échantillons de traction du Al-5% Mg contenant 0,01 et 1,8 ppm Na, après rupture à 300 °C, à la vitesse de déformation de $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [HOR-2002].

Cependant, les mécanismes de fragilisation intergranulaire par le sodium n'ont jamais été étudiés expérimentalement.

Dans notre étude, nous avons observé que l'amorçage des fissures dans l'acier T91-TR550 s'effectue en présence de sodium au niveau des joints de grains et joints de lattes. Pour en élucider le mécanisme, nous avons caractérisé l'amorçage des fissures de l'acier T91-TR550 en présence de sodium à l'aide de la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).

La technique du SIMS³⁸ permet d'analyser des surfaces avec une grande résolution latérale et en profondeur. Elle consiste à bombarder, via une sonde microscopique, une cible (métal, polymère, verre ou composite) par des ions primaires (Ar^+ , Xe^+ , In^+ , Cs^+ ou Bi^+), qui sont émis et accélérés à partir d'une source ionique [PHI-2005]. L'interaction ions-cible conduit à la pulvérisation d'atomes, des clusters ioniques, ainsi que des ions monoatomiques. Ces ions, dits secondaires, provenant de l'extrême surface (10 Å), sont captés au niveau d'un spectromètre de masse afin d'être analysés [PHI-2005]. Cette technique nous permet d'effectuer des analyses chimiques surfaciques, des profils en profondeur grâce à un décapage, ainsi qu'une imagerie en deux et trois dimensions de ces profils.

Dans notre étude, nous avons effectué des mesures sur le TOF-SIMS 5 équipé du logiciel d'acquisition des données FPanel-Spectra, afin de mettre en évidence :

- la distribution et les profils de concentration de Na, Fe, Cr, Mo, Ni, en 2 et 3 dimensions, en utilisant la polarisation positive Bi^+ sur des zones de 500×500 , de 150×150 et de $50 \times 50 \text{ } \mu\text{m}^2$, en moyennant 10 scans,
- la distribution et les profils de concentration des impuretés du sodium (Cl, O, K), ainsi que de certains éléments d'addition de l'acier T91 (P, S), en utilisant une polarisation négative.

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'observation de la surface d'un échantillon d'acier T91-TR550 pré-immergé, afin de caractériser la couche altérée après pré-immersion et de mettre en évidence une possible pénétration intergranulaire du sodium. Une déformation élastique est effectuée avant observation pour faciliter l'analyse. Dans un second temps, nous

³⁸ SIMS : Secondary ions mass spectroscopy

observons d'autres échantillons pré-immergés, mais déformés d'une manière plastique en milieu sodium, afin de révéler l'effet d'un champ de contraintes sur une éventuelle pénétration intergranulaire ou inter-lattes du sodium.

Deux échantillons de SPT d'acier T91-TR550 ont été préparés et testés dans les conditions expérimentales où la FML a eu lieu (figures IV.2.a et b) :

- 1 échantillon de l'acier T91-TR550 pré-immergé en milieu sodium à 503 °C pendant 169 heures, déformé élastiquement en SPT à 450 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min,
- 1 échantillon de l'acier T91-TR550 pré-immergé, déformé plastiquement en SPT en présence de sodium à 450 °C, à la vitesse de 0,05 mm/min.

La rupture intergranulaire de l'acier T91-TR550 en présence de sodium a été obtenue même en absence de pré-immersion. Ainsi, nous observerons ensuite un échantillon T91-TR550 non pré-immergé, déformé plastiquement en SPT avec une force de 700 N à 450 °C.

Après chaque essai et avant observation au SIMS, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol aux ultrasons, puis séchés et stockés sous vide au dessiccateur. La surface bombardée par les ions primaires sera notée plan XY (figure IV.2.a).

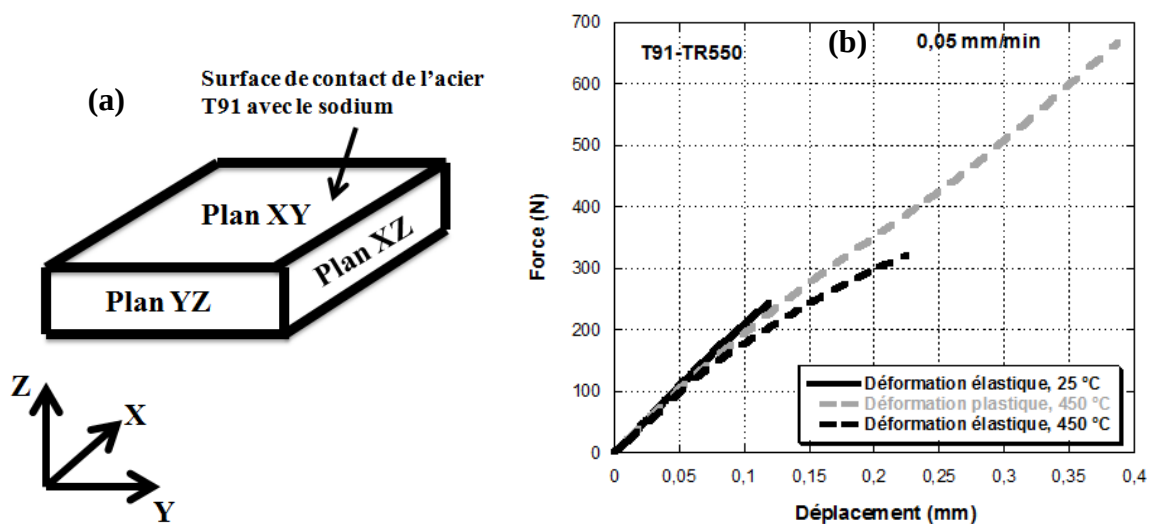


Figure IV.2 : a) Schéma d'un échantillon SPT, b) Déformation en SPT des échantillons de l'acier T91-TR550 afin d'être analysés au SIMS TOF 5.

IV.1.1. T91-TR550 pré-immergé déformé élastiquement à 450 °C

Nous avons effectué dans un premier temps une analyse en polarisation positive sur une surface de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. La figure IV.3 représente le spectre de l'intensité des ions secondaires émis en fonction de leurs masses molaires, ce qui permet de distinguer les éléments présents au niveau de la surface analysée sur une profondeur de quelques nanomètres. La surface analysée révèle la présence de sodium et de ses impuretés (K , Cl^-). D'autres pics représentant les éléments d'addition de l'acier T91-TR550 (V , Nb , Cr , Ni) ont été aussi observés (figure IV.3).

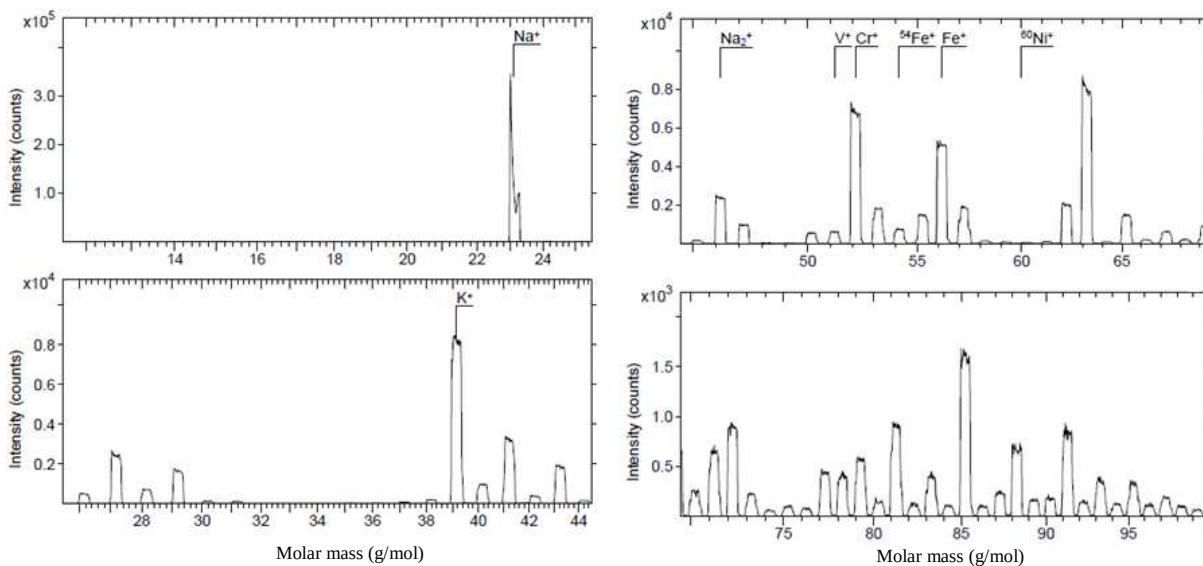


Figure IV.3 : Spectre en polarisation positive de type Burst (éclatement) obtenu sur le plan XY.

En dépit du nettoyage de l'échantillon à l'éthanol aux ultrasons, la surface semble contenir une couche discontinue de sodium. Afin de mettre en évidence le profil de l'éventuelle pénétration du sodium dans l'acier T91, un décapage d'une surface de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ d'environ $1,5 \mu\text{m}$ de profondeur, avec une vitesse de $0,3 \text{ nm/s}$, a été effectué. Les courbes de la figure IV.4 représentent l'évolution en profondeur, sur toute la surface analysée, de la présence des différents éléments.

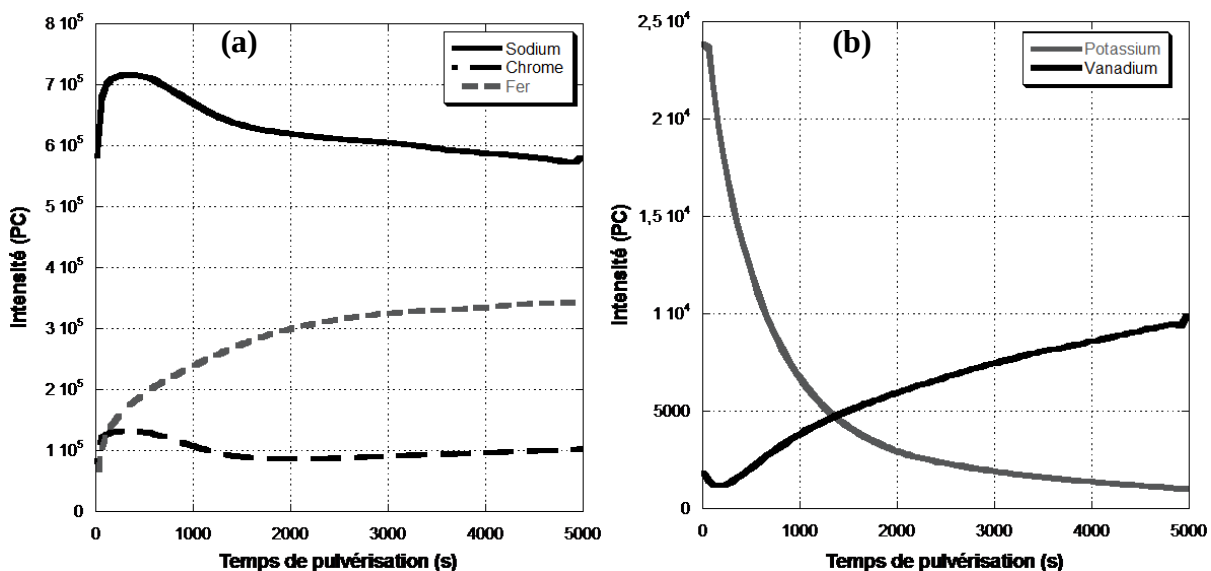


Figure IV.4 : Profils de concentrations obtenus lors du décapage de l'acier T91-TR550 pré-immersé : a) Na, Cr, et Fe, b) K, V.

La teneur en sodium diminue fortement durant les 1500 premières secondes de pulvérisation (figure IV.4.a.). En contrepartie, le taux de fer augmente et se stabilise à partir de 3000 s (900 nm). La teneur en chrome demeure par ailleurs quasi-stable, ce qui montre l'absence de la

couche de chrome protectrice de l'acier T91-TR550. Cette couche a été dissoute lors de la pré-immersion de l'échantillon dans le sodium à 500 °C pendant 169 heures. La figure IV.4.b représente l'évolution des teneurs en potassium et vanadium avec le temps de pulvérisation T_p . Nous remarquons que la teneur en potassium, qui est une impureté présente entre 147 et 178 ppm dans le sodium utilisé, évolue de manière similaire à la teneur en sodium (figure IV.4.a). En revanche, l'intensité du vanadium (représentant 0,202 % massique de l'acier T91, et <0,5 ppm dans le sodium utilisé) augmente en fonction de T_p . L'évolution de la teneur en vanadium montre la faible épaisseur de la couche discontinue de sodium qui est d'environ 150 nm.

La figure IV.5 représente des cartographies d'une coupe XZ et d'une coupe YZ de la surface XY analysée. Ces cartographies des éléments fer, chrome et sodium sont construites à partir de 10 scans durant le décapage de la surface XY sur une profondeur de 1,5 μm .

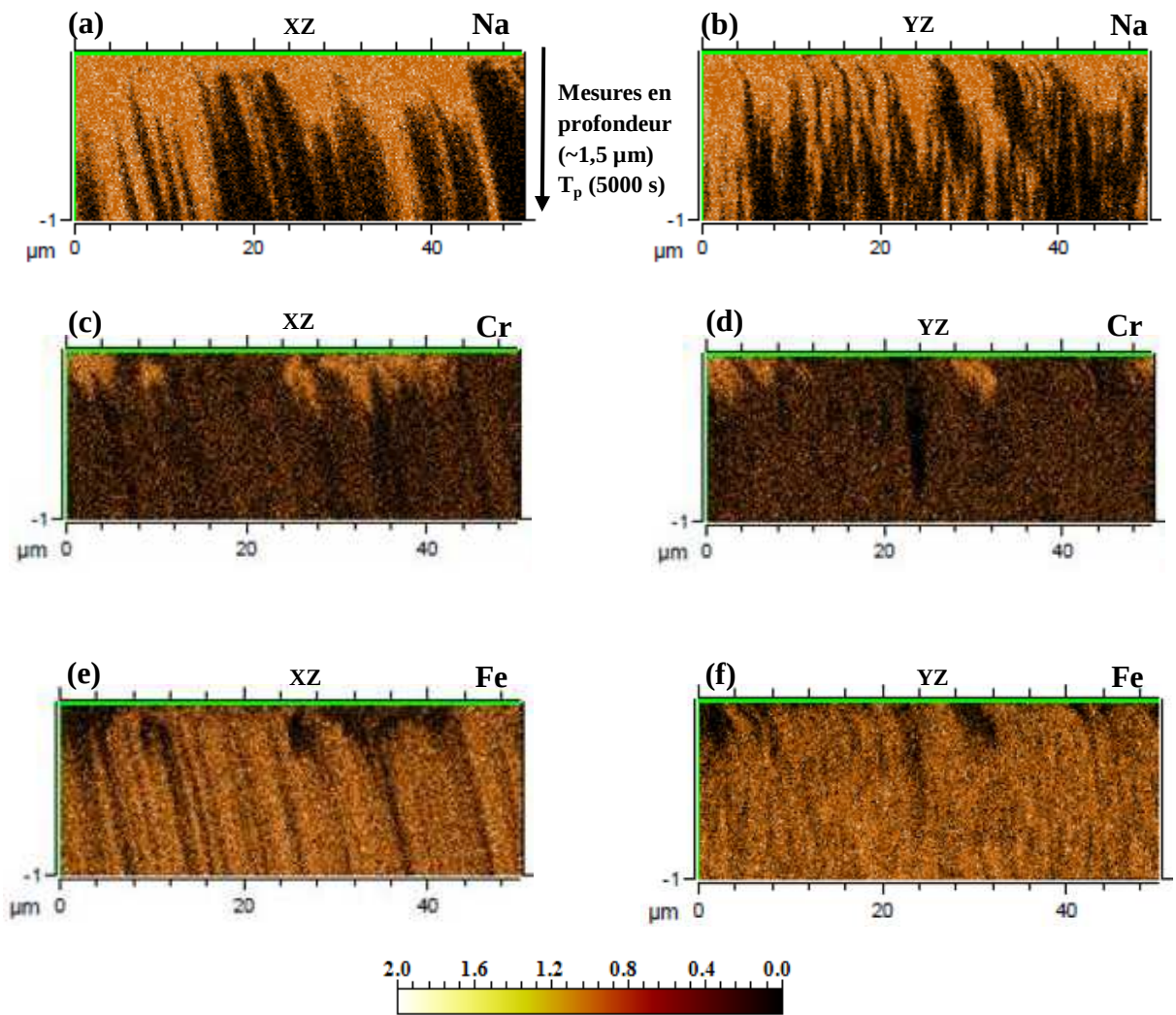


Figure IV.5 : Cartographies des éléments sodium, chrome et fer pour : a), c), et e) Plan XZ, b), d), et f) Plan YZ.

Le sodium semble pénétrer les zones pauvres en chrome et en fer (figures IV.5.c, d, e et f, annexe V), en formant des sillons plus ou moins larges et profonds. La morphologie et

l'orientation de ces sillons sont proches de celles des joints de lattes. Aucune présence préférentielle de sodium n'est observée au niveau des joints de grains.

IV.1.2. T91-TR550 pré-immergé déformé plastiquement à 450 °C

La figure IV.6 représente des pics obtenus sur une surface XY de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ située à 0,2 mm du centre de l'échantillon SPT où les déformations sont les plus importantes. Le spectre effectué sur cette surface révèle la présence de sodium, ainsi que des éléments d'addition de l'acier T91 (Cr, V, Ni) (figure IV.6).

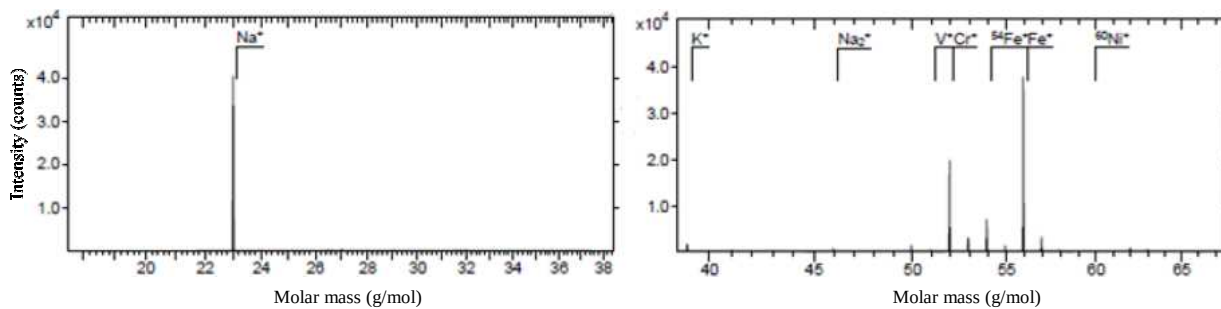


Figure IV.6 : Spectre obtenu sur une surface XY $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, en polarisation positive, mode bunch.

Afin d'obtenir des images et des profils en trois dimensions et de révéler la profondeur de présence de sodium, nous avons opté pour un décapage par oxygène sur une surface de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ de $1,6 \mu\text{m}$ de profondeur, avec une vitesse de $0,3 \text{ nm/s}$.

Nous remarquons une présence importante du sodium sur une profondeur d'environ 300 nm (T_P de 800 secondes), qui chute et tend vers zéro à partir de T_P de 1000 s, tandis que les teneurs en chrome, en fer et en vanadium se stabilisent dans cette plage (figures IV.7.a et b). Le profil du potassium est similaire à celui du sodium.

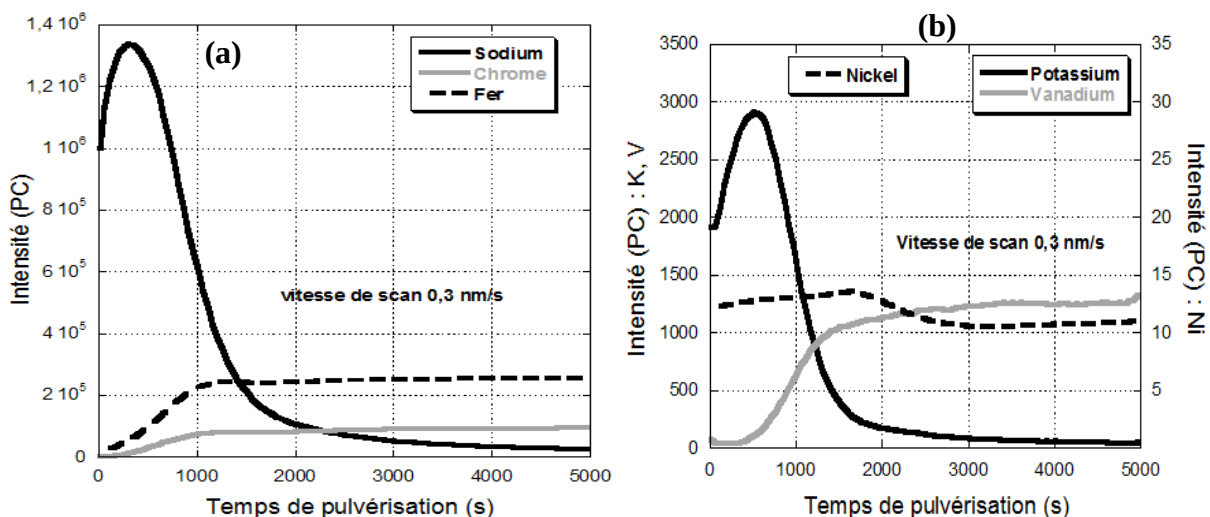


Figure IV.7 : Profils de concentrations obtenus lors du décapage : a) Na, Cr, et Fe, b) K, V, et Ni.

Nous constatons une teneur quasi-constante en nickel le long de cette couche de sodium et de l'acier (figure IV.7.b). Cette observation suggère une diffusion du nickel, lors de la pré-

immersion, vers le sodium jusqu'à l'équilibre des concentrations au niveau de l'interface T91/sodium.

Les figures IV.8.a et b représentent une cartographie de la présence du sodium, au niveau de la surface XY, obtenues après un décapage d'une profondeur respectivement de 0,2 et de 0,3 μm . Le sodium se concentre sur les joints de grains austénitiques (JG) et les joints de lattes (JL) (figure IV.8.a). En poursuivant le décapage (figure IV.8.b), le sodium demeure au niveau des JG et dans une moindre mesure au niveau de quelques JL.

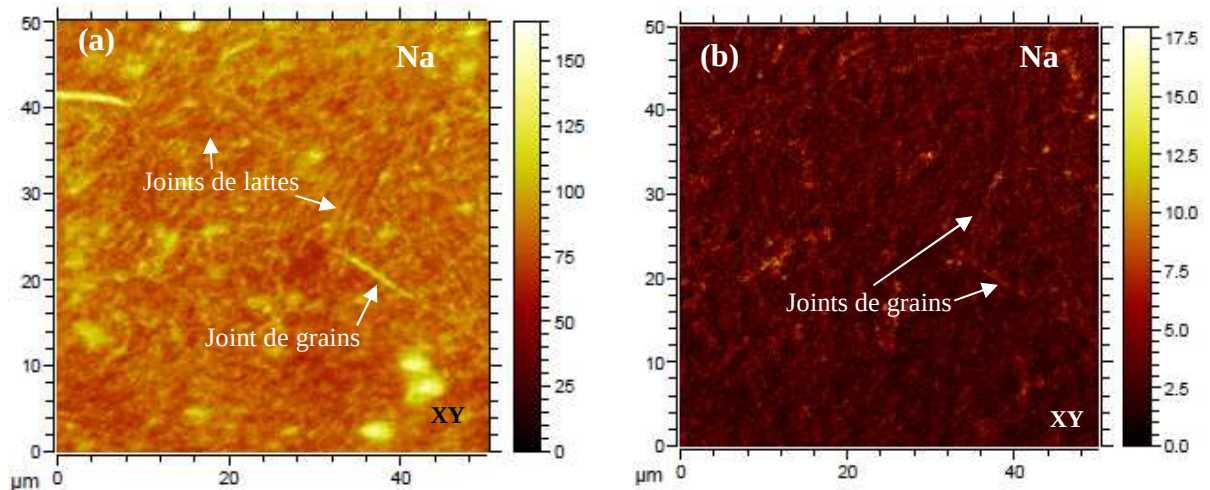


Figure IV.8 : Images SIMS TOF obtenues par polarisation positive en Bi^+ après décapage sur le plan XY sur une surface de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, représentant des cartographies de sodium après : a) Décapage sur une profondeur de 0,2 μm , b) Décapage de 0,3 μm .

Ainsi, après déformation plastique, le sodium semble être présent de manière plus profonde au niveau des joints de grains par rapport aux joints de lattes.

Les figures IV.9.a et b présentent une cartographie du sodium d'une coupe transversale au niveau de la surface XY précédemment étudiée, suivant respectivement XZ et YZ. La pénétration du sodium liquide au niveau des mêmes joints de grains austénitiques observés aux figures IV.8.a et b est visible au niveau des coupes. Ces observations confirment que l'application de contraintes (biaxiales au début de la zone de déformation plastique en SPT) a conduit à la pénétration du sodium au niveau des JG. Ce résultat est en accord avec ceux de Raj [RAJ-1986], Génin et al [GEN-1993], Majumder et al [MAJ-2004], qui montrent que la pénétration et le mouillage intergranulaire sont fortement influencés par les contraintes normales appliquées au joint de grains.

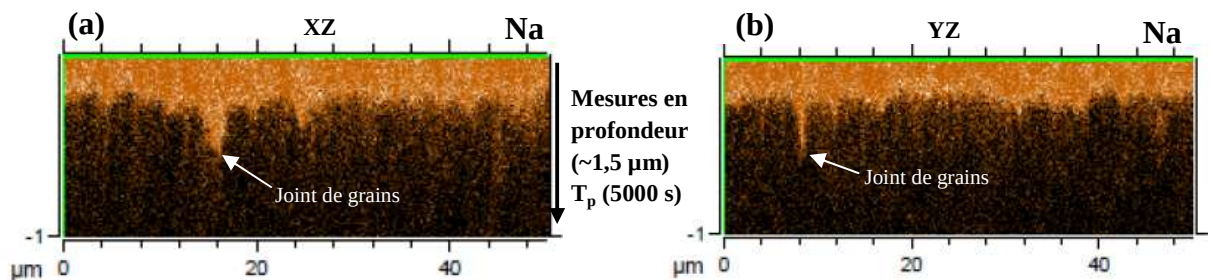


Figure IV.9 : Images correspondant aux figures IV.8.a et b, montrant la présence de sodium en profondeur de l'acier T91-TR550 : a) Plan XZ, b) Plan YZ.

On remarque que les deux joints de grains observés aux figures IV.9.a et b présentent des sillons avec des angles dièdres θ différents. Cette différence dans l'angle dièdre θ est probablement due à un angle de désorientation intergranulaire différent. Cet angle de désorientation contrôle directement l'énergie de joints de grains, qui régit à son tour la pénétration et la mouillabilité des joints de grains et donc la FML de l'acier T91-TR550 par le sodium [STRA-2008], [GOR-2009]. L'absence de sodium au niveau de certains joints de grains pourrait s'expliquer par une désorientation défavorable. Majumder et al [MAJ-2004] montre qu'un joint de grains relaxe les contraintes (normales) par diffusion et pénétration du métal liquide de manière différente suivant son orientation.

Par ailleurs, l'exploration d'autres zones montre une pénétration massive de sodium aux joints de lattes (figures IV.10.a et b, annexe V). Ces surfaces correspondent à des zones très altérées par la pré-immersion des échantillons au sodium à 503 °C durant 169 heures. Nous observons, pour ces surfaces, la dissolution de la couche d'oxyde de chrome (figures IV.10.b, c, d et e). Cette dissolution permet un contact direct entre le sodium et l'acier et donc la corrosion d'une grande partie de la surface de l'échantillon par le sodium.

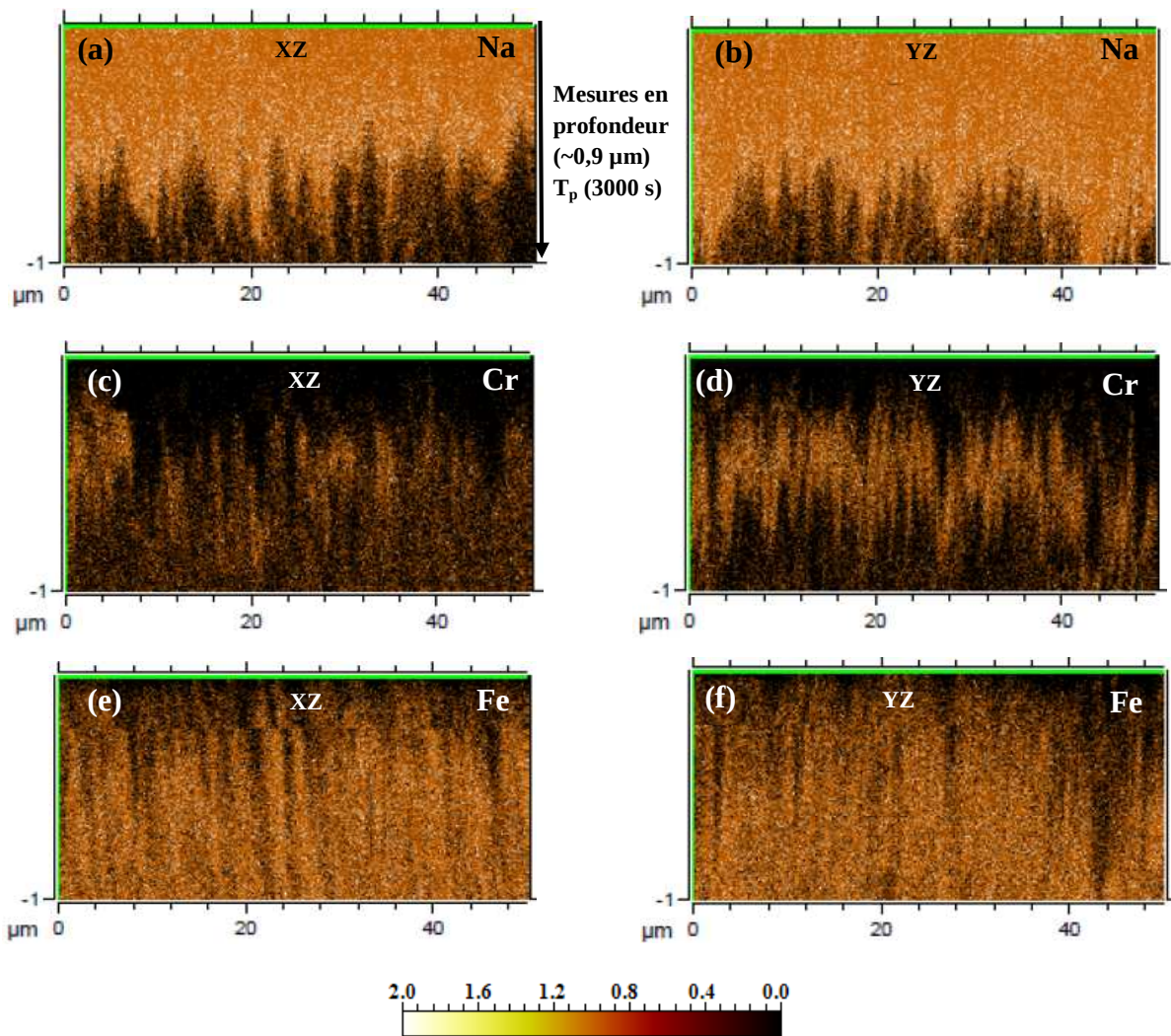


Figure IV.10 : Cartographies des éléments sodium, chrome, et fer pour : a), c) et e) Plan XZ, b), d) et f) Plan YZ.

La pénétration et le mouillage intergranulaire sont fortement influencés par les contraintes appliquées au niveau du joint de grains, mais peut être aussi par des défauts de surface issus de la pré-immersion, jouant le rôle de concentrateurs de contraintes. Afin de mettre en évidence le mécanisme de décohésion intergranulaire observée en l'absence de défauts de surface, nous avons opté pour des observations similaires sur des échantillons de l'acier T91-TR550 déformés élastiquement et plastiquement en SPT, en présence de sodium liquide sans pré-immersion.

IV.1.3. T91-TR550 sans pré-immersion déformé plastiquement à 450 °C

Nous avons étudié deux échantillons d'acier T91-TR550, de surface lisse, déformés par SPT en présence de sodium à 450 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min : l'un de manière élastique (une force de 400 N), et l'autre de manière plastique (une force de 700 N). Nous avons ensuite observé la surface de ces échantillons au SIMS après nettoyage à l'éthanol aux ultrasons, afin de mettre en évidence une éventuelle pénétration intergranulaire du sodium.

La surface des deux échantillons après nettoyage présente une couche discontinue de sodium résiduel, très fine par rapport à celles observées sur des échantillons pré-immergés. Nous avons procédé à un décapage (au SIMS) par l'oxygène d'une surface XY de 50x50 μm^2 , avec une vitesse de 0,3 nm/s, afin de révéler la distribution du sodium par rapport à la microstructure de l'acier.

Sous déformation élastique, l'observation au SIMS de la surface de l'acier T91-TR550 déformé en présence de sodium ne révèle aucune pénétration intergranulaire du sodium liquide. En revanche, sous déformation plastique, le sodium pénètre les joints de grains austénitiques à une profondeur de l'ordre de 1 μm (figures IV.11.a et b). La cartographie présentée à la figure IV.11.a a été obtenue après un léger décapage de la surface XY ; la présence de sodium est observée au niveau des anciens joints de grains austénitiques.

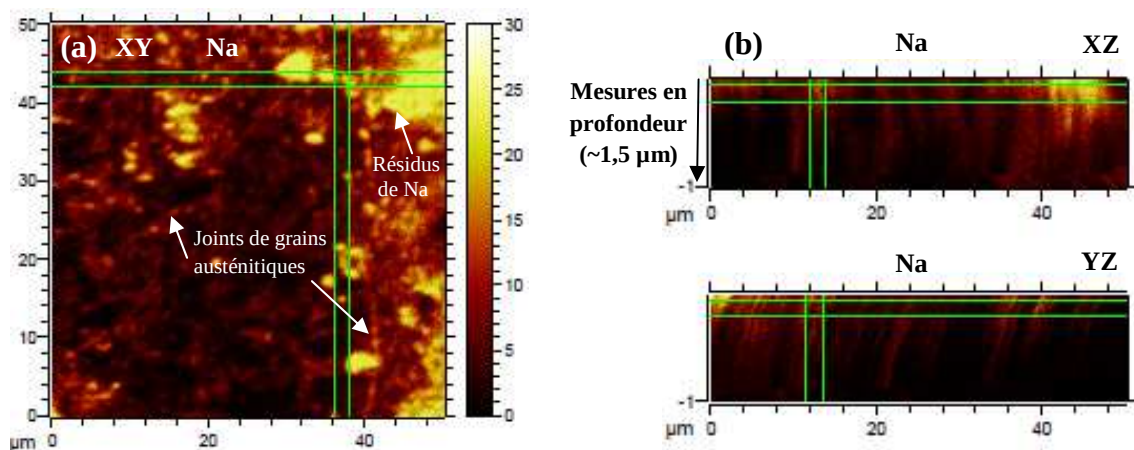


Figure IV.11 : Présence de sodium au niveau d'un joint de grains de l'acier T91-TR550 respectivement : a) plan XY, b) plans XZ et YZ.

L'observation de l'un de ces joints de grains selon les plans XZ et YZ montre la présence de sodium aussi en profondeur. Le lecteur pourra se reporter à l'annexe V afin d'explorer d'autres micrographies illustrant la pénétration du sodium le long de tous les joints de grains présentés à la figure IV.11.a.

Ainsi, la pénétration intergranulaire du sodium ne nécessite pas de défauts de surface, ni l'élimination de la couche protectrice d'oxyde de chrome, obtenus par pré-immersion. La pénétration nécessite cependant une déformation plastique. La couche d'oxyde de chrome est probablement endommagée lors de l'essai SPT, sous contraintes biaxiales (domaine plastique), permettant un contact intime entre le sodium liquide et l'acier. Ce résultat est en accord avec les observations reportées par plusieurs auteurs. En effet, la déformation plastique est nécessaire à l'amorçage des fissures fragiles inter et transgranulaires [WES-1963], [KAM-1968], [HAN-1971], [FER-1997], [YAN-1998], [MED-2008]. De plus, les faciès fragiles de métaux purs (Al, Ni monocristallin) testés en présence de métaux liquides (Bi, Pb, In, Sn, Cd, Hg) présentent des traces de plasticité [LYN-1988].

Par ailleurs, nous avons observé au SIMS la surface de l'acier T91-TR750 sans pré-immersion, déformé en SPT d'une manière élastique et plastique. Ces observations ne montrent aucune pénétration inter-lattes ou intergranulaire du sodium. L'acier T91-TR750 est caractérisé par la présence de précipités inter-lattes et de gros précipités de type $M_{23}C_6$ le long des anciens joints de grains austénitiques, tandis que l'acier T91-TR550 présente des précipités très fins intra-lattes et intergranulaires. L'absence de précipités inter-lattes et la présence de précipités fins au niveau des joints de grains semblent favoriser la pénétration du sodium sous déformation plastique. Ces différences microstructurales entre les deux traitements et leur impact sur la sensibilité de l'acier T91 à la FML par le sodium seront prises en considération dans la proposition d'un modèle de FML.

IV.1.4. Conclusion

La pré-immersion de l'acier T91-TR550 dans un bain de sodium liquide à 503 °C durant une semaine conduit à la corrosion préférentielle des joints de lattes (et certains joints de grains) et à la dissolution de la couche protectrice native d'oxyde de chrome.

La pénétration intergranulaire du sodium dans l'acier T91-TR550 s'effectue d'une manière préférentielle au niveau des anciens joints de grains austénitiques. Cette pénétration intergranulaire du sodium est déclenchée par l'application d'une déformation plastique, indépendamment de l'état de surface engendré par une pré-immersion.

La pénétration intergranulaire du sodium dans l'acier T91-TR550 semble être favorisée par l'absence de précipités inter-lattes et la présence de précipités intergranulaires fins par rapport à l'acier T91-TR750.

IV.2. CARACTERISATION DE LA PROPAGATION DES FISSURES EN MILIEU SODIUM

Nous nous focalisons dans cette partie, sur la caractérisation à l'échelle microscopique de la propagation des fissures de l'acier T91-TR550 sollicité mécaniquement en milieu sodium. Notre objectif est de :

- déterminer l'orientation et les chemins préférentiels à la propagation des fissures à l'air et en milieu sodium,
- cartographier et estimer l'ampleur des reliefs engendrés par la déformation plastique au niveau des pointes et des lèvres des fissures dans les deux milieux.

Pour cela, nous avons procédé à :

- la réalisation d'essais de flexion trois ou quatre points sur des échantillons entaillés, entre 200 et 450 °C, pour la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min, à l'air et en milieu sodium,
- l'observation au MEB puis au microscope confocal interférométrique (MCI) des faciès de rupture ainsi que des deux bords de la fissure des éprouvettes de flexion rompues.

Nous présentons les éléments caractérisant la propagation des fissures en termes de comparaison entre leur comportement à l'air et en milieu sodium.

IV.2.1. Directions préférentielles des fissures

Nous constatons que pour l'acier T91-TR550 déformé à l'air, la fissure ductile se propage en désorientation de 50° avec l'axe de traction (figure IV.12.a et annexe IV).

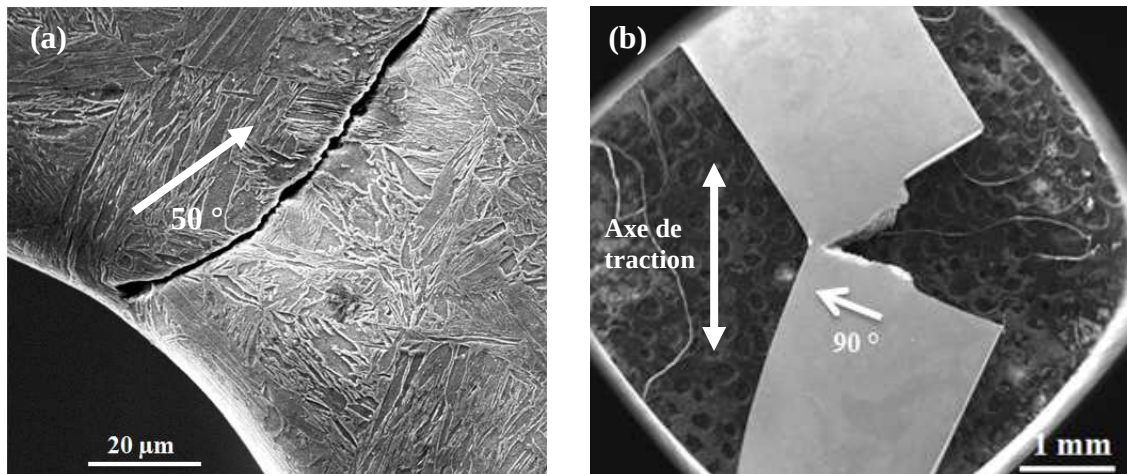


Figure IV.12 : Acier T91-TR550 entaillé déformé en flexion 3 points à 300 °C, 0,05 mm/min : a) air, b) sodium.

En revanche, en milieu sodium, la fissure principale est perpendiculaire à l'axe de traction (figure IV.12.b et annexe IV).

IV.2.2. Faciès de rupture et chemins préférentiels de propagation des fissures

Nous dépouillons maintenant les faciès de rupture obtenus dans les deux milieux afin de révéler plus de détails sur les modes de rupture et de propagation des fissures.

Les échantillons rompus à l'air présentent une striction importante variant entre 20 et 30 %. Un ligament important a été obtenu après rupture. Pour observer les faciès de rupture, ce ligament a été découpé à la micro-tronçonneuse en utilisant un disque diamant de 0,2 μm d'épaisseur. Les faciès de rupture sont ductiles et présentent des cupules (figure IV.13.a),

En revanche, en milieu sodium (figure IV.13.b), la striction est quasi-nulle (5%). Les faciès de rupture révèlent une propagation de fissures s'effectuant par clivage (figure IV.13.c). Ces observations sont en accord avec les faciès de rupture obtenus pour les échantillons entaillés de SPT rompus en sodium.

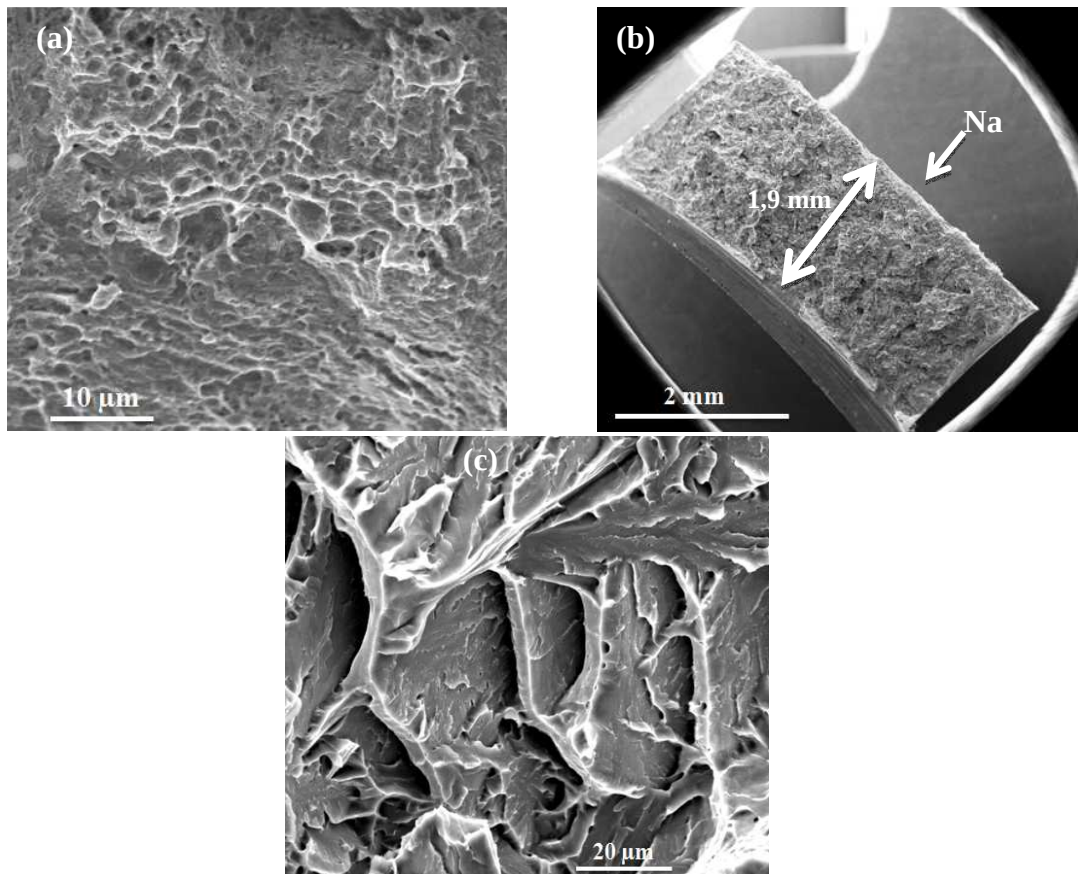


Figure IV.13 : L'acier T91-TR550 testé en flexion 3 points à 200 °C, 0,05 mm/min à l'air : a) Faciès ductile à cupules. En milieu sodium : b) Faciès de rupture fragile, striction quasi-nulle, c) Zone de clivage vers le cœur du matériau.

Notons qu'en milieu sodium, des zones à cupules s'étalant sous forme de ruban d'environ 20 μm de largeur ont été observées au niveau du fond d'entaille, des bords de l'échantillon et en pointe de fissure (figures IV.14.a et b). Cette ductilité peut être provoquée d'une part par un état biaxial des contraintes aux bords de l'éprouvette, insuffisant pour l'amorçage d'une fissure fragile, et d'autre part par l'absence de contact intime (mouillage partiel) entre le sodium liquide et l'acier.

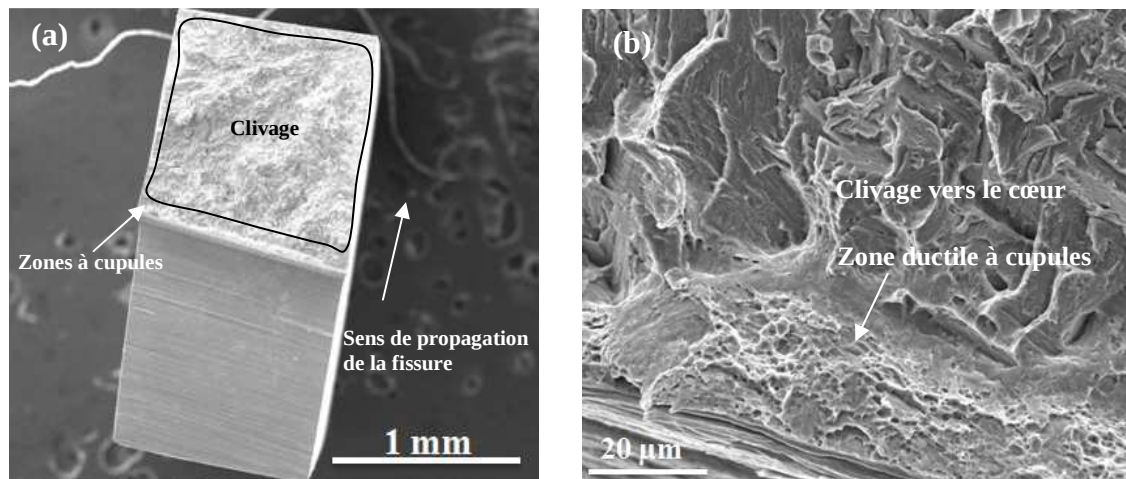


Figure IV.14 : a) Echantillon (flexion 3 points) de T91-TR550 entaillé, rompu en milieu sodium à 300 °C, 0,05 mm/min, b) Faciès de rupture.

L'éventuelle couche écrouie qui résulte de l'usinage de l'entaille n'est donc pas à l'origine de la fragilité observée en milieu sodium.

Les faciès de rupture obtenus en sodium liquide ont été attaqués chimiquement par la solution Villela (25g acide picrique, 50 mL acide chloridrique, 925 mL éthanol). Les figures IV.15.a et b illustrent deux faciès fragiles entièrement clivés. Ces faciès présentent des ilots, sur lesquels on distingue des paquets de lattes (chaque paquet de lattes correspond à un ilot). Ces observations suggèrent que le mécanisme de propagation des fissures en présence de sodium est la décohéson inter-lattes.

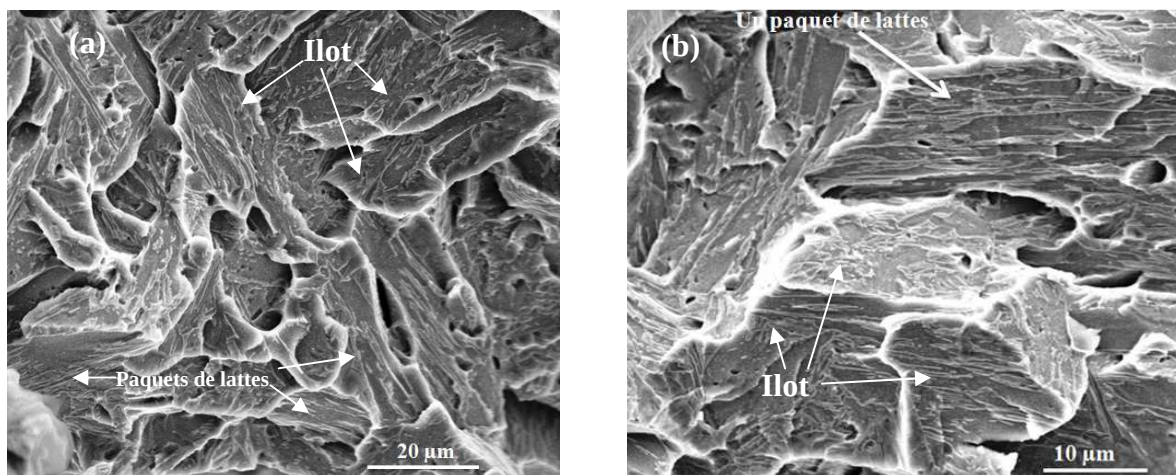


Figure IV.15 : Acier T91-TR550 testé en flexion 4 points en milieu sodium, à 300 °C, 0,05 mm/min : a), b) Faciès de rupture attaqués chimiquement révélant le positionnement des lattes par rapport aux terrasses de clivage.

La surface latérale des échantillons a été observée après attaque chimique au réactif Villela, afin de retracer le chemin de propagation des fissures dans les deux milieux.

A l'air, les fissures ductiles se propagent en coupant les paquets de lattes en deux (figures IV.16.a et b, annexe IV).

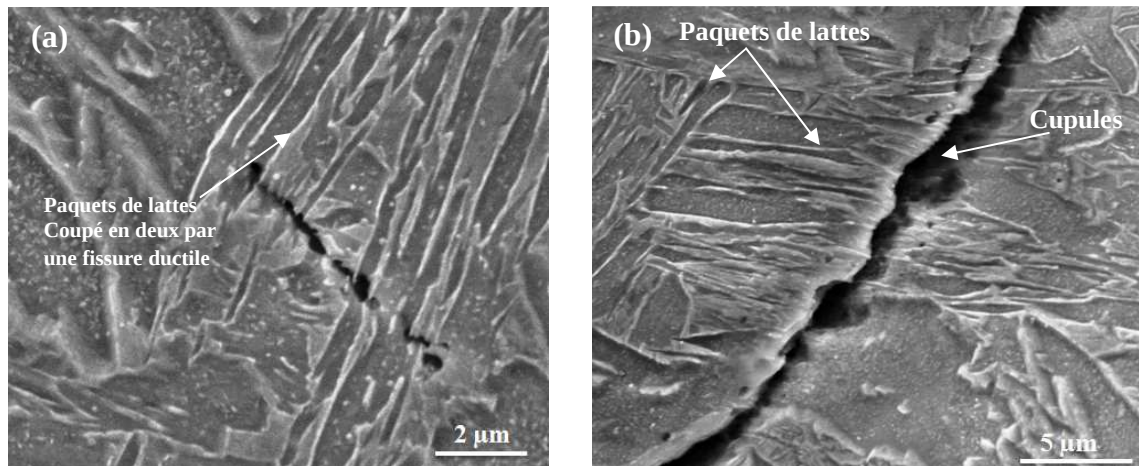


Figure IV.16 : a) et b) : Fissures ductiles obtenues à l'air, traversant des paquets de lattes de l'acier T91-TR550.

En revanche, en milieu sodium, les fissures semblent se propager préférentiellement via les joints inter-lattes et joints des anciens grains austénitiques (figure IV.17.a).

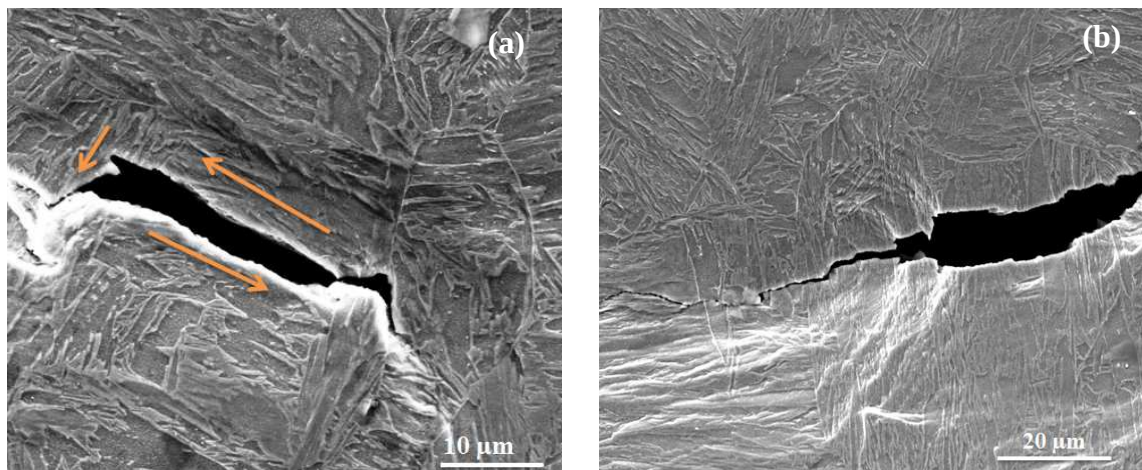


Figure IV.17 : a) Fissure fragile inter latte et intergranulaire vers la surface de contact avec le sodium, et b) Ductile vers le cœur du matériau.

En pointe de la fissure (figure IV.17.b), on observe, en milieu sodium, une déformation plastique relativement importante. De plus, à ce niveau, la fissure se propage en coupant les paquets de lattes en deux, de manière transversale. Cette similitude avec une propagation à l'air est attribuée à un mouillage imparfait du fond de fissure par le sodium.

IV.2.3. Relief et déformation plastique aux lèvres et en pointes de fissures

Le relief en pointe et aux lèvres des fissures a été caractérisé par microscopie confocale interférométrique (MCI). Cette technique non destructive permet d'évaluer la topographie des surfaces et de fournir des cartographies tridimensionnelles de haute résolution. Le principe de fonctionnement du MCI est donné en annexe IV.

La figure IV.18.a met en évidence la structure de l'acier T91-TR550 où l'on distingue les paquets de lattes aux lèvres d'une fissure ductile propagée à l'air. Nous remarquons que le relief engendré par la déformation plastique aux lèvres de cette fissure est très prononcé à

l'air. En effet, des écarts d'altitude de plus de 10 μm ont été constatés au niveau des reliefs observés. En revanche, en présence de sodium, un très faible relief aux lèvres et en fond de fissure est mesuré (figures IV.18.b et c) les fissures semblent donc se propager sans déformation plastique importante.

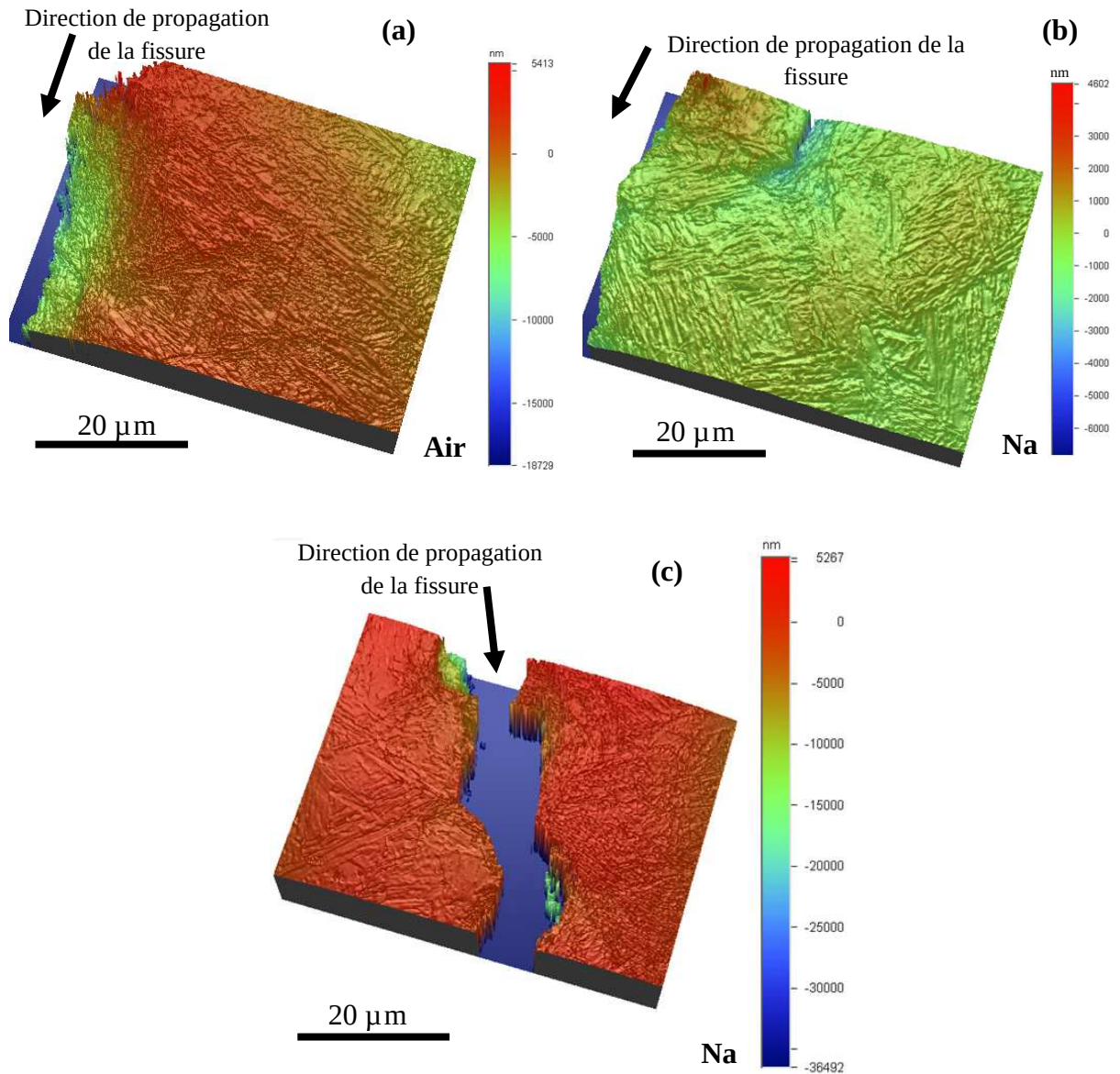


Figure IV.18 : Relief des lèvres d'une fissure de l'acier T91-TR550 testé à 300 °C, 0,05 mm/min : a) air, b) sodium, c) 450 °C, sodium.

IV.2.4. Conclusion

Le mécanisme de propagation des fissures dans l'acier T91-TR550 à l'air et en milieu sodium a été étudié. Les différents points mis en évidence sont les suivants.

A l'air

- L'acier T91-TR550 est ductile, présentant des faciès de rupture à cupules.
- Les fissures sont désorientées de 50 ° par rapport à l'axe de traction et se propagent en coupant les lattes (paquets de lattes) de manière transversale.
- La propagation des fissures s'accompagne des reliefs très marqués en pointes et aux lèvres de ces fissures, conséquence d'une déformation plastique importante.

En milieu sodium

- La propagation des fissures dans l'acier T91-TR550 s'effectue d'une manière perpendiculaire à l'axe de traction.
- Les fissures se propagent préférentiellement par décohésions inter-lattes, sans déformation plastique apparente aux lèvres et aux pointes de ces fissures.

IV.3. PROPOSITION D'UN MODELE DE FML DE L'ACIER T91 PAR LE SODIUM LIQUIDE

Nous proposons dans cette partie un modèle de fragilisation par le sodium liquide. Ce modèle prend en compte les paramètres liés à la plasticité (microstructure) de l'acier T91, aux conditions de contact avec le métal liquide (mouillage) et à la chimie du bain de sodium.

IV.3.1. Rupture de l'acier T91-TR750 en milieu sodium

La figure IV.19.a présente la microstructure et la configuration de l'acier T91-TR750 sollicité mécaniquement en contact intime avec le sodium liquide. Sans pré-immersion, ce contact intime s'effectue en réalité avec la couche native d'oxyde de chrome recouvrant l'acier T91-TR750. Nous supposons que cette couche d'oxyde se fissure en présence de contraintes (notamment en SPT), en permettant un contact intime entre la surface fraîche de l'acier et le sodium liquide. Pour cet acier, aucun faciès mixte ou fragile n'a été obtenu en milieu sodium, notamment sans pré-immersion (pré-corrosion). Lors de la sollicitation mécanique de l'acier T91-TR750, des dislocations sont émises (figure IV.19.b). Ces dislocations glissent à l'intérieur des lattes, avant d'être épinglées par des obstacles tels que les précipités MX et $M_{23}C_6$, puis sont bloquées aux joints de lattes ou joints de paquets de lattes. La diminution de la ductilité de l'acier T91-TR750 constatée à 200 °C traduit le phénomène d'endommagement accéléré par l'environnement. En effet, notre matériau se rompt prématurément, tout en gardant un aspect ductile (faciès à cupules).

Dans le cas de l'acier T91-TR750 pré-immergé, le sodium pénètre par dissolution au niveau des joints de grains et de lattes (figure IV.19.c), après avoir dissous la couche protectrice d'oxyde de chrome. Cette pénétration, qui s'étend sur quelques grains, déclenche une fragilisation partielle de l'acier. En effet, lors de la sollicitation à 200 °C, le sodium continue à se propager le long des joints de lattes. Sous l'effet combiné du sodium et des concentrations de contraintes, la fissure amorcée lors de la pré-immersion peut se propager sur quelques grains (2 ou 3 grains) par clivage.

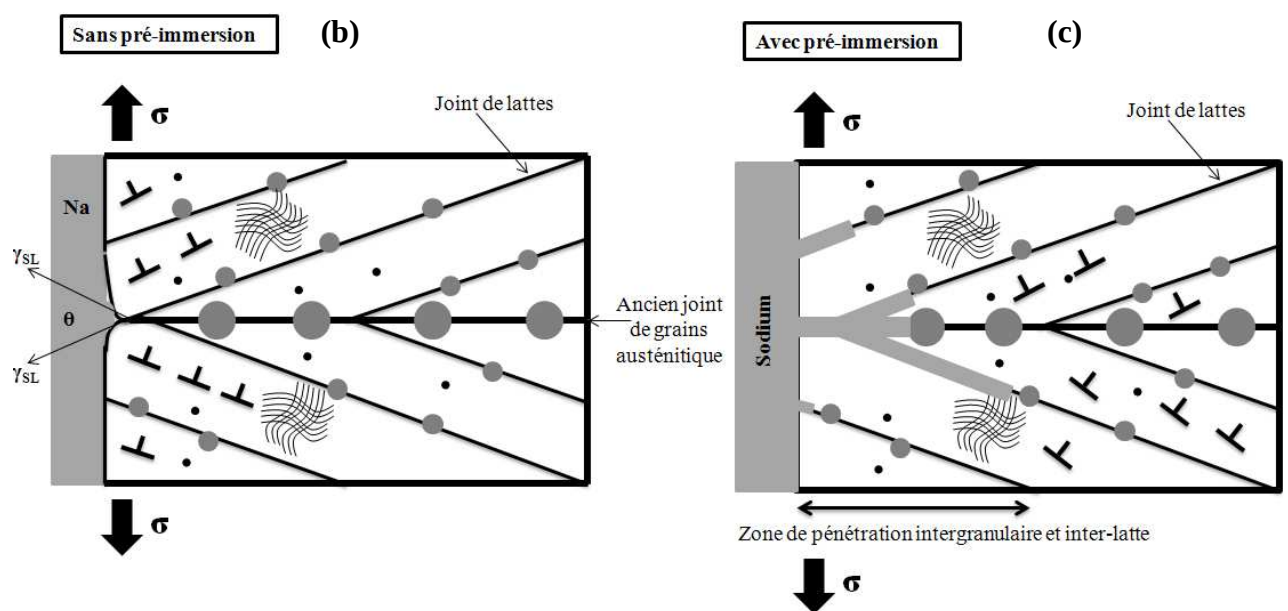
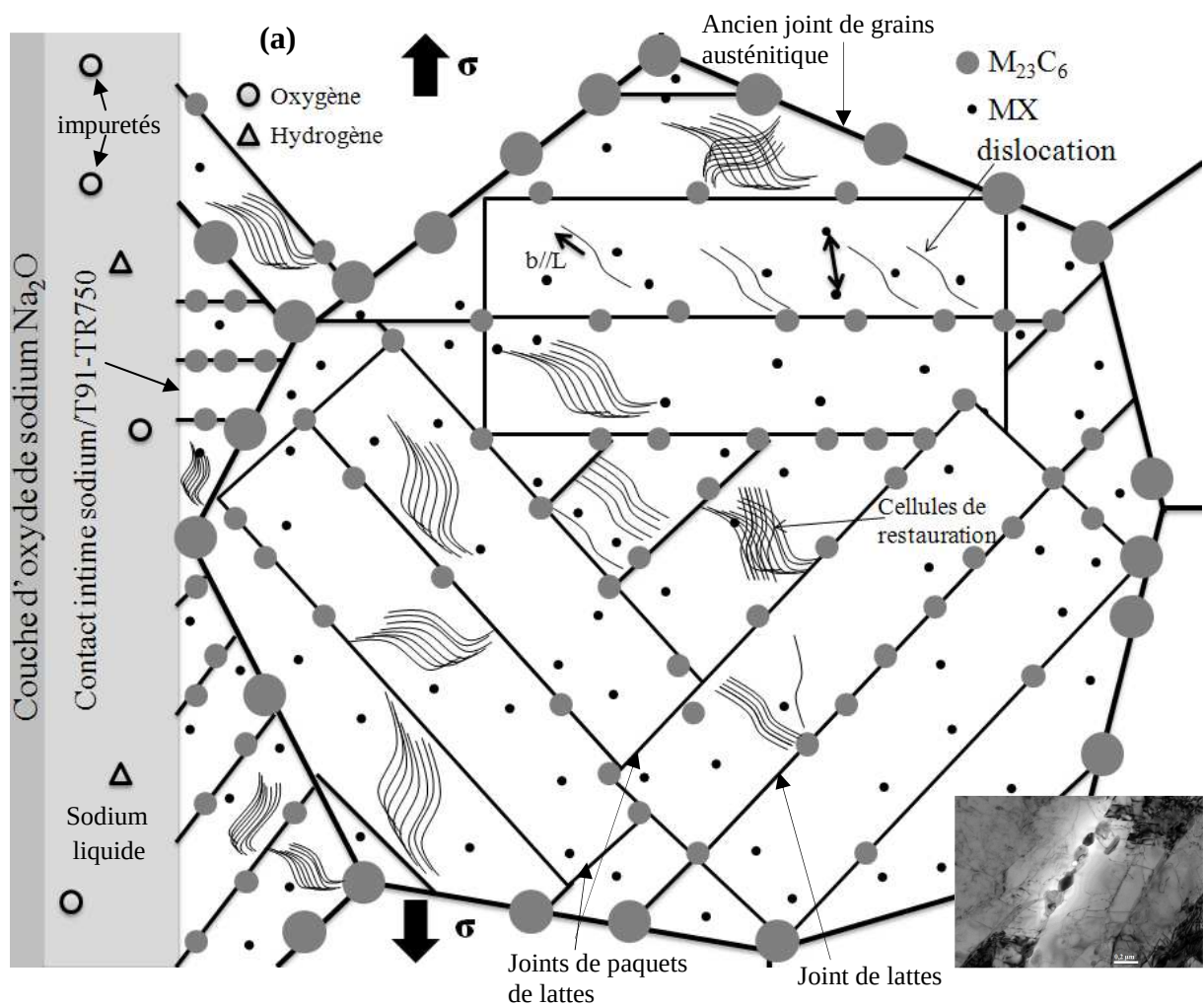


Figure IV.19 : Mécanisme proposé pour l'endommagement de l'acier T91-TR750 en présence de sodium : a) microstructure de l'acier T91-TR750 exposé au sodium, b) sans pré-immersion, c) après pré-immersion.

Le retour à la ductilité est attribué à un mouillage difficile des surfaces fraîchement créées par le sodium et à un écrouissage en pointe de fissure, permettant d'amorcer des fissures ductiles par nucléation, croissance et coalescence des cavités.

La fragilisation de l'acier T91 par le sodium liquide a été principalement déclenchée par le durcissement structural de l'acier grâce à une température de revenu de 550 °C. En effet, l'acier T91-TR550 est très sensible à la décohésion intergranulaire et inter-lattes en présence de sodium. Ce résultat nous amène à proposer un modèle de fragilisation en s'appuyant sur les différences :

- microstructurales et de composition des joints de lattes (JL) et joints de grains (JG),
- en termes de mouillabilité (contact intime).

IV.3.2. Modèle de FML de l'acier T91-TR550 par le sodium sans pré-immersion

Lors de la déformation de l'acier T91-TR550 en présence de sodium liquide, la couche native d'oxyde de chrome se rompt sous l'effet des contraintes (biaxiales en SPT), ce qui permet un contact intime entre le sodium et la surface de l'acier. En effet, les anciens joints de grains austénitiques et les joints de lattes et de paquets de lattes sont mis à nu. Ils sont désormais en contact avec le sodium liquide. Deux conditions sont essentielles à la pénétration du sodium et l'amorçage des fissures fragiles intergranulaires et inter-lattes, selon les résultats du SIMS. Il s'agit d'une déformation plastique, donc de nucléation de dislocations éventuellement le long des joints de grains et de lattes et d'une température suffisante pour le mouillage des joints de grains. Nous avons constaté dans le chapitre III.1.5 (conditions de mouillage) que les aciers T91-T et T91-TR550 sont fragilisés par le sodium avec ou sans pré-immersion, tandis que l'acier T91-TR750 requiert une pré-immersion. Les deux matériaux les plus durs (T91-T et T91-TR550) semblent présenter des aptitudes différentes au mouillage vis-à-vis du sodium. Un bon mouillage peut favoriser une pénétration intergranulaire ou inter-lattes. Cette pénétration du métal liquide est régie par l'énergie de joint de grains (γ_{JG}) qui est égale au double de $\gamma_{SL}\cos(\theta/2)$, où γ_{SL} est l'énergie d'interface solide/liquide et θ est l'angle dièdre. γ_{JG} et γ_{SL} sont deux paramètres qui dépendent de la composition chimique et cristallographique du joint de grains (ou joint de lattes) et de l'énergie de surface du solide. L'évolution de ces paramètres semble jouer un rôle important dans la pénétration intergranulaire du métal liquide et une éventuelle FML.

Les joints de grains et les joints de lattes de l'acier T91-TR550 présentent une microstructure différente de celle de l'acier T91-TR750. En effet, un revenu à 550 °C conduit à la formation de précipités fins de $Cr_{23}C_6$ aux JG et des précipités de type MX, très finement distribués à l'intérieur des lattes de l'acier T91-TR550. La présence de ces précipités très fins s'explique par une température de revenu faible ne permettant pas leur croissance et coalescence, ce qui durcit l'acier T91-TR550. En revanche, l'acier T91-TR750 présente des précipités intergranulaires et inter-lattes qui sont grossiers. La présence de ces précipités au niveau des joints de lattes semble immuniser l'acier T91-TR750 contre la pénétration du sodium et la décohésion intergranulaire et inter-lattes en sodium. Par contre, l'absence des précipités inter-

lattes semble favoriser la décohésion des joints de lattes de l'acier T91-TR550 en présence de sodium, en facilitant sa pénétration à priori.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à la composition chimique des joints de grains et des joints de lattes des aciers T91-TR750 et T91-TR550 afin de trouver des différences nous permettant d'expliquer la pénétration intergranulaire dans le cas de l'acier T91-TR550.

La figure IV.20 a été obtenue en SIMS en polarisation négative, après décapage à l'oxygène d'une surface de $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ avec une vitesse de 0,3 nm/s.

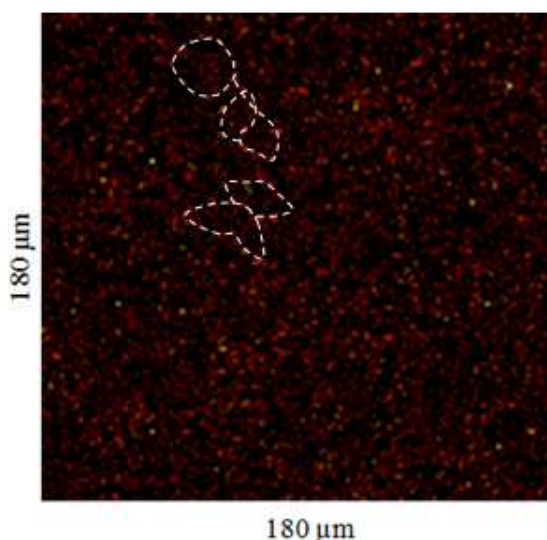


Figure IV.20 : Distribution du phosphore dans l'acier T91-TR550 sur une surface de $180 \times 180 \mu\text{m}^2$, comparaison avec des joints de grains.

Les observations effectuées au SIMS sur l'acier T91-TR750 ne montrent aucune trace d'impuretés intergranulaires ou inter-lattes. En revanche, les observations de l'échantillon d'acier T91-TR550 montrent une présence d'agrégats de phosphore (figure IV.20). La comparaison de ces agrégats avec la microstructure de l'acier dans la même zone analysée montre que le phosphore³⁹ se concentre au niveau des anciens joints de grains austénitiques, avec une présence non négligeable aux joints de lattes. Ces observations sont en accord avec les résultats de Christian [CHR-2001] qui souligne que les joints α , les parois inter-lattes et les dislocations jouent le rôle de courts circuits qui accélèrent la diffusion du phosphore vers les JG. Les observations effectuées sur l'acier T91-TR750 révèlent un appauvrissement des joints de grains et de lattes en phosphore. Nous n'avons pas pu observer la distribution du soufre pour les deux aciers, vu sa faible quantité. Nous supposons alors, dans notre modèle, que le

³⁹ Le phosphore est un élément d'addition qu'on trouve dans l'acier T91. Il améliore la trempabilité et l'usinabilité des aciers à bas taux de carbone, et retarde la décomposition de la martensite des aciers au silicium. Dans les aciers faiblement alliés contenant ~0,1% de carbone, le phosphore augmente la résistance à la corrosion atmosphérique à haute température. En revanche, sa présence en grandes quantités diminue la ductilité et la ténacité, et augmente la fragilité des aciers trempés à Mn, Cr, Mn-Cr, Cr-Ni et Cr-Mn [TOT-2006]. Le phosphore a une grande tendance à ségréger dans les joints de grains conduisant à la fragilisation [ISL-2003], [SAT-2008], et à la corrosion intergranulaire de certains aciers inoxydables austénitiques. Sa ségrégation intergranulaire peut être, toutefois, contrôlée en choisissant la température du revenu appropriée.

phosphore ségrégré lors du revenu à 550 °C modifie l'énergie de joints de grains et de lattes, ce qui facilite le mouillage et la pénétration du sodium et favorise la rupture intergranulaire.

Notre hypothèse est en concordance avec les calculs de Yamaguchi [YAM-2010] qui suggère que la ségrégation intergranulaire de soufre et de phosphore peut réduire l'énergie de cohésion intergranulaire γ_{int}^{40} de certains types de joints de grains des aciers à bas taux de carbone, ainsi que du fer CC [MIS-1986], [ISL-2003], [YAM-2010]. Yamaguchi [YAM-2010] a calculé cette énergie pour le fer CC, en prenant un joint de grains de torsion, symétrique $\Sigma 3(111)$. Le changement de l'énergie de cohésion intergranulaire représente une clé pour expliquer la fragilisation des JG des métaux. Cette énergie est donnée par [YAM-2010] :

$$2\gamma_{\text{int}} = (2\gamma_s + \Delta E_s^{\text{seg}} \Gamma_s) - (\gamma_{\text{JG}} + \Delta E_{\text{JG}}^{\text{seg}} \Gamma_s) = 2\gamma_s - \gamma_{\text{JG}} - (\Delta E_{\text{JG}}^{\text{seg}} - \Delta E_s^{\text{seg}}) \Gamma_s \quad \text{IV.1}$$

Où γ_s et γ_{JG} sont respectivement l'énergie de surface et l'énergie de joint de grains, $\Delta E_{\text{JG}}^{\text{seg}}$ est la variation de l'énergie de ségrégation au niveau de joint de grains (en kJ/mol ou ev/atome), ΔE_s^{seg} est la variation d'énergie de surface ségrégée (en kJ/mol ou ev/atome), Γ_s représente l'excès de moles n de l'espèce soluté par unité de surface du joint de grains. Γ_s en fonction de la fraction molaire de soluté en matrice X est donné par l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma_s = - \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_s} \right]_T \quad \text{IV.2}$$

R est la constante des gaz parfaits. La pente de la courbe $(d\gamma/d\ln X)$ pour $X = 0$ indique la tendance à la ségrégation du soluté aux joints de grains. En exploitant cette loi de Gibbs, Mortimer [MOR-1975] a étudié l'évolution de l'énergie de joint de grains et de l'énergie de surface du fer, en fonction de X_s , la teneur en phosphore (figure IV.21).

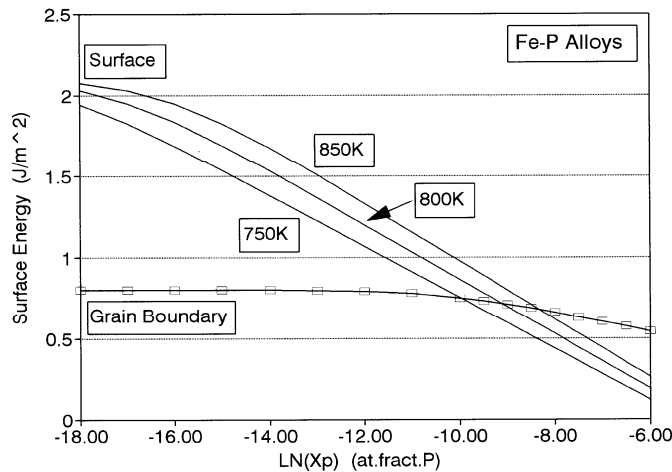


Figure IV.21 : Evolution de l'énergie du joint de grains et de l'énergie de surface du fer en fonction de la teneur des atomes du phosphore ségrégrés [MOR-1975].

⁴⁰L'énergie de cohésion des joints de grains γ_{int} représente l'énergie de deux surfaces fraîches, nouvellement créées, moins l'énergie du joint de grains.

En présence d'une phase liquide, les conditions de mouillage parfait et de fragilisation des joints de grains seraient propices à partir du point d'intersection entre l'énergie de surface et celle du joint de grains (figure IV.21). La pénétration du sodium s'effectue par diffusion et dissolution, ou par adsorption des atomes du métal liquide. L'adsorption peut réduire l'énergie du joint de grains γ_{JG} , en influant directement sur la contrainte de cisaillement nécessaire pour amorcer une fissure intergranulaire. Cette contrainte est donnée à haute température en l'absence d'un métal liquide par [DIE-1988] :

$$\tau = \left(\frac{3\pi\gamma_{JG}G}{8(1-\nu)L} \right)^{0,5} \quad \text{IV.3}$$

Où γ_{JG} est l'énergie du joint de grain, ν coefficient de Poisson, G module de cisaillement, L est la taille de grain. Une diminution de γ_{JG} due à une diffusion d'un métal liquide ou à la migration des impuretés conduit à la diminution de la contrainte à rupture.

Application numérique : γ_{JG} (2 J/m²), ν (0,3), G (75 GPa), L (20 μ m) :

$$\tau = \left(\frac{3\pi \cdot 2.75 \cdot 10^9}{8(1-0,3) \cdot 20 \cdot 10^{-6}} \right)^{0,5} = (126 \cdot 10^{14})^{0,5} = 112 \text{ MPa.}$$

Une réduction de 50 % de l'énergie du joint de grains ($\gamma_{JG} = 1 \text{ J/m}^2$) due à un éventuel effet combiné ségrégation de phosphore-adsorption du métal liquide permet d'amorcer une fissure intergranulaire pour une contrainte de cisaillement de 79 MPa au lieu de 112 MPa.

La diminution de l'énergie de cohésion des joints de grains des aciers T91-TR550 et T91-T due à la ségrégation du phosphore n'est pas suffisante pour les fragiliser, car leur comportement est ductile à l'air. En revanche, cette diminution de la cohésion facilite la tâche au sodium qui devrait encore diminuer l'énergie de cohésion après pénétration, pour séparer les joints de grains. Cette hypothèse est aussi suggérée par plusieurs auteurs, concernant la FML d'autres couples solide/liquide [LAP-2005]. Dans notre modèle, nous supposons que la ségrégation et l'absence de précipités inter-lattes permettent la pénétration du sodium. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de l'affaiblissement de la cohésion intergranulaire, en permettant la rupture fragile : l'adsorption ou la diffusion. La figure IV.22.a illustre la microstructure de l'acier T91-TR550, qui est en contact avec le sodium liquide. L'amorçage des fissures intergranulaires pourrait s'effectuer lorsque les dislocations émises sont bloquées, empilées sur les précipités intra-lattes, ce qui augmente les contraintes au niveau du joint de grains et accentue la pénétration du sodium. La présence du sodium au niveau des JG pourrait affaiblir les liaisons atomiques, en permettant d'atteindre l'énergie nécessaire à la décohésion donnée par l'équation IV.1 (figures IV.22.b et c).

Le champ de contraintes engendré sur le joint de grains lors de la déformation plastique est très hétérogène car la morphologie des grains est texturée. Ceci pourrait induire un gradient de contraintes le long de ce joint de grains. Ce gradient va favoriser la pénétration du sodium en modifiant les coefficients de diffusion (modèle de Klinger et Rabkin [KLI-2010]). Après la pénétration du métal liquide, d'autres contraintes sont engendrées et dépendent de la taille du soluté (atome de sodium) et de ses variations de volume molaire [LOZ-2008], [KLI-2010].

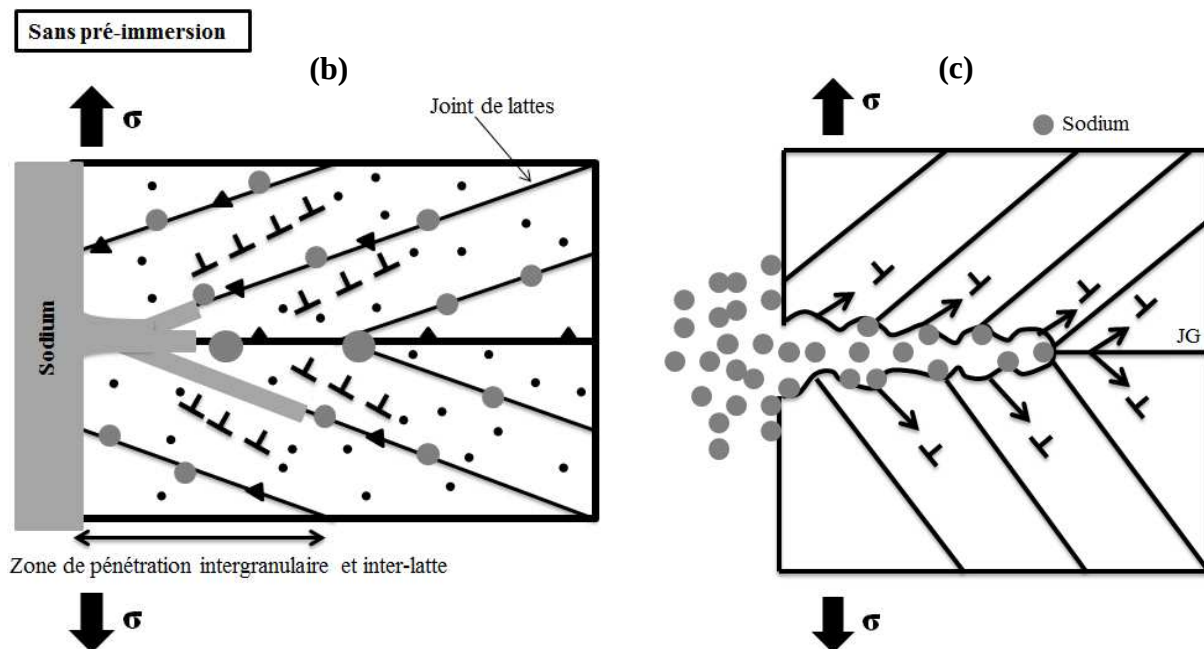
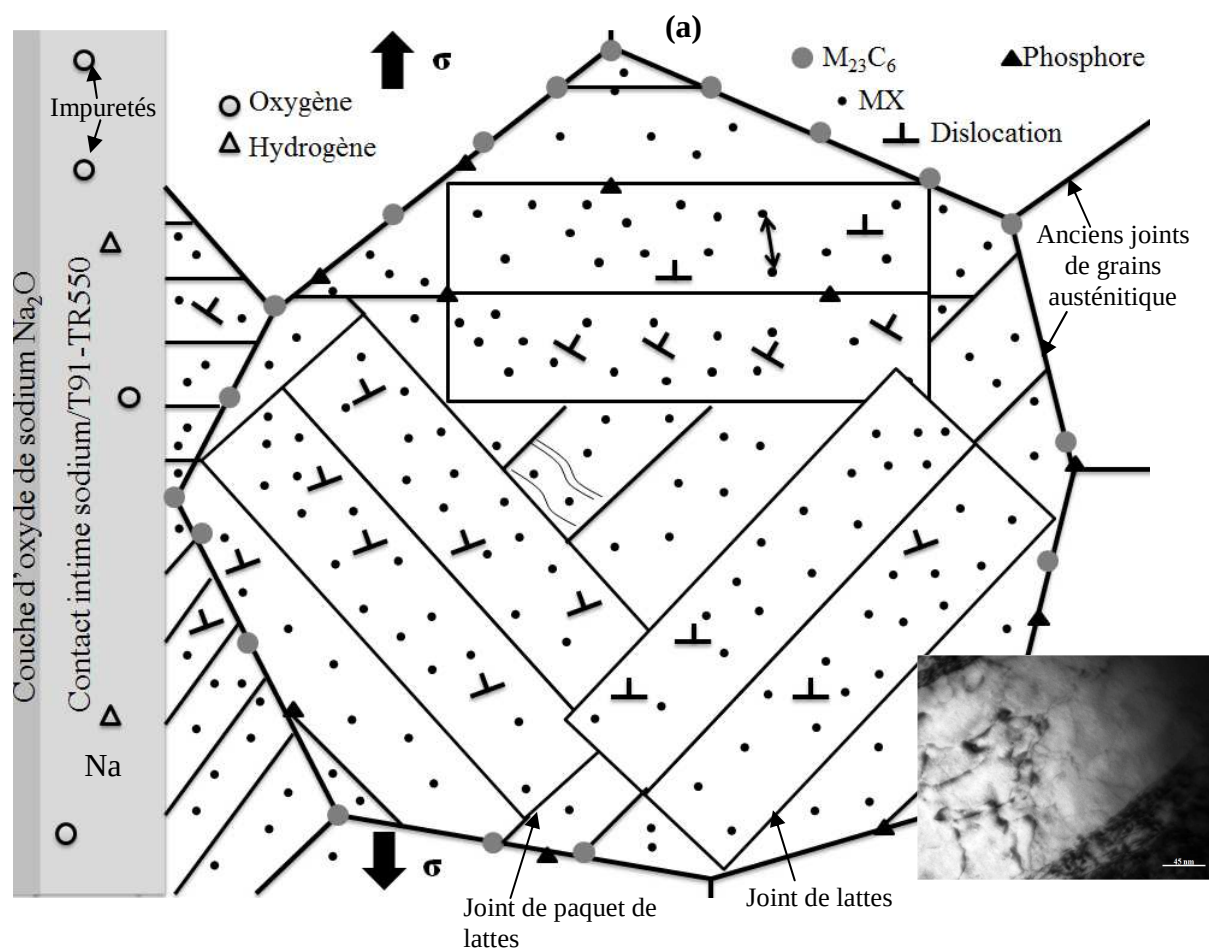


Figure IV.22 : Mécanisme proposé pour l'endommagement de l'acier T91-TR550 en présence de sodium : a) Microstructure de l'acier T91-TR550, b) pénétration intergranulaire du sodium, c) propagation de la fissure fragile en sodium.

Le sodium pénétré au niveau des joints de grains de l'acier T91-TR550 peut affaiblir le joint de grains par :

- un effet de taille,
- suite à un échange électronique,
- une dissolution de certains éléments des joints de grains dans le sodium (cette hypothèse est étudiée d'une manière détaillée dans le chapitre suivant).

Dans le cas de l'alliage Al-5molMg, l'amorçage des fissures est attribué à la taille des atomes de sodium, suivant le modèle de Seah [SEAH-1980]. Ce modèle suppose que le joint de grains est d'autant plus fragilisé que la taille de l'atome ségrégué est supérieure à celle des atomes de la matrice. Seah a montré que l'énergie à rupture intergranulaire dépend de la différence de l'enthalpie de sublimation par unité de surface entre la matrice et les atomes ségrégués [SEAH-1980]. La réduction de l'énergie de rupture (ΔF) due à la ségrégation d'impuretés est alors donnée par :

$$\Delta F = \frac{Z_g}{Z} X_b (H_A^{\text{Sub}*} - H_B^{\text{Sub}*}) \quad \text{IV.4}$$

Z est le nombre de coordination du cristal pur, Z_g est le nombre de coordination des atomes se trouvant sur une face du joint de grains. X_b est la fraction surfacique des atomes B ségrégués sur un joint de grains. $H_{A,B}^{\text{Sub}*}$ représente l'enthalpie de sublimation de A et B, par unité de surface, dérivée de respectivement $H_A^{\text{Sub}*} = H_A^{\text{sub}} / N a_A^2$, où N est le nombre d'Avogadro et a_A est la surface de l'atome A par rapport à la surface [HOR-2001]. En se basant sur cette relation de Seah et en supposant que $X_b = 1$ et Z_g/Z constant, Horikawa et al ont montré l'impact fragilisant du sodium, du lithium, du calcium et du strontium sur les JG de l'aluminium (figure IV.23). L'effet du sodium envers les JG de l'aluminium est confirmé par Suzuki et al [SUZ-1999]. En revanche, les calculs ab initio montrent que le sodium diminue la densité des électrons de valence des joints de grains d'aluminium [SUZ-1999]. Ces calculs suggèrent que le degré de fragilisation dépend du comportement des électrons de valence.

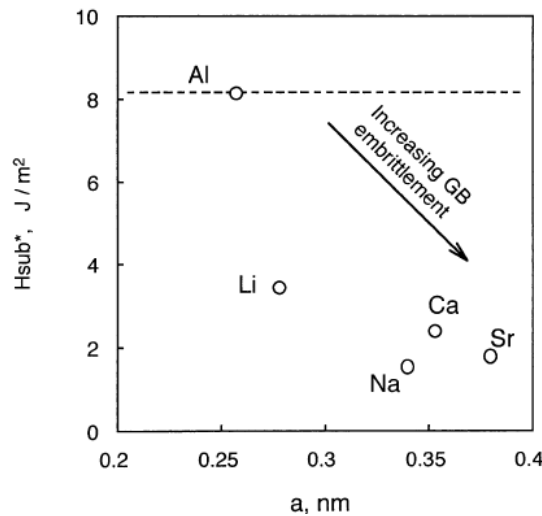


Figure IV.23 : La relation entre l'enthalpie de sublimation $H_{\text{Sub}*}$ (J/m²) et la taille atomique [HOR-2001].

Le sodium, tout comme le bismuth, est fragilisant, très peu soluble dans le cuivre et ne forme aucun composé stable avec le cuivre. La structure électronique et atomique du JG de torsion $\Sigma 5(310)[001]$ du cuivre a été déterminée. La figure IV.24.a montre que l'énergie de séparation du JG de torsion $\Sigma 5(310)[001]$ du cuivre diminue linéairement avec l'excès en atomes de sodium et de bismuth dans le JG [LOZ-2008]. Un modèle basé sur l'effet microstructural de la taille des atomes de sodium et de bismuth a été proposé [LOZ-2008]. Ce modèle interprète la rupture intergranulaire du cuivre par le sodium et par le bismuth indépendamment du transfert de charge [LOZ-2008]. La présence d'atomes de sodium (paramètre de maille 4,9779 Å) ou de bismuth (paramètre de maille 4,9048 Å) au niveau des joints de grains de cuivre (paramètre de maille 3,527 Å) conduit à l'expansion de ces joints de grains (figure IV.24.b). Il s'agit de la combinaison de deux mécanismes, dont le premier consiste à étirer la liaison Cu-Cu suite à la substitution d'un atome de Na au niveau du JG et le deuxième implique l'insertion d'une impureté dans la lacune due à cet étirement [LOZ-2008].

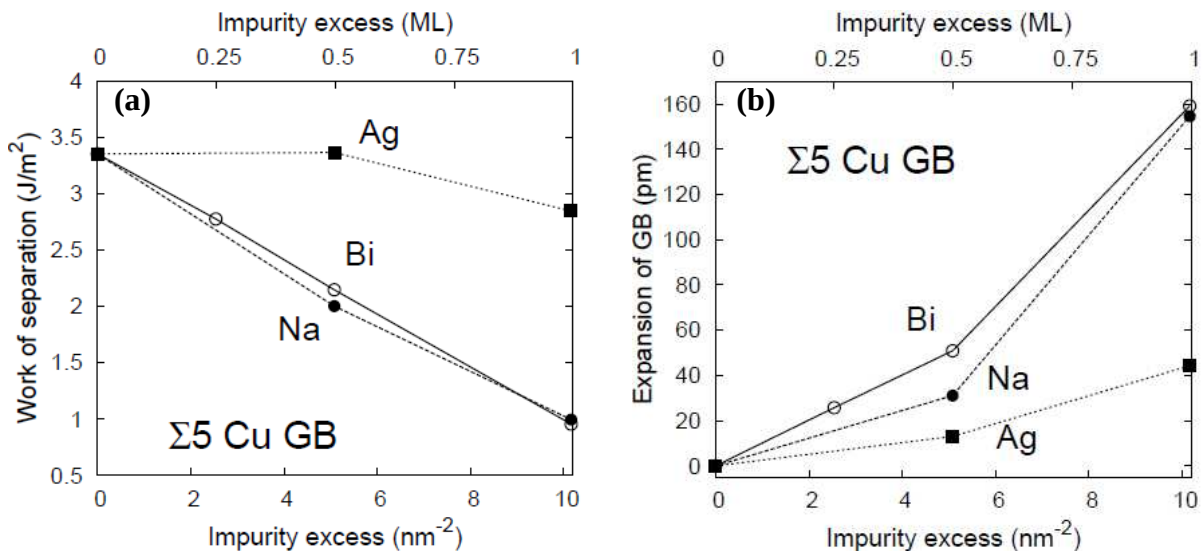


Figure IV.24 : a) et b) Evolution du travail de séparation intergranulaire et de l'expansion du joint de grains avec l'excès en impuretés (Na en cercles pleins) dans le joint de grains du cuivre de type $\Sigma 5(310)[001]$ [LOZ-2008].

L'amorçage des fissures pour l'acier T91-TR550 au niveau des joints de grains s'étend sur environ 5 grains. Cette taille de fissure semble être suffisante pour permettre la transition de l'endommagement intergranulaire-transgranulaire. En effet, les essais effectués sur des échantillons de SPT indentés ou encore les échantillons entaillés de flexion, montrent que le mode de propagation est transgranulaire. Les observations effectuées sur les faciès de rupture attaqués chimiquement montrent qu'il s'agit d'une décohésion inter-lattes et inter-paquets de lattes. Dans notre modèle, on suppose qu'en pointe des fissures intergranulaires amorcées, l'état de contraintes permet d'activer d'autres systèmes de glissement près du joint de grains, mais aussi le long des joints de lattes. Ces systèmes de glissement secondaires et tertiaires vont dans un premier temps relaxer les dislocations empilées sur les précipités de type MX. Pour une même contrainte σ_a , l'énergie reçue par l'acier T91-TR750 va être dissipée dans le glissement des dislocations à l'intérieur des lattes, tandis que celle absorbée par l'acier T91-

TR550 va être plutôt transmise aux joints de lattes, vu la difficulté pour faire glisser des dislocations à l'intérieur des lattes. L'énergie de joint de lattes semble être plus influencée par l'émission de dislocations, ce qui pourrait favoriser la pénétration du sodium et la décohésion des joints de lattes. Dans le cas d'une déformation plane, la condition de propagation d'une fissure fragile intergranulaire dans les matériaux élasto-plastiques est donnée par [YAM-2010] :

$$\frac{(1 - \nu^2)(\sigma^*)^2 \pi a_c}{E} \geq \gamma_P + 2\gamma_{int} \quad \text{IV.5}$$

Où ν est le coefficient de Poisson, σ^* est la contrainte locale de rupture appliquée à la fissure à l'échelle micrométrique, a_c est la demi-longueur de la fissure, γ_P est le travail plastique, γ_{int} est l'énergie de cohésion du joint de grains (ou de joint de paquets de lattes dans notre cas). L'entité de gauche représente le taux d'énergie libérée (J/m^2), tandis que l'entité de droite est la somme du travail plastique et de l'énergie de cohésion du joint de grains. Autrement dit, la propagation fragile de la fissure intergranulaire a lieu si l'énergie élastique libérée est supérieure ou égale à l'énergie nécessaire à la formation de nouvelles surfaces au niveau des joints de grains et joints de lattes plus le travail associé dû à la plasticité générée. L'activation d'autres systèmes de glissement (secondaires et tertiaires) dans les lattes crée des hétérogénéités de contraintes le long des joints de lattes, ce qui diminue γ_P et peut favoriser la pénétration inter-lattes du sodium. Le contact entre le métal liquide et le joint de lattes peut réduire γ_{int} (par adsorption par exemple). Jokl et al [JOK-1980] démontre que γ_P varie d'une manière monotone avec γ_{int} ($\gamma_P = 2\gamma_{int}$). Une légère diminution de γ_{int} réduit d'un facteur 2 l'énergie γ_P , ce qui rend la propagation fragile des fissures plus propice au niveau des joints de lattes.

Effet de la température sur la propagation de fissure en milieu sodium

La FML de l'acier T91 par le sodium liquide dépend de la température et de la vitesse de déplacement (déformation). En effet, pour des vitesses inférieures à 0,05 mm/min et une température supérieure à 200 °C, une transition ductile-fragile a été observée. Cette fragilisation est favorisée, voire déclenchée, par une pré-immersion permettant de dissoudre la couche native d'oxyde de chrome et d'obtenir un mouillage parfait de la surface du matériau par le sodium liquide. La température a un rôle déterminant dans la FML et influe sur :

- les propriétés du sodium liquide :
 - tension de surface et viscosité dynamique,
 - taux d'impuretés non métalliques (O, H),
- la plasticité de l'acier T91,
- les conditions de contact T91/Na :
 - mouillage et angle de contact θ_c et angle dièdre θ ,
 - pénétration intergranulaire,
 - diffusion intergranulaire.

La figure IV.25 présente les puits de ductilité des aciers T91-TR550 et T91-TR750, ainsi que l'évolution de la viscosité du sodium, l'exposant d'écrouissage (n) et le volume d'activation (V_a) de l'acier T91 en fonction de la température. A 150 °C, ces deux aciers présentent un

comportement ductile indépendamment du milieu, où n et V_a de l'acier T91-TR750 sont respectivement 5,2 et $55.b^3$ [KEL-2010]. A cette température, le sodium est visqueux ($0,55.10^{-3}$ poiseuilles) et sa mouillabilité est très faible. A 200 °C, une diminution de la ductilité de l'acier T91-TR750 ainsi qu'une transition ductile-fragile pour l'acier T91-TR550 ont eu lieu. Cette transition est accompagnée par (figure IV.25) :

- un fort accroissement de V_a et n jusqu'à respectivement $80.b^3$ et 8. Cette augmentation de V_a se traduit par l'augmentation du chemin parcouru par les dislocations (vis) dans la matrice,
- une diminution de 15 % la viscosité dynamique du sodium ($0,47.10^{-3}$ poiseuilles), ce qui améliore le mouillage de l'acier T91 par le sodium liquide. Le mouillage parfait est essentiel au déclenchement de la FML de l'acier T91-TR750. En effet, les échantillons pré-immersés à 500 °C pendant une semaine présentent un contact intime avec le sodium subissent une rupture transgranulaire lors d'une sollicitation mécanique en présence de sodium,
- une légère augmentation de la solubilité de l'oxygène et de l'hydrogène, allant de 3 à 12 ppm et de 0,2 à 1,2 ppm respectivement.

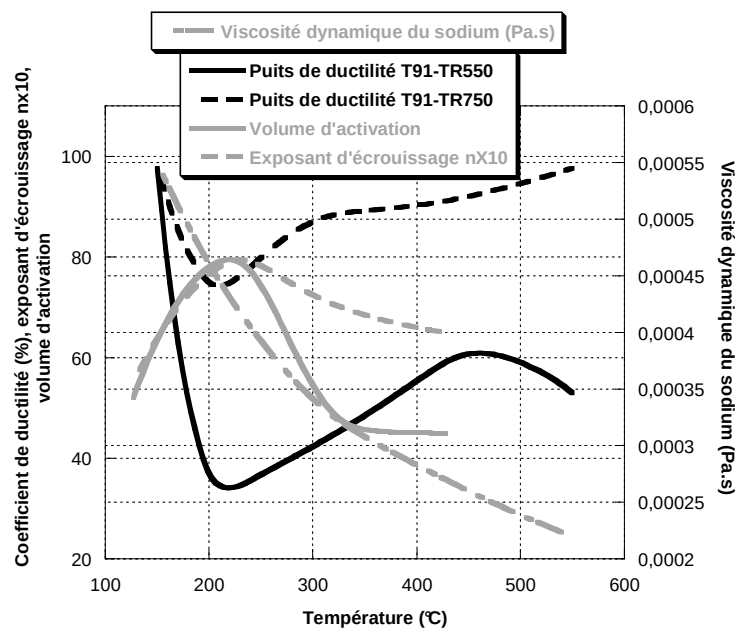


Figure IV.25 : Evolution des différents paramètres de la ductilité de l'acier T91 [KEL-2010] et de la viscosité du sodium en fonction de la température.

Entre 200 et 450 °C, le retour à la ductilité des deux aciers semble être en harmonie avec la diminution de V_a et n , qui chutent respectivement jusqu'à $65.b^3$ et 4,5 à 427 °C (valeurs pour l'acier T91-TR750), à cause du réarrangement et de l'enchevêtrement des dislocations, formant des cellules de restauration [KEL-2010]. Cette diminution du parcours moyen des dislocations est vraisemblablement plus importante dans l'acier T91-TR550, à cause des interactions avec les précipités MX finement distribués à l'intérieur des lattes. Ce retour à la ductilité en milieu sodium a lieu en dépit de la diminution de 50 % de la viscosité de ce dernier et de l'amélioration des conditions propices au mouillage parfait de la surface des

deux aciers. En revanche, le contact intime (angles θ_c et θ) peut être imparfait à cause de l'augmentation du taux d'impuretés dans le sodium liquide. Ceci est conforme aux résultats des tests mécaniques effectués sur des échantillons pré-immergés dans le sodium de haute pureté (1 ppm), où le degré de FML a été plus important à basse température. La présence d'oxygène dans le sodium conduit à la formation des oxydes Na_2O (stable), NaO_2 et Na_2O_2 (instables) [MOR-2001], qui peuvent précipiter en cas de forte teneur en oxygène ou à basse température [MOR-2001]. En effet, la surface de contact du sodium avec l'acier T91 après essai demeure intacte et brillante, tandis que celle recouvrant le bain de sodium a un aspect gris voire blanchâtre. Les couches d'oxydes recouvrant le bain de sodium peuvent être protectrices et imperméables vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène de la cellule.

IV.4. COMPARAISON AVEC LES MODELES DE RUPTURE FRAGILE EN PRESENCE DES METAUX LIQUIDES

Les courbes de SPT et de flexion 3 et 4 points montrent que le comportement élasto-plastique des aciers T91-TR550 et T91-T n'est pas affecté à l'échelle macroscopique par la présence de sodium liquide, de même que les limites d'élasticité de ces deux aciers. La germination et la propagation des fissures fragiles en milieu sodium ont eu lieu, par ailleurs, après une déformation plastique plus ou moins importante. En présence de sodium, la ténacité (K_{IC} et J_{IC}) de l'acier T91-TR550 chute suite à la pénétration intergranulaire (amorçage des fissures), et inter-lattes (propagation des fissures) du sodium liquide. Ceci peut être dû à :

- une dissolution d'un ou de plusieurs éléments d'alliage dans le sodium liquide,
- une diffusion intergranulaire du sodium liquide, modifiant la tenue des JG,
- une adsorption du sodium liquide, facilitant la propagation fragile des fissures,
- la combinaison de deux ou plusieurs mécanismes.

IV.4.1. FML par dissolution

Les modèles de dissolution évoqués dans le chapitre I ne semblent pas être les mieux adaptés pour expliquer la FML de l'acier T91 par le sodium. En effet, les modèles de Robertson-Glickman sont essentiellement basés sur la diffusion du métal liquide dans le métal solide. Dans le cas du sodium, les coefficients de diffusion de ce dernier dans le fer, le chrome ou le nickel sont très faibles dans la gamme de température de notre étude (150-550 °C). Néanmoins, nous allons confirmer ces résultats théoriques par la comparaison de nos résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de dissolution.

Nous avons calculé les vitesses maximales de propagation des fissures en exploitant le modèle de dissolution de Robertson-Glickman (chapitre I) et nous les avons comparées avec les vitesses expérimentales obtenues lors des essais de flexion 3 points. La vitesse de propagation des fissures fragiles en présence d'un métal liquide est donnée par [HAD-2009] :

$$V(T) = \frac{C_0 D \Omega^2}{k T \rho^2} \left[\frac{2 a \sigma_a^2}{E} - \gamma_s \right] \quad \text{IV.6}$$

C_0 est la concentration à l'équilibre du fer dans le sodium liquide à la température T . L'expression tenant compte de la teneur en oxygène dans le sodium (C_{0x} en g/cm³) est donnée par [POL-1977] :

$$\log C_0 (\text{g/cm}^3) = -0,89 - \frac{2347}{T} + 1,45 \cdot \log C_{0x} \quad \text{IV.7}$$

Dans nos calculs de C_0 , nous avons pris des valeurs de C_{0x} calculées à partir de la relation de Noden en fonction de la température, tout en sachant que le taux moyen d'oxygène dans notre cellule est d'environ 80±10 ppm.

Le coefficient de diffusion du fer dans le sodium en fonction de T est donné par [BIR-1960], [POL-1977] :

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Na}} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 4,9 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T}{\mu} \quad \text{IV.8}$$

Où μ est la viscosité dynamique (en poiseuilles) du sodium en fonction de T (en K). Elle est donnée par la relation empirique [MOR-2001] :

$$\log_{10} \mu (\text{poiseuille ou Pa.s}) = -2,49 + \frac{220,65}{T} - 0,49 \cdot \log_{10} T \quad \text{IV.9}$$

La vitesse maximale de propagation des fissures par dissolution $V_{\max}$ en présence de sodium liquide peut être déduite de l'expression $V(T)$ précédente, en effectuant les simplifications proposées par Robertson [ROB-1966] :

- la contrainte appliquée σ_a en pointe de fissure tend vers le module d'Young E ,
- le rayon de courbure ρ en pointe de fissure est proche du paramètre de maille (a) du fer,
- le rapport γ_s/ρ est négligeable devant $E/2$.

$$V_{\max} = \frac{C_0 D \Omega^2 E}{2 a k T} \quad \text{IV.10}$$

En revanche, dans notre cas, le rayon de courbure ρ en pointe de fissure des échantillons de flexion varie entre 50 et 80 μm . La formule la mieux adaptée sera alors :

$$V_{\max} = \frac{C_0 D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Na}} \Omega^2 E a}{2 \rho^2 k T} \quad \text{IV.11}$$

Où Ω est le volume atomique du fer (7,1 cm³/mol) et a est le paramètre de maille du fer (2,87 Å). Des mesures de la vitesse $V_{\max}$ ont été effectuées au fur et à mesure en exploitant les courbes force-déplacement de flexion en milieu sodium, précédemment présentées.

Expérimentalement, $V_{\max}$ est calculée en rapportant ($a_q - a_0$) sur le temps t_p , le temps nécessaire à la propagation de la fissure entre la force $P_{\max}$ et celle après rupture de l'échantillon. Les résultats de calcul de $V_{\max}$ (théorique et expérimentale) sont présentés au tableau IV.1.

T (°C)	150	200	300	400	450	500	550
$C_{0x} (g/cm^3) \times 10^{-6}$	3	12	96	414	740	1223	1904
$C_0 (g/cm^3) \times 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,10	1,57	4,60	12	27
$D_{Fe \rightarrow Na} \left(\frac{cm^2}{s} \right) \times 10^{-2}$	0,03	0,05	0,08	0,12	0,14	0,16	0,18
$E_{TR550} (GPa)$	205	205	200	200	195	190	190
$V_{max} (nm/s)$ -Modèle	$8,92 \cdot 10^{-5}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$	0,09	1,78	5,60	16	37
$a_q - a_0 (mm)$	0,20	0,35	0,25	0,20	0,26	0,25	0,20
$t_p (s)$	200	24	10	18	15	/	/
$V_{max-TR550} (nm/s)$ -expérimentale	$1 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^3$	$25 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	/	/

Tableau IV.1 : Résultats de calculs de la vitesse V_{max} déterminée expérimentalement et selon le modèle de Robertson.

Nous remarquons que V_{max} calculée à partir du modèle est beaucoup plus faible que celle obtenue lors des essais de flexion (tableau IV.1). De plus, cette vitesse V_{max} théorique augmente d'une manière exponentielle avec la température et avec la dissolution du métal solide dans le sodium, tandis la vitesse de propagation expérimentale est plutôt plus grande à basse température (200 et à 300 °C) qu'à haute température (450 et 550 °C). Le modèle de Robertson et Glickman ne semble pas être adapté à décrire la FML constatée pour les aciers T91-TR550 et T91-T en milieu sodium.

Parmi tous les éléments d'addition, le nickel semble être le plus soluble dans le sodium liquide. En effet, les analyses SIMS effectuées sur les échantillons T91-TR550 et T91-T pré-immersés dans le sodium liquide à 500 °C pendant une semaine montrent une stabilité dans la teneur en Ni entre le sodium et l'acier, alors qu'avant l'essai, %Ni dans l'acier T91 était de 0,17 % et de 0,6 ppm dans le sodium. En revanche, cette diffusion du nickel dans le sodium ne semble pas avoir eu lieu durant les tests effectués sur des échantillons non pré-immersés, où la durée de l'essai mécanique est courte (15-25 minutes).

L'expression de V_{max} ne met pas en exergue la contrainte appliquée, ce qui est en désaccord avec nos observations au SIMS, prouvant la pénétration du sodium sous contrainte et son absence sans sollicitation mécanique.

Un autre modèle de FML par dissolution a été proposé par Glickman-Robertson, puis développé par Glickman [GLI-1978], [GLI-2003] sous le nom de DCM⁴¹ (Mécanisme de dissolution-condensation en français). Il permet de calculer la vitesse de propagation des fissures fragiles, en prenant en considération la rugosité de surface induite par les conditions de mouillage. Selon ce modèle, la contrainte appliquée induit une augmentation du potentiel chimique des atomes du solide μ_s se trouvant en pointe de fissure, où l'énergie de surface est très faible. Cette augmentation représente une force motrice à un transfert de masse, favorisant la diffusion et conduisant à la localisation de la dissolution en pointe de fissure. Ce transfert de masse peut être rapide car la diffusion dans les métaux liquides est rapide. En effet, l'énergie d'activation E_L est très faible de l'ordre de 0,1 eV. Le coefficient de diffusion D_L est très grand d'environ $10^{-5} cm^2/s$ et l'énergie interfaciale solide-liquide est petite [GLIC-2011]. La vitesse de propagation des fissures V_{DCM} est proportionnelle à la concentration d'équilibre C_j de l'élément diffusé et à l'énergie de formation des crans thermiques U_j (thermal kinks). U_j représente le produit de l'énergie de surface solide/liquide γ_{SL} par le

⁴¹ DCM: dissolution condensation mechanism [GLI-2011].

volume atomique et par l'augmentation de la surface par unité de cran (kink) ($\Omega^{2/3}S_{SL}$) [GLIC-2011] :

$$V_{DCM} \sim C_j \sim \exp\left(\frac{-U_j}{kT}\right) \sim \exp\left(\frac{-\gamma_{SL}\Omega^{2/3}S_{SL}}{kT}\right) \quad IV.12$$

Nous remarquons que V_{DCM} est très sensible et varie de manière exponentielle avec l'énergie d'interface solide/liquide γ_{SL} . Une légère diminution de l'énergie d'interface par dissolution ou par adsorption peut entraîner une chute de la ténacité du métal solide et une accélération de la vitesse de propagation de la fissure fragile.

Une autre version du modèle DCM, nommé GALOP⁴², a été développée afin de décrire la rupture intergranulaire des polycristaux élasto-plastiques, sous contrainte de traction σ [GLI-2003]. Ce modèle présente deux processus agissant en série. Le premier processus est la formation de sillon intergranulaire selon le modèle classique de Mullins [MUL-1960], [GLI-2003] ; ce phénomène est contrôlé par la diffusion de la phase liquide. Le second processus est l'activation des dislocations et donc une déformation plastique locale en pointe de fissure qui agrandit le sillon (figures IV.26.a, b et c) [GLIC-2011].

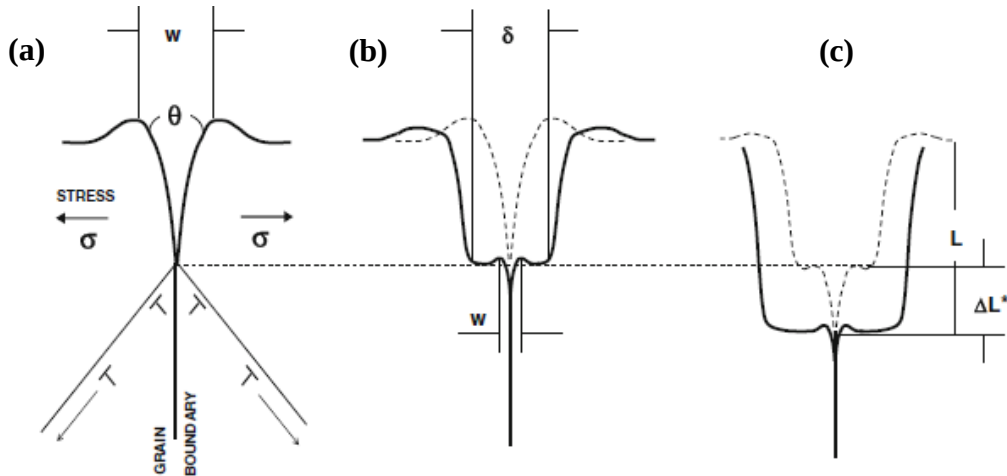


Figure IV.26 : Schéma du mécanisme de GALOP pour la FML des JG : a) Sillon formé sur un JG, soumis à une contrainte de traction en présence d'un métal liquide, b) Extension du sillon le long du JG, c) Emoussement et avancement du sillon d'un incrément de longueur ΔL^* [GLIC-2011].

Le premier processus donne la longueur du sillon en fonction de l'angle de mouillage entre le métal solide et le métal liquide (θ) et du temps (t) :

$$\Delta L = \text{ctg}\left(\frac{\theta}{2}\right) (Ct)^{\frac{1}{3}} \quad IV.13$$

Où C est donnée par l'expression :

$$C = \frac{D_L C_{\infty L} \gamma_{SL} \Omega}{kT} \quad IV.14$$

⁴² GALOP: grooving accelerated by local plasticity [GLI-2011].

Où D_L est le coefficient de diffusion du métal solide (MS) dans le métal liquide (ML), C_∞ est la solubilité à l'équilibre de MS dans ML, donnée par le diagramme d'équilibre. Dans le cas du sodium (contenant de l'oxygène) avec le fer, la concentration C_∞ en fonction de la température est calculée à partir de la relation précédemment évoquée ($C_0(\text{g/L})$) [POL-1977]. Si la vitesse d'amorçage de fissure est largement supérieure à celle d'élargissement du sillon (contrôlé par la diffusion), le seuil du facteur d'intensité de contraintes K_{TH} et la vitesse V_{II} seront donnés par :

$$K_{TH}^2 = \varphi \Delta L^* \operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right) \times (E\sigma_Y) \quad \text{IV.15}$$

Où φ est un facteur numérique compris entre 1 et 50, ΔL^* est la distance d'avancement du sillon (figures IV.26.a, b et c). Un faible incrément ΔL^* est synonyme d'un émoussement continu de la fissure fragile intergranulaire, dû à l'activation des dislocations (figure IV.26.a).

$$V_{II} = \frac{C}{\Delta L^{*2}} \left[\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^3 \quad \text{IV.16}$$

Ce modèle décrit amplement la FML de l'alliage d'aluminium (Al 7075) par le mercure. En effet, en prenant ΔL^* proche de quelques distances atomiques, Glickman [GLI-2003] a obtenu des valeurs de V_{II} (2.10^{-1} m/s) et K_{TH} ($\sim 1 \text{ MP.m}^{1/2}$) très proches de celles expérimentales. Nous avons calculé K_{TH} et V_{II} pour le couple Fe-Na, afin de vérifier une éventuelle compatibilité de nos résultats expérimentaux avec ce modèle. La déformation plastique de l'acier T91-TR550 en SPT (700 N) en présence de sodium (figure IV.27.a), à 450 °C et à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min conduit à la formation d'un sillon intergranulaire (figure IV.27.b). La formation d'un sillon peut confirmer l'absence de la dissolution au niveau de ce joint de grains [JOS-1998], [LAP-2005]. En effet, Joseph et al [JOS-1998] montrent que l'exposition du cuivre au bismuth liquide non saturé en cuivre à 600 °C conduit à une dissolution rapide et empêche la création d'un sillon. En revanche, en présence de bismuth saturé en cuivre pendant l'exposition, la formation de sillons intergranulaires se produit au bout de 4 heures [JOS-1998].

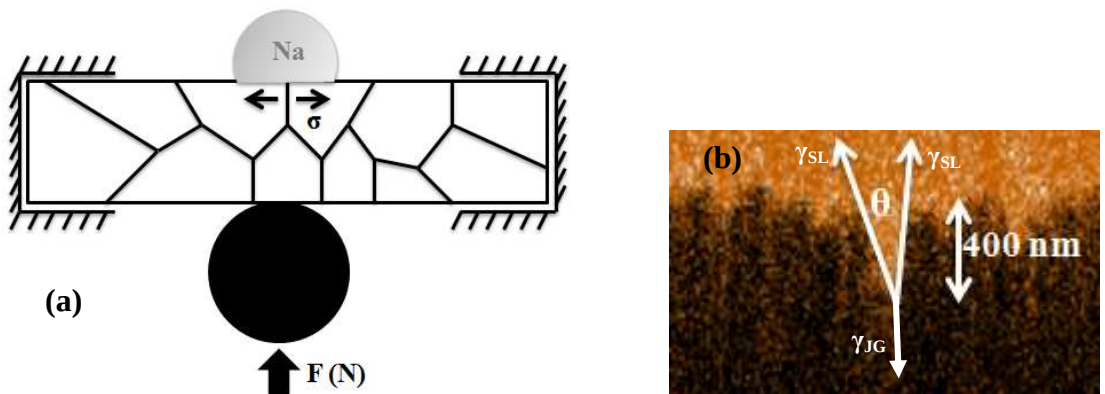


Figure IV.27 : a) JG soumis à une contrainte de traction (échantillon de SPT), en présence de sodium, b) Sillon résultant du contact entre le sodium et l'acier T91-TR550 à 450 °C, 0,05 mm/min, force F = 700 N.

Nous remarquons que le contact entre le sodium liquide et l'acier T91-TR550 pendant une semaine à 500 °C a conduit à l'altération de la surface de l'acier en la rendant rugueuse (figure IV.27.b). Si nous considérons un angle dièdre θ de 35°, ΔL^* de quelques distances interatomiques (20 Å), une limite d'élasticité de 500 MPa et un module d'Young E de 195 GPa, alors le calcul donne un K_{TH} de l'ordre de $1,27 \cdot 10^{-6} \text{ MPa} \cdot (\text{m})^{1/2}$ pour $\phi = 1$, et $9 \cdot 10^{-6} \text{ MPa} \cdot (\text{m})^{1/2}$ pour $\phi = 50$. Cette valeur de K_{TH} est très faible par rapport à celles issues de nos calculs expérimentaux où K_{IC} (T91-TR550, 450 °C) est de l'ordre de $40 \text{ MPa} \cdot (\text{m})^{1/2}$. Ceci laisse penser que le mécanisme de réduction de la ténacité n'est pas dû à la dissolution, et donc dû à l'adsorption.

IV.4.2.FML par adsorption

Le phénomène de FML par le sodium semble avoir lieu sans dissolution, ni échange électronique. Ceci nous oriente vers d'autres modèles, notamment vers le phénomène d'adsorption du sodium au niveau des surfaces et/ou des joints de grains austénitiques de l'acier T91. Cette hypothèse est consolidée par les suggestions de Bishop [BIS-1968], qui montre que l'adsorption des atomes d'un métal liquide au niveau des JG est d'autant plus favorisée lorsque sa solubilité dans le métal solide est limitée. En effet, la solubilité du fer dans le cadmium est de $2 \cdot 10^{-4} \%$ massique seulement à 400°C, alors que le fer est sévèrement fragilisé par le cadmium [WES-1967]. Les métaux qui présentent une susceptibilité à la FML par le sodium (Al, Cu, et Mg) [SHU-1974] y sont peu, voire non solubles et ne forment aucun composé intermétallique avec le sodium (annexe VI, diagrammes de phases Al-Na, Na-Cu, et Mg-Na). La solubilité mutuelle du fer dans le sodium est très faible. C'est aussi le cas pour la majorité des éléments d'addition, hormis le nickel à haute température et le soufre qui semble former certains composés intermétalliques avec le sodium (Na_2S) à partir de 300 °C (diagramme de phases Na-S, annexe VI) [SAN-1997].

Le tableau IV.2 récapitule les modèles proposés au fil des années, régissant la rupture fragile en milieu métal liquide. Les premiers modèles sont destinés à des matériaux purement élastiques. La propagation d'une fissure de taille a , d'une distance Δa (figure IV.28), requiert une énergie totale du système E_T composée :

- du travail des forces appliquées au matériau U ,
- de l'énergie élastique emmagasinée E ,
- de l'énergie de surface des deux lèvres fraîches, nouvellement créées γ_s .

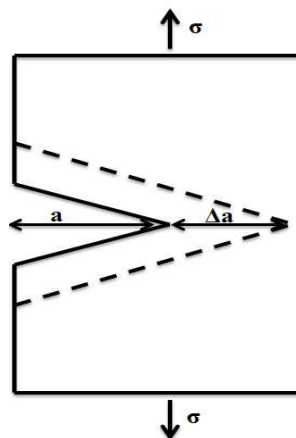


Figure IV.28 : Une fissure en extension.

Un critère de rupture fragile prend en considération la distribution du champ de contraintes autour de la fissure. En effet, pour un état de contraintes planes, le facteur d'intensité de contraintes en mode I K_I est égal à $(GE)^{1/2}$, où E est le module d'Young (tableau IV.2). Pour une contrainte appliquée σ_a , Irwin [IRW-1949] donne l'expression d'une contrainte critique σ_c , correspondant à K_{IC} , permettant la propagation fragile de la fissure (tableau IV.2).

Vers les années 50, Orowan [ORO-1950] a introduit une énergie de plasticité par unité de surface γ_p dans l'expression de Griffith pour une contrainte appliquée. En effet, pour un matériau ductile, la concentration de contraintes en pointe de fissure engendre une zone plastique, due à l'activation de dislocations. Le taux de restitution d'énergie devient alors : $G = 2\gamma_s + 2\gamma_p$, et la contrainte critique σ_c est plus grande (tableau IV.2).

Modèles/lois	Matériau	Critères
Griffith-1920 [GRI-1920]	parfaitement élastique	La propagation d'une fissure de taille a d'une distance Δa , a lieu quand l'énergie mécanique (la somme de l'énergie élastique emmagasinée, et l'énergie potentielle des forces appliquées) compense celle requise à la création de 2 nouvelles surfaces fraîches. $G > 2\gamma_s$
		Concentration de contraintes : $K_{Ic} = (2E\gamma_s)^{1/2}$
Irwin-1949 [IRW-1949]		Contrainte théorique de propagation de fissure : $\sigma_c = 2\left(\frac{E\gamma_s}{\pi a}\right)^{1/2}$
Orowan-1950 [ORO-1950]	Elasto- plastique	$\sigma_c = 2\left(\frac{E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a}\right)^{1/2}$
Weertman-1978 [WEE-1978]		$\sigma_c = 2\left(\frac{E\gamma_s}{\pi a(\pi - \beta)}\right)^{1/2}$ 0 (matériau élastique) $\leq \beta \leq \pi$ (matériau ductile)
Thomson-1978 [THO-1978]		$\frac{K_I^2}{K_{Ieff}^2} = \left(\frac{\eta\gamma_s}{\epsilon_0^3\lambda\mu b}\right)^{\frac{1-n}{3n}}$

Tableau IV.2 : Evolution des critères de rupture fragile dans les matériaux élastiques et élasto-plastiques.

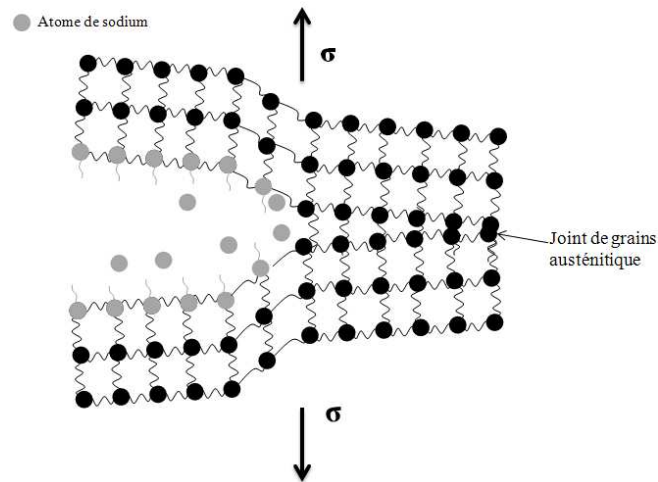
Une approche de l'énergie plastique γ_p en fonction de la contrainte appliquée et de la taille de fissure a , a été donnée par Weertman [WEE-1978] :

$$\gamma_p = \beta \frac{a \cdot \sigma_a^2}{4E} \quad \text{IV.17}$$

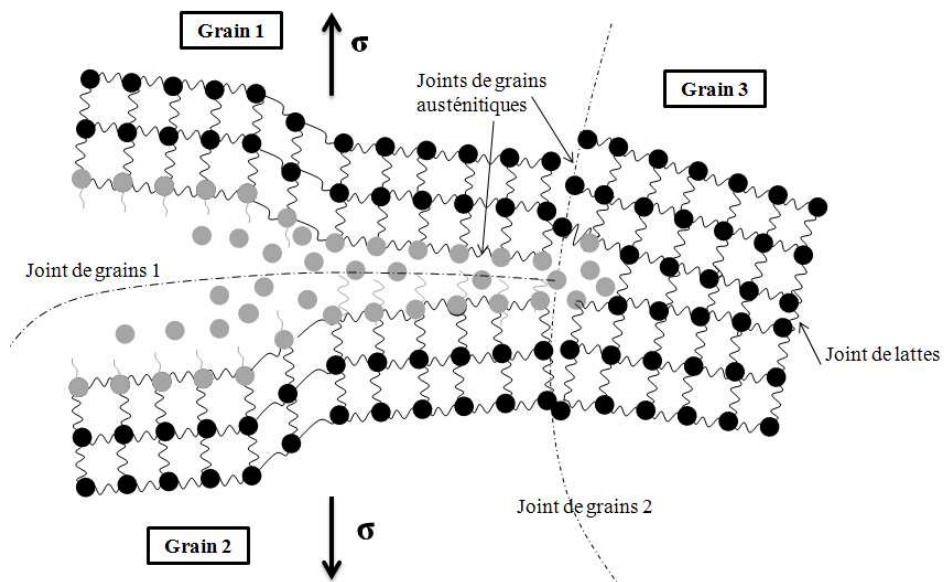
Où β est un coefficient dépendant de l'exposant d'écrouissage du matériau n . Il tend vers 0 pour n élevé et vers π pour un matériau purement élastique. La contrainte critique σ_c incluant l'expression de Weertman est présentée dans le tableau IV.2.

Nous remarquons que tous ces modèles mettent en évidence la proportionnalité entre l'énergie de surface γ_s et la contrainte critique de propagation de la fissure fragile. La diminution de γ_s peut s'effectuer par adsorption des atomes du métal liquide en pointe de fissure et conduit à la diminution de la ténacité du matériau. L'adsorption des atomes de l'eutectique Pb, Pb-Bi et Sn sur les plans (011) du fer CC réduit γ_s jusqu'à respectivement 27, 35 et 28 % [LEG-2002]. La figure IV.29.a présente l'amorçage d'une fissure le long d'un joint de grains austénitique suite à l'adsorption des atomes de sodium. Une fois la taille critique atteinte, une transition du chemin préférentiel de propagation de la fissure a lieu sous l'effet de triaxialité de contrainte et de l'adsorption (figures IV.29.b et c).

(a) Amorçage intergranulaire des fissures



(b) Transition décohésion intergranulaire → inter-lattes



(c) Propagation inter-lattes des fissures

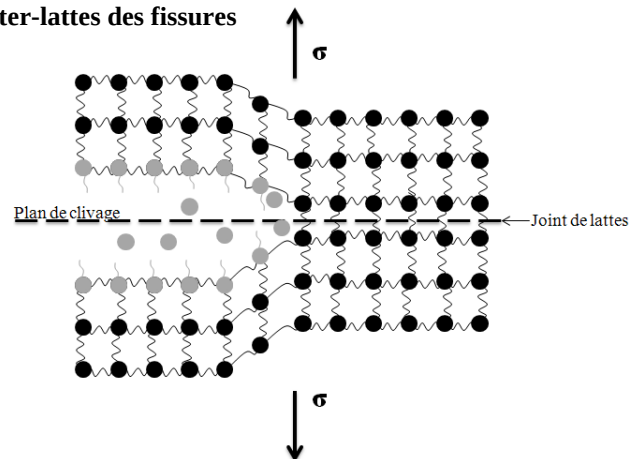


Figure IV.29 : Mécanisme d'amorçage et de propagation des fissures par adsorption.

Les joints inter-lattes peuvent être des obstacles à l'avancée de la fissure. Une forte désorientation du joint de lattes peut favoriser la propagation intergranulaire de la fissure.

Enfin, le facettage des interfaces solide/liquide est un facteur qui pourrait expliquer la pénétration rapide du sodium liquide le long des joints de grains austénitiques et des joints de lattes par adsorption. En effet, la pénétration rapide de l'indium le long du joint de grains du cuivre (joint de grains de torsion $141^\circ \langle 011 \rangle$) est favorisée par le facettage des interfaces solide/liquide à 990 °C [STR-1992].

Par ailleurs, selon le modèle de Chatain et al [CHA-2001], deux paramètres peuvent être à l'origine de la création des facettes au niveau de l'interface solide/liquide : une basse température et l'adsorption des impuretés du métal liquide. En effet, la FML obtenue dans le cas de l'acier T91-TR550 à 200 °C est plus importante qu'à haute température. L'adsorption du phosphore (ségrégré dans l'acier) et de l'oxygène (impureté dans le sodium) pourraient favoriser un facettage et une pénétration intergranulaire rapide du sodium liquide le long des joints de grains.

IV.5. CONCLUSION

La fragilisation de l'acier T91 par le sodium est très sensible à la température de revenu de l'acier. Un revenu à 550 °C conduit à des changements microstructuraux (taille et distribution des précipités, structures des dislocations) et de composition chimique le long des joints de grains et joints de lattes (présence de clusters de phosphore) par rapport au traitement thermique standard (revenu à 750 °C). Ces changements jouent un rôle crucial dans l'amorçage intergranulaire et la propagation inter-lattes des fissures en présence de sodium liquide. Les expériences complémentaires présentées dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence les détails du mécanisme de FML de l'acier T91-TR550 par le sodium. En effet, l'amorçage des fissures intergranulaires s'effectue par pénétration du sodium le long des joints de grains de l'acier T91-TR550. Cette pénétration intergranulaire s'effectue de manière indépendante de l'état de surface de l'acier (avec ou sans pré-immersion) et elle requiert :

- une déformation plastique,
- une température supérieure à 200 °C.

La propagation des fissures en milieu sodium s'effectue au niveau de joints de lattes (et des joints de paquets de lattes) et ne génère pas de déformation plastique à l'échelle microscopique. Le sodium semble réduire l'énergie de cohésion des joints de grains et des joints lattes, par adsorption. Ce mécanisme a été choisi par élimination après comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles de dissolution, qui s'avèrent ne pas interpréter la FML de l'acier T91-TR550 par le sodium.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse porte sur l'étude du comportement mécanique en présence de sodium de l'acier martensitique T91, l'un des candidats pour être matériau de structure dans les SFR.

L'objectif de cette étude était d'une part d'évaluer la sensibilité et le comportement mécanique de l'acier T91 en milieu sodium liquide, et d'autre part de mettre en évidence les mécanismes impliqués.

Nous avons débuté l'étude par des essais préliminaires visant à évaluer la sensibilité de l'acier T91 au sodium. Ces essais ont été menés à la température requise pour obtenir un bon mouillage de l'acier par le sodium (400 °C), qui représente, avec la déformation plastique, une condition essentielle à la fragilisation par les métaux liquides. Le comportement ductile de notre acier en milieu sodium à 400 °C nous a incités à induire la FML en diminuant la température d'essai à 200 °C, afin d'augmenter la dureté et de restreindre la ductilité de l'acier, tout en préservant un bon mouillage par le sodium. Dans ces conditions, une dégradation partielle de la ductilité de l'acier T91 a été constatée à l'échelle macroscopique, un caractère toujours ductile a été observé à l'échelle microscopique, avec des faciès de rupture à cupules. Nous sommes en présence d'un endommagement accéléré par environnement.

Nous avons par la suite effectué des traitements thermiques avec des températures de revenu plus basses afin de durcir l'acier T91 et d'augmenter sa sensibilité vis-à-vis de la FML par le sodium liquide. Nous avons étudié l'acier le plus dur, correspondant à un revenu de 550 °C (T91-TR550), en suivant la même logique que pour les essais préliminaires. A 450 °C, une chute des propriétés mécaniques de l'acier en présence de sodium a été constatée par l'essai Small Punch Test (SPT). L'observation des faciès de rupture a confirmé la fragilisation de l'acier T91-TR550. Ces faciès présentent des décohésions intergranulaires vers la surface de contact de sodium et du clivage vers le cœur du matériau. Nous avons par la suite montré, sur des échantillons entaillés, que la rupture intergranulaire correspond à la phase d'amorçage des fissures et que la rupture transgranulaire correspond à la phase de propagation de ces fissures.

L'étude prend en compte l'impact d'une pré-immersion en sodium liquide qui permet d'une part d'obtenir un contact intime avec le sodium en découpant la couche d'oxyde de l'acier T91, et favorise d'autre part la pénétration du sodium et le déclenchement d'une FML partielle de l'acier T91-TR750. Cette pré-immersion conduit à la formation de défauts de surface où les contraintes sont concentrées lors de la déformation et qui jouent le rôle de chemins vers la rupture fragile par clivage en présence de sodium. Quant à l'impact des impuretés dans le sodium sur la FML, elles atténuent plutôt la FML. En effet, le facteur de fragilité de l'acier T91 (pour tous les traitements thermiques étudiés) est plus important à basse température où le taux d'impuretés non-métalliques est le plus bas.

L'estimation de la ténacité des aciers fragilisés par le sodium, T91-T et T91-TR550, en termes de K_{IC} et d'intégrale J a été effectuée par des essais de flexion trois et quatre points, pour lesquels un montage spécifique a été développé au laboratoire. En présence de sodium, la ténacité de ces aciers diminue d'un facteur important (jusqu'à 80 %).

L'interprétation de la FML de l'acier T91 durci (T91-TR550) en milieu sodium liquide se focalise sur la phase d'amorçage des fissures intergranulaires et sur la phase de propagation inter-lattes de ces fissures.

L'amorçage intergranulaire des fissures a été étudié par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Des échantillons de l'acier T91 ont été déformés en milieu sodium dans les mêmes conditions d'apparition de la FML afin d'être observés au SIMS. Sous déformation plastique, une pénétration intergranulaire du sodium a été mise en évidence alors que sous déformation élastique aucune pénétration n'a été observée. L'amorçage des fissures fragiles s'effectue par pénétration préférentielle du sodium au niveau des anciens joints de grains austénitiques, effet qui est favorisé par la déformation plastique.

La propagation des fissures de l'acier T91 durci (T91-TR550) en milieu sodium a été caractérisée par MEB et par microscopie interférométrique confocale. Des échantillons entaillés ont été déformés en flexion 3 points en présence de sodium puis attaqués chimiquement, afin de mettre en évidence les chemins préférentiels des fissures fragiles et d'estimer le relief engendré en pointe et aux lèvres de ces fissures. En présence de sodium, les fissures se propagent d'une manière perpendiculaire à l'axe de traction, préférentiellement inter-lattes, en générant une très faible déformation plastique.

Afin de connaître les mécanismes impliqués dans la fragilisation par le sodium de l'acier T91 durci, nous avons confronté nos résultats avec les différents modèles de dissolution et d'adsorption. Les calculs de la vitesse de propagation des fissures en présence de sodium en exploitant les modèles de dissolution de Robertson-Glickman et celui de dissolution-condensation de Glickman sont en désaccord avec les calculs expérimentaux. Le modèle basé sur la pénétration intergranulaire sans dissolution, donc par adsorption, est bien adapté à la fragilisation par le sodium liquide de l'acier T91.

Cette étude a permis :

- la réalisation d'une manipulation et la conception de montages permettant d'étudier la sensibilité de l'acier T91 en milieu sodium, dans des conditions de sécurité extrêmes,
- d'obtenir des résultats tant qualitatifs que quantitatifs concernant les mécanismes de déformation et de rupture de l'acier T91 en contact avec le sodium,
- d'enrichir la littérature et de contribuer à l'éclaircissement de plusieurs zones d'ombre, concernant le rôle des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur la FML :
 - Paramètres microstructuraux déclencheurs de la FML, restreignant et localisant la plasticité de l'acier T91, pouvant être induits par les conditions de travail dans les SFR, notamment l'irradiation,
 - Paramètres environnementaux exacerbant la FML, se trouvant au sein des SFR, notamment la température (150-550°C) et les contraintes thermiques.
- d'émettre des suggestions permettant d'éviter la FML par le sodium liquide en :
 - respectant scrupuleusement le traitement thermique recommandé (TR750),
 - évitant d'enlever la couche d'oxyde protectrice de l'acier.

La fragilisation par le sodium liquide est un phénomène dépendant de plusieurs facteurs, tantôt dépendants, tantôt indépendants, ce qui rend la scène de son exploration très vaste. Des

perspectives peuvent par ailleurs permettre de fournir des résultats complémentaires à cette étude :

- étude de l'effet de la ségrégation intergranulaire du phosphore sur la FML de l'acier T91 par le sodium ; augmentation du taux de P par dopage ou par un traitement thermique approprié ou en jouant sur la teneur en molybdène qui semble contrôler la formation des clusters de Mo-P au niveau des joints de grains,
- saturer le sodium en éléments d'addition de l'acier T91 afin d'éclaircir le mécanisme de dissolution,
- étudier l'effet d'une grande taille de grains sur la FML de l'acier T91 par le sodium, en utilisant une température d'austénitisation entre 1100 et 1200 °C,
- mesurer les angles de mouillage par le sodium liquide des différents traitements thermiques de l'acier T91.

Par ailleurs, l'estimation de l'évolution de l'énergie de surface et de joint de grains due à l'adsorption du sodium (par des calculs *ab initio* par exemple) pouvant permettre d'une part de lier ces énergies aux calculs de la ténacité (intégrale J), et d'autre part de déterminer l'énergie critique des joints de grains en fonction de la température de revenu de l'acier T91 (précipités et atomes ségrégués au niveau des joints de grains) à partir de laquelle la FML se déclenche.

REFERENCES

- [ALA-2007] A. Alamo, J. L. Bertin, V. K. Shamardin, P. Wident, Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa, *Journal of nuclear materials*, Volume 367-370, pp. 54-59, 2007.
- [ALI-2009] A. Aghajani, Evolution of microstructure during long term creep of tempered martensite ferritic steel, PhD report, Ruhr university of Bochum, 2009.
- [AND-1966] R. C. Andrews, L. H. Kirschler, Topical report N° 7, MSAR 66, 1966.
- [AST-1986] P. Astrom, R. Maddin, J. D. Muhly, T. Stech, *Opuscula atheniensia XVI*, 1986.
- [AST-2011] I. Astley, Thesis for the degree of Bachelor of Science in physics: Sodium cooled fast reactors and the pyro-process: Conversion of nuclear waste into a fuel source, University of California, Santa Cruz, 2011.
- [ASTM-E1820] ASTM international, E 1820 – 01, Standard test method for measurement of fracture toughness, Volume 3, pp. 8-22, 2001.
- [ATO-2004] Le magazine ATOUT Cadarache, Dossier « Les générations de réacteurs nucléaires », pp. 1-2, 2004.
- [AUG-2008] T. Auger, I. Serre, G. Lorang, Z. Hamouche, D. Gorse, J. B. Vogt, Role of oxidation on LME of T91 steel studied by small punch test, *Journal of nuclear materials*, Volume 376, pp. 336-340, 2008.
- [AUG-2009] T. Auger, J. L. Courouau, F. Balbaud, V. Lorentz, Mécanique de la rupture en milieu sodium liquide, Bilan GEDEPEON, 18-19 novembre, 2009.
- [AUG-2011] T. Auger, D. Gorse, Z. Hamouche-Hadjem, J. Van den Bosch, G. Coen, A. Almazouzi, A. Hojna, K. Dalikova, F. Di Gabriele, M. Serrano, A. Gessi, P. Agostini, J.-B. Vogt, I. Serre, Fracture mechanics behavior of the T91 martensitic steel in contact with liquid lead-bismuth eutectic for application in an accelerator driven system, *Journal of nuclear materials*, Volume 415, pp. 293-301, 2011.
- [BAB-2006] J. Babelot, G. Fiorini, T. Abram, R. Hill, D. Hahn, M. Ichimiya, T. Lennox, T. Mizuno, Sodium cooled fast reactor SFR, FISA EU Research and training in reactor systems, European commission EURATOM framework program, 2006.
- [BAC-2004] P. Bacher, Stratégies de développement des filières nucléaires, *Techniques de l'ingénieur*, Référence D4004, 2004.
- [BAC-2005] P. Bacher, Réacteurs nucléaires, généralités, *Techniques de l'ingénieur*, Référence BN3020, 2005.

- [BAQ-1974] P. Baque, A. Lafon, E. Sermet, L. Champeix, Contribution à l'étude de la corrosion de l'acier austénitique bas carbone (AFNOR 23 CN 18-10) par le sodium liquide à 700°C, *Journal of nuclear materials*, Volume 54, pp. 241-244, 1974.
- [BAR-1969] M. Barlow, P. J. Planting, Wetting of metal surfaces by liquid alkali metals, *Zeitschrift fur metallkunde*, 1969.
- [BAU-2005] L. Baussaron, Etude du mouillage partiel et du transfert de matière liquide-solide en réacteur à lit fixe arrose, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [BEG-1972] J. A. Begley, J. D. Landes, The J-integral as a fracture criterion, *ASTM STP*, American society of testing and materials, Volume 514, pp. 1-23, 1972.
- [BEI-1968] H. Beisswenger, S. Dorner, Solubility of oxygen in liquid sodium, *Journal of nuclear materials*, Volume 28, pp. 297-302, 1968.
- [BEN-2002] G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov, Temperature effect on the corrosion mechanism of austenitic and martensitic steels in lead-bismuth, *Journal of nuclear materials*, Volume 301, pp. 23-27, 2002.
- [BER-1975] P. Berge, C. Oberlin, P. Saint Paul, Amélioration de la précision du dosage de l'oxygène dans le sodium par la méthode d'amalgamation, *Journal of nuclear materials*, Volume 57, pp. 283-286, 1975.
- [BHA-2001] H. K. D. H. Bhadeshia, Martensitic transformation, *Encyclopedia of Materials: Science and technology* ISBN 0-08-0431526, pp. 5203-5206, 2001.
- [BIR-1960] R. B. Bird, W. E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiley, New York, second edition, 1960.
- [BIS-1968] G. H. Bishop, Grain boundary penetration and embrittlement of nickel bicrystals by bismuth, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1968.
- [BOR-1987] H. U. Borgstedt, C. K. Mathews, *Applied chemistry of the alkali metals*, Plenum press, New York and London, 1987.
- [BORG-1987] H. U. Borgstedt, G. Frees, Low cycle fatigue of stainless steel in liquid sodium environment, *Low cycle fatigue and elasto-plastic behavior of materials*, 1987.
- [BOR-1993] A. A. Borgardt, M. A. Krishtal, P. É. Shenderei, Change in the strength of an Fe-Ni alloy caused by an indium melt, *Materials science*, Volume 29, pp. 121-123, 1993.
- [BOR-2003] H. U. Borgstedt, Compatibility of steel No. 1.4970 with liquid sodium at high temperatures, *Journal of nuclear materials*, Volume 317, pp. 160-166, 2003.
- [BOS-2008] J. V. D. Bosch, R. W. Bosch, D. Sapundjiev, A. Almazouzi, Liquid metal embrittlement susceptibility of ferritic-martensitic steel in liquid lead alloys, *Journal of nuclear materials*, Volume 376, pp. 322-329, 2008.

- [BOS-2011] J. V. D. Bosch, A. Almazouzi, G. Mueller, A. Rusanov, Production and preliminary characterization of ferritic–martensitic steel T91 cladding tubes for LBE or Pb cooled nuclear systems, *Journal of nuclear materials*, Volume 415, pp. 276-283, 2011.
- [BRA-1991] J. C. Brachet, Alliages martensitiques 9Cr-1Mo ; Effets de l’addition de l’azote, du niobium et du vanadium sur la microstructure, les transformations de phases et les propriétés mécaniques, Rapport du commissariat à l’énergie atomique CEA-R5581 Saclay, 1991.
- [BRE-1972] N. N. Breyer, J. W. Dally, D. L. Albright, L. J. Broutman, W. R. Warke, E. Zwicker, R. D. Larsen, Third annual technical progress report project themis, Environmental sensitivity of structural metals, liquid metal embrittlement, Department of metallurgical and materials engineering, Program manager, 1972.
- [BRO-2001] J. Browne, Foreword 2000 in review, BP Statistical review, 2001.
- [CAR-2007] F. Carre, C. Renault, Réacteurs nucléaires du futur, *Techniques de l’ingénieur*, Référence BN3230, 2007.
- [CHA-2001] D. Chatain, E. Rabkin, J. Derenne, J. Bernardini, Role of the solide/liquid interface faceting in rapid penetration of a liquid phase along grain boundaries, *Acta materialia*, Volume 49, pp. 1123-1128, 2001.
- [CHE-1967] G. P. Cherepanov, The propagation of cracks in a continuous medium, *Journal of applied mathematics and mechanics*, 1967.
- [CHE-1988] N. S. Cheruvu, Degradation of mechanical properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo steel components after long-term service at elevated temperatures, *Metallurgical transactions*, Volume 20A, pp. 87-97, 1988.
- [CHO-1979] O. K. Chopra, J. Y. N. Wang, K. Natesan, Review of sodium effects on candidate materials for central receiver solar-thermal power systems, *Materials science division*, 1979.
- [CHO-1981] O. K. Chopra, K. Natesan, T. F. Kassner, Carbon and nitrogen transfer in Fe-9 Cr-Mo ferritic steels exposed to a sodium environment, *Journal of nuclear materials*, 1981.
- [CHO-1982] O. K. Chopra, Effects of sodium and lithium environments on mechanical properties of ferrous alloys, *Journal of nuclear materials*, 1982.
- [CHO-1983] O. K. Chopra, Effects of sodium and lithium environments on mechanical properties of ferrous alloys, *Journal of nuclear materials*, Volume 115, pp. 223-238, 1983.
- [CHR-2001] F. Christien, Fragilité intergranulaire de l’acier 17-4 PH en cours de vieillissement, Thèse de l’université de Nantes, 2001.

- [COU-2009] J. L. Courouau, F. Balbaud, P. Dubuisson, E. Herms, ESFR SP5, Contract Education and Training, Materials behavior, CEA Saclay (DEN DPC/SCCME and DEN/DMN), 2009.
- [COU-2010] M. R. Coulon, Spectrométrie gamma haute résolution et hauts taux de comptage sur primaire de réacteur de type génération 4 au sodium liquide, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie, 2010.
- [CRE-2005] J. P. Cretté, H. Noel, P. Bacher, Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, Techniques de l'ingénieur, Référence BN3170, 2005.
- [DAI-2001] Y. Dai, G. S. Bauer, Status of the first SINQ irradiation experiment, STIP-I Journal of nuclear materials, Volume 296, pp. 43-53, 2001.
- [DAI-2005] Y. Dai, X. Jia, R. Thermer, D. Hamaguchi, K. Geissmann, E. Lehmann, H.P. Linder, M. James, F. Gröschel, W. Wagner, G.S. Bauer, The second SINQ target irradiation program, STIP-II, Journal of nuclear materials, Volume 343, pp. 33-44, 2005.
- [DAI-2006] Y. Dai, B. Long, X. Jia, H. Glasbrenner, K. Samec, F. Groeschel, Tensile tests and TEM investigations on LiSoR-2 to -4, Journal of nuclear materials, Volume 356, pp. 256-263, 2006.
- [DAV-1985] D. Davis, R. Maddin, J. D. Muhly, and T. Stech, JNES, 1985.
- [DAV-2006] J. R. Davis, Corrosion and weldments, ASM international, 2006.
- [DEP-1985] Y. Depière, C. Latgé, Niveau de température optimal vis-à-vis du mouillage des structures et de la purification du sodium primaire, Rapport du département des réacteurs à neutrons rapides, Cadarache, 1985.
- [DIE-1988] G. E. Dieter, Mechanical metallurgy, SI Metric Edition TA405 D53, 1988.
- [DMU-1993] I. H. Dmukhovska, V. V. Popovych, Influence of stress concentrators on the temperature dependence of the liquid metal embrittlement of Armco iron, Materials science, Volume 29, pp. 501-506, 1993.
- [DUB-2011] P. Dubuisson, Le gonflement des aciers austénitiques, Revue de métallurgie, Volume 108, pp. 33-37, 2011.
- [DUF-2009] P. Dufour, Sodium Fast Reactors, Contract Education and Training CP-ESFR SP5, CEA Cadarache, 2009.
- [EIC-1968] R. L. Eichelberger, The solubility of oxygen in liquid sodium: a recommended expression Report atomics international, 1968.
- [EME-1968] H. J. Emeleus, AG Sharpe, Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, volume 2, 1968.

- [ERE-1977] B. Eremias, M. Fresl, Influence of the chemical composition of austenitic stainless steel on their corrosion behavior in high temperature sodium, Journal of nuclear materials, Volume 75, pp. 186-192, 1977.
- [FAZ-2001] C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini, Compatibility tests on steels in molten lead and lead-bismuth, Journal of nuclear materials, Volume 296, pp. 243-248, 2001.
- [FER-1994] P. J. L. Fernandes, R. E. Clegg, D. R. H. Jones, Failure by liquid metal induced embrittlement, Engineering failure analysis, 1994.
- [FER-1997] P. J. L. Fernandes, D. R. H. Jones, The effects of microstructure on crack initiation in liquid metal environments, Engineering failure analysis, Volume 4, pp. 195-204, 1997.
- [FIN-2004] D. Finarelli, M. Roedig, F. Carsughi, Small punch tests on austenitic and martensitic steels irradiated in a spallation environment with 530 MeV protons, Journal of nuclear materials, Volume 328, pp. 146-150, 2004.
- [FIS-1976] S. B. Fisher, Atomic diffusion in alloys exposed to liquid sodium, Journal of nuclear materials, Volume 62, pp. 247-256, 1976.
- [FLE-1998] E. Fleury, J. S. Ha, Small punch tests to estimate the mechanical properties of steels for steam power plant: I. Mechanical strength, International journal of pressure vessels and piping, Volume 75, pp. 699-706, 1998.
- [FRA-1996] D. François, Essais de rupture, Techniques de l'ingénieur, Référence M126, 1996.
- [FRA-2007] D. François, Essais de rupture - Essais par choc, Techniques de l'ingénieur Référence M4165, 2007.
- [FUN-1981] A. W. Funkenbusch, L. A. Heldt, D. F. Stein, The influence of grain boundary phosphorus concentration on liquid metal and hydrogen embrittlement of Monel 400, Metallurgical transactions, Volume 13A, pp. 611-618, 1981.
- [FUR-2009] T. Furukawa, S. Kato, E. Yoshida, Compatibility of FBR materials with sodium, Journal of nuclear materials, Volume 392, pp. 249-254, 2009.
- [GAS-2010] O. Gastaldi, N. Devictor, Les réacteurs nucléaires refroidis par du sodium liquide, illustrations de besoins en instrumentation vis-à-vis des exigences de sûreté pour le cœur et le réacteur, Workshop du GIS 3SGS'10 surveillance, sûreté et sécurité des grands systèmes, Reims, 2010.
- [GEH-1970] D. C. Gehri, The behavior of carbon in liquid sodium, U. S. atomic energy commission report AI-AEC-12826, 1970.

[GEN-1993] F. Y. Génin, W. W. Mullins, P. Wynblatt, The effect of stress on grain boundary grooving, *Acta metallurgica*, 1993.

[GLI-1976] E. E. Glikman, Y. V. Goryanov, V. M. Demin, K. Y. Sarychev, Kinetics and mechanism of copper fracture during deformation in surface-active baths, Initiation of cracks, *Russian physics journal*, Volume 7, pp. 839-843, 1976.

[GLI-1978] E. E. Glickman, Y. V. Goryunov, Mechanism of embrittlement by liquid metals and other manifestations of the Rebinder effect in metal systems, *Soviet material science*, Volume 14, pp. 355-364, 1978.

[GLI-2000] E. E. Glickman, Mechanism of liquid metal embrittlement by simple experiments: from atomistics to life time, *Livre : Multiscale phenomena in plasticity: from experiments to phenomenology, modeling and materials engineering*, Nato science series, 2000.

[GLI-2003] E. E. Glickman, Mullins grooving accelerated by local plasticity as a possible kinetic mechanism of liquid metal embrittlement, *Interface science*, pp. 451-459, 2003.

[GLI-2011] E. E. Glickman, M. Levenshtein, L. Budic, N. Eliaz, Interaction of liquid and solid gallium with thin silver films, Synchronized spreading and penetration, *Acta materialia*, Volume 59, pp. 914-926, 2011.

[GLIC-2011] E. E. Glickman, Dissolution condensation mechanism of stress corrosion cracking in liquid metals: Driving Force and Crack Kinetics, *Metallurgical and materials transactions*, Volume 42A, pp. 250-266, 2011.

[GOR-1978] P. Gordon, Metal-induced embrittlement of metals-An evaluation of embrittler transport mechanisms, *Metallurgical transaction*, Volume 9A, pp. 267-273, 1978.

[GOR-1982] P. Gordon, The mechanism of crack initiation and crack progretion in metal-induced embrittlement of metals, *Metallurgical transactions*, Volume 13A, pp. 457-472, 1982.

[GOR-2009] A. S. Gornakova, B. B. Straumal, S. Tsurekawa, L. S. Chang, and A.N. Nekrasov, Grain boundary wetting phase transformation in the Zn-Sn and Zn-In systems, *Reviews on advanced materials science*, Volume 21, pp. 18-26, 2009.

[GRA-1957] J. G. Gratton, Solubility of carbon in sodium at elevated temperatures, U.S.A.E.C. Report KAPL-1807, Experimental equilibrium diagram, 1957.

[GRI-1920] A. A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Philosophical transactions of the royal society of London*, 1920.

[GRO-1979] P. Groh, L. P. Kubin, J. L. Martin, Dislocations et déformation plastique, *Ecole d'été d'Yravs*, 1979.

- [GRU-1999] A. Grubler, *Énergie : Les cinquante prochaines années, Perspectives énergétiques mondiales à l'horizon 2050 et au-delà*, Organisation de coopération et de développement économiques, Edition OCDE, 1999.
- [GUI-2010] R. Guillaumont, *Déchets radioactifs Gestion par séparation-transmutation, Techniques de l'ingénieur, Référence BN3663*, 2010.
- [GUP-2006] G. Gupta, Z. Jiao, A. N. Ham, J. T. Busby, G. S. Was, Microstructural evolution of proton irradiated T91, *Journal of nuclear materials*, Volume 351, pp. 162-173, 2006.
- [HAD-2009] Z. Hadjem-Hamouche, T. Auger, I. Guillot, Temperature effect in the maximum propagation rate of a liquid metal filled crack: The T91 martensitic steel/Lead–Bismuth eutectic system, *Corrosion science*, Volume 51, pp. 2580-2587, 2009.
- [HAM-2008] Z. Hamouche, *Etude de la fragilisation des aciers T91 et 316L par l'eutectique Plomb-Bismuth*, Thèse de l'université Paris XII – Val de Marne, 2008.
- [HAN-1971] P. C. Hancock, M. B. Ives, The role of plastic deformation in liquid metal embrittlement, *Canadian metallurgical quarterly*, 1971.
- [HEN-2006] J. Henry, L. Vincent, X. Averty, B. Marini, P. Jung, Bending tests on T91 samples implanted with 0.25 at.% helium: Experiments and mechanical analysis, *Journal of nuclear materials*, Volume 356, pp. 78-87, 2006.
- [HIL-1991] C. Hills, W. Jones, D. Polonis, Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel, *Metallurgical transactions*, 1991.
- [HIL-1995] J. P. Hilditch, J. R. Hurley, P. Skeldon, D. R. Tice, The liquid metal embrittlement of iron and ferritic steels in sodium, *Corrosion science*, Volume 37, pp. 445-454, 1995.
- [HIL-2007] R. N. Hill, Fast reactor physics and core design, NRC Topical seminar on sodium fast reactors two white Flint, 2007.
- [HOR-2001] K. Horikawa, S. Kuramoto, M. Kanno, Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al–5.5 mol% Mg Alloy, *Acta materialia*, pp. 3981-3989, 2001.
- [HOR-2002] K. Horikawa, S. Kuramoto, M. Kanno, Reply to comments on intergranular fracture caused by trace impurities in an Al–5.5 mol% Mg alloy, *Scripta materialia*, Volume 49, pp. 131-135, 2002.
- [HOS-2009] P. Hosemann, C. Vieh, R. R. Greco, S. Kabra, J. A. Valdez, M. J. Cappiello, S. A. Maloy, Nanoindentation on ion irradiated steels, *Journal of nuclear materials*, 2009.
- [INA-2004] K. Ina, H. Koizumi, Penetration of liquid metals into solid metals and liquid metal embrittlement, *Materials science and engineering*, Volume 387-389, pp. 390-394, 2004.

- [IRW-1949] G. R. Irwin, Fracturing of metals, American society of metals, 1949.
- [ISL-2003] M. A. Islam, M. Novovic, P. Bowen, J.F. Knott, Effect of phosphorus segregation on fracture properties of 2.25Cr-1Mo pressure vessel steel, Journal of materials engineering and Performance, Volume 12, pp. 244-248, 2003.
- [ISL-2010] I. Moussaoui, Etude théorique de quelques combinaisons chimiques dans les matériaux métalliques, Thèse de l'Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [ISO-12108] Fatigue crack method for metallic materials, Thai industrial standard, ISBN 974-9903-79-X, 2002.
- [ITO-2010] A. Itoh, J. Izumi, K. Ina, H. Koizumi, Brittle-to-ductile transition in polycrystalline aluminum containing gallium in the grain boundaries, 15th International conference on the strength of materials, Journal of physics, 2010.
- [JIA-2003] X. Jia, Y. Dai, Small punch tests on martensitic/ferritic steels F82H, T91 and Optimax-A irradiated in SINQ Target-3, Journal of nuclear materials, Volume 323, pp. 360-367, 2003.
- [JIN-1997] Y. J. Su, Y. B. Wang, W. Y. Chu, Chemisorption facilitating dislocation emission, multiplication and motion, Scripta materialia, Volume 36, pp. 1239-1244, 1997.
- [JOH-1973] G. K. Johnson, E. H. van Deventer, J. P. Ackerman, W. N. Hubbard, D. W. Osborne, H. E. Flowtow, Enthalpy of formation of Na_2C_2 and NaHC_2 at 298.15 K, heat capacity of Na_2C_2 from 5 to 350 K and some derived thermodynamic properties, The journal of chemical thermodynamics, 1973.
- [JOH-1977] W. H. Johnson, N. N. Breyer, J. W. Dally, Environmental sensitivity of structural metals: some dynamic aspects of liquid metal embrittlement, proceeding, Environmental degradation of engineering materials, 1977.
- [JOK-1980] M. L. Jokl, V. Vitek, C. J. McMahon, A microscopic theory of brittle fracture in deformable solids : A relation between ideal work to fracture and plastic work, Acta metallurgica, 1980.
- [JOS-1998] B. Joseph, F. Barbier, G. Dagoury, M. Aucouturier, Rapid penetration of Bi along Cu grain boundaries Scripta materialia, 1998.
- [KAM-1968] M. H. Kamdar, A. R. C. Westwood, Effects of alloying on the brittle fracture of zinc in liquid mercury, Acta metallurgica, 1968.
- [KAM-1973] M. H. Kamdar, Embrittlement by liquid metals, Progress in materials science, 1973.
- [KAM-1983] M. H. Kamdar, Treatise on materials science and technology, Academic press, London, 1983.

- [KAM-1992] J. Kameda, X. Mao, Small-punch and TEM-disc testing techniques and their application to characterization of radiation damage, *Journal of materials science*, Volume 27, pp. 983-989, 1992.
- [KAN-2009] R. Kannan, R. Sandhya, V. Ganesan, M. Valsan, K. Bhanu Sankara Rao, Effect of sodium environment on the low cycle fatigue properties of modified 9Cr–1Mo ferritic martensitic steel, *Journal of nuclear materials*, Volume 384, pp. 286-291, 2009.
- [KEL-2010] C. Keller, M. M. Margulies, Z. Hadjem-Hamouche, I. Guillot, Influence of the temperature on the tensile behaviour of a modified 9Cr–1Mo T91 martensitic steel, *Materials science and engineering*, Volume 527, pp. 6758-6764, 2010.
- [KLI-2007] L. Klinger, E. Rabkin, The effect of stress on grain boundary interdiffusion in a semi-infinite bicrystal, *Acta materialia*, Volume 55, pp. 4689-4698, 2007.
- [KLI-2010] L. Klinger, E. Rabkin, Strains and stresses caused by penetrative wetting of grain boundaries by the liquid phase, *Scripta materialia*, Volume 62, pp. 918-923, 2010.
- [KLU-2007] R. L. Klueh, A. T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *Journal of nuclear materials*, Volume 371, pp. 37-52, 2007.
- [KRA-1960] D. A. Kraai, S. Floreen, C. A. Stickles, D. V. Ragone, E. E. Hucke, The effect of surface tension of a liquid metal environment on the fracture strength of solid metals, Technical report N° 60-116, University of Michigan, 1960.
- [KRA-1999] G. Krauss, Martensite in steel: strength and structure, *Materials science and engineering*, Volume 273-275, pp. 40-57, 1999.
- [KRI-1988] M. A. Krishtal, Effect of surface-active melts on the structure and properties of metals, translated from *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Maeriaiov*, Volume 4, pp. 325-329, 1987.
- [LAN-1970] B. Langson, A.W. Thorley, *Journal of applied chemistry*, 1970.
- [LAN-1981] M. Landow, A. Harsolia, N. N. Breyer, Liquid metal embrittlement of 4145 steel by lead alloys, *Journal of materials for energy systems*, 1981.
- [LAP-2003] B. Laponche, *L’avenir est ouvert, énergie et développement durable*, 2003.
- [LAP-2005] V. Laporte, Pénétration intergranulaire fragilisante du cuivre par le bismuth liquide, identification de la cinétique et du mécanisme de type diffusionnel entre 300 et 600 °C, Thèse de l’université Jean Monet, Saint-Etienne, 2005.
- [LAT-2009] C. Latgé, ESFR: Na behaviour and safety, Sodium purification, CEA-Cadarache DEN-DTN-DIR, 2009.

- [LEG-2000] A. Legris, G. Nicaise, J. B. Vogt, J. Foct, Embrittlement of a martensitic steel by liquid lead, *Scripta materialia*, Volume 43, pp. 997-1001, 2000.
- [LEG-2002] A. Legris, G. Nicaise, J. B. Vogt, J. Foct, Liquid metal embrittlement of the martensitic steel 91, *Journal of nuclear materials*, Volume 301, pp. 70-76, 2002.
- [LEJ-2010] P. Lejcek, Grain boundary segregation in metals, Springer series in materials science, 2010.
- [LEM-2010] C. Lemaignan, Matériaux pour le nucléaire, Techniques de l'ingénieur, Référence N1280, 2010.
- [LER-2002] J. Lerner, C. J. McMahon, The effect of precipitation hardening on the Hg-induced embrittlement of a Cu–Be alloy, *Materials science and engineering*, Volume A336, pp. 72-74, 2002.
- [LER-2003] J. Lerner, S. S. Woods, E. Peng, C. J. McMahon, The effect of tin on the susceptibility of a Cu/Al alloy to cracking in Mercury, *Materials science and engineering*, 2003.
- [LES-2002] C. Lesueur, D. Chatain, C. Bergman, P. Gas, F. Baque, Analysis of the stability of native oxide films at liquid lead/metal interfaces, *Journal de physique IV*, pp. 155-162, 2002.
- [LIK-1962] V. Likhtman, E. D. Shchukin, P. A. Rebinder, Physico-chemical mechanics of Metals, Academy of sciences of U.S.S.R, Moscow, 1962.
- [LIU-2007] X. Y. Liu, D. Tham, D. Yates, C. J. McMahon Jr, Evidence for the intergranular segregation of tin to grain boundaries of a Cu–Sn alloy and its consequences for dynamic embrittlement, *Materials science and engineering*, Volume A 458, pp. 123-125, 2007.
- [LON-1970] B. Longson, A.W. Thorley, Solubility of carbon in sodium, *Journal of applied chemistry*, 1970.
- [LON-2008] B. Long, Z. Tong, F. Gröschel, Y. Dai, Liquid Pb–Bi embrittlement effects on the T91 steel after different heat treatments, *Journal of nuclear materials*, Volume 377, pp. 219-224, 2008.
- [LOU-1979] F. Louchet, L. Kubin, D. Vesely, In situ deformation of b.c.c. crystals at low temperatures in a high-voltage electron microscope dislocation mechanisms and strain-rate equation, *Philosophical magazine A*, 1979.
- [LOZ-2008] A. Y. Lozovoi, A. T. Paxton, M. W. Finnis, Structural and chemical embrittlement of grain boundaries by impurities: a general theory and first principles calculations for copper, *Physical review*, 2006.

- [LYN-1988] S. P. Lynch, Environmentally assisted cracking, overview of evidence for an adsorption-induced localized-slip process, *Acta metallurgica*, 1988.
- [LYN-1989] S. P. Lynch, Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking, *Metallography*, 1989.
- [LYN-2001] S. P. Lynch, B. C. Muddle, T. Pasang, Ductile-to-brittle fracture transitions in 8090 Al–Li Alloys, *Acta materialia*, Volume 49, pp. 2863-2874, 2001.
- [MAD-1992] R. Maddin, A history of martensite: Some thoughts on the early hardening of iron, *Martensite*, ASM International, 1992.
- [MAJ-2004] S. H. Majumder, P. H. Leo, D. L. Kohlstedt, On grain boundary wetting during deformation, *Acta materialia*, 2004.
- [MAN-2000] C. Mandil, Energy to 2050, Scenarios for a sustainable future, International energy agency, 2000.
- [MAR-2000] N. Marié, K. Wolski, M. Biscondi, Grain boundary penetration of nickel by liquid bismuth as a film of nanometric thickness, *Scripta materialia*, Volume 43, pp. 943-949, 2000.
- [MAR-2005] L. Martinelli, Mécanisme de corrosion de l'acier T91 par l'eutectique Pb-Bi utilisé comme matériau de cible de spallation. Importance pour les réacteurs hybrides, *Chimie physique et chimie analytique*, Thèse de Paristech, ENSCP, 2005.
- [MAR-2009] L. Martin, Phénix plant description and operation history, ESFR SP5 contract education and training, 2009.
- [MAS-1990] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams (2nd edition). ASM international, 1990.
- [MAT-2008] M. Matijasevic, E. Lucon, A. Almazouzi, Behavior of ferritic/martensitic steels after n-irradiation at 200 and 300 °C, *Journal of nuclear materials*, 2008.
- [MAT-2011] M. D. Mathew, R. Sandhya, K. Laha, Development of structural and steam generator materials for sodium cooled Fast Reactors, *Energy procedia*, Volume 7, pp. 250-256, 2011.
- [MCK-1969] R. L. McKisson, R. L. Eichelberger, D.C. Gehri, J. Guon, Sodium chemistry: Fundamental Studies, U. S. Atomic energy commission report AI-AEC-1285, 1969.
- [MED-2008] L. L. Medina, T. Auger, D. Gorse, Liquid metal embrittlement of an austenitic 316L type and a ferritic–martensitic T91 type steel by mercury, *Journal of nuclear materials*, Volume 376, pp. 312-316, 2008.

- [MEI-2007] L. Meimei, T. Nagasaka, D. T. Hoelzer, M. L. Grossbeck, S.J. Zinkle, T. Muroga, K. Fukumoto, Matsui, M. Narui, Biaxial thermal creep of two heats of V4Cr4Ti at 700 and 800 C in a liquid lithium environment, *Journal of nuclear materials*, 2007.
- [MIL-2006] K. Milicka, F. Dobes, Small punch testing of P91 steel, *International journal of pressure vessels and piping*, Volume 83, pp. 625-634, 2006.
- [MIS-1986] R. D. K. Misra, C. Y. Prasad, T. V. Balasubramanian, P. Rama Rao, Effect of phosphorus segregation on impact toughness variation in 17-4 precipitation hardened stainless steel, *Scripta metallurgica*, 1986.
- [MIS-2009] Y. Mishin, W. J. Boettinger, J. A. Warren, G.B. McFadden, Thermodynamics of grain boundary premelting in alloys, *Phase-field modeling*, *Scripta materialia*, Volume 57, pp. 3771-3785, 2009.
- [MOI-2004] A. Moitra, P. R. Sreenivasan, S. L. Mannan, V. Singh, Ductile-Brittle transition temperatures and dynamic fracture toughness of 9Cr-1Mo Steel, *Metallurgical and materials transactions*, Volume 36A, pp. 2957-2965, 2004.
- [MON-1999] R. Monzen, T. Okamoto, Grain-boundary diffusion of Bi in Cu bicrystals, *Materials science forum*, 1999.
- [MOR-1975] D. A. Mortimer, Segregation of boron to grain boundaries in iron and stainless steel, *Journal de physique*, 1975.
- [MOR-2001] J. Moreau, Les réacteurs à neutrons rapides, le sodium, le cycle du combustible : bilan de l'acquis, potentiel d'innovation et perspectives d'avenir, 2001.
- [MUL-1960] W. W. Mullins, Grain boundary grooving by volume diffusion, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1960.
- [MUR-1983] J. L. Murray, The Aluminum-Sodium system, *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1983.
- [NAT-2009] K. Natesan, M. Li, O. K. Chopra, S. Majumdar, Sodium effects on mechanical performance and consideration in high temperature structural design for advanced reactors, *Journal of nuclear materials*, Volume 392, pp. 243-248, 2009.
- [NEI-1993] B. L. Neindre, Tensions superficielles et interfaciales, *Techniques de l'ingénieur*, Référence K475, 1993.
- [NIC-1960] H. Nichols, W. Rostoker, Ductile-brittle transition in alpha brass, *Acta metallurgica*, 1960.
- [NIC-1961] H. Nichols, W. Rostoker, On the mechanism of crack initiation in embrittlement by liquid metals, *Acta metallurgica*, 1961.

- [NIC-1979] M. G. Nicholas, C. F. Old, Liquid metal embrittlement, *Journal of materials science*, Volume 14, pp. 1-18, 1979.
- [NIC-1991] M. G. Nicholas, P. J. Fernback, Tensile properties of high-purity nickel stressed in alkali metal environments, *Journal of materials science*, Volume 26, pp. 4008-4021, 1991.
- [NIC-2001] G. Nicaise, Sensibilité de l'acier martensitique Z10CDNbV91 à la fragilisation par les métaux liquides, Thèse de l'université de Lille, 2001.
- [NICA-2001] G. Nicaise, A. Legris, J.B. Vogt, J. Foct, Embrittlement of the martensitic steel 91 tested in liquid lead, *Journal of nuclear materials*, Volume 296, pp. 256-264, 2001.
- [NOU-2007] C. Nourry, Thèse : Extraction électrochimique des lanthanides des milieux de fluorures fondus par formation d'alliages, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [OLD-1979] C. F. Old, P. Trevena, Embrittlement of zinc by liquid metals, *Metal science*, 1979.
- [ORO-1950] E. Orowan, *Fatigue and fracture of metals*, ed. W.M. Murray New York, NY, Wiley, 1950.
- [OUR-2012] F. Ouradou, F. Wong, D. Delalande, A. Delbosc, Chiffres clés du climat, France et Monde, Service de l'observation et des statistiques du gouvernement français, 2012.
- [PAS-1960] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome II - Lithium – Sodium, Edition masson et cie, 1960.
- [PEL-1984] A. D. Pelton, The Mg-Na (Magnesium-Sodium) system, *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1984.
- [PEL-1986] A. D. Pelton, The Cu-Na (Copper-Sodium) system, *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1986.
- [PEN-2009] I. Penuelas, I. I. Cuesta, C. Betego N, C. Rodriguez, F. J. Belzunce, Inverse determination of the elastoplastic and damage parameters on small punch tests, *Fatigue and fracture of engineering materials and structures*, Volume 32, pp. 872-885, 2009.
- [PER-2003] A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus ; Dureté, ténacité, et adhérence, Thèse de l'université de sciences et technologies de Lille, 2003.
- [PHI-2005] P. Philipp, Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif, Thèse de l'institut national polytechnique de la Lorraine, 2005.
- [PIL-2008] S. Pilarski, Étude du potentiel de concepts innovants de réacteurs à neutrons rapides (RNR) vis-à-vis des exigences du développement durable, Thèse de l'université Paris XI, 2008.

- [POL-1977] M. V. Polley, G. Skyrme, An analysis of the corrosion of pure iron in sodium loop systems, *Journal of nuclear materials*, Volume 66, pp. 221-235, 1977.
- [POU-1982] B. Poulson, Caustic cracking of 9Cr 1Mo steel at 300°C, *Corrosion science*, 1982.
- [POU-1992] B. Poulson, Stress corrosion cracking of type 316 stainless steel in caustic solutions, crack velocities and leak before break considerations, *Corrosion science*, Volume 33, pp. 1541-1556, 1992.
- [PRE-1995] B. Predel, Fe-Na (Iron-Sodium), Springer materials, 1995.
- [PRI-2006] L. Priester, Les joints de grains, de la théorie à l'ingénierie, EDP Sciences, 2006.
- [PUR-2008] Y. Purohit, S. Jang, D. L. Irving, C. W. Padgett, R. O. Scattergood, D. W. Brenner, Atomistic modeling of the segregation of lead impurities to a grain boundary in an aluminum Bi-crystalline solid, *Materials science engineering*, 2008.
- [RAB-1999] E. Rabkin. Grain boundary embrittlement by liquid metals, Conference multiscale phenomena in plasticity: From experiments to phenomenology, *Modeling and materials engineering*, 1999.
- [RAD-1981] P. L. F. Rademakers, B.H. Kolster, Corrosion of various ferritic steels in an isothermal sodium loop system, *Journal of nuclear materials*, Volume 97, pp. 309-318, 1981.
- [RAJ-1986] R. Raj, Unstable spreading of a fluid inclusion in a grain boundary under normal stress, *Journal of the American ceramic society*, 1986.
- [RAJ-2011] B. Raj, Materials and manufacturing technologies for sodium cooled fast reactors and associated fuel cycle: Innovations and maturity, *Energy procedia*, Volume 7, pp. 186-198, 2011.
- [RAS-1992] C. Rasche, W. Bendick, J. Orr, Physical properties, transformation behaviour and microstructure of grade T91, *The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries*, Dusseldorf, 1992.
- [REG-1976] T. M. Regan, N. S. Stolof, Mercury embrittlement of Cu-Al alloys under cyclic Loading, *Metallurgical transactions*, Volume 8A, pp. 885-890, 1976.
- [RIC-1968] J. R. Rice, A Path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *Journal of applied mechanics*, Volume 35, pp. 379-386, 1968.
- [ROB-1966] W. M. Robertson, Propagation of a crack filled with liquid metal, *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1966.

- [ROB-1998] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy, Tool steels, ASM international reference 06590G, 1998.
- [ROD-1997] G. Rodriguez, J. Desremaux, Rapport technique numéro 019631 : Physico-chimie du sodium, Centre d'études de Cadarache, 1997.
- [ROD-2004] G. Rodriguez, Le caloporteur sodium, Techniques de l'ingénieur, Référence BN3680, 2004.
- [ROS-1960] W. Rostoker, J. M. McCaughey, H. Markus, Embrittlement by liquid metals, Reinhold publishing / Chapman & Hall, 1960.
- [RUM-1982] N. Rumbaut, F. Casteels, M. Brabers, Thermodynamic potential of nitrogen, carbon, oxygen and hydrogen in liquid lithium and sodium, Material behaviour and physical chemistry in liquid metal systems, ed. H.U. Bergstedt, Plenum Press, NY, 1982.
- [SAG-2009] Y. Sagayama, M. Ichimiya, L. Cinotti, Overview of generation IV liquid metal-cooled fast reactors: Sodium-cooled fast reactor (SFR) and lead-cooled fast reactor (LFR), GIF Symposium-Paris, 2009.
- [SAL-1972] F. J. Salzano, L. Newman, Electrochemical measurement of the solubility of carbon in sodium, Nuclear technology, 1972.
- [SAL-1982] A. Saltelli, O. K. Chopra, K. Natesan, An assessment of carburization-decarburization behaviour of Fe-9Cr-Mo steels in a sodium environment, Journal of nuclear materials, 1982.
- [SAN-1997] J. Sangster, A. D. Pelton, The Na-S (Sodium-Sulfur) system, Journal of phase equilibria, Volume 18, pp. 89-96, 1997.
- [SAN-2006] R. Sandhya, R. Kannan, V. Ganesan, M. Valsan, K. Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan, Proceedings of the international conference on pressure vessel and piping – OPE, Chennai, India, 2006.
- [SAT-2008] S. Sathyanarayanan, A. Moitra, K. G. Samuel, G. Sasikala, S. K. Raya, V. Singh, Evaluation of dynamic fracture toughness based reference temperature (T_{dy}^0) of modified 9Cr-1Mo steel in phosphorus embrittled and cold-worked condition, Materials science and engineering, Volume A 488, pp. 519-528, 2008.
- [SEA-1980] M. P. Seah, Grain boundary segregation, Journal of physics, Volume 10, pp. 1043-1064, 1980.
- [SEAH-1980] M. P. Seah, Adsorption-induced interface decohesion, Acta metallurgica, 1980.
- [SEN-1986] B. Senior, F. Noble, B. Eyre, The nucleation and growth of voids at carbides in 9Cr-1Mo steel, Acta metallurgica, 1986.

- [SEO-2008] C. K. Seok, S. I. Kwun, I. K. Park, Characterization of creep-fatigue in ferritic 9Cr-1Mo-V-Nb steel using ultrasonic velocity, *Journal of nuclear materials*, 2008.
- [SER-2001] J. L. Séran, J. C. Brachet, A. Alamo, Fast reactor cores, Ferritic-Martensitic steels for, *Encyclopédia of materials, Science and technology*, pp. 2863-2866, 2001.
- [SER-2007] I. Serre, J. B. Vogt, Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by small punch test, *Nuclear engineering and design*, Volume 237, pp. 677-685, 2007.
- [SER-2008] I. Serre, J. B. Vogt, Heat treatment effect of T91 martensitic steel on liquid metal embrittlement, *Journal of nuclear materials*, Volume 376, pp. 330-335, 2008.
- [SHA-2004] V. Shankar, M. Valsan, R. Kannan, K. B. S. Rao, S. L. Mannan, S. D. Pathak, Low cycle fatigue behavior of modified 9Cr-1 Mo ferritic steel, *Materials science and engineering A*, pp. 1-9, 2004.
- [SHE-1998] P. G. Shewmon, Grain boundary cracking, *Metallurgical and materials transactions*, Volume 29A, pp. 1535-1544, 1998.
- [SHI-2008] D. Shingo, I. Hiroshi, O. Tomomi, T. Yukio, N. Takanori, Study on environmental effect on fatigue and creep-fatigue strength of 316FR stainless steel in sodium at elevated temperature, *Nuclear engineering and design*, Volume 2338, pp. 353-367, 2008.
- [SHO-2010] M. P. Short, S. Morton, S. E. Ferry, R. G. Ballinger, Diffusional stability of ferritic-martensitic steel composite for service in advanced lead-bismuth cooled nuclear reactors, *International heat treatment and surface engineering*, Volume 4, pp. 74-80, 2010.
- [SHU-1974] F. A. Shunk, W. R. Warke, Specificity as an aspect of liquid metal embrittlement, *Scripta metallurgica*, 1974.
- [SKE-1994] P. Skeldon, J. P. Hilditch, J. R. Hurley, D. R. Tice, The liquid metal embrittlement of 9Cr steel in sodium environments and the role of nonmetallic impurities, *Corrosion science*, Volume 36, pp. 593-610, 1994.
- [SRI-1989] R. Sridharan, D. Krishnamurthy, C. K. Mathews, Thermodynamic properties of ternary oxides of alkali metals from oxygen potential measurements, *Journal of nuclear materials*, 1989.
- [STO-1963] N. S. Stoloff, T. L. Johnson, Crack propagation in a liquid metal environment, *Acta metallurgica*, 1963.
- [STO-1982] N. Stoloff, M. H. Kamdar, Metal induced embrittlement a historical perspective, Embrittlement by liquid and solid metals, *The metallurgical society AIME*, 1982.

- [STR-1992] B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel, The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the copper-indium system, *Acta metallurgica et materialia*, 1992.
- [STR-2004] B. B. Straumal, A. S. Khruzhcheva, G. A. López, Wetting by solid state grain boundary phase transition in Zn–Al Alloys, *Reviews on advanced materials science*, pp. 13-22, 2004.
- [STR-2008] B. B. Straumal, O. Kogtenkova, B. P. Zieba, Wetting transition of grain-boundary triple junctions, *Acta materialia*, Volume 56, pp. 925-933, 2008.
- [STRA-2008] B. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. B. Straumal, A. L. Petelin, First observation of a wetting phase transition in low angle grain boundaries, *JETP letters*, Volume 88, pp. 537-542, 2008.
- [SUZ-1999] A. Suzuki, G. H. Lu, A. Itoh, M. Kohyama, R. Yamamoto, Ab-initio calculations of sodium segregation in aluminum grain boundaries, *Materials transactions*, 1999.
- [TAD-1985] H. Tada, P. C. Paris, G. R. Irwin, *Stress analysis of cracks Handbook*, 2nd ed, Paris production Inc, St. Louis, MO, 1985.
- [TAL-1977] D. E. J. Talbot and C. E. Ransley, The addition of bismuth to aluminum-magnesium alloys to prevent embrittlement by sodium, *Metallurgical transactions*, Volume 8A, pp. 1149-1154, 1977.
- [THA-2010] N. Mani, G. Thanigaiyarasu, P. Chellapandi, Stress analysis of steam generator shell nozzle junction for sodium cooled fast breeder reactor, *International journal of engineering science and technology*, Volume 2, pp. 2690-2698, 2010.
- [THO-1978] R. Thomson, Brittle fracture in a ductile material with application to hydrogen embrittlement, *Journal of materials science*, Volume 13, pp. 128-142, 1978.
- [THO-1970] A. Thorley, B. Longson, J. Prescott, *Metals, ceramics, and other materials, metals and alloys properties evaluations, carburization, corrosion, materials testing, microstructure, nimonic, sodium, stainless steels, steels, temperature, tensile properties*, Technical report, 1970.
- [THO-1989] A. W. Thorley, Solubility of oxygen in sodium, Northern research laboratory report NRL-R-1043(R), Risley, 1989.
- [TON-2010] Z. Tong, Y. Dai, The microstructure and tensile properties of ferritic/martensitic steels T91, Eurofer-97 and F82H irradiated up to 20 dpa in STIP-III, *Journal of nuclear materials*, Volume 398, pp. 43-48, 2010.
- [TOT-2006] G. E. Totten, *Steel heat treatment Hand book*, second edition by Taylor and Francis group, ISBN 0-8493-8455-9, 2006.

- [TOTE-2006] T. C. Totemeier, H. Tian, J. A. Simpson, Effect of normalization temperature on the creep strength of modified 9Cr-1Mo steel, Metallurgical transactions, Volume 37A, pp. 1519-1525, 2006.
- [TUR-1990] P. Turq, J. P. Simonin, Mesure des coefficients de diffusion, Techniques de l'ingénieur, Référence P1515, 1990.
- [VAN-2010] M. Vandermersch, Quatrième génération : vers un nucléaire durable, Dossier de presse, CEA Saclay, 2010.
- [VIE-1998] B. Vieillard-Baron, Y. Meyzaud, Structures des réacteurs nucléaires, aciers spéciaux, Techniques de l'ingénieur, Référence BN3730, 1998.
- [VIG-1999] G. N. Vigilante, E. Troiano, C. Mossey, Liquid metal embrittlement of ASTM A723, gun steel by indium and gallium, Technical report, US Army, armament research, development and engineering center, 1999.
- [VIS-2000] R. Viswanathan, W. Bakker, Materials for ultrasupercritical coal power plants-boiler materials: Part 1, Journal of materials engineering and performance, Volume 10, pp. 81-95, 2000.
- [VIV-2009] F. Vivier, Fluage à 500 °C d'un joint soudé d'un acier 9Cr-1Mo modifié, évolution de la microstructure et comportement mécanique, Thèse de l'institut national de sciences appliquées, 2009.
- [VOG-2006] J. B. Vogt, A. Verleene, I. Serre, A. Legris, Mechanical behaviour of the T91 martensitic steel under monotonic and cyclic loadings in liquid metals, Journal of nuclear materials, Volume 335, pp. 222-226, 2006.
- [WEE-1978] J. Weertman, Fracture mechanics: A unified view for Griffith-Irwin-Orowan cracks, Acta metallurgica, 1978.
- [WES-1963] A. R. C. Westwood, M. H. Kamdar, Concerning liquid metal embrittlement, particularly of zinc monocrystals by mercury, Philosophical magazine, 1963.
- [WES-1965] A. R. C. Westwood, Effects of adsorption on strength, Technical report DA-31-124-(AROD) 63, Research institute for advanced studies, Maryland, 1965.
- [WES-1967] A. R. C. Westwood, C. M. Preece, M. H. Kamdar, Adsorption brittle fracture in liquid metal environments, Annual report AD 65821, U. S. Army ballistic research laboratory, Maryland, 1967.
- [WHI-1976] A. C. Whittingham, An equilibrium and kinetic study of the liquid sodium hydrogen reaction, Journal of nuclear materials, 1976.

[WOL-2002] W. Wolski, V. Laporte, N. Marie, M. Biscondi, Liquid metal embrittlement studies on model systems with respect to the spallation target technology: The importance of nanometre-thick films, *Journal de physique IV*, Volume 12, pp. 249-261, 2002.

[WYN-2008] P. Wynblatt, Interfacial segregation effects in wetting phenomena, *The Annual Review of Materials Research*, Volume 38, pp. 173-196, 2008.

[YAM-2010] M. Yamaguchi, First-Principles Study on the Grain Boundary Embrittlement of Metals by Solute Segregation: Part I. Iron (Fe)-Solute (B, C, P, and S) Systems, *Metallurgical and materials transactions*, Volume 42A, pp. 319-329, 2010.

[YAN-1998] W. Y. Chu, Y. J. Su, Y. B. Wang, C. M. Hsiao, Mechanism of liquid metal embrittlement for Aluminum in Hg-3at%Ga, *NACE International*, 1998.

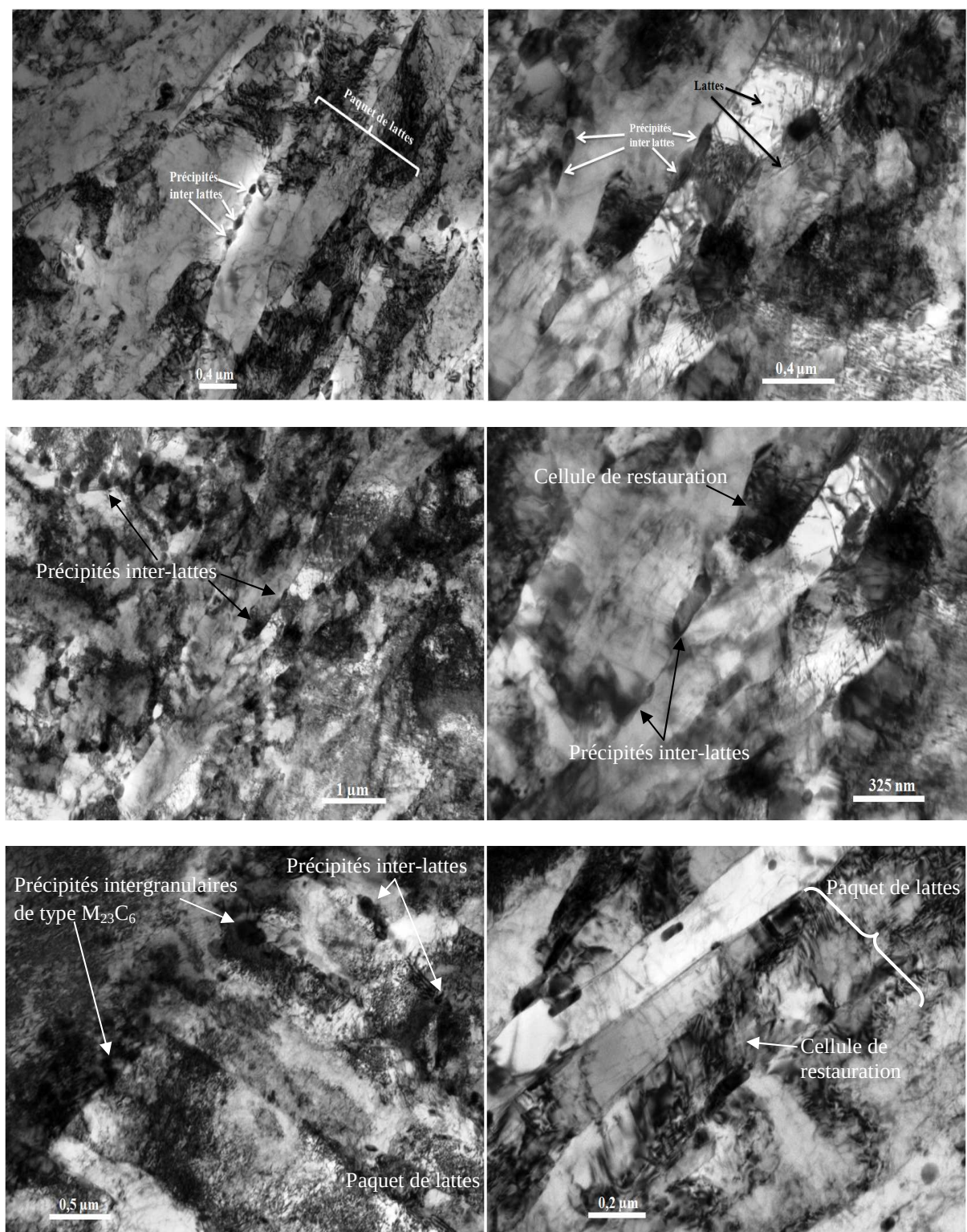
[YOS-2004] E. Yoshida, S. Kato, Sodium compatibility of ODS steels at elevated temperature, *Journal of nuclear materials*, Volume 329-333, pp. 1393-1397, 2004.

[ZEM-2007] A. Zeman, L. Debarberis, J. Kocik, V. Slugen, E. Keilova, Microstructural analysis of candidate steels pre-selected for new advanced reactor systems, *Journal of nuclear materials*, Volume 362, pp. 259-267, 2007.

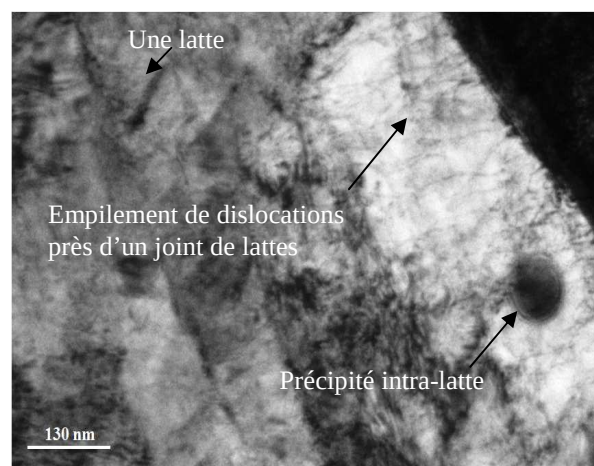
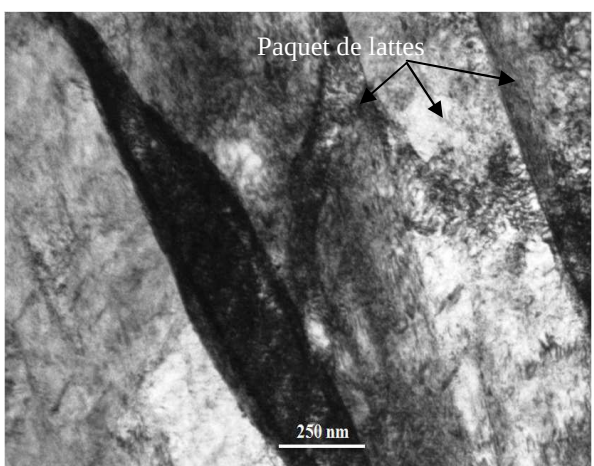
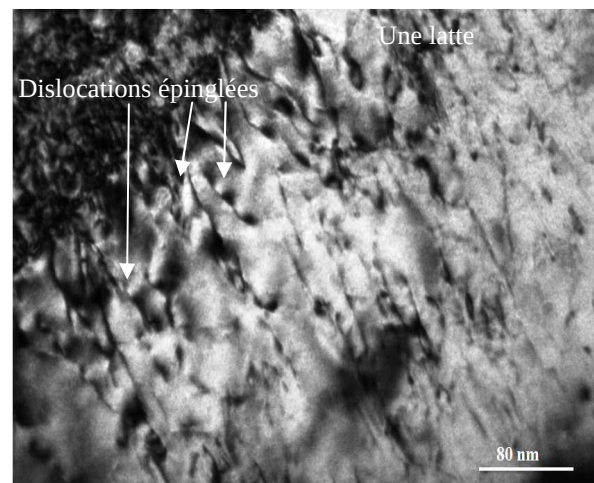
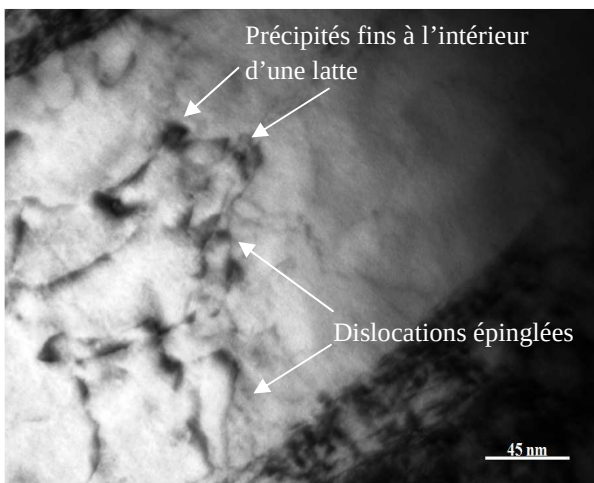
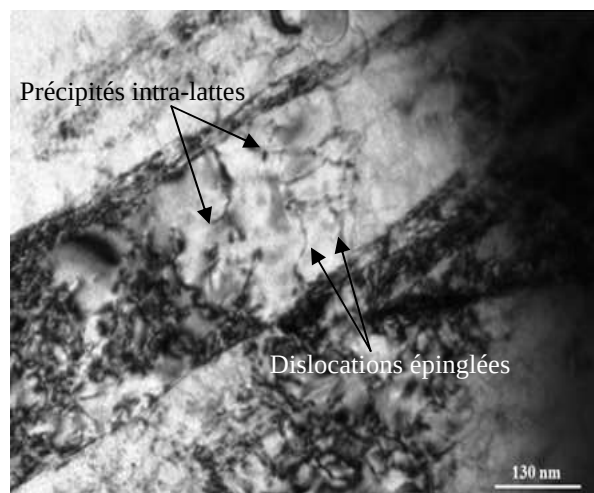
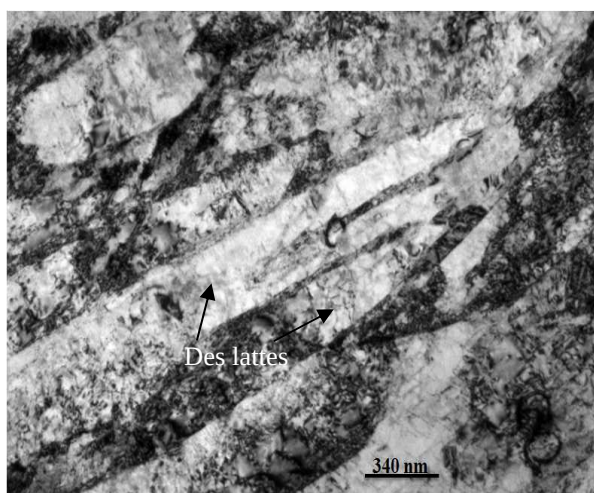
ANNEXES

ANNEXE I : Métallographie de l'acier T91

Micrographies obtenues par MET présentant la microstructure de l'acier T91-TR750

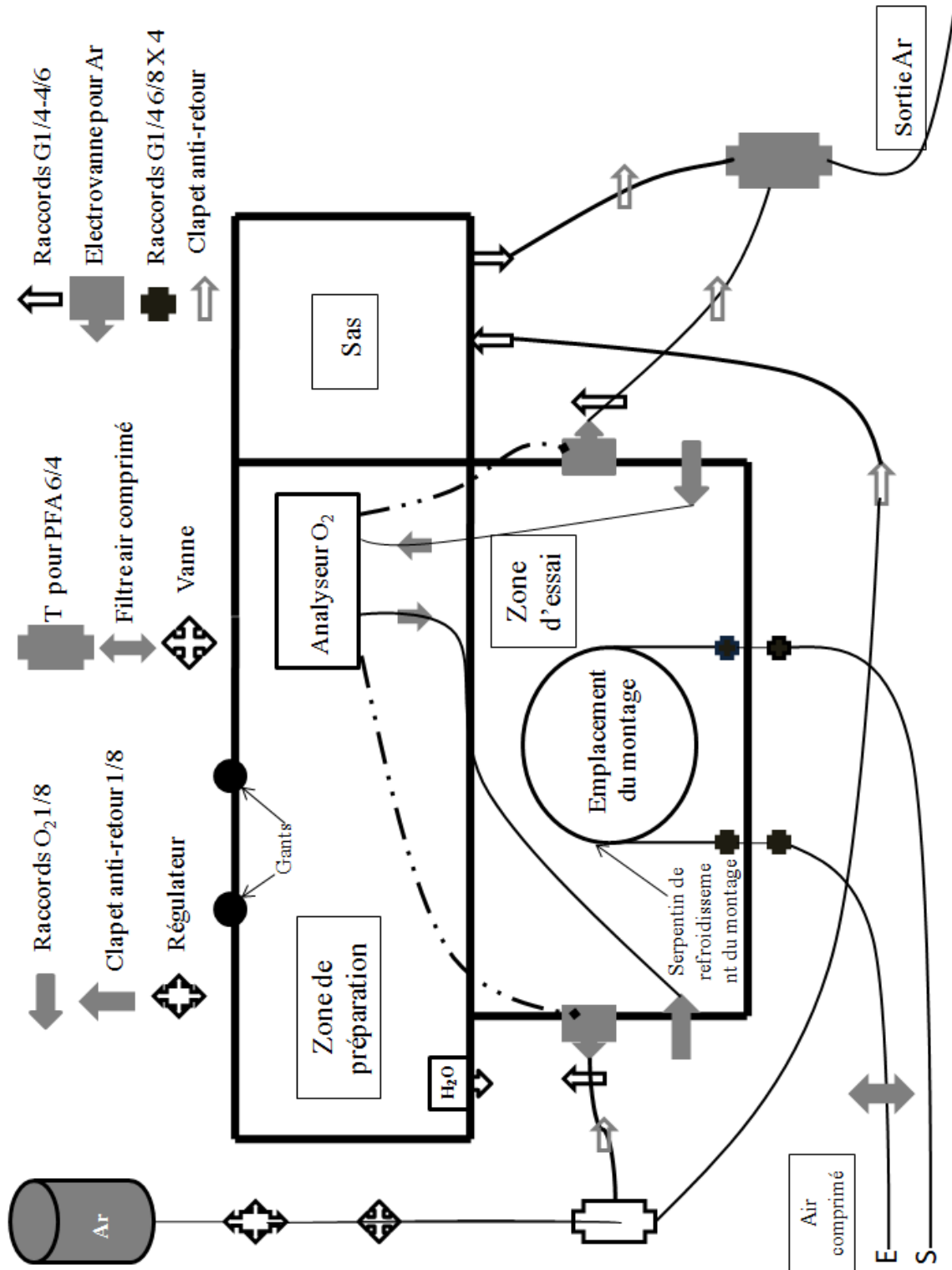


Micrographies obtenues par MET de l'acier T91-TR550



ANNEXE II : Essais mécaniques sous atmosphère contrôlée

1. Schéma de principe de la purification de la cellule PMMA par l'argon



2. Protocole expérimental pour des essais en milieu sodium

Le protocole expérimental suivant explique en détail le déroulement des essais mécaniques, ainsi que les précautions nécessaires pour éviter toute anomalie.

-Stockage du sodium : le sodium est stocké sous forme sèche, solide, dans une armoire anti-feu à faible teneur en humidité. C'est un stockage sous vide dans des flacons.

-Essais mécaniques à l'intérieur de la cellule : un balayage en argon d'une durée de 5 heures est effectué afin de purifier l'atmosphère de la cellule PMMA. On active ensuite l'analyseur d'oxygène, qui est ainsi protégé de contact fréquent avec une atmosphère chargée en oxygène. La teneur en oxygène et celle de l'humidité sont contrôlées. La pression dans la cellule PMMA est en permanence surveillée avec un manomètre à fluide, afin d'éviter toute surpression importante qui pourrait endommager la cellule PMMA. Après avoir préparé le montage mécanique (SPT ou flexion), on ouvre la porte du sas, on rentre le sodium, puis on ferme la porte extérieure du sas afin de balayer en argon le sas. Une fois le sas purifié, on ouvre la deuxième porte du sas, afin de mettre le sodium dans la zone d'essai de la cellule PMMA. On met une quantité moyenne de 4 grammes de sodium dans le container d'un métal liquide du montage (SPT ou flexion). Pour les essais en température, on place le cordon chauffant et on met le thermocouple en contact avec le sodium. On met l'ensemble du montage sur une semelle afin d'assurer le centrage et la perpendicularité par rapport à la traverse de la machine de traction. On ajuste la hauteur de la traverse (on la descend). L'ensemble montage-échantillon est ensuite couvert par un isolant en céramique. On augmente la température d'essai grâce à un régulateur lié au thermocouple, en contrôlant toujours l'atmosphère (<80 ppm O_2 , <50 ppm H_2O). On démarre l'essai lorsque la température voulue est atteinte et stable.

Une fois l'essai terminé, on baisse la température et on laisse le montage refroidir et on remonte la traverse de la machine de traction. L'ensemble montage-échantillon est mis dans une boîte en inox, afin qu'il soit nettoyé à l'éthanol sous une hotte pour des essais en sodium.

3. Principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxygène

L'analyseur d'oxygène comprend une cellule électrochimique. Cette cellule est constituée d'une anode en plomb, d'un électrolyte sous forme de gel, et d'une membrane de diffusion en plastique, étalée sur une cathode sensible à l'oxygène. Le gaz contenant de l'oxygène, présent dans la cellule, est prélevé puis diffusé vers la membrane de l'analyseur via une fine couche électrolytique sous forme de gel.

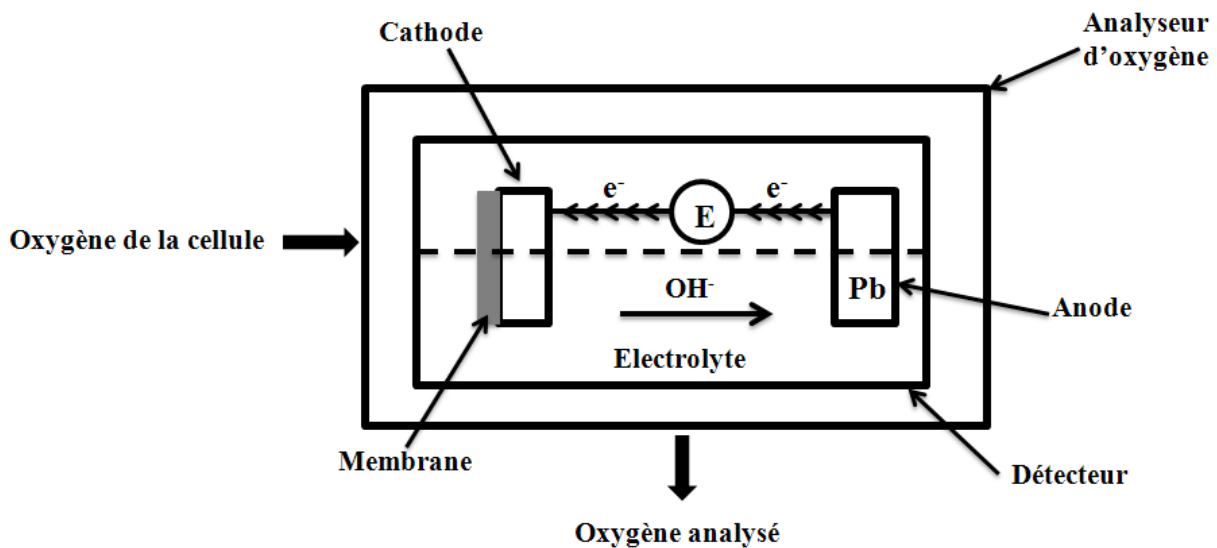
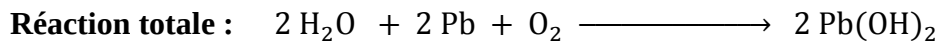
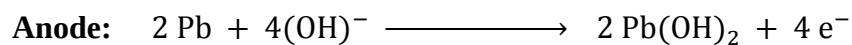
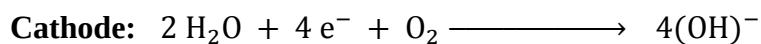


Schéma de principe de fonctionnement de l'analyseur d'oxygène.

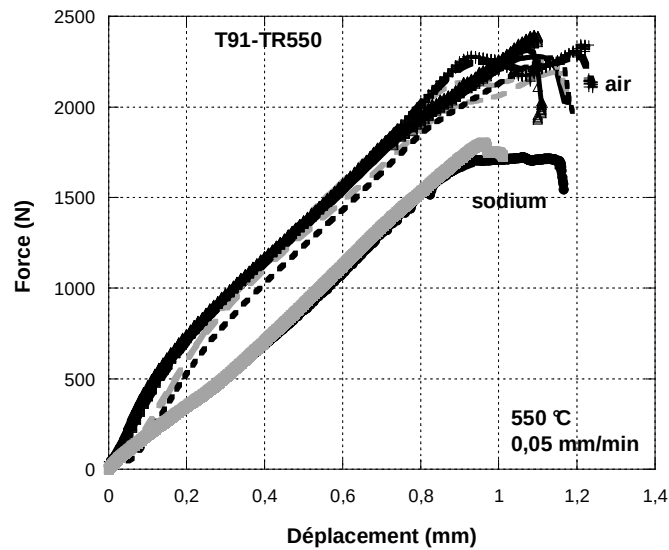
La réduction de l'oxygène ainsi que l'oxydation de l'anode en plomb ont lieu au niveau de la cathode :



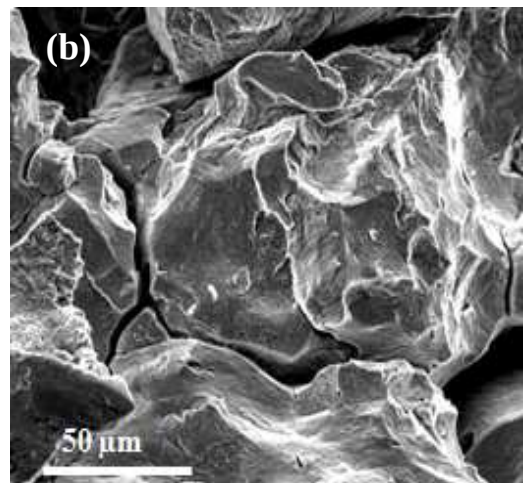
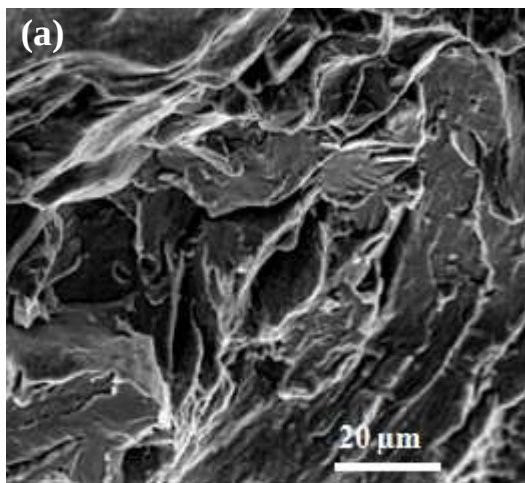
Les groupes OH^- formés par la réaction cathodique sont transportés vers l'anode grâce à l'électrolyte, qui sert de conducteur ionique. Le flux d'électrons engendrés par la réaction anodique est proportionnel à la concentration d'oxygène prélevé. Cette dernière sera déterminée à partir de la différence du potentiel selon la loi de Nernst.

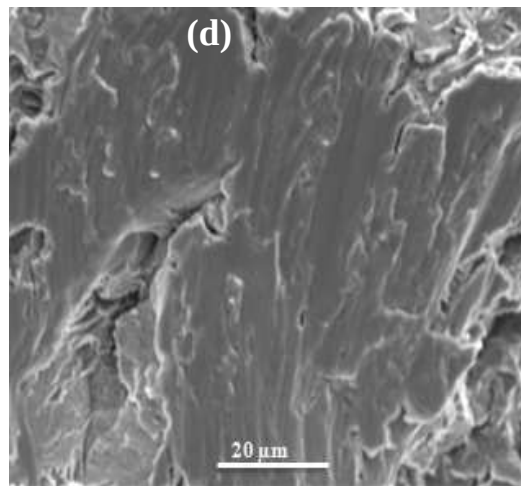
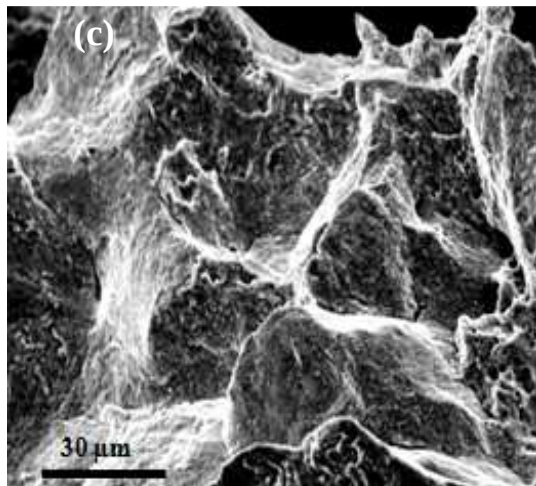
ANNEXE III : Rupture de l'acier T91 en milieu sodium et soude

Courbes force-déplacement de l'acier T91-TR550 à l'air et en milieu sodium à 550 °C.

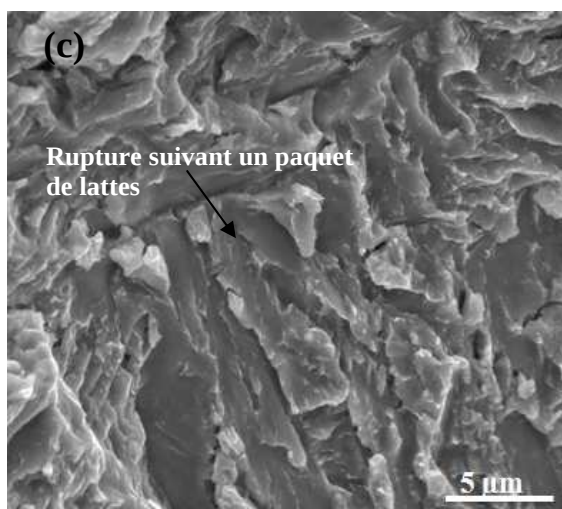
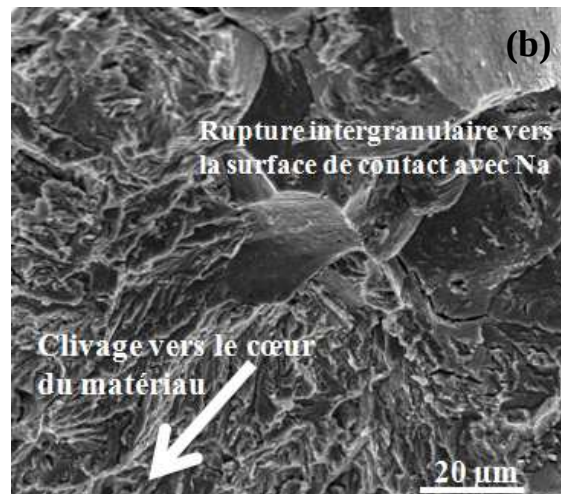
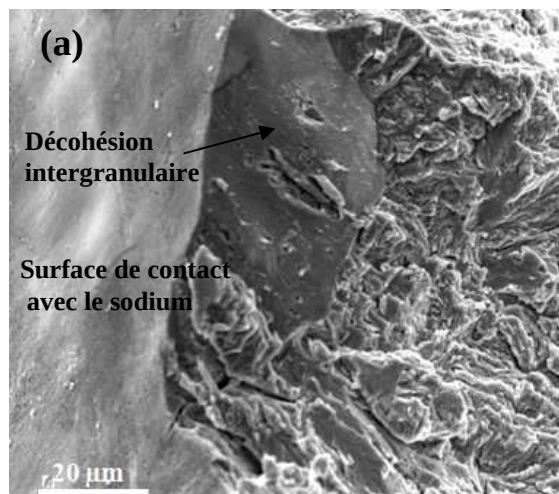


Faciès de rupture de l'acier T91-TR550 déformé en présence de sodium à 450 °C, 0,05 mm/min : a) zone de transition intergranulaire → transgranulaire, b et c) zone de décohésion intergranulaire, d) rupture transgranulaire.

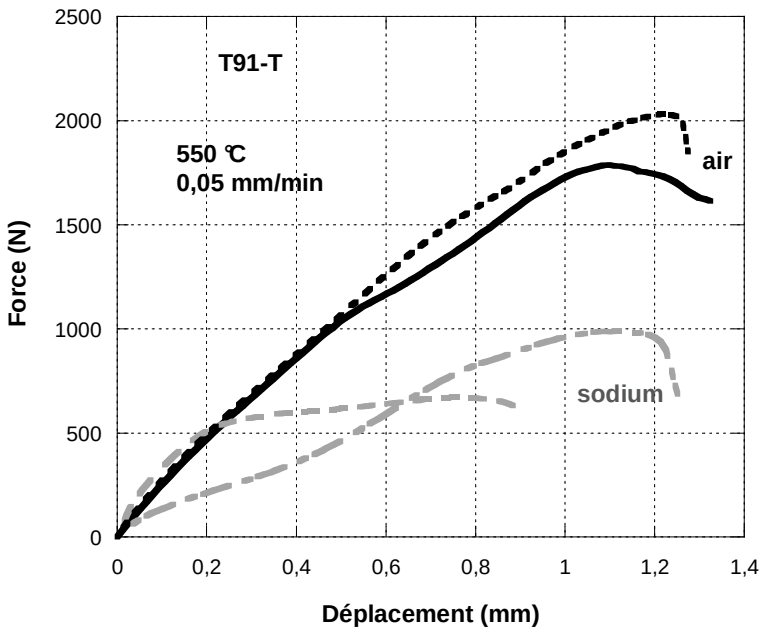
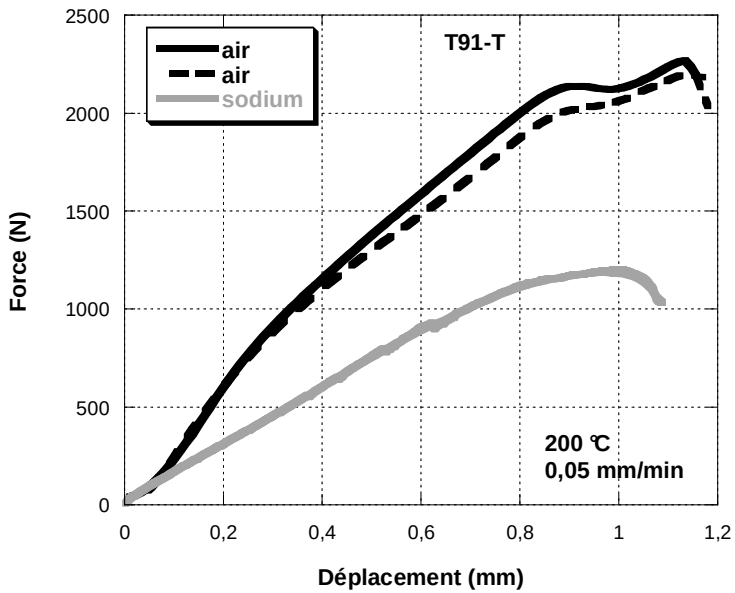




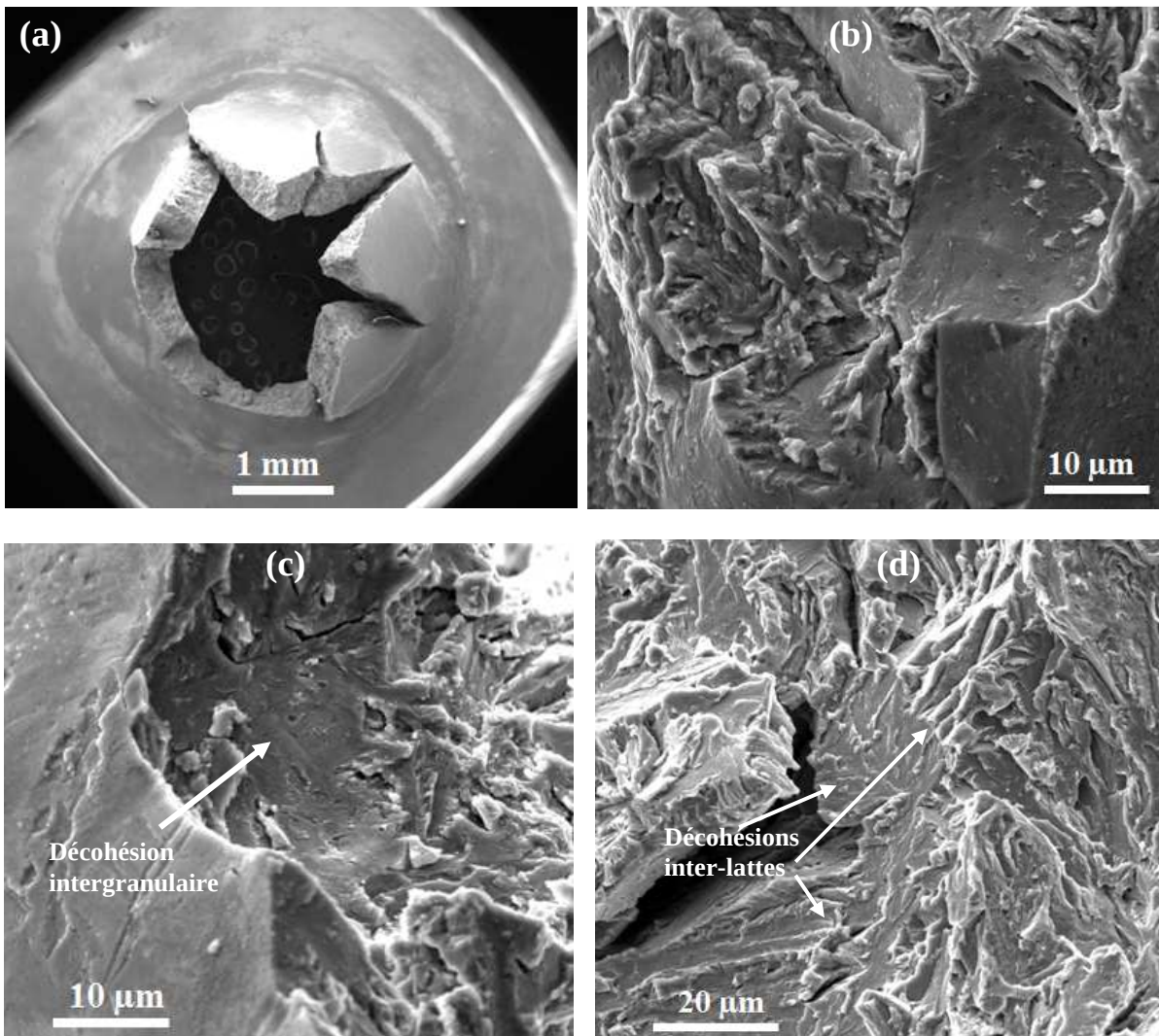
Faciès de rupture de l'acier T91-TR550 déformé en présence de sodium à 550 °C, 0,05 mm/min : a, b) zones de transition intergranulaire → transgranulaire, c, d) zones de décohésions inter-lattes.



Courbes force-déplacement de l'acier T91-T à l'air et en milieu sodium à 200 et 550 °C.

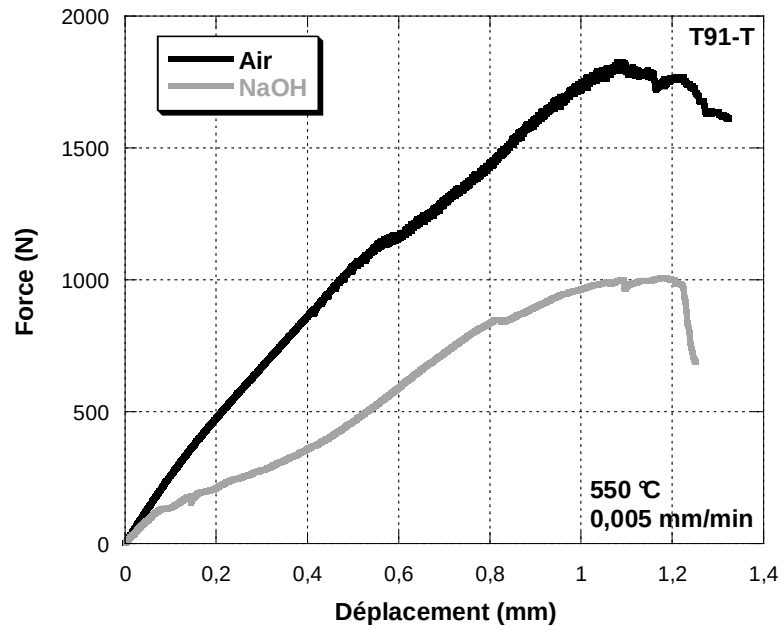


Faciès de rupture de l'acier T91-T testé en présence de sodium à 550 °C, 0,05 mm/min : a) fissure radiale, b et c : zone de décohésion intergranulaire, d) zone de rupture transgranulaire.

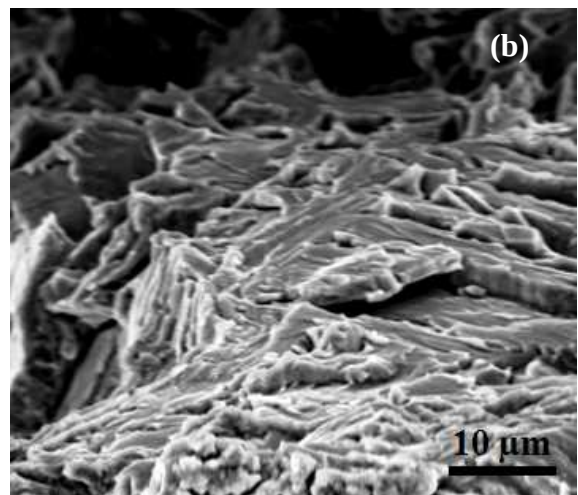
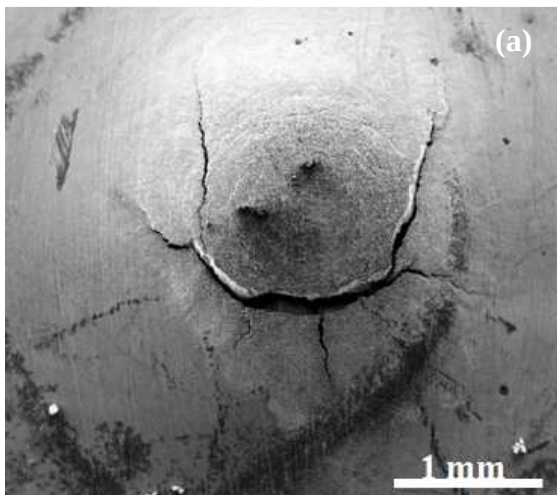


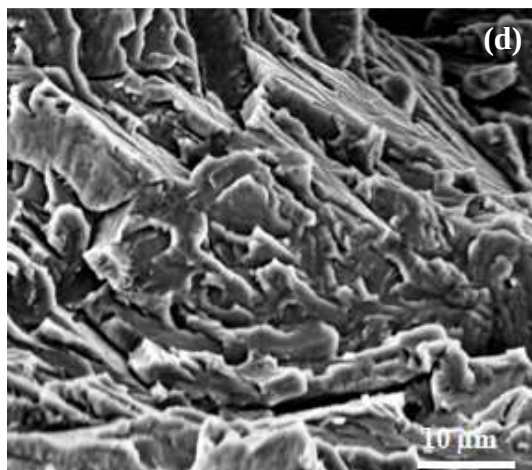
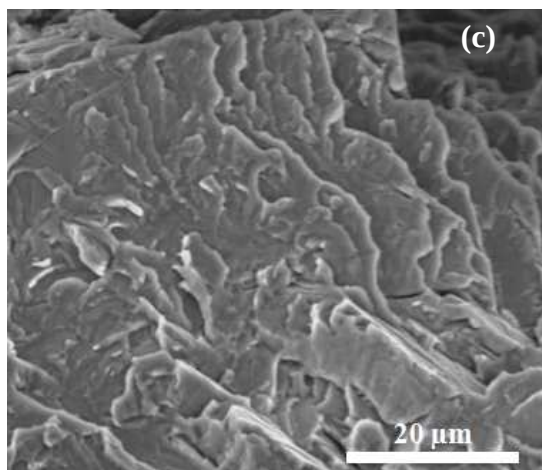
Rôle des impuretés sur la FML par le sodium liquide - Essais en NaOH

Courbes force-déplacement de l'acier T91-T à l'air et en milieu NaOH à 550 °C.

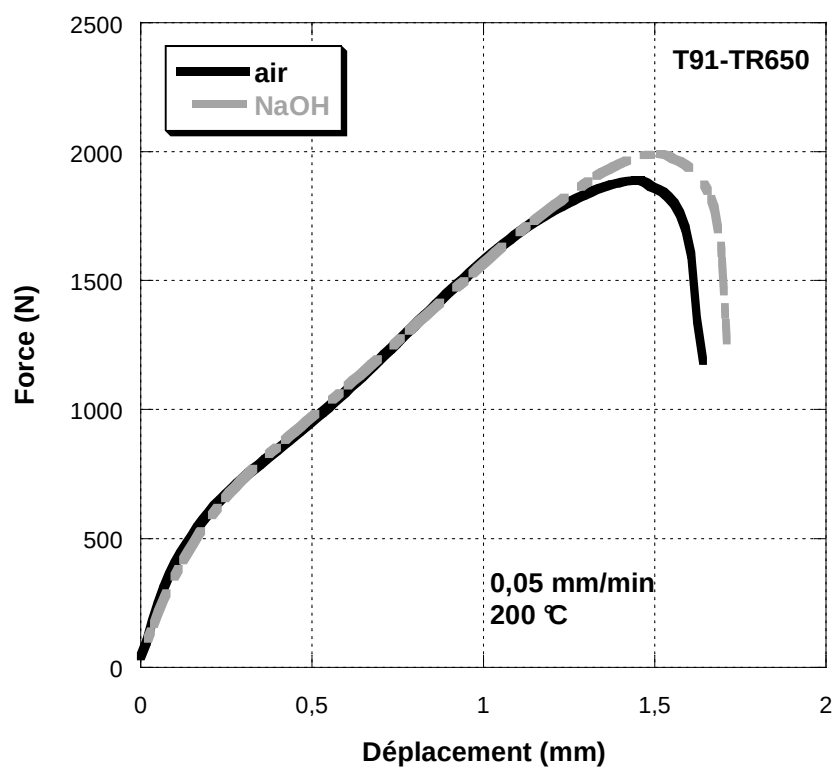


Micrographies de l'acier T91-T testé à l'air et en milieu NaOH, à 550°C, 0,005 mm/min : a) dôme de l'échantillon rompu, b, c et d : faciès fragiles transgranulaires.

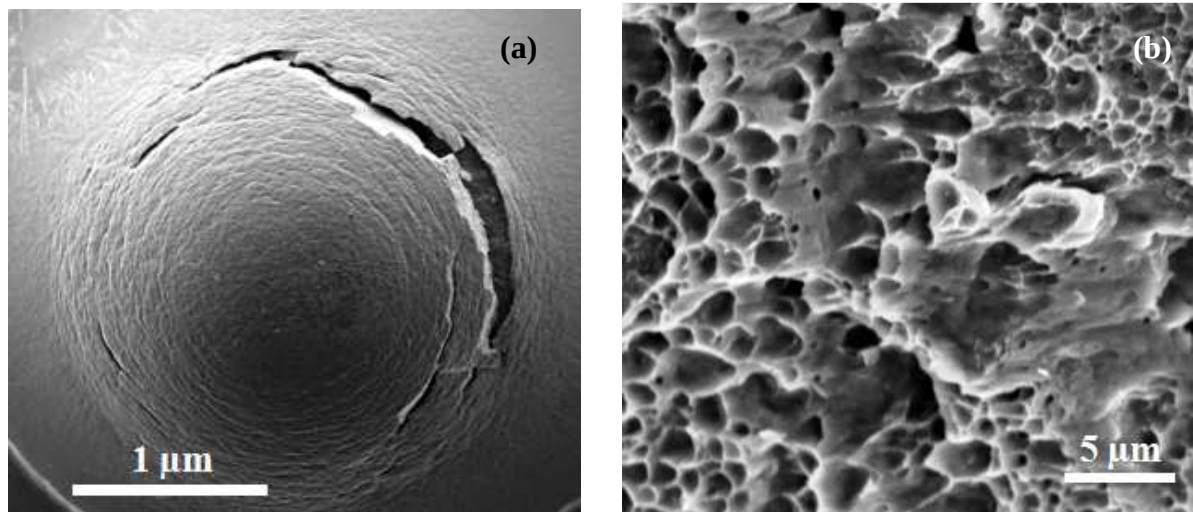




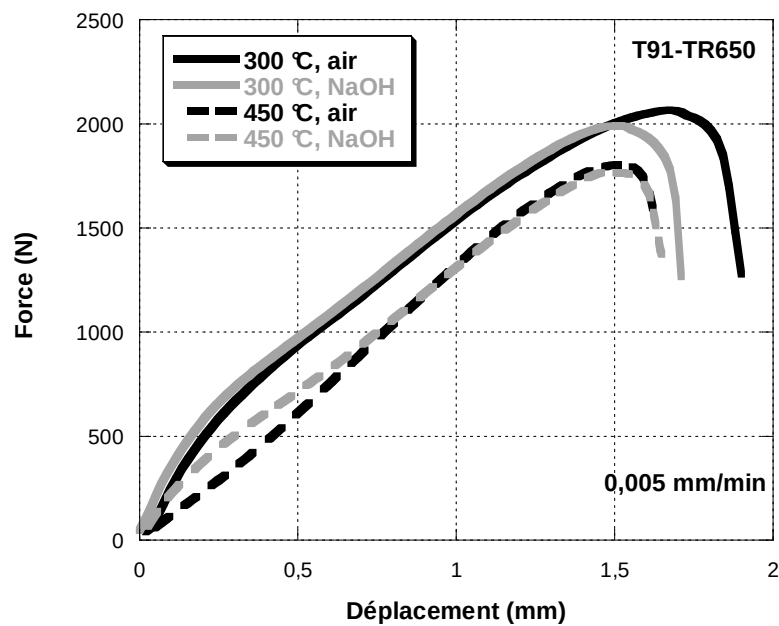
Courbes force-déplacement de l'acier T91-TR650 à l'air et en milieu NaOH à 200 °C.



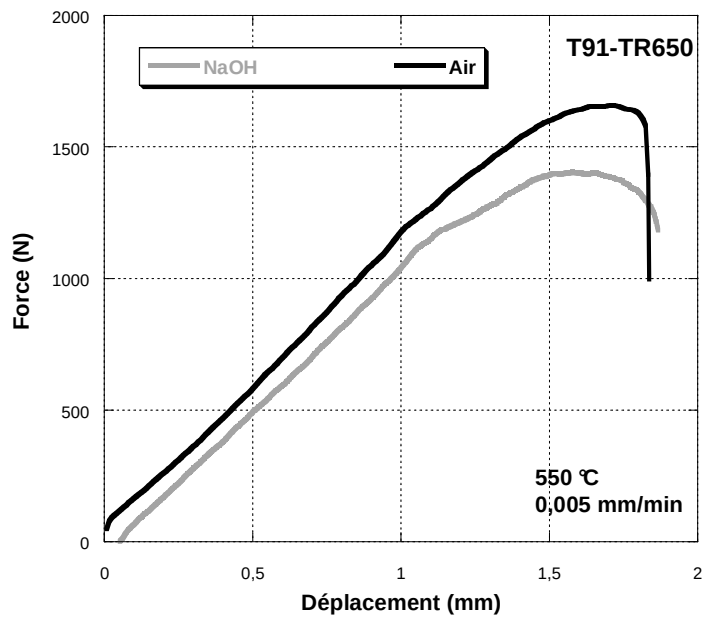
Micrographies de l'acier T91-TR650 testé en milieu NaOH, à 200°C, 0,005 mm/min : a) dôme de l'échantillon rompu, b) faciès ductile à cupules.



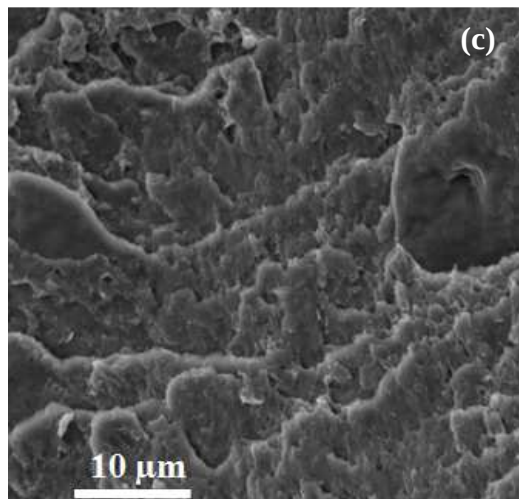
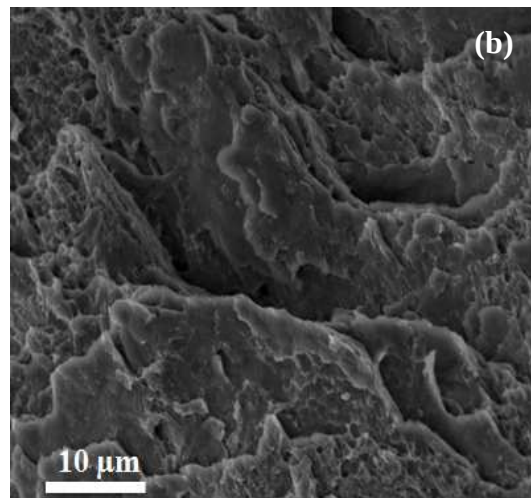
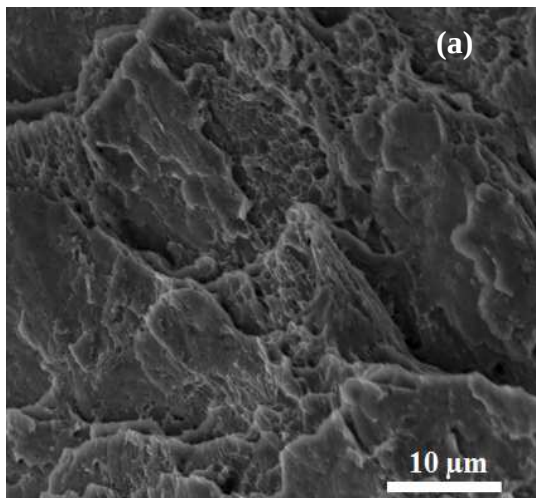
Courbes force-déplacement de l'acier T91-TR650 à l'air et en milieu NaOH à 300 et 450 °C.



Courbes force-déplacement de l'acier T91-TR650 à l'air et en milieu NaOH à 550 °C.



Faciès ductile à cupules de l'acier T91-TR650 testé à 550°C, 0,005 mm/min à : a et b) à l'air, c) en présence de NaOH.

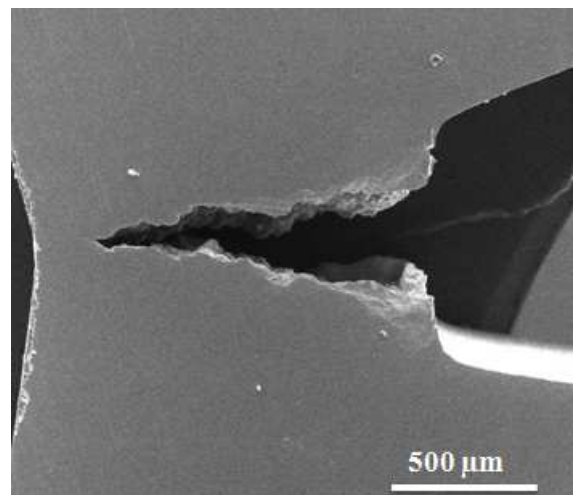
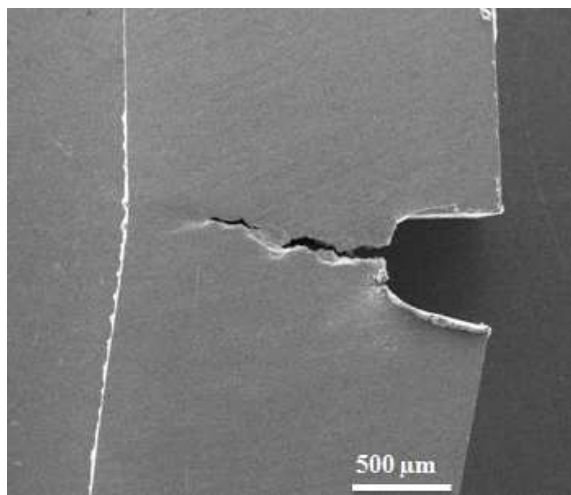


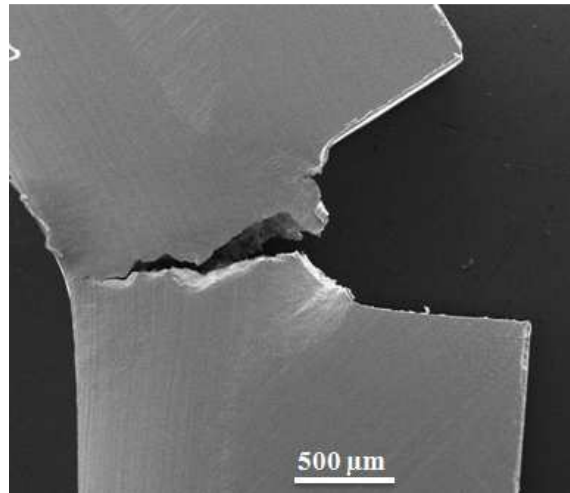
ANNEXE IV : Propagation des fissures en présence de sodium

Montage de flexion à l'intérieur de la cellule PMMA

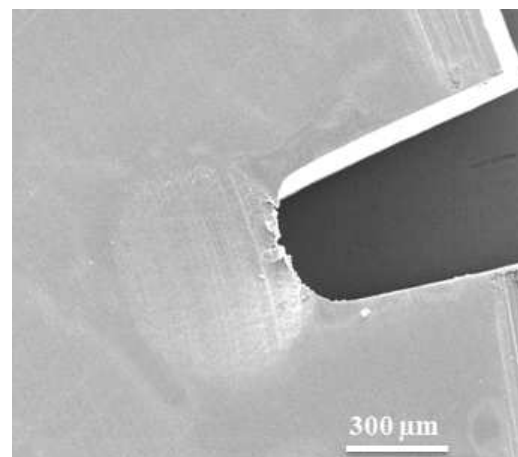
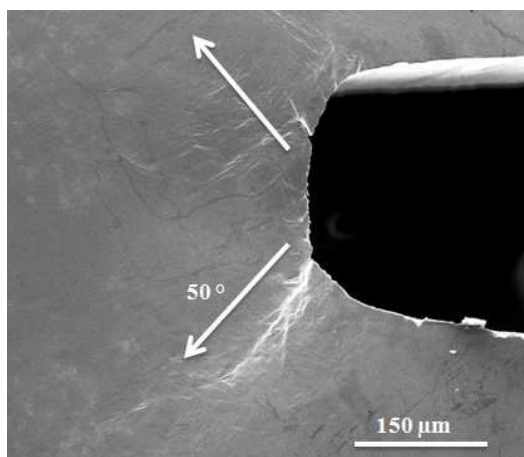
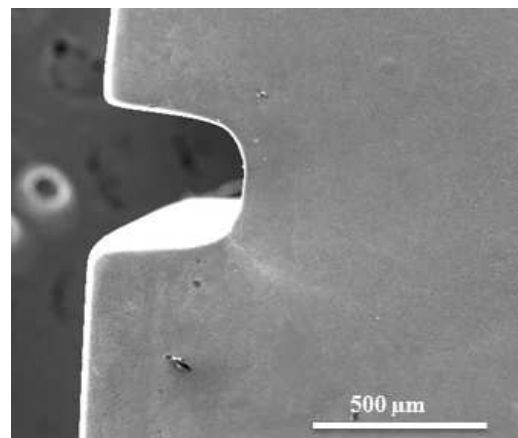
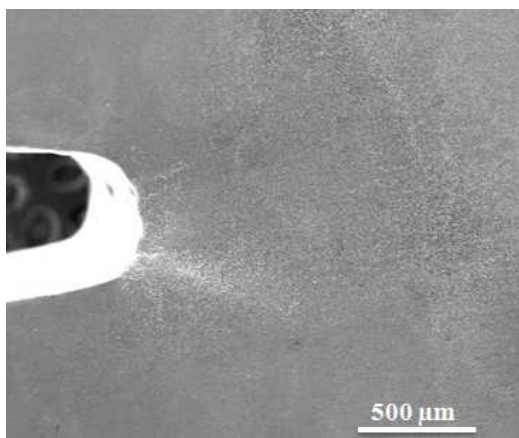


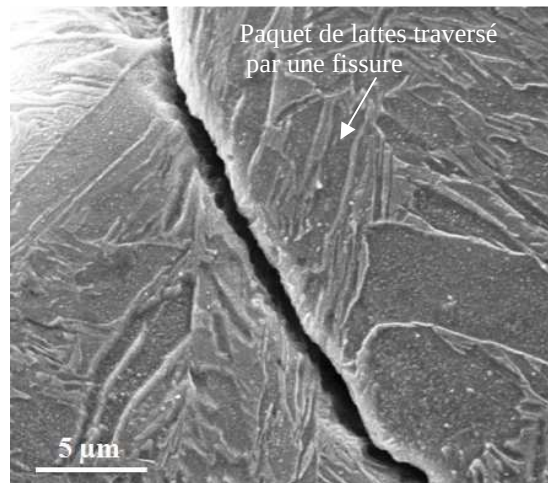
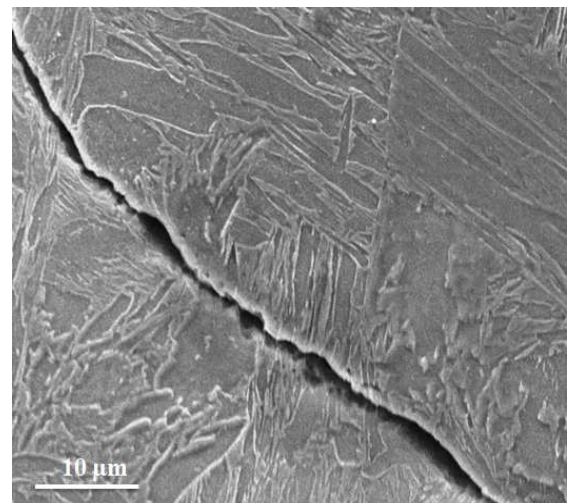
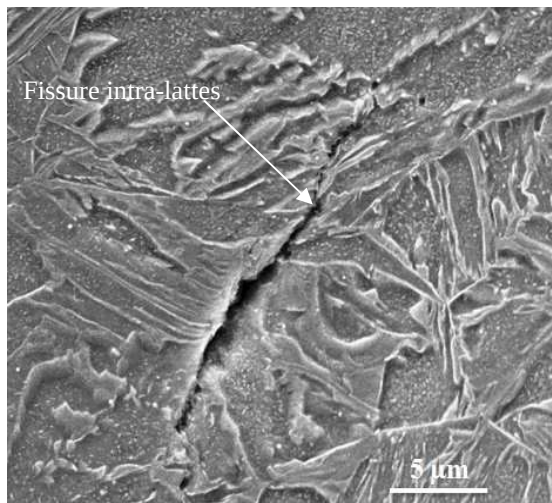
La propagation des fissures fragiles de l'acier T91-TR550 en milieu sodium s'effectue perpendiculairement à l'axe de traction.





La propagation des fissures ductiles de l'acier T91-TR550 à l'air s'effectue à 50 ° de l'axe de traction, en coupant les paquets de lattes d'une manière transversale.



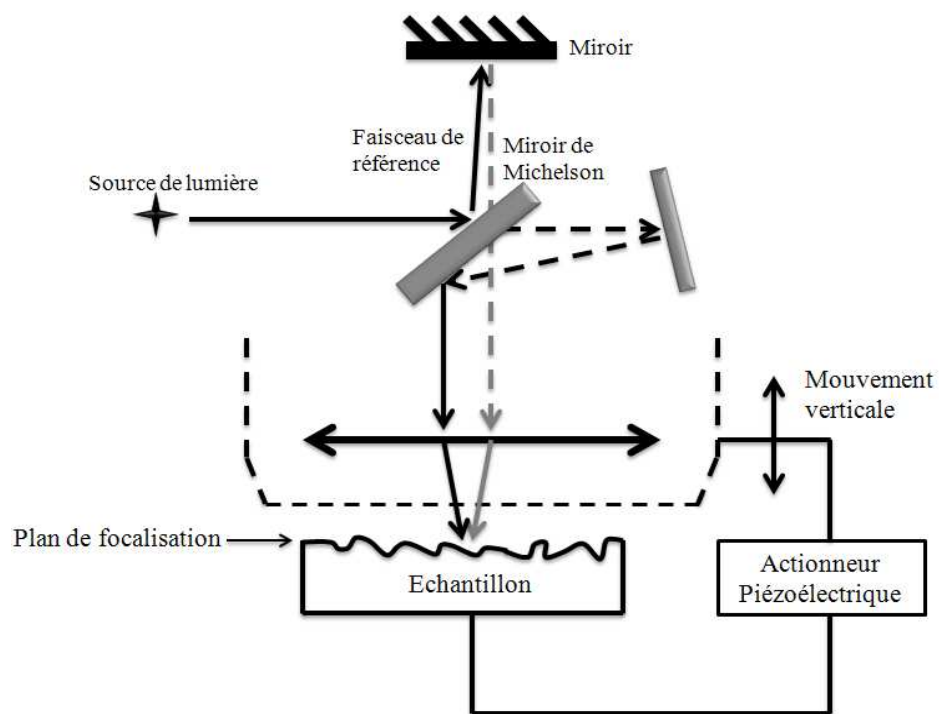


Principe de fonctionnement d'un microscope confocal interférométrique

Le microscope confocal interférométrique consiste à envoyer un faisceau de lumière mono-ou poly-chromatique qui est séparé en deux faisceaux par un miroir de Michelson. L'un des faisceaux se réfléchit sur un second miroir et permet d'avoir une référence. Le second faisceau se réfléchit sur l'échantillon en traversant un objectif de microscope. Celui-ci se déplace verticalement par le biais d'un actionneur piézoélectrique afin d'obtenir un spectre d'interférences représentant chaque pixel observé par la caméra du microscope.

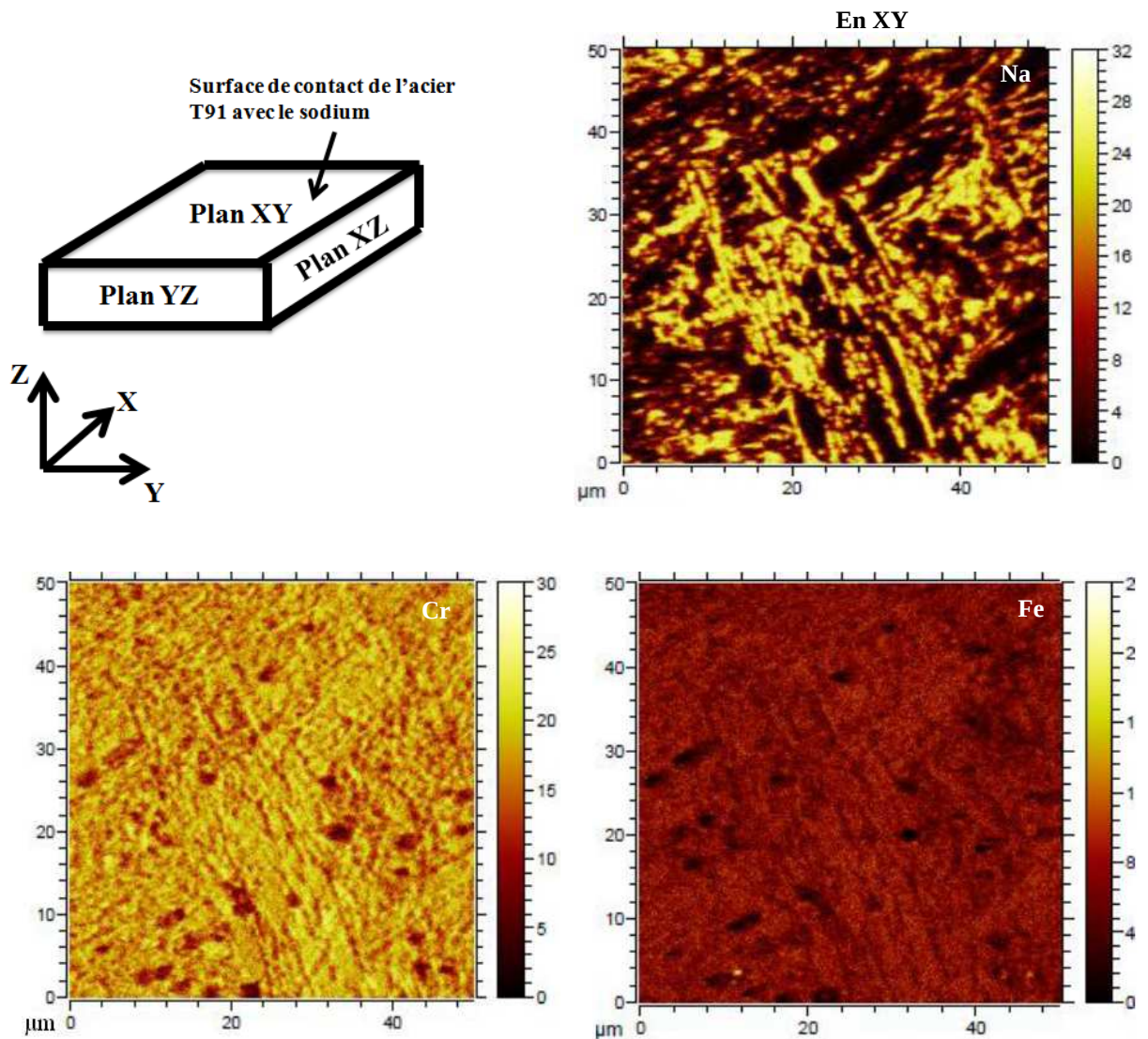
A partir des spectres d'interférence suivant la position verticale du microscope, par corrélation, est reconstruite la topographie de la surface. La résolution latérale des images est de $0.5\ \mu\text{m}$; la résolution verticale inférieure au nanomètre.

Schéma illustrant le principe de fonctionnement du microscope confocal interférométrique.

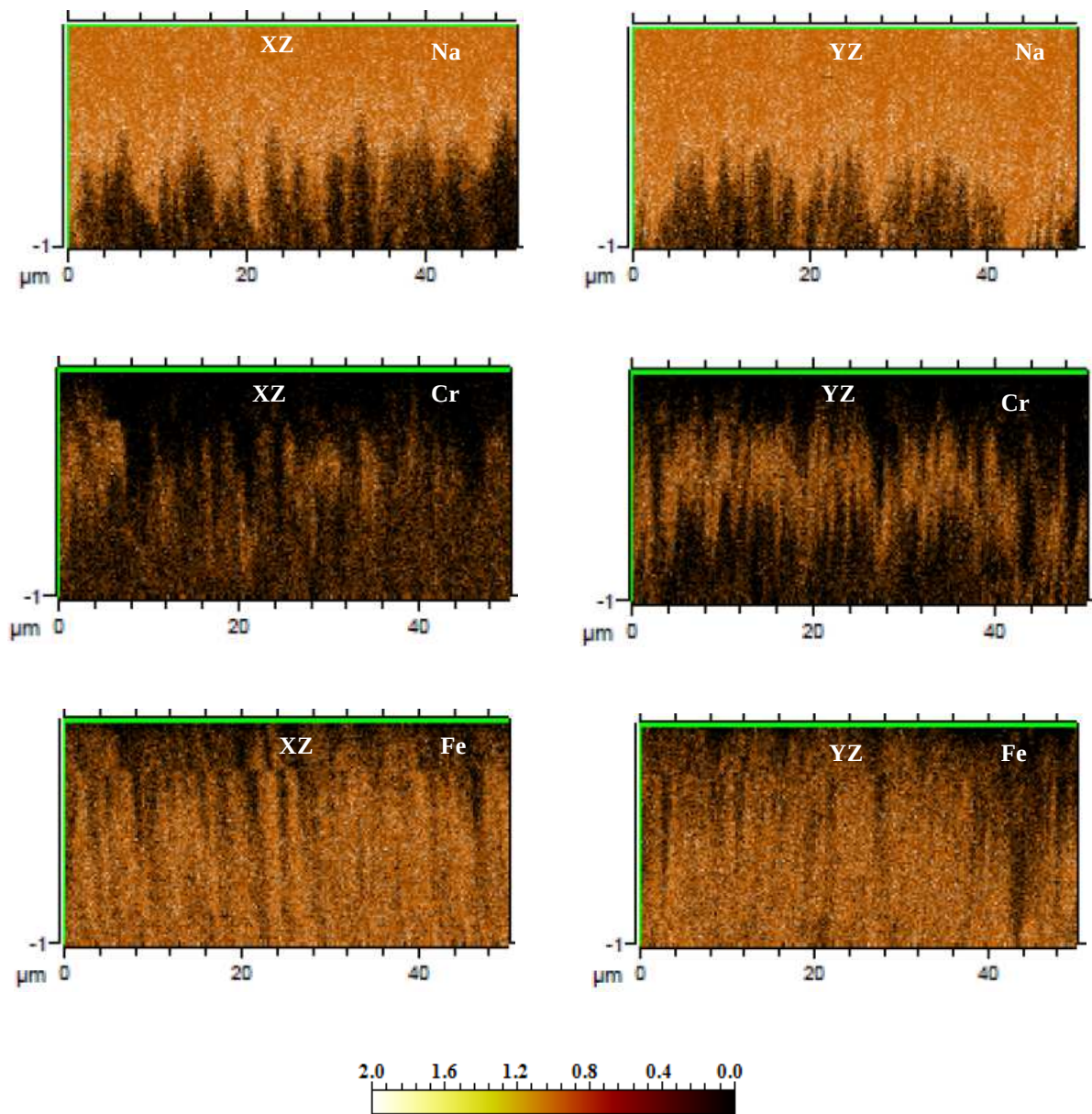


ANNEXE V : Analyses par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

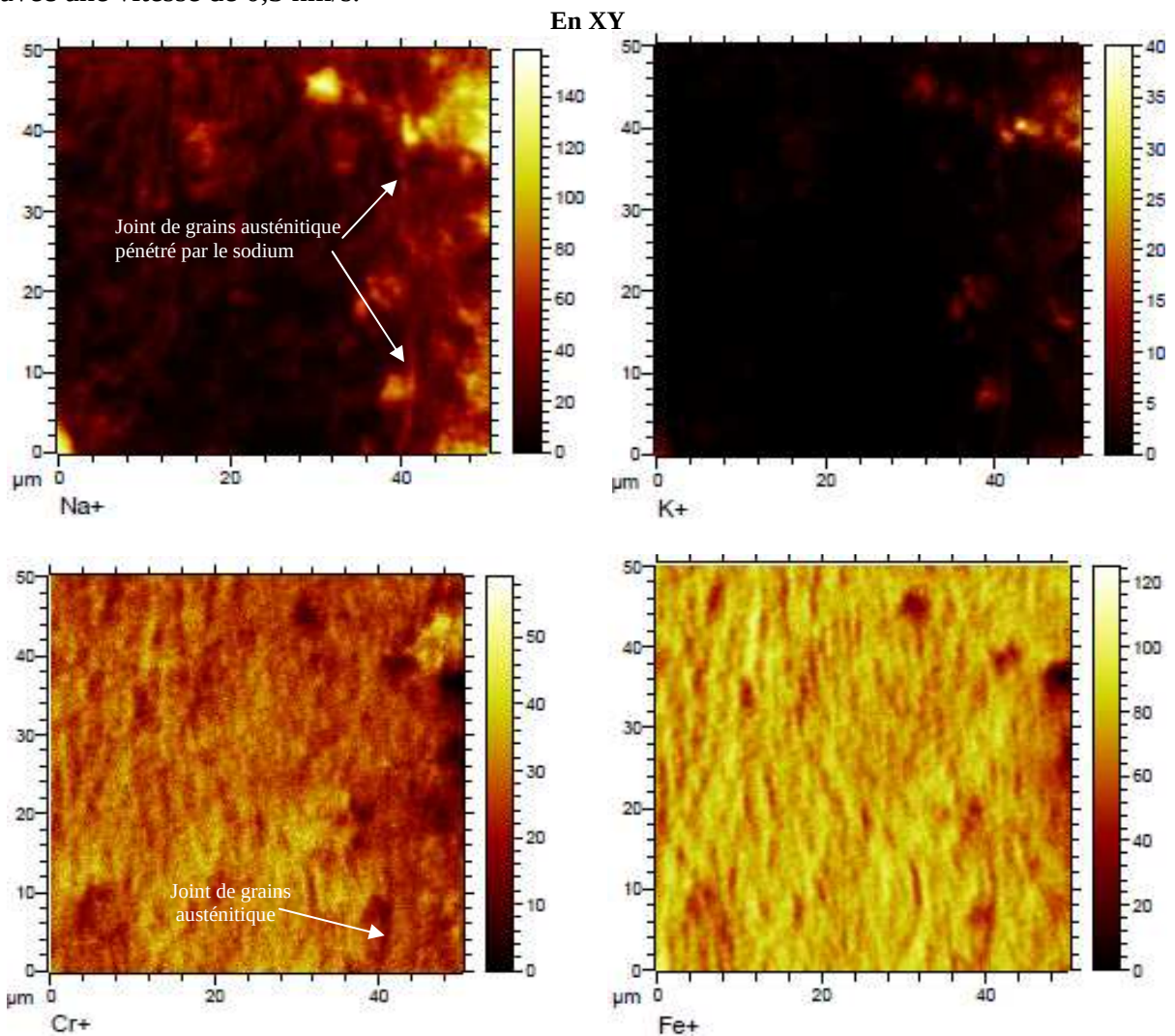
Images obtenues par SIMS de l'acier T91-TR550 pré-immergé dans le sodium liquide à 503 °C pendant 169 heures (CEA - Saclay), puis déformé plastiquement jusqu'à la force de 500 N en milieu sodium à 450 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min. Ces images sont obtenues grâce à un décapage d'environ 1,5 µm de profondeur de la surface XY, avec une vitesse de 0,3 nm/s.



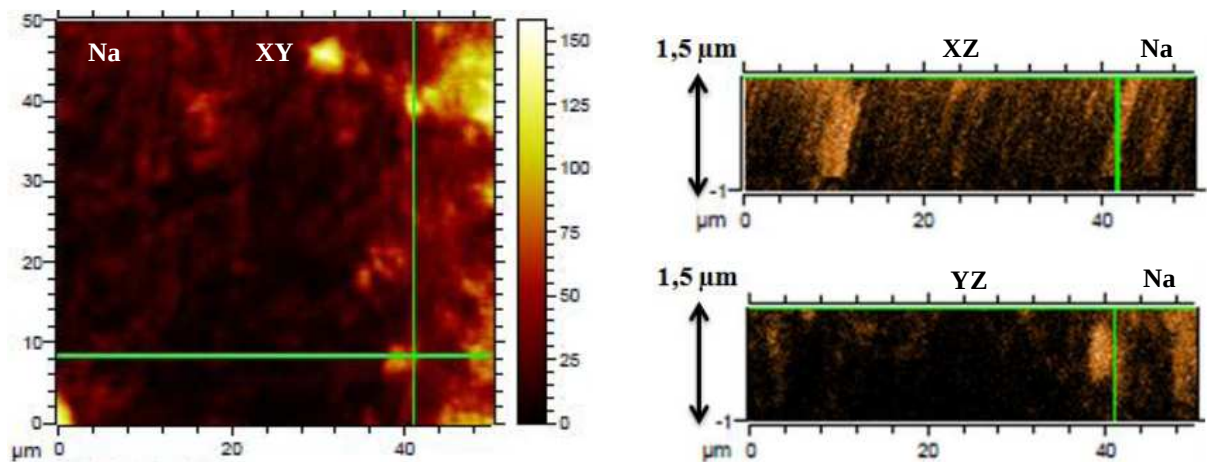
Cartographies des éléments sodium, chrome, et fer, obtenues par SIMS après décapage d'environ 1,5 μm de profondeur de la même surface XY précédente, montrant la pénétration du sodium suivant les plans XZ et XZ.

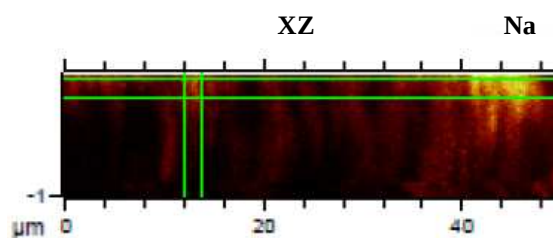
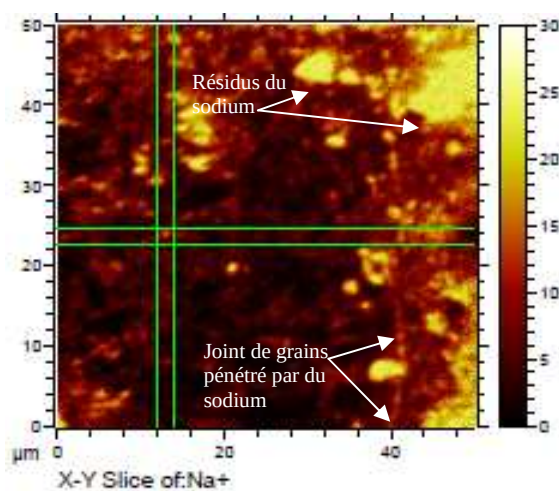
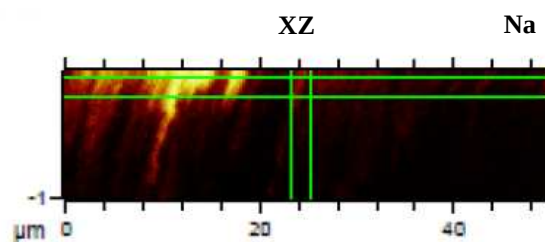
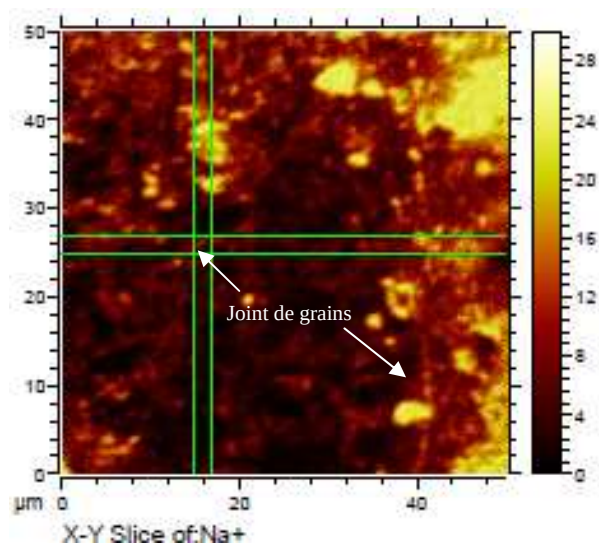
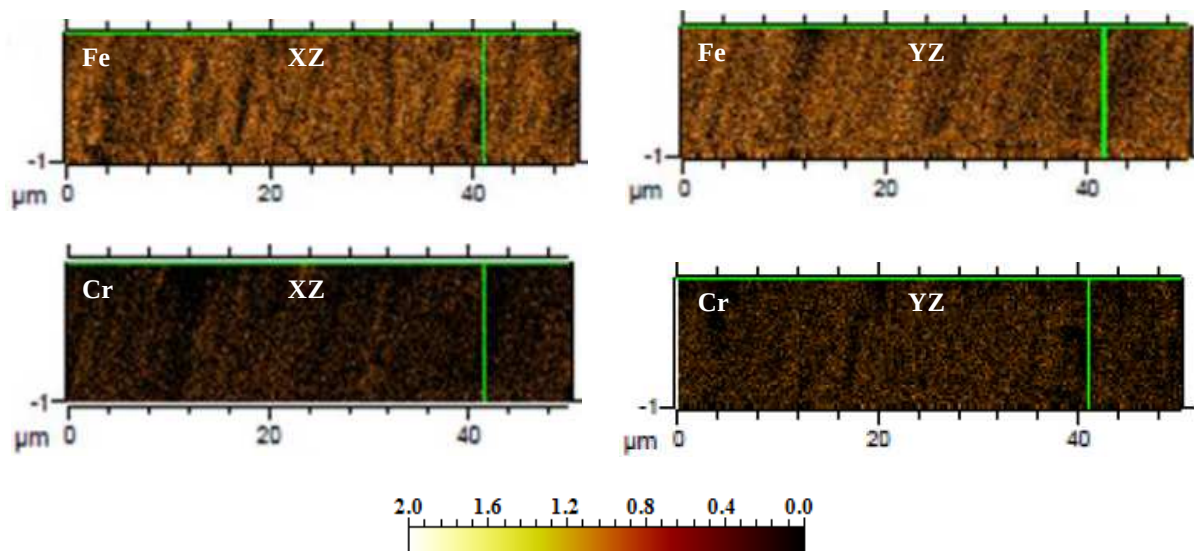


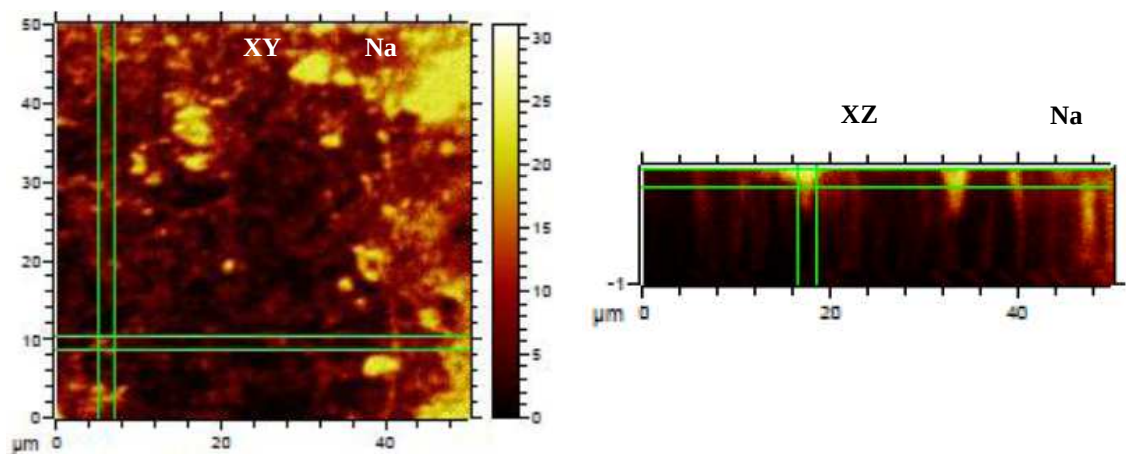
Images obtenues par SIMS de l'acier T91-TR550 sans pré-immersion, déformé plastiquement jusqu'à la force de 700 N en milieu sodium à 450 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min. Ces images sont obtenues grâce à un décapage d'environ 1,5 μm de profondeur, avec une vitesse de 0,3 nm/s.



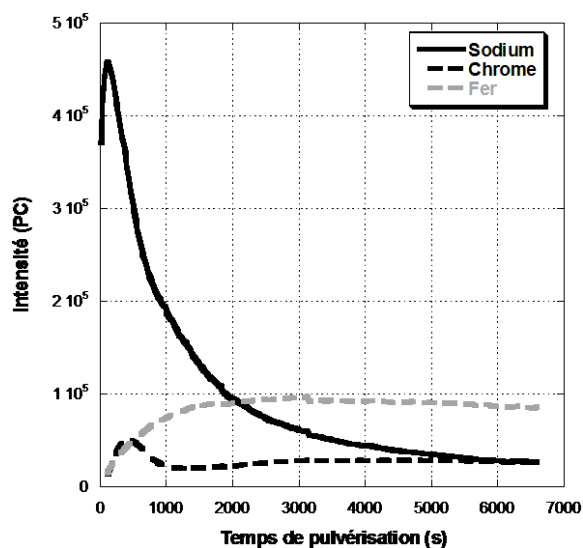
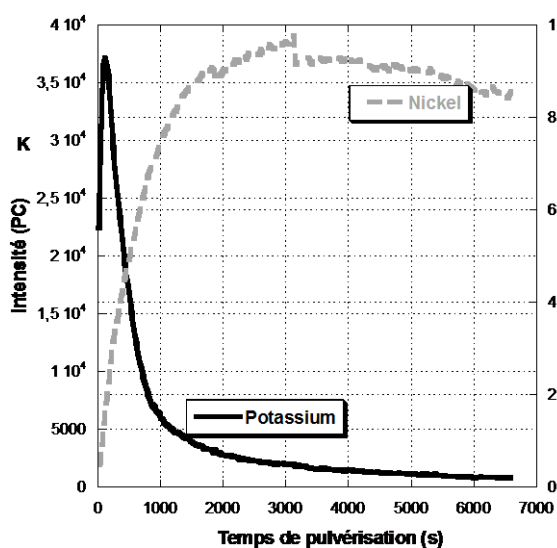
Observation de la pénétration intergranulaire du sodium suivant les plans XZ et YZ.







Profils de concentration obtenus par SIMS au niveau d'un joint de grains de l'acier T91-TR550 sans pré-immersion, déformé plastiquement jusqu'à la force de 700 N en milieu sodium à 450 °C, à la vitesse de déplacement de 0,05 mm/min. Ces profils sont obtenus grâce à un décapage d'environ 1,7 μm par l'oxygène, avec une vitesse de 0,3 nm/s.



ANNEXE VI : Diagrammes de phases Na-S, Al-Na, Na-Cu, et Mg-Na

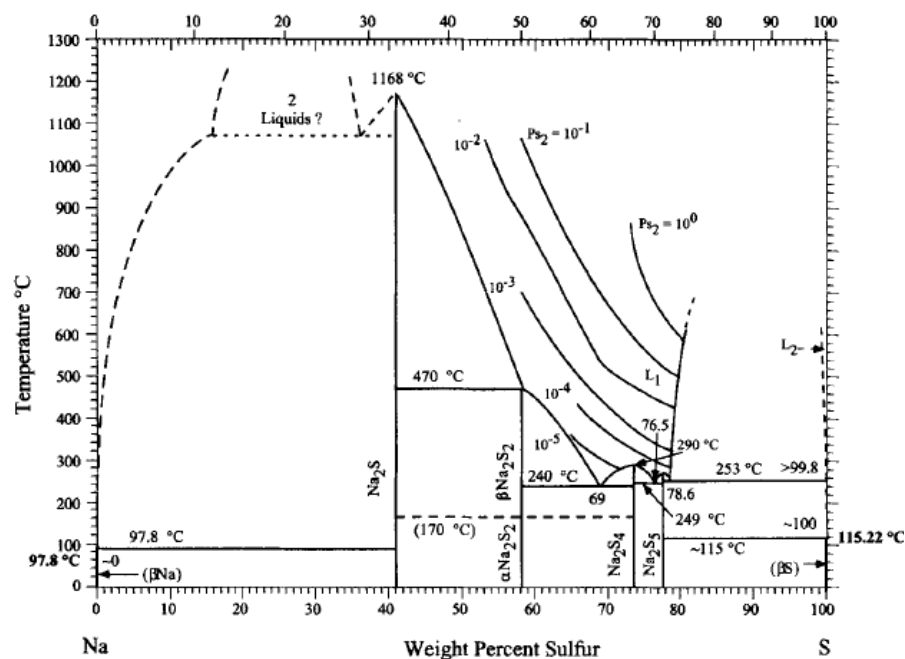


Diagramme de phases Na-S [SAN-1997].

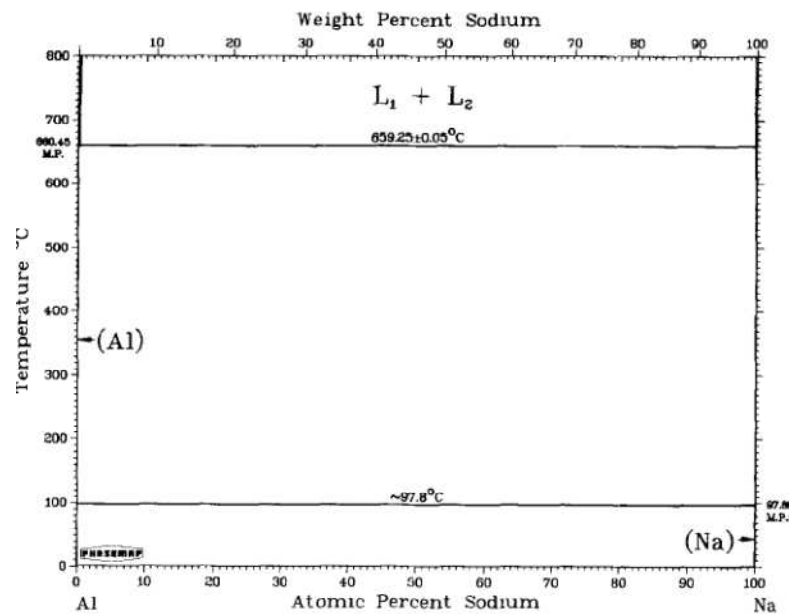


Diagramme de phases Al-Na [MUR-1983].

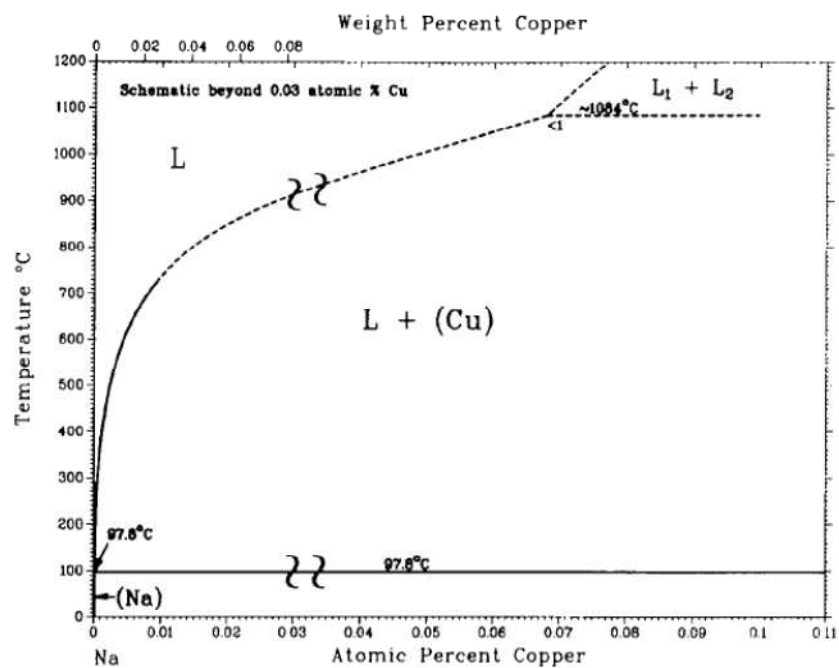


Diagramme de phases Cu-Na [PEL-1986].

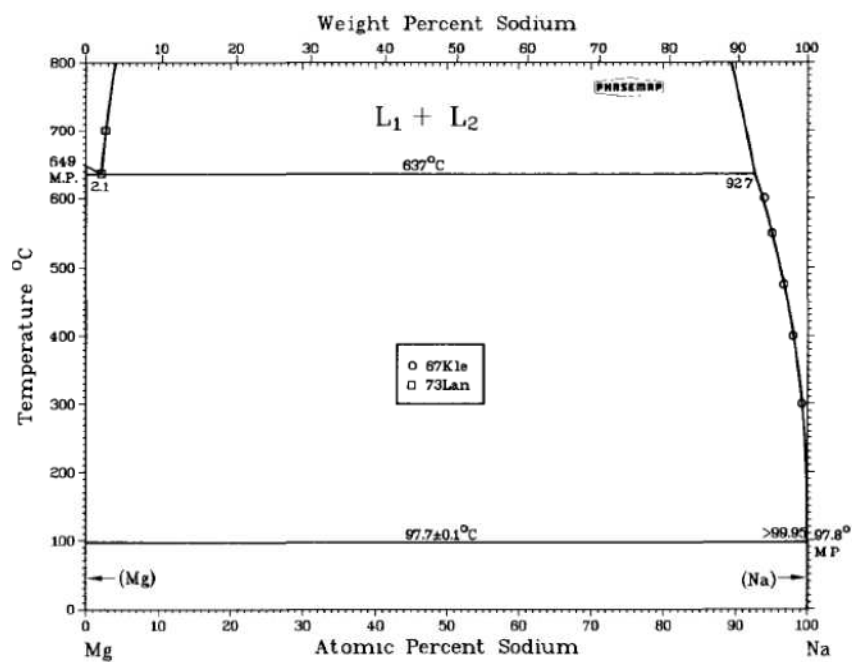


Diagramme d'équilibre Mg-Na [PEL-1984].

Résumé

L'acier martensitique T91 est un matériau de structure candidat pour les futurs réacteurs nucléaires de quatrième génération à neutrons rapides, où il sera soumis à des contraintes mécaniques en présence de sodium liquide. Cette étude présente une estimation qualitative et quantitative de la sensibilité de l'acier T91 envers le phénomène de fragilisation par le sodium liquide. L'effet du sodium sur l'acier T91 a été étudié et quantifié en fonction de la température et de la vitesse de déformation, à partir d'essais Small Punch Test et d'essais de flexion. Les essais mécaniques en milieu sodium sont effectués dans une cellule en plexiglas, dont l'atmosphère (oxygène et humidité) est sévèrement purifiée et contrôlée.

La présence de sodium accélère la rupture de l'acier T91 à 200 °C, sans modifier son caractère ductile. En revanche, une pré-immersion de l'acier T91 dans le sodium permet de dissoudre la couche protectrice d'oxyde de chrome et d'obtenir un contact intime entre l'acier et le sodium liquide. De plus, elle génère des défauts de surfaces qui provoquent une fragilisation partielle par le sodium. Le durcissement de l'acier T91 par traitement thermique déclenche une fragilisation de l'acier en présence de sodium, avec et sans pré-immersion. La rupture de l'acier durci s'effectue alors par décohésion intergranulaire, correspondant à l'amorçage des fissures, suivie d'une décohésion inter-lattes, correspondant à l'étape de propagation de ces fissures. Le mécanisme d'endommagement de l'acier T91 durci consiste à la pénétration intergranulaire par adsorption du sodium, favorisée par les précipités intra-lattes, par la ségrégation intergranulaire du phosphore, et par la déformation plastique.

Mots clés : fragilisation par les métaux liquides, transition fragile-ductile, rupture intergranulaire, acier martensitique, Small Punch Test, flexion 3 et 4 points, intégrale J, Spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS.

Abstract

The T91 martensitic steel is designed to constitute structural material of future sodium fast reactors of fourth generation, where it will be subjected to stresses in presence of liquid sodium. This study presents a qualitative and quantitative estimate of the sensitivity of T91 steel towards the phenomenon of liquid metal embrittlement. The effect of liquid sodium on T91 steel was studied and quantified according to the temperature and the cross head rate displacement, by using a set-up of Small Punch Test, three and four bending test, developed in laboratory. Mechanical tests in sodium environment are carried out inside a Plexiglas cell, conceived and developed at the laboratory. The atmosphere inside this cell is severely purified and controlled, in order to avoid on the one hand an explosive reaction of sodium with moisture, or an ignition with oxygen, and on the other hand to minimize the presence of impurities in liquid sodium used.

The presence of sodium accelerates T91 steel fracture at low temperature, without modifying its ductile character. The T91 pre-immersion in sodium makes it possible to dissolve the protective layer of chromium oxide, and to obtain an intimate contact with the molten metal. However, pre-immersion generates a surface defects which cause a partial embrittlement by sodium. The hardening of T91 steel by heat treatment with a tempering temperature of 550 °C (T91-TR550) causes a total embrittlement of steel in presence of sodium, with and without pre-immersion. The rupture of the T91-TR550 steel takes then place by intergranular decohesion, corresponding to the crack initiation phase, followed by laths decohesion, corresponding to the phase of propagation of these cracks. The mechanism suggested in this study is based on the intergranular penetration of sodium, supported by the presence of segregated impurities such phosphorus, and by the plastic deformation.

Keywords: liquid metal embrittlement, ductile to brittle transition, intergranular fracture, martensitic steel, Small Punch Test, three and four points bending test, J integral, Secondary ions mass spectrometry SIMS.