

FR 8303383

TRANSPORT DU CARBONE DANS L'ACIER 316
IRRADIE AUX NEUTRONS

Conference on dimensional stability and mechanical
behaviour of irradiated metals and alloys
Brighton, UK
11-13 April 1983
CEA-CONF - 6691

J. ROUAULT^x
L. GALLAND^x
R. CYTERMANN^{xx}
M. COLIN^{xx}

RESUME.

Des profils de répartition du carbone ont été déterminés par microanalyse dans diverses gaines irradiées ou non-irradiées. Toutes ces gaines étaient en acier 316. Un coefficient de diffusion "effectif" a été calculé pour chaque profil. L'ensemble des valeurs obtenues est analysé dans un diagramme d'Arrhénius. Une comparaison est faite entre nos résultats et ceux de la littérature concernant le vrai coefficient de diffusion du carbone dans la phase γ et les coefficients de diffusion effectifs tirés de simulations hors pile.

L'énergie d'activation du D_{eff} (en pile et hors pile) est faible comparée à celle du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite. Les valeurs de D_{eff} dépendent peu de la concentration de surface dans la gamme 0,9 à 4 %. D_{eff} décroît lorsque la durée augmente et pour des températures et durées de carburation données, D_{eff} est plus faible sous irradiation. Nous concluons en recommandant une valeur de D_{eff} pour évaluer simplement la carburation dans les aciers 316 irradiés :

$$D_{eff} = 1,62 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{3850}{T}\right).$$

x CEA, DMECN, DECPu CADARACHE
xx CEA, DMECN, D.Tech SACLAY

INTRODUCTION.

La carburation de l'acier de gainage des réacteurs rapides affecte ses propriétés mécaniques et engendre une importante fragilisation. Il est en conséquence très important de prévoir l'intensité de la carburation d'un composant particulier du réacteur. Deux approches sont possibles :

- la première consiste à décrire le physique du phénomène : diffusion du carbone dans l'austénite et précipitation (carbures). Cette voie demande une bonne connaissance de la thermodynamique de l'acier. Les effets de l'irradiation sur la stabilité des précipités et l'activation de la diffusion atomique sont par ailleurs difficiles à introduire. Le modèle A.N.L. (ref. 1) est un exemple de cette approche.
- la seconde possibilité est celle que nous utilisons : un paramètre "technologique" de transport du carbone, "Deff", qui intègre les différents phénomènes fondamentaux est déduit de l'observation de gaines carburées dans diverses conditions. Comme on le montrera, l'utilisation de ce coefficient Deff permet de prédire la carburation à l'aide de calculs très simples.

EXPERIENCES.

Des profils de répartition du carbone ont été obtenus par microanalyse X (réf. 2, 3) dans diverses gaines carburées. Toutes ces gaines étaient en acier 316 avec une teneur initiale en carbone d'environ 500 ppm. Deux types de résultats ont été obtenus :

a) des profils de carbone sur gaines irradiées,

La plupart de ces échantillons de gaine ont été prélevés sur des éléments combustibles carbure à joint sodium. L'acier est alors carburé par le carbone provenant de la décomposition de la phase sesqui-carbure M_2C_3 du combustible.

Quelques échantillons proviennent d'aiguilles absorbantes. Dans celles-ci, le carbone est libéré par les fissions du bore dans le matériau absorbant B_4C et passe dans la gaine après transfert dans le joint sodium.

Les principales caractéristiques de ces aiguilles sont données dans le tableau 1. Un large domaine de paramètres d'irradiation est couvert (temps de présence en réacteur, température de gaine).

b) des profils de carbones sur gaines carburées hors pile.

Seuls des essais de courtes durées ont été conduits (< 10 jours) à différentes températures (450 à 650°C). Leur caractéristiques majeures sont résumées dans le tableau 2. Les échantillons de gaine étaient plongés dans du sodium liquide dont l'activité carbone était imposée par une source très carburante (ac environ 1).

COEFFICIENT D_{eff} .

Un profil de carbone type est montré sur la figure 1. Les concentrations de surface rencontrées dans l'étude sont comprises entre 0,3 et 4,2 % et les profondeurs de carburation entre 50 et 300 ~~pp~~ mm. Un tel profil est analysé en faisant les hypothèses suivantes : *Plus*

a) trois cinétiques contrôlent le phénomène global :

- production et diffusion du carbone dans la source (combustible carbure, B_4C),
- transport du carbone dans le sodium,
- transport du carbone dans l'acier.

Les deux premières cinétiques sont supposées très rapides de sorte que c'est la vitesse de transport du carbone dans l'acier qui contrôle la cinétique globale.

- b) la concentration de surface en carbone, C_s , dans l'acier est supposée constante. Cela signifie que l'équilibre thermodynamique entre source et acier est atteint (via le sodium) et que l'activité carbone de la source est constante dans le temps.
- c) la teneur locale en carbone dans l'acier est supposée obéir à une loi de diffusion "globale" qui intègre la vraie diffusion du carbone dans l'austénite, sa précipitation dans les carbures et les effets de l'irradiation sur ces deux phénomènes. Le coefficient de diffusion "global" équivalent est appelé coefficient de diffusion effective : D_{eff} .

Compte tenu de ces trois hypothèses, la teneur en carbone $C(x,t)$ à une distance x de la surface de l'acier et au temps t est la solution de l'équation de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_{eff} \nabla^2 C(x,t)$$

avec $t = 0$, $C(x,0) = C_0$
 $x = 0$, $C(0,t) = C_s$

et : C_0 = teneur initiale en carbone dans l'acier,
 C_s = concentration de surface,

Le profil de carbone est alors donné par la fonction erf bien connue

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{eff} t}} \right) \quad (1)$$

Pour un profil particulier, C_0 et t sont connus. C_s et $C(x,t)$ à diverses positions x ont été déterminées par microanalyse. En utilisant (1) il est alors possible de calculer une valeur de coefficient D_{eff} .

Les profils de carbone rencontrés dans cette étude étaient tout à fait représentables par une loi de type erf (voir fig. 1), ce qui justifie "à postériori" les hypothèses a) et b) faites plus haut.

.../...

RESULTATS.

Toutes les valeurs de Deff ainsi obtenues sont données dans les tableaux 1 et 2 et représentées dans un diagramme d'Arrhèr sur la figure 2. Pour quelques échantillons, il a été clairement établi que le temps de diffusion était plus petit que la durée d'irradiation. Dans ces conditions, les Deff calculés par (1) sont largement sous estimés. Ces valeurs sont indiquées entre paranthès sur la figure 2 et nous les éliminons dans toute la discussion qui suit.

Les Deff obtenus hors pile (durées courtes) et en pile (pour des durées supérieures à 150 jours) forment des ensembles très homogènes (zones I et II de la figure 2). Pour chacun de ces ensembles (I ou II), Deff semble indépendant de la concentration de surface C. Les valeurs obtenues sur irradiées sont plus faibles que celle obten hors flux. Le seul Deff obtenu pour une durée d'irradiation faible (aiguille A1) mais plus longue que la durée des essais hors pile se trouve être situé entre les deux zones I et II. Ceci semble indiquer un effet de durée sur la valeur de Deff.

Le coefficient Deff pour les longs temps d'irradiation peut être calculé à l'aide de l'équation (2) :

$$Deff = 1,62 \cdot 10^{-10} \exp \left(-\frac{3850}{T} \right) \quad (2)$$

avec Deff en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
T en ° Kelvin

On remarquera la très faible énergie d'activation.

DISCUSSION.

Sur la figure 3, une comparaison est établie entre nos résultats et des valeurs de D_{eff} ou de vrai coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite, D_C^γ rencontrées dans la littérature (voir aussi tableau 3).

- au dessus de 550°C, D_{eff} (qui ce soit sur matériau irradié ou non) est plus petit que le vrai coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite (réf. 4 et 5). Ceci montre que la précipitation des carbures ralentit la vitesse de transport du carbone.

- à plus basse température, il n'y a plus de précipitation de carbures, les D_{eff} sur gaine non-irradiée deviennent égaux à D_C^γ . A 450°C les D_{eff} sur gaine irradiée sont égaux à D_C^γ mais il est tout-à-fait possible qu'en dessous de cette température, ces D_{eff} qui correspondent alors au D_C^γ sous flux deviennent supérieurs aux D_C^γ sur acier non irradié : les défauts créés par l'irradiation peuvent accélérer la diffusion atomique du carbone.

- les quelques résultats de la littérature pour des essais de courtes durées hors réacteur (réf. 6,7,8 et 9) sont très cohérents avec nos propres valeurs. L'équation suivante rend compte de cet ensemble de points :

$$D_{eff} = 1,82 \cdot 10^{-6} \exp \left(- \frac{9510}{T} \right) \quad (3)$$

Elle s'applique pour des durées de carburation inférieures à 12 jours et des températures supérieures à 550°C. En dessous de 550°C :

$$D_{eff} = D_C^\gamma \quad (\text{voir réf. 4,5})$$

- quelques valeurs de D_{eff} obtenues hors pile pour des durées d'essai longues existent (réf. 9,10 et 11). L'observation de la figure 3 montre que :

- a) pour les essais hors pile, les Deff tirés d'essais de longue durée sont inférieurs aux Deff tirés d'essais courts : Deff décroît donc lorsque la durée augmente.

- b) à température et durée d'essai fixées il semble que les Deff en pile soient inférieurs aux Deff obtenus hors réacteur ; c'est l'influence de l'irradiation sur Deff.

Cette comparaison montre donc que la durée et l'irradiation agissent dans le même sens : celui de la diminution du Deff. En fait, ces deux paramètres jouent sur la précipitation des carbures et la baisse de Deff observée traduit dans tous les cas une augmentation de la précipitation.

- pour une teneur locale en carbone donnée, le fait d'augmenter le temps augmente la précipitation,

- l'irradiation provoque une diminution des temps à la précipitation.

.../...

C O N C L U S I O N .

Pour des durées d'irradiation supérieures à 150 jours et des températures au dessus de 450°C, le coefficient de diffusion effectif du carbone dans l'acier 316 est plus petit que :

- le vrai coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite,
- les D_{eff} obtenus dans des simulations hors réacteur.

Son énergie d'activation est faible puisque le fait d'augmenter la température de 500 à 650°C ne provoque qu'un accroissement de D_{eff} de $2 \cdot 10^{-12}$ à $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

De ce fait, les calculs de carburation d'acier sous irradiation faits avec des valeurs de D_{eff} tirés d'essais hors pile surestiment très largement les quantités de carbone passées dans l'acier. En conséquence, pour les longs temps d'irradiation, nous recommandons d'utiliser les valeurs de D_{eff} expérimentales suivantes :

$$D_{eff} = 1,62 \cdot 10^{-10} \exp \left(- \frac{3850}{T} \right)$$

REFERENCES :

- /1/ SNYDER R.B. NATESAN K. and KASSNER T.F.
ANL-8015 - 1973

- /2/ COPPOLA F, MAURICE F. and RUSTE J.
8ème conférence d'optique des rayons X et de microanalyse
à BOSTON - Août 1977.

- /3/ CHAMPIGNY M, CAUVAIN D, MENY L, RUSTE J,
see réf. 2

- /4/ AGARWALA R.P, NAIK M.C, ANAND M.S, AND PAUL A.R
J.M.N. 36 - 1970 - page 41-47

- /5/ PERKINS R.A. and CARLSON P.T.
Métallurgical transactions - Vol. 5, - Juin 1974 - p. 1511.

- /6/ THORLEY A.W, TYZACK C, LONGSON B. and RAIN A.C.
Proc. Intern. Conf. on Liquid Metal
Technology in Energy production
Champion, PA, 1976 CONF 760503 p. 685

- /7/ GWYTHER J.R., HOBDELL M.R., HOOPER A.J.
Metals Technology Sept. 1974.

- /8/ PLUMLEE D.E. and LAURITZEN T.A.
GEAP - 4436, p. 21 - 1965 -

- /9/ CASADIO S., SALTELLI A., SCIBONA G.
Proceeding of "Second International Conférence on Liquid
Metal Technology in Energy production"
Avril 20-24 - 1980 - RICHLAND, WASHINGTON

- /10/ NATESAN K.,
Metallurgical Transaction
GA - 1143 - 1975 -

/11/ OHTA Y., ATSUMO H., MARUYAMA A., and NAKASUJI T.
"Carbon Transfer test for FBR Structural Materials in
Flowing sodium"

Proc. of "Specialist Meeting on carbon in Sodium"
AERE, HARWELL - Nov. 26-28 - 1979 -

/12/ GALLAND L., ROUAULT J.,
CEA communication personnelle.

/13/ MENY L., AUBERT H.
CEA communication personnelle.

| Aiguille | Type | Temps en réacteur (jours) | Température de l'échant. de gaine (°C) | C _s (%) | Deff (cm ² /s) |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|--|--------------------|--|
| A 1 | Combustible Carbone | 26 | 573 | 0,6 | 7,4 x 10 ⁻¹² |
| A 8 | | 150 | 600 | 1,6 | 0,8/1,2 x 10 ⁻¹² |
| B 2 | | 525 | 530 | 1,5 | 2,2 x 10 ⁻¹² |
| B 3 | | 337 | 535 | 1,5 | 1,7 x 10 ⁻¹² |
| B 8 | | 200 | 540 640 | 1,25 1,75 | 1,6 x 10 ⁻¹² 4 x 10 ⁻¹² |
| C 8 ^x | | 219 | 450 570 | 2 1,9 | 0,6/1,6 x 10 ⁻¹² x x |
| C 11 ^x | | Elément | 511 | 530 | 3,4 0,8 |
| CR 1 | Aiguilles absorbantes | 368 | 490 500 | 1,5 1 | 1,35 x 10 ⁻¹² 8,6 x 10 ⁻¹³ |
| CR 2 | | 304 | 500 500 | 0,35 0,75 0,5 | 1,5/4,5 x 10 ⁻¹³ 1,3 x 10 ⁻¹² |
| CR 3 | | 428 | 500 500 | 0,30 0,52 | 5,7 x 10 ⁻¹⁴ 1,7 x 10 ⁻¹³ |

^x Irradiée en réacteur thermique.

^{xx} Le profil de carbone n'est pas représentable par une loi erf.

TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS IRRADIES -
Deff calculés .

| Expériences | Température (°C) | Durée (hres) | C _s (%) | Deff (cm ² /s) | Référence |
|-------------|------------------|--------------|--------------------|-----------------------------|-----------|
| T 1 | 650 | 24 | 1,6 | 8,8 x 10 ⁻¹¹ | (12) |
| T 3 | 650 | 72 | 2,5 | 3,8 x 10 ⁻¹¹ | |
| T 4 | 650 | 96 | 2,55 | 7,2 x 10 ⁻¹¹ | |
| M 1 | 650 | 250 | 4,2 | 3,5/6,6 x 10 ⁻¹¹ | (13) |
| M 2 | 600 | 250 | 3,9 | 2,7/4,7 x 10 ⁻¹¹ | |
| M 3 | 550 | 250 | 4,1 | 1,4/5,3 x 10 ⁻¹¹ | |
| M 4 | 500 | 250 | 0,5 | x | |

x Le profil de carbone n'est pas représentable par une loi erf.

TABLEAU 2. CARACTERISTIQUES DE NOS EXPERIENCES DE CARBURATION D'ACIER 316.
Deff calculés.

| Type | T (°C) | Durée (hres) | c _s (%) | D _c ^x ou Deff (cm ² /s) | Conditions |
|--|----------------|----------------|--------------------|---|---|
| Diffusion du carbone dans l'austénite. | 450 ≤ T ≤ 1200 | 0,5 ≤ t ≤ 40 | x | $D_c^x = 0,19 \exp\left(-\frac{37400}{RT_{T^{\circ}K}}\right)$ | Décomposition de B ₄ ¹⁴ C ₃ et diffusion du ¹⁴ C dans l'acier (4) |
| | 500 ≤ T ≤ 1000 | 0,35 ≤ t ≤ 750 | x | $D_c^x = 0,96 \exp\left(-\frac{41000}{RT}\right)$ | Décomposition de ¹⁴ CH ₄ (5) |
| Expériences de courtes durées (< 300 h) | 800 " | 288 " | $\frac{1}{3}$ | 2,4 x 10 ⁻¹⁰ 4,2 x 10 ⁻¹⁰ 3,0 x 10 ⁻¹⁰ | Boucle sodium (6) |
| | 643 | 243 | 4,3 | 5 x 10 ⁻¹¹ | sodium a _c = 1 (7) |
| | 533 | 297 | 0,91 0,88 | 1,1 x 10 ⁻¹¹ 1,2 x 10 ⁻¹¹ | boucle sodium (8) |
| | 530 | 300 | x | 1 x 10 ⁻¹¹ 1,1 x 10 ⁻¹¹ | x (9) |
| Expériences de longues durées (> 2500 h) | 750 | 5.000 | x | 2 x 10 ⁻¹¹ | sodium à 1,5 ppm de carbone (10) |
| | 650 | 3.864 8.736 | x | $\frac{1}{2}$ x 10 ⁻¹¹ 2,2 x 10 ⁻¹¹ 3 x 10 ⁻¹¹ | x |
| | 510 | 2.500 | 0,1 0,12 | 1,2 x 10 ⁻¹² 2,2 x 10 ⁻¹² | boucle sodium (11) |

x non précisé par les auteurs.

TABLEAU 3. RESULTATS DE LA LITTERATURE (acier 316 seulement).

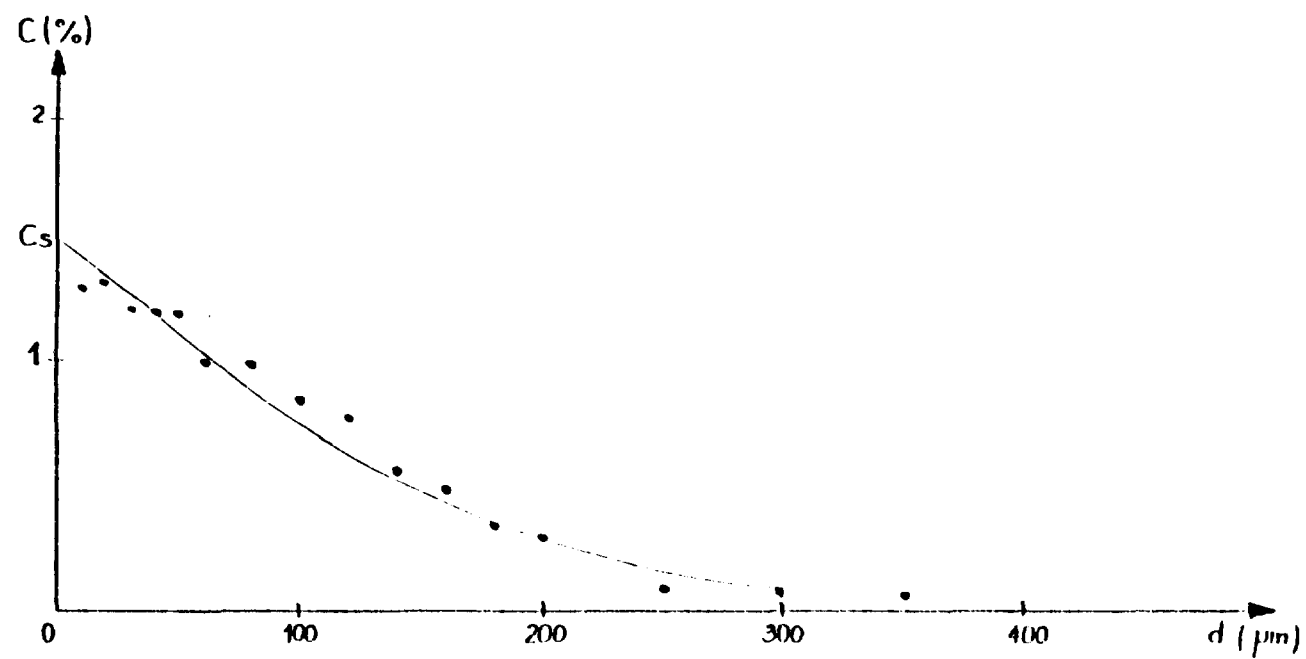


FIGURE 1. ● REPARTITION DU CARBONE DETERMINEE PAR MICROANALYSE
 DANS LA GAINE DE L'AIGUILLE B2.
 — Profil calculé en utilisant $D_{eff} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

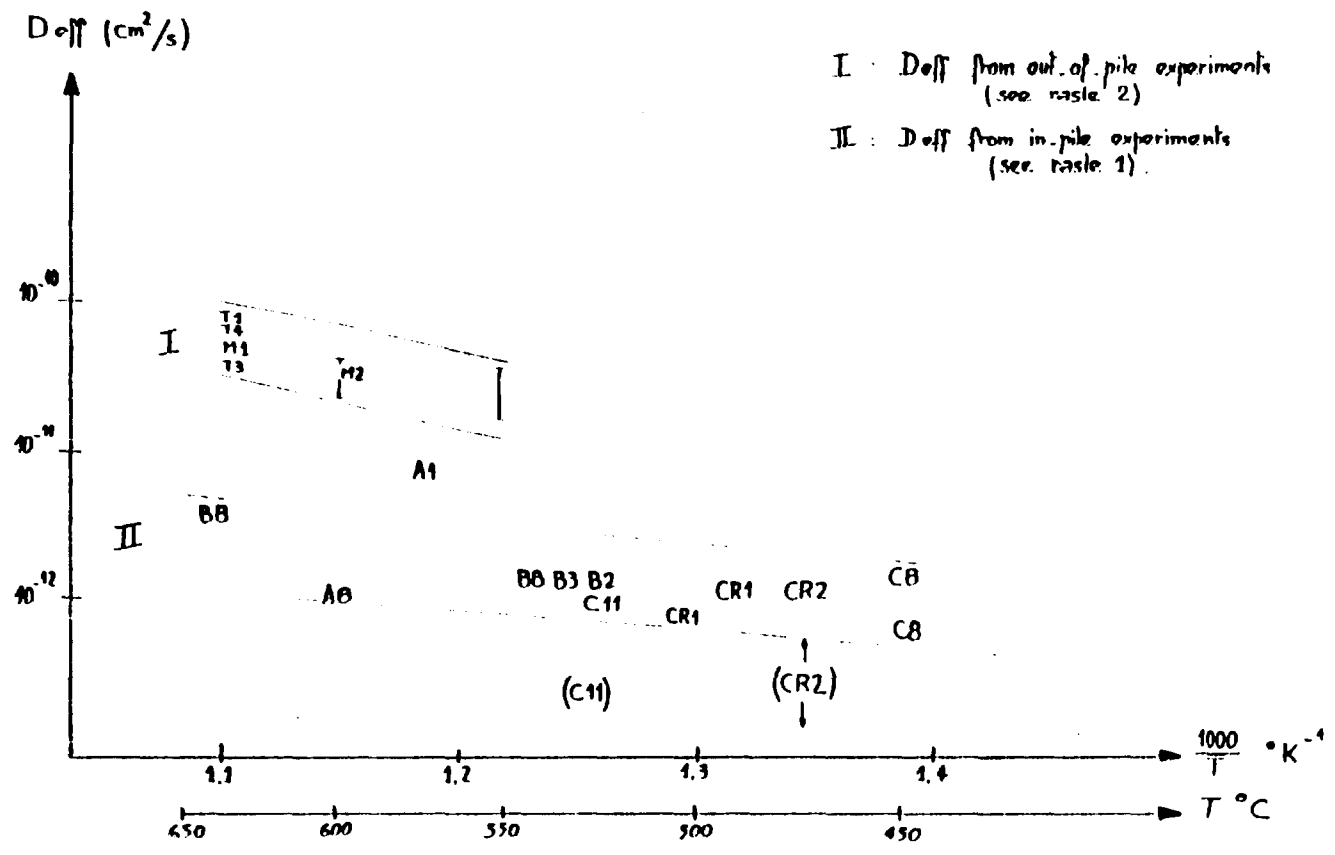


FIGURE 2. NOS VALEURS EXPERIEMENTALES DE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF.
() signifie que la valeur considérée est sous-estimée.

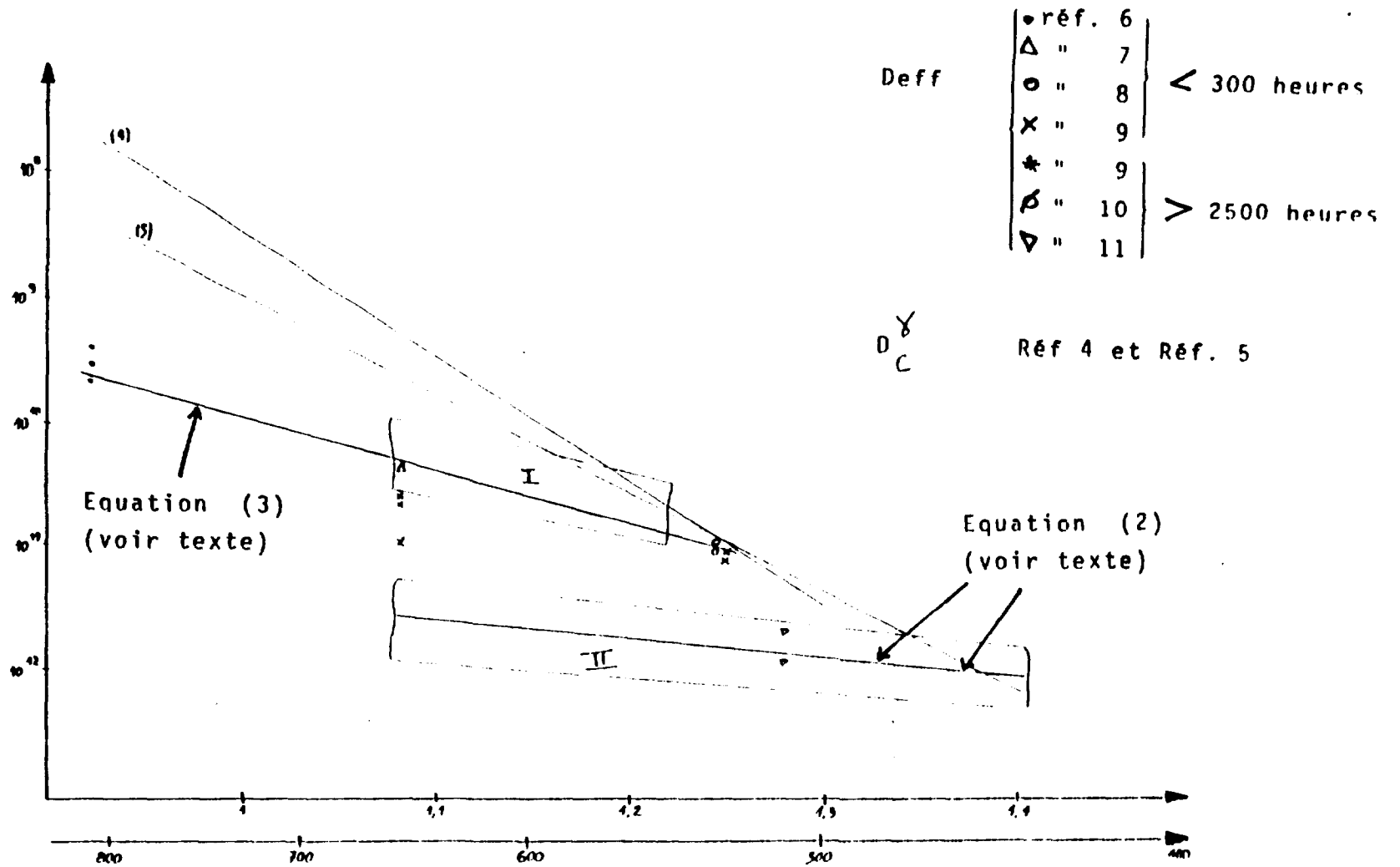


FIGURE 3. COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE LA LITTERATURE.