



**Corrosion en eau supercritique : Apport à la
compréhension des mécanismes pour des alliages
Fe-Ni-Cr de structure c.f.c**

Mickaël Payet

► **To cite this version:**

Mickaël Payet. Corrosion en eau supercritique : Apport à la compréhension des mécanismes pour des alliages Fe-Ni-Cr de structure c.f.c. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2011. Français. NNT : 2011CNAM0775 . tel-00705847

HAL Id: tel-00705847

<https://theses.hal.science/tel-00705847>

Submitted on 8 Jun 2012

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

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

N°d'ordre :

THÈSE présentée par :
Mickaël PAYET

pour obtenir le grade de : **Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers**

Discipline/ Spécialité : Sciences des matériaux

Corrosion en eau supercritique
Apport à la compréhension des mécanismes
pour des alliages Fe-Ni-Cr de structure c.f.c

Soutenue à Paris le 28 juin 2011

JURY

Rapporteurs :

Gilles Bonnet

Université de la Rochelle

Krzysztof Wolski

EMSE-Saint Étienne

Président :

Yves Wouters

UJF/ Université de Grenoble

Examineur :

Olivier Raquet

CEA - Saclay

THÈSE dirigée par :

Jean-Pierre Chevalier

Cnam

Loïc Marchetti

CEA - Saclay

A Claire pour son indéfectible soutien au quotidien,
et à notre fille qui est venue magnifier notre vie

Remerciements

Lorsque vous lisez un bon roman, vous avez hâte d'arriver à la fin, alors vous le dévorez chapitre après chapitre. Le livre vous suit partout, vous plongez complètement dans son univers vous vous attachez aux personnages. Vous voulez aller plus loin et en même temps vous vous habituez aux décors. Il y a même ce moment où vous redoutez d'arriver à la fin... Lorsque le livre est terminé, il faut alors faire comme une sorte de deuil, évacuer la frustration de la fin et laisser l'univers et ses personnages à l'intérieur. Ces étapes sont importantes car quand un nouveau livre est commencé, il nous manque au début l'attachement qu'on avait au précédent... Et, très vite, le schéma reprend s'il s'agit d'un bon bouquin. Attention ! Je ne suis pas en train de vous vendre un manuscrit qui vous fera cet effet.

Mon expérience de la thèse, je l'ai vécue un peu de cette manière mais, à la fin, il me reste beaucoup de choses, en particulier des rencontres aussi bien professionnelles qu'amicales. C'est pour cela que je prends plaisir à remercier tout ceux qui m'ont soutenu, aidé, accompagné, ou poussé à aller plus loin... Cela serait un peu trop facile de se contenter de dire simplement merci à tous afin d'éviter d'oublier quelqu'un, alors je m'emploierai à être le plus exhaustif possible.

Ce que j'ai découvert lors de cette expérience, c'est l'importance de la relation encadrant-doctorant. J'ai eu la chance d'avoir deux directeurs de thèse complémentaire. J'adresse donc un énorme merci à Loïc Marchetti et à Jean-Pierre Chevalier.

Je remercie sincèrement messieurs Gilles Bonnet et Krzysztof Wolski d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce travail de thèse. J'ai apprécié leurs remarques constructives et justifiées ainsi que les discussions que nous avons eues (que ce soit pendant la soutenance ou après ou même au cours de mes années de thèse lors des JECH notamment).

J'exprime ma profonde reconnaissance aux autres membres du jury Yves Wouters et Olivier Raquet pour avoir participé à juger ce travail scientifique lors de la soutenance.

Pour leur accueil au sein du service de corrosion SCCME et en particulier au sein du LECA, je voudrais remercier Cécile Richet, Damien Féron, Jérôme Canel et Olivier Raquet qui a été à l'origine du projet.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude pour tous les auteurs cités. Le travail des uns nourrit celui des autres.

Mon travail a d'ailleurs pu aboutir grâce à différents spécialistes qui m'ont consacré du temps pour m'apprendre à maîtriser des outils de caractérisation, pour partager des techniques expérimentales et pour m'aider dans certaines démarches... Un grand merci à eux : Fred Datcharry sans qui je n'aurais pas été capable de faire mes expériences en eau supercritique (il m'a appris tellement que je ne vais pas tout lister) ; Michel Tabarant (côté CEA) et Sébastien Dubent (côté CNAM) pour la SDL ; Patrice Lefrançois (pour le CNAM) et Daniel Besnard pour le MEB et le MEB-FEG ; Alex Chénier pour la DRX ; François Jomard pour le SIMS ; Fred Miserque pour l'XPS ; Sylvain Vaubillon et Stéphanie Pellegrino pour la NRA et la RBS ; Elisabeth Chaumon pour l'EBSD et une belle attaque électrochimique ; Alice pour sa cible en argent ; Sylvie Poissonet pour la nanodureté et la microsonde ; Patrick Bonnaillie pour de la pulvérisation d'argent ; Jean-Louis Courouau pour une assistance très bienvenue pour le lancement d'une expérience ; Lionel Séjourné,

Remerciements

Vincent Amicelle, Pierre Laghoutaris (il a même rompu une clé pour ouvrir une capsule) et Pierre Vigié toujours prêts à dépanner ; Emilien Burger pour des analyses en Raman ; Frantz Martin pour la microrugosimètre ; Sébastien Cancel, Annie Jacquet, Paola Barbosa, pour le CNAM, et Mylène Belgome et Roseline Tissot au CEA qui m'ont tous aidé dans les diverses démarches administratives avec une bonne humeur et une grande efficacité.

J'adresse ma reconnaissance à Loïc, Frantz, Pedro, Catherine, Stéphane pour leur bonne humeur et leurs mots justes, soit pour me mettre la pression, soit pour me remettre d'aplomb quand j'en avais bien besoin.

Je tiens à remercier toute l'équipe Matériaux (anciennement Chaire de Matériaux) du CNAM, pour son accueil, pour les discussions scientifiques et diverses, pour ses services, ses questions. Il s'agit de Jean-Pierre C., Sébastien Dubent, Zehoua Hamouche, Patrice L., Outsaphone Soumpholchareune, Aomar Ikhlef, Gérard Ferrière, Gérard Lallevé, Fabrice M., Jacques Béchet, Mohammed, Nicolas C., Henri Paqueton.

Pour l'ambiance tellement sympathique du LECA et du SCCME, je voudrais rendre hommage à toute l'équipe, ceux qui sont partis, ceux qui sont restés, dont Alex, Christophe D., Daniel, Aurora, Marie, Mylène, Julie, Lesley, Fanny, Elisabeth, Corentin, Milou, et tant d'autres...

Je voudrais également exprimer toute mon amitié à tous ceux qui suivent : Matthieu et Susane, Magali et Florent pour les bons moments échangés ; Thomas, le bon compagnon de bibliothèque, parfait pour le soutien et la motivation ; le groupe de l'Aspala, Olive, Myriam, Christine, Ariane, Norbert, Marc, Morgane et Patrick parce qu'ils assurent aussi bien à la grimpe qu'aux soirées improvisées ; Vincent à qui je pense souvent malgré l'océan Atlantique qui nous sépare.

Enfin, j'adresse ma sincère affection à ma famille : les Payet dont Angélique, Raphaël, mon père, Caroline... qui même s'ils ne comprenaient pas forcément ce que je faisais étaient là ; les Grondin dont ma mère et Christian qui m'ont grandement aidé le jour de la soutenance et les Esquerre-Mimoun parce que les réunions de famille ça soude ; les Rapa, Guy, Séverine qui ont su partager leur expérience antérieure du doctorat avec des conseils et de la compréhension, et Céline toujours rassurante ; les Macarty-Zettor sur qui je peux compter depuis si longtemps ; les Ollivier qui m'ont intégré si naturellement dans leur cercle. Pour finir, je dois le plus grand remerciement à celle qui partage ma vie, pour sa compréhension, pour son dévouement, pour son aide.

Certes c'est un plaisir de pouvoir dire merci mais, je vais être totalement honnête, le plaisir vient aussi de la fin qui s'approche... En route vers de nouveaux questionnements !

L'eau supercritique peut être utilisée comme caloporteur à haute pression pour améliorer le rendement des centrales électriques. Pour un concept de réacteur nucléaire, la durée de vie des matériaux est un paramètre important en termes de sécurité. Par conséquent, les critères de sélection des matériaux pour un concept de réacteur à l'eau supercritique concernent les propriétés mécaniques à haute température pour une bonne tenue au fluage et à l'irradiation mais également une résistance à la corrosion généralisée et à la corrosion sous contrainte.

Ce travail a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa pour des alliages c.f.c. contenant du fer, du nickel et du chrome. Des essais de corrosion ont été réalisés sur des autoclaves échantillons d'alliages 316L et 690 en prenant en compte l'état de surface. Les couches d'oxydes formées ont été décrites en termes de morphologie, de composition et de structure, après caractérisations par microscopie électronique à balayage, par spectroscopie à décharge lumineuse et par diffraction des rayons X.

Si un comportement de type gazeux de l'eau supercritique est attendu dans les conditions d'essai, les résultats montrent une dissolution significative de certains éléments de l'alliage. Par conséquent, la corrosion en eau supercritique peut être considérée comme similaire à la corrosion aqueuse avec un effet de la température qui peut influencer la diffusion en phase solide par exemple.

Pour l'alliage 690, la couche d'oxyde protectrice formée sur une surface polie est composée de chromine et surmontée d'un chromite ou d'un spinelle mixte de nickel et de fer. La double couche d'oxyde formée sur une surface de même finition pour l'alliage 316L semble moins protectrice. La couche externe de magnétite est poreuse et la couche interne riche en chrome est non homogène. Pour chaque alliage, l'étude des mécanismes de diffusion, grâce à des expériences utilisant des marqueurs ou des traceurs, révèle une croissance de la couche d'oxyde contrôlée par un processus anionique.

Cependant, l'état de surface influence fortement les mécanismes de formation des couches d'oxyde. La comparaison des résultats sur l'acier suggère qu'il y a une concurrence entre l'oxydation du fer et celle du chrome. Une quantité suffisante de chrome est nécessaire pour former une fine couche d'oxyde protectrice. Les surfaces très déformées ou à microstructure à grains très fins conduisent à des fines couches d'oxyde de chrome, grâce à une forte densité de sites de germination ou grâce aux courts-circuits de diffusion du chrome.

L'état de surface est donc déterminant pour l'acier mais le même paramètre engendre des effets différents pour l'alliage à base de nickel. Les surfaces usinées deviennent sensibles à une oxydation interne du chrome, même si une fine couche d'oxyde continue et riche en chrome et manganèse se forme. Ce phénomène suggère une diffusion accélérée concurrentielle entre l'oxygène et le chrome.

Pour conclure, ce travail propose un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde dans chaque cas et discute des conditions favorables à la formation d'une couche d'oxyde protectrice riche en chrome dans l'optique d'une application au réacteur à eau supercritique.

Mots clés : Corrosion en eau supercritique, courts-circuits de diffusion, alliage de Fe-Ni-Cr, effet de l'état de surface

Supercritical water can be used as a high pressure coolant in order to improve the thermodynamic efficiency of power plants. For nuclear concept, lifetime is an important safety parameter for materials. Thus materials selection criteria concern high temperature yield stress, creep resistance, resistance to irradiation embrittlement and also to both uniform corrosion and stress corrosion cracking.

This study aims for supplying a new insight on uniform corrosion mechanism of Fe-Ni-Cr f.c.c. alloys in deaerated supercritical water at 600 °C and 25 MPa. Corrosion tests were performed on 316L and 690 alloys as sample autoclaves taking into account the effect of surface finishes. Morphologies, compositions and crystallographic structure of the oxides were determined using FEG scanning electron microscopy, glow discharge spectroscopy and X-ray diffraction.

If supercritical water is expected to have a gas-like behaviour in the test conditions, the results show a significant dissolution of the alloy species. Thus the corrosion in supercritical water can be considered similar to corrosion in under-critical water assuming the higher temperature and its effect on the solid state diffusion.

For alloy 690, the protective oxide layer formed on polished surface consists of a chromia film topped with an iron and nickel mixed chromite or spinel. The double oxide layer formed on 316L steel seems less protective with an outer porous layer of magnetite and an inhomogeneous Cr-rich inner layer. For each alloy, the study of the inner protective scale growth mechanisms by marker or tracer experiments reveals that diffusion in the oxide scale is governed by an anionic process.

However, surface finishes impact deeply the growth mechanisms. Comparisons between the results for the steel suggest that there is a competition between the oxidation of iron and chromium in supercritical water. Sufficient available chromium is required in order to form a thin oxide layer. Highly deformed or ultra fine microstructure surfaces lead to thin chromium rich oxide layers thanks to either diffusion short circuiting or increasing Cr oxide nucleation site. The nature of the surface is a determining factor in the steel instance.

The same parameter breeds different effects for the Ni-based alloy. Machined surfaces lead to internal oxidation on alloy 690 even if a thin Cr and Mn rich oxide scale is formed. Competitive diffusion of oxygen and Cr species through the diffusion short circuit paths of the alloy is suggested.

This work proposes oxide growth mechanisms for each case. Finally the conditions leading to the formation of chromium-rich protective oxide films in supercritical water are discussed.

Key words: Supercritical water corrosion, diffusion short-circuits, Fe-Ni-Cr alloys, surface finish effect

Sommaire

Contexte	1
I État de l'art	7
I-1 La corrosion en eau supercritique	8
I-1-A Définition et propriétés de l'eau supercritique	8
I-1-B Étude de la corrosion en eau supercritique	11
1-B-1 Dispositifs expérimentaux	11
1-B-2 La couche d'oxyde formée sur des aciers	13
1-B-3 La couche d'oxyde formée sur des alliages à base de nickel	14
1-B-4 Rôle des éléments d'addition	16
1-B-5 Effet de la microstructure	16
1-B-6 La dissolution	17
1-B-7 Influence de l'état de surface	18
1-B-8 Influence de O ₂ dissous	19
I-2 La corrosion haute température en présence d'eau	20
I-2-A La couche d'oxyde	20
2-A-1 Couche protectrice à haute température	20
2-A-2 Sur un acier	21
2-A-3 Sur un alliage à base de nickel	21
I-2-B La diffusion	23
2-B-1 La diffusion dans l'oxyde	23
2-B-2 Courts-circuits de diffusion	24
I-2-C La dissolution	25
I-2-D Effet de l'état de surface	26
I-2-E Les mécanismes pour les couches doubles d'oxyde	27
2-E-1 Le mécanisme de Robertson en phase solide	27
2-E-2 Le mécanisme de dissolution-précipitation	28
2-E-3 Influence des défauts de l'alliage dans les mécanismes	29
I-3 Bilan et démarche	29

II Méthodes expérimentales et Matériaux	31
II-1 Méthode d'essai	32
II-1-A Le dispositif expérimental : le four à capsule	33
II-1-B Essais de corrosion	35
II-1-C Essais de traceur isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	36
II-1-D Les différents types d'échantillons	37
1-D-1 Le mini-autoclave échantillon	37
1-D-2 Les plaquettes	38
1-D-3 Préparation des surfaces	38
II-2 Techniques de caractérisation	39
II-2-A Caractérisation de la morphologie	40
2-A-1 Le microscope électronique à balayage (MEB-FEG)	40
2-A-2 La préparation des coupes transverses	42
II-2-B Analyse chimique élémentaire	43
2-B-1 L'analyse sélective en énergie (EDX)	43
2-B-2 La spectrométrie à décharge luminecente	44
2-B-3 La spectrométrie d'émission atomique assistée par plasma	45
II-2-C L'analyse structurale	46
II-2-D Méthode de marqueur inerte et analyses par faisceau d'ions	48
2-D-1 Le marquage par plots d'or	48
2-D-2 La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	49
2-D-3 L'analyse par réaction nucléaire (NRA)	50
II-2-E Méthode de traceur isotopique ^{18}O	51
2-E-1 Principe du traceur isotopique	51
2-E-2 Caractérisation isotopique par SIMS	51
II-2-F Caractérisation de l'état de surface	52
2-F-1 Le micro-indenteur	53
2-F-2 Préparation d'une coupe pour mesure de dureté	53
II-3 Les matériaux	54
II-3-A L'alliage 690	54
II-3-B L'alliage 316L	57

III Résultats expérimentaux : Corrosion de l'alliage 690 en eau supercritique	63
III-1 Description de l'oxyde formé sur la surface polie-miroir	64
III-1-A Morphologie de l'oxyde	65
III-1-B Composition de l'oxyde	68
III-1-C Structure cristallographique de l'oxyde	69
III-1-D Bilan	71
III-2 Évolution dans le temps de l'oxyde formé sur une surface polie-miroir	74
III-2-A Modifications morphologiques	74
III-2-B Évolution de la composition de l'oxyde	79
III-2-C Évolution de la structure cristallographique de l'oxyde	83
III-2-D La dissolution de l'oxyde en ESC	85
III-2-E Bilan de l'évolution de la couche d'oxyde avec le temps d'exposition en ESC	88
III-3 Méthode de marquage inerte	90
III-3-A Vérification de la méthode	90
III-3-B Analyse par spectroscopie RBS	93
III-3-C Dosage de l'oxygène par NRA	99
III-3-D Bilan des essais de marqueurs inertes	102
III-4 Influence de l'état de surface	104
III-4-A Modifications morphologiques	104
III-4-B Modification de la composition de l'oxyde	108
III-4-C Modification de la structure cristallographique de l'oxyde	111
III-4-D Bilan sur l'effet de l'état de surface	112
IV Résultats expérimentaux : Corrosion de l'alliage 316L en eau supercritique	113
IV-1 Description de l'oxyde formé sur la surface polie-miroir	115
IV-1-A Morphologie de l'oxyde	115
IV-1-B Composition de l'oxyde	120
IV-1-C Structure cristallographique de l'oxyde	124
IV-1-D Bilan	124

IV-2 État de surface et courts-circuits de diffusion	126
IV-2-A Morphologie de la couche d'oxyde	126
IV-2-B Composition des couches d'oxyde	130
IV-2-C Structure cristallographique des couches d'oxyde	133
IV-2-D Bilan de l'influence de l'état de surface	134
IV-3 Méthode de traceur isotopique	136
IV-3-A Principe de la méthode	136
IV-3-B Résultats des analyses par SIMS	138
IV-3-C Bilan sur les types de croissance	143
V Les mécanismes d'oxydation en eau supercritique	145
V-1 Cas de l'alliage 690	146
V-1-A La surface polie-miroir faiblement écrouie	146
V-1-B La surface écrouie	151
V-2 Cas de l'alliage 316L	156
V-2-A La surface polie-miroir faiblement écrouie	156
V-2-B Effet de l'état de surface	160
V-3 Discussion : Alliage 690 VS Alliage 316L	164
Conclusion	167
Références bibliographiques	171
Annexe	179
Annexe 1 Résultats d'essais à longue durée de corrosion en eau supercritique des alliages 316L et A690	180
Annexe 2 Résultats de corrosion en eau supercritique de l'alliage 304L	184
Annexe 3 Méthodes employées en SDL	186
Annexe 4 Procédure de marquage à l'or	189
Annexe 5 Méthodes pour modéliser les couches d'oxyde à l'aide du logiciel SIMNRA	190

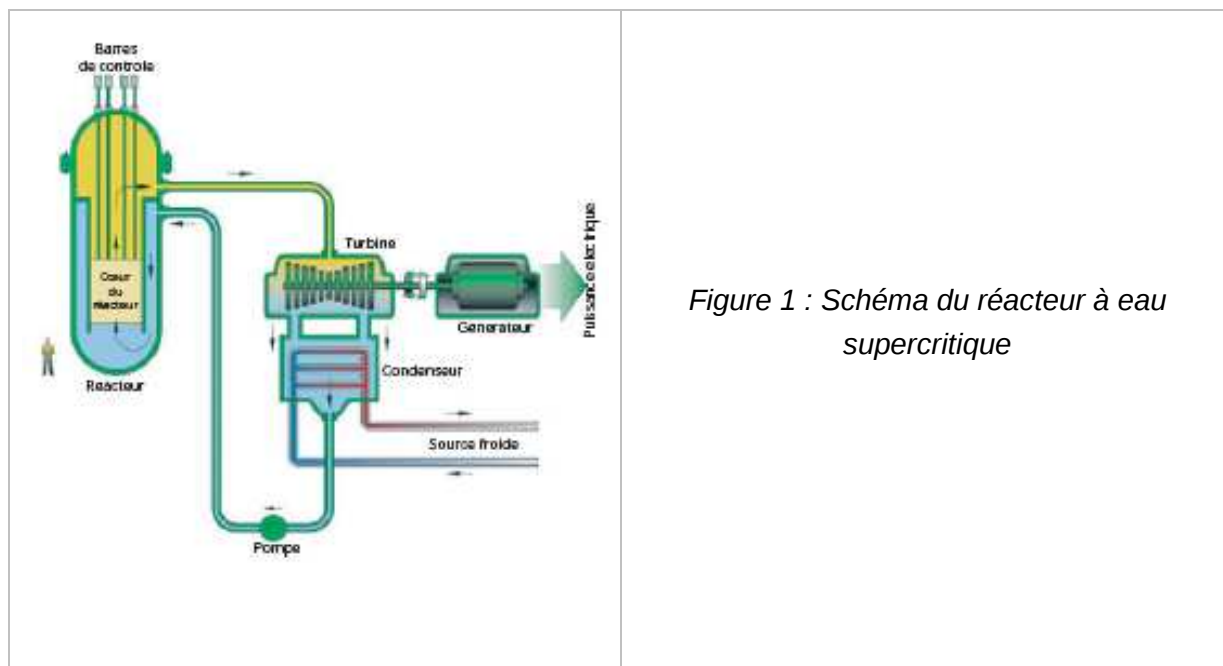
Contexte

Contexte

Après les travaux du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) [GIE07] et par exemple la publication du rapport Stern [STE07], un consensus global se met en place concernant la nécessité de la réduction des émissions de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, méthane...). Cependant, il faut également faire face à un autre défi, celui de l'énergie. En effet, dans le même temps, une demande croissante en énergie accompagne la croissance des pays émergents. La diversification des sources d'énergie s'inscrit dans cette double logique. Si la part des énergies dites « vertes » devrait croître avec le temps, elle restera vraisemblablement insuffisante pour satisfaire les besoins énergivores de notre mode de vie. Les énergies fossiles et l'énergie nucléaire ont donc encore un rôle significatif à jouer dans le futur.

Les réacteurs nucléaires en fonctionnement actuellement sont des réacteurs de génération 2, majoritairement de type réacteur à eau légère (REL). Il en existe deux types, le réacteur à eau bouillante REB (7 MPa et 270 à 290 °C pour l'eau sortant du cœur) et le réacteur à eau pressurisée REP (15 MPa et 285 à 320 °C pour l'eau sortant du cœur) présentant chacun des avantages et des inconvénients mais tous deux limités en terme de rendement énergétique. L'idée d'augmenter la température et la pression pour utiliser l'eau supercritique n'est pas nouvelle, elle remonte aux années 1950. Cependant, elle a été abandonnée pour des raisons technico-commerciales au profit des REB et REP, jusqu'aux années 1990. Y. Oka présenta alors un concept viable le SCWR pour *SuperCritical Light Water Reactor* ou RESC en français pour réacteur à eau supercritique.

La *Figure 1* représente un RESC. On distingue le fluide caloporteur qui est acheminé au cœur du réacteur via une pompe. Le fluide caloporteur y emmagasine de l'énergie par transfert thermique. Puis, il ressort du cœur pour transmettre son énergie à des turbines qui génèrent de l'énergie électrique. Enfin, l'eau est refroidie par le condenseur et peut reprendre le cycle. Le concept reprend donc le cycle direct du REB et la phase fluide unique du REP. Parmi les concepts de génération IV, il présente donc l'avantage d'être plus proche d'une évolution des concepts actuels qu'une rupture technologique (comme les concepts de réacteur à neutrons rapides au sodium, au plomb ou encore au gaz).



Si l'utilisation de l'eau supercritique améliore le rendement énergétique d'un cycle de Rankine en comparaison à de la vapeur « sous-critique », cela est indépendant de la source de chaleur. La vapeur supercritique a d'abord été exploitée dans les centrales à combustibles fossiles. Dès le milieu du XX^e siècle, les Américains ont développé des centrales à vapeur supercritique (Eddystone 1 fonctionnait à 34,5 MPa et 565-590 °C), suivis ensuite par les Russes. La plupart des installations commerciales ont servi d'unité de production de base, en général avec des paramètres de l'ordre de 24 MPa et 540 à 560°C. Les avancées en R&D dans les années 1980 au niveau des matériaux ont notamment permis d'atteindre les conditions ultra-supercritiques (USC) soit 590°C à 25 MPa ou 565 °C à 35 MPa. Ainsi, des aciers ferritiques de type P91 ou T91 à des teneurs en Cr de 9 % ont pu servir de matériau pour les chaudières. Aujourd'hui, il y a plus de 400 centrales à vapeur supercritique de par le monde (États-Unis, Russie, Japon, Danemark et Allemagne) et la R&D continue avec l'objectif d'améliorer encore le rendement.

Cependant, les contraintes liées à l'énergie nucléaire induisent un niveau de sécurité plus important. La problématique concernant les matériaux est très forte pour les concepts de génération IV et en particulier pour le RESC. Deux grandes familles de matériaux sont alors distinguées [EHR07], ceux qui seraient irradiés car présents au niveau du cœur du réacteur, et ceux non irradiés, externes au réacteur.

Les éléments externes au cœur du réacteur, assurant la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, devront fonctionner 200 000 h (soit plus de 20 ans) sous des pressions de 25 à 27,5 MPa et à environ 540-560 °C. Ces éléments s'appuieront sur l'expérience accumulée avec les centrales thermiques à flamme à vapeur supercritique (et supercritique avancée).

La cuve du réacteur sous pression est prévue pour durer aussi longtemps que l'installation c'est-à-dire 60 ans. Cette condition sur la durée de vie de la centrale est nettement supérieure aux centrales actuelles qui ont été prévues pour 40 ans d'exploitation à l'origine. Il y règnera une température moyenne de 350 °C et la cuve sera capable de supporter des pressions de l'ordre de 25 à 27,5 MPa. La face interne devra présenter une bonne résistance à l'oxydation en eau supercritique.

Enfin, la gaine de combustible est définie comme le composant critique. Les données actuelles de référence tablent sur un taux de combustion de 70 GWj/t pour un combustible de mélange d'oxydes (MOX). La gaine doit répondre aux divers types de sollicitations listées ci-après pour tenir 45 000 h (soit cinq ans) d'exploitation.

- Sur le plan thermique, la température d'entrée du caloporteur dans le cœur est de l'ordre de 280°C pour une température de sortie de 510 °C. Ceci correspond à une température maximale du matériau de gainage de 650 °C.
- Sur le plan mécanique, les pressions exercées d'une part par l'eau supercritique à 25 MPa et d'autre part par la surpression imposée dans la gaine (côté combustible) inférieure à 8 MPa.
- En terme de corrosion, une bonne résistance à la corrosion généralisée sera exigée, mais surtout à la corrosion sous contrainte (CSC) et à la CSC sous irradiation.
- La résistance à l'irradiation de la structure et de la microstructure est évidemment un élément clef.

En considérant que la gaine de combustible aurait une épaisseur de 0,4 mm pour un diamètre externe de 8 mm [EHR07], les exigences que doit remplir le matériau approprié sont bien plus élevées que celles attendues pour les éléments des centrales à flamme à vapeur supercritique pour des raisons de sécurité évidentes. La liste des matériaux candidats s'est focalisée sur des alliages à base de fer et de nickel, pour les propriétés mécaniques à hautes températures, contenant du chrome, pour les propriétés de résistance à la corrosion.

Malgré une riche expérience accumulée depuis près de 60 ans, aussi bien en R&D qu'industriellement, la conception du RESC n'est pas seulement la synthèse des connaissances des centrales thermiques à flamme à vapeur supercritique, des réacteurs à eau bouillante (REB) ou encore des réacteurs à eau pressurisée (REP). Elle nécessite des études appropriées correspondant aux tolérances drastiques de l'industrie nucléaire. Entre hautes températures, fortes pressions et irradiation, les matériaux seraient soumis à des conditions extrêmes. Si propreté, sécurité, efficacité et faisabilité sont des aspects incontournables, ils doivent s'accorder avec la durée de vie. Dans ce cadre, l'étude des phénomènes de corrosion en eau supercritique vise une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation en vue de proposer des solutions innovantes.

Ces travaux se sont donc concentrés sur l'étude de la corrosion en eau supercritique. Ce milieu est particulièrement intéressant comme trait d'union entre corrosion en phase liquide sous-critique et oxydation sous vapeur d'eau sous-critique. Les cinétiques d'oxydation sont attendues plus rapides qu'en eau liquide notamment à cause de l'effet de la température. Les températures atteintes, de l'ordre de 600 °C, impliquent aussi que la diffusion en phase solide est significative. De plus, pour les alliages envisagés, à base de fer, de nickel et de chrome, ces températures sont de l'ordre de la moitié de la température de fusion, ce qui représente également une zone charnière entre diffusion en volume et diffusion aux joints de grains. Ce couple milieu/matériau constitue donc un système intéressant pour tester la compréhension de la corrosion à hautes températures et évaluer le rôle de la diffusion.

La corrosion sous contrainte ne sera pas étudiée. En revanche, les mécanismes de la corrosion généralisée seront abordés en considérant l'influence de l'état de surface. Des alliages inoxydables classiquement utilisés dans l'industrie nucléaire ont été utilisés, un alliage à base de nickel, l'alliage 690, et un alliage à base de fer, l'alliage 316L. Un dispositif expérimental spécifique, limitant toute pollution, a été mis en place pour étudier la corrosion généralisée de ces alliages en eau supercritique. Des analyses *ex situ* des échantillons par un ensemble de caractérisations complémentaires ont ensuite été menées.

Le double objectif de cette étude est, d'une part, une meilleure compréhension de la corrosion en eau supercritique et, d'une façon plus générale, de la corrosion aqueuse à haute température, afin, d'autre part, d'évaluer les possibilités de choix de matériaux dans une conception réaliste d'un réacteur à eau supercritique.

Première partie

État de l'art

I État de l'art

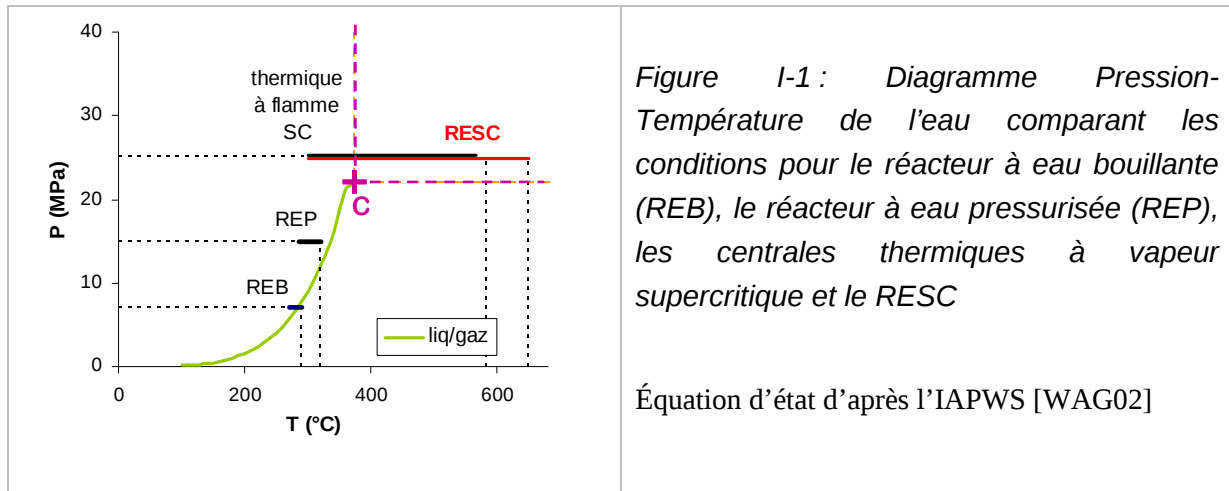
Ce chapitre propose de faire l'état des connaissances sur la corrosion à haute température en tenant compte de la particularité du milieu d'étude : l'eau supercritique. En premier lieu, les propriétés de l'eau supercritique seront décrites. Dans un second temps, un état de l'art traitera des paramètres étudiés ayant une influence sur la corrosion en eau supercritique des aciers et des alliages à base de nickel. Dans un troisième temps, la corrosion à haute température sera brièvement introduite pour permettre de mieux appréhender le cas de l'eau supercritique. La formation de la couche d'oxyde sera abordée pour les mêmes matériaux en phase vapeur et en phase liquide puis les résultats mis en regard des mécanismes proposés dans la littérature. Enfin, après un bilan du chapitre, la démarche suivie lors de ce travail sera présentée.

I-1 La corrosion en eau supercritique

Les fluides supercritiques possèdent des propriétés particulières qui ont amené leur utilisation dans de nombreux procédés industriels comme l'extraction-séparation ou la synthèse. Depuis une soixantaine d'années, ils sont également utilisés dans le domaine de l'énergie, les cycles de Rankine de conversion d'énergie des centrales à combustible fossile s'étant peu à peu orientés vers les hautes pressions et les hautes températures pour améliorer leur rendement. Cet essor a remis au goût du jour les projets de recherche visant à utiliser les fluides supercritiques, et en particulier l'eau, comme caloporteur d'un réacteur nucléaire.

I-1-A Définition et propriétés de l'eau supercritique

Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est soumis à une pression et une température supérieures à celles de son point critique. Les propriétés du gaz et du liquide ne se distinguent plus. Sur un diagramme pression-température (Figure I-1), c'est le point singulier marquant la fin de la courbe de vaporisation. Le point critique de l'eau est caractérisé par une pression de 22,1 MPa et une température de 374 °C (Les propriétés de l'eau sont celles données par l'IAPWS se basant sur la publication de Wagner et Pruss [WAG02]).



Cette courbe permet de bien délimiter les zones liquide et vapeur. Au-delà, on ne distingue plus précisément ces deux phases et il n'y a plus, à l'équilibre thermodynamique, de coexistence des phases liquide et vapeur ; les propriétés physiques sont alors très particulières, intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide.

Les propriétés physiques (Figure I-2, Figure I-3, Figure I-4 et Figure I-5) de l'eau varient fortement autour du point dit pseudo-critique qui correspond au maximum de la chaleur spécifique à pression constante (Figure I-3). En effet, la chaleur spécifique présente un maximum très marqué, ceci d'autant plus qu'on est proche du point critique. Dès que l'on s'éloigne suffisamment de cette zone de maximum, on retrouve des propriétés caractéristiques d'un liquide en-dessous de la température pseudo-critique et d'un gaz au dessus. Les propriétés particulières évoquées plus haut, caractéristiques d'un fluide supercritique, se manifestent autour de la température pseudo-critique. Il est important de remarquer que dans les conditions d'utilisation (c'est-à-dire 25 MPa et une température de 290 °C en entrée pour une température de 510 °C en sortie) la capacité calorifique de l'eau passe par un maximum ce qui est avantageux sur le plan du transfert de l'énergie.

Sur la Figure I-2, on s'aperçoit que la masse volumique de l'eau varie brutalement pour une pression sous-critique de 20 MPa lors du changement de phase liquide/vapeur. Par contre, pour les pressions sur-critiques, la masse volumique évolue sans discontinuité, car il n'y a pas de changement de phase. Toutefois, la variation est très forte sur une trentaine de degrés ce qui constitue une difficulté potentielle pour un concept de RESC vis-à-vis des propriétés modératrices de l'eau. C'est cette forte variation qui est responsable de l'instabilité du débit du fluide.

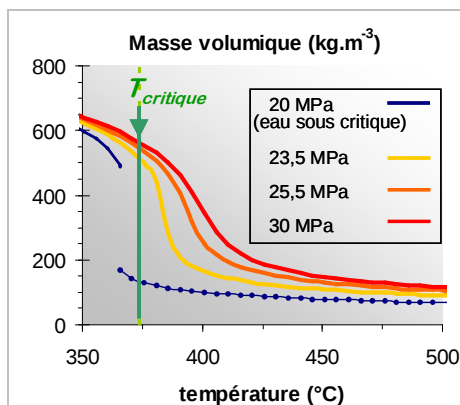


Figure I-2 : Masse volumique de l'eau en fonction de la température et de la pression

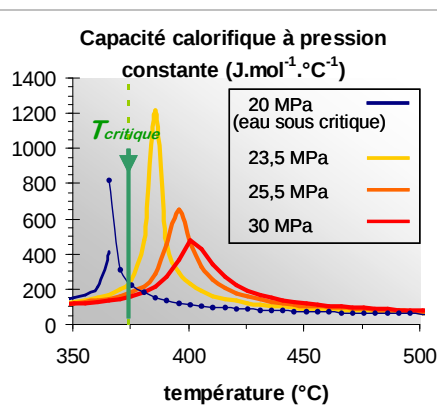


Figure I-3 : Capacité calorifique à pression constante de l'eau en fonction de la température et de la pression

La baisse de la constante diélectrique (permittivité relative sur la Figure I-4) traduit une diminution de la solubilité des espèces ioniques. La constante diélectrique ϵ influence directement la polarité d'un solvant : plus ϵ est élevée, plus le solvant est polaire. Donc l'eau se comporte comme un solvant polaire pour des températures inférieures à la température pseudo-critique, alors que l'eau réagit comme un solvant apolaire pour des températures supérieures. Par conséquent, en fonction des zones du RESC, la solubilité des espèces sera différente, si bien que des phénomènes de précipitation pourraient se manifester de manière préférentielle dans certaines zones.

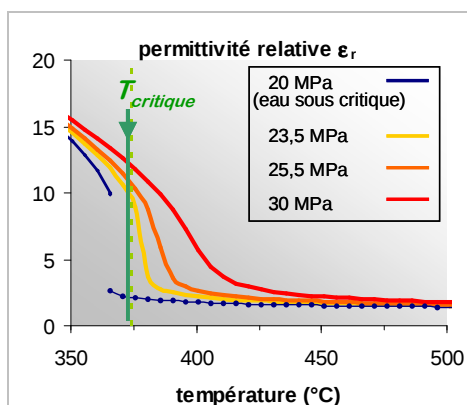


Figure I-4 : Permittivité relative de l'eau en fonction de la température et de la pression

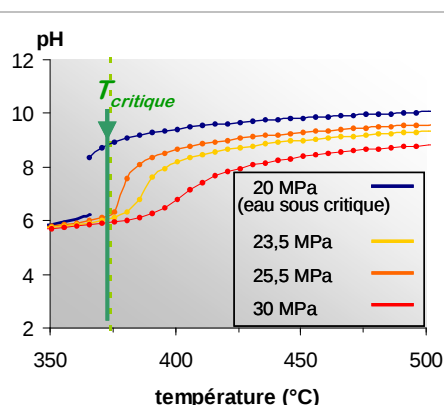


Figure I-5 : pH de l'eau en fonction de la température et de la pression.

De même, le pH de l'eau, d'après les estimations fournies par Saito *et al.* [SAI06], basées sur le modèle de Helgeson-Flowers-Kirkham (HKF) [HEL81, TAN88, SHO92,

SUE02], augmente avec la température d'une valeur de 6 vers 250 °C ($\text{pH} \leq 6$) jusqu'à une valeur de 11 à 550 °C. Or, la stabilité d'une espèce dépend du pH. Saito *et al.* [SAI06] ont justement établi des diagrammes de Pourbaix à partir du modèle HKF des éléments fer, chrome et nickel pour des températures comprises entre 400 et 450 °C et des pressions de l'ordre de 50 à 100 MPa. Toutefois, ces valeurs s'écartent de celles rencontrées dans un RESC et les limites du modèle HKF sont atteintes pour les conditions voisines de 600 °C et 25 MPa.

I-1-B Etude de la corrosion en eau supercritique

Les premières études de corrosion en eau supercritique pour une application à la conversion énergétique débutent dès les années cinquante [BOY56]. Ensuite, les recherches se sont orientées sur les matériaux capables de résister pour des conditions d'oxydation en eau supercritique de déchets ménagers. Enfin, les études de corrosion en eau supercritique ont connu un renouveau avec le forum international de la génération IV au début des années 2000 [KIM07, TAN06, JAN05, WAS07, GUZ05].

Dans cette partie, chaque paragraphe traite d'un aspect étudié pour la corrosion en eau supercritique. Dans un premier temps, les dispositifs expérimentaux employés pour les différentes études seront comparés. Dans un deuxième temps, l'influence de l'élément de base de l'alliage distinguera le cas des aciers de celui des alliages à base de nickel. L'effet de la composition sera ensuite discuté en termes d'éléments d'addition. Enfin, le paramètre de la microstructure du matériau peut également entrer en compte, d'un point de vue volumique ou surfacique via des modifications de l'état de surface. Ces différents paramètres sont généralement traités en termes de formation d'une couche d'oxyde. Pourtant, certaines études mettent en évidence un autre effet de la corrosion en eau supercritique, *i.e.* la dissolution d'élément métallique, alors qu'un comportement du fluide de type gazeux était plus attendu.

1-B-1 Dispositifs expérimentaux

Différentes études ont tenté d'établir la cinétique d'oxydation des alliages à base nickel ou fer en eau supercritique. La méthode la plus couramment utilisée est le suivi gravimétrique. La perte ou le gain de masse est alors représenté en fonction de la durée d'exposition à l'eau supercritique. Les conditions extrêmes ne permettent pas d'employer une thermo-balance comme en oxydation sous atmosphère gazeuse. Les dispositifs expérimentaux se rapprochent donc des moyens utilisés pour les milieux liquides : soit des systèmes statiques, des autoclaves, soit des systèmes dynamiques comme une boucle à recirculation.

De nombreuses études ont été réalisées en autoclave à partir d'échantillons plans polis ou ayant subi un traitement de surface [WAS07, GUZ05, KIM07]. La corrosion uniforme est le principal objet d'étude mais des échantillons particuliers de type U-Bend sont également utilisés pour la corrosion sous contrainte. Cependant, un dispositif statique présente certains inconvénients comme en premier lieu, l'enrichissement du milieu en espèces dissoutes dû à la corrosion des échantillons, d'une part, et de l'autoclave, d'autre part. Pourtant, du fait d'une température d'étude supérieure à 400 °C et même à 500 °C dans la plupart des cas, le comportement de l'eau supercritique est attendu plus proche de celui d'un gaz. C'est-à-dire que la dissolution a, d'abord, été négligée ou attribuée majoritairement à la corrosion du système dans les parties plus froides. Cet argument sera discuté dans les paragraphes I-1-B-6 et III-2-D.

Un autre inconvénient demeure pour les systèmes statiques : la modification du milieu au cours de l'oxydation. En effet, si on considère la réaction d'oxydation pour un métal M, on a :



ou en considérant la dissolution (appelée aussi relâchement) :



Par conséquent, dans un système fermé, le milieu s'appauvrit en espèce oxydante et s'enrichit en dihydrogène avec le temps. Cette effet s'accroît du fait que la masse volumique de l'eau supercritique est très faible pour des températures supérieures à 400 °C (et 25 MPa). Deux solutions sont alors envisagées pour limiter cet effet :

- soit un volume d'autoclave suffisamment important (certaines études ne tiennent pas compte d'un éventuel relâchement et utilisent alors l'espace pour placer plus d'échantillons de différents matériaux. Une alternative sera proposée dans le paragraphe III-A-1),
- soit une durée d'essai relativement courte (mais les dispositifs statiques facilitent les essais de longues durées).

Un autre dispositif à volume quasi-constant sans renouvellement du milieu a été utilisé par Boyd et Pray [BOY56]. Ces derniers ont étudié la corrosion sous contrainte en eau supercritique à partir d'échantillons tubulaires. L'intérieur du tube renfermait le milieu d'étude alors que la paroi externe était en contact avec l'air à pression atmosphérique. La différence de pression génère alors une contrainte dans la paroi du tube. Plus l'épaisseur du tube est importante, plus cette contrainte diminue pour une différence de pression donnée. Le système est soumis à la corrosion sous contrainte par conséquent les faibles volumes mis

en jeu doivent s'accorder avec un temps d'essai relativement court (de l'ordre de 300 à 400 h).

Pour éviter ces éventuels problèmes de modification du milieu, quelques équipes travaillent sur des systèmes dynamiques ouverts ou sur des boucles à recirculation. Cependant, on constate que globalement les résultats sont similaires dans tous les cas pour un matériau donné (ou une famille de matériaux). Dans toutes les études de corrosion en eau supercritique (température ≤ 400 °C, pression ≥ 25 MPa), l'échantillon prend de la masse. Cette observation est en accord avec la diminution de la solubilité des éléments métalliques dans l'eau dans ces conditions, d'une part, et montre, d'autre part, que le film d'oxyde est *a priori* peu sensible à l'écaillage.

En fonction de l'alliage étudié, les couches d'oxyde formées sont évidemment différentes. Deux types de couche d'oxyde se distinguent : celles formées sur les aciers et celles formées sur les alliages à base de nickel. Les autres éléments d'alliage ont également un rôle à jouer en particulier le chrome. Les aciers testés forment plutôt des couches épaisses et ont un gain de masse important en comparaison aux alliages inoxydables à base de nickel qui présentent un faible gain de masse et, par conséquent, une couche d'oxyde plus fine.

1-B-2 La couche d'oxyde formée sur des aciers

La caractérisation de la couche d'oxyde est intéressante pour connaître le caractère protecteur ou non de la couche. Les différentes études montrent clairement un comportement différent en fonction de l'élément de base de l'alliage. Les aciers ont été les plus étudiés car certains sont notamment utilisés pour des centrales thermiques à vapeur supercritique, comme le T91 (Fe-9Cr-Mo-V-Nb), ou dans les REP, tel que le 316L (Fe-18Cr-12Ni-2Mo-2Mn-Si). De plus, les couches formées sur les aciers étant plus épaisses, leur étude est plus aisée par des méthodes classiques telles que la gravimétrie et par les outils de caractérisation courants (comme le microscope électronique à balayage).

Pour des aciers dits inoxydables (teneur en chrome supérieure à 12%), la couche d'oxyde est généralement double. La couche supérieure, à l'interface milieu oxyde, serait de type magnétite Fe_3O_4 , alors que la couche inférieure, à l'interface métal oxyde, serait enrichie en chrome pour former un spinelle $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$. Les deux couches d'oxyde décrites sont similaires quelle que soit la microstructure de l'alliage, ferrito-martensitique ou austénitique (voir Figure I-6) [CHE06a, TAN06, WAS07].

Par contre, pour des teneurs en chrome plus faibles comme dans le cas d'un alliage à 9% en Cr renforcé par dispersion d'oxyde, Motta *et al.* [MOT07] décrivent une couche supplémentaire de diffusion (Figure I-6). En fait, la couche externe est toujours de la magnétite mais la couche interne n'est pas une couche homogène de chromite. Il s'agit plutôt d'un mélange de magnétite et de chromite de fer FeCr_2O_4 . La faible teneur en chrome

mène donc à une couche moins protectrice qui laisse l'oxydant pénétrer dans l'alliage. La couche de diffusion fait ainsi le lien entre l'alliage et la couche d'oxyde interne. Elle se compose d'un mélange d'alliage et des deux précédents oxydes. Des traces de chromine α - Cr_2O_3 sont également observées.

Dans certains cas [CHE06a], une fine couche d'hématite est également observée en surface à l'interface milieu/oxyde et pourrait dépendre de la chimie du milieu d'essai. Ceci est traité au paragraphe I1-B-8.

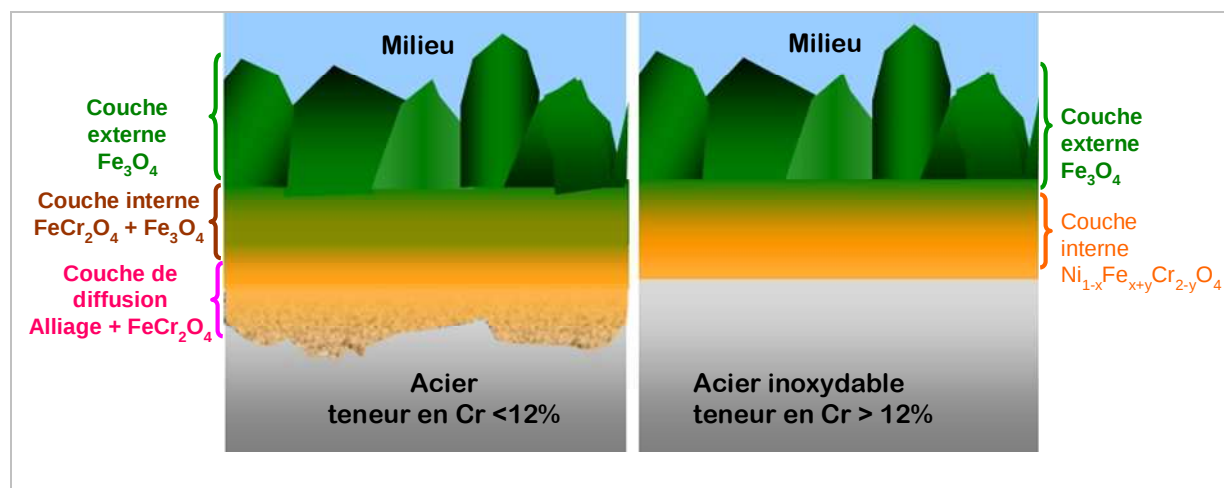
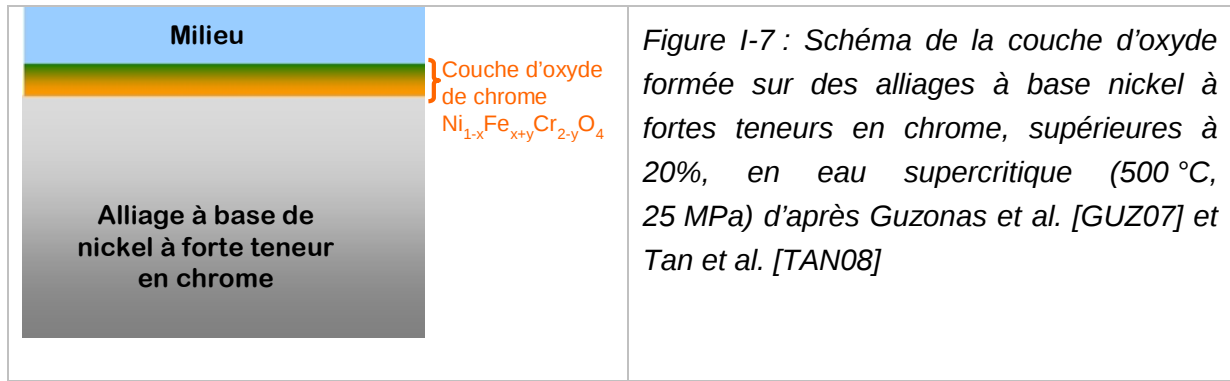


Figure I-6 : Schéma de la couche d'oxyde formée sur des aciers à teneurs en chrome inférieures à 12% et à teneur en chrome supérieure à 12% en eau supercritique (500 °C, 25 MPa) d'après Was et al. [WAS07].

1-B-3 La couche d'oxyde formée sur des alliages à base de nickel

Toutes les études comparatives montrent que les gains de masse, après essai de corrosion, pour des alliages à base de nickel sont très inférieurs à ceux obtenus pour des aciers [WAS07, GUZ07]. Par conséquent, les études concernant la caractérisation de la couche d'oxyde formée sur des alliages à base de nickel nécessite des mesures appropriées aux couches très fines. Cette particularité implique des études moins nombreuses que pour les aciers décrivant la structure de la couche d'oxyde.

Toutefois, Guzonas et al. [GUZ07] identifient les couches d'oxydes par spectroscopie Raman et observent des modifications en fonction de la teneur en nickel (Figure I-7). Pour des alliages à teneur modérée en nickel (austénitiques tel que Nitronic 50 [Fe-12Ni-21Cr-Mn-Mo-Si], AL6XN [Fe-24Ni-20Cr-Mo-Si]), les couches protectrices sont de type chromite de fer FeCr_2O_4 . En augmentant la teneur en nickel, la couche d'oxyde s'enrichit en nickel. Celui-ci se substitue au fer jusqu'à la formation de NiCr_2O_4 pour des alliages riches en nickel comme l'alliage 690 (Ni-30Cr-10Fe-Mn-Ti-Si) ou l'alliage 625 (Ni-20Cr-10Mo-5Fe-4Nb-Mn-Ti-Si) avec des épaisseurs de couches de l'ordre de 50 nm après une exposition d'environ 500 h à de l'eau deutérée supercritique à 500 °C. La couche d'oxyde protectrice est donc un chromite mixte de formule $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{x+y}\text{Cr}_{2-y}\text{O}_4$ (avec $0 \leq x$ et $0 \leq y$).



Dans des conditions similaires dans une boucle à recirculation (500 °C, 25 MPa et 25 ppb de O₂ dissous), Tan et al. [TAN08] observent des couches d'oxyde doubles sur les alliages 617 (Ni-22Cr-12Co-10Mo-2Fe-1Al-Ti-Si), 625 (Ni-20Cr-10Mo-5Fe-4Nb-Mn-Ti-Si) et 718 (Ni-20Cr-18Fe-5Nb-3Mo-1Ti-Al-Si). La couche externe est identifiée comme de la chromine Cr₂O₃ ou une chromine dont le chrome est partiellement substitué par du fer dans le cas des alliages 625 et 718 (Ni-20Cr-18Fe-5Nb-3Mo-1Ti-Al-Si). La couche interne est un chromite mixte, soit du type (Ni,Co)Cr₂O₄ pour l'alliage 617, soit du type Ni(Fe,Cr)₂O₄ pour les alliages 625 et 718.

On retiendra surtout la différence d'ordre de grandeur avec les couches d'oxydes formées sur les ferrito-martensitiques de type HCM12A (Fe-12Cr-Mo-V-Nb-W) et sur les austénitiques comme le 316L (Fe-18Cr-12Ni-2Mo-2Mn -Si). L'épaisseur de la couche d'oxyde est, en effet, de l'ordre du µm à la dizaine de µm pour un temps de 500 h d'exposition à l'eau supercritique dans les cas précédents, alors qu'elle n'est que de l'ordre de la cinquantaine de nm pour les alliages inoxydables à base de nickel. Ces résultats se trouvent confirmés par les expériences réalisées sur des durées plus longues (plus de 3600 h à 600 °C et 27,7 MPa) par Arnoux et Datcharry [ARN07]. Les épaisseurs des couches d'oxydes sont d'environ 300nm pour les alliages 718 (Ni-20Cr-18Fe-5Nb-3Mo-1Ti-Al-Si) et 690 (Ni-30Cr-10Fe-Mn-Ti-Si) alors que l'épaisseur pour de l'acier austénitique A286 (Fe-25Ni-15Cr-2Ti-2Mn-1Mo-Al-Si-V) est supérieure à 10 µm.

1-B-4 Rôle des éléments d'addition

Le chrome est l'élément le plus important dans l'objectif de former une couche d'oxyde protectrice. Généralement, les aciers ferritiques à 9-12% de chrome présentent des gains de masse supérieurs à ceux obtenus pour des alliages austénitiques considérés comme inoxydables (teneur en chrome supérieure à 13%).

Kimura *et al.* [KIM07] ont étudié l'effet de la teneur en chrome sur des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde (aciers dits ODS pour *Oxide Dispersion Strengthened*). Ils montrent clairement un effet bénéfique de l'augmentation de la teneur en chrome pour diminuer le gain de masse dû à l'oxydation en eau supercritique à 510 °C et 25 MPa. L'effet de seuil au-delà duquel une augmentation de la teneur en chrome n'engendre plus de diminution significative de gain de masse est mis en évidence. De la même façon, l'ajout d'aluminium à une teneur maximale de 4,5% est étudié. Kimura *et al.* [KIM07] ont étudié l'effet d'ajout d'aluminium dans des aciers ODS par gravimétrie. Ils observent un effet bénéfique sur la diminution du gain de masse dû à la corrosion en eau supercritique.

1-B-5 Effet de la microstructure

Les joints de grains sont souvent des lieux d'attaque privilégiés notamment en ce qui concerne la corrosion sous contrainte. En effet, les joints de grains peuvent être victimes d'une déchromisation soit par formation de carbure de chrome sous l'effet de la température, soit par un appauvrissement dû à l'enrichissement de la couche d'oxyde en chrome.

Dans quelques articles, Was *et al.* [WAS07, AMP07, GUP07] relient les joints de grains dans le mécanisme de corrosion en eau supercritique, qu'il s'agisse de corrosion généralisée ou de corrosion sous contrainte. Ils estiment pour l'oxydation du HCM12A (Fe-12Cr-Mo-V-Nb-W) que la cinétique d'oxydation est thermiquement activée, et que l'énergie d'activation correspondrait à celle de la diffusion de l'oxygène aux joints de grains de l'oxyde de la couche interne (spinel de type $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$). Ils proposent une ébauche de mécanisme de corrosion généralisée où la couche externe (constituée de Fe_3O_4) serait formée par la diffusion des cations de fer vers le milieu extérieur (l'eau supercritique). Ceci est lié à la mobilité du fer dans la couche d'oxyde puisque le coefficient de diffusion du fer est plus grand à la fois dans le métal et dans l'oxyde en comparaison à celui du chrome. Cette diffusion serait facilitée par une couche supérieure d'oxyde (type Fe_3O_4) moins dense que la couche interne (la couche externe a tendance à être poreuse dans certaines conditions). La diffusion dans la couche interne serait l'étape limitante dans la mesure où la densité de la couche serait un obstacle à la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'oxyde. Les joints de grains de l'oxyde seraient alors des courts-circuits de diffusion.

Par ailleurs, Was et Ampornrat [AMP07] proposent aussi un traitement thermique pour modifier les joints de grains de l'Alliage 800H (40Fe-30Ni-20Cr-2Mn-Si-Ti-Al) pour

diminuer sa sensibilité à l'écaillage. En diminuant la taille des carbures aux joints de grains, ils réussissent à réduire la susceptibilité de l'acier à la CSC. Les carbures plus gros sont autant de sites d'amorçage de fissure potentiels. Les joints de grains jouent donc un rôle important dans les phénomènes de corrosion en eau supercritique.

Les aciers renforcés par dispersion d'oxyde s'avèrent prometteurs en termes de résistance à la corrosion en eau supercritique. Les études de Kimura *et al.* [KIM04, KIM07] comparent en effet le gain de masse d'aciers ferritiques ODS (teneur en chrome de 14 à 22%) à un acier inoxydable de type 316 (teneur en chrome de 18%) à 510 °C et 25 MPa. Dans tous les cas, les aciers ODS présentent un gain de masse plus faible. Les auteurs attribuent ces résultats avantageux à la dispersion d'oxyde d'yttrium dans la matrice ferritique de l'alliage. On remarquera toutefois qu'un autre facteur intervient : la microstructure très fine de ce type d'alliage ODS mis en forme par mécanosynthèse (broyage à haute énergie de mélange de poudres métalliques et de poudres d'oxyde).

1-B-6 La dissolution

Dans les centrales à vapeur supercritique, comme il n'y a pas de changement de phase eau-vapeur en régime supercritique, les impuretés présentes dans l'eau d'alimentation sont entraînées avec la vapeur supercritique vers la turbine à vapeur et se déposent dans les zones de la chaudière où le flux de chaleur est élevé. Le dépôt d'impuretés à l'intérieur des tubes entraîne une dégradation du transfert de chaleur, un accroissement de la perte de charge, la nécessité d'un traitement chimique régulier du circuit pour la "dissolution" de la couche qui s'y est déposée et une rupture potentielle du tube. Les impuretés entraînées avec la vapeur vive peuvent aussi se déposer sur les ailettes de la turbine. Les cycles supercritiques nécessitent dès lors une épuration totale du condensat (à la sortie du condenseur) et un traitement poussé de l'eau d'alimentation vers la chaudière. Ce phénomène est dû à la variation de la constante diélectrique de l'eau supercritique qui entraîne les modifications de solubilité.

Malgré ce retour des centrales à vapeur supercritique, peu d'études sont consacrées à l'étude de la dissolution des alliages en eau supercritique. Pourtant, différentes expériences semblent confirmer une modification de la solution avant et après essais de corrosion probablement due à la dissolution. Une augmentation de la conductivité électrique est indiquée par différents auteurs mais ils l'attribuent généralement à la corrosion du dispositif expérimental comme celle de la tuyauterie par exemple qui est soumise à une température inférieure à la température d'essai. Tan *et al.* [TAN08] notent toutefois que le relâchement dans le milieu est par ordre décroissant celui du fer, du manganèse et enfin du nickel.

La prise en compte de la dissolution dans les mécanismes de corrosion en eau supercritique intervient dans les études de Watanabe *et al.* [WAT04], Saito *et al.* [SAI06a] et Guzonas *et al.* [GUZ07]. Watanabe a mené une étude sur l'influence de la constante diélectrique sur la CSC (par traction lente à une vitesse de déformation de $2,78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) de l'acier 316 sensibilisé en faisant varier la pression de 25 à 60 MPa dans de l'eau supercritique à 400°C contenant 8 ppm de dioxygène dissous. La proportion de rupture intergranulaire augmente avec la pression si bien qu'à 60 MPa, la rupture est presque totalement intergranulaire. Cette expérience confirmerait l'hypothèse formulée par Saito *et al.* [SAI06a] : l'élévation de la pression entraîne une élévation de la constante diélectrique qui augmente les propriétés de solubilisation de l'eau vis-à-vis des espèces ioniques. Le résultat se traduit alors par une augmentation de la dissolution anodique (c'est-à-dire la dissolution du métal) qui serait en grande partie responsable ici de la rupture intergranulaire. En augmentant la pression, la constante diélectrique de l'eau augmente et par conséquent la capacité de l'eau à dissoudre des espèces ioniques augmente. Cependant, cette étude atteint des pressions trois fois plus importantes que celles souhaitées pour un RESC ce qui modifie nettement la constante diélectrique (ou permittivité relative).

L'étude de Guzonas *et al.* [GUZ07] s'inscrit dans les conditions de pression considérées pour un RESC. Ils montrent qu'après 280 h d'exposition en eau supercritique à 510 °C et 25 MPa, certains éléments d'alliage, tels que Mn, Mo, W et Al de l'Alliage 625 (Ni-20Cr-10Mo-5Fe-4Nb-Mn-Ti-Si) et de l'Hastelloy C (Ni-16Cr-16Mo-5Fe-4W-Si) sont relâchés majoritairement en comparaison aux éléments prépondérants que sont le nickel, le chrome et le fer. Toutefois, les informations retenues de ce document doivent être complétées pour déterminer le rôle de ces éléments d'alliage dans la formation de la couche d'oxyde. Cette étude a été réalisée en mesurant le relâchement d'un autoclave d'essai sans échantillon. Par conséquent, les couches d'oxydes formées n'ont pas pu être caractérisées. De plus, l'état de surface peut également jouer un rôle dans cette dissolution sélective.

Pour conclure, aucune autre étude ne fait d'estimation quantitative de cet éventuel relâchement. Il est donc important de pouvoir quantifier cette proportion de métal qui est dissous afin de mieux évaluer la vitesse réelle de corrosion.

1-B-7 Influence de l'état de surface

Après un traitement de surface, une modification de la couche d'oxyde peut apparaître. Ce type d'effet a été observé en eau supercritique par Tan *et al.* [TAN08a] sur l'alliage 800H (40Fe-30Ni-20Cr-Al-Ti-C). La formation de chromine sur un échantillon grenailé s'accompagne d'une diminution de moitié de l'épaisseur de la couche d'oxyde en comparaison à un échantillon poli (non grenailé). Pour un échantillon poli, la couche d'oxyde est de même type que celle décrite précédemment pour un alliage contenant plus de 12% de chrome avec une fine couche d'hématite en surface (voir Figure I-8). La couche d'oxyde est donc constituée, de l'extérieur vers l'intérieur, d'hématite, de magnétite, de spinelle Fe-Cr, et

enfin de spinelle Ni-Cr (Cette étude a été réalisée à 500 °C et 25 MPa pour des durées d'exposition de 667 h au plus. Pour un échantillon poli, la couche d'oxyde atteint une épaisseur de 3-4 µm alors qu'elle ne dépasse pas 2 µm sur la surface grenillée).

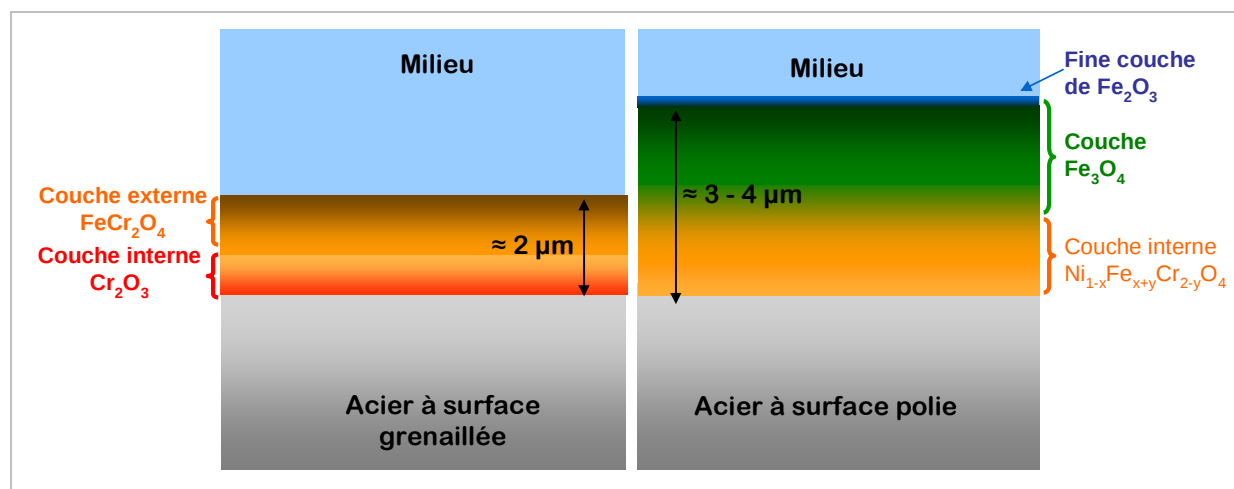


Figure I-8 : Schéma de la couche d'oxyde formée sur l'acier 800H lorsque la surface oxydée en eau supercritique est soit grenillée, soit polie (500 °C, 25 MPa) d'après Tan et al. [TAN08a].

1-B-8 Influence de O_2 dissous

En faisant varier la concentration en O_2 dissous, Chen et al. [CHE06a] observent des modifications sur la couche d'oxyde formée sur l'acier T91 (Fe-9Cr-Mo-V-Nb). Pour 2 ppm de O_2 dans le milieu, une fine couche d'hématite Fe_2O_3 est observée à la surface de la couche d'oxyde qui disparaît pour une teneur de 25 ppb. L'expérience a été réalisée dans une boucle de circulation à 500 °C et 25 MPa. La présence d'hématite en surface s'expliquerait par un pouvoir oxydant dû à la teneur en O_2 . L'espèce oxydante principalement considérée est H_2O , on peut alors s'interroger sur l'influence d'une faible variation de la teneur en O_2 vis-à-vis des conditions de refroidissement qui pourraient également entraîner une transformation de la couche superficielle de l'oxyde Fe_3O_4 en Fe_2O_3 (lorsque le dispositif serait encore en température mais à l'état sous critique).

Tan et al. [TAN06a] ajoutent à ce même type d'observation une relation entre porosité et concentration en O_2 dissous. La couche extérieure est poreuse pour une concentration de 2 ppm de O_2 et devient dense pour 25 ppb de O_2 pour un échantillon de HCM12A (Fe-12Cr-Mo-V-Nb-W). Les auteurs relient le coefficient de diffusion du fer à la pression partielle en O_2 par un mécanisme de diffusion de lacunes favorisée pour des fortes teneurs en O_2 .

Dans leurs articles, Was et al. [AMP07, WAS07] font également mention d'un effet de la teneur en O_2 . Cependant, les variations des gains de masse qui sont à la base de l'observation sont très faibles et les écarts sont du même ordre de grandeur que l'incertitude.

Les teneurs en O_2 étudiées sont comprises entre 25 ppb et 2000 ppb pour Was *et al.* Les matériaux considérés sont essentiellement des aciers ferrito-martensitiques de type HCM12A (Fe-12Cr-Mo-V-Nb-W) et T91 (Fe-9Cr-Mo-V-Nb) dans les résultats présentés par Was.

I-2 La corrosion haute température en présence d'eau

L'objet de ce chapitre n'est pas d'aborder tous les paramètres influents sur la corrosion haute température mais de donner les lignes directrices de ce travail à travers les caractéristiques étudiées. Lorsqu'un métal se corrode, il peut se former une couche d'oxyde à sa surface. L'objectif est de former une couche protectrice : la structure de la couche d'oxyde formée dans les cas d'aciers et d'alliages à base de nickel sera donc traitée. La diffusion des espèces en phase solide joue un rôle significatif dans les mécanismes de corrosion, elle sera donc traitée en termes d'influence de la température et de courts-circuits. Ensuite, les mécanismes de corrosion pour des aciers et pour des alliages à base de nickel seront présentés.

I-2-A La couche d'oxyde

2-A-1 Couche protectrice à haute température

Généralement, trois éléments formant des oxydes stables en températures, le chrome, l'aluminium et le silicium, sont envisagés comme éléments d'alliage pour former des couches d'oxyde protectrices en oxydation haute température. On parle d'alliage chromino-formeur dans le cas d'un alliage contenant du chrome et formant une couche de chromine Cr_2O_3 . De la même façon, on distingue les alumino-formeurs et les silico-formeurs menant respectivement à des couches protectrices de type alumine Al_2O_3 et silice SiO_2 .

Ces trois possibilités ne sont pas adaptées à toutes les températures. En effet, pour des températures supérieures à 1000 °C, les oxydes de chrome volatils deviennent stables thermodynamiquement. Les alliages chromino-formeurs sont donc proscrits pour des températures d'utilisation supérieures à 1000 °C. Les deux autres types d'alliage sont alors envisagés. Cependant, la présence de molécules d'eau tend à diminuer la température d'évaporation des oxydes de chrome, à 800 °C en atmosphère humide, et à des températures inférieures sous vapeur d'eau.

Dans le cas du RESC, les températures maximales ont été évaluées à 620 °C (pour la gaine de combustible) soit une gamme de température compatible avec des alliages chromino-formeurs. De plus, l'aluminium et le silicium ne peuvent être ajoutés qu'en faible teneur (respectivement moins de 4 et 2,5%) avec les éléments d'une matrice à base de nickel et de fer sinon ils forment des phases fragilisantes (de type Ni_3Al par exemple).

2-A-2 Sur un acier

A basse température, la protection d'un acier inoxydable passe par la formation d'une couche passive de chromine continue (ou plutôt CrOOH) mais à haute température la formation d'oxyde de fer est plus aisée de par la mobilité accrue du fer en comparaison à celle du chrome. Robertson [ROB91] relève ainsi deux comportements pour les aciers inoxydables. Si la formation d'une couche de chromine est généralement observée en phase gazeuse sèche, il relève la formation d'une double couche d'oxyde en eau liquide pour des températures comprises entre 200 et 300°C (pour l'alliage 304 par exemple). La couche externe est similaire aux couches observées en eau supercritique avec une couche de magnétite en externe et une couche de chromite en interne. Ce même type de couche est également observé en milieu primaire de type REP [DAC98].

Cette structure se retrouve également pour des aciers exposés en phase vapeur qu'ils soient de structure ferritique ou austénitique. Stellwag [STE98] rapporte ainsi que plusieurs études réalisées en eau sous critique en phase vapeur ou en phase liquide aboutissent à ce type de structure. Ces similitudes ont logiquement poussé les études vers une généralisation du mécanisme de corrosion des aciers en milieu aqueux.

Toutefois, Żurek *et al.* [ŻUR04] rendent compte d'un comportement anormal (qualificatif employé par les auteurs mêmes) d'aciers ferritiques pour des températures de l'ordre de 550 à 650° C sous vapeur d'eau. Dans cette gamme de température, l'épaisseur de la couche d'oxyde ne croît pas avec la température pour des aciers contenant 10 à 12% de chrome. Au contraire, elle présente un minimum correspondant à un maximum de teneur en chrome de la couche d'oxyde qui devient plus protectrice.

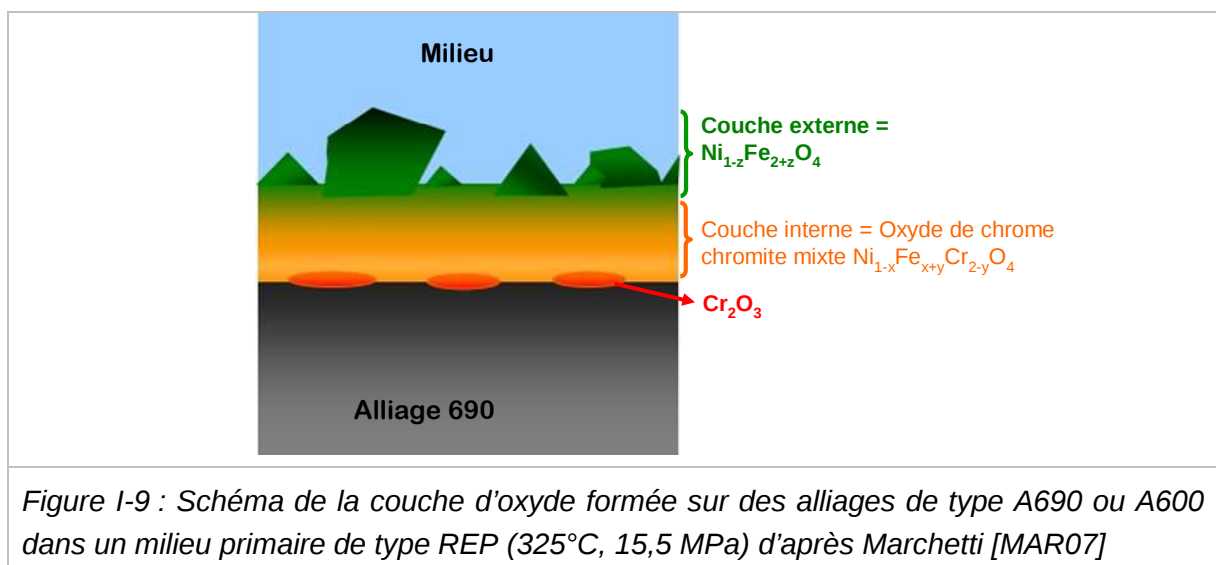
2-A-3 Sur un alliage à base de nickel

La couche d'oxyde formée en eau sous critique a particulièrement été étudiée pour les alliages 600 (Ni-15Cr-8Fe-Mn-Ti-Si) et 690 (Ni-30Cr-10Fe-Mn-Ti-Si) dans un milieu REP (15 MPa et 320 °C) [DEL04, CAR02, MAR07]. Elle est présentée le plus souvent en double couche (voir Figure I-9). La couche externe est discontinue et est constituée principalement de cristallites octaédriques ou tétraédriques de quelques dizaines de nanomètres, de ferrite de nickel $\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_{2+z}\text{O}_4$ (avec $0 < z < 1$). La couche interne est au contraire continue et se compose de chromite mixte de fer et de nickel $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{x+y}\text{Cr}_{2-y}\text{O}_4$ (avec $0 \leq x, 0 \leq y$).

Selon les auteurs, quelques modifications sont perçues concernant la morphologie de la couche externe. Carette [CAR02] observe des plaquettes qui sont identifiées comme de l'hydroxyde de nickel par Angeliu *et al.* [ANG93] Elles pourraient provenir d'une précipitation lors du refroidissement tout comme les filaments dont la présence est relevée par Delabrouille [DEL04].

Les études les plus récentes de Carette et Marchetti tendent à montrer que la couche externe est de façon globale issue de la précipitation des espèces dissoutes dans le milieu dès lors que la limite de solubilité est atteinte.

La couche protectrice est alors définie par la couche interne de chromite mixte. Dans certains cas, des nodules de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont également observés à l'interface oxyde/alliage et leur présence semble correspondre à une zone déchromée dans l'alliage sous-jacent [CAR02, MAR07]. Marchetti montre en particulier que ces nodules dépendent de la présence de défauts dans l'alliage avant l'essai de corrosion. La densité de nodules augmenterait avec le taux de défauts jusqu'à former une couche continue.



La cinétique d'oxydation sous vapeur d'eau du nickel est fortement dépendante de la teneur en O_2 [GAL10]. La compétition entre l'adsorption d'un atome d'oxygène et l'adsorption d'un groupe hydroxyle et d'un atome d'hydrogène en serait la cause. Ainsi, plus la fraction en O_2 diminue plus, la cinétique est lente [PAY09].

I-2-B La diffusion

La corrosion d'un matériau correspond à sa détérioration due à l'interaction entre le matériau et le milieu avec lequel il est en contact. A basse température pour un alliage métallique, lorsque le milieu est un électrolyte, la corrosion est dite électrochimique. Plusieurs étapes font partie du mécanisme de corrosion, les réactions d'interface, le transport des différentes espèces dans l'électrolyte mais également dans la couche d'oxyde. En augmentant la température, les réactions sont plus ou moins favorisées. En particulier, le transport en phase solide est fortement influencé par la température. A basse température, le transport dans la couche d'oxyde est dû au champ électrique qui apparaît entre l'interface électrolyte/oxyde et l'interface oxyde/alliage. A haute température, le phénomène de transport majoritaire dans la couche d'oxyde est la diffusion par gradient de potentiel chimique.

2-B-1 La diffusion dans l'oxyde

Les oxydes présentent souvent un certain écart à la stœchiométrie. Pour un oxyde donné, cet écart caractérise en fait la présence de défauts ponctuels. Ces derniers sont à l'origine de mouvements à l'échelle atomique et sont responsables de la diffusion dans le cas d'un monocristal, ou dans le volume d'un grain d'oxyde. Cette notion de défauts ponctuels dans les oxydes a permis de modéliser les phénomènes de corrosion par un régime pur de diffusion en développant la théorie de Wagner [KRO74, SOU06].

La diffusion dans l'oxyde comme étape limitante est l'hypothèse de base de la théorie de Wagner. Cette théorie permet la description du cas idéal de la croissance d'une couche d'oxyde compacte et adhérente. Le point de départ de ce modèle est de simplifier le substrat oxydé à un métal monocristallin et le milieu oxydant à un gaz. En supposant que les vitesses de réaction des processus aux interfaces milieu/oxyde et oxyde/métal sont quasiment infinies devant la diffusion des ions dans l'oxyde, l'épaisseur de la couche d'oxyde (ou le gain de masse) s'exprime en fonction de la racine carrée du temps.

D'après les résultats de corrosion en présence d'eau, il apparaît que la théorie de Wagner ne suffit pas pour modéliser les couches d'oxyde duplex formées sur les alliages de type Fe-Ni-Cr.

2-B-2 Courts-circuits de diffusion

La diffusion est un phénomène thermiquement activé. Le coefficient de diffusion D d'une espèce M dans un solide S est donné par l'expression :

$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$	Expression I-1
-------------------------------------	----------------

, où E_A est l'énergie d'activation, D_0 est le facteur de fréquence, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue.

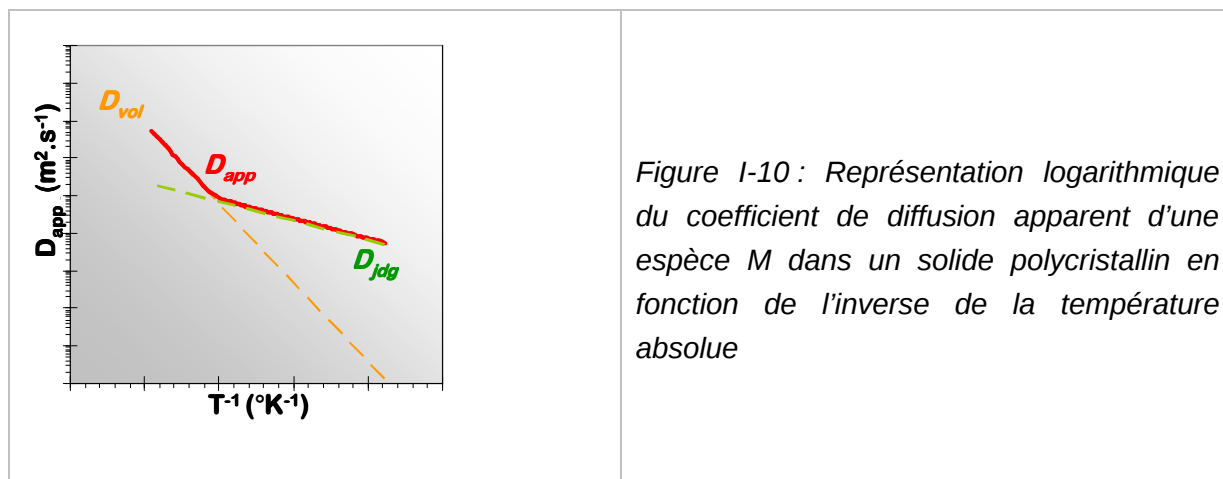
Lorsqu'un solide est polycristallin, il présente des défauts bidimensionnels, les joints de grains et des défauts linéaires, les dislocations. Ces défauts peuvent être des courts-circuits pour la diffusion. Par conséquent, deux régimes de diffusion se distinguent. La diffusion via le réseau de courts-circuits, caractérisée par un coefficient de diffusion via les courts-circuits D_{cc} , prédomine pour des températures inférieures à une température de transition de l'ordre de la demi-température de fusion $\frac{T_f}{2}$ (Sarrazin *et al.* [SAR00] précisent que cette température de transition est comprise entre $\frac{T_f}{2}$ et $\frac{2}{3}T_f$). Au-delà de cette température, il y a suffisamment d'énergie pour que la diffusion en volume D_{vol} soit majoritaire.

Les deux coefficients dépendent de la température selon l'Expression I-1. Toutefois, le coefficient de diffusion réel (ou apparent D_{app}) peut être décomposé en deux termes en fonction de la fraction de joints de grains f [PHI90].

$D_{app} = (1 - f)D_{vol} + fD_{cc}$	Expression I-2
--------------------------------------	----------------

Ainsi, en représentant le coefficient de diffusion apparent en fonction de l'inverse de la température les deux régimes limites se démarquent bien (Figure I-10).

Ces deux régimes de diffusion se retrouvent à la fois pour la diffusion des espèces ioniques dans les oxydes formés et pour la diffusion des atomes de l'alliage. Si l'oxydation sélective d'un élément de l'alliage comme le chrome a lieu alors, dans certains cas, une couche déchromée peut être observée que ce soit en corrosion haute température aqueuse sous vapeur [OST04, CHE06] ou en phase liquide [CAR02].



I-2-C La dissolution

Une des conséquences de la corrosion est parfois la modification du milieu sans dégradation notable du matériau métallique. Dans le circuit primaire des REP, c'est ce phénomène qui est observé suite à la corrosion généralisée. Les produits de corrosion radioactifs viennent se déposer en certains endroits et augmentent les risques pour le personnel d'exploitation et de maintenance. Deux isotopes radioactifs sont particulièrement concernés, le ^{58}Co et le ^{60}Co . Ils proviennent de la capture neutronique soit du nickel (se transformant alors en ^{58}Co), soit du cobalt présent en tant qu'impureté. Les alliages responsables sont de type Fe-Cr-Ni (comme les aciers 304L et 316L et les alliages 600 et 690) c'est-à-dire de la même famille que ceux envisagés pour le RESC.

Par ailleurs, Marchetti [MAR07] montre que la présence de cristallites de ferrite de nickel à la surface de la couche d'oxyde formée sur des alliages de type A600 et A690 en milieu de type primaire est due à la saturation du milieu en espèces dissoutes. Celles-ci précipitent alors à la surface de la couche d'oxyde protectrice.

La formation d'une couche d'oxyde de surface peut aussi provenir de la redéposition selon Berge [BER72] ou Delabrouille [DEL04]. Ce dernier montre effectivement la précipitation d'oxyde de fer et de nickel sur des échantillons de chrome pur due à la corrosion du dispositif expérimental contenant les échantillons. De la même façon, Berge attribue la formation de cristallites de magnétite sur des échantillons d'alliages inoxydables en milieu aqueux à haute température à la corrosion de l'autoclave les contenant. La corrosion de l'autoclave provoquerait la saturation du milieu en hydroxyde ferreux qui se transformerait en magnétite d'après la réaction de Schikorr.

I-2-D Effet de l'état de surface

Parfois, sur un même matériau, la couche d'oxyde formée en surface est différente dans les mêmes conditions d'oxydation lorsque l'état de surface des échantillons varie. L'état de surface joue clairement un rôle dans ces modifications. Trois paramètres peuvent intervenir : la rugosité, l'orientation cristallographique ou la densité de dislocations [ARM87, LAC85].

Ostwald *et al.* [OST04] montrent que différents états de surface conduisent à différentes épaisseurs et compositions de couches d'oxyde sur des alliages de type Fe-Cr-Ni sous différentes atmosphères contenant de la vapeur d'eau. Les échantillons sont soit polis par électropolissage, soit polis mécaniquement, soit usinés à la meule, soit sablés. Les auteurs concluent que les déformations favorisent les courts-circuits de diffusion pour le chrome dans l'alliage ce qui a pour conséquence de former des couches d'oxyde plus protectrice.

Robertson [ROB91] utilise les études de Maekawa *et al.* [MAE64, MAE68] et de Warzee *et al.* [WAR64, WAR67, WAR67a] pour souligner l'influence de l'état de surface sur la corrosion de l'alliage 304 en milieu aqueux. Il relève que pour des températures comprises entre 200 et 400 °C, la constante parabolique obtenue à partir de surface électropolie est de un à deux ordres de grandeurs plus petite que dans le cas d'une surface usinée (c'est-à-dire possédant une densité de dislocations plus importante sur une profondeur de l'ordre de 10 µm). L'opposé a lieu en phase vapeur à partir de 400 °C. Il attribue cette inversion à l'effet de la température. La germination de chromine serait favorisée à haute température par la présence des défauts de types joints de grains et dislocations et conduirait à des cinétiques plus faibles. Au contraire, en phase liquide, la rugosité de surface favoriserait les réactions d'oxydation.

Carette montre sur l'alliage 690 en milieu primaire de type REP (325 °C) que l'augmentation du taux d'écrouissage de l'alliage entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour un temps donné [CAR02]. Or, les défauts peuvent jouer le rôle de sites préférentiels de germination et favoriser l'oxydation comme le souligne Favergeon dans ses travaux [FAV06]. Marchetti [MAR07] propose ainsi de relier le taux de défauts dans l'alliage à des sites préférentiels pour la germination de chromine.

I-2-E Les mécanismes pour les couches doubles d'oxyde

Au vue des similitudes concernant les couches d'oxydes doubles formées sur les aciers en milieu aqueux, les mécanismes proposés dans le cas d'eau sous critique (en phase liquide ou gazeuse) sont à prendre en considération.

2-E-1Le mécanisme de Robertson en phase solide

L'intérêt de ce mécanisme est de proposer une édification de la couche externe adaptée aussi bien pour un milieu oxydant liquide que gazeux. Il repose sur un transport en phase solide limitant. Les principales caractéristiques de ce mécanisme sont listées ci-dessous (voir Figure I-11).

- La couche externe croît par diffusion des cations fer vers l'interface milieu/oxyde à travers les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains.
- La diffusion du chrome et celle du nickel sont nettement plus faibles dans la couche interne de chromite mixte en comparaison à celle du fer. Ceci expliquerait pourquoi la couche externe est essentiellement constituée d'oxyde de fer alors que la couche interne s'enrichit en chrome et en nickel.
- Il y a conservation de la quantité de matière de l'alliage : en considérant que le rapport de Pilling-Bedworth du spinelle vaut 2, l'épaisseur de chaque couche d'oxyde est équivalente. Par conséquent, les teneurs des éléments d'alliage restant dans la couche interne doivent être le double de celles de l'alliage.
- La couche de chromite ralentit la diffusion des cations de fer alimentant la couche externe. L'avancement de la réaction d'oxydation est donc contrôlé par la diffusion dans la couche interne.
- De la microporosité ou des nanopores permettent d'alimenter en espèce oxydante la croissance de la couche d'oxyde interne à grains fins. Ce point est très discuté car ces nanopores n'ont pas été observés. De plus, ces courts-circuits ne seraient valables que pour l'espèce oxydante et aucunement pour le transport des cations à travers la couche d'oxyde interne.

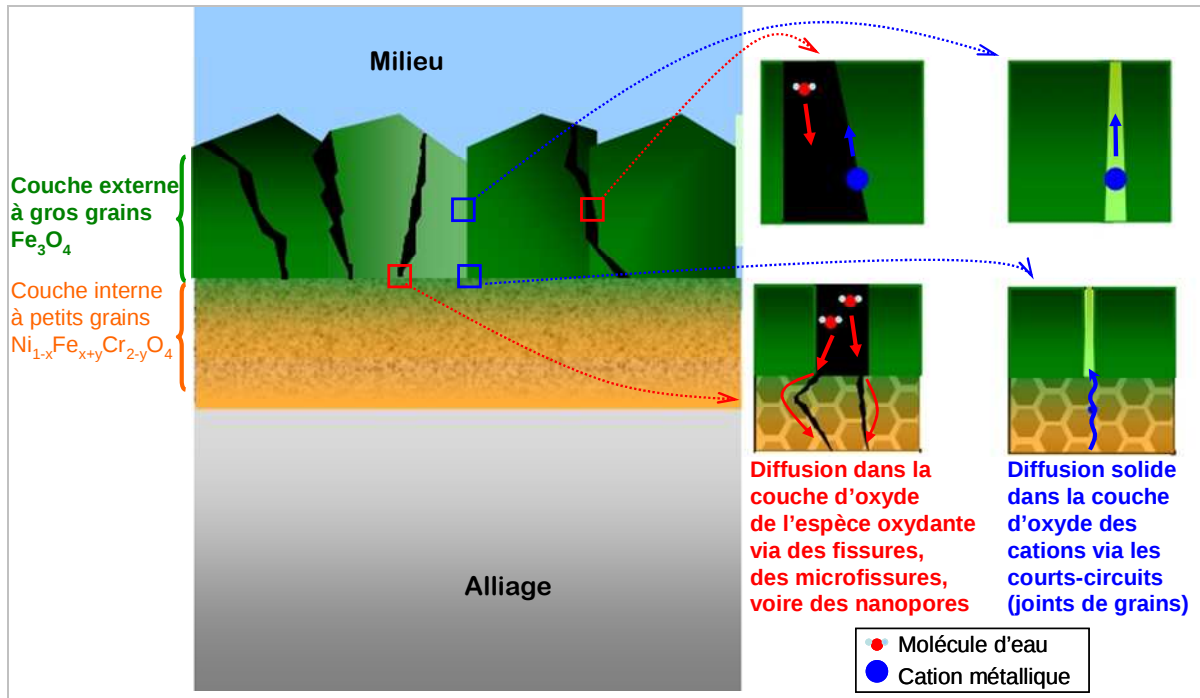


Figure I-11 : Schéma du modèle de Robertson de l'oxydation d'aciers à haute température en présence d'eau en phase vapeur ou en phase liquide.

2-E-2Le mécanisme de dissolution-précipitation

Au contraire du mécanisme précédent basé sur un mécanisme de transport des cations en phase solide uniquement dans la couche externe, ce modèle suppose la formation de cette couche externe après la dissolution du métal puis la précipitation de la couche externe sur la couche interne [LIS87]. Les cations métalliques issus de la corrosion de l'alliage diffuseraient à travers la couche interne puis seraient relâchés dans la phase liquide. Localement, la sursaturation en cations entraînerait alors la précipitation de la couche d'oxyde externe. Lister *et al.* ont développé un modèle pour ce mécanisme en exprimant le flux de cations traversant la couche d'oxyde interne en fonction de la formation de la couche externe et du relâchement des cations dans le milieu.

Ce mécanisme se limite donc au cas de corrosion en phase liquide alors que Robertson tente d'uniformiser les résultats entre phase vapeur et phase liquide. La question du choix d'un mécanisme rejoint celle du comportement de l'eau supercritique. Faut-il considérer un comportement de type gazeux ou de type liquide ?

Une des limites de ce mécanisme réside dans l'origine des cations formant la couche externe, celle-ci pouvant éventuellement se former par un mécanisme de redéposition [BER72].

2-E-3 Influence des défauts de l'alliage dans les mécanismes

Dans les mécanismes précédents, l'état de surface de l'alliage n'intervient pas directement sur la formation de la couche d'oxyde. Or, différentes publications relèvent une influence significative de l'état de surface sur les mécanismes d'oxydation à haute température [FAV06, ARM87, LAC85, MON04] et, en particulier, en eau supercritique [TAN08a].

Les travaux de Marchetti [MAR07] mettent clairement en évidence l'influence du taux de défauts sur le mécanisme d'oxydation des alliages de type Ni-Cr en milieu primaire de type REP (325 °C, 15,5 MPa). La densité de nodules de chromine à l'interface métal/oxyde augmente, expérimentalement, avec le taux de défauts présents initialement dans le métal. Le taux de défauts influence non seulement la structure de la couche mais aussi la cinétique d'oxydation à cause de la densité de nodules de chromine. La vitesse de croissance de la couche d'oxyde est accélérée pour un fort taux de défauts en comparaison à un échantillon à faible taux de défauts mais cette vitesse diminue plus rapidement avec le taux d'avancement de la réaction.

Marchetti propose alors une approche simplifiée tenant compte du taux de défauts via la fraction de courts-circuits f dans l'oxyde. En supposant, d'une part, que f est proportionnelle à la fréquence de germination et, d'autre part, que la fréquence de germination est proportionnelle au taux de défauts dans l'alliage, le modèle cinétique obtenu représente qualitativement l'allure des différentes cinétiques expérimentales, qu'elles soient de type logarithmique, parabolique ou asymptotique.

I-3 Bilan et démarche

Des similitudes sont observées entre corrosion en eau supercritique et corrosion à haute température en présence d'eau concernant la couche d'oxyde formée sur des alliages inoxydables de type Fe-Ni-Cr [WAS07, ROB91, MAR07]. Généralement, une couche duplex se forme. La couche externe est plutôt poreuse (voire discontinue) et ne contient pas de chrome (ou très peu). La couche interne constitue la couche protectrice du fait de son enrichissement en chrome.

Différents mécanismes de corrosion ont été élaborés pour décrire la corrosion à haute température en phase vapeur [ROB91] ou en milieu aqueux [LIS87, BER72] mettant en avant le pouvoir de solvant de l'eau liquide vis-à-vis des ions métalliques (solvatation ou formation d'hydroxyde) en comparaison à la phase gazeuse. Par conséquent, avant d'adapter un de ces mécanismes au cas de l'eau supercritique, il faut éclaircir le rôle de solvant de l'eau supercritique.

Si l'eau supercritique dissout les espèces ioniques comme l'eau liquide, alors il faut pouvoir prendre en compte la dissolution du métal comme composante de sa corrosion.

Dans le cas contraire, il faut être capable de dissocier les produits de corrosion issus des échantillons de ceux issus du dispositif expérimental (car il existe des parties froides ou certaines parties en condition sous critique). Nous avons proposé une solution à travers notre dispositif expérimental (présenté dans la partie III-A-1) pour à la fois limiter les pollutions et estimer le relâchement du matériau étudié.

L'étude du relâchement est la première étape pour la compréhension des mécanismes de corrosion en eau supercritique. La seconde étape réside dans l'édification de la couche d'oxyde. Les études de corrosion en eau supercritique s'attachent particulièrement à décrire la couche d'oxyde et la cinétique d'oxydation. Cependant, les mécanismes sont peu développés ou s'appuient sur les apparentes similitudes avec les conditions sous-critiques [WAS07]. La mise en place d'essais permettant l'analyse du type de croissance de la couche d'oxyde s'est fondée sur deux types d'essais : les essais utilisant des marqueurs inertes et ceux employant des traceurs isotopiques.

D'après les résultats des publications recensées, pour une même famille d'alliages de type Fe-Ni-Cr, les cinétiques d'oxydation sont très différentes en fonction de l'élément de base de l'alliage, du fer ou du nickel [WAS07]. Pourtant, la structure de la couche d'oxyde semble similaire dans les deux cas. La teneur en chrome de la couche d'oxyde est présentée comme au cœur de cette différence de cinétique. Or, un traitement de grenaillage a permis d'augmenter la teneur en chrome de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800H (40Fe-30Ni-20Cr-2Mn-Si-Ti-Al) en eau supercritique [TAN08]. Pour mieux cerner l'influence de ces deux paramètres que sont la composition de l'alliage et l'état de surface, nos travaux ont tenté de discriminer les différents effets.

Pour conclure, l'objectif de ce travail est de proposer un mécanisme de corrosion des alliages de type Fe-Ni-Cr en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa.

- Dans un premier temps, il conviendra de définir un protocole expérimental adapté pour estimer le relâchement dû aux matériaux étudiés ou au dispositif expérimental.
- Dans un second temps, les essais de corrosion suivis de quelques caractérisations complémentaires permettront de décrire les couches d'oxyde formées sur les matériaux étudiés.
- Dans un troisième temps, des essais spécifiques viseront à caractériser les mécanismes de transport dans la couche d'oxyde.
- Enfin, les résultats amèneront à la proposition d'un mécanisme de corrosion pour chacun des deux matériaux étudiés.

En parallèle, l'influence de l'état de surface initial sera étudiée dans le but de proposer des solutions pour améliorer la résistance à la corrosion en eau supercritique. L'étude des phénomènes de transport prenant en compte ce paramètre permettra de mettre en relation l'état de surface du matériau en regard de la formation de la couche d'oxyde, puis de proposer un mécanisme de corrosion exprimant l'effet de l'état de surface.

Deuxième partie

Méthodes expérimentales et Matériaux

II Méthodes expérimentales et Matériaux

Les conditions d'utilisation envisagées pour le RESC ne laissent que peu de marge de manœuvre sur la composition chimique du milieu mais ouvrent la problématique du choix du matériau. Le chapitre précédent a présenté les grandes classes de matériaux retenus et les particularités de la corrosion en eau supercritique. Le but de ce travail consiste à mieux comprendre les mécanismes de corrosion dans ces conditions pour proposer des critères de choix pour les matériaux. Différents leviers peuvent être actionnés : la composition, la microstructure du matériau mais aussi l'état de surface de celui-ci. En effet, les réactions mises en jeu sont avant tout des réactions hétérogènes donc des phénomènes d'interfaces.

Ce chapitre détaille, dans un premier temps, la méthode expérimentale choisie en abordant le dispositif d'essai, les conditions en termes de milieu et de mise en forme d'échantillon. Dans un second temps, les techniques de caractérisations employées pour analyser les oxydes formés au cours des essais sont présentées selon les informations spécifiques qu'elles apportent, que ce soit pour la morphologie, la composition chimique, ou encore la structure. Enfin, les matériaux étudiés sont décrits dans leurs conditions initiales selon la composition, la forme et l'état de surface.

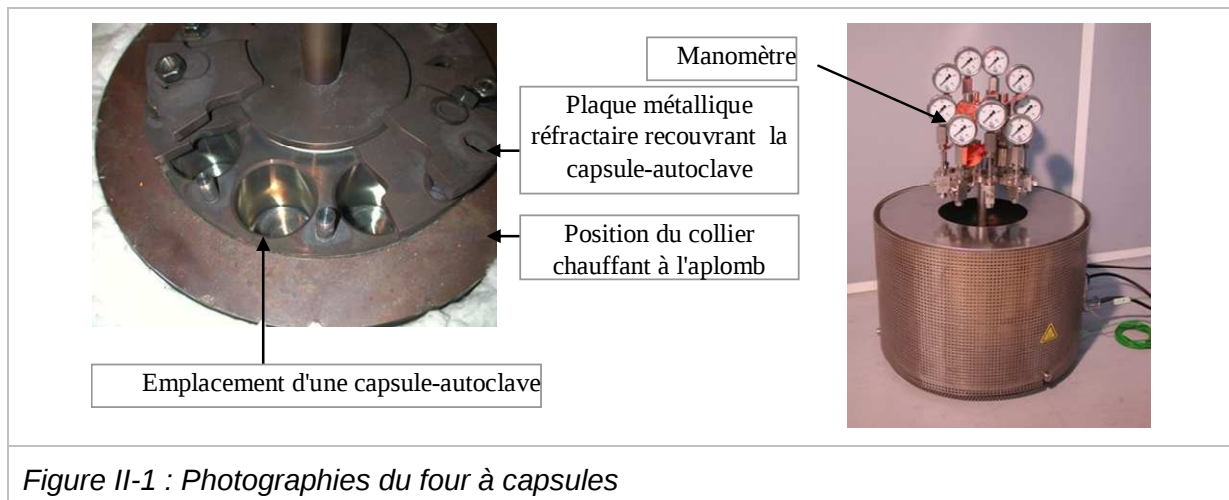
II-1 Méthode d'essai

Se situant entre l'oxydation en phase vapeur et la corrosion aqueuse en phase liquide (phases sous critiques), la corrosion en eau supercritique nécessite de prendre en compte non seulement la formation de la couche d'oxyde mais également le phénomène de relâchement dans le milieu voire les interactions électrochimiques de type couplage galvanique. En corrosion aqueuse, le couplage entre deux matériaux (ou deux surfaces) différents induit une modification de leur comportement : le matériau le moins noble se corrodant au profit du matériau le plus noble. Pour éviter les couplages, les échantillons sont généralement isolés électriquement entre eux et du matériau constituant le système d'essai. Toutefois, dans ce travail, pour s'affranchir de ces interactions, un seul matériau est employé pour chaque essai : le matériau d'étude est également le matériau du système. Par conséquent, des capsules-autoclaves, ou mini-autoclaves, ont été usinées et mises en essai dans un four à capsule.

II-1-A Le dispositif expérimental : le four à capsules

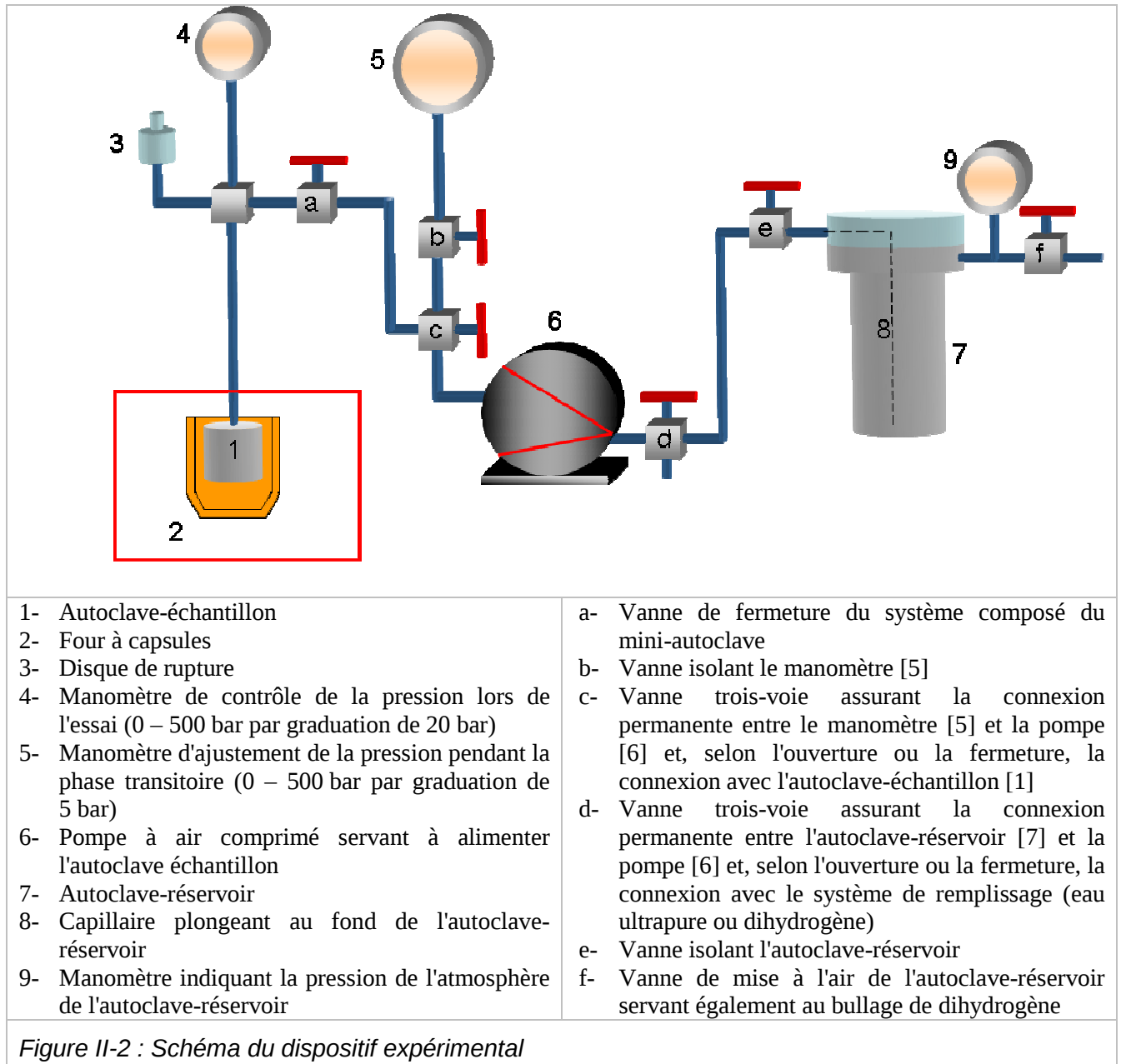
Le four (Figure II-1) a été spécialement conçu pour des capsules cylindriques de dimensions de l'ordre de 70 mm de hauteur et 50 mm de diamètre. Le chauffage du four est assuré par un collier chauffant de 3000 W. Il entoure la partie utile du four représentée par un anneau regroupant 9 emplacements spécifiques usinés dans un bloc d'alliage 316L. Le coffret de commande contrôle la montée en température par l'intermédiaire de deux thermocouples : le premier thermocouple, sur le collier chauffant, agit comme sécurité pour l'intégrité du système, le deuxième, situé dans la partie utile du four sous l'emplacement d'une capsule (dans la masse du corps), définit la température cible. L'isolation thermique de l'appareil est assurée par de la laine isolante. Lors d'un essai, les capsules-autoclaves sont placées dans les emplacements spécifiques et sont recouvertes par des plaques métalliques réfractaires (en alliage 316L) surmontées de laine isolante.

Chaque capsule est reliée à un manomètre, à une vanne et à un disque de rupture (ou à une soupape de sécurité) placés en partie froide du four à capsule. Le volume étant fixé par l'éprouvette-autoclave et la température par les conditions de l'essai, la pression est alors ajustée par injection d'eau via une pompe à air comprimé. En cas de suralimentation en eau, la pression devient trop forte. Elle est alors abaissée par ouverture de la vanne. Le système n'est donc pas complètement fermé, cependant, ces ajustements ont lieu lors d'une phase de transition dont la durée est de l'ordre de 24 à 48 h. Afin de diminuer l'impact de cette phase d'ajustement, la durée minimale d'un essai est environ 10 fois plus longue.



L'alimentation en eau des capsules s'effectue à l'aide d'une pompe et d'un autoclave servant de réservoir. Cet autoclave de 1,5 L est fermé hermétiquement pour assurer le contrôle de son atmosphère gazeuse. Il possède deux sorties en position haute :

- La première laisse passer un capillaire et est connectée à l'entrée de la pompe par une vanne trois-voies.
- La seconde sert à la mise à l'air et à l'étape de bullage lors du remplissage en eau du réservoir.



II-1-B Essais de corrosion

La conception européenne du réacteur à eau supercritique constitue le point de départ du choix des conditions de travail. Ehrlich et al. [EHR04] précisent à partir des recommandations de Bitterman [BIT03] que les conditions les plus sévères seraient atteintes dans le cœur du réacteur. Pour le caloporteur, la pression est fixée à 250 bar et la température maximale du matériau à 620 °C pour la gaine de combustible. Pour nos expérimentations, ces conditions limites ont été approchées au mieux. La température d'essai est de l'ordre de 600 °C (± 5 °C) et la pression est d'environ 250 bar (± 5 bar).

La chimie de l'eau demeure un autre problème. Par exemple, pour les réacteurs actuels à eau pressurisée, la chimie de l'eau est contrôlée par des ajouts. L'acide borique permet de réguler la réactivité, alors que le dihydrogène diminue la formation de dioxygène par radiolyse. Il a été montré qu'une quantité supérieure à 0,5 ppm en masse suffisait pour contrôler au mieux cette réaction. Aussi, une quantité de 2 à 4 ppm en masse de H₂ est maintenue dans l'eau. Enfin, LiOH à quelques ppm en masse ajuste le pH aux valeurs adéquates.

Dans le cas du RESC, le système est prévu pour un cycle direct, il faut éviter une corrosion préférentielle de certaines zones par rapport à d'autres. En effet, la présence d'impuretés ou de produits de relâchement dans l'eau peut engendrer des précipitations non désirées dans certaines parties du réacteur dues à la forte variabilité des propriétés de solvation de l'eau avec la température au voisinage du point pseudo-critique (voir état de l'art-propriétés de l'eau supercritique). Il est donc impératif de bien contrôler le milieu pour limiter la présence d'impuretés dans le cas d'un réacteur nucléaire. Dans notre étude, les essais ont été menés avec de l'eau ultrapure d'une résistivité de 18,2 MΩ.cm.

Notre système ne permet pas d'alimenter directement une capsule autoclave avec l'eau ultrapure. Un autoclave réservoir est utilisé comme intermédiaire mais favorise le contrôle de la chimie du milieu réactionnel. Avant un essai, le réservoir est vidangé et rincé par de l'eau ultrapure. Puis, pour l'essai, il est rempli de 750 mL d'eau ultrapure. Cette étape provoque la mise à l'air de l'eau qui doit donc être désaérée. Le protocole établi est le suivant :

- Du dihydrogène est injecté par le capillaire jusqu'à une surpression de 7 bar.
- Un dégazage est ensuite opéré par la deuxième vanne du réservoir.
- Ces deux étapes sont répétées deux fois.
- Les deux vannes sont ouvertes et réglées pour obtenir un flux régulier de H₂ avec une surpression de l'ordre de 2 bar dans le réservoir (pour éviter une entrée d'air). Enfin, le bullage de H₂ est effectué pendant 45 min.

II-1-C Essais de traceur isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

Ces essais ont été réalisés dans l'optique d'étudier le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. Seule la mise en place de l'essai est abordée dans ce paragraphe. Le principe de ces essais est décrit ultérieurement avec la technique de caractérisation adaptée dans la partie II-2-E.

Ces essais s'appuient sur une double séquence : la première séquence est réalisée comme les essais précédents alors que la deuxième s'effectue avec un milieu fortement enrichi en isotope de masse 18 de l'oxygène. Si les faibles volumes mis en jeu pour un essai (de l'ordre de 4 mL) seraient favorables à l'utilisation d'une eau marquée H_2^{18}O quasi-pure, le système d'alimentation d'une capsule induit un volume mort plus important. De plus, le prix élevé d'une eau marquée H_2^{18}O nous a conduits à la diluer avec de l'eau ultrapure pour obtenir un volume d'eau marquée suffisant. Ainsi, le ratio isotopique de l'oxygène de masse 18 dans la solution de travail atteint une valeur de 10%.

La première séquence se déroule donc comme un essai préalablement décrit. A la fin de celle-ci, les capsules sont retirées pour que le milieu d'essai de cette première séquence en soit complètement extrait. Le prélèvement du milieu suit le protocole présenté dans le paragraphe II-1-B. Les capsules-échantillons sont donc vidées et « purgées » par de l'hélium sous pression. La préparation de la deuxième séquence débute dès que la première se termine. Le dispositif d'alimentation en eau est nettoyé par rinçages (avec de l'eau ultrapure) et purges successives (l'eau en sortie est contrôlée par conductimétrie). Une fois « propre », l'autoclave réservoir est rempli par 200 mL du mélange d'eau marquée à 10% en isotope ^{18}O . Puis les étapes du bullage se succèdent comme précédemment. Enfin, une légère purge du système permet à la fois d'éliminer les bulles de gaz et de rincer la tuyauterie avec le mélange marqué. Le reste de la seconde séquence suit les mêmes étapes qu'un essai classique.

L'objectif de ces étapes est d'obtenir des teneurs en O_2 et en H_2 dissous du même ordre lors de chaque séquence pour modifier le moins possible le milieu de réaction. Il convient également de vérifier que l'intégrité de la couche d'oxyde ne soit pas altérée à cause de la succession de ces séquences.

II-1-D Les différents types d'échantillons

Si le mini-autoclave est déjà un échantillon, il ne permet pas de suivre le gain de masse dû à la croissance de l'oxyde. Pour pouvoir le mesurer, des plaquettes ont été installées dans les capsules-autoclaves selon les besoins.

1-D-1 Le mini-autoclave échantillon

Le mini-autoclave est constitué de trois parties (Figure II-3-a) : une partie cylindrique tubulaire dans laquelle se vissent le couvercle et le fond. Ce sont ces deux derniers éléments qui sont particulièrement étudiés du fait de leur surface plane adaptée aux techniques de caractérisation employées.

Les dimensions d'une capsule sont, par ailleurs, limitées par l'espace qui leur est attribué dans le four, soit 55 mm de diamètre pour une profondeur de 70 mm. Les dimensions ont été optimisées à 68 mm de haut pour un diamètre de 50 mm. Pour ne pas subir de déformation par fluage lors des essais, compte-tenu de la température importante de 600°C et de la forte pression (25 MPa), l'épaisseur de paroi est fixée à 10 mm, ce qui se traduit par une contrainte maximale circonférentielle de l'ordre de 50 MPa en utilisant l'approximation suivante (valable pour un tube) :

$$\sigma_{\max} = \frac{P_{\text{int}} (R_{\text{ext}}^2 + R_{\text{int}}^2)}{(R_{\text{ext}}^2 - R_{\text{int}}^2)}$$

Expression II-1

, où $\sigma_{\max}$ est la contrainte, P_{int} est la pression appliquée dans le tube (renfermant le milieu d'étude à 250 bar), R_{int} et R_{ext} correspondent respectivement aux rayons interne et externe du tube.

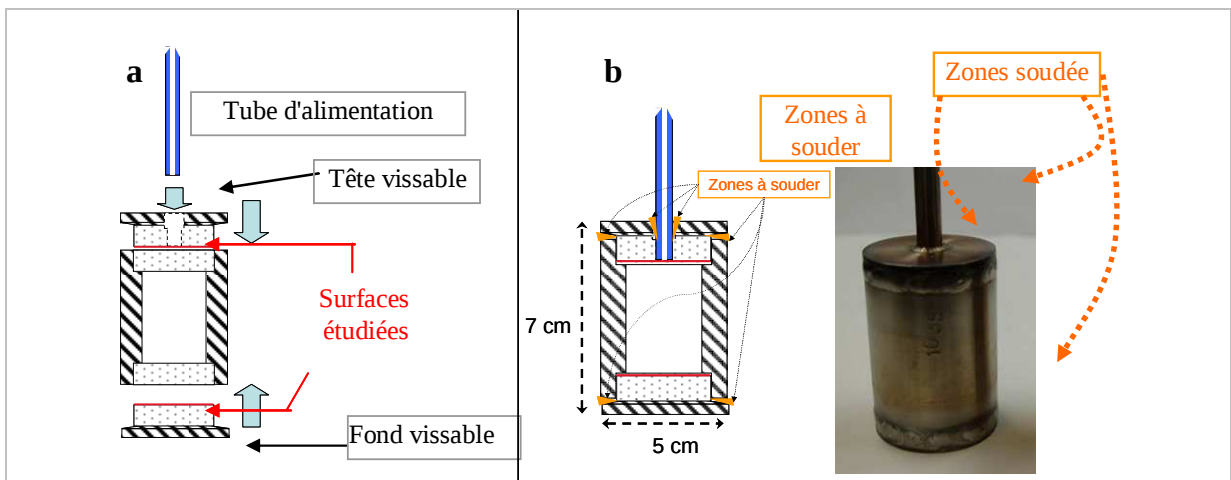


Figure II-3 : Schémas en coupe (a) avant et après fermeture et photographie (b) d'un mini-autoclave échantillon

Au niveau de la tête et du fond de la capsule, l'épaisseur atteint 16 mm et l'interface est plane. Les contraintes y sont donc négligeables et la surface est mise à profit comme surface d'analyse après essai. Si la fermeture de la capsule est opérée en premier lieu par les vissages de la tête et du fond de la capsule, l'étanchéité est assurée par des soudures aux endroits critiques (voir Figure II-3-b).

Les mini-autoclaves sont donc usinés dans le matériau d'étude et possèdent un volume libre de l'ordre de 30 mL qui peut être valorisé par insertion de coupons plans.

1-D-2 Les plaquettes

Dans le cas d'utilisation de coupons plans à l'intérieur d'une capsule échantillon. Les risques de pollutions et de couplage sont limités en usinant les plaquettes, les tiges filetées et les boulons fixant les plaquettes dans le même alliage (ou nuance très proche) que celui de l'autoclave.

Les coupons sont des parallélépipèdes percés par un trou de 1 mm de diamètre. La surface principale mesure 30 x 20 mm². Deux types de plaquettes ont été corrodés :

- les plaquettes fines de l'ordre de 1 mm d'épaisseur ont servi à mesurer le gain de masse ;
- les plaquettes épaisses de 5 mm répondent à une exigence expérimentale pour l'étude de l'état de surface.

Le grenaillage a été choisi comme technique d'écrouissage de la surface. S'il est appliqué sur une seule surface, les contraintes engendrées déformeraient les plaquettes fines (pour les matériaux étudiés). De même, les deux surfaces principales d'une plaquette ne pouvant pas être grenée rigoureusement de façon identique, la plaquette serait déformée par les contraintes résiduelles. L'épaisseur de 5 mm a été fixée pour ne pas risquer une déformation des plaquettes.

1-D-3 Préparation des surfaces

Pour un phénomène dépendant des réactions aux interfaces comme la corrosion, la surface du matériau en contact avec le milieu agressif joue un rôle significatif. Trois sortes de surface sont rencontrées dans ce travail :

- la surface brute d'usinage (au tour) des faces internes d'une capsule-autoclave,
- la surface polie jusqu'à un aspect miroir,
- la surface grenée.

La surface brute d'usinage est obtenue suite à l'usinage des mini-autoclaves. Les surfaces sont usinées au tour et sont donc écrouies. En raison du système choisi, ce type de surface apparaît forcément au cours des essais au niveau des parois internes de l'autoclave.

La surface polie miroir représente ici la surface expérimentale de référence. Elle est le résultat de polissages successifs. Les premières étapes se déroulent sur du papier abrasif de carbure de silicium en diminuant au fur et à mesure la granulométrie jusqu'au grade 2400. Ensuite, la granulométrie diminue encore à 3 puis 1 μm à l'aide de solutions diamantées. Enfin, la dernière étape est un polissage de finition à partir d'un gel d'alumine (OPA) commercial dilué à l'eau permutée.

Les deux surfaces précédentes présentent donc des différences en termes de rugosité et en termes d'écrouissage sous-jacent dues à leur différence de préparation. Le but de la surface grenillée est de se limiter à l'effet de l'écrouissage en s'affranchissant de l'effet de rugosité. Pour cela, il faut introduire de l'écrouissage suffisamment profondément pour pouvoir polir la surface jusqu'à une finition miroir tout en conservant un écrouissage significatif sous cette surface polie. Ce type de surface sera dite grenillée-polie.

Finalement, un mini-autoclave peut présenter un seul état de surface, l'état usiné, mais ses faces planes peuvent aussi être polies. Par contre, les plaquettes, étant découpées différemment, sont systématiquement polies miroir exception faite des surfaces grenillées. Aussi, pour limiter les effets de bords, toutes les tranches des plaquettes sont polies jusqu'au grade 1200 et les angles sont légèrement arrondis.

Enfin, avant la mise en place de l'essai de corrosion, les échantillons sont nettoyés au bain à ultrasons dans un mélange d'acétone et d'éthanol, puis rincés à l'éthanol et séchés à l'air comprimé.

II-2 Techniques de caractérisation

Le type d'essai mené ne permet pas de suivi in situ. Toutes les caractérisations ont donc lieu après l'essai et impliquent un refroidissement des échantillons. Les oxydes observés sont supposés identiques pour deux raisons :

- premièrement, les oxydes formés à haute température restent stables à température ambiante ;
- deuxièmement, le refroidissement est relativement rapide. Dès qu'un autoclave-échantillon est retiré du four, il atteint la température ambiante de l'air en une centaine de minutes. Les phénomènes de diffusion sont donc négligés pour cette phase de l'essai.

Le cœur de ce travail est constitué par la caractérisation fine des oxydes formés grâce notamment à un ensemble d'outils complémentaires.

II-2-A Caractérisation de la morphologie

Compte-tenu des épaisseurs des couches d'oxyde, allant d'une centaine de nanomètres à quelques dizaines de microns d'après la bibliographie (voir I-1-B), la microscopie électronique à balayage est une technique particulièrement adaptée pour observer la morphologie des couches d'oxyde. Pour une observation de surface, aucune préparation particulière n'est nécessaire si l'échantillon est suffisamment conducteur ce qui est le cas pour les matériaux métalliques et les oxydes étudiés. Cependant, pour observer l'épaisseur des différentes couches, une méthode de préparation de coupes transverses a été mise en œuvre. Cette préparation est présentée dans un second temps. Dans un premier temps, les particularités du microscope électronique utilisé sont exposées.

2-A-1 Le microscope électronique à balayage (MEB-FEG)

La microscopie électronique à balayage est un outil important pour réaliser des images à l'échelle submicrométrique pour les échantillons conducteurs et permet d'obtenir des informations topologiques mais aussi chimiques. Pour cette étude, le microscope utilisé est un MEB-FEG (pour *Field Emission Gun*) de type Ultra 55 de Zeiss disposant d'une colonne GEMINI[®], muni d'un canon à effet de champ et de trois détecteurs.

L'intérêt de ce type de colonne réside dans la capacité de travailler à basse tension (< 6 keV) tout en ayant une très bonne résolution et une brillance suffisante. Ceci est possible grâce à deux éléments :

- Le design de la colonne supprime les sources intermédiaires (*crossover*) dans la colonne (en comparaison à une colonne classique) et par conséquent limite la dispersion d'énergie (effet Boersch) du faisceau incident.
- Le système d'accélérateur de faisceau maintient une énergie de faisceau constante (15 keV) et optimisée dans la colonne ce qui rend le faisceau moins sensible aux champs magnétiques parasites. Les électrons sont ralentis ou accélérés ultérieurement à l'énergie voulue par une lentille électrostatique juste avant l'échantillon. La source à émission de champ émet donc des électrons à hautes énergies qui sont décélérés à l'énergie souhaitée.

Travailler à faible tension d'accélération diminue l'énergie des électrons primaires et, par conséquent, diminue les dimensions de la poire d'interaction. Cette conséquence a surtout un intérêt pour l'analyse chimique (voir II-2-B-1L'analyse sélective en énergie (EDX)

par analyse sélective en énergie EDX (pour *Energy Dispersive X-Ray spectrometry*) du spectre de rayons X émis par l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique.

Le premier détecteur, un détecteur d'Everhart-Thornley d'électrons secondaires, est positionné classiquement dans la chambre d'analyse. Il permet en particulier de réaliser une image topographique de la surface des échantillons oxydés.

Les deux autres sont situés dans l'axe du faisceau dans la colonne :

- Le détecteur d'électrons secondaires est placé au premier plan sur le trajet des électrons émis par la cible. Ainsi disposé, il présente une meilleure sensibilité que le détecteur classique. Ceci permet d'obtenir une meilleure résolution sur les forts grossissements et un meilleur contraste chimique sur les échantillons polis en coupe transverse (voir paragraphe suivant). Les images issues de ce détecteur seront notées électrons secondaires « inlens ».
- Le deuxième détecteur sert à analyser les électrons rétrodiffusés. Il est placé au second plan par rapport au précédent.

Ces deux détecteurs ont été utilisés pour réaliser des images en contraste chimique sur les coupes transverses. En effet, le taux de rétrodiffusion étant proportionnel à la racine carrée du numéro atomique moyen de la cible, une image en électrons rétrodiffusés affiche un contraste lié à la composition chimique. Ainsi, les éléments lourds apparaissent plus clairs que les éléments légers ou une couche d'oxyde de fer plus sombre que l'acier à cause de la présence d'oxygène.

Pour les électrons secondaires, le même type de contraste peut être observé car ils ont deux origines. Les électrons secondaires de type I sont issus des interactions inélastiques des électrons primaires du faisceau incident avec les électrons des éléments de la cible. Dans ce cas, il n'y a pas véritablement de contraste chimique. Toutefois, les électrons secondaires de type II sont engendrés par les électrons rétrodiffusés et sont donc indirectement liés au taux de rétrodiffusion et au contraste chimique. Pour des échantillons ayant subi un polissage de type miroir les irrégularités de surface sont négligeables, le contraste est donc essentiellement dû à la composition chimique (sauf présence de pores ou fracture de l'oxyde).

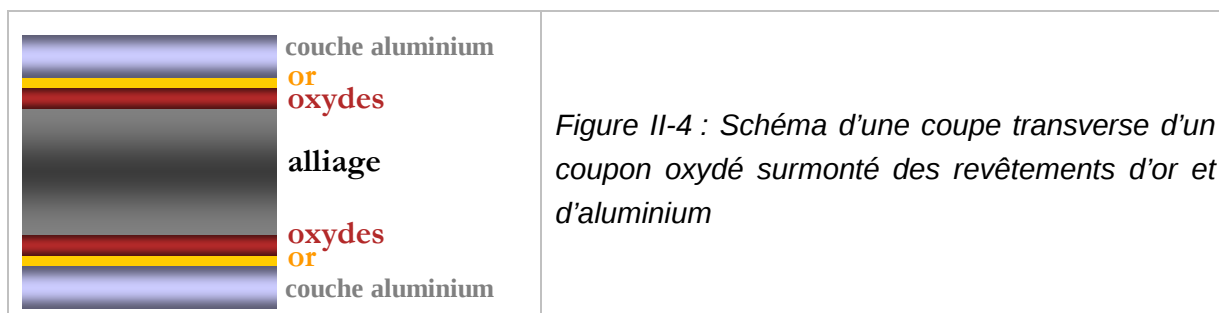
Pour ne pas avoir d'interférences avec un contraste topographique, il est nécessaire de bien préparer les coupes transverses des échantillons oxydés.

2-A-2 La préparation des coupes transverses

Des précautions ont été prises pour la préparation de ces coupes lors du tronçonnage et lors de l'enrobage pour s'assurer de l'intégrité de la couche d'oxyde. Ainsi, chaque échantillon est découpé par une tronçonneuse à l'aide d'un disque en résine contenant de l'alumine. Les deux paramètres contrôlés lors de cette découpe sont la vitesse d'avance du disque à 1 mm/s et sa vitesse de rotation à 2500 tr/mn pour limiter les contraintes sur la couche d'oxyde. Malgré cela, la couche d'oxyde est détériorée par arrachement. Une deuxième étape est donc nécessaire :

- La première découpe est d'abord recouverte d'un dépôt d'or (par pulvérisation cathodique) qui épouse les contours externes de l'oxyde. Ce dépôt d'or permet de repérer la surface externe de la couche d'oxyde lors de l'observation au MEB.
- L'échantillon « doré » est ensuite enroulé dans des feuilles d'aluminium (voir Figure II-4) qui assurent la tenue mécanique (grâce à la ductilité de l'aluminium qui est bien supérieure à celle de l'oxyde) des couches d'oxyde lors du polissage de la coupe.
- L'échantillon « enveloppé » est enrobé à chaud dans une résine conductrice pour faciliter le polissage (en le maintenant) et pour éviter les phénomènes de charge lors de l'observation au MEB.
- Après l'enrobage, un dernier tronçonnage dégage la coupe transverse et révèle l'empilement des couches tel que le montre le schéma ci-dessous (voir Figure II-4). Les étapes précédentes permettent donc de préserver la couche d'oxyde lors de cette nouvelle découpe.
- Pour finir, l'échantillon est poli en suivant le même protocole que la préparation des surfaces polies avant essai. Le polissage commence sur du papier abrasif du grade 800 au grade 2400, se poursuit par de la pâte diamantée de 3 puis 1 μm et enfin se termine par une suspension d'OPA (suspension d'alumine).

Au regard du contraste chimique, le dépôt d'or ($Z=79$) constitue l'élément le plus brillant sur les images des coupes transverses (car il s'agit de l'élément le plus lourd dans l'étude) et souligne l'interface oxyde/milieu supercritique. De la même façon, les couches d'oxydes sont plus foncées que la matrice essentiellement composée de fer ($Z=26$), de nickel ($Z=28$) et de chrome ($Z=24$) à cause de la présence d'oxygène ($Z=8$).



Pour résumer, au moyen du MEB-FEG, plusieurs informations sont recueillies :

- la taille de grain des oxydes par l'observation des surfaces des échantillons,
- la présence de plusieurs phases grâce aux coupes transverses observées en contraste chimique,
- les épaisseurs des couches d'oxyde,
- la présence d'oxydation interne
- et, enfin, la relation entre oxydation et microstructure de l'alliage.

Cependant, pour compléter l'analyse des couches d'oxyde, leur nature doit être identifiée et en particulier leur composition.

II-2-B Analyse chimique élémentaire

Lors des phénomènes de corrosion, le métal se trouve transformé sous différentes formes de produits de corrosion. Si l'oxyde protecteur solide est recherché, la dissolution sous forme ionique dans le milieu (comme en corrosion électrochimique) n'est pas totalement exclue. En conséquence, les analyses chimiques ont été réalisées pour déterminer la composition des oxydes formés et l'évolution de composition du milieu. Les techniques employées sont décrites ci-après.

2-B-1 L'analyse sélective en énergie (EDX)

L'analyse sélective en énergie appelée EDX ou EDS pour *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry* utilise un détecteur couplé au système du MEB-FEG et se fonde sur l'émission de rayons X caractéristiques de la cible sous l'effet du faisceau incident d'électrons. Le volume de l'émission dépend notamment de la tension d'accélération imposée : plus la tension est élevée, plus le volume de la poire d'interaction est important dans la cible.

Pour contrôler le volume de la poire d'interaction en fonction de la dimension des microstructures à analyser (tels que la couche d'oxyde ou les carbures présents dans le substrat métallique), les analyses ont été effectuées à "basse" énergie de 5 keV et à une "haute" énergie de 20 keV. Par simulation Monte-Carlo, la profondeur de pénétration peut être estimée pour une cible de fer en fonction de l'énergie du faisceau incident.

Une énergie de 20 keV est classiquement utilisée pour pouvoir exciter les raies K des éléments tels que le fer ($\text{Fe-K}\alpha_1 = 6,40 \text{ keV}$), le nickel ($\text{Ni-K}\alpha_1 = 7,48 \text{ keV}$) et le chrome ($\text{Cr-K}\alpha_1 = 5,41 \text{ keV}$). Des électrons incidents à 20 keV pénètrent jusqu'à une profondeur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ dans une cible de fer ce qui correspond à un volume sondé de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

Pour plus de précision, une énergie incidente de 5 keV diminue la profondeur de pénétration à 0,25 μm en première approximation. Par contre, l'analyse ne peut plus être réalisée sur les raies K des éléments fer, nickel et chrome. Les raies L sont donc utilisées ($\text{Fe-L}\alpha_1 = 0,705 \text{ keV}$, $\text{Ni-K}\alpha_1 = 0,852 \text{ keV}$ et $\text{Cr-K}\alpha_1 = 0,573 \text{ keV}$).

Toutefois, les limites de la résolution en profondeur, de l'ordre du micron, nécessitent l'emploi d'autres techniques de caractérisation pour des couches d'oxyde du même ordre de grandeur en épaisseur.

2-B-2 La spectrométrie à décharge lumineuse

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) permet l'analyse de pratiquement tous les éléments de la classification périodique provenant de matériaux conducteurs ou isolants. L'appareil fonctionne sur le principe d'érosion et d'excitation des espèces érodées par un plasma d'argon auquel est couplé un spectromètre. Le plasma d'argon est généré entre une anode et une cathode constituée par le matériau à analyser. Les cations argon (Ar^+) formés sont entraînés par la différence de potentiel vers la cathode et entrent en collision avec l'échantillon. Ces chocs provoquent l'éjection, couche par couche, des atomes du matériau vers le plasma. Ces atomes sont ensuite excités dans le plasma et le retour à l'état fondamental s'accompagne alors d'une émission de photons de longueur d'onde caractéristique pour un élément donné. Ainsi, la pulvérisation de l'échantillon par le bombardement d'ions argon génère une lumière spécifique à l'échantillon et des éléments qui le composent. Un polychromateur sépare ensuite les raies caractéristiques des différents éléments (voir Tableau II-1) qui sont analysées par des photomultiplicateurs.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire d'étude de la réactivité des surfaces et interfaces (LRSI) du CEA-Saclay en collaboration avec Michel Tabarant. L'appareil utilisé est de type GD-Profilier de marque Horiba-Jobin Yvon. La pureté du gaz argon est de 99,999%. Pour les analyses, le mode radiofréquence a été employé pour éviter les phénomènes de charge qui pourraient survenir à cause du caractère plus ou moins isolant des couches d'oxyde. En effet, les matériaux isolants accumuleraient les charges positives en fonctionnement en courant continu ce qui repousserait les cations argon de la surface à abraser. Le mode radiofréquence alterne sinusoïdalement à une haute fréquence de 13,56 MHz la polarité de l'échantillon qui se retrouve soit anode, soit cathode. Ceci permet d'entretenir la décharge et d'assurer l'érosion de l'échantillon.

Les autres paramètres de fonctionnement sont :

- une pression de 850 Pa d'argon et une puissance appliquée de 50 W qui vont jouer sur la vitesse d'érosion à travers la densité du plasma et l'énergie cinétique des ions argon) ;
- un temps de balayage de 30 s qui impose un flux d'argon avant la décharge pour chasser l'air et autres impuretés de la lampe.

La zone analysée s'étend sur un disque de 4 mm de diamètre. Si cette dimension est un avantage pour moyenniser l'information, elle constitue un désavantage par rapport au caractère local de l'analyse EDX. Toutefois, la SDL est particulièrement adaptée à l'analyse des surfaces et des couches car elle possède une très bonne résolution en profondeur de l'ordre d'un à quelques nanomètres. Avec une abrasion progressive de la surface vers le cœur du matériau, le profil qualitatif d'un élément, à travers la couche d'oxyde et le substrat métallique, peut être tracé aisément, contrairement au cas de l'EDX (qui nécessite une coupe transverse). De plus, en admettant certaines hypothèses, un profil semi-quantitatif peut être déduit (voir annexe 3). Les profils élémentaires ont donc principalement été réalisés par SDL, alors que l'analyse locale de certaines zones a été faite par analyse EDX.

Elément	Fe	Ni	Cr	O	Mn	Al	Si
Longueur d'onde utilisée (nm)	372	341	425	130	258	396	288

Tableau II-1 : Tableau des raies utilisées

Si la méthode s'avère très efficace en termes de rapidité d'utilisation, de haute résolution en profondeur et de répétabilité, il demeure un inconvénient majeur, elle est destructive. Pour cette raison, le dimensionnement des échantillons a été prévu pour pouvoir réaliser au moins deux impacts.

2-B-3 La spectrométrie d'émission atomique assistée par plasma

Basée sur le même principe que la SDL où la lumière émise par l'échantillon excité par le plasma d'argon est analysée, l'ICP/AES pour *Inductively-Coupled-Plasma / Atomic-Emission-Spectrometry* est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma d'argon généré par couplage inductif. Dans le cadre de nos essais, les mesures ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer Optima 2000. Une différence majeure avec la SDL réside dans l'état de l'échantillon : seules les solutions sont analysables. Pour un solide, il faut faire intervenir une étape de mise en solution par dissolution acide par exemple.

En fait, la solution à analyser est atomisée à température élevée (supérieure à 5000°K) pour rompre les liaisons moléculaires. Un atome peut ensuite être excité par le plasma et sa désexcitation émet un photon de longueur d'onde caractéristique. Dans des conditions fixées, l'intensité d'une raie caractéristique est proportionnelle à la concentration de l'élément associé dans la solution mère. Après étalonnage à l'aide de solutions de concentration connue, la teneur d'un élément peut donc être déduite de l'intensité de sa raie caractéristique.

Cette technique s'accorde donc à l'analyse quantitative des solutions aqueuses issues des essais de corrosion. Les résultats sont interprétés en tenant compte du protocole de prélèvement décrit ci-dessous. Au regard de la température et de la pression des essais, le prélèvement est effectué après le refroidissement de la capsule. Le protocole se déroule dans l'ordre suivant:

- La capsule est retirée du four.
- Après une demi-heure, la capsule est à température ambiante. Le manomètre indique 0 pourtant il existe généralement une légère surpression qui peut s'observer soit par l'expulsion de fines gouttelettes, soit par un souffle à l'ouverture de la vanne. Le raccord sur lequel sont montés le manomètre, la vanne et le disque de rupture est dévissé. La capsule n'est plus reliée qu'au tube d'alimentation soudé.
- Après rinçage à l'éthanol puis séchage, la vanne droite est remontée au bout du tube d'alimentation.
- De l'hélium, choisi pour son caractère inerte, est injecté à une surpression de l'ordre de 10 à 20 bar dans la capsule.

Le milieu est alors recueilli par l'effet conjugué de la pesanteur et de la pression du gaz inerte.

II-2-C L'analyse structurale

Pour identifier les oxydes formés, les ratios d'éléments métalliques ne suffisent pas toujours pour conclure. Pour certains oxydes, les écarts à la stœchiométrie peuvent être effectivement importants et plusieurs phases, voire des mélanges de phases peuvent coexister. L'analyse structurale permet de réduire les incertitudes.

Dans le cas de la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), l'échelle concernée est la distance entre atomes dans la matière. En effet, la longueur d'onde des rayons X, de l'ordre du dixième de nanomètre, est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires séparant deux plans d'une même famille d'un réseau cristallographique. La DRX sert donc à définir la structure cristalline d'un matériau.

Les diffractogrammes obtenus au cours de ces travaux de thèse ont été acquis par un appareil X'Pert MPD de chez Panalytical du LRSI du CEA-Saclay avec l'assistance de Alex Chénier. La raie Co-K α 1 du cobalt de 0,178897 nm de longueur d'onde (6,945 keV) est utilisée comme source de rayons X. Elle présente l'avantage de limiter le bruit de fond sur les matériaux contenant du fer en comparaison aux raies du cuivre (la raie Cu-K α 1 à

8 keV a une énergie suffisante pour exciter le fer et induire de la fluorescence qui rajoute du bruit de fond). Deux modes d'analyse ont été utilisés pour localiser qualitativement les phases présentes :

- L'analyse en mode $\theta - 2\theta$ consiste à balayer de l'angle d'incidence à une vitesse angulaire uniforme θ pendant que le détecteur se déplace à une vitesse angulaire double 2θ . Cette double rotation permet l'analyse de solide polycristallin à l'aide de la loi de Bragg. Pour un composé cristallin donné, le diffractogramme obtenu présente des pics de diffraction spécifiques à certains angles.
- Le second mode utilisé est l'incidence rasante entre la source et l'échantillon (l'angle est fixé entre la source et l'échantillon mais le détecteur reste mobile). Dans le cas précédent, le volume d'interaction est important et donne une information générale sur les solides cristallins sur une profondeur de l'ordre du micromètre. L'incidence rasante permet de contrôler la profondeur analysée dans l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence : plus l'angle d'incidence est grand, plus la profondeur de pénétration est grande. Ainsi, lorsque différentes couches d'oxydes sont considérées sur un substrat métallique, l'intensité des pics caractéristiques de chaque couche varie en fonction de l'angle d'incidence.

Les limites de la technique sont :

- les nombreuses superpositions de pics de diffraction pour des composés différents de structure similaire comme les oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 par exemple,
- la nécessité de la présence de phase cristalline.

Toutes les techniques (à l'exception de l'ICP-AES) présentées jusque-là permettent de qualifier la nature des oxydes formés mais n'indiquent pas directement le mécanisme de formation de ces oxydes. Des expériences spécifiques ont été mises en place dans le but de déterminer les types de mécanisme et ont fait appel à des techniques de caractérisation particulières exposées ci-après.

II-2-D Méthode de marqueur inerte et analyses par faisceau d'ions

2-D-1 Le marquage par plots d'or

L'utilisation de marqueur a pour objectif de déterminer le mécanisme de croissance d'un oxyde. Deux croissances limites sont à prendre en considération : la croissance interne (vers le cœur du matériau) et la croissance externe (du matériau vers le milieu). Ainsi, en utilisant un marqueur avant oxydation puis en le localisant, après une oxydation, par rapport à la couche d'oxyde et au substrat métallique, le type de croissance est déterminé ou, au moins, la contribution de chacune dans le cas d'un régime mixte.

Cependant, cette méthode doit répondre à trois exigences interdépendantes.

- Tout d'abord le marqueur doit être inerte vis-à-vis de l'oxydation, aussi bien en termes de réaction chimique qu'en termes de cinétique. De même, sa mobilité doit être réduite pour que sa localisation soit cohérente pour l'interprétation du mécanisme.
- La technique d'analyse dépend fortement du marqueur choisi et de l'épaisseur de l'oxyde. Le marqueur doit pouvoir être identifié sans interférence avec l'échantillon et plus l'oxyde est fin, plus la résolution de la technique est déterminante.
- Enfin, la technique de marquage doit correspondre à l'échantillon et aux conditions d'essai. Elle ne doit pas entraîner de modification significative de l'état de surface (défauts, état de contrainte, rugosité...)

Le principe a été employé dans diverses études et adapté en fonction des conditions aussi bien en oxydation haute température qu'en corrosion aqueuse. La méthode retenue pour les essais de corrosion en eau supercritique est celle décrite par Marchetti [MAR07] pour l'alliage 690 (Ni-31%Cr-10%Fe-1%Mn-1%Si-1%Mo) en milieu de type primaire de réacteur à eau pressurisée (solution aqueuse désaérée contenant 1000 ppm de H_3BO_3 et 2 ppm de LiOH) à 325 °C et 155 bar.

- Le marqueur est un métal noble, l'or.
- La technique de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est adaptée pour ce marqueur lourd sur un substrat métallique composé de fer, de nickel et de chrome. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.
- Le dépôt par pulvérisation cathodique d'or n'engendre pas de modification significative de l'état de surface dans les conditions fixées (voir III-3-A).

Etant données les différences de température (325 °C et 600 °C) et de milieu oxydant (milieu primaire et eau supercritique), l'emploi de ce marqueur a été retenu sous l'hypothèse d'inertie qui a été vérifiée par l'expérience.

2-D-2 La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

À l'image des électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford RBS (pour *Rutherford Backscattered Spectroscopy*) fait intervenir la rétrodiffusion de particules incidentes due à l'interaction avec les noyaux des atomes composant la cible-échantillon. Par contre, les énergies mises en jeu en RBS sont de 100 à 1000 fois supérieure pour la RBS et les particules incidentes sont des ions légers.

Les caractérisations par RBS ont été effectuées par des hélions $^4\text{He}^+$ accélérés à une énergie de 2,0 MeV. Atteindre une telle énergie implique une installation conséquente: le Van de Graaf nommé Yvette de la plateforme JANNUS a été utilisé. Ces essais ont été réalisés avec la précieuse collaboration de Stéphanie Pellegrino et Sylvain Vaubailon. La dimension du faisceau incident était de 1 mm de diamètre pour une intensité de l'ordre de 3 à 4 nA. Le nombre de particules incidentes est déterminé par la charge écoulée durant l'expérience. Les particules rétrodiffusées sont collectées sous un angle de 150° .

L'accélérateur Van de Graaf délivre un faisceau homocinétique de particules chargées. Chaque ion hélium $^4\text{He}^+$ incident possède donc la même énergie cinétique incidente E_{ci} . Par interaction avec les atomes de la cible, cet ion va céder une partie de son énergie. Pour une rétrodiffusion sous un angle θ due à un atome i , le facteur cinématique k_i qui dépend de la masse de l'ion incident (de masse molaire M_{ion}) et de la masse de l'atome cible i (de masse molaire M_i) exprime cette perte d'énergie selon la relation suivante :

$k_i = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_{ion}}{M_i} \sin(\theta)\right)^2} + \left(\frac{M_{ion}}{M_i} \cos(\theta)\right)}{1 + \frac{M_{ion}}{M_i}}$	<i>Expression II-2</i>
--	------------------------

Deux conséquences en sont déduites :

- Pour un angle de détection donné, le facteur cinématique augmente avec la masse atomique de l'élément cible.
- Le facteur cinématique k_i donne l'énergie maximale après diffusion de la particule incidente due à un atome i . Cette énergie est forcément diminuée si la particule incidente doit traverser une certaine quantité de matière. Cette modification de l'énergie cinétique rétrodiffusée dépend de l'épaisseur et de la composition de la couche.

Le spectre RBS donne le nombre de coups en fonction du canal en énergie, ce qui est représentatif du nombre de particules diffusées à une énergie donnée. Le détecteur constitué de plusieurs canaux est étalonné en énergie avant une acquisition. La référence utilisée est une couche d'or d'épaisseur connue sur un substrat d'aluminium. La différence de masse entre ces deux éléments permet d'obtenir un pic résolu de l'or vis-à-vis du fond continu dû au substrat. Pour l'étalonnage, l'énergie maximale du pic d'or est définie par son facteur cinématique k_{or} dans les conditions de l'analyse. La largeur et l'intensité du pic sont liées à l'épaisseur de la couche d'or. La résolution en canal d'énergie détermine non seulement la capacité d'identification des éléments chimiques, mais aussi la résolution en profondeur (de l'ordre du nanomètre).

Le marquage à l'or reprend l'idée de l'étalonnage à l'or en s'assurant que l'or est « suffisamment » plus lourd que tous les éléments de l'alliage à étudier pour obtenir un pic résolu. La comparaison de la position du pic caractéristique de l'or avant et après oxydation permet de conclure sur le type de croissance de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés et discutés dans le quatrième chapitre.

2-D-3 L'analyse par réaction nucléaire (NRA)

L'analyse par réaction nucléaire NRA (pour *Nuclear Reaction Analysis*) a été employée en complément de la spectroscopie RBS pour déterminer l'épaisseur des couches d'oxyde avec précision et, par conséquent, les parts respectives de croissances interne et externe.

Comme la spectroscopie RBS, il s'agit d'une technique d'analyse par faisceau d'ions. Les particules incidentes sont des deutons D^+ . La réaction nucléaire (Réaction II-1) d'un deuton sur l'oxygène de masse 16, notée $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ est exoénergétique et produit l'isotope de masse 17 de l'oxygène et un proton à une énergie caractéristique de 1258 keV.



Le Van de Graaf, Yvette, a été utilisé pour accélérer les deutons à une énergie de 900 keV. Le diamètre du faisceau est de 1 mm. Le détecteur, placé à un angle de 150° , est sensible à l'énergie des protons émis par la réaction $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$. En effet, d'après la réaction, le dosage des protons est représentatif de l'oxygène contenu dans l'échantillon. Par contre, il faut tenir compte de l'atténuation due à un filtre de mylar $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ (12 μm d'épaisseur) en amont du détecteur qui empêche le passage des deutons rétrodiffusés par l'échantillon.

A l'instar de la RBS, le spectre obtenu exprime un nombre de coups en fonction de l'énergie correspondant au nombre de proton émis à une énergie donnée. Le pic associé à la

réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ peut être plus ou moins large et intense en fonction de l'épaisseur et de la densité de l'oxyde. Dans des conditions données d'acquisition (charge écoulee, angle de détection, dimension de faisceau), l'aire de ce pic est proportionnelle à la quantité d'oxygène dans la couche. Par étalonnage préalable, on obtient la quantité d'oxygène.

L'oxyde de tantale Ta_2O_5 constitue la référence pour l'étalonnage en oxygène car c'est un oxyde possédant un faible écart à la stœchiométrie. Deux opérations sont donc regroupées en une en utilisant une référence d'épaisseur connue de Ta_2O_5 sur un substrat de tantale : l'étalonnage des canaux d'énergie et l'étalonnage de la teneur en oxygène.

II-2-E Méthode de traceur isotopique ^{18}O

2-E-1 Principe du traceur isotopique

Au contraire du marquage inerte, le traceur isotopique participe pleinement aux phénomènes étudiés. L'utilisation d'un isotope permet de considérer que les réactions qui ont lieu sont quasiment identiques. Les points clés sont, d'une part, l'appareillage capable de distinguer les formes isotopiques d'un même élément et, d'autre part, la réalisation de l'expérience qui met en évidence les phénomènes étudiés.

En corrosion, la méthode a aussi bien été employée en phase gazeuse [HUN94, CHE03] qu'en phase liquide [CAR03, MAR07] avec des isotopes de l'espèce oxydante, généralement ^{16}O et ^{18}O , pour étudier son transport à travers la couche d'oxyde. Elle consiste en une oxydation en double séquence. Dans chaque séquence, le rapport isotopique est modifié : le rapport naturel est utilisé classiquement pour la première alors que le traceur est le plus souvent utilisé pur pour la seconde. La première séquence sert en fait, à l'édification de la couche d'oxyde tandis que la seconde sert à l'étude des phénomènes de transport de l'espèce oxydante dans cette phase préalable.

Cette méthode a donc pu être adaptée à l'étude en milieu supercritique en utilisant de l'eau marquée par H_2^{18}O , dans la deuxième séquence, non pure mais à une teneur de 10%.

2-E-2 Caractérisation isotopique par SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires SIMS (pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) consiste en l'analyse d'ions secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un bombardement par un faisceau d'ions primaires. La gamme d'énergie est proche de celle de la microscopie électronique à balayage mais les particules primaires sont des ions lourds. Par conséquent, l'impact avec l'échantillon à analyser provoque une succession d'événements (implantation, rétrodiffusion...) dont une éjection des espèces constitutives

dans un état ionisé (moléculaire ou atomique). L'analyse de cette émission par un spectromètre de masse permet la détermination de la nature des espèces émises par leur rapport masse sur charge et, grâce à la résolution du dispositif, la distinction des isotopes.

Comme pour la SDL, l'abrasion provoquée par le bombardement des ions est utilisée pour acquérir des profils de composition. L'avantage concerne évidemment l'obtention de profil de composition pour les isotopes d'un même élément.

En outre, le SIMS se rapproche également d'un MEB et de l'imagerie par électron secondaire, si bien qu'il est possible de réaliser de l'imagerie en ions secondaires. Deux modes sont possibles : une image directe par l'intermédiaire d'une optique stigmatique, ou imagerie par balayage du faisceau incident.

Les analyses effectuées ont été réalisées au laboratoire GEMaC du CNRS Meudon-Bellevue avec la collaboration de François Jomard sur un appareil de type CAMECA IMS 4f. Les ions incidents césium Cs^+ sont émis à une énergie de 10 keV et un angle de 30° par rapport à la normale à la surface à analyser. Comme l'échantillon est polarisé négativement à -4500 V, les ions incidents sont légèrement déviés jusqu'à un angle d'incidence de 27° et ont une énergie d'impact atteignant 14,5 keV. L'intensité du faisceau a été réglée à 30 nA. Enfin, la surface de balayage est fixée à $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ pour une surface d'analyse de $33\ \mu\text{m}$ de diamètre.

II-2-F Caractérisation de l'état de surface

Les techniques d'analyse précédentes sont utilisées *ex situ* et permettent la caractérisation de la couche d'oxyde et l'analyse du milieu après un essai, c'est-à-dire une exposition au milieu supercritique. L'étude bibliographique (voir paragraphe I1-B-7) a révélé que l'état de surface initial des échantillons peut avoir un rôle important dans la formation de couche d'oxyde. Certes, les différents états de surface ont été présentés dans le paragraphe I11-D-3 mais uniquement en termes de préparation.

Les surfaces ont été caractérisées mécaniquement par mesure de la dureté. Les descriptions du dispositif expérimental et de la méthode pour la mesure de dureté sont abordées ci-après.

2-F-1 Le micro-indenteur

La dureté est mesurée au moyen d'un micro-indenteur, Micro Indentation Tester de chez CSM Instruments. La pointe utilisée est un diamant de type Vickers présentant un angle de $136,0^\circ \pm 0,2^\circ$. Le logiciel « Indentation » permet l'acquisition et le traitement des données.

Lors de la mesure, la charge croît linéairement à une vitesse de 300 mN/min jusqu'à la valeur maximale de 150 mN. La charge est imposée pendant une dizaine de secondes à sa valeur maximale avant de décroître linéairement à 300 mN/min. A partir des courbes de charge et décharge en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon, la dureté Vickers peut être déduite en utilisant la méthode de Oliver & Pharr [OLI92].

2-F-2 Préparation d'une coupe pour mesure de dureté

Pour mesurer un profil de dureté en fonction de la profondeur, la méthode proposée repose sur la préparation d'une coupe transverse. Une coupe est préparée de la même façon que celles destinées à l'observation au MEB (sans ajouter les couches d'aluminium et d'or).

L'échantillon est d'abord découpé avec précaution pour limiter les contraintes résiduelles qui perturberaient la mesure de dureté. La découpe est ensuite enrobée pour permettre le polissage de la coupe. Le but du polissage est de diminuer au mieux les contraintes même si l'action de polir en induit elle-même.

Le polissage est « doux » et progressif jusqu'à une finition polie-miroir. La pression exercée sur l'échantillon à polir n'excède pas 5 N à chaque étape. Le papier abrasif utilisé au départ a une granulométrie de SiC de l'ordre de 15 μm (grade 1200). La granulométrie des particules abrasives est diminuée au fur et à mesure jusqu'au dixième de micron en utilisant de la pâte diamantée puis de l'OPA.

A partir d'une coupe transverse, le profil de dureté est obtenu par mesures successives de la dureté à distance croissante par rapport à la surface originelle. Pour ne pas interférer entre elles, chaque empreinte est réalisée à une distance minimale de l'ordre de 3 fois la diagonale de l'empreinte la plus grosse.

II-3 Les matériaux

Les températures mises en jeu ont orienté les études vers des matériaux métalliques chrominoformeurs. Trois éléments majoritaires ressortent : le chrome pour former la couche protectrice, le fer et le nickel pour les propriétés mécaniques [EHR04]. En prenant en compte les considérations neutroniques pour une application de matériaux de gainage d'un RESC, la teneur en nickel est un paramètre à minimiser. Toutefois, de nombreux résultats [GUZ07, WAS07, KIM07] montrent une meilleure résistance à la corrosion uniforme d'alliages « inoxydables » à base de nickel (Ni-Fe-Cr) en comparaison à ceux à base de fer (Fe-Ni-Cr) en corrosion en eau supercritique. De plus, les alliages à base de nickel peuvent être envisagés pour des éléments moins exposés aux rayonnements.

Deux nuances ont donc été retenues, une à base fer, l'alliage 316L, et l'autre à base nickel, l'alliage 690. Ces deux alliages sont essentiellement des solutions solides de structure cubique à faces centrées.

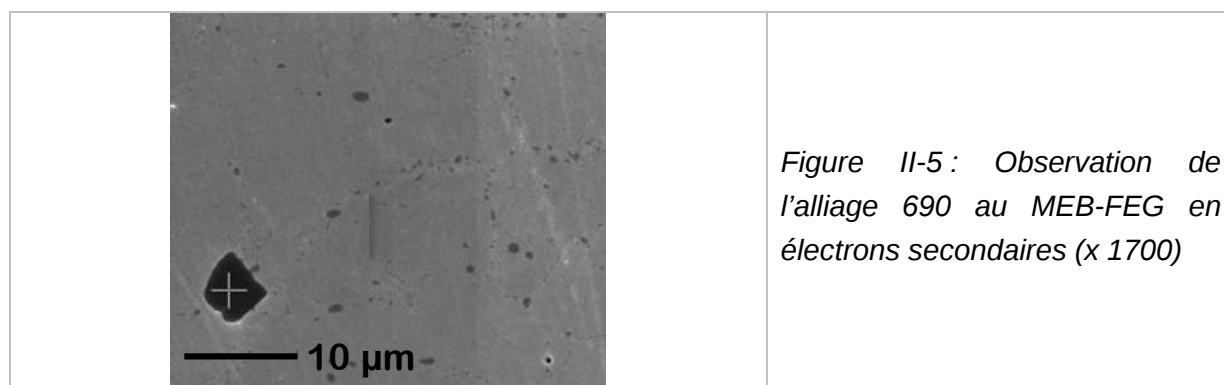
II-3-A L'alliage 690

Tous les échantillons d'alliage 690 (plaquettes et mini-autoclaves) ont été élaborés à partir d'une seule coulée dont la composition est donnée dans le tableau suivant (Tableau II-2).

Elément	Ni	Cr	Fe	C	Co	Mn	Al	Ti	Cu	Si	S	P
% m	59,31	29,20	9,94	0,018	0,014	0,31	0,13	0,27	<0,002	0,27	<0,0005	0,007

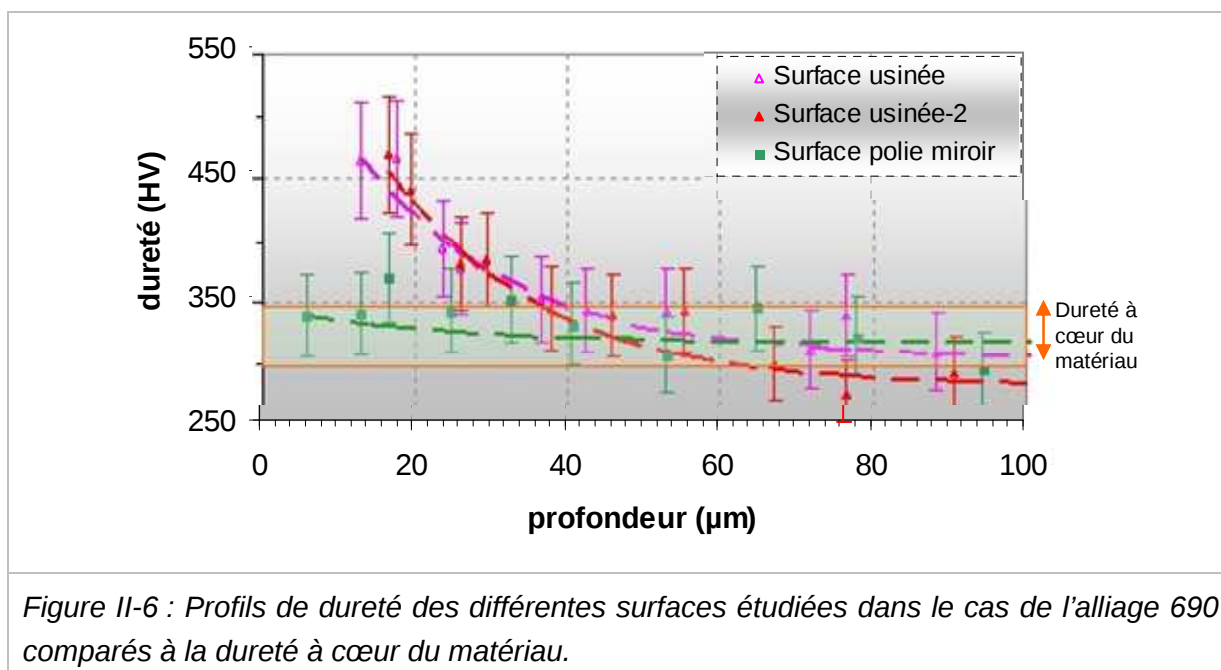
Tableau II-2 : Composition analysée, en pourcentage massique, de l'alliage 690 (coulée RD 386)

La microstructure de l'alliage est caractérisée par une taille de grain de l'ordre de 20 à 30 μm et la présence de précipités. Les précipités intergranulaires micrométriques (inférieurs à 2 μm) sont des carbures de type M_{23}C_6 où M serait principalement du chrome d'après Delabrouille [DEL04]. Les gros précipités trapézoïdaux de quelques microns (5 à 10 μm) sont, par contre, intragranulaires (voir Figure II-5).



Pour l'étude sur cet alliage, 2 états de surface ont été pris en compte : la surface polie miroir et la surface brute d'usinage. La mesure de la dureté à différentes profondeurs est une bonne estimation de la zone affectée par l'écrouissage dû à l'usinage. Certes, l'incertitude relative de la mesure, de l'ordre de 10%, est assez importante mais les tendances sont reproductibles. Les profils de dureté sont donc significatifs (voir Figure II-6). Ils révèlent que la dureté augmente lorsque l'on se rapproche d'une surface usinée. Elle atteint des valeurs supérieures à 400 HV sur les 20 premiers microns de l'échantillon usiné. Par contre, la dureté de la surface polie reste toujours de l'ordre de celle dans le volume de l'échantillon, autour de 300 à 350 HV. D'après les profils, la zone affectée par l'usinage est de l'ordre de 40 μm de profondeur.

Ces profils confirment l'intérêt du polissage. En effet, la surface usinée au tour présente une dureté accrue par rapport à celle à cœur et le polissage permet d'enlever suffisamment de matière pour atteindre une zone moins écrouie.



Les essais ont été préparés par lot de 3 capsules similaires. Ces points communs sont énumérés ci-après.

- Pour chaque capsule, la surface interne de la tête a été polie jusqu'à l'état miroir, alors que le fond est resté brut d'usinage.
- Deux coupons polis-miroir sur chaque face sont installés dans une capsule. L'un d'entre eux est marqué à l'or sur une face. Le coupon non-marqué sert de référence pour valider le caractère inerte du marqueur.

Ces trois capsules similaires sont enfin exposées en eau supercritique (à environ 600°C et 250 bar) pour des durées respectivement croissantes. Les 3 capsules et les conditions d'essais spécifiques sont détaillées dans le tableau suivant (Tableau II-3).

Essai A690	Eprouvette mm x mm x mm	Etat de surface	Durée d'exposition (h)	Température d'essai (°C)	Pression d'essai (bar)
0,5M	Tête de capsule	Poli-Miroir	335	595	250
0,5M	Fond de capsule	Usiné			
0,5M	Coupon 30,0 x 18,2 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir + or Face 2 : Poli-miroir			
0,5M	Coupon 30,0 x 18,1 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			
1M	Tête de capsule	Poli-Miroir	40 800	560 605	245 260
1M	Fond de capsule	Usiné			
1M	Coupon 30,0 x 18,2 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir + or Face 2 : Poli-miroir			
1M	Coupon 30,0 x 18,1 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			
2M	Tête de capsule	Poli-Miroir	40 800 40 860	560 605 585 600	245 260 245 260
2M	Fond de capsule	Usiné			
2M	Coupon 30,0 x 18,2 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir + or Face 2 : Poli-miroir			
2M	Coupon 30,0 x 18,1 x 0,6	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des essais réalisés sur l'alliage 690

Pour des problèmes de fuites ou pour des difficultés à monter en température, les échantillons n'ont pas toujours atteint directement les valeurs cibles en pression et en température. Les différentes étapes sont indiquées pour chaque autoclave-échantillon.

II-3-B L'alliage 316L

Plus intéressant de par sa teneur en nickel, l'alliage 316L semble limité par ses autres propriétés pour une application au RESC. Cependant, bien connu comme acier inoxydable réfractaire et riche en retour d'expérience, il représente une bonne base pour étayer la compréhension des mécanismes de corrosion en eau supercritique.

Les échantillons plans d'alliage 316L ont été découpés à partir d'une plaque de 5 mm d'épaisseur alors que les mini-autoclaves ont été usinés dans la masse à partir de rondins d'une autre coulée. Les compositions de deux coulées sont données dans le tableau ci-après.

		Eléments (% m)									
Echantillon	Coulée	Ni	Cr	Fe	C	Mo	Mn	Si	S	P	N
Plaquette	670438	11,09	17,52	67,56	0,021	2,04	1,23	0,54	0,001	0,029	0,057
Autoclave	39987	10,11	16,90	68,75	0,030	2,04	1,64	0,43	0,030	0,034	0,0375

Tableau II-4 : Compositions certifiées, en pourcentage massique, des alliages de type 316L

L'alliage 316L est un alliage durci par solution solide (Fe-Ni-Cr) présentant très peu de carbures grâce à son faible taux de carbone (L pour *low carbon content*). Pour les coulées utilisées, la taille de grain est équivalente autour de 20 à 30 μm comme le montre l'image obtenue au MEB, Figure II-7.

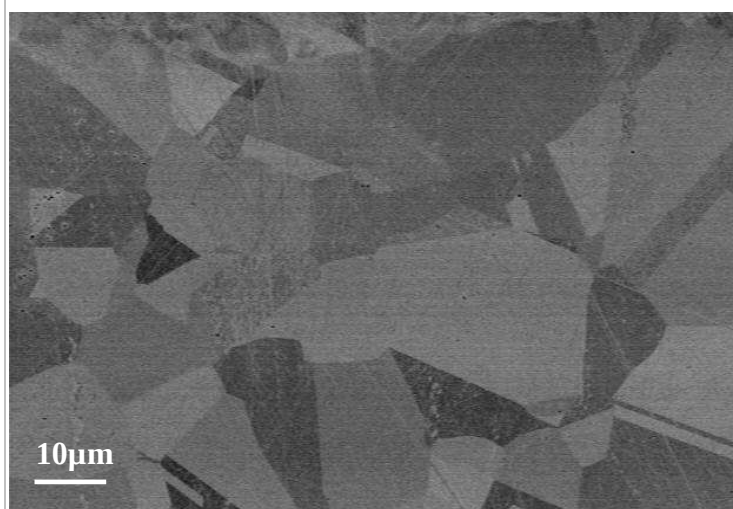


Figure II-7 : Observation au MEB de l'alliage 316L poli miroir en électrons rétrodiffusés (x 2000)

Les profils de dureté réalisés sur les différents états de surface sont représentés sur la Figure II-8. Les barres d'erreur ne sont pas représentées pour ne pas surcharger le graphique mais l'incertitude relative est estimée à 10% (valeur maximale). Les premiers constats sont identiques à ceux faits pour l'alliage 690 :

- la dureté augmente en surface pour un échantillon usiné (jusqu'à 450 HV) et la profondeur affectée atteint environ 40 μm ,
- la dureté de la surface polie entre 220 et 280 HV est du même ordre que la dureté à cœur du matériau quelle que soit la profondeur d'analyse.

Si le grenaillage a permis d'augmenter légèrement la dureté en surface par rapport à une surface usinée, il modifie surtout la profondeur affectée comprise entre 60 et 80 μm . Enfin, le profil de la surface grenaillée polie montre également un profil décroissant en dureté en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Ce type de surface garde une dureté supérieure à 300 HV sur les 40 premiers microns.

Pour estimer la quantité de matière retirée par polissage entre la surface grenaillée et la surface grenaillée-polie, la translation des points de dureté peut être un indicateur. De cette façon, on peut considérer que le polissage a abrasé l'échantillon sur une profondeur de 10 à 20 μm .

Comme l'augmentation de dureté est due à l'écrouissage de la surface suite aux contraintes d'usinage d'une part et aux contraintes de grenaillage d'autre part, cette caractérisation montre donc qu'un polissage « doux » permet de conserver un écrouissage de surface significatif tout en obtenant une rugosité comparable à celle de l'état poli-miroir où les contraintes d'usinage ont été « gommées ». L'échantillon grenaillé poli sert donc à étudier l'influence de l'écrouissage de surface indépendamment de l'effet de rugosité.

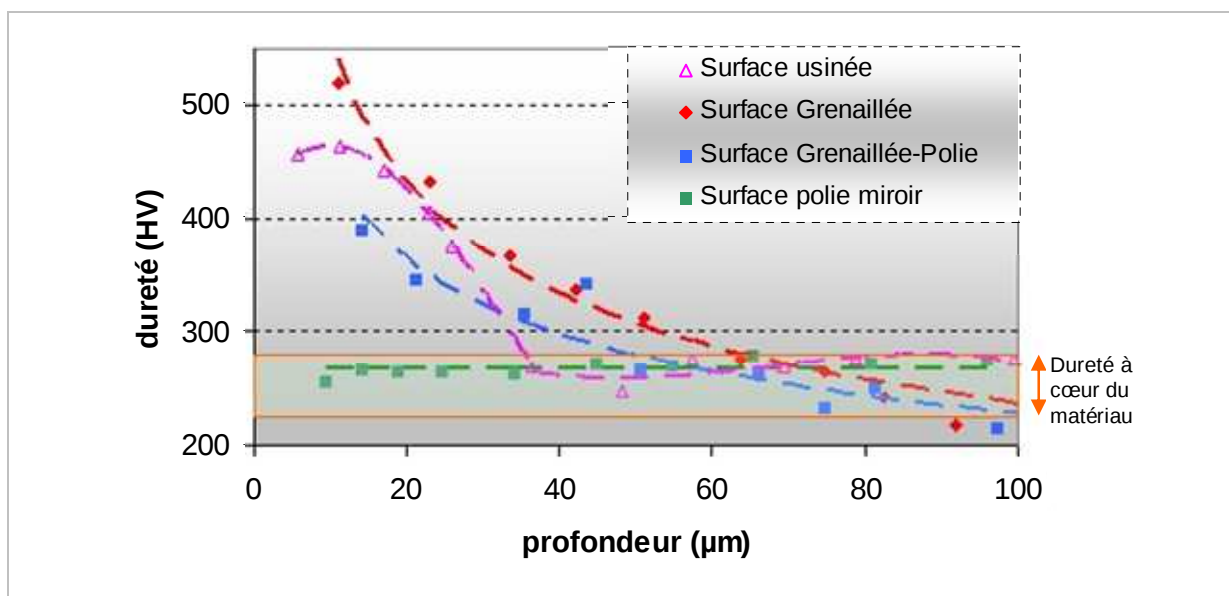


Figure II-8 : Profils de dureté des différentes surfaces étudiées dans le cas de l'alliage 316L

Comme pour l'alliage 690, les capsules ont été préparées par lot de capsules similaires. Pour les expériences sur l'alliage 316L, trois lots ont été conçus. Chacun des lots comprend des échantillons à différents états de surface.

Le premier lot correspond à l'étude de la surface polie-miroir, de la surface brute d'usinage et de la surface dite grenaillée-polie (échantillon d'abord grenaillé puis poli jusqu'à la finition miroir). Trois points communs sont à noter pour chaque autoclave-échantillon.

- Au contraire des capsules en A690, la surface interne de la tête est restée brute d'usinage, alors que le fond a été poli jusqu'à l'état miroir.
- Un coupon grenaillé est mis en place. La face grenaillée a subi un polissage jusqu'à une finition miroir et l'autre face est uniquement polie-miroir.
- Un deuxième coupon a été ajouté comme référence de la surface polie-miroir, chacune de ses faces étant uniquement polie.

Etant donné la dimension des plaquettes grenaillées, il n'était pas possible d'en rajouter une dans les capsules du précédent lot. Pour vérifier l'effet du grenaillage seul, un deuxième lot a été testé. Chaque autoclave de ce lot répond aux critères suivants :

- La capsule demeure entièrement brute d'usinage, tête et fond de capsule compris.
- Un coupon grenaillé dont la seconde face est polie-miroir est installé dans la capsule.
- Un coupon poli-miroir sur ses deux faces a été préalablement préoxydé. La préoxydation a été réalisée à l'air à une température de 600 °C pendant 15 min.

Le dernier lot est composé de deux capsules essentiellement brutes d'usinage sans coupon. Le but de ce lot est de vérifier que les oxydes formés sur les différents états de surface dans une même capsule ne sont pas dus à des couplages entre les surfaces. De plus, ce lot permet de déterminer le relâchement dû à la surface brute d'usinage.

Les conditions d'essai pour les trois lots sont regroupées dans les tableaux récapitulatifs suivants (Tableau II-5, Tableau II-6, Tableau II-7).

Essai 316L	Eprouvette mm x mm x mm	Etat de surface	Durée d'exposition (h)	Température d'essai (°C)	Pression d'essai (bar)
0,5M	Tête de capsule	Usiné	335	595	258
0,5M	Fond de capsule	Poli-Miroir			
0,5M	Coupon 25,8 x 19,9 x 5,0	Face 1 : Grenaillé-Poli Face 2 : Poli-miroir			
0,5M	Coupon 29,9 x 19,9 x 1,7	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			
1M	Tête de capsule	Usiné	20 105 695	425 585 600	140 200 260
1M	Fond de capsule	Usiné			
1M	Coupon 25,9 x 19,9 x 5,0	Face 1 : Grenaillé-Poli Face 2 : Poli-miroir			
1M	Coupon 29,9 x 19,7 x 1,9	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			
1,5M	Tête de capsule	Usiné	215 55 65 660 *305	595 500 565 600 *605	230 195 200 250 *255
1,5M	Fond de capsule	Usiné			
1,5M	Coupon 25,9 x 19,9 x 5,0	Face 1 : Grenaillé-Poli Face 2 : Poli-miroir			
1,5M	Coupon 29,9 x 19,7 x 1,9	Face 1 : Poli-miroir Face 2 : Poli-miroir			

Tableau II-5 : Tableau récapitulatif du premier lot d'essais réalisés sur l'alliage 316L

Pour des problèmes de fuites ou pour des difficultés à monter en température, les échantillons n'ont pas toujours atteint directement les valeurs cibles en pression et en température. Les différentes étapes sont indiquées pour chaque autoclave-échantillon.

* Séquence d'essai avec de l'eau « marquée » $H_2^{18}O$.

Essai 316L	Eprouvette mm x mm x mm	Etat de surface	Durée d'exposition (h)	Température d'essai (°C)	Pression d'essai (bar)
1M-b	Tête de capsule	Usiné	25	485	130
			100	560	200
			20	590	240
			580	600	245
1M-b	Fond de capsule	Usiné	*135	*600	*240
			*160	*600	*220
1,5Mb	Tête de capsule	Usiné	25	485	200
			100	560	215
			20	590	245
			1350	600	245
1,5Mb	Fond de capsule	Usiné	300	600	240

Tableau II-6 : Tableau récapitulatif du troisième lot d'essais réalisés sur l'alliage 316L

Pour des problèmes de fuites ou pour des difficultés à monter en température, les échantillons n'ont pas toujours atteint directement les valeurs cibles en pression et en température. Les différentes étapes sont indiquées pour chaque autoclave-échantillon.

** Séquence d'essai avec de l'eau « marquée » $H_2^{18}O$.*

Essai 316L	Eprouvette mm x mm x mm	Etat de surface	Durée d'exposition (h)	Température d'essai (°C)	Pression d'essai (bar)
1M-b	Tête de capsule	Usiné	25 100 55 520	485 560 590 600	160 195 240 260
1M-b	Fond de capsule	Usiné			
1M-b	Coupon 25,9 x 19,9 x 5,0	Face 1 : Grenaillé			
		Face 2 : Poli-miroir			
1M-b	Coupon 29,9 x 19,7 x 1,9	Poli-miroir et préoxydé			
1,5Mb	Tête de capsule	Usiné	25 100 55 520 *305	485 560 590 600 *605	180 210 240 260 *250
1,5Mb	Fond de capsule	Usiné			
1,5Mb	Coupon 25,9 x 19,9 x 5,0	Face 1 : Grenaillé			
		Face 2 : Poli-miroir			
1,5Mb	Coupon 29,9 x 19,7 x 1,9	Poli-miroir et préoxydé			

Tableau II-7 : Tableau récapitulatif du deuxième lot d'essais réalisés sur l'alliage 316L

Pour des problèmes de fuites ou pour des difficultés à monter en température, les échantillons n'ont pas toujours atteint directement les valeurs cibles en pression et en température. Les différentes étapes sont indiquées pour chaque autoclave-échantillon.

* Séquence d'essai avec de l'eau « marquée » $H_2^{18}O$.

Troisième partie

Résultats expérimentaux : Corrosion de l'alliage 690 en eau supercritique

III Résultats expérimentaux :

Corrosion de l'alliage 690¹ en eau supercritique

Cette partie s'attache à la description des résultats obtenus pour l'alliage 690. La surface polie-miroir constitue le point de départ pour établir les caractéristiques générales de l'oxyde formé en eau supercritique sur cet alliage. La seconde étape est le suivi de l'évolution de cette couche d'oxyde avec le temps d'exposition en milieu supercritique qui suggère une part non négligeable de dissolution comme cela sera discuté dans le paragraphe III-2-D. Le dernier volet de résultats fait intervenir l'état de surface initial : les oxydes formés sur les surfaces brutes d'usinage sont alors comparés à ceux formés sur la surface polie-miroir.

III-1 Description de l'oxyde formé sur la surface polie-miroir

La surface polie-miroir constitue l'état de référence de notre étude car le polissage permet de réduire la profondeur affectée par les déformations de surface dues à l'usinage et de minimiser la rugosité (voir II-3-A). La description de l'oxyde formé sur cette surface s'appuie sur les trois aspects accessibles par les techniques de caractérisation, c'est-à-dire la morphologie, l'étude de la composition et enfin l'étude de la structure.

Le MEB a permis d'observer la couche d'oxyde à différentes échelles microscopiques. L'observation de surface permet de définir la dimension et la morphologie des grains d'oxydes puis l'observation en coupe apporte une estimation de l'épaisseur de la couche et de sa structure. Les profils de concentration obtenus par SDL mettent en évidence le rôle des éléments majeurs dans la composition de l'oxyde. Enfin, l'analyse par diffraction des RX permet d'identifier les phases en présence.

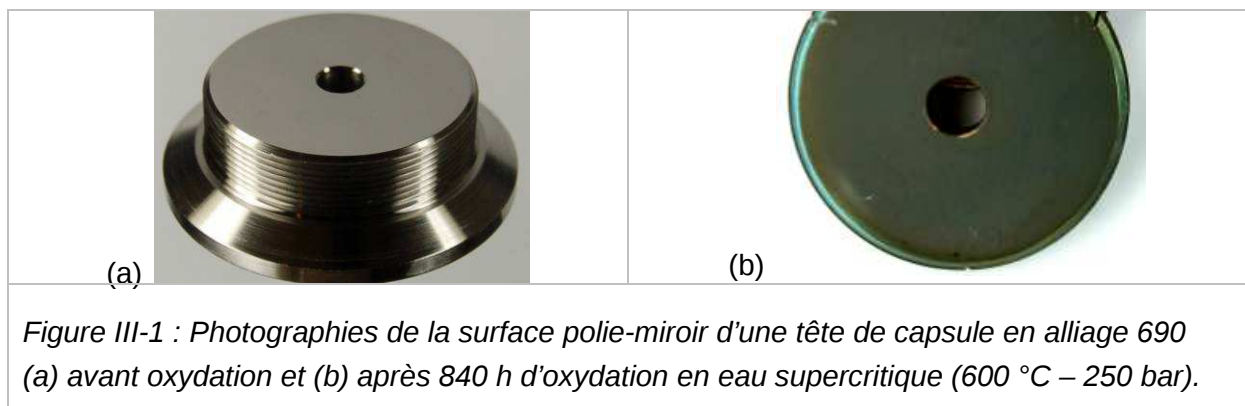
Les surfaces polies-miroir ont été préparées sous deux formes. Les deux types d'échantillon ont été évidemment étudiés, qu'il s'agisse de la surface polie de l'autoclave-échantillon ou d'une plaquette. En fonction des caractérisations réalisées, les résultats concernant l'un ou l'autre des deux types d'échantillon sont présentés, ces résultats étant effectivement similaires dans les deux cas (sauf dans quelques cas particuliers qui seront

¹ Pour rappel, la composition massique de l'alliage 690 est de 59,3% de Ni, 29,2% de Cr et 9,94% de Fe pour les éléments majoritaires (soit 98,4% de la composition). Les éléments mineurs ont au plus une teneur de l'ordre de 0,3% comme Mn, Ti et Si.

mentionnés le cas échéant). La durée d'exposition intermédiaire de 840 h sert de point de base pour la description des couches d'oxyde.

III-1-A Morphologie de l'oxyde

Lors de l'ouverture d'une capsule, les échantillons sont rincés à l'eau permutée puis à l'éthanol et enfin séchés à l'air comprimé. L'œil est le premier outil de caractérisation de l'oxyde. L'observation de la tête de capsule A690-1M polie-miroir qui a été exposée 840 h en eau supercritique révèle un oxyde uniforme, sombre et d'aspect lisse. La Figure III-1 montre la différence flagrante entre l'état initial et l'état oxydé en eau supercritique.



L'observation réalisée sur l'oxyde au MEB met en lumière deux zones (Figure III-2). Par comparaison avec la microstructure de l'alliage, ces deux zones semblent correspondre aux grains et aux joints de grains de l'alliage sous-jacent. Ainsi, en électrons secondaires inlens (Figure III-2-(a) et (c)), au niveau du grain de l'alliage, l'oxyde apparaît plus clair alors que les liserés plus sombres s'apparentent aux joints de grains. Par contre, les images obtenues en électrons secondaires ne montrent aucun contraste de gris entre ces deux zones mais révèlent un certain relief (Figure III-2(b)). Ainsi, les oxydes formés à l'aplomb du volume des grains de l'alliage sous-jacent apparaissent en premier plan alors que les grains d'oxyde qui ont cru à l'aplomb des joints de grains sont au second plan.

A faible grandissement, on constate l'uniformité de la surface oxydée sur les zones d'oxydation intragranulaires délimitées par les zones d'oxydation intergranulaires. Quelques rares précipités sont tout de même observés et pourraient être dus à la saturation du milieu en raison du faible volume mis en jeu. En effet, en corrosion aqueuse, une espèce métallique peut être dissoute dans le milieu sous forme ionique. En eau supercritique, la permittivité relative de l'eau (environ 1,38) est plus faible que dans les conditions normales de température et de pression (environ 80), la capacité de solvation d'espèce chargée est donc plus faible pour l'eau supercritique. Par conséquent, les limites de solubilités pourraient être atteintes plus rapidement et engendrer de la précipitation.

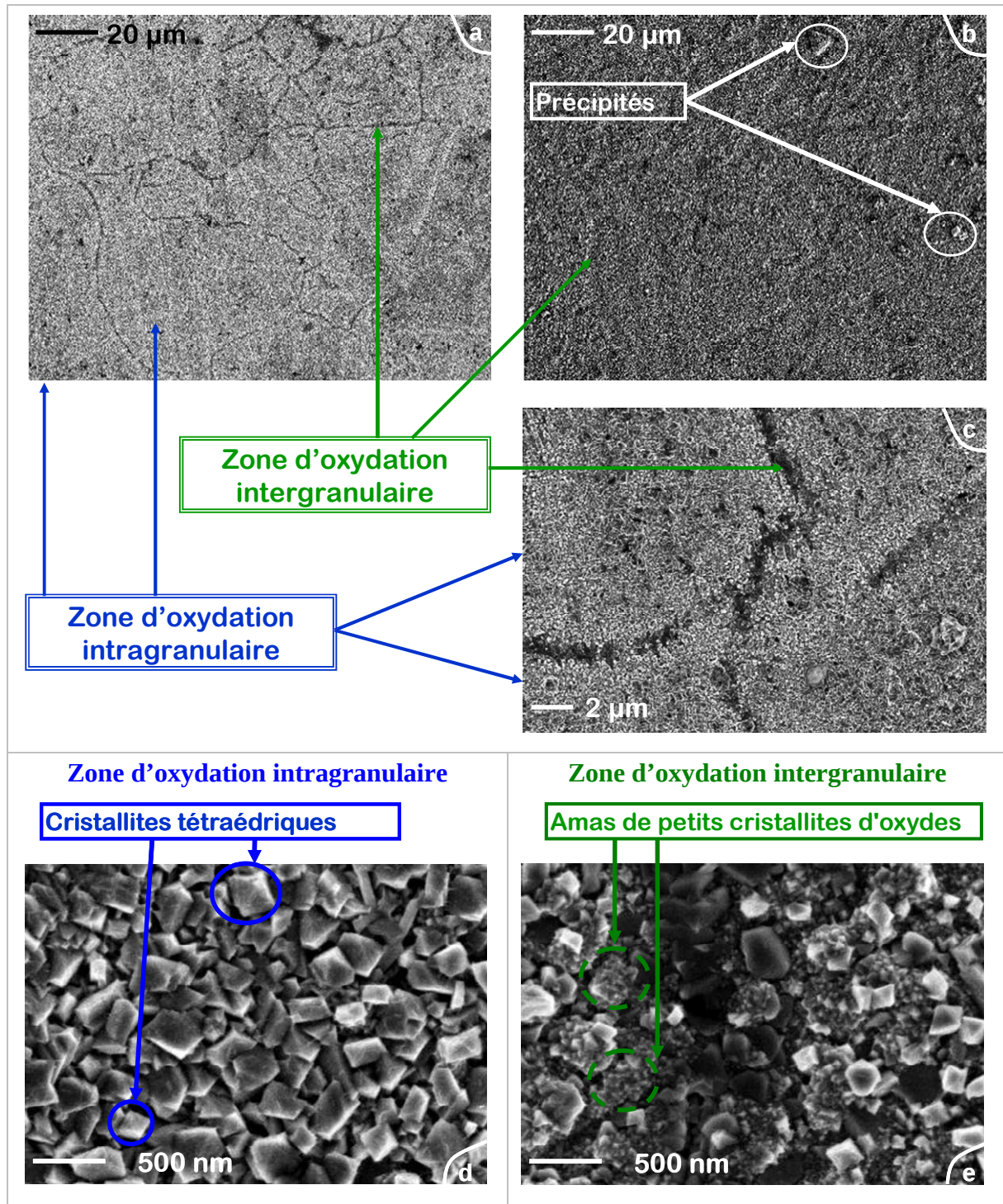


Figure III-2 : Observation au MEB de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 3 keV] :

- (a) en électrons secondaires inlens [x500],
- (b) en électrons secondaires [x500] (même image que la précédente avec le second détecteur),
- (c) en électrons secondaires inlens [x5 000],
- (d) en électrons secondaires inlens [x20 000] de la zone intragranulaire,
- (e) en électrons secondaires inlens [x20 000] de la zone intergranulaire

A fort grossissement (Figure III-2-(d) et (e)), deux tailles de grains d'oxyde ressortent pour deux types de zones. La zone intragranulaire possède les grains les plus gros, soit plus de 500 nm, alors que la zone intergranulaire abrite des grains d'oxyde très petits, inférieurs à 200 nm. Les plus grosses cristallites d'oxyde sont plutôt à formes géométriques affirmées avec une prépondérance de forme pyramidale. Les plus petits grains d'oxyde de la zone intergranulaire sont regroupés en amas.

La vue en coupe du même échantillon (présentée ci-après Figure III-3) met en avant l'épaisseur de la couche d'oxyde mais également les différentes couches nécessaires à la préparation de la coupe transverse. De haut en bas se succèdent l'aluminium, qui correspond au contraste le plus sombre de l'image, la couche d'or très claire, même blanche, surplombant la couche d'oxyde de contraste sombre et enfin le substrat métallique.

La couche d'oxyde a une épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm . Il semble qu'il y ait une couche continue de l'ordre de 0,5 μm d'épaisseur sur laquelle repose une autre couche discontinue et localement plus épaisse. Ceci est en accord avec les dimensions des cristallites vues en surface de l'échantillon : les plus petites cristallites (de tailles inférieures à 100 nm) constituant vraisemblablement la couche continue alors que les plus grosses cristallites pourraient correspondre à la couche discontinue.

Par ailleurs, des pénétrations d'oxyde dans l'alliage sont parfois observées jusqu'à 2 μm sous la couche d'oxyde continue. Cependant cette oxydation interne n'apparaît, à cette durée d'exposition (840 h), que ponctuellement, l'oxydation relative à la couche continue restant majoritaire.

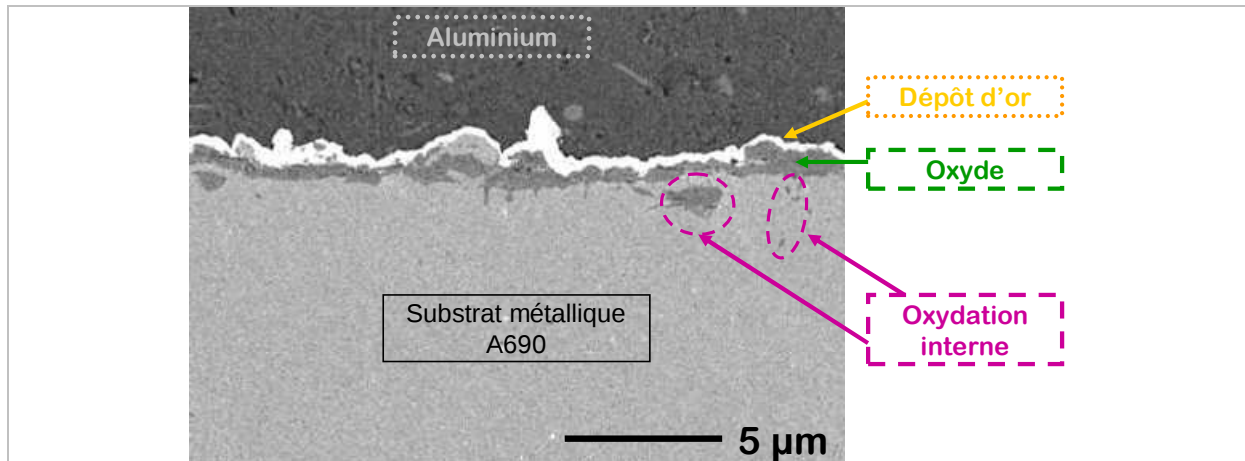


Figure III-3 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés ($\times 5\,000$) d'une coupe transverse d'un échantillon (tête de capsule) plan poli-miroir exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

III-1-B Composition de l'oxyde

Les profils de concentration quantitatifs obtenus par SDL sont présentés Figure III-4 pour les éléments principaux ainsi que pour l'oxygène et le manganèse (la méthode de quantification a été élaborée en collaboration avec Michel Tabarant du LRSI au CEA-Saclay et est présentée en Annexe 3). De la gauche vers la droite, on pénètre tout d'abord dans l'oxyde comme le montre la forte intensité de l'oxygène puis l'alliage est atteint. Ces profils peuvent être découpés en quatre zones dont les deux premières relatives à l'oxyde :

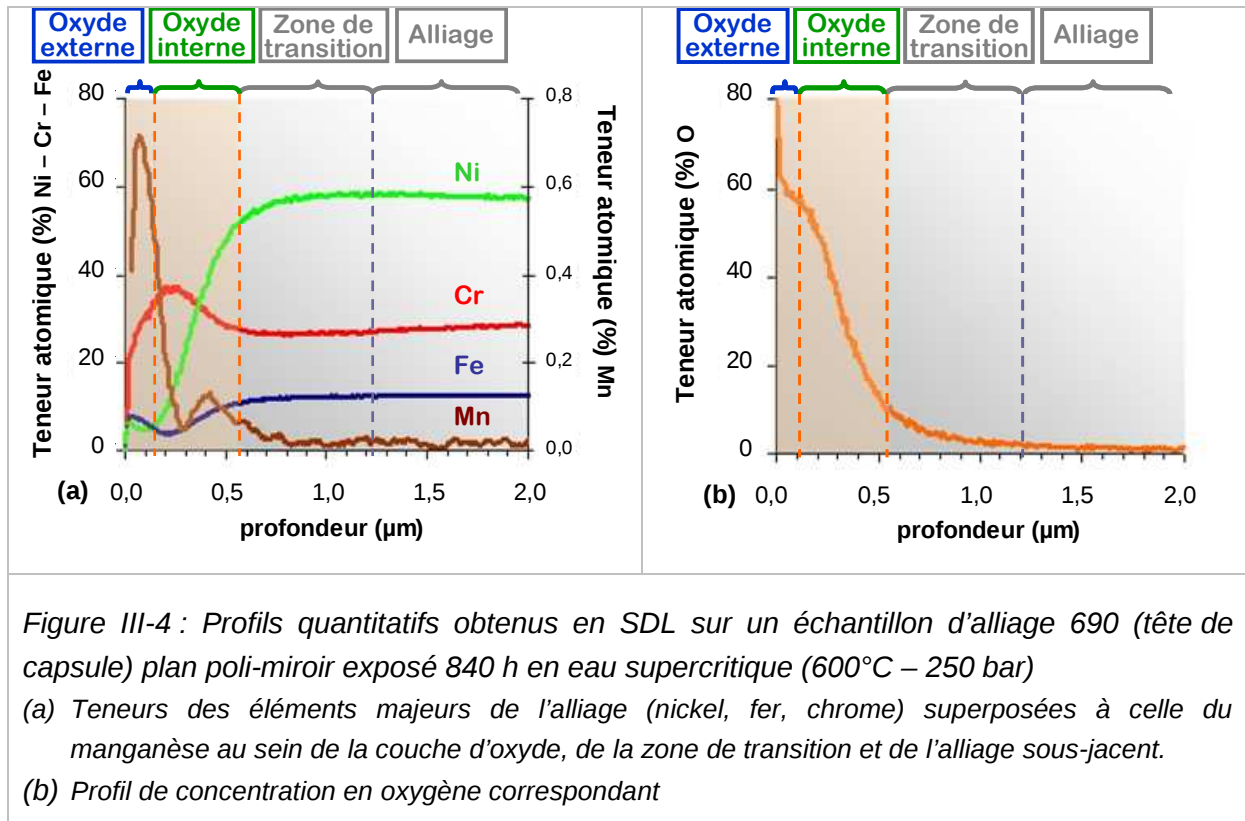
La zone externe de l'oxyde, située à l'interface milieu/oxyde, est composée de 5 à 6% de nickel, de 5 à 6% de fer, et de 20 à 30% de chrome. Elle se distingue par une légère décroissance d'oxygène entre la surface de l'oxyde et une profondeur de l'ordre de 100 à 200 nm et par un pic de manganèse compris entre 0,4 à 0,7%.

La zone interne de l'oxyde est marquée par un pic de concentration en chrome alors que la teneur en oxygène décroît rapidement. Le maximum de chrome est observé pour les fortes teneurs en oxygène et est associé à un minimum de fer.

Sous l'oxyde, l'alliage est perturbé sur plus d'un demi-micron. Cette zone de transition se distingue par une trainée de faible teneur en oxygène et un léger minimum de teneur en chrome.

Enfin, la dernière partie correspond à la composition initiale de l'alliage dès lors que les intensités des signaux sont stabilisées.

Ces profils de concentrations mettent en avant les rôles des différents éléments. Le chrome est l'élément majoritaire de la couche d'oxyde alors que le nickel, le fer et le manganèse se retrouvent particulièrement en surface. Cependant, la stœchiométrie de la couche d'oxyde n'est pas clairement définie par ces profils. La diffraction des RX est alors une méthode pour lever en partie cette indétermination.



III-1-C Structure cristallographique de l'oxyde

La diffraction des rayons X réalisée sur l'échantillon poli-miroir d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique permet d'identifier trois familles de pics (Figure III-5) par comparaison avec des fiches JCPDS de référence de chaque composé.

Les trois pics principaux correspondent à l'alliage et à sa structure cubique à faces centrées. Ils apparaissent à des valeurs de 2θ de 51,7°, 60,4° et 90,7° légèrement décalées par rapport à la fiche référence utilisée (fiche n°00-033-0945), l'alliage 600 (Ni-16Cr-8Fe-1Mn-Al-Si-Ti).

Les trois pics relatifs à la chromine (d'après la fiche n°01-084-1616) ayant une structure de type rhomboédrique se distinguent aisément des autres pics relatifs à la couche d'oxyde et sont à 28,5°, 39,2° et 48,5°.

Les pics décrivant les structures spinelles telles que la magnétite (Fe_3O_4 fiche n° 01-086-1349), ou les chromites mixtes de nickel ou fer (par exemple NiCrFeO_4 fiche n°00-052-0068) ou le ferrite de nickel (NiFe_2O_4 fiche n°00-010-0325) sont très proches les uns des autres. Le Tableau III-1 récapitule les différents exemples de spinelles envisagés pour l'identification de l'oxyde et montrent la proximité des angles caractéristiques de diffraction.

Si la position des pics permet d'affirmer la structure, la composition du spinelle reste indéfinie.

Compte-tenu de l'intensité des pics, les deux formes cristallines identifiées sont présentes dans des proportions équivalentes. Ainsi, il semble peu probable qu'une de ces deux formes cristallographiques soit présente uniquement au niveau des zones d'oxydation intergranulaire correspondant aux joints de grains de l'alliage sous-jacent.

De plus, par recoupement avec la composition de la couche d'oxyde obtenue par SDL (qui montre un enrichissement en chrome de la zone interne d'oxydation), la chromine serait plutôt formée à l'interface métal/oxyde. De la même façon, d'après les enrichissements en fer et nickel à la surface de l'oxyde, le spinelle contiendrait majoritairement ces deux éléments en surface. Toutefois la présence de chrome dans le spinelle n'est pas à écarter. Au contraire, le spinelle de surface pourrait s'enrichir au fur et à mesure en chrome lorsque l'on se rapproche de l'interface oxyde/alliage, jusqu'à atteindre éventuellement la couche de chromine.

NiFeCrO ₄ n°00-052-0068		NiCr ₂ O ₄ n°01-088-0108		NiFe ₂ O ₄ n°00-010-0325		MnCr ₂ O ₄ n°00-054-0876	
2θ	intensité relative	2θ	intensité relative	2θ	intensité relative	2θ	intensité relative
21,4	35	21,4	20	21,5	14, 0	21,2	18
35,3	23	35,3	30	35,4	33, 5	34,9	32
41,7	49	41,7	100	41,8	100	41,2	100
43,7	8	43,6	8	43,8	7, 3	43,1	7
50,8	51	50,8	25	51,0	19, 9	50,2	22
74,8	100	74,6	40	75,0	34, 5	73,7	50

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des différents spinelles mixte de nickel, de fer et de chrome de type cubique, présentant les angles caractéristiques des pics de diffraction et leur intensité relative

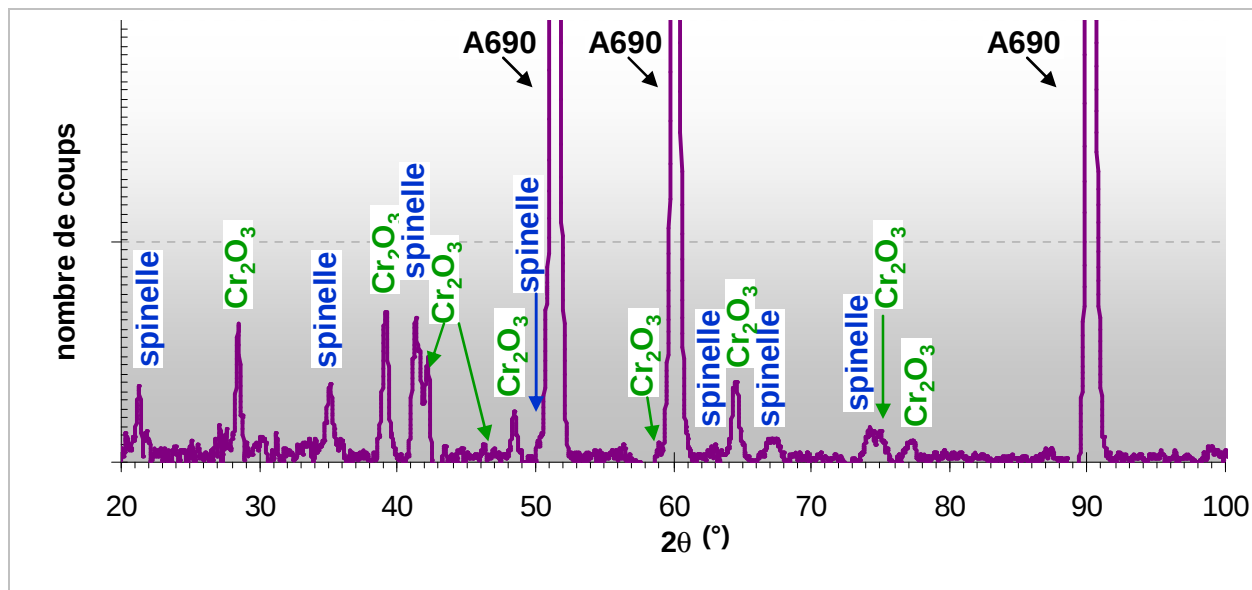


Figure III-5 : Diffractogramme en mode θ - 2θ de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

Dans une moindre mesure, on notera que les fortes intensités des pics liés à la matrice métallique signifient que la profondeur analysée est bien supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les différences d'intensité entre les pics de la matrice et ceux de la couche d'oxyde sont conformes à une épaisseur d'oxyde de l'ordre du micromètre.

III-1-D Bilan

Ce bilan fait état des principales caractéristiques retenues pour la description de la couche d'oxyde formée sur une surface poli-miroir d'alliage 690. La morphologie de l'oxyde laisse apparaître deux zones d'oxydation, une zone d'oxydation intergranulaire formée de petites cristallites d'oxydes de 100 nm et une zone d'oxydation intragranulaire constituée de grosses cristallites d'oxyde d'environ 500 nm. La couche d'oxyde se compose d'au moins deux oxydes. Les spinelles mixtes de nickel, de fer et de chrome se formeraient à l'interface milieu/oxyde en s'enrichissant progressivement en chrome en se rapprochant de l'interface oxyde/métal. La diffraction des rayons X montre clairement la présence de chromine α -Cr₂O₃ qui, au regard du profil de concentration en chrome, serait plutôt à l'interface interne oxyde/métal. Le schéma (Figure III-6) et le Tableau III-2 récapitulent ces informations obtenues pour la description de l'oxyde formé sur la surface polie-miroir de l'alliage 690 et exposée 840 h en eau supercritique à 600 °C et 250 bar.

La description de cette couche se rapproche de celle de couches formées en sous critique (milieu REP de type primaire) réalisée par Marchetti [MAR07]. Dans ces conditions (325 °C et 15,5 MPa), la couche d'oxyde se compose en allant de la surface vers l'alliage : de cristallites de ferrite de nickel d'échelle micrométrique, d'une couche compacte protectrice de chromite de nickel de type spinelle et enfin de nodules de chromine. La présence de ces nodules ou d'une couche continue de Cr_2O_3 a souvent été discutée [CAR03, MAC04] et Marchetti relie sa formation à la teneur en défauts de l'alliage sous-jacent avant l'essai de corrosion. Il montre en effet que la formation d'une couche continue d'oxyde riche en chrome est favorisée avec un taux de défauts élevé.

En eau supercritique, Guzonas *et al.* [GUZ07] décrivent la formation de spinelle mixte de nickel, de fer et de chrome sur différents alliages exposés 483 h à 450°C et 23 MPa. En particulier, pour l'alliage 690, le ferrite de nickel est détecté par spectroscopie Raman après essai et les auteurs associent certains pics à la présence possible de chromine. A 543°C et 25,4 MPa, Maslar *et al.* [MAS09] identifient également par spectroscopie Raman in situ et ex situ le ferrite de nickel NiFe_2O_4 et des traces de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Toutefois, la chromine n'est pas observée dans le cas d'un échantillon de type poli-miroir (où seul le ferrite de nickel est analysé) mais apparaît pour un échantillon susceptible d'avoir un taux de défauts plus important car grossièrement poli au papier abrasif de SiC (14 μm de diamètre moyen pour les particules abrasives). Cette observation irait dans le même sens que celles réalisées en eau sous-critique par Marchetti.

Etablir un parallèle entre eau sous-critique et eau supercritique pour expliquer la présence de chromine- α semble adapté au vu des similitudes entre les oxydes. Ainsi, un taux de défauts préexistant suffisamment élevé pourrait conduire à la formation de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Dans notre cas, le polissage a été mis en œuvre pour réduire les contraintes résiduelles ou les déformations dues à l'usinage (voir chapitre II-3) et pourtant la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a été clairement identifiée. Cette observation pourrait être liée à la température d'essai plus élevée qui participerait à accélérer les réactions de formation et particulièrement celle de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. En effet, à durée d'oxydation équivalente, l'épaisseur d'oxyde est environ 20 à 30 fois plus importante dans notre cas à 600 °C en comparaison à ceux formés en milieu de type primaire à 325 °C [MAR07]. Par contre, la différence n'est que d'un facteur 2 entre l'épaisseur d'oxyde mesurée par Guzonas *et al.* [GUZ07] pour une température de travail de 450 °C et celles obtenues par Marchetti à 325 °C. Si l'oxydant peut jouer un rôle dans la différence d'épaisseur des oxydes, la différence notable d'épaisseur entre des couches formées en eau supercritique (pour des pressions du même ordre) à 450 °C, d'une part, et à 600 °C, d'autre part, souligne également l'effet de la température.

Pour conclure, la présence de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ dans la couche d'oxyde formé sur l'alliage 690 après 840 h en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa pourrait être attribuée au seul effet de la température ou à l'effet des défauts résiduels dus au polissage renforcé par l'effet de la température. L'influence des défauts est traitée ultérieurement, via l'état de surface, dans le paragraphe III-4 de ce chapitre.

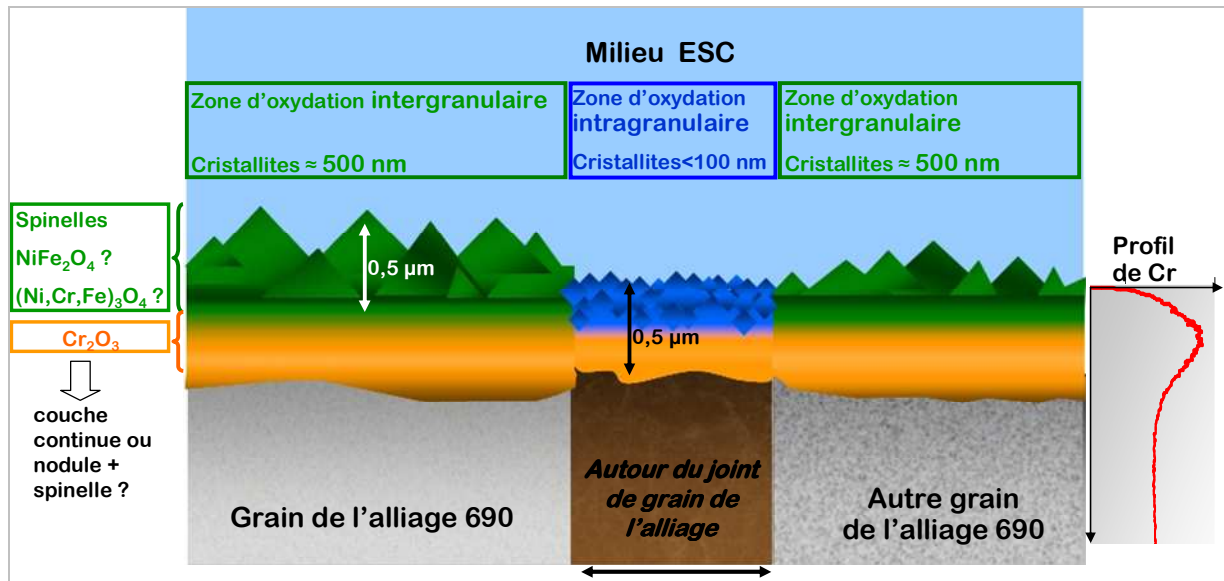


Figure III-6 : Schéma récapitulatif de la couche d'oxyde formée sur un échantillon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

Zone d'oxydation Caractéristiques	Zone intragranulaire	Zone intergranulaire
	Taille moyenne des cristallites 0,5 – 2 µm	Taille moyenne des cristallites < 0,2 µm
Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde	Couche discontinue $\approx 1,0 \pm 1$ µm	Couche continue $\approx 0,5 \pm 0,1$ µm
Zone d'oxydation Caractéristiques	Zone externe	Zone interne
	Structure de l'oxyde $Ni_xFe_yCr_zO_4$ où $x + y + z = 3$ et z augmente en s'approchant de l'interface oxyde/métal	Structure de l'oxyde $Ni_xFe_yCr_zO_4$ puis Cr_2O_3

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 après 840 h en eau supercritique à 600 °C et 250 bar.

III-2 Evolution dans le temps de l'oxyde formé sur une surface polie-miroir

La description de l'oxyde formé sur l'alliage 690 en ESC pour une seule durée d'essai de 840 h a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques de la couche d'oxyde formée. Dans cette partie, l'évolution de ces différentes caractéristiques avec le temps d'exposition sera décrite. L'étude a été effectuée sur les deux dernières familles d'échantillons polis-miroir, celle oxydée pendant 335 h et celle oxydée pendant 1740 h.

III-2-A Modifications morphologiques

A l'œil, aucune différence notable n'est remarquée entre les différents échantillons, pourtant les images obtenues au MEB montrent dès un grandissement de l'ordre de $\times 2000$ que les couches formées sur les échantillons exposés pendant 335 h sont différentes de celles formées sur les échantillons exposés 1740 h (Figure III-7). Si une croissance de la taille des cristallites pourrait être attendue avec une durée d'exposition croissante aux conditions d'essai, le résultat observé semble opposé. L'échantillon poli-miroir exposé 335 h est, en effet, recouvert de cristallites dont la taille est de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ sur les zones d'oxydation intragranulaire (Figure III-7). Il existe également de grosses cristallites sur les échantillons exposés 1740 h (Figure III-7(b)) mais leur densité surfacique est bien moindre que pour l'exposition de 335 h (Figure III-7(a)) et leur forme est également modifiée. Ces cristallites ont l'air réduites voire « rongées ». La majorité des cristallites observées après 1740 h d'essai a plutôt une taille de l'ordre de $0,2\text{ }\mu\text{m}$.

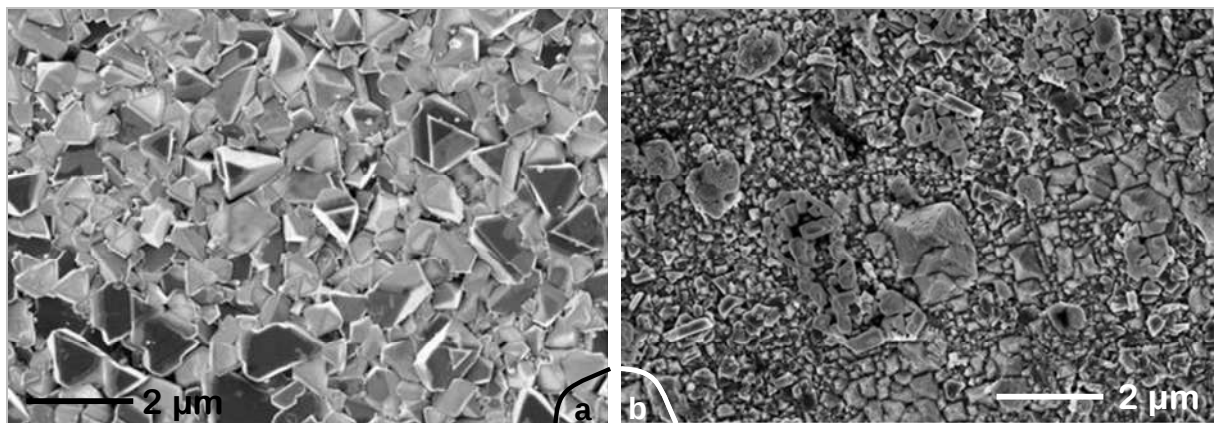


Figure III-7 : Observation au MEB en électrons secondaires inlens ($\times 10\,000$)

(a) de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 335 h en eau supercritique ($600^{\circ}\text{C} - 250\text{ bar}$) [tension d'accélération de 3 keV],

(b) et de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 1740 h en eau supercritique [tension d'accélération de 5 keV]

En outre, à grandissement plus faible (Figure III-8), le contraste entre les zones d'oxydation intragranulaire et les zones d'oxydation intergranulaire est très marqué pour le temps d'exposition de 335 h² alors que cette différence s'estompe pour la séquence d'exposition de 1740 h.

Pour une exposition de 335 h, une légère différence est remarquée entre les coupons polis-miroir et la surface polie de l'autoclave-échantillon. Les zones d'oxydation intragranulaires sont bien recouvertes de grosses cristallites, cependant, la compacité des cristallites n'est pas aussi marquée pour la surface polie de l'autoclave que pour les coupons polis-miroir (Figure III-7(a) et Figure III-8(b)). Pour les coupons, la compacité semble maximale car toutes les cristallites sont en contact alors que pour la surface polie de l'autoclave, les cristallites sont non jointives.

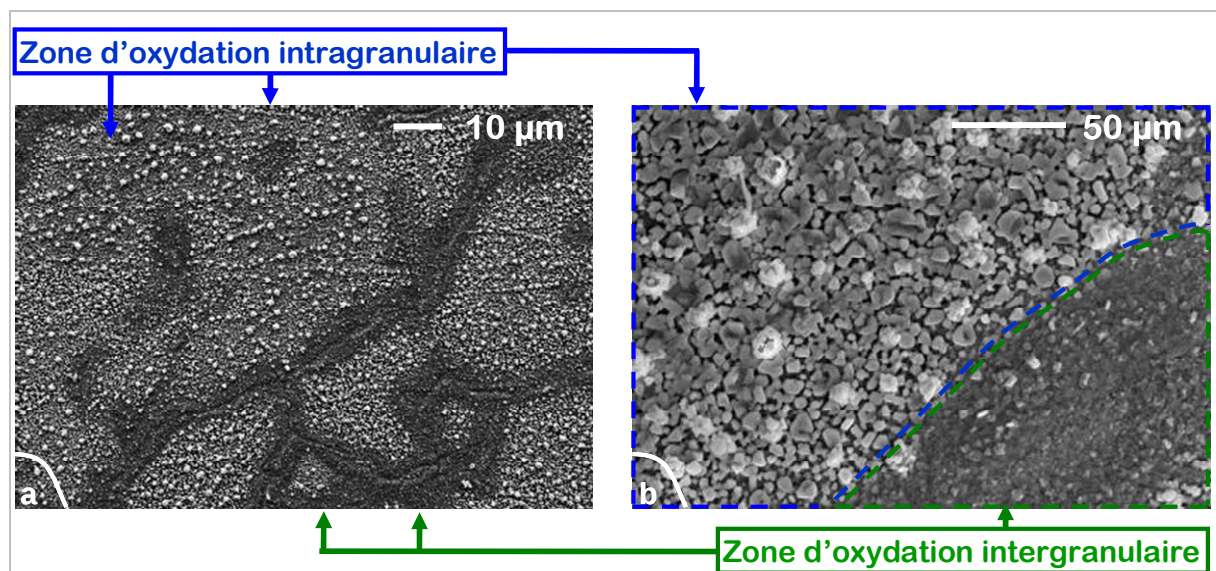


Figure III-8 : Observations au MEB

(a) en électrons secondaires (x1 000) de l'oxyde formé sur un échantillon (tête de capsule) plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 335 h en eau supercritique (600°C – 250 bar) [tension d'accélération de 10 keV],

(b) en électrons secondaires (x5 000) de l'oxyde formé sur un échantillon (tête de capsule) plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 335 h en eau supercritique [10 keV]

² et également mieux marqué en comparaison au temps d'exposition intermédiaire de 840 h (Figure III-2).

Les coupes transverses des mêmes échantillons oxydés 335 h et 1740 h ont été préparées et observées au MEB, et sont représentées Figure III-9, Figure III-10 et Figure III-11. Sur toutes les coupes présentées, la couche d'oxyde se situe vers le haut et l'alliage est vers le bas (la partie la plus sombre tout en haut de chaque image correspond à l'enveloppe d'aluminium). Les images sont obtenues en électrons secondaires (inlens) pour une meilleure netteté mais l'image Figure III-9(a) réalisée en électrons rétrodiffusés montre que les contrastes sont similaires dans les deux types d'observation. Chaque couple d'images présente, au même grandissement, l'échantillon oxydé 335 h à gauche et l'échantillon oxydé 1740 h à droite.

Pour une exposition de 335 h (Figure III-9(a) et Figure III-10(a)), la couche d'oxyde est duplex : la couche interne et la couche externe sont toutes les deux continues et quasiment uniformes en épaisseur. L'oxyde externe en contact direct avec le milieu est en contraste clair sur les images MEB alors que la couche interne est en contraste sombre. L'interface particulièrement plane entre les deux couches d'oxydes semble correspondre à la surface originelle polie-miroir de l'échantillon. Ceci sous-entend un mécanisme cationique pour la couche externe qui se traduit par une croissance de la couche d'oxyde vers l'extérieur (*i.e.* vers le milieu). Par opposition, la couche interne aurait une croissance par un mécanisme de transport anionique où la couche d'oxyde croît vers le cœur du substrat métallique.

Pour la durée d'exposition la plus longue de 1740 h (Figure III-9(b) et Figure III-10(b)), la couche continue duplex a été modifiée. La couche externe aurait globalement disparu laissant quelques vestiges épars sur la couche d'oxyde (comme observé en surface). En tenant compte de ces restes de grosses cristallites de surface, la couche d'oxyde est très similaire à celle décrite après 335 h d'oxydation. Sous ces vestiges de la couche externe, une couche d'oxyde de base de contraste sombre sur les images correspondrait donc à la précédente couche interne. Cette couche se retrouve souvent directement au contact du milieu oxydant comme le montre la Figure III-10(b) grâce au dépôt d'argent.

Le dépôt d'argent est utilisé ici à la place de l'or lors de la préparation des coupes transverses (pour des raisons pratiques) pour surligner l'interface extérieure (car le dépôt d'argent est effectué avant toute découpe et polissage). Il met donc bien en évidence l'absence de grosses cristallites sur une majeure partie de l'oxyde formé après 1740 h laissant place à une couche d'oxyde relativement fine. L'épaisseur de cette dernière est du même ordre que la couche interne décrite après 335 h d'essai, de l'ordre de 500 nm. De même, les cristallites restant à la surface de l'oxyde formé après 1740 h peuvent avoir des tailles de l'ordre de 3 μm ou inférieures et sont comparables à celles observées en surface sur les zones d'oxydation intragranulaire.

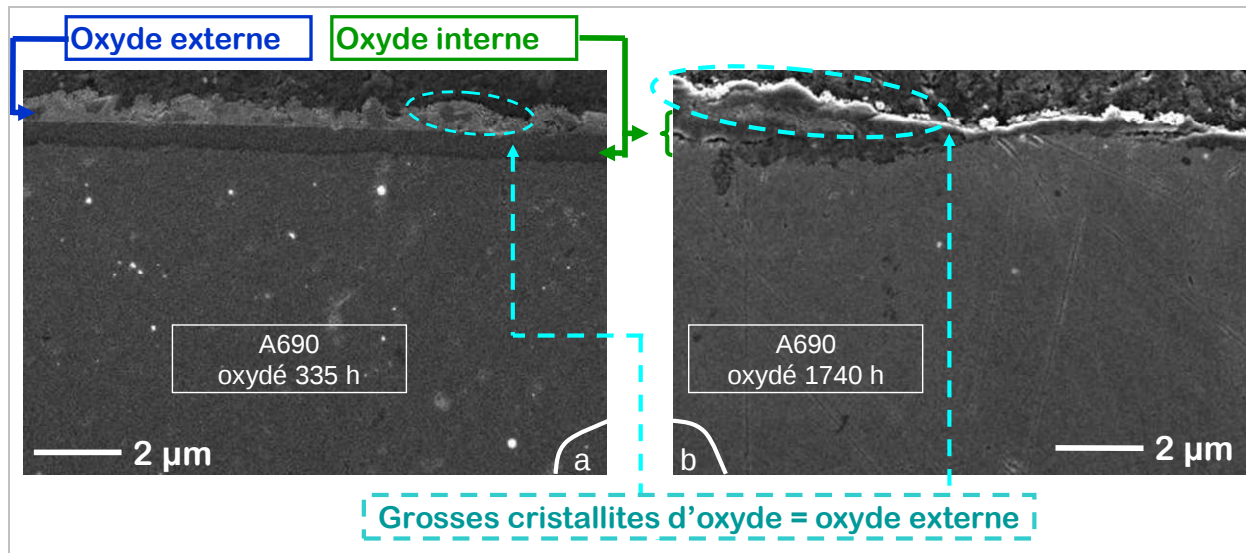


Figure III-9 : Observations au MEB x5 000 [tension d'accélération de 5 keV] des coupes transverses de la couche d'oxydes formée en eau supercritique (600°C – 250 bar) sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 690 exposés 335 h (a) et 1740 h (b)

- (a) Exposés 335 h en électrons rétrodiffusés: zone d'oxydation intragranulaire mettant en évidence la couche double, les grosses cristallites d'oxyde constituant la couche externe.
- (b) Exposés 1740 h en électrons secondaires (inlens) : zone d'oxydation quelconque présentant des traces de grosses cristallites et une épaisseur moyenne d'oxyde plus fine.

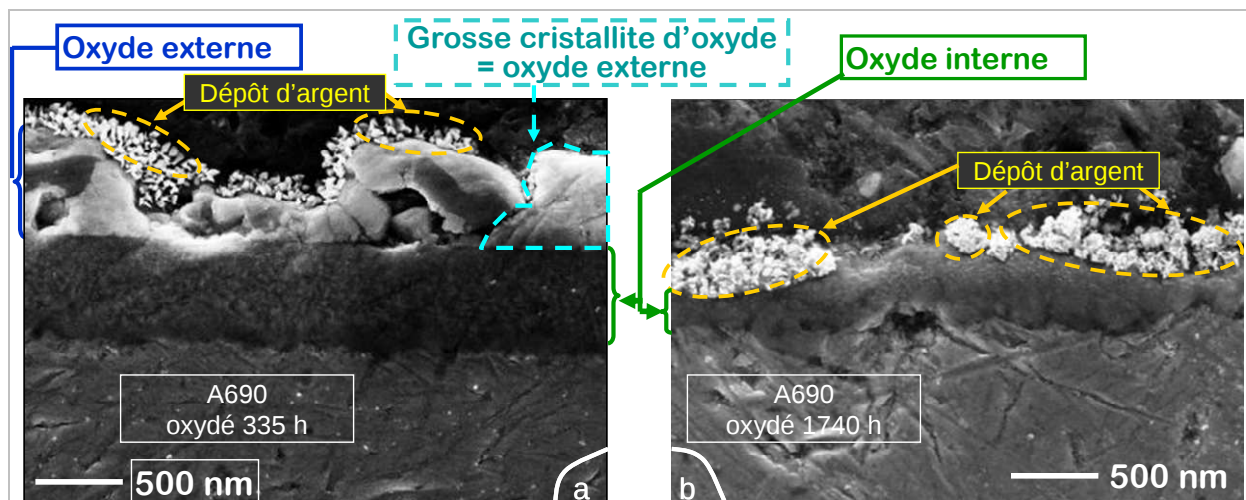


Figure III-10 : Observations au MEB x20 000 [tension d'accélération de 5 keV] des coupes transverses de la couche d'oxydes formée en eau supercritique (600°C – 250 bar) sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 690 exposés 335 h (a) et 1740 h (b)

- (a) Exposés 335 h en électrons secondaires (inlens) : zone d'oxydation intragranulaire mettant en évidence la couche double, les grosses cristallites d'oxyde constituant la couche externe. La surface de l'oxyde est surlignée par le dépôt d'argent.
- (b) Exposés 1740 h en électrons secondaires (inlens) : zone d'oxydation montrant la couche continue d'oxyde.

Les coupes transverses révèlent donc une épaisseur moyenne de la couche d'oxydes nettement supérieure (presque deux fois supérieure) pour une exposition de 335 h à celle de la couche d'oxyde formé après 1740 h d'essai. Mais localement les tendances s'inversent (Figure III-11).

En effet, localement (Figure III-11(a)), la couche d'oxyde formée après 335 h en ESC s'affine. La coupe transverse permet d'identifier les carbures de l'alliage sous-jacent. Comme décrit dans la partie (III-3-A), ces carbures sont formés aux joints de grains. Ceci confirme les différentes zones d'oxydation pressenties (III-1) : une zone intragranulaire à l'aplomb du volume du grain de l'alliage et une zone intergranulaire à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. Par opposition, les grosses cristallites restantes après 1740 h d'oxydation sont parfois de tailles relativement importantes (de 2 à 3 μm) et augmentent ponctuellement l'épaisseur de la couche d'oxyde. Toutefois, ces cristallites apparaissent plus dégradées en comparaison à celles formées après 335 h d'oxydation (Figure III-11(a)). L'absence partielle de grosses cristallites n'étant pas due à la préparation de la coupe transverse (d'après les traces du dépôt d'argent), l'autre hypothèse pour expliquer cette absence est l'écaillage de la couche externe à cause des contraintes de croissance ou des contraintes thermiques lors du refroidissement. Cependant, les observations de surface et en coupe ne donnent aucunement l'impression de couche écaillée (quel que soit le temps d'exposition en eau supercritique). On peut donc supposer que la dégradation de cette couche est autre. Le paragraphe III-2-D traite de l'hypothèse retenue, la dissolution.

On retiendra que la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 est plus épaisse après 335 h d'essai en eau supercritique à 600°C et 250 bar qu'après 1740 h d'essai. Cette diminution d'épaisseur se traduit par une dégradation des grosses cristallites d'oxyde de surface.

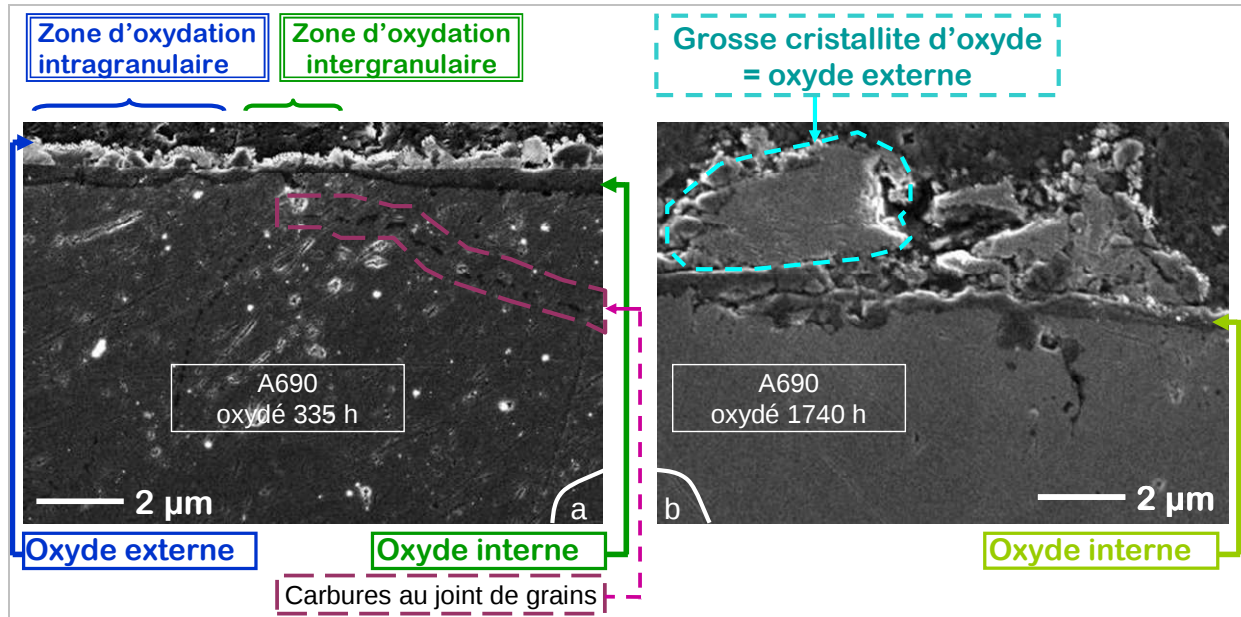


Figure III-11 : Observations au MEB x5 000 [tension d'accélération de 5 keV] des coupes transverses de la couche d'oxydes formée en eau supercritique (600 °C – 250 bar) sur des coupons plans polis-miroir exposés 335 h (a) et 1740 h (b)

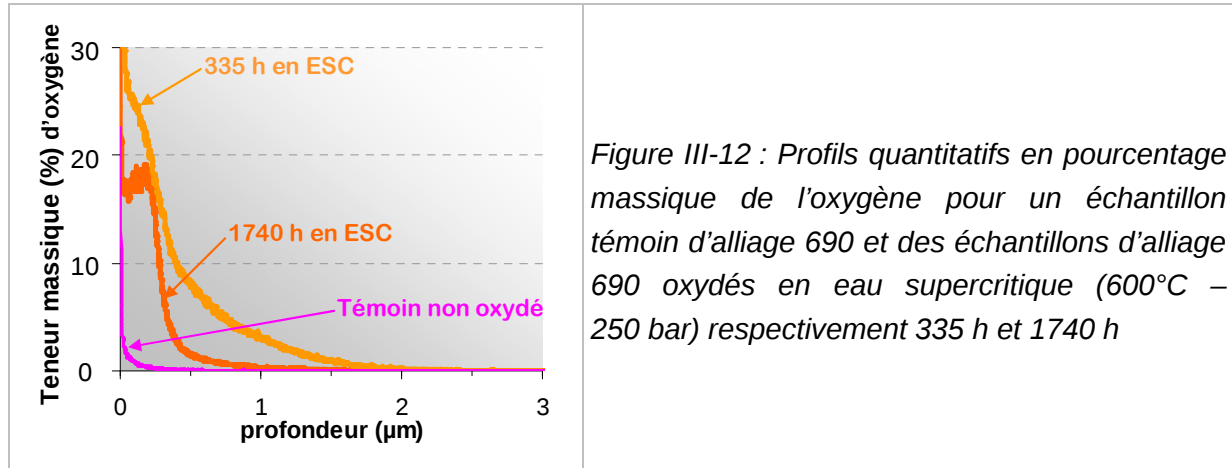
- (a) Exposés 335 h en électrons secondaires (inlens) : zones d'oxydation intergranulaire et intragranulaire soulignant la diminution d'épaisseur de la couche double au niveau du joint de grains du substrat métallique. Les joints de grains sont mis en évidence par les carbures.
- (b) Exposés 1740 h en électrons secondaires (inlens) : zone d'oxydation particulière montrant de grosses cristallites dégradées.

III-2-B Evolution de la composition de l'oxyde

Les profils de concentration obtenus en SDL pour les coupons respectivement exposés 335 h et 1740 h (Figure III-12 et Figure III-13) mettent également en exergue des différences de composition de la couche d'oxyde même si les profils sont semi-quantitatifs (la méthode de construction des profils est précisée en Annexe 3).

Les profils d'oxygène confirment la différence d'épaisseur d'oxyde observée au MEB. Le profil d'oxygène du coupon poli-miroir d'alliage 690 exposé 335 h en ESC est plus étendu que celui du coupon exposé 1740 h. Pour le premier, le profil ne présente pas de palier mais un pic d'oxygène en surface sur 0,45 μm environ suivi d'une décroissance régulière qui s'étale sur près de 1 μm de profondeur. Pour le second, l'oxyde est marqué par un palier d'oxygène en surface autour de 18% puis une décroissance rapide entre 0,45 et 0,50 μm. Ces ordres de grandeurs correspondent, dans chaque cas, aux épaisseurs mesurées par les coupes transverses.

L'effet significatif de la trainée sur l'échantillon oxydé 335 h a été vérifié par comparaison à un échantillon non oxydé (Figure III-12) et par d'autres mesures sur le même échantillon et sur un échantillon similaire pour s'assurer qu'il ne s'agisse pas d'oxygène résiduel dû à l'appareil.



L'origine de la trainée et de la transition différente après 335 h d'oxydation peut être expliquée par l'oxydation interne. L'oxydation interne, provoquant quelques pénétrations dans le métal (comme sur la Figure III-3), pourrait induire une telle décroissance de la teneur en oxygène et expliquer une croissance modérée de la teneur en chrome dans l'oxyde. Ceci correspondrait donc à une couche d'oxyde discontinue ce qui n'est pas le cas d'après les coupes transverses. Au lieu de pénétration localisée d'oxyde interne, une couche continue d'oxyde (comprenant un oxyde externe et un oxyde interne) est formée au niveau des zones intragranulaires de l'alliage sous-jacent et s'affine aux zones intergranulaires. Cette variation d'épaisseur pourrait convenir pour la description de la trainée. D'ailleurs, la prise en compte de la trainée pour la zone interne d'oxydation coïncide avec la couche d'oxyde interne observée après 335 h d'essai (une autre hypothèse consiste en une dissolution de l'oxygène dans la solution solide de l'alliage mais cela semble peu probable).

Les profils semi-quantitatifs des éléments métalliques (ramenés à 100 % sans tenir compte de l'oxygène) présentent des différences significatives (Figure III-13). Pour l'échantillon oxydé 1740 h, les profils sont relativement comparables à ceux observés après 840 h d'oxydation (Figure III-4) avec quatre zones.

- En surface, de l'oxyde riche en fer et en nickel s'enrichit en manganèse.
- La zone interne d'oxydation est essentiellement composée de chrome mais contient tout de même un peu de nickel et de fer.
- Une étroite zone de transition fait tendre les teneurs vers celles du cœur de l'alliage.
- Enfin, la dernière zone constitue la partie constante des profils, il s'agit du cœur de l'alliage.

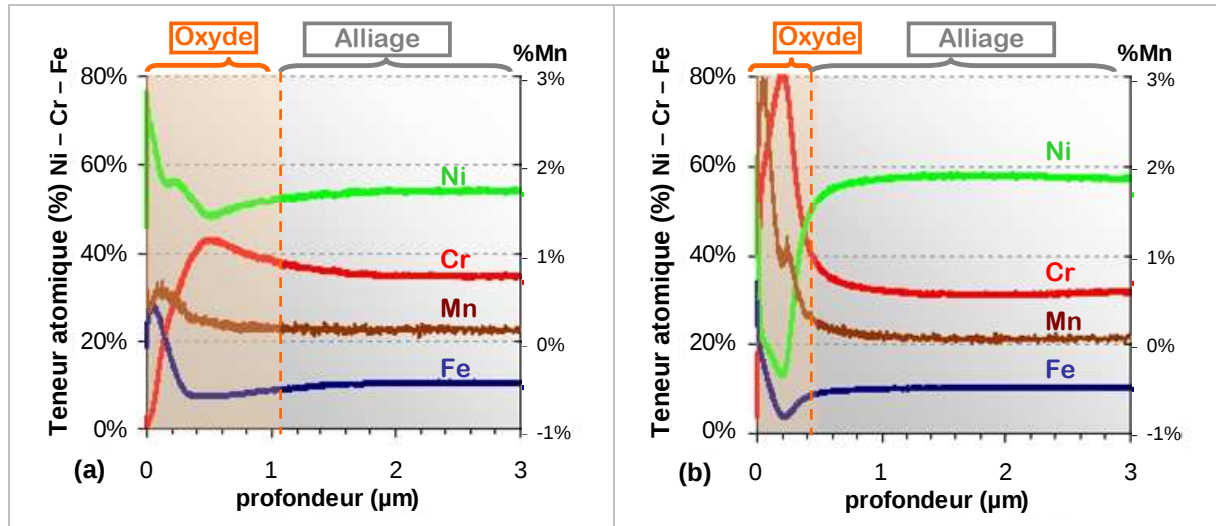


Figure III-13 : Profils de concentration semi-quantitatifs, obtenus par SDL, des éléments majeurs de l'alliage (nickel, fer, chrome) et du manganèse, sur des échantillons d'alliage 690 oxydés en eau supercritique (600°C – 250 bar).

(a) coupon plan poli-miroir exposé 335 h

(b) coupon plan poli-miroir exposé 1740 h

Au regard de la composition de la couche d'oxyde à 335 h, les quatre zones précédentes peuvent être reprise en marquant des différences.

- Les teneurs en fer et en nickel de l'oxyde sont plus importantes et définissent mieux la zone externe d'oxydation. Ceci est en accord avec les grosses cristallites observées par MEB en surface et en coupe (voir Figure III-7, Figure III-8 et Figure III-10). L'oxyde est déjà enrichi en manganèse même si les teneurs (environ 0,6%) sont bien en deçà de celles atteintes après une exposition de 1740 h (de l'ordre de 3% soit 10 fois la teneur initiale de l'alliage 690)
- Le fort enrichissement de la zone externe d'oxydation en nickel et fer provoque un appauvrissement sous-jacent en ces éléments et laisse place à un autre élément : le chrome. Le profil de chrome présente une teneur plus faible dans l'oxyde interne en comparaison à l'oxyde formé après 1740 h d'oxydation. En parallèle la teneur en oxygène est relativement faible comme si la zone n'était pas totalement oxydée.
- La zone de transition est en apparence plus étendue étant donnée la difficulté à positionner l'interface oxyde/métal (à cause de la traînée en oxygène).

- Pour finir, les profils deviennent constants en atteignant les valeurs à cœur de l'alliage. Ce point est à discuter. En effet, chaque fin de profil donne une valeur différente à 3 μm de la surface entre l'échantillon oxydé 335 h et celui oxydé 1740 h. Si ces écarts peuvent être attribués à la mesure, les mêmes tendances se reproduisent sur différentes mesures et échantillons. Ainsi, les valeurs à cœur sont atteintes moins profondément pour l'échantillon oxydé 335 h. Autrement dit, la zone de transition est plus étendue pour l'échantillon exposé 1740 h et présenterait une légère déplétion de chrome (voir Figure III-14) et de manganèse cohérente également avec la couche très enrichie en chrome et en manganèse à 1740 h. Cette observation est cohérente avec la durée et la température des essais : plus un essai est long, plus les éléments de l'alliage peuvent diffuser.

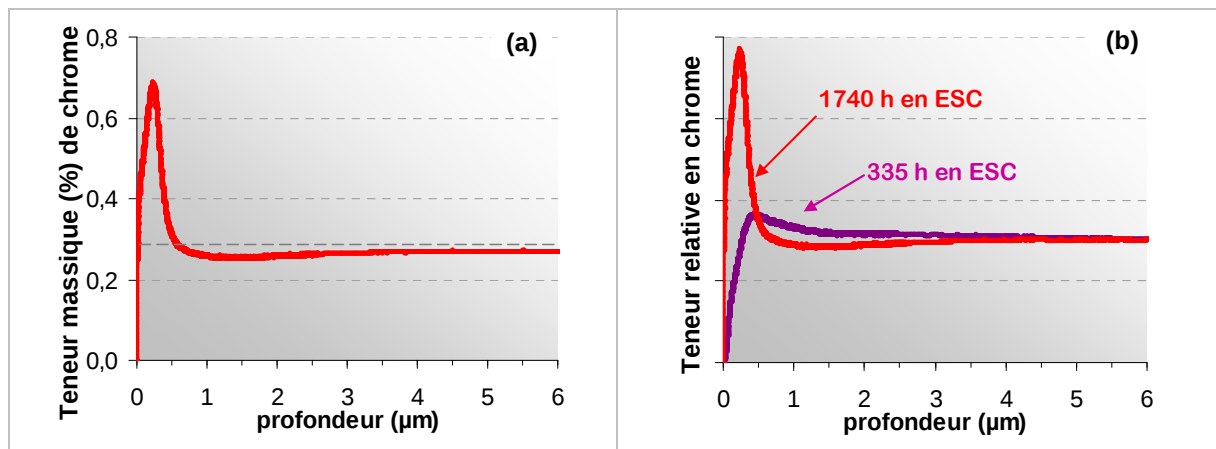


Figure III-14 : Mise en évidence d'une zone de déchromisation

- (a) Profil de concentration quantitatif du chrome, obtenus par SDL, sur un échantillon d'alliage 690 plan poli-miroir oxydé 1740 h en eau supercritique (600°C – 250 bar).
- (b) Superposition des profils de concentration quantitatifs de chrome, obtenus par SDL, après normalisation à la teneur en volume, sur des coupons plans polis-miroir exposés 335 h et 1740 h

Pour conclure, les différences entre les profils montrent que la couche d'oxyde n'est pas encore bien établie après 335 h d'oxydation en ESC. L'oxyde externe riche en nickel et en fer apparaît plus clairement pour le temps d'oxydation de 335 h alors que l'oxyde interne riche en chrome est plus distinct à 1740 h. Après 335 h d'oxydation, les profils montrent que le nickel, le fer et le manganèse sont les trois principaux éléments oxydés à la surface de l'alliage 690, dans la couche externe essentiellement. L'oxydation du nickel et du fer semble donc préférentielle aux temps courts. Au cours du temps, la couche d'oxyde externe riche en nickel et fer s'enrichit en manganèse mais diminue en épaisseur. Ces remarques concordent avec les observations de la morphologie de la couche : la disparition des grosses cristallites en surface sur les zones d'oxydation intragranulaire coïncide avec la diminution de la zone d'oxyde riche en nickel et en fer. Ces observations corroborent l'hypothèse de la dissolution, évoquée dans le paragraphe précédent III-2-A et qui est abordée dans la suite (III-2-D).

III-2-C Evolution de la structure cristallographique de l'oxyde

Quel que soit le temps d'exposition au milieu supercritique, les diffractogrammes de RX ont la même allure : les pics caractéristiques des structures précédemment identifiées apparaissent à chaque fois. On retrouve donc les pics caractéristiques de l'alliage 690, ceux de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, et ceux d'un spinelle mixte (de nickel, de fer et de chrome) de stœchiométrie non définie.

L'analyse des diffractogrammes de RX (Figure III-15) révèle, tout de même, une évolution de la structure de la couche d'oxyde correspondant à l'évolution morphologique et chimique décrite auparavant. En effet, si les pics correspondant à la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont toujours centrés autour des mêmes valeurs, ceux relatifs à la structure de type spinelle évoluent : soit ils se décalent légèrement en fonction du temps d'oxydation, soit leur rapport d'intensité varie. Ceci montre que la structure spinelle évolue au cours du temps d'oxydation comme le laisse supposer les fortes variations de compositions des couches d'oxydes (Figure III-13). L'identification d'un spinelle de formule bien définie semble d'autant plus compromise que l'enrichissement en surface de l'oxyde par le manganèse pourrait faire intervenir d'autres substitutions que celles entre les trois éléments majoritaires.

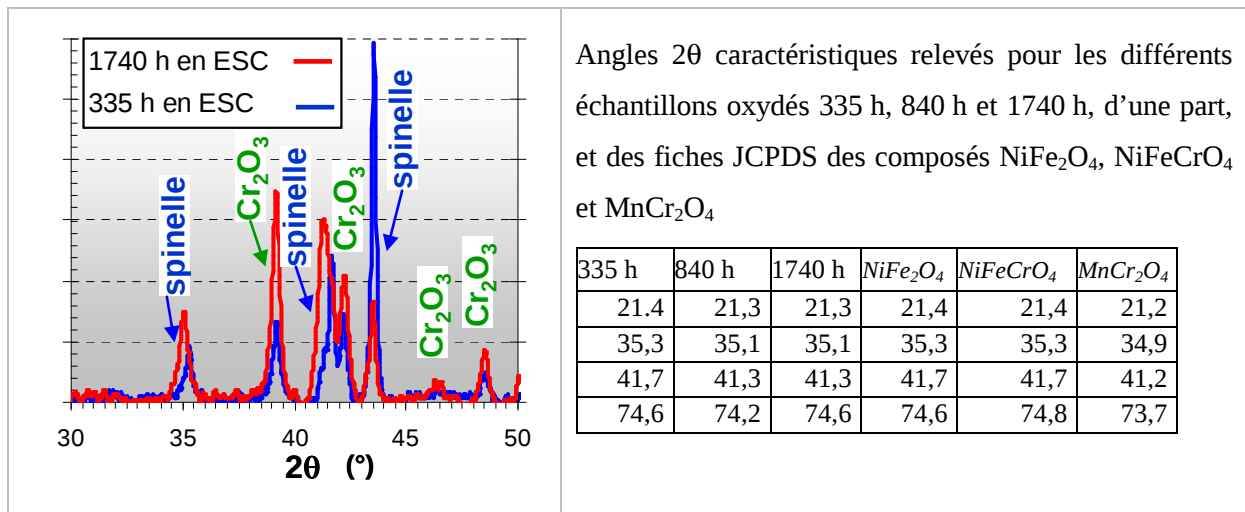


Figure III-15 : Diffractogrammes en mode θ -2 θ des oxydes formés sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 690 exposé 335 h et 1740 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) normalisés au pic le plus intense de la matrice (à 2 θ =51,4°).

sp indique les pics caractéristiques de type spinelle

Chr indique les pics caractéristiques de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

En outre, l'augmentation de l'intensité relative de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ avec la durée d'oxydation en ESC prouve que le ratio de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ augmente dans le même temps : soit sa quantité augmente, soit le spinelle disparaît avec le temps. Ces deux possibilités agissent probablement en parallèle ce qui expliquerait les variations relatives d'intensité. L'augmentation de l'intensité relative de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est d'ailleurs en adéquation avec

l'augmentation de la teneur en chrome de l'oxyde. On peut donc supposer, au vu des profils de concentration, que la chromine se formerait à l'interface oxyde/alliage. La localisation de cette couche de chromine est déterminée par diffraction des RX en incidence rasante.

Les diffractogrammes réalisés en mode rasant pour un angle d'incidence de 1° des échantillons oxydés 335 h et 1740 h en eau supercritique sont représentés avec un décalage des courbes pour faciliter la comparaison (Figure III-16).

L'incidence rasante en diffraction des RX permet une analyse superficielle de la couche. En effet, les pics caractéristiques ont des intensités faibles en comparaison au pic le plus intense (à $2\theta=51,4^\circ$). Le second constat concerne les faibles (voire négligeables) intensités relatives des pics caractéristiques de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Les pics caractéristiques d'une structure spinelle sont les seuls à se distinguer nettement des autres. Ces observations signifient que la surface de la couche d'oxyde est majoritairement constituée d'oxyde de structure spinelle quelque soit le temps d'exposition au milieu supercritique. En conséquence, la chromine se formerait et se développerait sous cette couche d'oxyde de type spinelle.

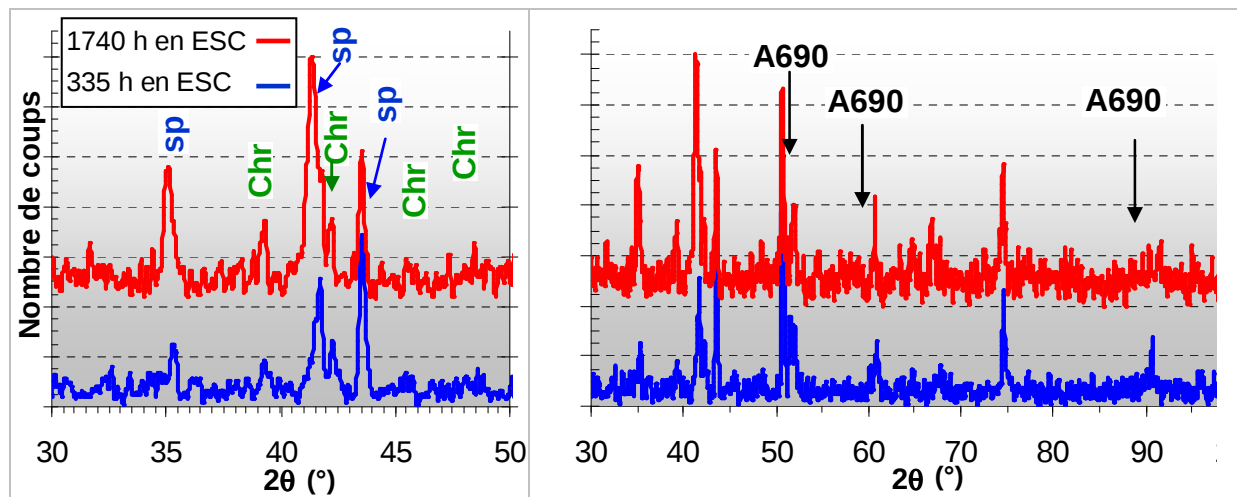


Figure III-16 : Diffractogrammes obtenus en mode rasant (1° d'incidence) des oxydes formés sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 690 exposé 335 h et 1740 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar).

sp indique les pics caractéristiques de type spinelle

Chr indique les pics caractéristiques de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Les pics caractéristiques de la structure c.f.c de l'alliage 690 ont des intensités très faibles en comparaison aux diffractogrammes obtenus en mode θ - 2θ .

Comme la quantité de chromine augmente avec la durée d'essai de corrosion, et que l'oxyde de surface est essentiellement de type spinelle dès 335 h d'oxydation, il semble que cette couche d'oxyde superficielle soit perméable à l'espèce oxydante. La couche d'oxyde externe apparaît donc peu protectrice vis-à-vis de la corrosion en eau supercritique à 600°C et 250 bar.

De plus, les légères modifications avec le temps de corrosion de la structure spinelle et l'enrichissement important de l'oxyde de surface en manganèse semblent indiquer une part non négligeable de transport cationique dans la couche d'oxyde. Les mécanismes de transport dans la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 seront traités dans la partie III-3.

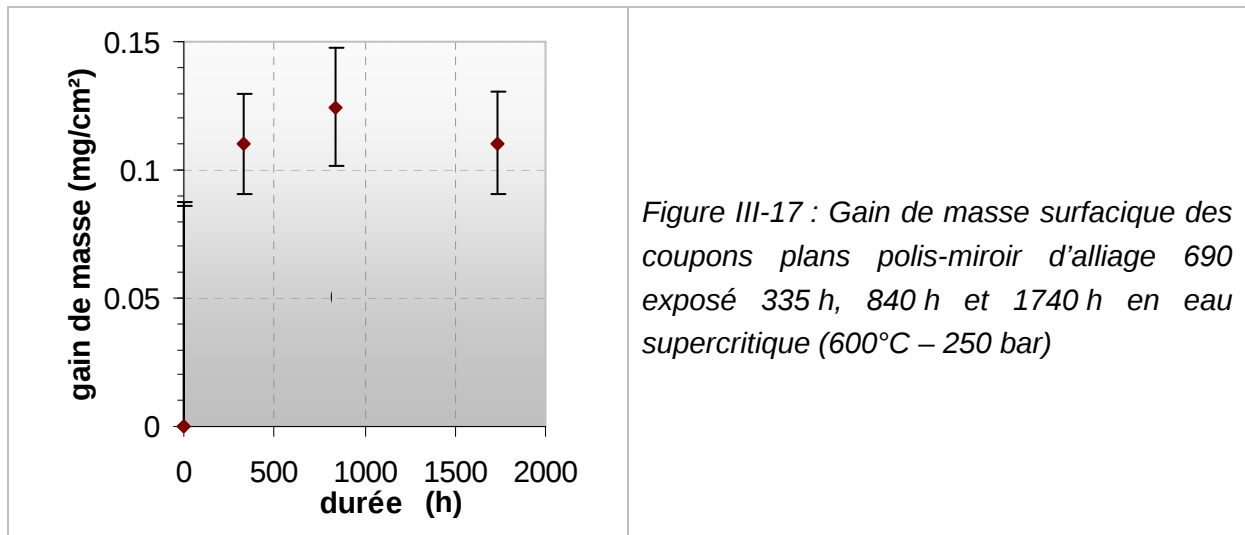
III-2-D La dissolution de l'oxyde en ESC

Les observations réalisées en MEB suggèrent une « disparition » des grosses cristallites de la couche externe. Comme celles-ci sont des oxydes composés essentiellement de nickel et de fer et que les profils de concentrations pour les échantillons exposés 840 h et 1740 h ne témoignent que de vestiges d'une couche d'oxyde riche en ces éléments uniquement en surface, une hypothèse raisonnable est de considérer la dissolution de ces cristallites.

Un autre élément allant dans le sens de la dissolution réside dans l'évolution du gain de masse surfacique des coupons d'alliage 690. Guzonas *et al.* [GUZ07] mesurent expérimentalement des pertes de masse très faibles (de l'ordre de 0,01 mg/cm²) d'échantillons exposés 483 h en eau supercritique à 450 °C et 23 MPa. En l'absence d'écaillage, cette perte de masse peut se traduire par une dissolution de l'alliage dans le milieu sous forme d'espèces cationiques par exemple. Dans notre cas, les coupons ont également été pesés individuellement sur une balance de type METTLER AE 240 d'une précision de 0,1 mg avant et après essais en eau supercritique. Les gains de masses surfaciques mesurés sont relativement faibles et équivalents quelque soit la durée d'oxydation (Figure III-17). En supposant une couche d'oxyde compacte, d'épaisseur uniforme, on peut estimer une épaisseur d'oxyde équivalente, selon :

$e_{eq,ox} = \frac{\Delta m}{\rho_{Ox} \cdot S_{ech}} \cdot \frac{M_{Ox}}{n(O) \cdot M_O}$	<i>Expression III-1</i>
--	-------------------------

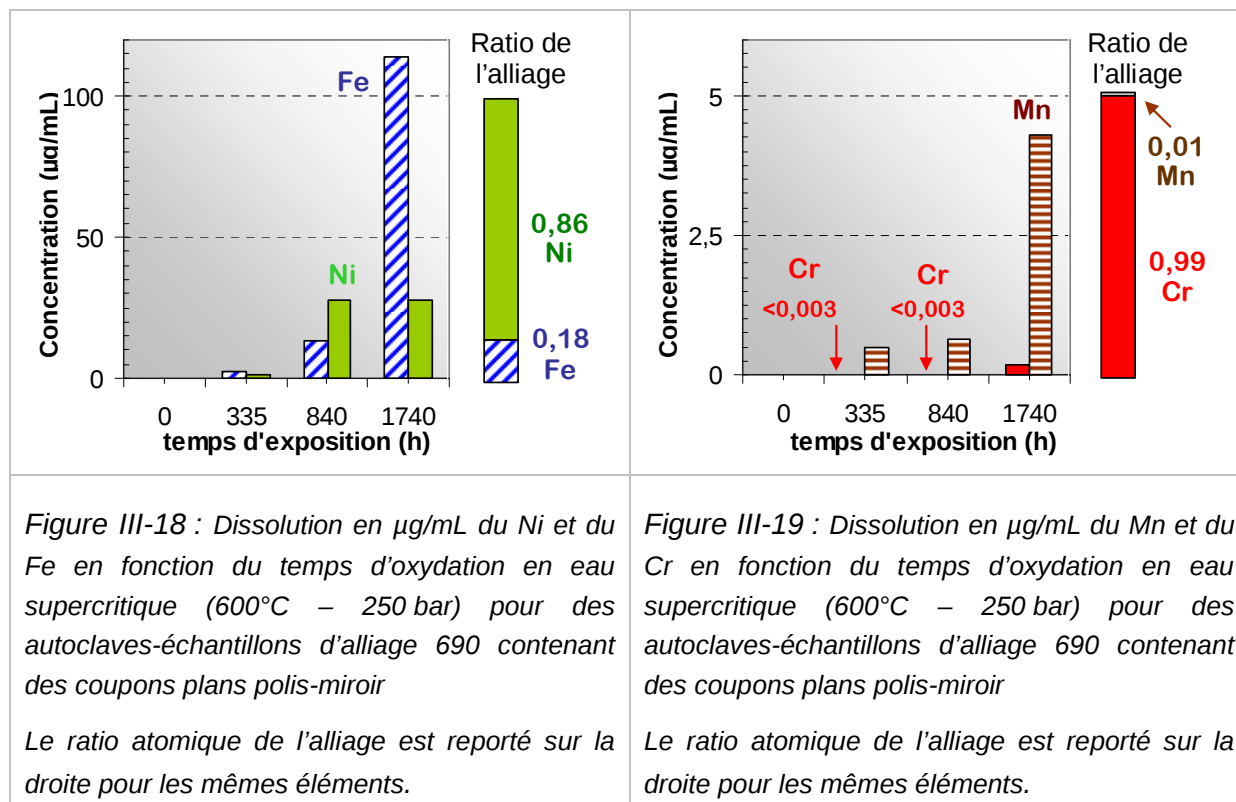
, où $e_{eq,ox}$ est l'épaisseur équivalente d'oxyde, Δm est le gain de masse après essai, M_{Ox} et ρ_{Ox} sont respectivement la masse molaire et la masse volumique de l'oxyde considéré, $n(O)$ correspond au coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans l'oxyde, M_O est la masse molaire de l'oxygène et S_{ech} est la surface du coupon oxydé.



Les ordres de grandeurs des épaisseurs équivalentes sont de l'ordre de 600 à 800 nm si on considère une couche de chromine ou une couche de ferrite de nickel. Ces valeurs sont en accord avec l'épaisseur observée des oxydes mais ne permettent pas de conclure formellement sur une dissolution éventuelle de certains éléments de l'alliage en raison, notamment, d'une incertitude relative importante (de 18%).

Par contre, l'analyse des milieux réactionnels après essais par ICP-AES confirme l'hypothèse de dissolution comme le montre la Figure III-18. Les deux diagrammes Figure III-18 et Figure III-19 représentent en effet les concentrations en nickel et fer pour le premier et en chrome et manganèse pour le second des milieux réactionnels après essai. L'évolution la plus remarquable est celle du fer : la concentration en fer du milieu réactionnel augmente significativement avec le temps d'exposition en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa de 2,6 µg/mL pour 335 h d'oxydation à 114 µg/mL pour 1740 h d'oxydation. Les teneurs en nickel et en manganèse augmentent également significativement avec la durée d'exposition en milieu supercritique. Si une légère augmentation de la teneur en chrome est aussi remarquée, celle-ci est néanmoins très faible.

Pour chaque diagramme, la teneur dans l'alliage des éléments considérés est rappelée. Ceci souligne la différence de comportement entre les quatre éléments étudiés : le fer, le manganèse et dans une moindre mesure le nickel sont des éléments dissous préférentiellement en comparaison au chrome. Ces tendances de dissolution sont à mettre en parallèle des profils de compositions obtenus en SDL (Figure III-4 et Figure III-13). Le fer, le nickel et le manganèse ont des teneurs enrichies en surface de l'oxyde. En particulier, la teneur en manganèse augmente significativement en surface de l'oxyde pour une durée de 1740 h d'essai. Dans le même temps, la teneur en manganèse dissous dans le milieu réactionnel est 25 fois supérieure à celle du chrome alors que la teneur en manganèse de l'alliage ne représente que 1% de celle du chrome. Ainsi, l'oxyde externe (plus riche en nickel, en fer et en manganèse que l'oxyde sous-jacent riche en chrome) se dissoudrait au cours de l'essai de corrosion



A titre de comparaison (voir Tableau III-3) pour tous les éléments étudiés, Delabrouille [DEL04] fournit des valeurs bien inférieures en milieu primaire simulé des réacteurs à eau pressurisée (REP).

Echantillon	durée (h)	Fe ($\mu\text{g/mL}$)	Cr ($\mu\text{g/mL}$)	Ni ($\mu\text{g/mL}$)	Mn ($\mu\text{g/mL}$)	conditions	
base Ni-10Fe	1126	0,11	0,01	0,2	0,02	360 °C	18,5 MPa
A690	1740	114	0,17	28	4,3	600 °C	25 MPa

Tableau III-3 : Tableau comparatif des valeurs de dissolution (en $\mu\text{g/mL}$) dans le milieu réactionnel pour le nickel, le fer, le chrome et le manganèse dans le cas d'une oxydation en eau sous-critique [DEL04] (360°C – 185 bar) et dans le cas de l'oxydation en eau supercritique (600°C – 250 bar) d'autoclave en alliage inoxydable à base de nickel (contenant 10 % de fer)

Ces mesures mettent en évidence la dissolution dans le milieu d'éléments métalliques. En accord avec la disparition des grosses cristallites d'oxyde riche en fer et en nickel en surface avec la durée d'exposition au milieu supercritique, les éléments dissous proviendraient principalement de la dissolution de la couche d'oxyde. Toutefois la dissolution du métal pourrait se produire en parallèle à la dissolution de l'oxyde. Les estimations par bilan de quantités de matières n'ont pas permis de lever cette indétermination.

Pour décrire les phénomènes de corrosion en eau supercritique à 600°C et 250 bar, il faut donc prendre en considération la dissolution comme dans le cas de la corrosion

électrochimique. Une réserve peut toutefois être émise pour ces mesures car elles reflètent le relâchement de toute surface en contact avec le milieu réactionnel, c'est-à-dire les surfaces polies-miroir des autoclaves-échantillons et des plaquettes mais également les surfaces brutes d'usinage des autoclaves et des tiges et écrous maintenant les coupons. Certes, le même matériau a été utilisé pour tous ces éléments³, mais leur état de surface différent peut engendrer des comportements en corrosion différents. Cet aspect est traité dans le paragraphe III-4.

III-2-E Bilan de l'évolution de la couche d'oxyde avec le temps d'exposition en ESC

L'ensemble des résultats traités jusqu'à là fait apparaître une évolution significative de la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 avec la durée d'essai en eau supercritique à 600 °C et 250 bar. Les données principales sont rassemblées dans le Tableau III-4 et le Tableau III-5. Quatre informations principales sont à retenir :

- La diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le temps se traduit par une dégradation progressive des grosses cristallites d'oxyde des zones intragranulaires. La surface de l'oxyde, dont ces grosses cristallites, semble être de structure spinelle (d'après la diffraction des rayons X en incidence rasante).
- Cette dégradation correspond à un phénomène de dissolution bien plus important que ce qui était attendu dans de telles conditions d'essai. La dissolution des éléments fer, nickel et manganèse apparaît favorisée en comparaison à celle du chrome. Ceci signifie que le chrome formerait un oxyde stable mais pas nécessairement protecteur (dans la partie III-4, les résultats concernant l'influence de l'état de surface montrent une oxydation interne malgré la présence d'une couche d'oxyde de chrome en surface). On peut toutefois supposer que l'augmentation lente de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne tend à montrer le caractère protecteur de cet oxyde.
- La couche d'oxyde s'enrichit au fur et à mesure en chrome à l'interface oxyde/alliage. Parallèlement, la quantité de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ augmente. La diffraction des rayons X a permis de montrer que la couche de chromine s'édifiait sous la couche d'oxyde de structure spinelle.
- Enfin, l'oxyde s'enrichit significativement en manganèse en surface. Cet élément est d'ailleurs particulièrement dissous dans le milieu d'essai. De plus, il pourrait également se substituer au fer ou au nickel (voire au chrome) dans la structure spinelle de surface.

³ Le tube d'alimentation de l'autoclave n'est pas en alliage 690 mais en alliage de type 316. Sa corrosion est supposée limitée car il se situe en partie froide du four à capsule.

Les mécanismes de transport au sein de la couche d'oxyde doivent être éclaircis avant de proposer un schéma de mécanisme de la formation de la couche d'oxyde sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 en eau supercritique. L'hypothèse d'une couche d'oxyde double à croissance mixte a déjà été formulée. La couche externe serait à croissance de type cationique alors que la couche interne serait à croissance de type anionique. Pour vérifier cette hypothèse, des essais avec des marqueurs inertes d'or ont été menés. Les résultats de ces essais sont détaillés dans la partie suivante (III-3).

Durée d'essai Caractéristiques	335 h	840 h	1740 h
Dispersion de la taille des cristallites de la zone intragranulaire	$\approx 0,8 - 1,5 \mu\text{m}$	$\approx 0,8 - 2 \mu\text{m}$	$\approx 0,3 - 1,6 \mu\text{m}$
Dispersion de la taille des cristallites de la zone intergranulaire	$\approx 0,1 - 0,4 \mu\text{m}$	$< 0,2 \mu\text{m}$	$\approx 0,1 - 0,15 \mu\text{m}$
Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde externe	Couche quasi-continue $\approx 0,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$	Couche discontinue	Couche discontinue
Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne	Couche quasi-continue $\approx 0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$	Couche continue $\approx 0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$	Couche continue $\approx 0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques morphologiques de la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 après 840 h en eau supercritique à 600 °C et 250 bar.

Durée d'essai Caractéristiques	335 h	840 h	1740 h
Teneur maximale en Cr de la couche d'oxyde	48 ± 8	77 ± 3	80 ± 4
Teneur maximale en Mn de la couche d'oxyde	$0,7 \pm 0,1 \%$	$1,9 \pm 0,3$	$3,9 \pm 1,0$

Tableau III-5 : Tableau récapitulatif des caractéristiques chimiques de la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir de l'alliage 690 après 840 h en eau supercritique à 600 °C et 250 bar.

III-3 Méthode de marquage inerte

Le marquage à l'or est la méthode choisie pour ces essais dont le but est de définir le type de croissance de la couche d'oxyde. Dans un premier temps, la prise de masse et l'observation par microscope électronique à balayage permettent la vérification du caractère inerte de la méthode. Dans un second temps, les analyses par RBS et NRA permettent d'estimer les parts de croissance anionique et cationique.

8 plaquettes polies-miroir d'alliage 690 ont été préparées pour cette expérience : quatre plaquettes ont été marquées par un flash d'or sur une face (en suivant la procédure décrite en Annexe 4), les quatre autres servent de témoins. Deux plaquettes ont été conservées comme référence, une marquée et une non marquée. Les 6 coupons restants ont été oxydés par paires, une éprouvette marquée pour une éprouvette non marquée, en eau supercritique pour respectivement 335 h, 840 h et 1740 h. L'oxydation, dans des conditions identiques, d'un échantillon marqué et d'un échantillon non marqué permet de vérifier que le marqueur est bien inerte vis-à-vis de la corrosion en eau supercritique.

III-3-A Vérification de la méthode

Sur l'image MEB, Figure III-20, la présence des particules d'or à la surface d'un coupon poli-miroir est mise en évidence par le contraste chimique entre le marqueur et le substrat. Cette image révèle la dimension nanométrique de ces particules (moins de 5 nm), bien inférieure aux dimensions de la couche d'oxyde pour les durées d'exposition étudiées comprises entre 0,5 et 1,5 μm (voir les paragraphes III-1-A et III-2-A).

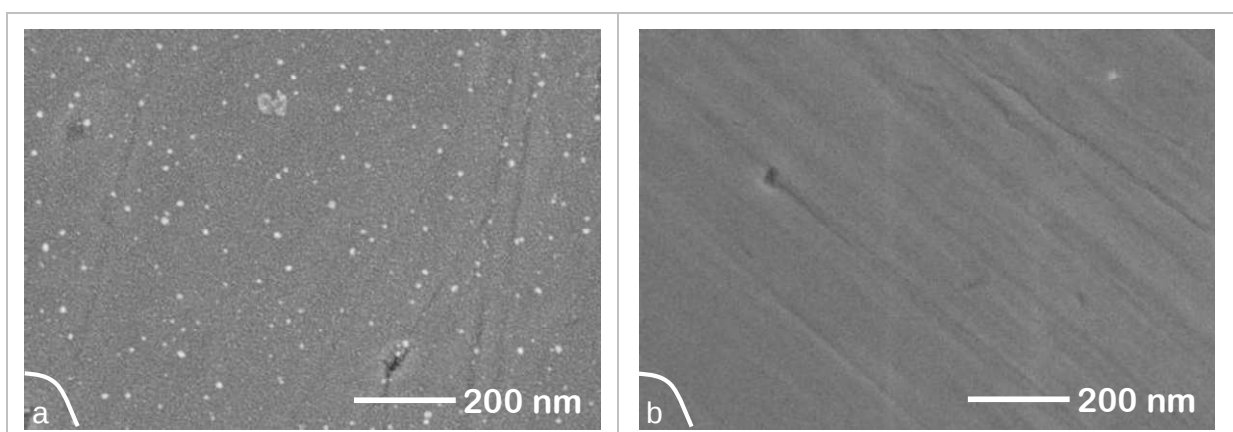
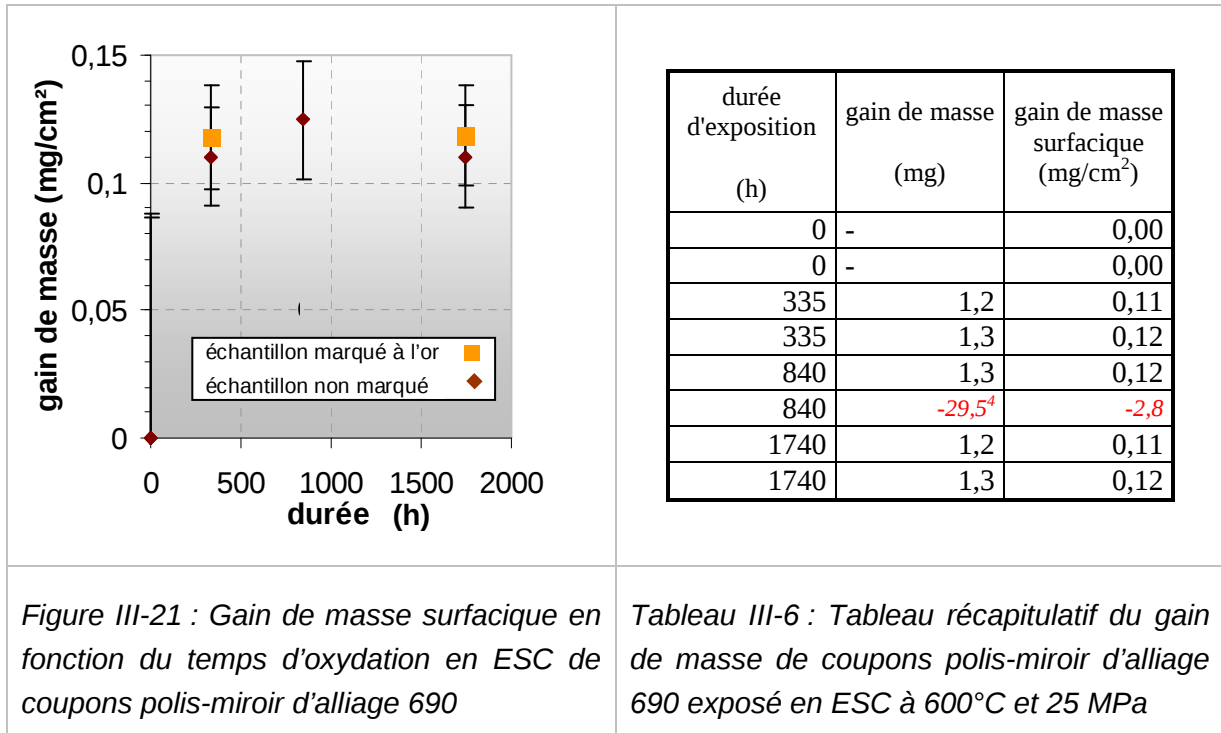


Figure III-20 : Observation au MEB en électrons secondaires inlens ($\times 100\,000$) [tension d'accélération de 3 keV]

(a) d'un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 sur lequel a été pulvérisé de l'or,

(b) d'un coupon plan poli-miroir de référence d'alliage 690 (sans pulvérisation d'or)

Les gains de masse surfaciques (voir Tableau III-6) sont quasiment identiques quel que soit le coupon (*i.e.* marqué à l'or et non marqué) à l'incertitude près de la mesure comme le montre la Figure III-21. Cependant, le nombre limité d'échantillons ne permet pas de conclure formellement. Les outils de caractérisation utilisés pour définir les caractéristiques de la couche d'oxyde formée sont donc employés dans les mêmes conditions sur les échantillons marqués et ceux non marqués.



L'observation au MEB, après essais, de la surface marquée à l'or d'un coupon poli-miroir, puis oxydé 335 h en eau supercritique montre clairement la présence des marqueurs en surface sur les zones d'oxydation intergranulaire (Figure III-22). De plus, la dimension des plots d'or a augmenté de 5 nm avant essai à 80 nm après essai, ce qui prouve que les plots d'or se sont agglomérés. Par conséquent, la diffusion de l'or en surface de l'échantillon est significative.

Si la température relativement importante de 600 °C a permis la diffusion de l'or en surface de l'échantillon, leur quasi absence en surface des zones d'oxydation intragranulaire pourrait toutefois permettre de conclure à une diffusion très limitée des plots d'or au travers de la couche d'oxyde externe.

⁴ La plaquette a été entaillée par la tronçonneuse lors de la découpe pour l'ouverture de la capsule échantillon. Par conséquent, la perte de masse n'est en rien significative.

Par ailleurs, en dehors de la différence de densité des agglomérats d'or en surface de l'échantillon oxydé, la morphologie de surface reste similaire à celle observée en l'absence totale (sur les deux faces d'une plaquette) de marqueur (voir Figure III-2, Figure III-8 et Figure III-22).

De la même façon, les similitudes des profils de concentration obtenus par SDL sur les échantillons marqués et non marqués oxydés dans les mêmes conditions amènent au même constat : les marqueurs d'or sont apparemment inertes vis-à-vis des réactions d'oxydation en eau supercritique sur des échantillons polis-miroir d'alliage 690⁵.

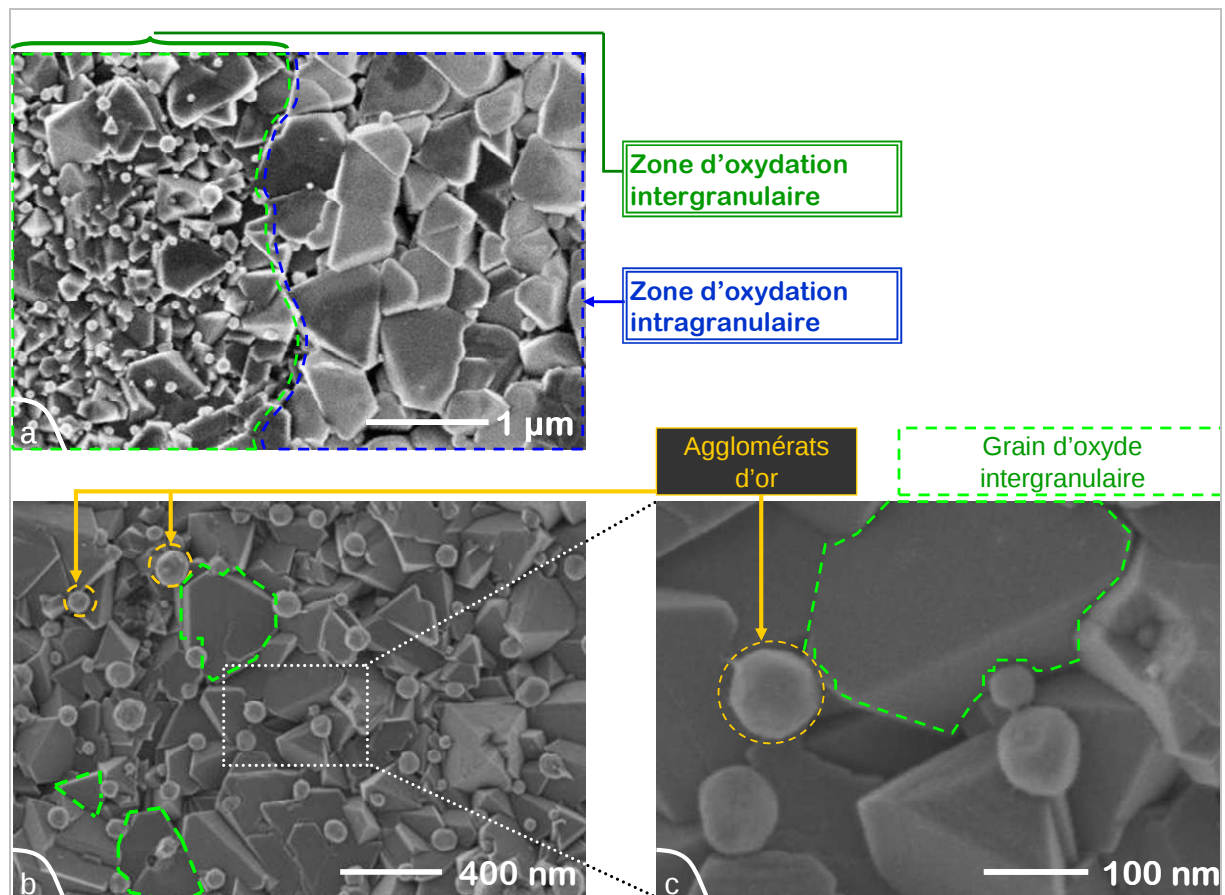


Figure III-22 : Observation au MEB en électrons secondaires de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 marqué à l'or exposé 335 h en eau supercritique (600°C – 250 bar)

- (a) Zones d'oxydation intragranulaire et intergranulaire x10 000 [tension d'accélération de 3 keV],
- (b) Zone d'oxydation intergranulaire x50 000 [tension d'accélération de 1 keV],
- (c) Zone d'oxydation intergranulaire x200 000 [tension d'accélération de 1 keV],

⁵ Les profils SDL ne sont pas montrés car ils sont quasiment identiques à ceux déjà décrit précédemment.

III-3-B Analyse par spectroscopie RBS

Les quatre coupons d'alliage 690 marqués à l'or ont été analysés par spectroscopie RBS pour déterminer la position des marqueurs d'or par rapport à la couche d'oxyde en fonction de la durée d'exposition au milieu supercritique (600°C et 25 MPa). Les analyses ont été effectuées avec un faisceau incident d'ions hélium $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. Un spectre de RBS représente un nombre de coups en fonction de l'énergie des ions rétrodiffusés collectés comme le montre le spectre obtenu pour le coupon témoin d'alliage 690 poli-miroir et marqué à l'or (Figure III-23).

On a vu (dans la partie III) que pour un angle de détection donné et pour un ion incident donné, le facteur cinématique croît avec la masse de l'atome cible. L'or étant plus lourd que tous les éléments d'alliage et que l'oxygène, son facteur cinématique est le plus élevé. Cela signifie que l'énergie maximale des ions $^4\text{He}^+$ rétrodiffusés (égale au produit du facteur cinématique par l'énergie incidente de 2 MeV) est obtenue pour un atome cible d'or en surface (1854 keV dans nos conditions expérimentales). Lorsque l'atome cible n'est pas en surface, l'ion rétrodiffusé cède une part de son énergie pour traverser l'épaisseur de matière qui sépare l'atome cible de la surface extérieure. Ainsi, la largeur et l'amplitude du pic caractéristique de l'or dans les conditions expérimentales définies dépendent de l'épaisseur du film d'or et de sa position par rapport à la surface de l'échantillon analysé.

Parmi les autres éléments, le nickel est le plus lourd et l'énergie maximale des ions rétrodiffusés atteint 1550 keV dans le cas d'un atome cible de nickel (Tableau III-7) en surface. L'écart significatif entre les énergies maximales (pour l'or et pour le nickel en particulier) et une épaisseur de la couche d'or inférieure à 5 nm impliquent un pic résolu pour l'or autour de 1854 keV (la gamme d'énergie couverte par le pic d'or est inférieure à 50 keV) sur un substrat d'alliage 690 (voir Figure III-23).

élément	Au	Ni	Fe	Mn	Cr	O
masse molaire (g/mol)	196,97	58,69	55,85	54,94	52,00	16,00
Facteur cinématique	0,927	0,775	0,765	0,762	0,750	0,385
Energie maximale (keV)	1854	1550	1530	1523	1500	770

Tableau III-7 : Tableau récapitulatif des facteurs cinématiques et des énergies maximales correspondantes (pour un atome cible supposé en surface de l'échantillon analysé) des principaux éléments de l'alliage 690 et de l'oxygène pour les conditions expérimentales utilisées en RBS sous un faisceau incident de $^4\text{He}^+$ [d'énergie d'incidence de 2 MeV].

Les intensités fortes pour des énergies inférieures à 1580 keV définissent le fond continu dû au substrat métallique. Les informations de la solution solide de Ni-Cr-Fe de l'alliage 690 se superposent car plus les ions $^4\text{He}^+$ sont rétrodiffusés par des atomes cibles profonds plus ils cèdent de l'énergie.

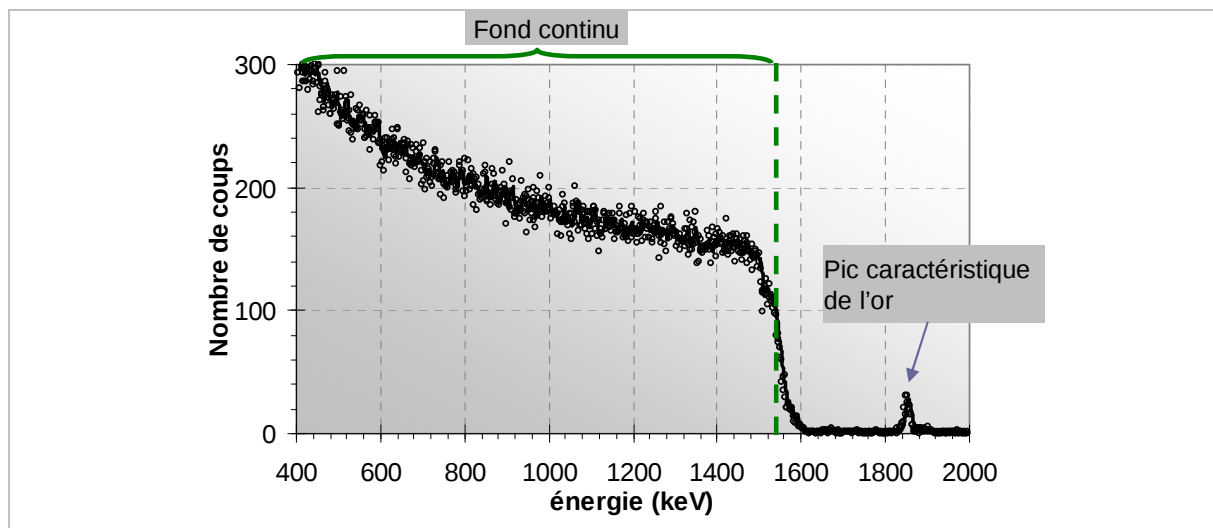


Figure III-23 : Spectre expérimental obtenu en RBS sous un faisceau incident de $^4\text{He}^+$ [d'énergie d'incidence de 2 MeV] sur un coupon poli-miroir d'alliage 690 marqué à l'or (non exposé en eau supercritique)

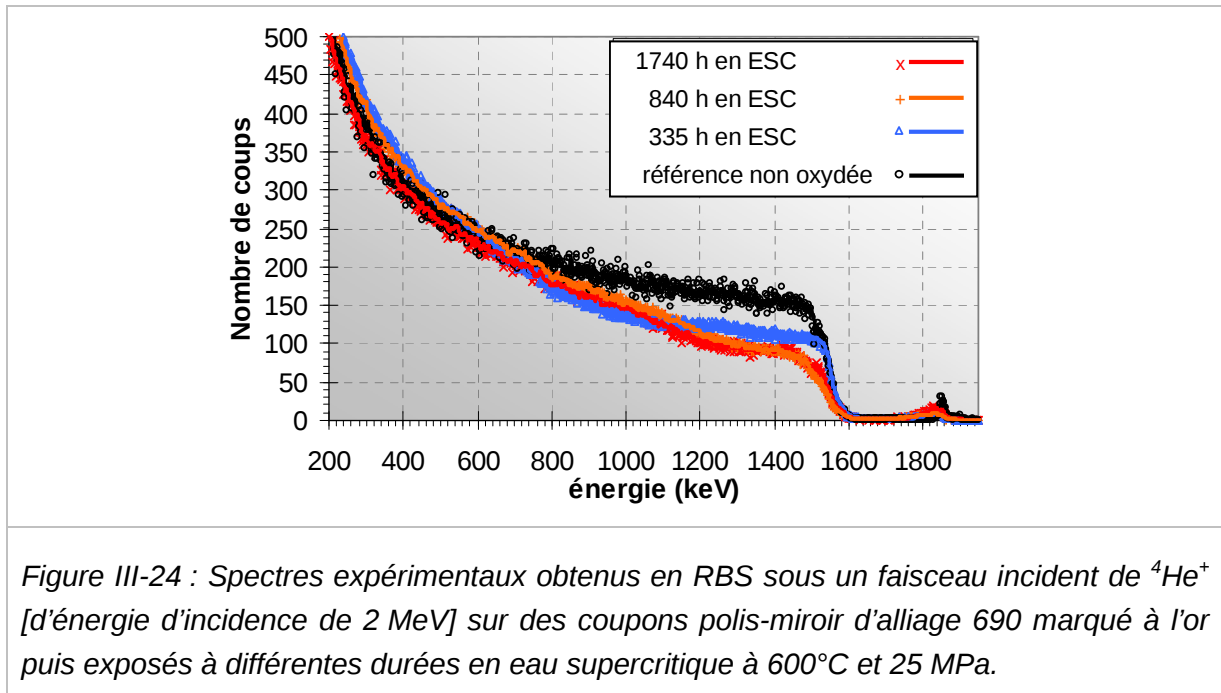
Les spectres obtenus sur les échantillons marqués à l'or sont superposés sur la Figure III-24 après normalisation pour une même charge écoulee lors de l'acquisition de 1 μC . Deux zones de chaque courbe se distinguent :

- les énergies inférieures à 1600 keV constituent le fond continu où se mêlent les réponses du substrat et, le cas échéant, de l'oxyde ;
- le pic observé entre 1750 et 1900 keV correspond à la réponse des plots d'or.

Chaque courbe d'échantillon oxydé présente un fond continu à l'intensité diminuée par rapport à l'échantillon témoin dans la gamme d'énergie comprise entre 700 keV et 1600 keV. Ces diminutions s'expliquent par la formation d'oxydes. L'oxyde se forme en surface de l'alliage et sa forte teneur en oxygène diminue la concentration atomique en éléments d'alliages des premières couches cibles en comparaison à l'échantillon témoin. Autrement dit, il y a moins d'ions rétrodiffusés par les éléments majeurs de l'alliage comme le nickel, le fer et le chrome pour ces premières couches cibles et, au contraire, plus d'ions rétrodiffusés par l'oxygène. Or l'énergie maximale d'un ion rétrodiffusé par un atome d'oxygène (770 keV) est bien inférieure à celle des éléments majeurs de l'alliage (voir Tableau III-7). Par conséquent, les ions rétrodiffusés par l'oxygène des premières couches cibles ont des énergies inférieures à 770 keV.

On constate également que les fonds continus des spectres des échantillons mis en essai 840 h et 1740 h sont très similaires. Ils se différencient du spectre de l'échantillon exposé 335 h en eau supercritique en adéquation avec les résultats obtenus sur les épaisseurs des couches d'oxyde obtenus par MEB et SDL. En effet, le palier d'intensité plus basse, compris entre 700 keV et 1600 keV, est plus large pour la couche d'oxyde la plus épaisse, *i.e.* celle de l'échantillon exposé 335 h en eau supercritique.

Avec le même type de raisonnement, on constate que les oxydes de surface n'ont pas la même concentration atomique en nickel. Certes, les courbes représentatives des échantillons oxydés 840 h et 1740 h sont semblables, mais elles présentent une intensité plus faible dans la gamme d'énergie correspondant à des atomes cibles de nickel en surface (comprise entre 1500 keV et 1550 keV) que la courbe associée à l'échantillon oxydé 335 h. Il y a donc moins de nickel dans l'oxyde de surface pour les échantillons oxydés 840 h et 1740 h que pour l'échantillon oxydé 335 h. Ce résultat est en accord avec les profils de concentration en nickel obtenu par SDL (voir Figure III-4 et Figure III-13).



Concernant le pic associé à la couche d'or, une échelle appropriée (Figure III-25) permet de mieux en visualiser l'évolution. Après oxydation, le décalage du pic correspondant aux plots d'or est représentatif du sens de croissance de la couche d'oxyde.

- Si l'oxyde a une croissance de type cationique alors l'oxyde croît par formation d'unités d'oxyde qui s'empilent vers le milieu ESC. L'or étant considéré comme inerte, les plots sont par conséquent recouverts par l'oxyde. En terme d'analyse RBS, cela se traduit par une double perte d'énergie des ions $^4\text{He}^+$ qui sont rétrodiffusés par les atomes d'or : la perte d'énergie due à la traversée de la couche d'oxyde par les ions incidents et la perte d'énergie due à la traversée de cette même couche après rétrodiffusion. Cette perte d'énergie s'exprime alors par un décalage du pic d'or vers les basses énergies d'autant plus que la couche d'oxyde est épaisse. Ce décalage est illustré sur la Figure III-25 par simulation d'une croissance cationique d'une couche de ferrite de nickel (une composition et une structure d'oxyde différentes entraineraient la même tendance mais modifieraient l'amplitude du décalage).

- Dans le cas d'une croissance purement anionique, l'oxyde croît vers le cœur du métal. Les plots d'or ne sont donc pas recouverts. Par conséquent, les hélions rétrodiffusés par les plots d'or ont la même énergie que lorsqu'il n'y a pas d'oxyde car ils constituent, dans les deux cas, la première couche traversée par le faisceau incident.

Pour les échantillons d'alliage 690 oxydés en eau supercritique à 600°C et 25 MPa, un décalage du pic d'or, de l'ordre de 30 à 40 keV, vers des énergies d'ions rétrodiffusés plus faibles est observé. Il y a donc une couche d'oxyde dont la croissance a recouvert les plots d'or. Comme le décalage du pic est similaire pour chaque échantillon, l'épaisseur de cette couche serait équivalente pour chaque échantillon. Ces résultats montrent donc qu'il existe une part de transport cationique dans les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde.

Afin d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde couvrant les marqueurs d'or, des spectres de RBS ont été simulés par le logiciel SIMNRA dans les conditions de la mesure. Le logiciel permet d'ajuster des paramètres chimiques de la cible, comme la composition des différentes couches (la couche d'oxyde, le dépôt d'or et le substrat métallique par exemple), et des paramètres morphologiques, comme l'épaisseur et la rugosité des couches.

La simulation à l'aide du logiciel SIMNRA d'une couche d'oxyde uniforme ne convient pas à la description des pics d'or des échantillons oxydés, comme l'illustre la Figure III-25, car les pics des spectres expérimentaux ne sont pas seulement décalés mais aussi déformés. Ces déformations s'expriment par un étalement des pics vers des énergies plus faibles. La nature de la couche n'est pas la cause de la différence entre spectre expérimental et théorique, car toute autre stœchiométrie d'oxyde provoquerait essentiellement un décalage et non un étalement. Toutefois, une couche fortement rugueuse permet de rendre compte de ces étalements. Les estimations obtenues par le logiciel SIMNRA sont indiquées dans le Tableau III-8. La forte rugosité pourrait soit traduire la rugosité réelle de la couche d'oxyde, soit le différentiel important entre les zones d'oxydations intragranulaire et les zones d'oxydation intergranulaire.

Les spectres obtenus en RBS étant similaires, la simulation donne des résultats proches mais difficiles à mettre en relation avec les observations précédentes. Le décalage du pic d'or, estimé identique dans chaque cas, serait dû à une couche d'oxyde d'une épaisseur moyenne de 74 nm d'après les simulations effectuées sur le logiciel SIMNRA. Cette couche modélisée serait fortement rugueuse et ne serait pas continue. Pour rappel, les petites cristallites formées sur les échantillons d'alliage 690 polis-miroir après essai de corrosion en eau supercritique étaient inférieures à 200 nm pour la zone d'oxydation intergranulaire. Cet ordre de grandeur correspond à l'épaisseur moyenne, compte tenu de son écart-type, de la couche modélisée par SIMNRA.

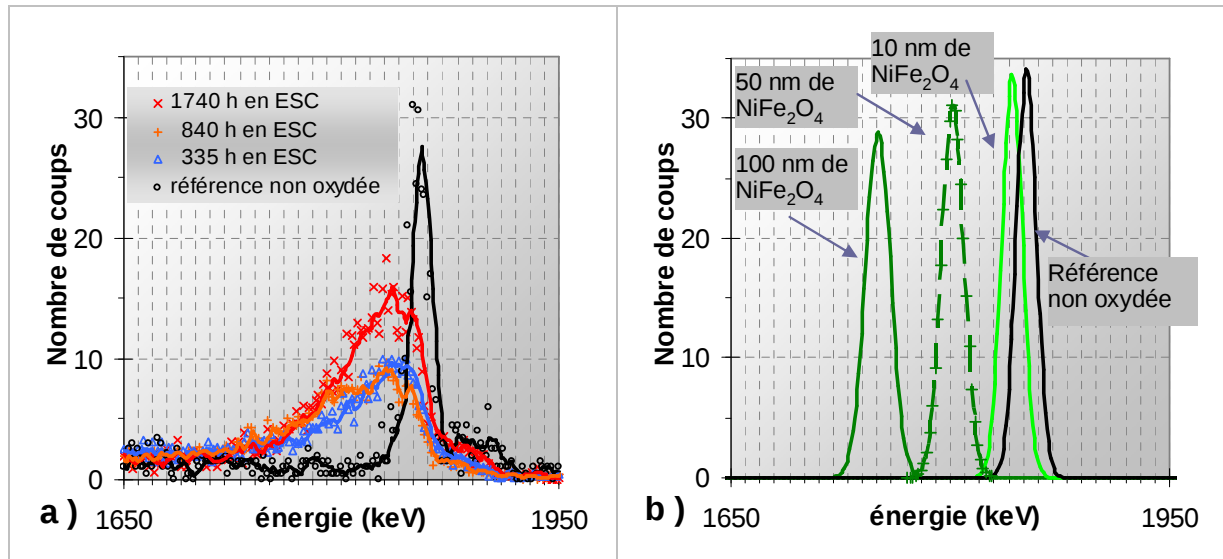


Figure III-25 :

- (a) Spectres expérimentaux (zoomés autour du pic caractéristique de l'or) obtenus en RBS pour un faisceau incident de $^4\text{He}^+$ [d'énergie d'incidence de 2 MeV] sur des coupons polis-miroir d'alliage 690 marqués à l'or puis exposés à différentes durées en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa,
- (b) Spectres simulés par le logiciel SIMNRA centrés autour du pic caractéristique de l'or pour différentes épaisseurs uniformes d'oxyde de type NiFe_2O_4 en supposant une croissance purement cationique.

temps d'oxydation (h)	épaisseur moyenne de l'oxyde en surface (nm)	écart type (nm)	épaisseur moyenne de la couche d'or (nm)
0	0	0	0,10
335	74	69	0,12
840	74	51	0,10
1740	74	69	0,19

Tableau III-8 : Epaisseurs moyennes déterminées par le logiciel SIMNRA de la couche d'oxyde formée, au dessus des plots d'or, sur des échantillons d'alliage 690 en fonction de la durée d'essai en eau supercritique. Les écarts-types de ces couches permettent de simuler une couche rugueuse. Les épaisseurs évaluées de la couche d'or par simulation sont également indiquées.

Les épaisseurs équivalentes sont estimées à partir des spectres obtenus en RBS en supposant une couche de spinelle mixte $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{O}_4$.

Il est vrai que les formes pyramidales des cristallites observées en surface suggèrent une croissance de celles-ci du métal vers le milieu. Ceci serait donc confirmé par les analyses en RBS. Toutefois, ce résultat n'est pas cohérent, en termes d'épaisseur, avec la présence des grosses cristallites observées sur les zones d'oxydation intragranulaire et particulièrement pour le temps d'essai de 335 h où elles sont majoritaires en surface. Pourtant, la simulation du fond continu du spectre RBS de cet échantillon est mieux en accord avec les valeurs expérimentales, si une couche d'oxyde d'épaisseur totale de l'ordre de 1 μm est considérée. La cohérence des fonds continus avec les épaisseurs précédemment observées a déjà été discutée qualitativement et les simulations s'accordent dans le même sens.

Comme la couche externe d'oxyde des zones d'oxydation intragranulaire de l'échantillon mis en essai 335 h a une épaisseur relativement conséquente (environ 500 nm en moyenne), l'explication la plus plausible est un fort décalage d'un deuxième pic d'or. Ce pic serait tellement décalé que son signal serait ramené dans le fond continu. La simulation devient alors nettement plus cohérente en ajoutant une couche d'or à une profondeur de l'ordre de 500 nm sous la couche d'oxyde (voir Annexe 5).

Le spectre RBS de l'échantillon exposé 335 h en eau supercritique est constitué de deux composantes. La première composante correspond au pic d'or visible traduisant la part de croissance centrifuge dans les mécanismes de formation de la couche d'oxyde de la zone intergranulaire. La deuxième composante est liée aux plots d'or sous la couche d'oxyde intragranulaire qui s'exprime par un pic d'or inclus dans le fond continu. Comme l'intensité du pic d'or est relativement faible en comparaison à l'intensité du fond continu, il ne se distingue pas.

Par contre, l'intensité variable des pics d'or est due à un contrôle approximatif des épaisseurs moyennes des dépôts d'or. Certes les trois coupons marqués et mis en essais ont été traités simultanément, avant l'essai de corrosion, par pulvérisation cathodique d'or pour obtenir des dépôts comparables mais l'uniformité des dépôts n'a pas été contrôlée. En outre, l'appareil a été utilisé dans ses conditions limites et aucune garantie n'est donnée concernant une uniformité des dépôts pour toute position dans la chambre de dépôt. De même, si l'échantillon référence non oxydé a été marqué à l'or dans des conditions opératoires a priori identiques, son dépôt ne représente que qualitativement ceux qui ont été réalisés sur les coupons mis en essai.

Ces caractérisations par RBS couplées à des simulations semblent confirmer une part cationique non négligeable dans les mécanismes de transport intervenant dans la formation de la couche d'oxyde sur une surface polie de l'alliage 690 exposée en eau supercritique.

De plus, la différence entre zones d'oxydation intergranulaire et intragranulaire se retrouve au moyen de certaines hypothèses en simulation. Ceci confirme que la zone d'oxydation intragranulaire a une couche d'oxyde dont la croissance a pour moitié une composante centrifuge. Par contre, la zone d'oxydation intergranulaire est marquée par une couche d'oxyde à une faible composante centrifuge (la part centrifuge étant inférieure d'un facteur 5, au moins, en comparaison à l'épaisseur de la couche d'oxyde).

III-3-C Dosage de l'oxygène par NRA

L'étude RBS d'échantillons marqués à l'or puis oxydés en ESC a montré un décalage significatif du pic d'or, synonyme d'une part cationique dans les mécanismes de transport régissant la formation de la couche d'oxyde. Toutefois, la part cationique correspond à une épaisseur de couche d'oxyde nettement inférieure à l'épaisseur moyenne totale de la couche d'oxyde estimée par les autres méthodes (coupe transverse en MEB, profondeur d'abrasion en SDL, ou gravimétrie). Le dosage de l'oxygène par NRA complète donc l'étude réalisée en RBS par une estimation de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. Par déduction, la fraction anionique des mécanismes de transport sera estimée en considérant les hypothèses formulées sur les couches dans le paragraphe précédent (III-3-B) et dans l'annexe 5.

La même série d'échantillons d'alliage 690 marqués à l'or puis exposés en ESC et étudiés en RBS a été analysée en NRA sous l'action d'un faisceau incident de deutons à une énergie de 900 keV.

Le spectre de NRA représente un nombre de coups en fonction de l'énergie des protons émis par réaction nucléaire. Dans la gamme d'énergie analysée, entre 500 keV et 3000 keV, trois pics caractéristiques sont observés (Figure III-26(a)) :

- Le premier, à une énergie de 1250 keV, est caractéristique de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ d'un deuton sur l'isotope de masse 16 de l'oxygène. Un neutron est échangé entre ces deux éléments pour produire un proton dans son premier état d'excitation et l'isotope de masse 17 de l'oxygène. L'intensité de ce pic est la plus intense concernant les réactions sur l'isotope de masse 16 de l'oxygène. Par conséquent, cette réaction est utilisée pour le dosage de l'oxygène.
- Le second pic apparaît autour de 2100 keV et correspond à une seconde réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ d'un deuton sur l'isotope de masse 16 de l'oxygène. Ce pic est moins intense que le précédent et suit le même type de variation.
- Le dernier pic caractéristique signé à une énergie de 2750 keV est représentatif de la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d,p_1)^{13}\text{C}$ d'un deuton sur l'isotope de masse 12 du carbone. Cette réaction produit l'isotope de masse 13 du carbone et émet un proton. Elle est liée à la contamination de la surface par l'air.

L'oxygène contenu dans une couche d'oxyde est donc dosé sur la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ d'un deuteron sur l'isotope de masse 16. L'aire du pic associé à cette réaction est en effet proportionnelle à la quantité d'oxygène de la couche d'oxyde. La relation entre ces deux grandeurs s'écrit :

$A_{\text{pic}} = N_{\text{O}} \cdot N_{\text{D}^+} \cdot \frac{d\sigma}{d\varpi} d\varpi$	<i>Expression III-2</i>
--	-------------------------

, où A_{pic} est l'aire du pic de la réaction concernée ; N_{O} est le nombre d'atomes cibles (ici le nombre d'atomes d'oxygène) ; N_{D^+} le nombre de particules incidentes (les deutons D^+), $\frac{d\sigma}{d\varpi}$ est la section efficace de l'oxygène ; et enfin $d\varpi$ est l'angle solide de détection.

Les spectres de NRA, focalisés sur la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$, des échantillons polis-miroir d'alliage 690 oxydés en eau supercritique sont superposés sur la Figure III-26(b). Un pic de très faible intensité est observé sur la référence non oxydée pour la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ et met en évidence l'oxyde natif formé à l'air sur l'alliage. Les spectres des échantillons exposés 840 h et 1740 h sont quasiment identiques, tandis que le spectre de l'échantillon exposés 335 h se distingue légèrement en étant moins étendu mais plus large à mi-hauteur. D'après les profils de concentration étudiés en SDL, il est cohérent que les deux spectres des échantillons ayant subi 840 h et 1740 h d'essai soient similaires.

La quantification de l'oxygène à partir de l'Expression III-2 peut ensuite être utilisée pour estimer une épaisseur d'oxyde et discuter des différences observées. En considérant un oxyde donné, l'épaisseur peut être calculée à partir de la relation suivante (Expression III-3) :

$e_{\text{eq}} = \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{A}}} \cdot \frac{M_{\text{Ox}}}{n(\text{O}) \cdot \rho_{\text{Ox}}}$	<i>Expression III-3</i>
--	-------------------------

, où e_{eq} est l'épaisseur d'oxyde équivalente, M_{Ox} et ρ_{Ox} sont respectivement la masse molaire et la masse volumique de l'oxyde considéré, N_{O} est le nombre d'atomes d'oxygène (calculé à partir de l'Expression III-2) déduit du spectre expérimental, et $n(\text{O})$ correspond à l'indice stœchiométrique de l'oxygène dans l'oxyde.

L'hypothèse forte implicite de cette relation est de supposer la couche d'oxyde uniforme, compacte et homogène. Par conséquent, l'hypothèse réalisée sur la nature de la couche va influencer sur l'épaisseur équivalente calculée comme le montrent les résultats (Tableau III-9) obtenus en supposant une couche d'oxyde uniforme et compacte de chromine Cr_2O_3 ou de ferrite de nickel NiFe_2O_4 .

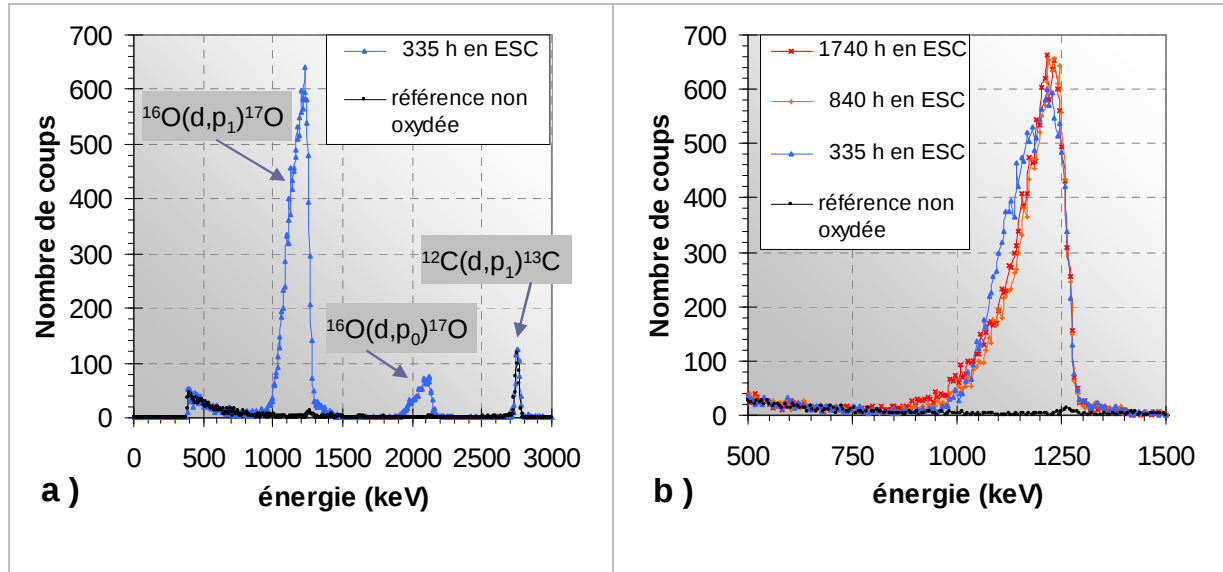


Figure III-26 : Spectres obtenus en analyse par réaction nucléaire de deutons [d'énergie d'incidence de 900 keV] sur des coupons polis-miroir d'alliage 690 exposés à différentes durées en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa

(a) Spectres complets d'un échantillon exposé 335 h et d'un échantillon non exposé.

(b) Spectres zoomés sur le pic caractéristique de la réaction $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ pour les échantillons exposés jusqu'à 1740 h.

temps d'oxydation (h)	A_{pic} (détermination graphique)	N_{O} (at.cm ⁻²)	e_{eq} [si Cr_2O_3] (nm)	e_{eq} [si NiFe_2O_4] (nm)
0	104	$3,21.10^{16}$	5	6
335	15928	$4,92.10^{18}$	792	891
840	13326	$4,11.10^{18}$	663	745
1740	13876	$4,28.10^{18}$	690	776

Tableau III-9 : Valeurs des quantifications en oxygène des échantillons d'alliage 690 polis-miroir et exposés en eau supercritique (600°C – 250 bar) pendant 335, 840 et 1740 h exprimées en termes de nombre d'atome d'oxygène par unité de surface et en épaisseur équivalente de chromine ou de ferrite de nickel.

Le moyen de s'affranchir de l'hypothèse d'une couche uniforme et compacte pour l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est la simulation par le logiciel SIMNRA. Comme pour les simulations effectuées pour les spectres RBS, une double couche d'oxyde peut être modélisée en ajustant des paramètres tels que la rugosité, l'épaisseur ou la composition de chaque couche d'oxyde (voir Annexe 5). Pour se rapprocher au mieux des valeurs expérimentales, il est alors nécessaire d'introduire trois couches d'oxyde par échantillon.

- La couche externe est celle déjà décrite en RBS à croissance externe. Pour l'échantillon exposé 335 h, il y a deux types de couche externe, une couche de la zone d'oxydation intragranulaire et une couche de la zone d'oxydation intergranulaire. Ces deux couches varient surtout par leur épaisseur. La technique employée ne permet effectivement pas de déterminer leur composition.
- La couche d'oxyde interne est, par opposition à la couche précédente, à croissance de type anionique (c'est-à-dire croissance d'unité d'oxyde à l'interface oxyde/alliage).
- Enfin, une troisième couche permet d'ajuster le modèle aux données expérimentales. Cette couche n'est utilisée que pour les échantillons exposés 840 h et 1740 h. Dans ces cas, de l'oxydation interne est parfois observée et se manifeste par une trainée d'oxygène. Cette trainée est observable pour des énergies inférieures à 1000 keV sur la Figure III-26(b). Cet effet de trainée a d'ailleurs été décrit sur les profils de SDL.

En conclusion, le dosage de l'oxygène montre que l'échantillon d'alliage 690 mis en essai pendant 335 h contient le plus d'oxygène ce qui correspond à une épaisseur équivalente d'oxyde plus importante. Ce résultat s'accorde avec ceux observés au MEB et en SDL. Les simulations des spectres NRA, en tenant compte des caractéristiques précédemment observées, satisfont a fortiori aux données expérimentales de NRA.

III-3-D Bilan des essais de marqueurs inertes

La comparaison entre les coupons marqués et les coupons non marqués d'alliage 690 polis-miroir puis oxydés en eau supercritique tend à confirmer le caractère inerte des plots d'or sur les mécanismes de formation de la couche d'oxyde. Ainsi la méthode choisie a prouvé qualitativement par observation au MEB que la zone d'oxydation intragranulaire a une croissance à forte composante cationique.

La quantification intervient grâce à l'emploi des techniques de caractérisation par faisceau d'ions. Dans un premier temps, la RBS a permis de déterminer une couche à croissance cationique de l'ordre de 100 nm pour les échantillons exposés 840 h et 1740 h. Cette dimension est cohérente avec celle des petites cristallites décrites en surface des oxydes de ces échantillons. Pour l'échantillon corrodé 335 h, le même type de couche est observé sur les zones d'oxydation intergranulaire, alors que pour les zones d'oxydation intragranulaire la couche à croissance cationique a une épaisseur de l'ordre de 500 nm. Ce résultat est en accord avec la couche d'oxyde externe décrite dans le paragraphe III-2-A (Figure III-9 et Figure III-10), si on suppose que le signal d'or observé par RBS est uniquement représentatif des zones d'oxyde intergranulaire (la description des hypothèses de modélisation des couches d'oxyde est présentée à l'Annexe 5).

Dans un second temps, la NRA permet d'estimer les épaisseurs des couches d'oxyde. L'analyse des résultats corrobore les précédents en décrivant la couche d'oxyde formée sur l'échantillon exposé 335 h comme la plus épaisse.

Enfin, le couplage des deux résultats donne une estimation de la proportion des types de croissance dans les mécanismes de formation de la couche d'oxyde sur la surface polie de l'alliage 690 (Tableau III-10). Jusqu'à l'échantillon exposé 335 h, la croissance semble mixte et équilibrée, au niveau des zones d'oxydation intragranulaire. En revanche, les zones d'oxydation intergranulaire sont plus fines et ont une composante à croissance externe plus petite.

Pour les échantillons exposés 840 h et 1740 h, la part de croissance anionique est plus importante. Cette modification est cohérente avec le phénomène de disparition des grosses cristallites d'oxyde qui semble due à leur dissolution.

Enfin, si l'épaisseur équivalente d'oxyde de chrome interne est la plus importante sur l'échantillon exposé 335 h, cette estimation pourrait être erronée. Cette épaisseur a été calculée en supposant que la couche était uniforme et compacte. Or, le ratio d'oxygène de cette couche est nettement inférieur au ratio de la chromine. Cette remarque coïncide avec la SDL qui suggère que la couche d'oxyde interne n'est pas totalement établie après un temps d'essai de 335 h.

temps d'oxydation (h)	Croissance externe		Croissance interne	
	Zone intergranulaire	Zone intragranulaire	e_{eq} [Si Cr ₂ O ₃] (nm)	e_{eq} oxydation interne
335	74 $\pm$ 70 nm	520 $\pm$ 60 nm	410 $\pm$ 50 nm	
840	74 $\pm$ 70 nm		340 $\pm$ 40 nm	450 $\pm$ 50 nm
1740	74 $\pm$ 70 nm		390 $\pm$ 50 nm	450 $\pm$ 50 nm

Tableau III-10 : Epaisseurs moyennes des couches d'oxyde formées sur les échantillons d'alliage 690 polis-miroir et exposés en eau supercritique (600 °C – 250 bar) pendant 335, 840 et 1740 h, distinguant la couche à croissance externe et la couche à croissance interne.

Les grosses cristallites pour les échantillons exposés 840 h et 1740 h ne sont pas prises en compte car leur densité surfacique est faible.

La modélisation des couches est présentée en Annexe 5

III-4 Influence de l'état de surface

Dans le chapitre sur l'état de l'art (partie I), l'état de surface est présenté comme un paramètre pouvant influencer l'oxydation que ce soit en eau ou en vapeur sous critique ou encore en eau supercritique. La surface étudiée dans cette partie n'est pas préparée comme la surface référence polie-miroir. Au contraire, cette surface est laissée brute d'usinage. Il s'agit de l'état de surface dû à l'usinage du mini-autoclave, qui est une partie intégrante du système d'essai. Ce type de surface comprend ainsi un certain taux d'écrouissage qui a été mesuré par des profils de micro-dureté. Les caractéristiques de cette surface ont été présentées dans le paragraphe II-3-A.

Le but de cette partie est d'évaluer le rôle de l'état de surface sur les caractéristiques de la couche d'oxyde. Les échantillons références pour cette étude sont les fonds de capsules-échantillons. Ces surfaces ont été usinées lors des mises en forme. Les échantillons ont finalement été oxydés dans les mêmes conditions que les surfaces polies-miroir décrites jusqu'à présent, *i.e.* 335 h, 840 h ou 1740 h en eau supercritique à 600°C et 250 bar.

III-4-A Modifications morphologiques

La photographie de la surface du fond de capsule oxydée 840 h en eau supercritique (600°C et 250 bar) révèle une couche d'oxyde non uniforme à teintes bleutée et dorée, avec des taches dorées et des taches sombres. De plus, les traces de l'usinage sont encore visibles. La coloration de la couche d'oxyde est sans doute due à des phénomènes d'interférences ce qui laisse présager une épaisseur de couche inférieure à 200 nm.



Figure III-27 : Photographie de l'oxyde formé sur un coupon plan brut d'usinage d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

L'échantillon a été découpé dans le fond d'une capsule échantillon.

L'observation de la surface du même échantillon par MEB montre effectivement une surface non homogène. Certaines zones de la surface sont particulièrement couvertes de grosses cristallites d'oxydes dispersées de taille variable comprise entre 0,5 et 5 μm (Figure III-28(a)). Ces grosses cristallites reposent sur une couche d'oxyde laissant apparaître les stries d'usinage. Cette couche d'oxyde recouvre entièrement la surface exposée et est constituée de cristallites plus petites de l'ordre de 200 à 300 nm (Figure III-28(b)).

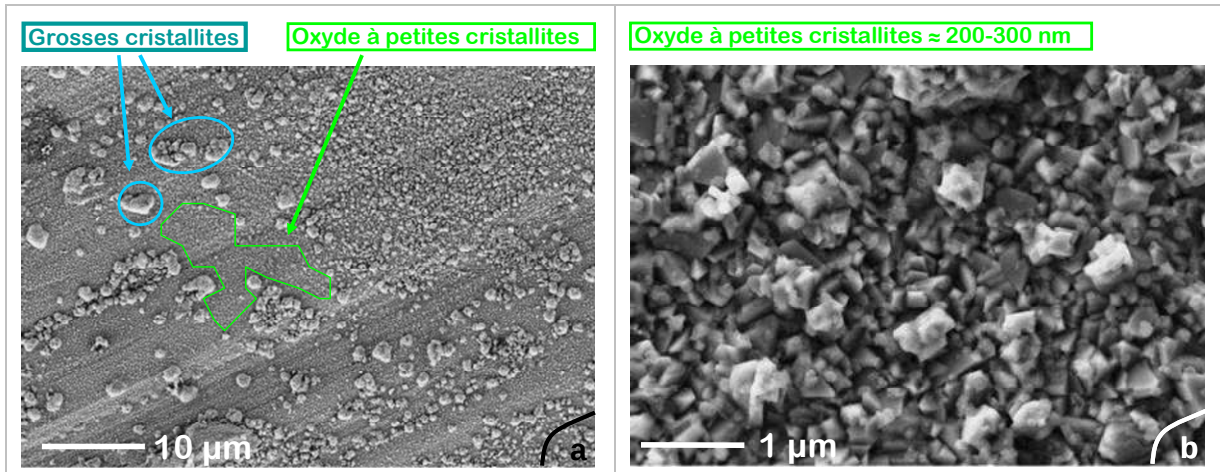


Figure III-28 : Observation au MEB de la surface de l'oxyde formé sur un coupon plan brut d'usinage d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

- (a) Image en électrons secondaires x2 000 révélant de longues traces rectilignes dans la diagonale. Ces traces correspondent aux marques de l'usinage. De nombreuses cristallites d'oxyde de grande taille surmontent une couche d'oxyde à petites cristallites.
- (b) Image en électrons secondaires x20 000 d'une zone à petites cristallites d'oxyde.

La coupe transverse de l'échantillon brut d'usinage et exposé 840 h en eau supercritique a été observée par MEB (Figure III-29). La couche d'or met en évidence l'interface externe de la couche d'oxyde et est, d'ailleurs, plus épaisse que celle-ci. La couche d'oxyde est continue mais n'est pas uniforme. Des protubérances, parfois à formes pyramidales, ressortent de la couche d'oxyde en pointant vers le milieu extérieur (c'est-à-dire vers la couche d'or sur les images). Ces protubérances semblent correspondre aux grosses cristallites observées en surface. Les images témoignent d'une faible épaisseur de la couche d'oxyde de l'ordre de 200 nm.

Une autre particularité observée sur l'image MEB (Figure III-29(a)) est la présence de taches sombres sous la couche d'oxyde continue. Ces taches sombres apparaissent jusqu'à environ 10 μm sous la couche continue d'oxyde. Leur répartition n'est pas uniforme en profondeur comme le montre la Figure III-30(a).

En dehors de la rugosité de surface, la différence principale de cet état de surface avec une surface polie-miroir a été déterminée par les profils de dureté (paragraphe II-3-A). En effet, l'écrouissage dû à l'usinage a entraîné un durcissement en surface de ce type d'échantillon. Le matériau a donc été déformé plastiquement en surface et contient une certaine densité de dislocations. Or, la température élevée peut conduire à une recristallisation si cette densité est suffisamment élevée. Afin d'observer la microstructure de l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde, l'échantillon décrit précédemment est soumis à une attaque électrochimique. Cette attaque a été réalisée dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique à une tension de 5 V pendant 20 secondes.

Après l'attaque électrochimique de l'échantillon, une microstructure à grains très fins (la taille de grain est inférieure à 1 micron) est révélée (Figure III-30(b)). Cette microstructure non observable avant essai correspond vraisemblablement à la recristallisation de la zone écrouie sous l'effet de la température. La profondeur affectée par écrouissage a, en effet, été estimée à une quarantaine de microns alors que la zone à grains ultrafins s'étend sur une profondeur d'une vingtaine de microns. Par conséquent, au dessus d'une dureté de 375 ± 25 HV, la densité de dislocations correspondante est suffisante pour provoquer une recristallisation de l'alliage 690 après 840 h à 600°C . La durée peut même être diminuée à 335 h (à l'inverse, en deçà de 375 ± 25 HV, il n'y a pas de recristallisation observée, jusqu'à 1740 h à 600°C).

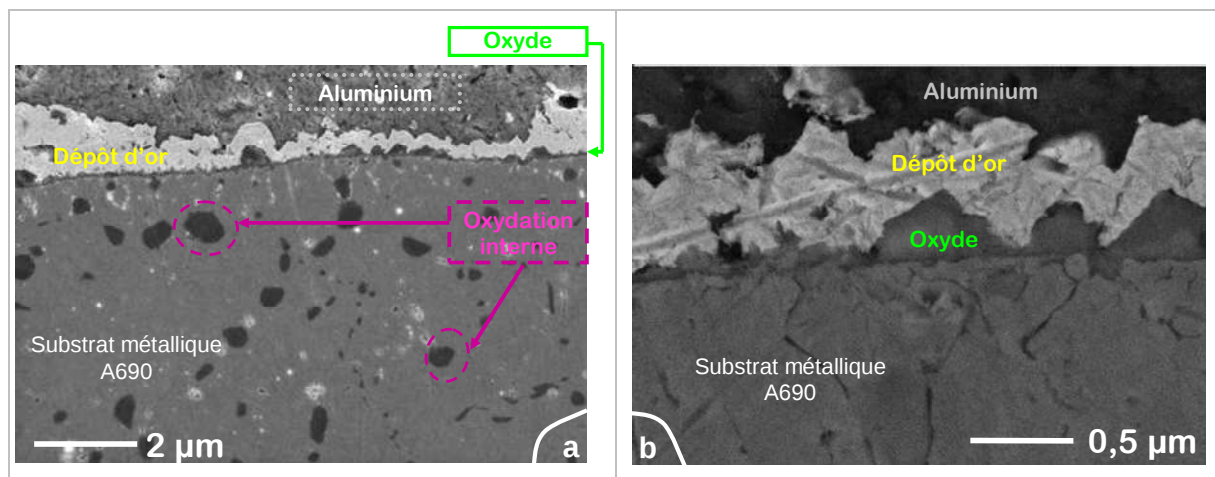


Figure III-29 : Observation au MEB en coupe transverse de l'oxyde formé sur un coupon plan brut d'usinage d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600°C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

(a) Image en électrons secondaires x10 000

(b) Image en électrons secondaires x50 000

Le contraste des taches sombres observées dans la zone recristallisée implique la présence d'un élément plus léger dans l'alliage. Les analyses par EDS présentées dans le paragraphe III-4-B montrent qu'il s'agit probablement d'oxyde de chrome. La surface usinée de l'alliage 690 conduit donc à une oxydation interne.

On peut supposer que la forte densité de courts-circuits de diffusion a favorisé la diffusion de l'espèce oxydante dans l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde. Les courts-circuits de diffusion pourraient être de deux sortes, soit les dislocations dues à l'usinage, soit les joints de grains créés après recristallisation.

Toutefois, cela n'explique pas pourquoi seules certaines zones sont oxydées. De plus, la structure ne semble pas évoluer avec la durée d'exposition en eau supercritique.

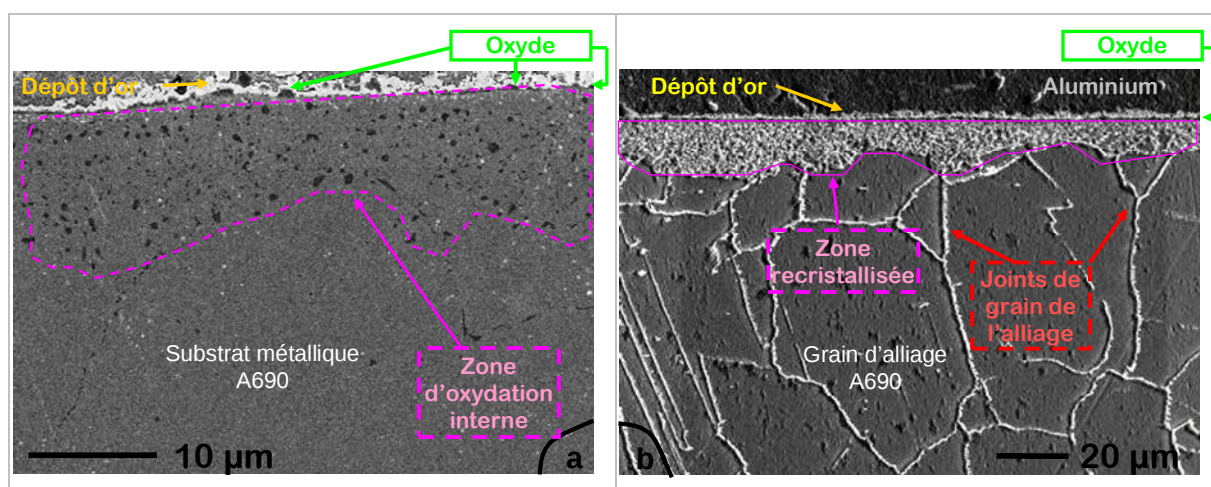


Figure III-30 : Observation au MEB en coupe transverse d'un coupon plan brut d'usinage d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600°C – 250 bar)

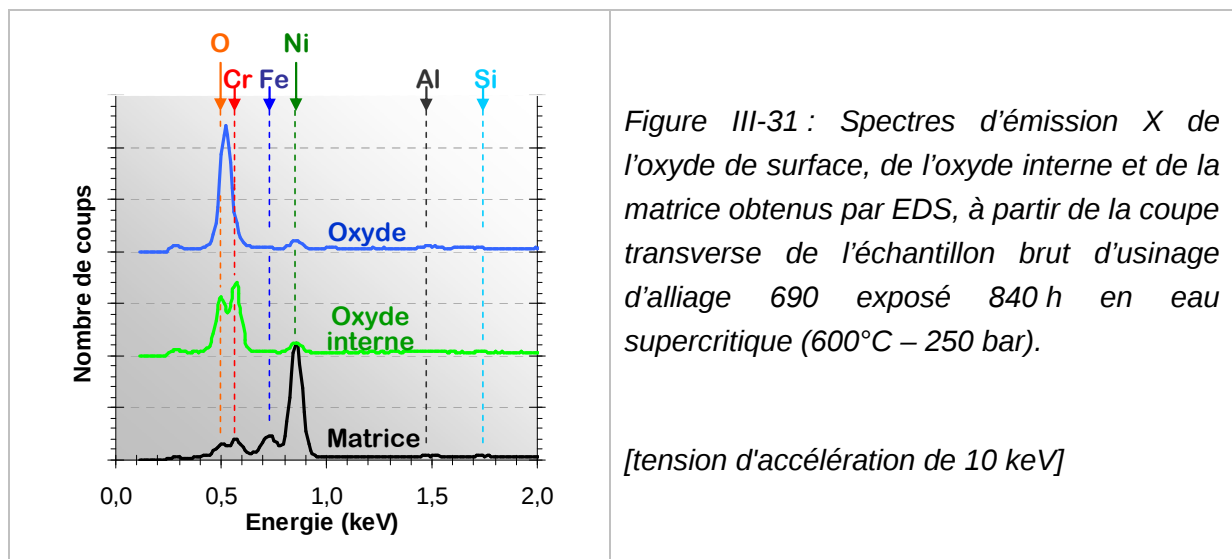
- (a) Image en électrons secondaires x1 000 [tension d'accélération de 5 keV] montrant une zone d'oxydation interne étendue sur presque une dizaine de microns sous la couche d'oxyde
- (b) Image en électrons secondaires x658 [tension d'accélération de 20 keV] révélant la microstructure de l'alliage, à grains très fins sous la couche d'oxyde (moins de 1 µm) et à petits grains au cœur de l'alliage (20 à 50 µm).

En conclusion, les observations par MEB témoignent d'une couche d'oxyde formée sur une surface écaillée nettement différente de celle observée sur une surface polie-miroir. La couche d'oxyde est deux à trois fois plus fine, de l'ordre de 200 nm quelle que soit la durée d'essai prise en compte (335 h, 840 h ou 1740 h). Cependant cette couche n'est peut-être pas protectrice car les échantillons subissent alors une oxydation interne sur une dizaine de microns. Le facteur qui pourrait expliquer cette oxydation interne est l'usinage qui a engendré une zone écaillée en surface riche en courts-circuits de diffusion. En effet, il y a cohérence entre la zone d'oxydation interne et la microstructure de l'alliage.

III-4-B Modification de la composition de l'oxyde

L'observation de la coupe transverse par MEB a été suivie d'analyses par EDS pour déterminer en particulier la composition des taches sombres vues dans les 10 premiers microns de l'alliage. Comme les dimensions mises en jeu sont micrométriques (épaisseur de la couche de moins de 200 nm et diamètre des oxydes internes compris entre 0,1 et 1 μm), la poire d'interaction des analyses réalisées à 10 ou 20 keV englobe la matière avoisinante. Ces informations sont donc essentiellement qualitatives.

Par comparaison des spectres de la matrice, de l'oxyde et de l'oxyde interne obtenus dans les mêmes conditions de faisceau à 10 keV (Figure III-31), on note surtout la présence d'oxygène et un enrichissement en chrome dans les taches sombres et dans l'oxyde. Les intensités des pics associés à ces deux éléments augmentent en effet significativement. Pour l'oxyde interne, ces pics caractéristiques se distinguent nettement alors qu'ils se confondent dans le cas de l'oxyde. L'analyse par EDS indique aussi une diminution voire une disparition (dans le bruit du signal) des pics caractéristiques du nickel et du fer par comparaison avec leur intensité dans l'alliage. La couche d'oxyde de surface et l'oxyde interne contiennent donc très peu de nickel et de fer.



La SDL a permis de confirmer l'analyse par EDS concernant la faible teneur en nickel de la couche d'oxyde par opposition à la forte teneur en chrome. Les spectres de l'échantillon brut d'usinage d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique sont présentés Figure III-32.

La zone de surface définie par une forte teneur en oxygène représente la couche d'oxyde. Elle est riche en chrome, fortement enrichie en manganèse par rapport à la teneur de l'alliage. La teneur en manganèse dépasse les 10 %_{at} pour toutes les durées d'oxydation. La couche d'oxyde contient, par contre, peu de fer et quasiment pas de nickel. Les teneurs de ces deux éléments semblent toutefois augmenter en surface de l'oxyde. Pour finir l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 100 nm.

A l'échelle considérée, la zone de transition semble s'étendre sur 0,5 à 1 µm. Cette profondeur est bien inférieure à la profondeur maximale observée des oxydes internes. On attendrait donc un certain étalement en oxygène. Or les signaux des éléments nickel, chrome, fer et manganèse ne se stabilisent pas clairement à 1 µm de profondeur. Chaque profil montre une évolution ce qui correspond à une zone de transition plus étendue.

En effet, le tracé des profils d'oxygène sur une profondeur plus importante permet de rendre compte de la différence entre la zone réelle de transition pour des échantillons polis-miroir et celle d'échantillons bruts d'usinage (Figure III-33). Pris deux à deux pour les mêmes durées d'essai (335 h, 840 h et 1740 h), le profil d'oxygène de l'échantillon brut d'usinage est toujours au-dessus de celui de l'échantillon poli-miroir. Les trainées étant de l'ordre de grandeur de l'oxygène résiduel mesuré par le spectromètre, il est difficile de conclure. Par précaution, chaque couple d'échantillon a été mesuré l'un à la suite de l'autre en cas de déviation au cours des mesures.

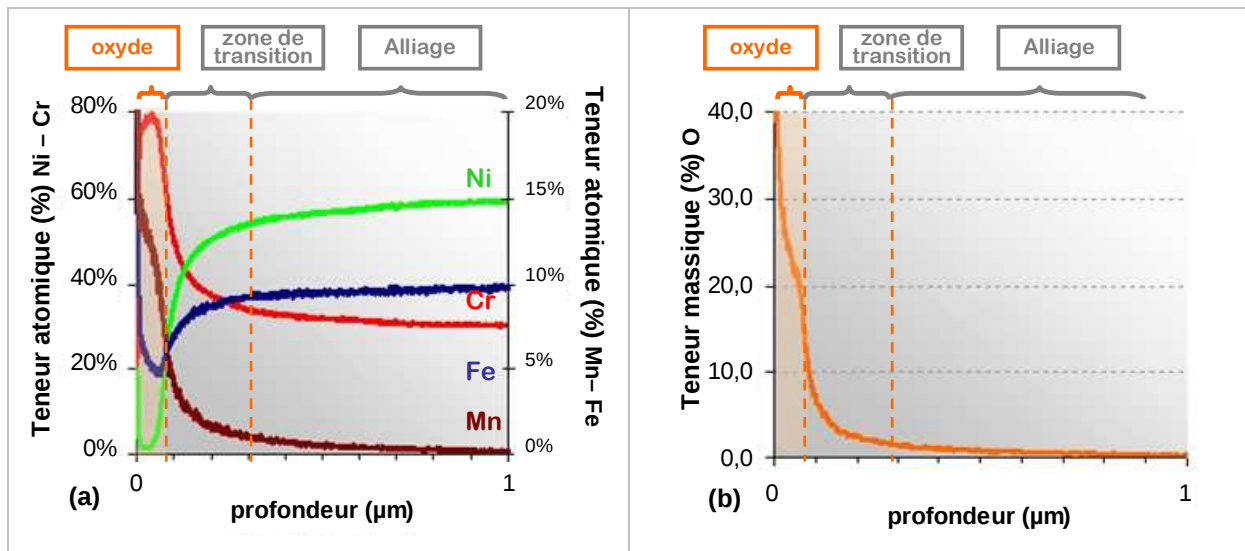


Figure III-32 : Profils quantitatifs obtenus en SDL sur un échantillon d'alliage 690 (fond de capsule) brut d'usinage exposé 840 h en eau supercritique (600°C – 250 bar)

(c) Teneurs atomiques des éléments majeurs de l'alliage (nickel, fer, chrome) superposées à celle du manganèse au sein de la couche d'oxyde, de la zone de transition et de l'alliage sous-jacent (la somme des éléments de l'alliage est ramené à 100%)

(c) Profil de concentration massique en oxygène du même échantillon

Une estimation réalisée à partir des images MEB de la teneur attendue en oxygène pour la trainée donne des valeurs de l'ordre de 3% massique bien supérieures à celles mesurées (comprises entre 0,1 et 0,5%). Pour cette estimation, on considère que les taches d'oxyde interne sont réparties uniformément et que l'oxyde formé est de la chromine Cr_2O_3 . Le gain du pourcentage massique en oxygène dû à l'oxydation interne $\Delta\%_m\text{O}$ s'écrit alors :

$\Delta\%_m\text{O} = \frac{f_{S,ox} \times \rho_{Ox}}{(1 - f_{S,ox})\rho_A + f_{S,ox} \times \rho_{Ox}} \times \%_m\text{O}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	<i>Expression III-4</i>
---	-------------------------

, où ρ_{Ox} et ρ_A sont respectivement la masse volumique de l'oxyde interne considéré ($5,22 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la chromine) et celle de l'alliage considéré, $f_{S,ox}$ est la fraction surfacique d'oxyde (déterminée à partir des images) et $\%_m\text{O}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ est le pourcentage massique de l'oxygène dans la chromine.

L'écart entre valeur attendue d'après l'estimation et valeur mesurée est nettement supérieur à l'incertitude relative maximale acceptée pour la SDL de l'ordre de 10%. Toutefois les valeurs d'oxygènes considérées sont faibles, il est donc probable que les limites expérimentales pour la mesure de l'oxygène soient atteintes.

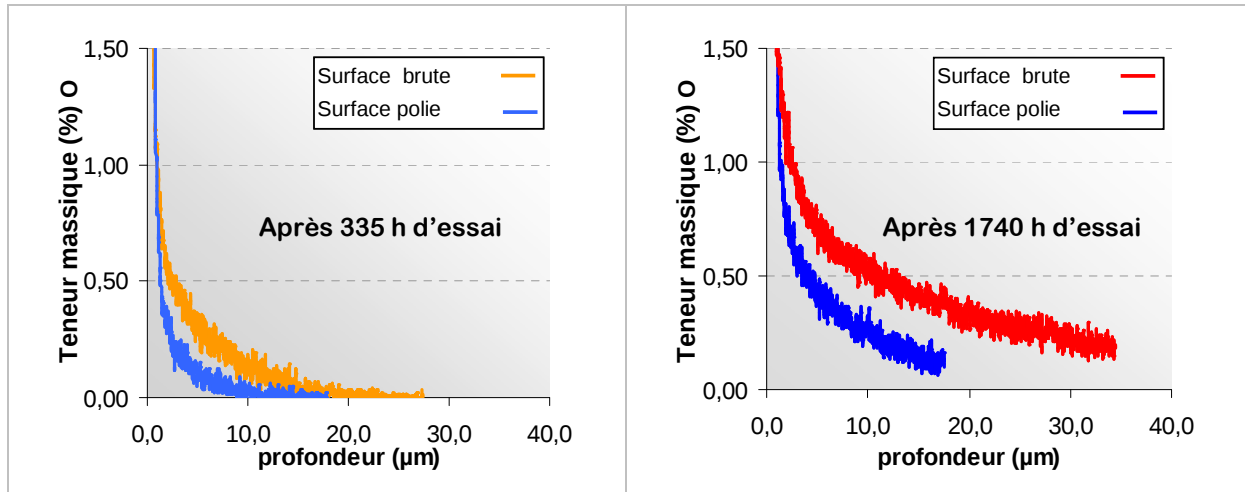


Figure III-33 : Comparaison des profils quantitatifs d'oxygène obtenus en SDL des échantillons d'alliage 690 en eau supercritique (600°C – 250 bar)

(a) Échantillons exposés 335 h à surface polie-miroir en bleu, à surface brute d'usinage en jaune

(b) Échantillons exposés 1740 h à surface polie-miroir en bleu, à surface brute d'usinage en rouge

III-4-C Modification de la structure cristallographique de l'oxyde

Les diffractogrammes des échantillons exposés 840 h en eau supercritique sont superposés pour les deux états de surface, poli-miroir et brut d'usinage (Figure III-34). Les pics caractéristiques sont les mêmes que ceux identifiés précédemment sur une surface polie. Il s'agit des pics caractéristiques de l'alliage, de ceux de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et de ceux d'un spinelle mixte. Dans le cas d'une surface brute d'usinage, l'intensité des pics caractéristiques de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ est globalement plus faible par rapport à ceux du spinelle. Les contributions principales (pour des valeurs de 2θ de $39,2^\circ$ et de $42,3^\circ$) sont quasiment incluses dans le bruit du signal.

Il y a donc moins de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ formée en surface de l'alliage pour une surface brute d'usinage en comparaison à une surface polie-miroir. Certes l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus fine pour l'oxyde formé sur la surface fortement écaillée, mais l'intensité des pics caractéristiques de la forme spinelle ne diminue pas autant que dans le cas de la chromine. De plus, la couche d'oxyde semble suffisamment perméable pour permettre à l'espèce oxydante de pénétrer dans l'alliage et provoquer l'oxydation interne. La couche d'oxyde apparaît donc moins protectrice.

Par ailleurs, les pics caractéristiques de la chromine pourraient aussi correspondre à l'oxydation interne (tout comme les pics décrivant les oxydes de type spinelle). L'utilisation de la DRX en incidence rasante n'a pas permis de clarifier la situation. Si la présence d'oxyde de structure spinelle en surface semble concorder avec les résultats sur une surface polie-miroir, aucune incertitude n'est levée concernant la présence d'une couche de chromine.

Plusieurs hypothèses sont possibles comme une couche discontinue de chromine qui ne suffit pas pour protéger l'alliage contre l'oxydation interne ou une absence totale de cette couche. De toute façon, l'incertitude demeure aussi quant à la nature des nodules d'oxydes internes.

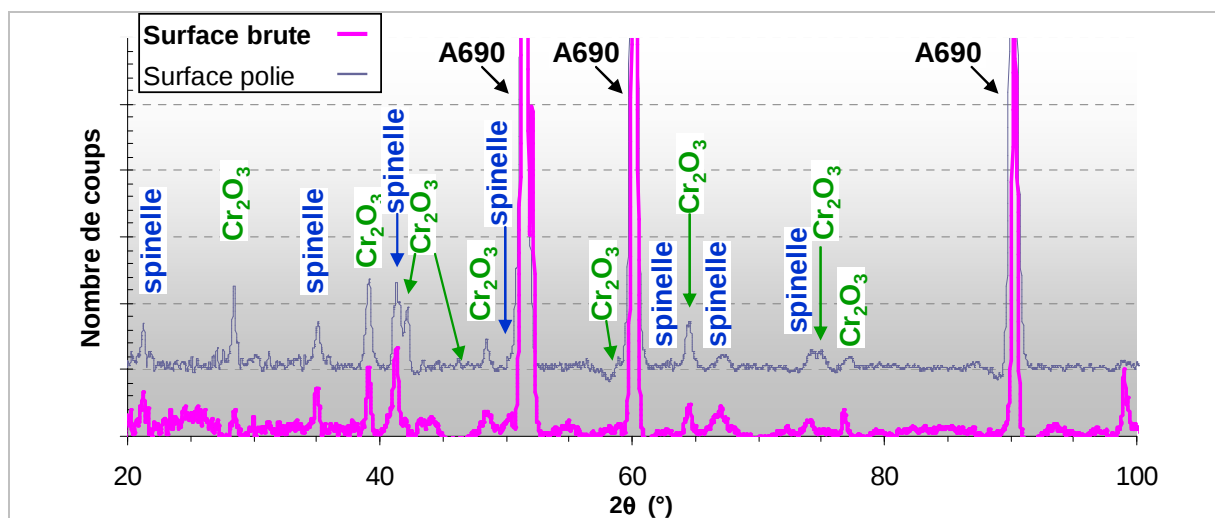


Figure III-34 : Diffractogramme en mode θ - 2θ de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 690 exposé 840 h en eau supercritique (600°C – 250 bar)

III-4-D Bilan sur l'effet de l'état de surface

La corrosion en eau supercritique d'une surface usinée d'alliage 690 s'exprime par la formation d'une couche d'oxyde plus fine que sur une surface polie-miroir. Cette couche est essentiellement composée d'oxyde mixte de chrome, manganèse et fer de structure spinelle. Sous cette couche, une couche discontinue de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ peut être présente mais celle-ci n'a pas pu être clairement identifiée.

Dans tous les cas, la couche d'oxyde semble perméable à l'espèce oxydante puisque des nodules submicroniques (diamètre inférieur à 100 nm) d'oxydes sont observés jusqu'à une profondeur de 10 μm dans l'alliage. En conséquence, pour le même matériau, les mêmes conditions expérimentales conduisent à des oxydations significativement différentes.

Si la rugosité plus forte de la surface usinée pourrait être un paramètre à l'origine de l'oxydation interne, l'écrouissage de cette surface apparaît plus pertinent. Les profils de dureté des deux types de surface ont clairement montré un écrouissage conséquent sur les 20 premiers microns de la surface usinée. Sous l'effet de la température élevée (600°C), ces forts taux d'écrouissage ont ensuite provoqué la recristallisation des zones concernées lors des essais de corrosion.

Pour chaque échantillon, la zone recristallisée est continue mais non uniforme en épaisseur. C'est à l'intérieur de cette zone que sont observés les nodules d'oxyde interne. Ces nodules sont probablement des grains d'alliage recristallisés qui ont été oxydés.

Les joints de grains ou les défauts tels que les dislocations sont connus pour être des courts-circuits de diffusion en particulier pour les éléments d'addition de l'alliage comme le chrome. Les teneurs importantes de manganèse en surface suggèrent également que cette espèce diffuse plus vite vers la surface.

L'observation sur une surface polie-miroir d'une zone d'oxydation intragranulaire et d'une zone d'oxydation intergranulaire s'inscrit dans le même raisonnement. Dans le cas de la surface usinée, les courts-circuits de diffusion ont été multipliés et ont conduit à un approvisionnement favorisé de la surface en chrome et manganèse (voire de fer). Mais l'oxyde formé ne limite pas suffisamment la diffusion de l'espèce oxydante dans l'alliage responsable de l'oxydation interne.

La couche d'oxyde paraît moins protectrice que celle formée sur une surface polie-miroir. Le premier élément pour étayer cette idée est que la couche d'oxyde contient moins de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Deuxièmement, le spinelle formé est sensiblement différent avec des teneurs en manganèse nettement supérieures. Troisièmement, la couche formée présente peut-être plus de défauts à cause de sa croissance sur un substrat présentant plus de défauts. Le caractère protecteur de la couche d'oxyde est traité plus en détail dans la partie V.

Quatrième partie

Résultats expérimentaux : Corrosion de l'alliage 316L en eau supercritique

IV Résultats expérimentaux :

Corrosion de l'alliage 316L⁶ en eau supercritique

La protection contre la corrosion en eau sous-critique, liquide ou vapeur, passe par la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome pour les alliages chromino-formeurs. Aussi un tel alliage sera défini inoxydable pour une teneur minimale en chrome assurant la formation de cette couche protectrice. La deuxième famille d'alliage étudié contient moins de chrome. Or les nombreux résultats bibliographiques [WAS07, GUZ07, KIM08] ont montré le rôle prépondérant joué par cet élément en corrosion, et en particulier en eau supercritique. En outre, les résultats présentés dans cette thèse sur l'alliage 690 ont mis en avant une certaine concurrence entre l'oxydation des trois éléments majeurs.

Les essais réalisés sur l'alliage 316L reprennent le même schéma expérimental que ceux réalisés sur l'alliage 690 en ajoutant une part supplémentaire sur l'influence de l'état de surface initial. Par conséquent, la première partie de ce chapitre est consacré la description de la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir. Dans les deuxième et troisième parties, l'influence de l'état de surface est développée, d'abord sur les surfaces brutes d'usinage, puis sur les surfaces grenillées. Enfin les résultats sur les expériences de traceurs isotopiques ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) sont traités pour étudier le transport de l'espèce oxydante dans les différentes couches d'oxyde.

L'étude de l'alliage 304L, très proche de l'alliage 316L en termes de composition et de microstructure, a également été réalisée. Les principaux résultats sont présentés en Annexe 1. Ces résultats sont similaires à ceux observés sur l'alliage 316L. Certaines analyses ayant été menées uniquement sur l'alliage 304L seront utilisées le cas échéant pour compléter l'étude de l'alliage 316L.

⁶ Pour rappel, la composition massique de l'alliage 316L est de 67,6% de Fe, 17,5% de Cr et 11,1% de Ni pour les éléments majoritaires (soit 95,2% de la composition). Les autres éléments d'addition non négligeables sont le Mo à 2%, le Mn à 1,2% et le Si à 0,5%.

IV-1 Description de l'oxyde formé sur la surface polie-miroir

Pour les mêmes raisons que l'étude sur l'alliage 690, la surface polie-miroir constitue le point de départ pour la description de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 316L. Cette préparation de surface permet de contrôler la rugosité et l'écaillage.

Plusieurs échantillons d'alliage 316L ont été préparés jusqu'à une finition polie-miroir, puis oxydés en eau supercritique à environ 600 °C et 250 bar. Comme la couche d'oxyde formée ne connaît pas d'évolution significative avec la durée d'exposition, les caractérisations seront présentées de façon générale sur la série d'échantillons exposés 335 h en eau supercritique à 595°C et 258 bar. Les éventuelles évolutions et les échantillons singuliers seront signifiés le cas échéant.

IV-1-A Morphologie de l'oxyde

La première observation des échantillons d'alliage 316L polis-miroir et oxydés 335 h en eau supercritique montre une oxydation sombre sur toutes surfaces polies-miroir exposées (Figure IV-1). Malgré quelques petites taches sombres observées à l'œil, l'observation par MEB en surface (Figure IV-2) atteste de la continuité de la couche d'oxyde. Le relief de la couche d'oxyde est significatif avec des zones bosselées et des zones creuses. Les zones bosselées (Figure IV-3-a) sont constituées de grosses cristallites d'oxyde de quelques microns de diamètre (jusqu'à 5 µm) alors que les zones creuses (Figure IV-3-b) abritent des cristallites de dimensions apparentes plus petites (inférieures à 2 µm). De plus, les zones creuses sont compactes alors que les zones bosselées présentent des trous.

Le parallèle entre coupe transverse (Figure IV-4), observations de surface (Figure IV-1) et microstructure de l'alliage (Figure II-7) permet de faire le lien entre la morphologie de l'oxyde et la structure sous-jacente de l'alliage.

Les zones bosselées correspondent à des zones de croissance de la couche d'oxyde à l'aplomb des grains de l'alliage. Il s'agit donc de zones d'oxydation intragranulaire. De la même façon, les zones creuses sont associées à une croissance à l'aplomb de certains joints de grains de l'alliage. Il s'agit, ici, de zones d'oxydation intergranulaire.

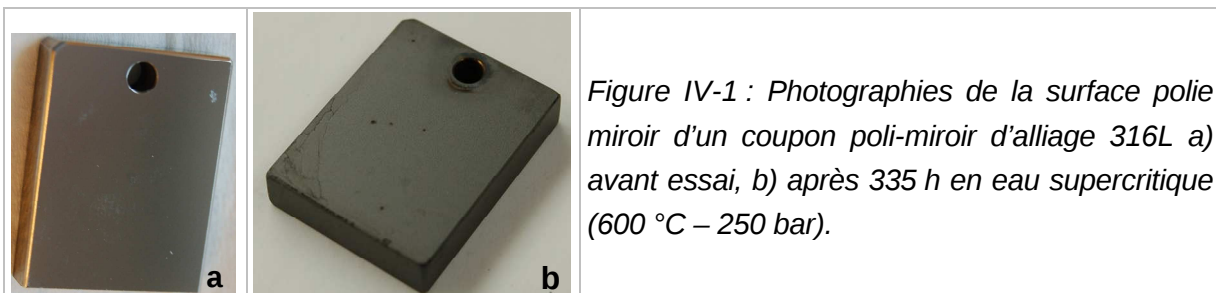


Figure IV-1 : Photographies de la surface polie miroir d'un coupon poli-miroir d'alliage 316L a) avant essai, b) après 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar).

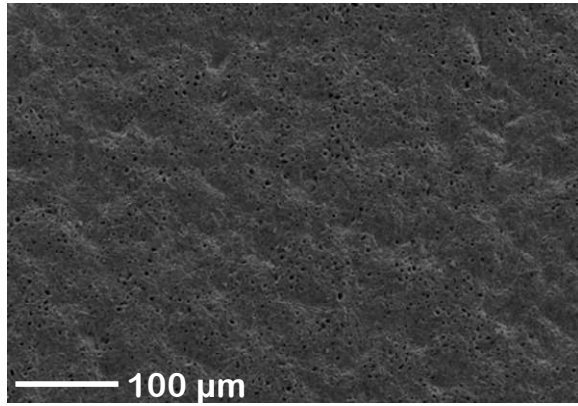


Figure IV-2 : Observation au MEB (x 200) de la surface de la couche d'oxyde formée sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV] montrant un relief bosselé.

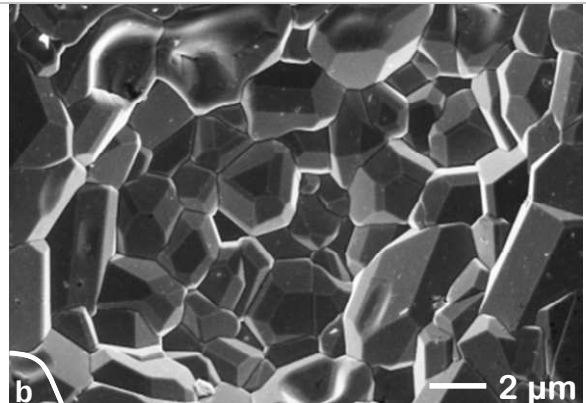
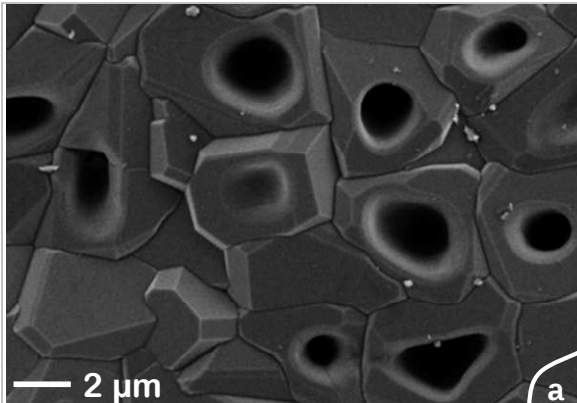


Figure IV-3 : Observations au MEB (x 5 000) de la surface de la couche d'oxyde formée sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

(a) Zone bosselée de la couche d'oxyde présentant des trous

(b) Zone creuse de la couche d'oxyde à grains d'oxyde plus petits.

Une observation au MEB de la coupe transverse du même échantillon poli-miroir puis oxydé 335 h en eau supercritique est présentée Figure IV-4. Le contraste le plus clair, situé au bas de l'image, correspond à l'alliage non oxydé. Au dessus de l'alliage se succèdent deux zones grises de contraste légèrement différent. Il s'agit de la couche d'oxyde. La différence de contraste dans la couche d'oxyde souligne avant tout une couche d'oxyde double dont l'interface est particulièrement plane. Enfin l'interface oxyde/milieu est mise en évidence par le contraste le plus sombre définissant l'enveloppe d'aluminium, en haut de l'image.

La couche d'oxyde se définit donc par une couche d'oxyde externe en contact avec le milieu extérieur durant l'essai et une couche d'oxyde interne en contact avec l'alliage. Les épaisseurs de chaque couche sont du même ordre de grandeur, comprises entre 15 et 25 μm pour l'échantillon étudié.

Les interfaces très perturbées entre l'alliage et l'oxyde, d'une part, et entre l'oxyde et le milieu extérieur, d'autre part, sont à comparer à l'interface particulièrement plane entre les deux couches d'oxyde. Il est plausible que cette interface entre les deux couches d'oxyde soit la surface originelle de l'alliage. La couche externe aurait alors une croissance vers le milieu extérieur. Dans le même temps, la couche d'oxyde interne aurait une croissance vers le cœur de l'alliage.

Chaque couche d'oxyde laisse également apparaître différents contrastes en son sein. La couche d'oxyde interne semble compacte mais discontinue. Elle est par contre traversée par des lignes parfois plus sombres parfois plus claires d'une largeur limitée à environ 2 μm . Par recoupement avec la structure de l'alliage sous-jacent, ces lignes correspondent aux anciens joints de grains de l'alliage. Cette observation confirme que la couche d'oxyde interne croît vers le cœur de l'alliage.

Il n'existe pas le même type de contraste pour la couche d'oxyde externe. Des taches sombres et les arêtes brillantes de la couche d'oxyde externe délimitent plutôt des trous ou fissures. Ceux-ci pourraient provenir, en partie, de la préparation de la coupe transverse et révéleraient ainsi une certaine fragilité de la couche. Cependant, l'observation de trou en surface suggère que la couche d'oxyde est poreuse ce qui coïncide avec l'observation de trous à l'intérieur même de la couche d'oxyde externe.

En revanche, ces observations ne suffisent pas pour affirmer que la couche d'oxyde externe croît essentiellement vers l'extérieur. Des essais réalisés en eau marquée H_2^{18}O ont été menés dans le but de confirmer l'hypothèse de la croissance externe. Ils sont analysés dans la partie IV-3.

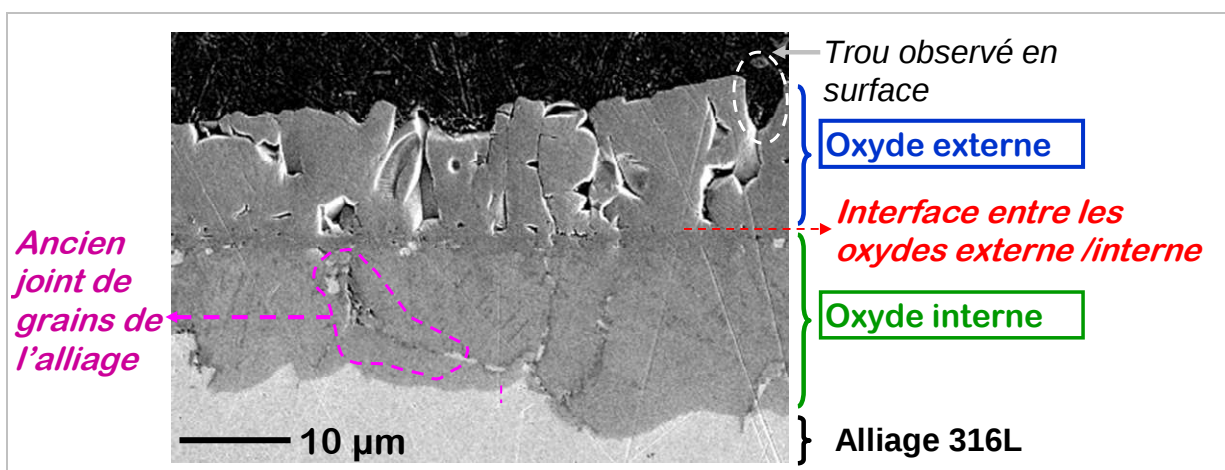


Figure IV-4 : Observations au MEB (x 2 000) en coupe transverse de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV].

En adaptant le contraste sur une image à fort grandissement de la couche externe (Figure IV-5), les grains d'oxyde se distinguent en électrons secondaires. La couche externe est constituée d'oxyde à grains colonnaires

L'observation (Figure IV-6) à de plus forts grossissements de la couche interne accentue les contrastes décrits précédemment. Les zones les plus sombres, soit les plus oxydées, correspondent à des interfaces et en particulier aux anciens joints de grains de l'alliage. Mais le grossissement met surtout en évidence la non homogénéité de la couche d'oxyde interne. Les images renvoient une impression de mélange de deux phases, une plus claire (qui pourrait être plutôt proche de l'alliage en composition), une plus sombre (qui serait une phase oxydée).

Cette morphologie de type mélange de phases est observée sur tous les échantillons exposés en eau supercritique, qu'il s'agisse d'alliage 316L ou 304L.

Les coupes transverses de tous les échantillons d'alliage 316L présentant une surface polie-miroir puis exposés en eau supercritique ont toutes montré le même type de couche d'oxyde duplex quelles que soient les durées d'essai. De plus, l'épaisseur des couches d'oxyde est croissante avec la durée d'exposition en milieu supercritique.

La couche externe est poreuse lorsqu'elle a crû à l'aplomb d'un grain de l'alliage sous-jacent. Par contre, elle semble dense lorsqu'elle a crû à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. Ces zones denses de la couche d'oxyde externe correspondent à des discontinuités de la couche d'oxyde interne. Cette couche est néanmoins plus compacte que la couche externe. Enfin, les traces des anciens joints de grains de l'alliage au sein même de la couche interne prouvent une croissance interne de celle-ci. La couche interne apparaît toutefois non homogène et pourrait regrouper deux phases.

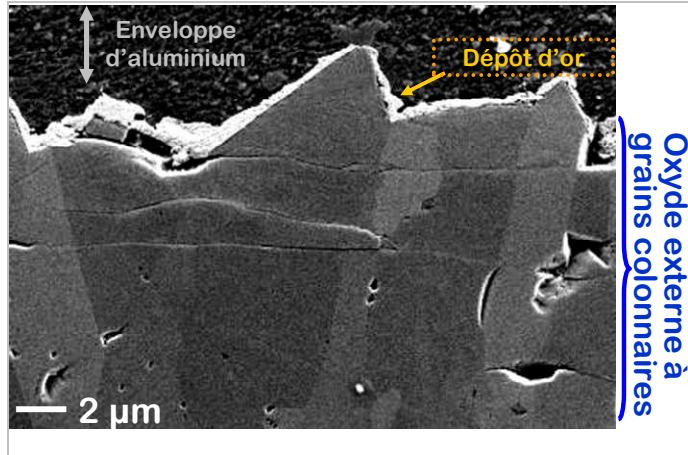


Figure IV-5 : Observations au MEB (x 2 000) en coupe transverse de l'oxyde formé sur un coupon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé plus de 3600 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV] (voir Annexe 1).

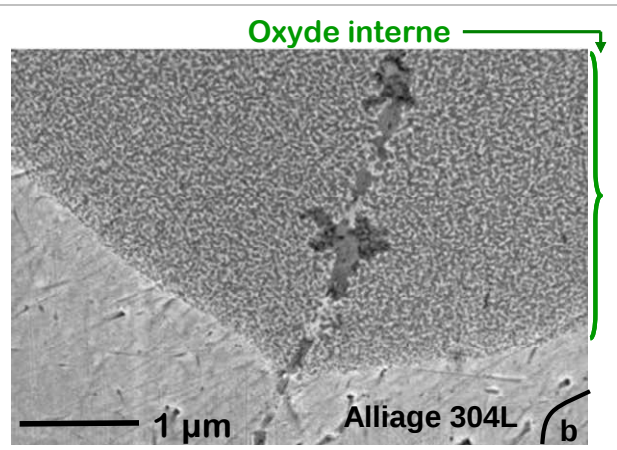
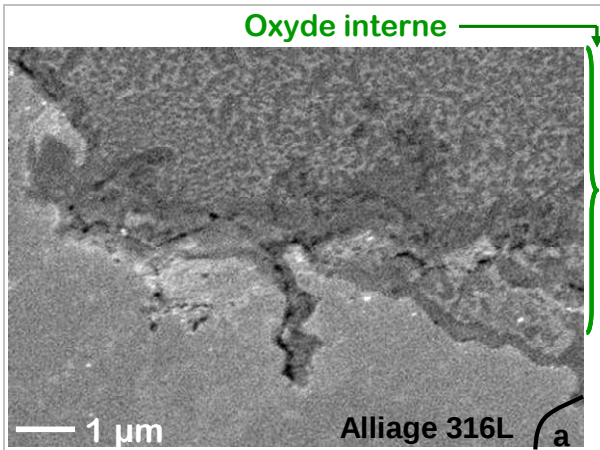


Figure IV-6 : Observations au MEB en coupe transverse de l'oxyde formé sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 316L et d'alliage 304L exposés en eau supercritique (600 °C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

- (a) Echantillon d'alliage 316L exposé 3600 h en eau supercritique (x 10 000) [voir Annexe 1]
 (b) Echantillon d'alliage 304L exposé 320 h en eau supercritique (x 20 000) [voir Annexe 2].

IV-1-B Composition de l'oxyde

Les profils de composition de la couche d'oxyde réalisés par SDL accentuent nettement la différence entre couche d'oxyde externe et couche d'oxyde interne. La délimitation sur les profils des deux zones de l'oxyde, c'est-à-dire la zone d'oxydation externe de la zone d'oxydation interne, est obtenue à partir du profil d'oxygène du même échantillon d'alliage 316L poli-miroir et exposé 335 h en eau supercritique (Figure IV-7(a)).

Dans la couche externe, la teneur atomique en oxygène est de l'ordre de 60%. Cette valeur est quasi-constante sur les 10 premiers microns analysés puis décroît fortement sur les 10 microns suivants. Le premier point d'inflexion observé dans la décroissance du profil d'oxygène permet de définir l'interface oxyde externe/oxyde interne.

L'interface oxyde interne/alliage est définie par la fin de la décroissance du profil. La baisse de la teneur en oxygène de la couche interne est probablement due à un effet de moyenne sur le signal. La couche d'oxyde interne est en effet discontinue alors que le diamètre du cratère d'analyse est de 4 mm.

Les profils d'oxygène pour des échantillons polis-miroir exposés respectivement 335 h, 760 h et 3380 h en eau supercritique sont superposés Figure IV-7(b). L'allure des profils est similaire et révèle l'augmentation d'épaisseur de chaque couche d'oxyde.

Les profils quantitatifs présentés Figure IV-8 sont ceux des éléments fer, nickel, chrome et manganèse de l'échantillon d'alliage 316L poli-miroir et exposé 335 h en eau supercritique⁷. Chaque profil est divisé en 3 parties :

La couche d'oxyde externe est marquée par une forte teneur en fer. Il s'agit de l'élément principal de l'oxyde. Le manganèse est le second élément observé mais dans des proportions plus faibles que dans l'alliage. La limite de la couche se traduit par la décroissance forte de la teneur en fer. Cette décroissance en fer débute avec la décroissance en oxygène. D'ailleurs, les points d'inflexion des profils des deux éléments apparaissent à la même profondeur analysée. Ils déterminent bien la limite entre les deux couches d'oxyde.

La couche d'oxyde interne se manifeste par un appauvrissement significatif en fer alors que les autres éléments d'alliages atteignent leur teneur maximale. L'enrichissement de la couche d'oxyde interne s'explique par la nature de la couche externe. Celle-ci, très riche en fer, a appauvri l'alliage sous-jacent en fer et augmente par conséquent la proportion des autres éléments d'alliage. La particularité de la couche interne est la teneur élevée en chrome par rapport à la teneur à cœur de l'alliage. Cet enrichissement en chrome se manifeste particulièrement à proximité de l'interface entre les deux couches d'oxyde.

Enfin, une zone de transition d'environ 10 μm permet d'atteindre les valeurs à cœur de l'alliage.

⁷ Les profils sont normalisés aux seuls éléments de l'alliage c'est-à-dire sans prendre compte de l'oxygène.

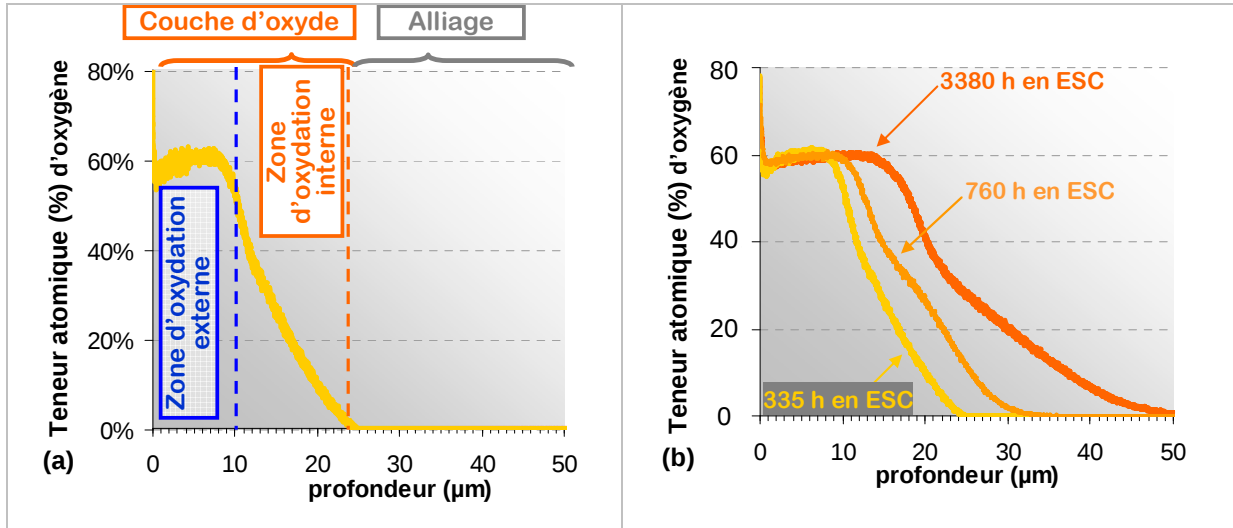


Figure IV-7 : Profils quantitatifs d'oxygène en pourcentage atomique obtenus en SDL sur des échantillons polis-miroir d'alliage 316L exposés en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

(a) Echantillon mis en essai 335 h

(b) Superposition des profils d'échantillons exposés respectivement 335 h, 760 h et 3380 h

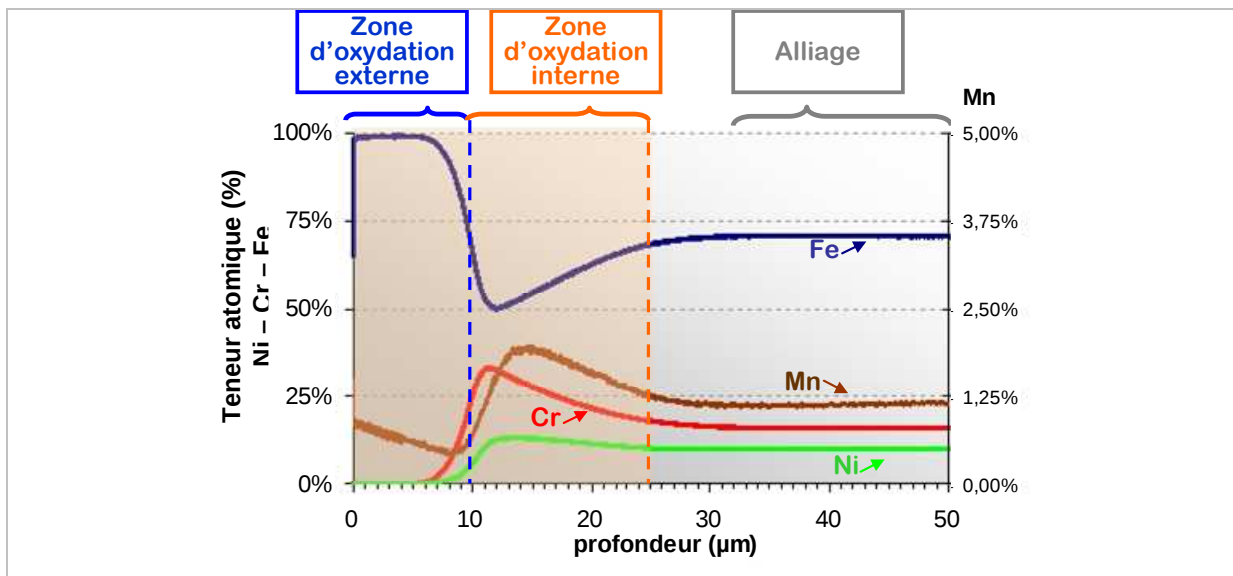


Figure IV-8 : Profils quantitatifs (% atomique), normalisés à 100% des éléments d'alliage, obtenus en SDL sur un échantillon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) pour les éléments principaux (Fe, Cr et Ni) et le manganèse.

L'analyse par EDS (Figure IV-9) sous un faisceau de 10 kV est en accord avec la SDL. Quatre analyses sont présentées. Elles ont été réalisées au niveau de l'oxyde externe, à l'interface entre les deux couches d'oxyde (plutôt dans la partie de la couche interne), à l'intérieur de la couche interne et enfin au niveau de l'alliage non oxydé. Les principales raies d'émission identifiées correspondent effectivement à l'oxygène (raie $K\alpha$) et aux éléments majeurs de l'alliage le fer (raies $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$), le chrome (raies $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$) et le nickel (raies $K\alpha$ et $L\alpha$). L'oxyde externe est essentiellement composé de fer, le manganèse n'étant pas décelé. L'oxyde interne est composé de chrome, de fer et de nickel et est enrichi en chrome à l'interface avec l'oxyde externe. Le pic lié à la raie $K\alpha$ du fer permet de remarquer que la teneur en fer dans la couche d'oxyde interne est plus faible que dans la couche externe et dans l'alliage.

Un autre intérêt de cette analyse est le pic correspondant à l'oxygène. Pour l'oxyde externe le pic de l'oxygène est le plus intense. Certes, le pic semble aussi intense pour l'analyse à l'interface mais il tient compte de la contribution importante de la raie $L\alpha$ du chrome. On peut qualitativement observer la contribution du chrome dans ce pic autour de 0,5 keV à partir du pic résolu de la raie $K\alpha$ du chrome autour de 5,7 keV. Pour le spectre de la couche d'oxyde interne, l'intensité du pic résolu dû à la raie $K\alpha$ du chrome est plus faible et correspond à une intensité plus faible pour le pic à 0,5 keV décrivant la contribution des raies $K\alpha$ de l'oxygène et $L\alpha$ du chrome.

Pour toutes les analyses réalisées dans la couche d'oxyde interne, deux types de spectres sont obtenus. Généralement, ils sont similaires à celui présenté sur la Figure IV-9 à l'exception des anciens joints de grain de l'alliage. Cette observation permet surtout d'affirmer que la couche d'oxyde interne est légèrement moins riche en oxygène que la couche externe. Il est plausible de former des oxydes avec une teneur en oxygène plus faible. Toutefois cette hypothèse ne suffirait pas à rendre compte de la morphologie particulière observée précédemment. Une autre hypothèse consiste en une oxydation partielle de l'alliage qui conduirait à un mélange entre une phase oxydée et une phase non oxydée. En reprenant ces deux hypothèses, un mélange d'oxydes est également à prendre en considération.

Concernant les anciens joints de grains, les spectres obtenus sont du même type que celui de l'interface. Ces zones sont donc également enrichies en chrome. Les anciens joints de grains de l'alliage et l'interface entre les couches d'oxyde interne et externe seraient donc des zones préférentielles pour la formation d'oxyde riche en chrome.

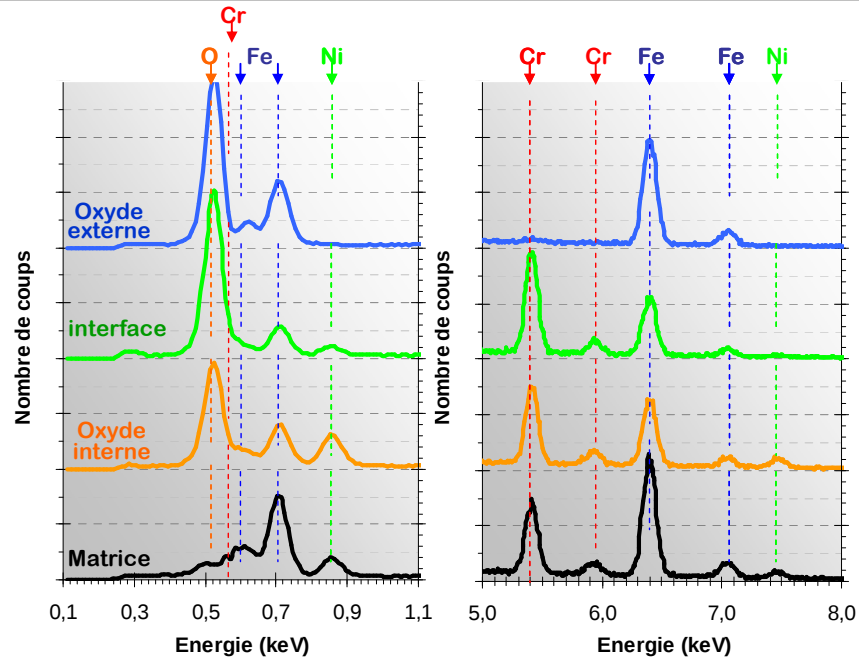


Figure IV-9 : Spectres d'émission X de l'oxyde externe, de l'interface entre les deux couches d'oxyde, de l'oxyde interne et de la matrice obtenus par EDS sur une coupe transverse d'un échantillon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

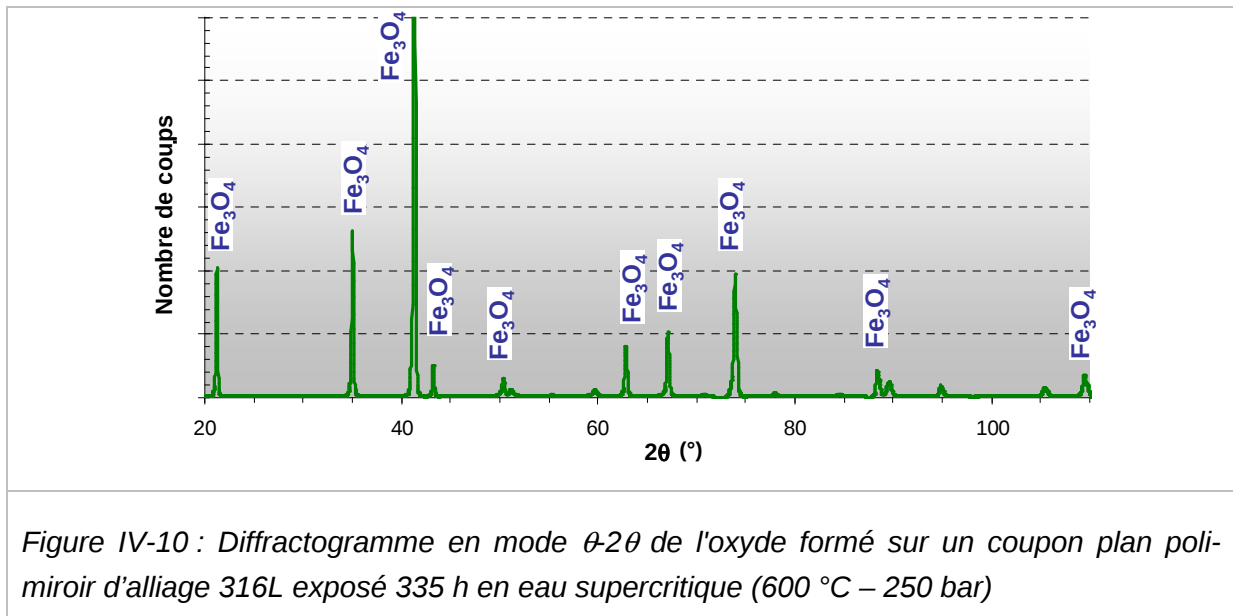
Les raies du fer ($K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$), du chrome ($K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$), du nickel ($K\alpha$ et $L\alpha$) et de l'oxygène ($K\alpha$) sont superposées pour indication.

[tension d'accélération de 10 keV]

IV-1-C Structure cristallographique de l'oxyde

Les mesures réalisées en diffraction des rayons X sur un échantillon poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique permettent d'obtenir le diffractogramme présenté Figure IV-10. Les pics de diffraction identifiés correspondent uniquement à ceux de la magnétite Fe_3O_4 d'après la fiche JCPDS 00-019-0629. Compte tenu de l'épaisseur de la couche d'oxyde, la technique d'analyse ne permet pas d'analyser toute la couche mais uniquement la couche d'oxyde externe. En effet, l'estimation de la profondeur analysée dans les conditions expérimentales est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$.

Cette couche de magnétite en surface est souvent observée dans des conditions similaires [WAS07] [TAN06]. Par ailleurs, si d'autres oxydes de type spinelle étaient présents sous la couche de magnétite, leurs pics pourraient se confondre avec ceux de la magnétite.



IV-1-D Bilan

La corrosion uniforme de l'alliage 316L en eau supercritique à $600\ ^{\circ}\text{C}$ et $25\ \text{MPa}$ conduit à la formation d'une double couche d'oxyde. La couche externe est continue mais poreuse. Son épaisseur moyenne est supérieure à $10\ \mu\text{m}$ dès 335 h d'exposition en eau supercritique et augmente avec la durée d'essai. On remarque, toutefois, que son épaisseur diminue localement à l'aplomb de certains anciens joints de grains de l'alliage (probablement les joints triples). Cette couche est constituée de grains colonnaires de magnétite Fe_3O_4 de structure spinelle contenant un peu de manganèse.

La couche d'oxyde interne n'est pas nécessairement continue ou apparaît au moins non uniforme en épaisseur. Cette variation d'épaisseur fait écho à celle de la couche d'oxyde externe. Par contre, la couche est compacte mais non homogène. Cette inhomogénéité est à deux échelles. A l'échelle micrométrique, elle coïncide avec les anciens joints de grains de l'alliage et avec les deux interfaces, oxyde externe/oxyde interne et métal/oxyde interne. A une échelle plus fine, les images en coupes transverses semblent montrer un mélange de phases dans tout le reste de la couche d'oxyde interne.

Si la structure de la couche interne n'a pas été clairement définie, sa composition indique la présence des différents éléments d'alliage. Les teneurs en oxygène et en fer de la couche d'oxyde interne sont plus faibles que dans la couche externe. La teneur en chrome est en revanche plus élevée dans les anciens joints de grains de l'alliage et à l'interface des deux couches d'oxyde.

Cette description correspond au schéma d'une couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable dans l'eau liquide à haute température (de l'ordre de 150 à 200 °C) proposée par Stellwag [STE98]. Dans ce type de milieu, la couche d'oxyde est effectivement double. De la magnétite, pouvant contenir du nickel (en fonction de l'alliage), se forme en surface, alors qu'un spinelle riche en chrome constitue la couche interne. La même structure est observée en oxydation sous vapeur d'eau [SMI82].

En eau supercritique, plusieurs études sur des aciers aboutissent à une structure proche [GAO07, GUZ07, WAS07]. Une couche d'oxyde est parfois rajoutée : en plus de la magnétite, Tan *et al.* [TAN06, TAN06a] observent de l'hématite Fe_2O_3 en surface. Pour un acier ferritique ODS à 9% de Cr, Motta *et al.* [MOT07] ont analysé la couche par diffraction au moyen de rayonnement synchrotron. Trois couches sont alors distinguées. Une couche de magnétite en surface surmonte une couche mixte contenant de la magnétite et un spinelle enrichi en chrome (le chromite de fer FeCr_2O_4). La transition vers l'alliage se fait par une couche dite de diffusion où se mêlent le fer métallique, la magnétite et le chromite de fer. De plus, des traces de chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont détectées dans les deux couches internes.

De la même façon, on peut supposer que, dans notre cas, la couche d'oxyde interne est constituée d'un mélange d'oxydes. Il est vraisemblable que ces oxydes sont des spinelles mixtes de fer, de nickel et de chrome. Dans ce cas, l'utilisation de la diffraction des X nécessite une précision plus importante pour pouvoir distinguer les éventuels spinelles. En outre, d'autres oxydes comme la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont envisageables.

Par ailleurs, l'oxydation sélective du chrome sur les échantillons écrouis d'alliage 690 a montré qu'un mélange entre phase oxydée et phase non oxydée était possible. On pourrait alors avoir un mélange entre oxydes et alliage où les éléments les moins nobles (comme le chrome) seraient oxydés. Toutefois, l'hypothèse de spinelles mixtes semble la plus appropriée avec des spinelles plus ou moins riches en chrome.

IV-2 Etat de surface et courts-circuits de diffusion

L'étude de l'alliage 690 (chapitre III) s'est cantonnée à la comparaison de deux états de surface. La surface polie-miroir et la surface écaillée par usinage ne se distinguent pas seulement par leur écaillage mais aussi par leur rugosité. Pour évaluer l'effet de la rugosité sur la corrosion en eau supercritique, des échantillons ont été écaillés en surface puis polis de telle sorte que la rugosité de surface soit comparable à celle des échantillons polis-miroir et que l'écaillage, après polissage, soit comparable à celui d'une surface écaillée par usinage (voir partie II-3-B).

Dans le cadre de cette étude, trois types d'échantillons ont été testés : ceux écaillés par usinage, ceux écaillés par grenaillage et enfin ceux écaillés par grenaillage puis poli-miroir. Les profils de dureté correspondant aux trois types d'échantillon ont été présentés précédemment (voir partie II-3-B).

La morphologie de la couche d'oxyde, sa composition et sa structure cristallographique restent similaires pour un type d'échantillon quelle que soit la durée d'exposition au milieu supercritique. Les résultats sont donc présentés en précisant la durée d'exposition au milieu supercritique et commentés en fonction de celle-ci le cas échéant.

IV-2-A Morphologie de la couche d'oxyde

Les photographies des échantillons écaillés montrent les différences entre les échantillons avant et après essai en eau supercritique (Figure IV-11). Une différence flagrante est observée, après essai, entre l'échantillon écaillé par usinage et les autres. Les échantillons écaillés par grenaillage, exposés en eau supercritique, sont d'aspect très sombre comme ceux polis-miroir. Au contraire, un oxyde coloré laissant apparaître les marques d'usinage s'est formé sur l'échantillon brut d'usinage.

Ces observations impliquent la formation d'un oxyde très fin sur la surface écaillée par usinage. La couleur de l'oxyde étant obtenue par des interférences sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, une épaisseur inférieure à 200 nm est attendue. En revanche, des couches d'oxydes d'épaisseur plus importante sont vraisemblablement formées sur les échantillons écaillés par grenaillage (avec ou sans polissage).

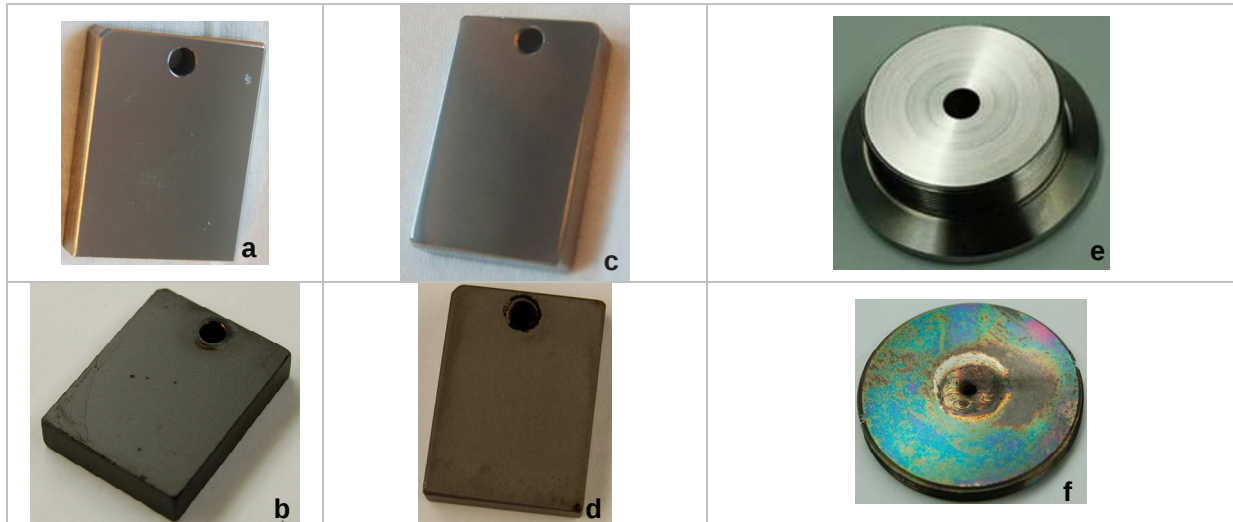


Figure IV-11 : Photographies d'échantillons écrouis d'alliage 316L exposés en eau supercritique (600 °C – 250 bar) (a), (c) et (e) avant essai, et (b), (d) et (f) après essai.

(a) et (b) Echantillons écrouis par grenaillage puis polis-miroir (essai de 335 h en eau supercritique)

(c) et (d) Echantillons écrouis par grenaillage (essai de 1010 h en eau supercritique)

(e) et (f) Echantillons écrouis par usinage (essai de 335 h en eau supercritique)

Les observations au MEB de surface apportent plus de précisions (Figure IV-12 et Figure IV-13). La surface de l'oxyde formée sur une surface grenaillée puis polie-miroir est bosselée et compacte. Les grains d'oxyde atteignent des tailles de 5 μm de large et certains d'entre eux semblent creux. Cette observation ressemble à celle faite pour un oxyde formé sur une surface polie-miroir, sans grenaillage préalable.

Sur une surface écrouie par usinage, la couche d'oxyde est formée de grains submicroniques. Cela laisse supposer une épaisseur de la couche d'oxyde de l'ordre du micron et une structure différente.

Les deux cas précédents (cas d'une surface grenaillée puis polie-miroir et celui d'une surface écrouie par usinage) s'opposent en termes de dimensions des cristallites de surface. Le cas des échantillons grenaillés (non polis) se positionnent entre eux. La Figure IV-13 montre que la surface de cet échantillon mis en essai pendant 1010 h abrite deux populations de cristallites. De grosses cristallites pyramidales, de 1 à 2 μm de large, uniformément réparties, émergent parmi de plus petites cristallites de 100 à 300 nm.

Globalement, la forme des cristallites en surface suggère une part de croissance cationique pour chaque cas d'écrouissage de surface.

Les observations en coupe transverse (Figure IV-14 et Figure IV-15) révèlent une différence d'épaisseur de couche d'oxyde importante entre la couche d'oxyde formée sur la surface grenaillée-polie et celles des autres échantillons.

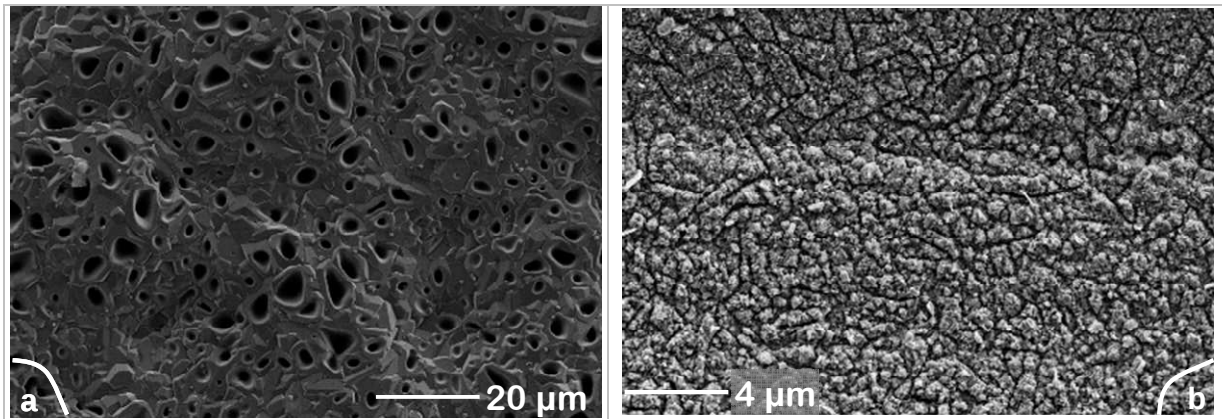


Figure IV-12 : Observations au MEB de la surface écaillée d'échantillons d'alliage 316L exposée en eau supercritique (600°C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

- (a) (x 1 000) Echantillon écaillé par grenaillage puis poli miroir (essai de 335 h en eau supercritique)
(b) (x 5 000) Echantillon écaillé par usinage (essai de 335 h en eau supercritique)

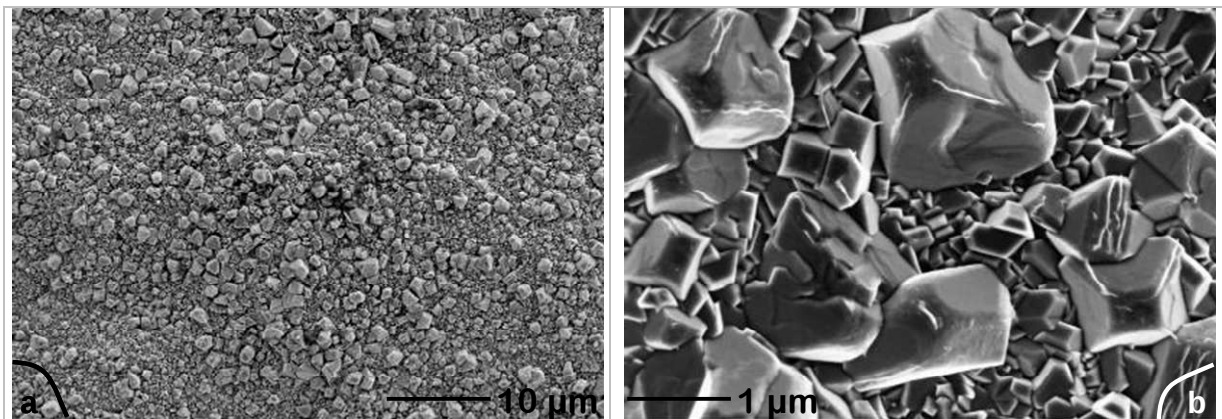
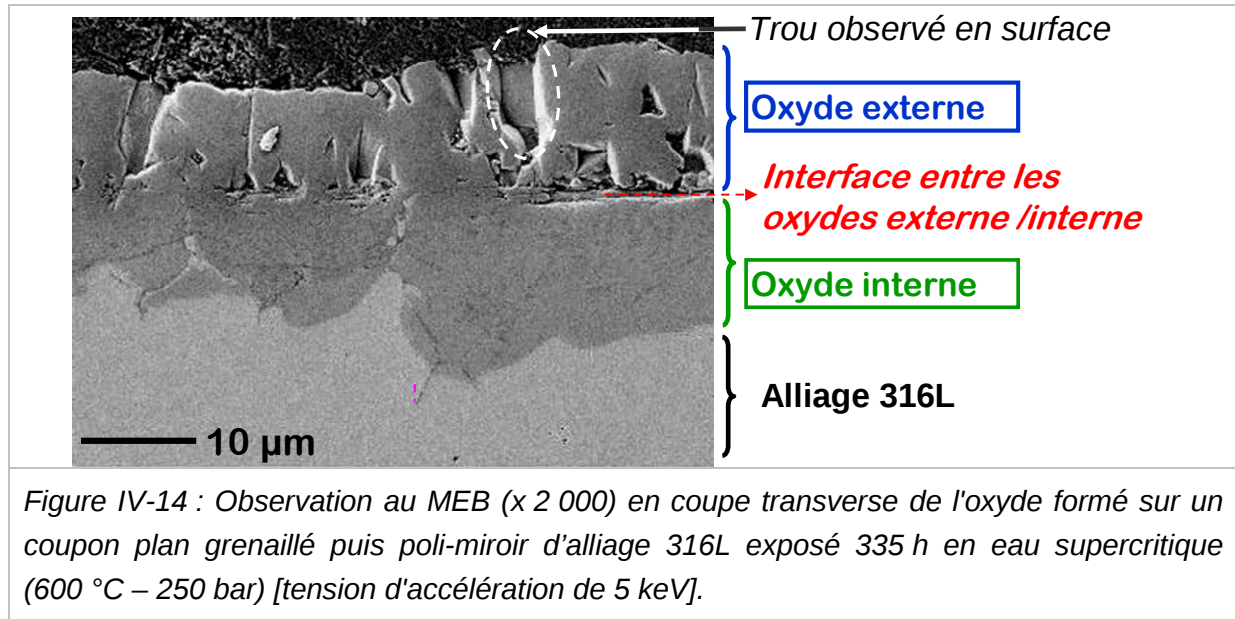


Figure IV-13 : Observations au MEB de la surface de l'oxyde formé sur un coupon plan écaillé par grenaillage d'alliage 316L exposé 1010 en eau supercritique (600°C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

- (a) (x 2 000) Images montrant la répartition des grosses cristallites
(b) (x 20 000) Images soulignant la différence de taille des cristallites

La couche d'oxyde formée sur la surface grenaillée puis polie-miroir a une épaisseur d'environ 20 µm. Elle ressemble surtout à celle formée sur une surface uniquement polie-miroir. Les mêmes détails décrits pour la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir sont visibles. La couche d'oxyde est double : la couche externe est poreuse et continue alors que la couche interne n'est pas homogène. Les épaisseurs de couches sont aussi du même ordre de grandeur pour des durées d'essai équivalentes, soit environ 10 µm pour la couche externe et 12 µm pour la couche interne après 335 h d'exposition. On peut conclure que, malgré un écaissage de surface significatif, la couche d'oxyde est comparable à celle formée sur une surface simplement polie-miroir, il n'y a pas de changement significatif sur la couche d'oxyde formée.

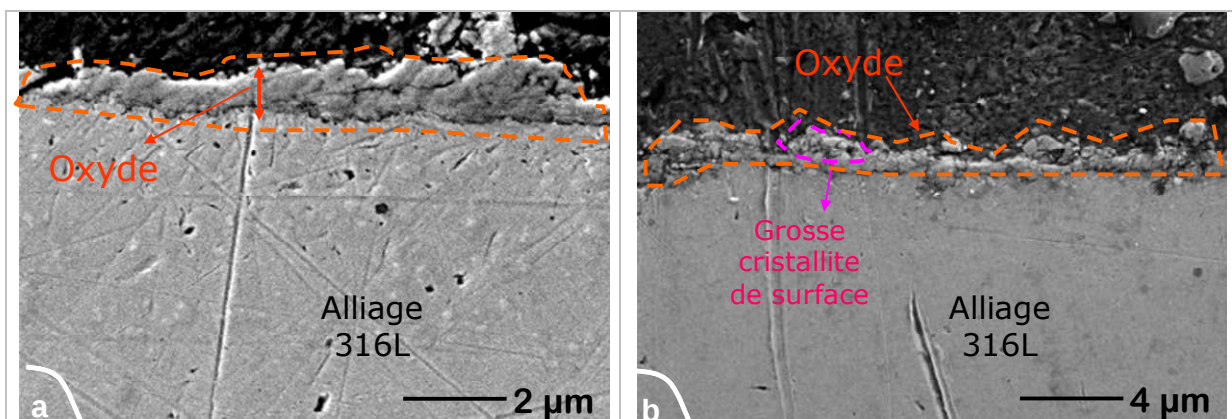


En revanche, les couches d'oxydes formées sur des surfaces brutes de grenailage ou d'usinage sont beaucoup plus fines. Dans chaque cas, la couche est continue.

Pour une surface usinée, la couche est homogène et son épaisseur maximale est de l'ordre de $1,5$ à 2 μm (Figure IV-15(a)).

Pour une surface grenailée (Figure IV-15(b)), la couche n'est pas homogène en épaisseur à cause des grosses cristallites aperçues en surface de la couche d'oxyde. L'épaisseur maximale de la couche est donc comprise entre 2 et 3 μm . Cependant, une couche d'oxyde interne d'épaisseur maximale de $1,5\text{ μm}$ environ peut être distinguée.

On notera également que si la durée des essais est différente pour les échantillons étudiés, les tendances sont respectées.



En comparant les épaisseurs des couches d'oxyde aux profils d'écroûissage, on remarque que plus l'écroûissage est prononcé plus la couche d'oxyde est fine. Ainsi, pour la surface grenillée-polie, l'écroûissage de surface est significatif mais il est quand même moins important que les écroûissages dus uniquement au grenillage ou à l'usinage. Le polissage aurait permis de passer en dessous d'une valeur seuil qui correspond au basculement entre la formation d'une couche d'oxyde épaisse et la formation d'une couche d'oxyde fine.

On peut aussi supposer un effet de la rugosité sur la germination d'oxyde plus protecteur. Ce point sera discuté dans le bilan de cette partie au paragraphe IV-2-D.

IV-2-B Composition des couches d'oxyde

Les profils de composition obtenus par SDL ont été réalisés sur uniquement deux types d'écroûissage, le cas d'une surface grenillée et polie-miroir et le cas d'une surface brute d'usinage exposées 335 h en eau supercritique.

Dans le cas d'une surface écroûie par grenillage puis polie-miroir, la couche d'oxyde obtenue était la plus épaisse et semblable à la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir avec peu de déformations résiduelles selon les observations au MEB. Comme attendu, les profils quantitatifs de l'oxygène, du fer, du chrome, du nickel et du manganèse (Figure IV-16 et Figure IV-17) acquis en SDL sont similaires à ceux décrits dans le cas d'une surface polie-miroir sans grenillage préalable (Figure IV-7 et Figure IV-8).

La séparation entre la couche d'oxyde externe et la couche d'oxyde interne est repérée à partir du premier point d'inflexion sur le profil de l'oxygène. Ensuite, la fin de la décroissance en oxygène marque l'interface entre la couche d'oxyde interne et l'alliage.

Avec ces repères, on constate que :

- la couche d'oxyde externe est riche en fer et qu'elle contient des traces de manganèse ;
- la couche interne est composée de la plupart des éléments de l'alliage et elle est marquée par un enrichissement en chrome vers l'interface entre les deux couches d'oxyde.

Pour conclure, aucun échantillon de type grenillé puis poli-miroir ne présente une couche d'oxyde double significativement différente de celle formée sur une surface simplement polie-miroir et exposée dans les mêmes conditions au milieu supercritique.

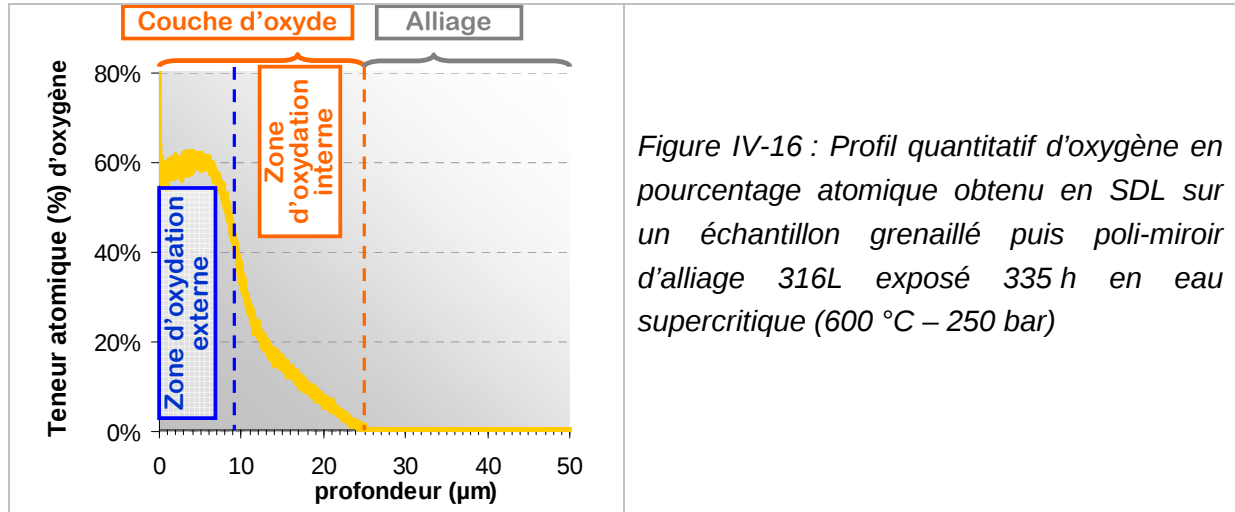


Figure IV-16 : Profil quantitatif d'oxygène en pourcentage atomique obtenu en SDL sur un échantillon grenailé puis poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

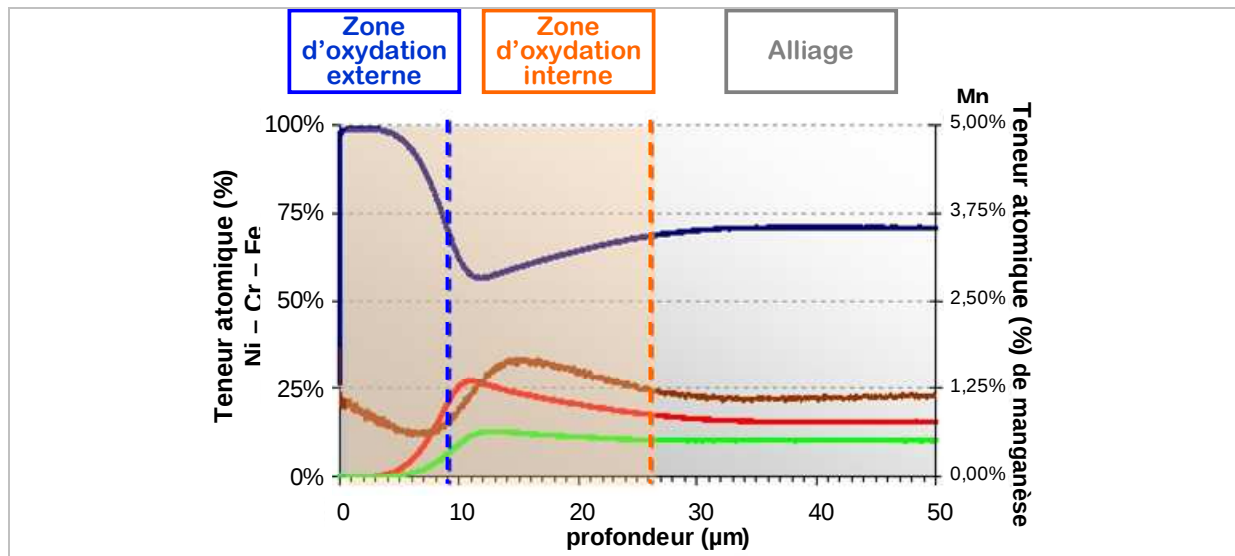


Figure IV-17 : Profils quantitatifs (% atomique), normalisés à 100% des éléments d'alliage, obtenus en SDL sur un échantillon grenailé puis poli-miroir d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar) pour les éléments principaux (Fe, Cr et Ni) et le manganèse.

Par contre, les profils sont significativement différents pour l'échantillon écroui par usinage (Figure IV-18). En accord avec la morphologie de la couche d'oxyde, le profil d'oxygène renvoie une épaisseur moyenne bien plus faible que dans le cas précédent. Avec une valeur de l'ordre de 0,5 μm, l'épaisseur moyenne est néanmoins plus faible que celle déterminée par coupe transverse (1 à 2 μm). Au-delà de cette différence en termes d'épaisseur, les types de zones sont relativement équivalents.

En surface, l'oxyde est riche en fer et fortement enrichi en Mn (jusqu'à 10% des éléments métalliques alors que sa teneur dans l'alliage est de 1,2% atomique). Le nickel est quasiment absent de cette couche alors que la teneur en chrome augmente avec la profondeur. Cette couche d'oxyde s'étend sur 250 nm.

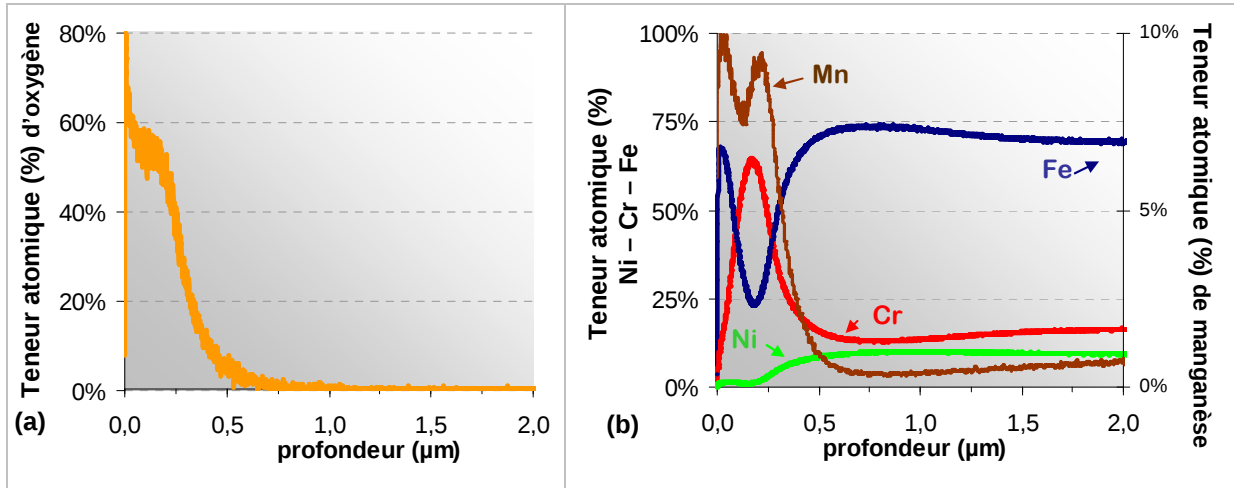


Figure IV-18 : Profils obtenus en SDL sur un échantillon brut d'usinage d'alliage 316L exposé 335 h en eau supercritique (600 °C – 250 bar)

(a) Profil quantitatif d'oxygène en pourcentage atomique

(b) Profils quantitatifs (% atomique), normalisés à 100% des éléments d'alliage pour les éléments principaux (Fe, Cr et Ni) et le manganèse.

La couche d'oxyde interne est marquée par le maximum de teneur en chrome et le minimum de teneur en fer. La couche contient une teneur en manganèse proche de celle de la couche de surface et s'enrichit progressivement en nickel avec la profondeur.

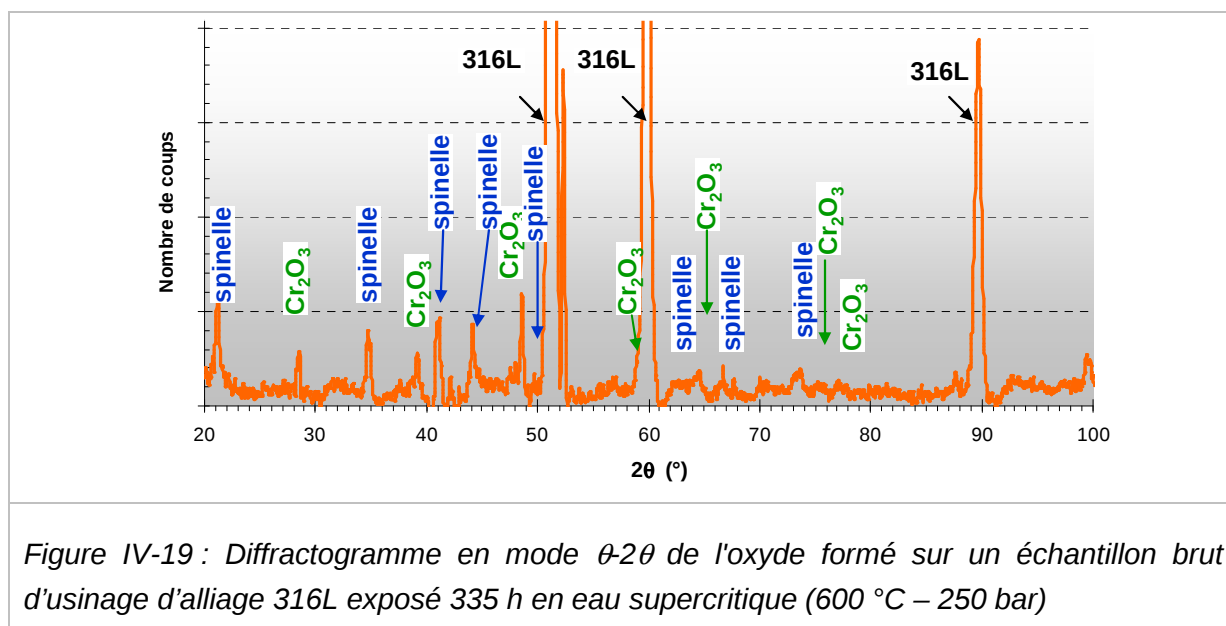
Sous la couche d'oxyde, une zone de transition dans l'alliage, d'environ 1 μm, se traduit par une légère déplétion en chrome correspondant à un enrichissement en fer par rapport au teneur à cœur de l'alliage.

Les profils de SDL rendent donc compte d'au moins deux couches d'oxyde. L'absence de nickel dans la couche d'oxyde externe rappelle le même type d'absence pour la couche externe d'oxyde formée sur une surface polie-miroir. L'oxydation préférentielle du chrome est marquée dans la couche interne.

IV-2-C Structure cristallographique des couches d'oxyde

La diffraction des rayons X sur le même échantillon que celui analysé en SDL montre la présence de deux structures pour la couche d'oxyde. Une structure de type spinelle est encore observée sans pouvoir en déterminer la composition. Les pics caractéristiques de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sont également détectés. Les intensités des pics associés à chacune de ces structures cristallographiques sont du même ordre. Par contre, les pics associés à l'alliage 316L sont 10 à 1000 fois plus intenses. Ceci est cohérent avec les épaisseurs de couche d'oxyde observées au MEB.

L'analyse du diffractogramme, en regard des profils de concentration obtenus en SDL, laisse supposer que l'oxyde riche en chrome correspond à la couche interne de l'oxyde. Par conséquent, la structure spinelle constituerait la couche externe. D'après l'analyse par SDL, la composition du spinelle pourrait évoluer avec la profondeur dans la couche d'oxyde. On peut raisonnablement supposer que la couche externe de l'oxyde est constituée de spinelle riche en fer et manganèse dont la teneur en chrome augmente dans la direction de l'interface oxyde/métal. Lorsque la teneur en chrome est majoritaire, l'oxyde majoritaire devient alors la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ou un mélange chromine/chromite.



IV-2-D Bilan de l'influence de l'état de surface

Cette partie a mis en évidence que l'écaillage en surface de l'alliage peut entraîner une modification significative dans la formation de la couche d'oxyde.

Dans le cas d'une surface grenaillée puis polie-miroir, l'écaillage n'a pas de rôle significatif. Les oxydes formés sont semblables à ceux formés sur une surface polie-miroir dont l'écaillage de surface est très faible (le polissage introduit effectivement de la déformation en surface et, par conséquent, de l'écaillage mais nettement inférieur à celui d'une surface grenaillée puis polie-miroir). L'oxydation de ce type de surface reprend les points développés dans le paragraphe IV-1-D : une couche d'oxyde double constituée de magnétite Fe_3O_4 à grains colonnaires en surface et probablement un mélange de spinelles mixtes $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$ (où $x+y+z=3$) en couche interne.

En revanche, pour les deux autres types d'échantillons présentant un profil d'écaillage plus intense, un effet significatif est observé. L'épaisseur de la couche d'oxyde est près de 25 fois plus petite que pour une surface faiblement écaillée et la couche d'oxyde est fortement enrichie en chrome.

Les résultats montrent que la couche d'oxyde est également double avec vraisemblablement, en surface, un spinelle mixte de fer et manganèse contenant du chrome, rappelant la magnétite de surface formée sur les échantillons faiblement écaillés. La couche d'oxyde interne serait un spinelle mixte riche en chrome et de la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Si les échantillons grenaillés puis polis ont un comportement différent des échantillons uniquement écaillés (par grenaillage ou par usinage), on peut soit le relier à la rugosité, soit au taux d'écaillage. Toutefois, les deux paramètres évoluent en même temps dans cette étude. En effet, le polissage d'un échantillon grenaillé retire environ les vingt premiers microns sur les 80 μm affectés. Par conséquent, le profil d'écaillage d'un échantillon grenaillé puis poli présente un écaillage maximal bien inférieur à celui d'un échantillon uniquement grenaillé.

L'hypothèse favorisée est celle d'un écaillage critique (associé à une certaine profondeur affectée par l'écaillage). Lorsque le taux d'écaillage ne dépasse pas une valeur seuil, alors il n'y a pas d'influence significative de l'écaillage. Au contraire, lorsque le taux d'écaillage est supérieur à cette valeur seuil, alors son effet entraîne une modification dans les mécanismes d'oxydation. Dans le premier cas, le fer est oxydé majoritairement, alors que, au-delà de l'écaillage critique, le chrome est oxydé majoritairement.

On a vu que les joints de grains étaient des courts-circuits de diffusion pour l'oxydation en eau supercritique de l'alliage 690. De la même façon, les courts-circuits de diffusion engendrés par l'écaillage apparaissent comme le facteur responsable de la transition entre une oxydation favorisée du fer vers une oxydation favorisée du chrome. D'ailleurs, les observations sur les échantillons polis-miroir d'alliage 316L ont montré une oxydation favorisée du chrome aux anciens joints de grain de l'alliage. Ainsi la diffusion

accélérée du chrome par les courts-circuits de diffusion (les joints de grains et les dislocations) est la principale hypothèse. Celle-ci sera discutée plus précisément dans la partie V traitant des mécanismes d'oxydation en eau supercritique.

On note également que, même si aucune attaque électrochimique n'a été réalisée sur les échantillons écrouis puis oxydés, la présence d'une zone finement recristallisée correspondant à la zone écrouie est fort probable. Ceci a été effectivement observé sur un échantillon similaire oxydé en autoclave (voir Annexe 1).

Cependant, une seconde hypothèse peut être formulée, la germination favorisée d'oxyde de chrome sur les surfaces présentant un fort taux de défauts comme ce qui est observé en corrosion aqueuse à haute température par Marchetti sur l'alliage 690 en milieu REP de type primaire [MAR07]. Les défauts de type dislocations ou joints de grains seraient des sites préférentiels pour la germination d'oxyde de chrome.

On constate effectivement que les cristallites d'oxyde formées sur les surfaces fortement écrouies sont très petites (100 à 300 nm) en comparaison aux gros grains colonnaires de magnétite (2 à 5 μm) à la surface des surfaces polies faiblement écrouies. On peut donc supposer que la densité de germes d'oxyde de chrome est supérieure dans le cas d'une surface fortement écrouie.

Il y aurait concurrence entre la vitesse de croissance des oxydes de fer et la germination des oxydes de chrome. Il existerait un nombre critique N_C de germes d'oxyde de chrome fonction de la température à partir duquel il y aurait basculement. Pour un nombre de germes d'oxyde de chrome inférieur à N_C , l'oxydation de la surface conduirait à la formation d'une double couche épaisse où le fer est principalement oxydé en surface. Dans le cas contraire, les oxydes de chrome limiteraient l'apport de fer en surface et celui-ci serait moins oxydé. La couche d'oxyde de chrome pourrait alors croître.

Cette hypothèse a également été émise par Robertson [ROB91] à partir des différences de constante parabolique obtenues pour l'alliage 304, en fonction de son état de surface (poli ou usiné), lors de la corrosion en phase vapeur à partir de 400 °C.

De plus, la notion d'écrouissage critique ou de taux de défauts critique à la surface de l'alliage demeure compatible avec cette hypothèse. Toutefois, la rugosité de surface pourrait aussi jouer un rôle significatif comme en corrosion aqueuse.

Par ailleurs, si le nombre de germes d'oxyde de chrome est primordial pour la formation d'une fine couche protectrice d'oxyde de chrome, une préoxydation devrait conduire à ce type de couche. Or, les échantillons polis-miroir puis préoxydés (à l'air à 600 °C) ont montré le même type de couche que celle formée sur les surfaces faiblement écrouies : une double couche épaisse de quelques dizaines de microns (après plus de 300 h d'exposition au milieu supercritique) constituée de magnétite en surface et d'une couche non homogène en interne.

Les caractérisations de l'état de surface des échantillons préoxydés avant essai de corrosion en eau supercritique n'ont toutefois pas été réalisées. Il subsiste donc un doute concernant les oxydes formés sur ces surfaces, même si la formation d'une couche d'oxyde de chrome était attendue par oxydation sélective de cet élément.

IV-3 Méthode de traceur isotopique

L'objectif de la méthode est de déterminer les mécanismes de diffusion intervenant dans la croissance de la couche d'oxyde. Les résultats d'oxydation en eau supercritique sur des échantillons plans polis-miroir ont suggéré deux interfaces réactionnelles, soit une diffusion mixte à travers la couche d'oxyde formée. Afin de confirmer cette hypothèse, les essais de traceur isotopique ont été menés sur des échantillons polis-miroir.

Concernant les échantillons à surface fortement écrouie, les résultats précédents ont montré une couche d'oxyde très différente en composition et en morphologie. Le même type d'essai a donc été réalisé dans le but d'étudier les spécificités de la diffusion dans ces couches d'oxyde.

IV-3-A Principe de la méthode

Une des espèces mise en jeu dans les réactions étudiées est employée avec deux isotopes. Le premier isotope est celui d'abondance naturelle la plus élevée. Le second est à teneur naturelle négligeable et doit pouvoir être distingué du premier par la méthode d'analyse. Le principe est fondé sur la capacité d'analyse de chacun des isotopes.

En oxydation haute température, la méthode a été employée dans plusieurs cas pour des milieux gazeux [HUN94, HUN97, CHE00, CHE05] et s'adapte également en phase liquide [CAR03, MAR07]. L'espèce oxydante constitue l'objet de l'étude.

Dans le cas de l'oxygène, l'isotope de masse 18 sert généralement de traceur. En effet, son abondance naturelle est négligeable (soit 0,2%) en comparaison à celle de l'isotope de masse 16 (soit 99,74% et 0,04% pour l'isotope ^{17}O). De l'eau marquée H_2^{18}O est donc utilisée pour nos essais.

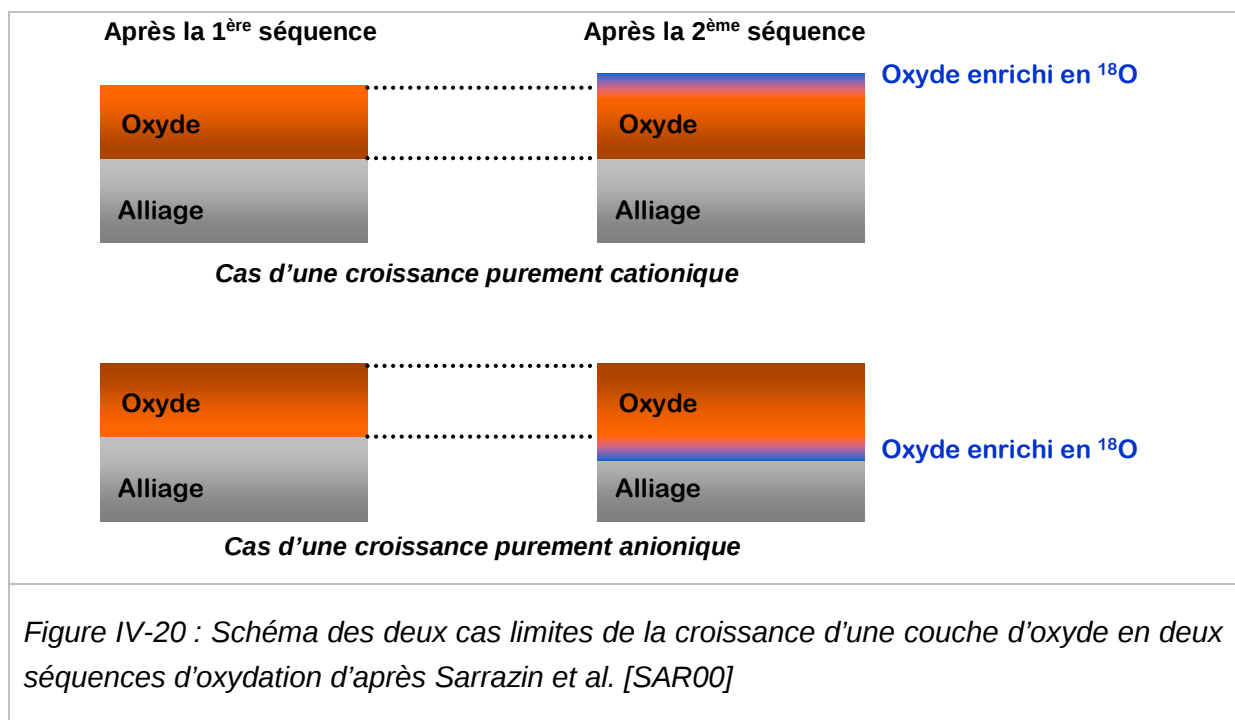
Lorsque la diffusion dans une couche d'oxyde est étudiée, il est nécessaire d'utiliser deux séquences : la première sert à l'édification de la couche d'oxyde, la deuxième sert à faire diffuser l'élément étudié dans cette couche d'oxyde.

Lors de la première séquence, le rapport isotopique est le rapport naturel. Dans la deuxième séquence, le traceur isotopique est fortement enrichi. Idéalement, le traceur est utilisé à une teneur maximale proche de 100% mais, pour des raisons de coûts et de mise

en place expérimentale, il a été dilué à un rapport isotopique de 10% (soit 50 fois plus que le rapport naturel).

Enfin, la durée de la deuxième séquence dépend de l'objectif de l'essai. Pour mesurer un coefficient de diffusion, la deuxième séquence doit être courte par rapport à la première. Le traceur isotopique doit principalement diffuser dans la couche et la croissance de la couche d'oxyde doit alors être négligeable. En revanche, pour observer le type de croissance de l'oxyde, la seconde séquence doit avoir une durée du même ordre de grandeur que celle de la première séquence. Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde due au traceur isotopique doit être significative.

Le deuxième cas de figure correspond à nos objectifs. La Figure IV-20 décrit schématiquement ce qui est alors attendu dans les deux cas limites de la croissance de la couche d'oxyde. Après la première séquence, une couche d'oxyde d'épaisseur significative s'est formée correspondant bien à celle décrite précédemment (voir paragraphes IV-1 et IV-2). Si la croissance est purement cationique, l'oxygène du milieu forme des unités d'oxyde à l'interface oxyde/milieu. A la suite de la seconde séquence, l'oxyde de surface sera enrichi en ^{18}O . Au contraire, si la croissance de la couche d'oxyde est purement anionique, alors l'enrichissement en ^{18}O se situe à l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, un enrichissement significatif traduit l'existence de courts-circuits de diffusion dans la couche d'oxyde, sinon un profil de diffusion dans la couche d'oxyde est observé.



Les essais ont donc été menés selon une première séquence, ressemblant aux essais précédents, de 760 h en eau supercritique à 600°C et 260 bar avec de l'eau non marquée, suivie d'une seconde séquence avec de l'eau marquée. Les caractéristiques des deux séquences sont rappelées dans le Tableau IV-1.

Première séquence	Deuxième séquence	Type d'échantillon
760 h	308 h	- Surface écrouie par usinage
590°C	600°C	- Surface polie-miroir
260 bar	250 bar	
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2,00.10^{-3}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 1,11.10^{-1}$	

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des essais en deux séquences en termes de durée, de température, de pression et de rapport isotopique d'essai.

La différence des conditions de température et de pression entre la première séquence et la deuxième séquence est due à la difficulté expérimentale à vidanger les capsules-autoclaves puis à les remplir.

IV-3-B Résultats des analyses par SIMS

Deux types d'analyse ont été réalisés sur les échantillons oxydés en double séquence avec de l'eau marquée H_2^{18}O . L'imagerie d'ions secondaires sur une coupe transverse permet de localiser les enrichissements en oxygène de masse 18 dans la couche d'oxyde. Cependant, la résolution de la technique, de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$, n'est pas adaptée au couche d'oxyde les plus fines. Par conséquent, l'acquisition de profils de concentration similaires à ceux réalisés en SDL a été nécessaire.

Les images en ions secondaires (Figure IV-21) réalisées sur la coupe transverse de l'oxyde formé sur un coupon plan poli miroir d'alliage 316L exposé 760 h en eau supercritique non marquée puis 308 h en eau marquée souligne la double couche d'oxyde. L'image des signaux couplés pour le ^{56}Fe et le ^{16}O souligne bien la couche d'oxyde. La brillance plus élevée de la couche externe est due au fer. En effet, l'image obtenue à partir de l'oxygène seul ne montre pas de différence aussi significative en terme de brillance entre les deux couches d'oxyde. Le fer est, en effet, pratiquement le seul élément de l'alliage constituant la couche d'oxyde externe. La couche d'oxyde interne est bien marquée par le couplage des signaux pour le ^{52}Cr et le ^{16}O . Ces observations sont donc bien cohérentes avec les profils de concentrations obtenus en SDL.

L'information complémentaire est issue de l'image du signal dû à ^{18}O . L'oxygène de masse 18 est effectivement présent dans les deux couches d'oxyde. La forte brillance aux interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu révèle une croissance mixte. La couche externe a une croissance de type cationique marquée par le fort enrichissement en surface de l'oxyde de l'isotope ^{18}O . A l'opposé, la couche interne a une croissance anionique mise en évidence par la surbrillance de l'oxyde au niveau de son interface avec l'alliage. Cette surbrillance semble également souligner le rôle des courts-circuits de diffusion dans la couche d'oxyde interne.

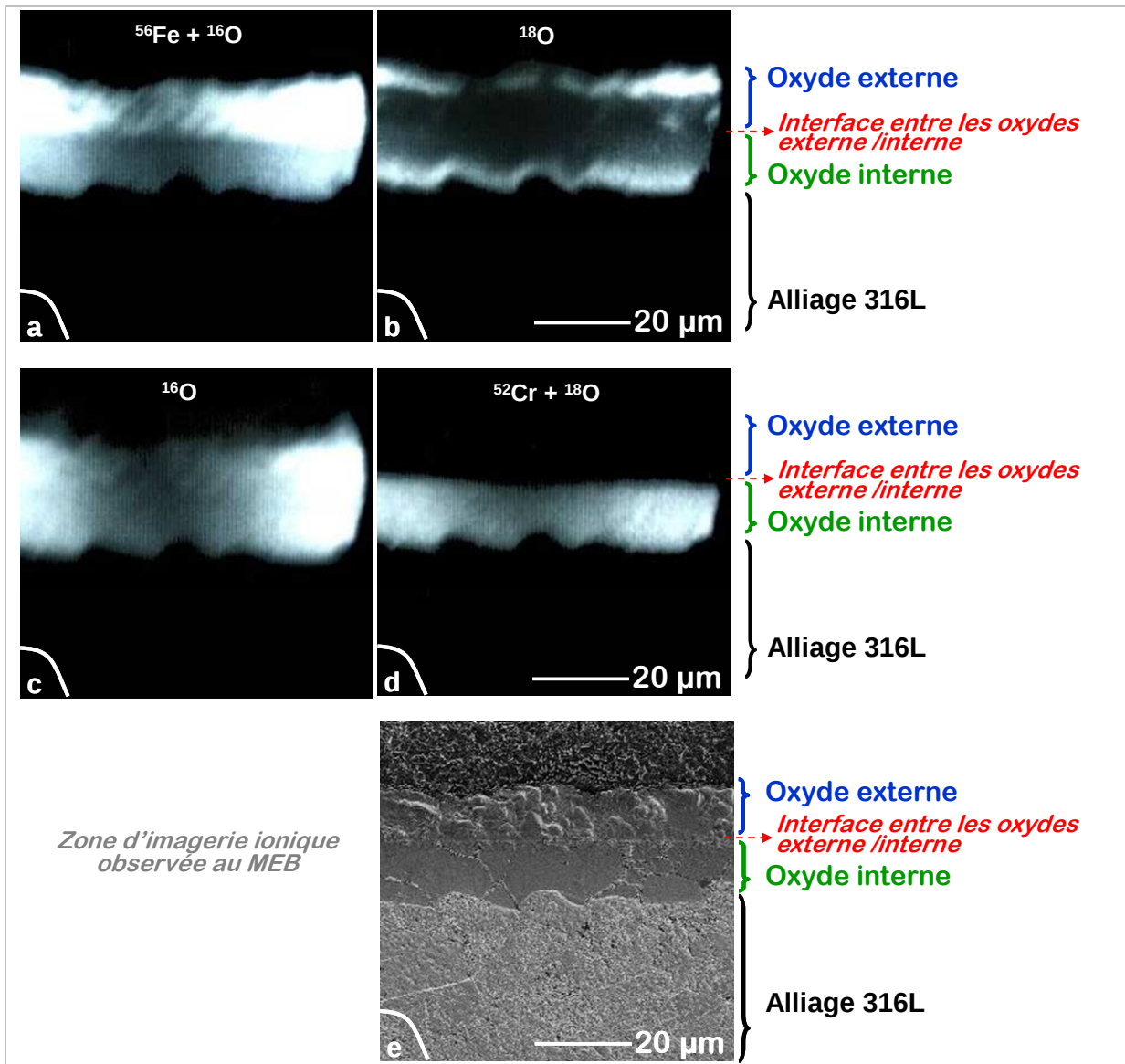


Figure IV-21 : Images en ions secondaires d'une coupe transverse de l'oxyde formé sur un coupon plan poli miroir d'alliage 316L exposé 760 h en eau supercritique (600°C – 250 bar) non marquée puis 308 h en eau marquée [faisceau de Cs^+ à 14,5 keV]. Les images sont générées pour des masses particulières de particules émises suite à l'interaction avec le faisceau d'ions :

- (a) Image obtenue à partir des particules de masse 72 correspondant à la combinaison entre l'isotope de masse 56 du fer ^{56}Fe et entre l'isotope de masse 16 de l'oxygène ^{16}O . Cette image met en évidence la couche d'oxyde et l'enrichissement en fer de la couche d'oxyde externe par rapport à la couche interne.
- (b) Image obtenue à partir des particules de masse 18 soit l'isotope ^{18}O permettant de localiser les zones d'enrichissement aux zones de luminosité intense (c'est-à-dire les interfaces milieu/oxyde et oxyde/alliage).
- (c) Image réalisée à partir des particules de masse 16 permettant de situer l'isotope ^{16}O au niveau de la coupe transverse et correspondant à la couche d'oxyde (interne et externe).
- (d) Image obtenue à partir des particules de masse 70 traduisant la combinaison entre ^{52}Cr et ^{18}O
- (e) Image MEB (x 1 000) de la même zone après exposition au faisceau d'ions [tension d'accélération de 5 keV]

Ces résultats sont confirmés par les profils de concentration qualitatifs, en nombre de coups (Figure IV-22). Ces profils ont été tracés à partir des signaux acquis et reconstruits selon une méthode détaillée par Marchetti [MAR07]. Cette méthode reconstruit les signaux comme s'ils avaient été obtenus après deux séquences où chaque isotope aurait été utilisé à 100%. Cela permet d'avoir des intensités de signaux comparables pour les deux isotopes de l'oxygène ^{18}O et ^{16}O . La Figure IV-22 représente les profils reconstruits de chaque isotope et le profil total d'oxygène (somme des deux profils). L'interface entre la couche d'oxyde interne et la couche d'oxyde externe a été placée au niveau du premier point d'inflexion du profil du fer ^{56}Fe . Ce point correspond au début de la décroissance significative du profil d'oxygène. La deuxième interface est déterminée par le point d'inflexion du profil d'oxygène lors de la forte décroissance du signal d'oxygène.

Sur le profil de l'isotope ^{18}O , trois bosses sont indiquées (a), (b) et (c). Ces bosses sont synonymes d'enrichissement. L'enrichissement le plus important se situe à interface milieu/oxyde (a) et le second enrichissement se trouve à l'interface oxyde/métal (c). Le troisième est moins important et n'a pas pu être détecté en imagerie. Il se situe à l'interface entre les deux couches d'oxyde. Ces enrichissements sont des zones d'accumulation de l'isotope ^{18}O et se distinguent mieux sur les profils d'intensités relatives en oxygène (Figure IV-23). Par conséquent, ils correspondent aux zones de croissance des couches d'oxyde liées à la deuxième séquence d'oxydation.

La couche d'oxyde externe a donc une croissance de type cationique majoritaire d'après l'accumulation (a) en surface de l'isotope ^{18}O . Par contre, la croissance de la couche d'oxyde interne est majoritairement de type anionique d'après l'accumulation (c).

La troisième accumulation, faible, pourrait correspondre à une croissance mixte d'une des deux couches d'oxyde. Cela signifierait une part minoritaire de croissance anionique pour la couche d'oxyde externe ou une part minoritaire de croissance cationique pour la couche interne. Le même phénomène est décrit par Martinelli *et al.* [MAR08] dans une étude d'oxydation séquencée avec les isotopes ^{16}O et ^{18}O sur l'alliage T91 (Fe-9Cr-1Mo) en milieu plomb-bismuth liquide. Une double couche d'oxyde est également formée. Elle est constituée de magnétite qui croît à l'interface milieu/oxyde et d'un spinelle Fe-Cr dont la croissance se situe à l'interface oxyde/alliage. Après une première séquence riche en ^{16}O puis une seconde riche en ^{18}O , l'auteur note un léger enrichissement en ^{18}O à l'interface entre les deux couches d'oxyde et l'attribue à une faible croissance de la magnétite à cette interface.

Pour l'échantillon écroui par usinage, le profil d'intensité reconstruit de l'isotope ^{18}O comparé à celui de l'isotope ^{16}O semble montrer deux zones d'accumulation (Figure IV-24 (a)). La bosse (α) la plus intense se situe à la surface de la couche d'oxyde. Le palier (β) est nettement moins intense. En outre, la représentation des intensités relatives (Figure IV-24 (c)) souligne que seul le pic (α) correspond à une accumulation de ^{18}O .

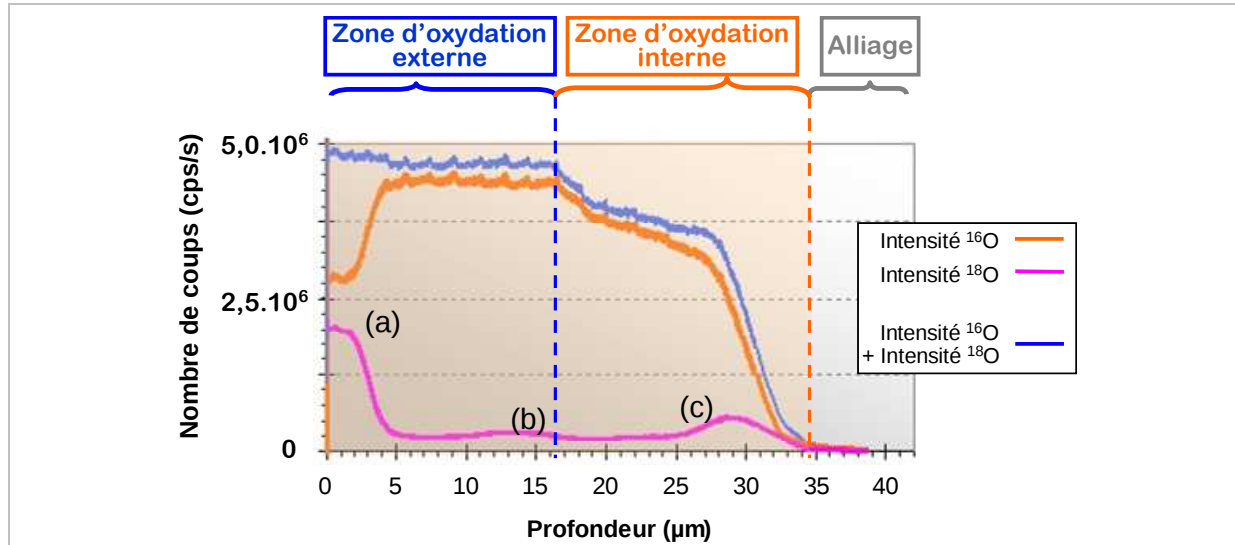


Figure IV-22 : Profils reconstruits des intensités des signaux de ^{16}O et de ^{18}O obtenus en SIMS sur un échantillon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 950 h en deux séquences en eau supercritique (600°C – 250 bar)

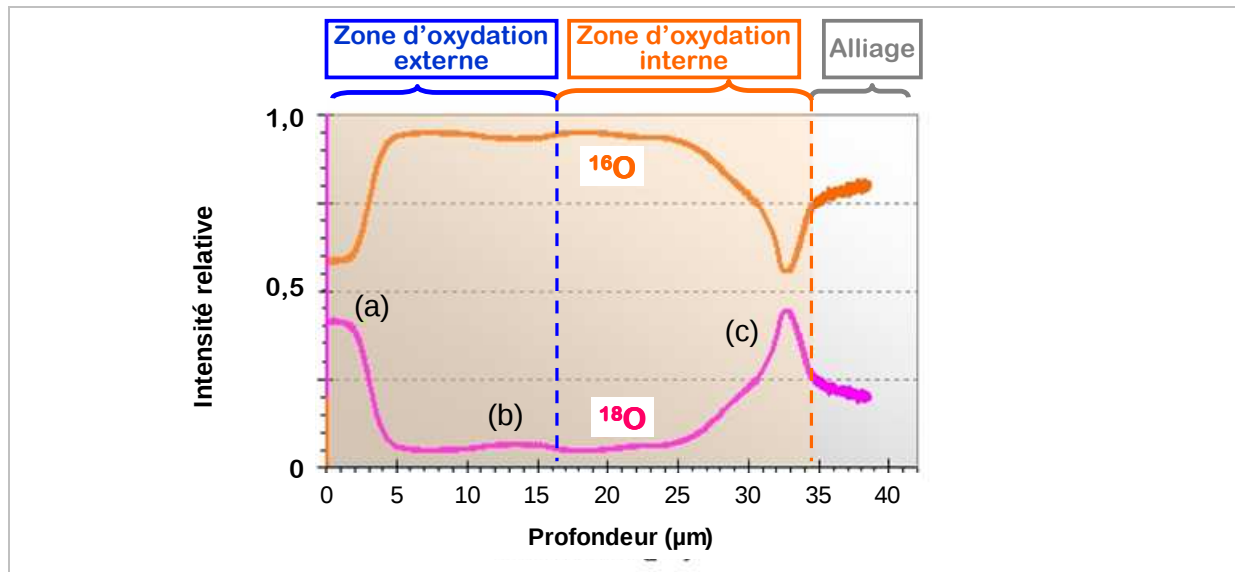


Figure IV-23 : Intensités relatives des signaux de ^{16}O et de ^{18}O (à partir des courbes reconstruites) obtenus en SIMS sur un échantillon plan poli-miroir d'alliage 316L exposé 950 h en deux séquences en eau supercritique (600°C – 250 bar)

En observant les profils d'intensités liés à l'isotope de masse 56 du fer et à l'isotope de masse 52 du chrome (Figure IV-24 (b)), on constate que la couche d'oxyde est constituée d'une couche de surface enrichie en fer (par rapport au signal correspondant à la matrice métallique), puis d'une couche plus épaisse fortement enrichie en chrome. On retrouve donc les deux couches d'oxyde décrites précédemment.

L'accumulation de l'isotope ^{18}O ne correspond qu'à la couche externe. La couche d'oxyde externe riche en fer aurait une croissance de type cationique (ou se formerait par précipitation). Le type de croissance de la couche interne reste, par contre, difficile à déterminer contrairement au cas de la surface polie-miroir. Si la croissance de la couche interne était cationique alors il y aurait une accumulation de ^{18}O à l'interface entre couche d'oxyde externe et couche d'oxyde interne (vers $0,1\ \mu\text{m}$ de profondeur). Mais ce n'est pas le cas. Toutefois, la structure de la couche d'oxyde étant différente de celle formée sur une surface polie-miroir, la diffusion de l'espèce ^{18}O semble plus difficile ce qui participe à la croissance limitée de la couche d'oxyde.

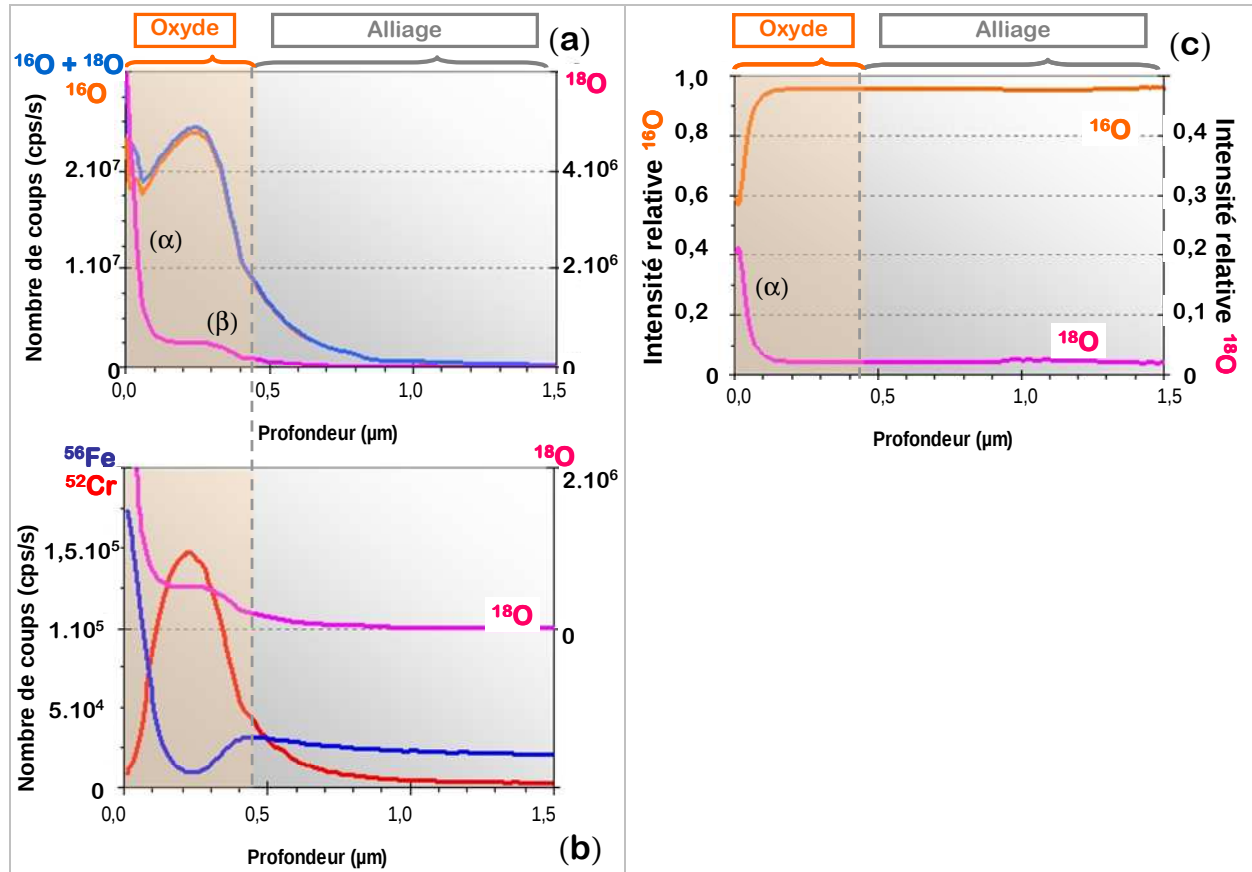


Figure IV-24 : Résultats obtenus en SIMS sur un échantillon brut d'usinage d'alliage 316L exposé 950 h en deux séquences en eau supercritique (600°C – 250 bar)

(a) Profils reconstruits des intensités des signaux de ^{16}O et de ^{18}O .

(b) Profils des intensités des signaux de ^{56}Fe et de ^{52}Cr superposés au profil reconstruit du signal de ^{18}O .

(c) Intensités relatives des signaux de ^{16}O et de ^{18}O (à partir des profils reconstruits).

IV-3-C Bilan sur les types de croissance

L'utilisation d'eau marquée a permis de mettre en évidence, dans les deux cas étudiés, les fronts de croissance de la couche d'oxyde. Pour un échantillon poli-miroir, une croissance mixte de la couche d'oxyde est observée. Celle-ci peut alors être décomposée en une croissance cationique pour la couche d'oxyde externe riche en fer et en une croissance anionique pour la couche d'oxyde interne enrichie en chrome.

Ce constat ne se retrouve qu'en partie pour une surface écrouie par usinage. En effet, même si la croissance de la couche externe est très limitée sur l'échantillon à surface écrouie, celle-ci semble cationique. Par contre pour la couche d'oxyde interne, on ne peut pas déterminer le type de croissance. Le ratio de l'isotope ^{18}O par rapport à l'isotope ^{16}O est de l'ordre de 0,21 dans la couche d'oxyde interne, soit très proche (en considérant l'incertitude) de la valeur de 0,200 correspondant au ratio naturel. Cela semble montrer que la fine couche d'oxyde est plus protectrice vis-à-vis de l'espèce oxydante.

On peut supposer que le caractère protecteur de la couche d'oxyde formée sur une surface écrouie s'exprime par une diffusion limitée des défauts ponctuels au sein de la couche. Ainsi, la faible croissance de la couche externe, en comparaison à celle formée sur une surface polie-miroir, s'expliquerait par un apport limité des cations au travers de la couche d'oxyde protectrice.

L'absence de pic de l'isotope ^{18}O à l'interface entre couche d'oxyde interne et externe favoriserait l'hypothèse d'une croissance de type anionique pour la couche d'oxyde interne, comme dans le cas de la surface polie-miroir. Ainsi, on pourrait généraliser, quelle que soit la surface, qu'une croissance mixte est observée.

Cinquième partie

Les mécanismes d'oxydation en eau supercritique

V Les mécanismes d'oxydation en eau supercritique

V-1 Cas de l'alliage 690

V-1-A La surface polie-miroir faiblement écrouie

Les résultats obtenus sur l'alliage 690 ont permis de mettre en avant certains éléments essentiels intervenant dans la croissance de la couche d'oxyde sur une surface polie-miroir, c'est à dire très faiblement écrouie.

- La dissolution significative des espèces cationiques dans de l'eau supercritique à 600°C et 250 bar a été mise en évidence par les mesures de concentration après essai de corrosion et par la disparition progressive des grosses cristallites de surface, des spinelles mixtes de fer et de nickel.
- La croissance de la couche d'oxyde est mixte d'après les analyses par MEB et NRA d'échantillons marqués à l'or. La part cationique est attribuée à la couche externe de type spinelle de fer et de nickel. La part de croissance anionique correspond à l'oxyde riche en chrome probablement constitué de chromite et de chromine.

Comme en corrosion aqueuse, la formation de la couche d'oxyde s'effectue en parallèle à la dissolution anodique des cations métalliques. Ces cations doivent donc diffuser à travers la couche d'oxyde. De la même façon, la couche interne de l'oxyde est à croissance anionique. Par conséquent, l'oxygène doit également diffuser à travers la couche d'oxyde.

Au vu des résultats, un schéma des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde est proposé en quatre étapes (plus une cinquième sur l'évolution à long terme). L'état initial est décrit par la Figure V-1 où le volume du grain de l'alliage se différencie du joint de grains. La description des différentes étapes rendra compte dans un premier temps de la couche d'oxyde à l'aplomb du volume du grain.

- Première étape (Figure V-2) : la formation des oxydes

Tous les éléments sont oxydés mais il y a une concurrence entre l'oxydation du chrome et celle des autres éléments. La formation des spinelles mixtes de fer et de nickel est favorisée sur toutes les zones intragranulaires de la surface de l'alliage.

- Deuxième étape (Figure V-3) : la croissance des couches d'oxyde.

L'épaisseur de la couche externe est déterminée par la concurrence entre la vitesse de croissance de l'oxyde externe et sa vitesse de dissolution. D'après les résultats, la vitesse de croissance est supérieure à la vitesse de dissolution.

La croissance de la couche d'oxyde interne se poursuit. Les éléments nickel, fer et manganèse diffusent au travers de la couche interne et alimentent la croissance de la couche externe et la dissolution. L'oxyde s'enrichit en chrome. La chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ se forme à l'interface oxyde/métal et commence à limiter le flux de cations. En effet, la diffusion des cations nickel, fer, et manganèse est très faible dans la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [SAB92, SAB92a, SAB92b, SAB92c, SAB05]. L'approvisionnement de la couche d'oxyde externe en cations faiblit.

Deux flux principaux se superposent. Les cations métalliques de fer, de nickel et de manganèse se dirigent vers l'interface milieu/oxyde. Dans le même temps, l'espèce oxydante diffuse à travers les deux couches jusqu'à l'interface oxyde/métal.

- Troisième et quatrième étapes (Figure V-4 et Figure V-5) :

Au bout d'un certain temps (entre 300 et 400 h), un basculement apparaît au cours de l'oxydation. Le rapport des vitesses de croissance et de dissolution s'inverse : la couche d'oxyde externe commence à se dissoudre. En même temps, la concentration en cations métalliques de fer et de nickel augmente dans le milieu.

Ce basculement est attribué à la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome. Cette couche agit comme une barrière à la diffusion des cations limitant ainsi l'impact de la réaction anodique d'oxydation. Par conséquent, le flux de cations provenant de cette réaction est diminué, la couche externe n'est plus alimentée en cations. L'équilibre au niveau de la couche externe est donc déplacé en faveur de la dissolution. Ensuite, la couche d'oxyde externe continue de se dissoudre tant que les limites de solubilité ne sont pas atteintes. Une précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde est fortement probable par la suite, soit dans des zones plus froides (comme vu aux paragraphes I-1-B-6 et I-2-C), soit en surface des échantillons.

La croissance de la couche interne peut donc se poursuivre à une vitesse de croissance plus faible en proportion de la diminution de la réaction anodique.

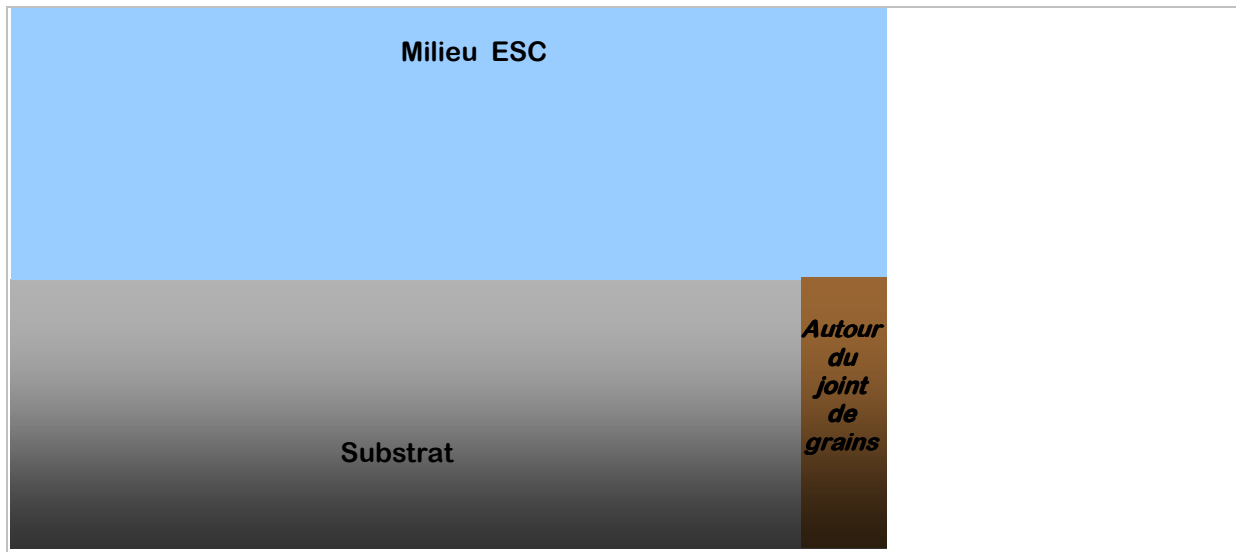


Figure V-1 : état initial

Deux zones d'oxydation sont distinguées à la surface du métal, une zone d'oxydation intragranulaire à l'aplomb du grain de l'alliage et une zone d'oxydation intergranulaire à l'aplomb des joints de grains de l'alliage

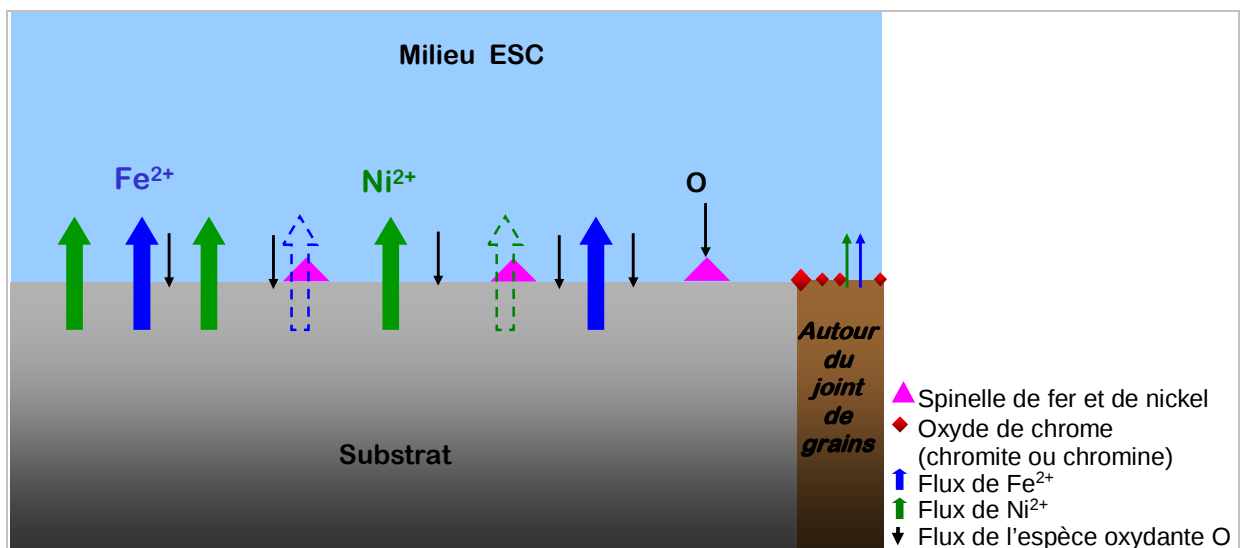
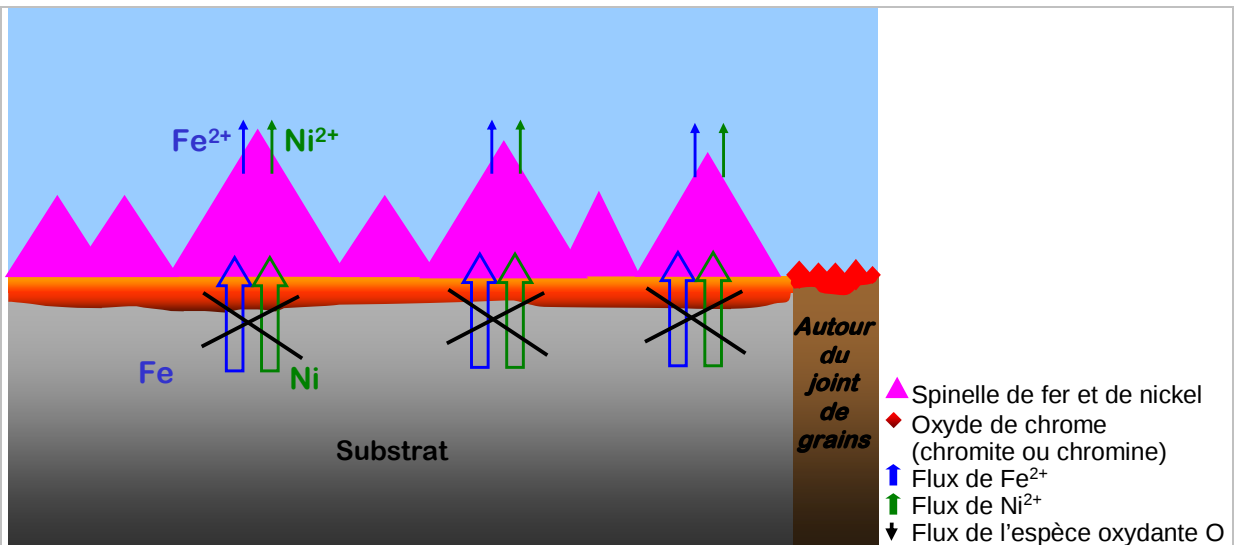


Figure V-2 : étape 1

Oxydation intragranulaire du nickel et du fer majoritaire conduisant à la formation de spinelle mixte de nickel et fer.

Oxydation intergranulaire du chrome majoritaire menant à la germination/croissance d'oxyde de chrome.

Croissance d'un oxyde de chrome aux joints de grains et sous les oxydes de fer et de nickel.



L'oxyde de chrome limite le flux de diffusion des éléments d'alliage tels que le nickel et le fer.

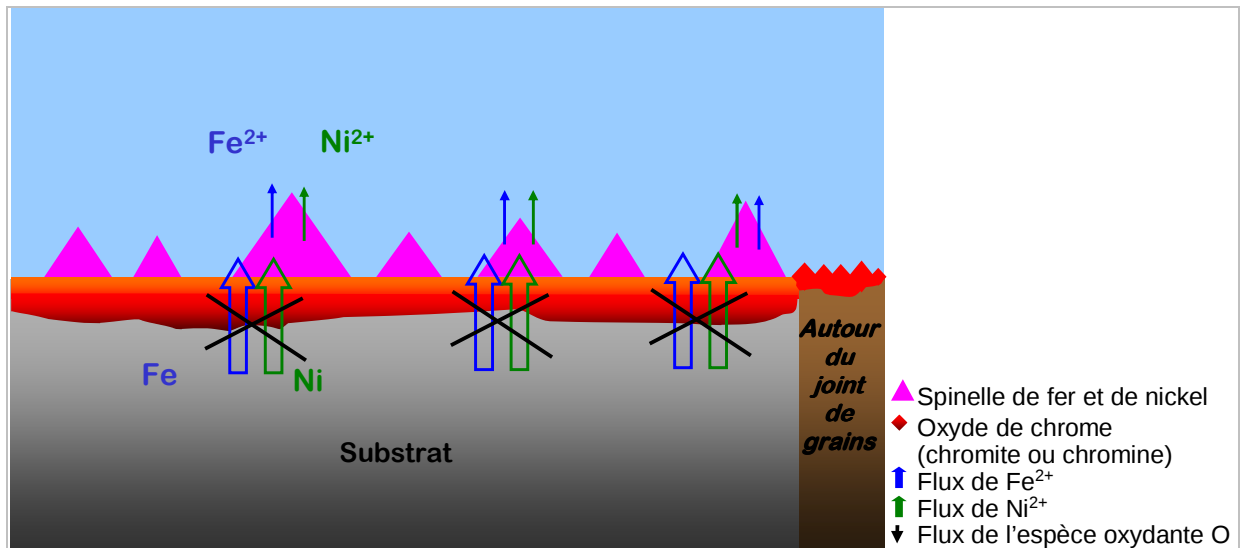


Figure V-5 : étape 4

La dissolution des oxydes de nickel et de fer devient majoritaire vis-à-vis de leur croissance.

La couche interne d'oxyde de chrome continue de croître.

- Cinquième étape :

L'évolution à long terme de la couche d'oxyde pourrait se traduire par un gain d'épaisseur de la couche interne. D'autres points sont également à prendre en compte comme la stabilité de l'oxyde de surface avec la diffusion du manganèse dans l'oxyde (formation possible d'oxyde de type $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$). Ils seront discutés dans le bilan sur l'alliage 690 en confrontant la formation de l'oxyde sur une surface très faiblement écrouie et celle sur une surface écrouie.

Deux cas sont possibles pour la couche d'oxyde à l'aplomb des joints de grains.

- Par opposition à la formation de spinelle de fer et de nickel au niveau des grains de l'alliage, la formation d'oxyde de chrome (chromite ou chromine) est favorisée à l'aplomb des joints de grains. Les schémas sont dessinés selon cette hypothèse. Cette hypothèse rejoint celle de Marchetti [MAR07] sur la formation de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ dans la couche d'oxyde de l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325°C et 155 bar. Ce dernier relie la formation d'une couche continue de chromine aux taux de défauts de l'alliage sous-jacent, les défauts étant le lieu de germination préférentielle de Cr_2O_3 .

- Le même schéma que celui proposée précédemment pour l'aplomb du volume du grain est plausible en considérant la particularité du joint de grains d'accélérer la diffusion du chrome. La diffusion du chrome semble effectivement constituer une des étapes limitant la croissance de l'oxyde. Une zone déchromée a été observée par SDL dans l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde traduisant un apport limité du chrome par sa diffusion dans l'alliage. En eau sous critique, la présence d'une zone déchromée est souvent rapportée [MAR07, CAR02, DEL04] et attribuée à un transport limité du chrome dans l'alliage pour la formation de la chromine pouvant jouer sur la croissance de l'oxyde.

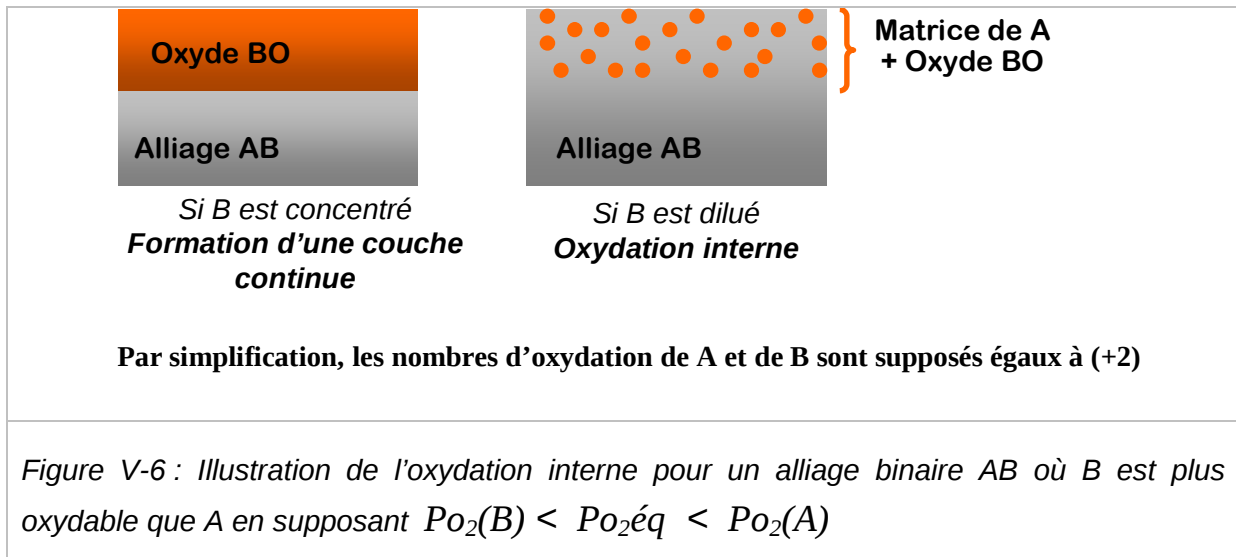
Les surfaces écrouies par usinage étudiées ont montré une taille de grain submicrométrique due à la recristallisation de la zone fortement déformée par l'effet de la température d'essai. La question du type de courts-circuits i.e. dislocations ou joints de grains renvoie la question des cinétiques de recristallisation et d'oxydation. Si la recristallisation se déroule en même temps que l'oxydation, on peut considérer que les défauts que sont les dislocations jouent également le rôle de courts-circuits de diffusion. Les échantillons correspondant ont donc une densité de courts-circuits émergeant à la surface nettement supérieure à celle d'une surface polie-miroir, peu écrouie. La discussion des mécanismes d'oxydation sur ces surfaces (voir V-1-B) va permettre de discriminer les deux zones d'oxydation définies pour une surface polie-miroir.

V-1-B La surface écrouie

L'oxydation sur une surface écrouie par usinage est surtout marquée par l'oxydation interne. Une couche d'oxyde est tout de même formée, d'épaisseur plus fine que celle d'une couche formée sur une surface peu écrouie (polie-miroir).

Si le type de croissance n'a pas été déterminé spécifiquement par une expérience utilisant des traceurs ou des marqueurs, une croissance mixte a été proposée avec une part majoritaire de croissance anionique correspondant à la croissance de l'oxyde de chrome. L'oxydation interne caractérisée par des grains d'oxyde de chrome dans la matrice métallique témoigne aussi de la diffusion de l'espèce oxydante jusqu'à l'interface oxyde métal et bien au-delà. Ces grains d'oxyde sont effectivement observés jusqu'à 10 µm sous la couche d'oxyde

Dans « Les mécanismes de la corrosion sèche », Sarrazin et al. [SAR] présentent l'oxydation interne d'un alliage binaire constitué des métaux A et B dans le cas où B est l'élément d'addition (Figure V-6). En supposant que B est plus oxydable que A, l'oxydation interne de B est observée moyennant deux conditions. Il faut que la pression équivalente en O_2 $P_{O_2 \text{ éq}}$ soit comprise entre la pression d'équilibre d'oxydation de A $P_{O_2(A)}$ et celle de B $P_{O_2(B)}$. La deuxième condition est une faible teneur en B. Si B est concentré, alors il se forme un film continu.



Pour simplifier notre cas, on peut considérer l'élément principal de l'alliage, le nickel, et l'élément le plus oxydable, le chrome. Si on considère que la teneur en chrome n'est pas suffisante pour former une couche d'oxyde continue, alors il est cohérent d'observer une oxydation interne du chrome. Or, dans le cas d'une surface polie-miroir, la teneur en chrome de l'alliage est identique et une couche continue d'oxyde de chrome s'est vraisemblablement formée. Comment expliquer cette transition vers une oxydation interne ?

On a toutefois remarqué que cette oxydation interne a lieu à l'intérieur de la zone recristallisée. Cette zone correspond à une zone à forte densité de courts-circuits de diffusion. La diffusion de toutes les espèces peut donc être accélérée qu'il s'agisse de l'élément oxydable, le chrome (ou les autres éléments de l'alliage), ou de l'élément oxydant, l'oxygène.

Généralement, il est considéré que l'espèce oxydante qui diffuse dans les systèmes d'oxydation haute température est l'ion oxygène O^{2-} ou l'ion hydroxyde OH^- en présence de vapeur d'eau. Ces deux espèces ont un rayon atomique nettement plus faible que ceux des éléments métalliques dans l'alliage. Il est donc raisonnable de supposer la diffusion de l'espèce oxydante plus rapide que celle d'un élément d'alliage à travers le réseau de courts-circuits de l'alliage.

En diffusant dans l'alliage, la teneur en oxygène (ou pression équivalente de O_2) n'est pas assez forte pour oxyder tous les éléments comme à la surface de l'échantillon. Le seul élément oxydé est le chrome. Il est vrai que si le chrome est oxydé alors les éléments plus oxydables tels que l'aluminium ou le silicium peuvent également l'être. Cependant, leur teneur dans l'alliage est trop faible (moins de 0,5% at. chacun contre plus de 30% at. pour le chrome) pour observer significativement leur oxydation dans la zone recristallisée.

Mis à part l'oxydation interne, le réseau de courts-circuits permet une alimentation en chrome plus facile en surface. Ainsi, la formation d'une couche d'oxyde de chrome serait favorisée. Cette couche d'oxyde limiterait alors l'oxydation des autres éléments que le chrome et par conséquent leur dissolution dans le milieu. Dès que la couche continue est formée, la diffusion dans l'oxyde ralentit la croissance de la couche d'oxyde de chrome. La couche d'oxyde de chrome est donc moins épaisse pour un même temps d'exposition que celle formée sur une surface très faiblement écrouie.

Une autre hypothèse pour expliquer une épaisseur de couche plus fine est constituée par l'oxydation interne. Nous avons vu que cette oxydation est sélective vis-à-vis du chrome. Si la diffusion de l'oxygène via le réseau de courts-circuits était plus rapide que celle du chrome, et que la teneur en oxygène soit suffisante pour créer des germes d'oxyde de chrome dans l'alliage, on peut supposer que le chrome ne parvient pas suffisamment en surface pour faire croître la couche d'oxyde. Au contraire, il serait oxydé en interne.

Parallèlement, à l'accélération de la diffusion du chrome, la diffusion du manganèse est probablement sensiblement accélérée dans l'alliage. On pourrait classer qualitativement les coefficients de diffusion via les courts-circuits D_{cc} des principaux éléments de l'alliage à travers les courts-circuits de l'alliage selon :

$$D_{cc}(Mn) > D_{cc}(Cr) > D_{cc}(Fe).$$

Cependant, la diffusion du manganèse dans les oxydes est également observée comme supérieure à celle des autres éléments tels que le fer ou le chrome [LOB91, GIL05, ROU07] si bien que celui-ci pourrait se retrouver dans l'oxyde de surface après diffusion dans la couche de chromine par exemple. D'ailleurs, l'augmentation de la teneur en manganèse avec la durée d'exposition au milieu supercritique s'accorde plutôt avec une diffusion plus rapide du manganèse dans la couche d'oxyde formée.

La diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde serait la cause du fort enrichissement en manganèse de la couche d'oxyde en surface. Se pose alors la question du rôle de cet élément vis-à-vis de l'oxydation. Est-ce que la présence de manganèse déstabilise la couche d'oxyde de chrome la rendant perméable à l'espèce oxydante ou est-ce que l'oxydation interne a lieu indépendamment de ce phénomène ?

Aucune évolution significative de l'oxydation interne n'est observée après 335 h d'essai. Il apparaît clairement que son avancement dans l'alliage est fortement diminué avec l'édification de la couche continue d'oxyde de chrome. En effet, cette vitesse est d'au moins 260 $\mu\text{m/an}$ (estimation à partir du premier essai) pour les 335 h premières heures d'oxydation puis inférieure à 6 $\mu\text{m/an}$ (estimation à partir de l'essai le plus long). Cette remarque tend à montrer que l'oxydation interne est fortement ralentie par la couche continue d'oxyde de chrome mais d'autres observations sur des durées plus longues (plus de 3600 h en eau supercritique) privilégient l'hypothèse contraire d'une couche d'oxyde moins protectrice (Annexe 1).

En effet, pour un échantillon d'alliage 690 de type U-bend exposé plus de 3600 h dans un autoclave de 0,255L en eau supercritique à 600°C et 250 bar, deux types de couche d'oxyde sont observés sur la zone non déformée de l'échantillon. Sur la surface polie, la couche d'oxyde est similaire à celle formée sur une surface polie miroir après 1740 h d'essai. Sur la surface brute d'usinage (non polie), la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de 10 μm . Le profil d'écrouissage, correspondant à cette surface, n'a pu être déterminé. Si on ne peut pas conclure formellement sur la similitude des surfaces brutes d'usinage, d'autres échantillons d'alliages inoxydables à base de nickel (l'alliage 750 [Ni-30Fe-18Cr-5Nb-3Mo-1Ti] et l'alliage 718 [Ni-15Cr-6Fe-2Ti-1Mn-1Nb] contiennent du manganèse à de faibles teneurs de l'ordre de 0,3 à 1% en masse) montrent les mêmes comportements en fonction du type de surface.

Si le manganèse était responsable de cette modification, on pourrait craindre qu'à long terme la couche d'oxyde formée sur une surface polie-miroir s'enrichisse suffisamment en manganèse pour devenir moins protectrice. Ce risque est d'autant plus probable que le chromite de manganèse MnCr_2O_4 est plus stable thermodynamiquement que la chromine $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (voir partie II).

Toutes ces remarques sont résumées par les schémas du mécanisme d'oxydation de l'alliage 690 fortement écroui (Figure V-7, Figure V-8, Figure V-9).

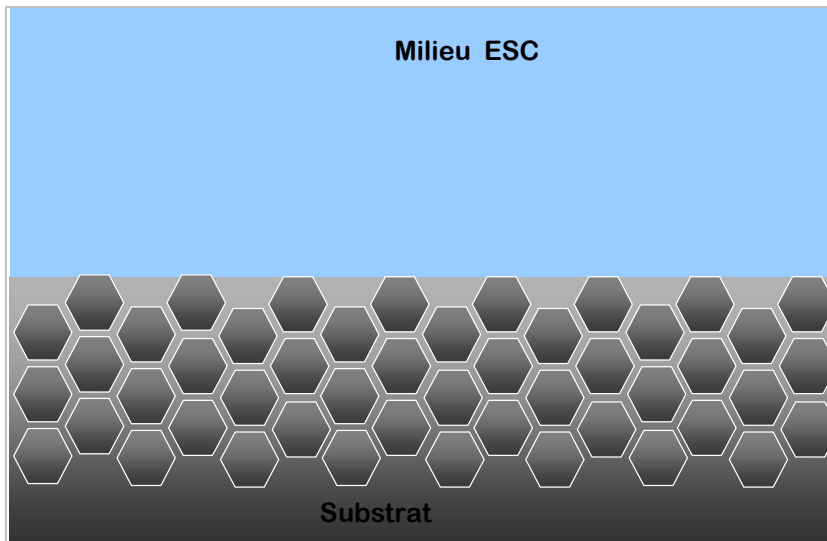


Figure V-7 : état initial

La zone recristallisée à grains submicroniques est considérée comme formée initialement pour simplifier la représentation des courts-circuits de diffusion.

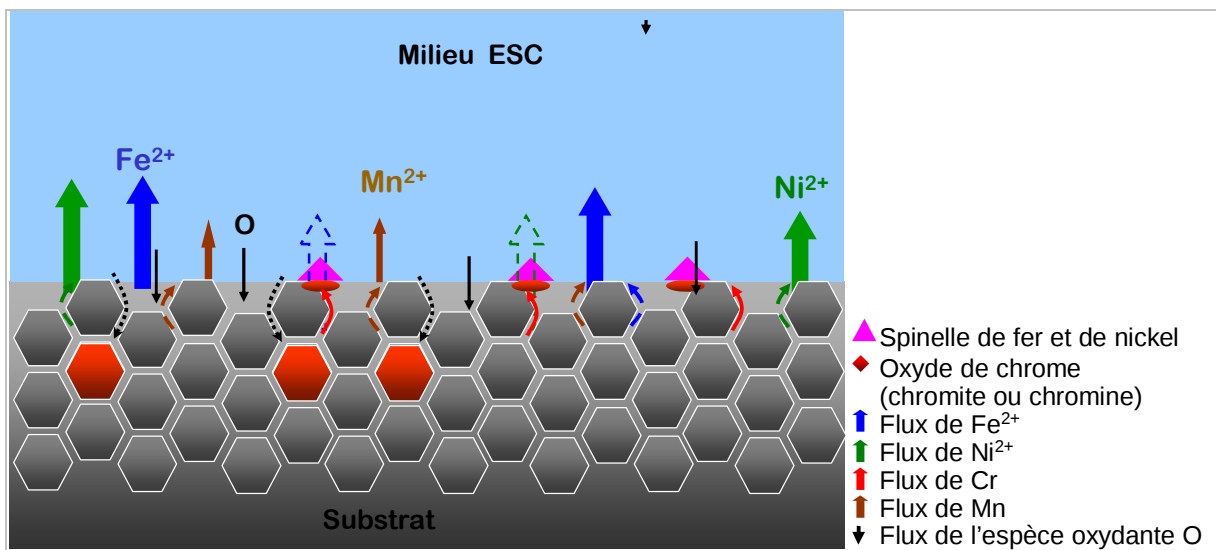


Figure V-8 : étape 1

Oxydation du nickel et du fer majoritaire conduisant à la formation de spinelle mixte de nickel et fer.

Oxydation intergranulaire du chrome menant à la germination d'oxyde de chrome soutenue par l'approvisionnement via les courts-circuits de diffusion de l'alliage.

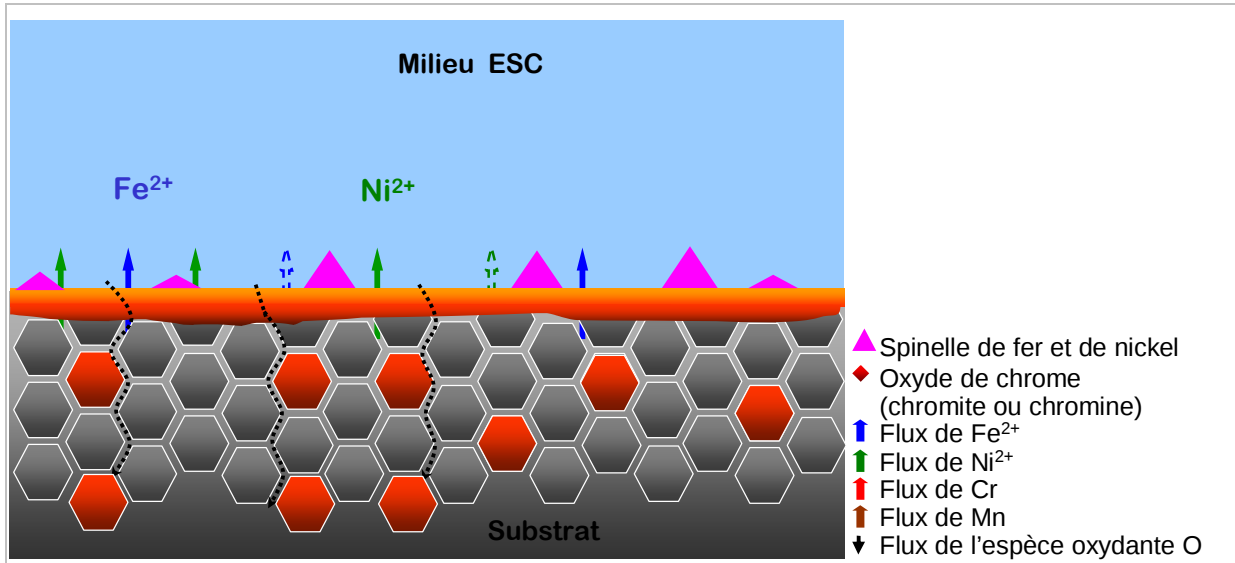


Figure V-9 : étape 2

L'espèce oxydante a diffusé à travers la couche à forte densité de courts-circuits de diffusion de l'alliage. Le chrome est le principal élément oxydé.

La couche d'oxyde de chrome devient continue et bloque la diffusion des cations de fer et de nickel de l'alliage vers le milieu.

V-2 Cas de l'alliage 316L

V-2-A La surface polie-miroir faiblement écaillée

Le fer étant l'élément essentiellement retrouvé dans l'oxyde de surface, il apparaît clairement que la forte teneur en fer de l'alliage se traduit par une oxydation massive de cet élément alors que, dans des cas d'oxydation sous O_2 , la présence de chrome conduirait à l'oxydation sélective du chrome.

La couche externe de magnétite est par ailleurs poreuse ce qui permet à l'eau moléculaire d'atteindre l'interface originelle. La porosité des couches d'oxyde s'explique souvent par les contraintes dues à la croissance de l'oxyde et à la différence des volumes molaires entre celui de l'alliage et celui de l'oxyde. Si cette éventualité n'est pas remise en question ici, l'observation en surface des pores de la couche de magnétite ne correspond pas à une fissure mais à une cavité qui s'est formée avec la croissance de l'oxyde.

La forte oxydation du fer conduisant à la formation de la couche de magnétite ne signifie pas pour autant que les autres éléments de l'alliage ne sont pas dissous dans le

milieu. Etant donné l'accessibilité à l'interface entre oxyde interne et externe par l'élément oxydant, les éléments d'alliage peuvent être relâchés à cette même interface.

D'après les mécanismes proposés dans la littérature pour des couches similaires [BRU83, MAR06, ROB89], la croissance de la couche d'oxyde serait limitée par la diffusion dans la couche interne. Ceci est cohérent avec les observations réalisées même si d'autres processus pourraient être limitants. En effet, la diffusion de l'espèce oxydante dans la couche d'oxyde interne est bien plus favorable à la croissance de cette couche d'oxyde dans le cas d'une surface polie par rapport à une surface fortement écrouie.

Les différentes étapes du mécanisme sont décrites par les figures suivantes (Figure V-10, Figure V-11, Figure V-12 et Figure V-13).

Dans la première étape (Figure V-11), les oxydes de fer germent à la surface de l'alliage. Une concurrence avec des germes d'oxyde de chrome pourrait avoir lieu à l'aplomb des joints des grains de l'alliage.

Au cours de la deuxième étape (Figure V-12), les germes d'oxyde de fer croissent rapidement par rapport aux germes d'autres oxydes (tel que les oxydes de nickel ou de chrome) sauf à certains joints de grains de l'alliage.

La croissance rapide de ces germes d'oxydes jusqu'au contact entre eux ne laisse qu'un seul degré de liberté pour leur croissance. C'est pourquoi ils forment des grains colonnaires. Les autres éléments de l'alliage n'ont pas le temps de diffuser à travers la couche d'oxyde pour former des unités d'oxyde à l'interface milieu/oxyde comme le fer. Par contre, l'espèce oxydante garde une accessibilité à l'interface originelle à cause de la porosité de la couche d'oxyde de fer. Les autres éléments d'alliages sont donc oxydés à l'interface oxyde/métal.

La dernière étape correspond à la croissance de la couche d'oxyde (Figure V-13 : croissance de la couche interne). Comme l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est significative, le rôle de la diffusion dans la couche d'oxyde interne prend une part de plus en plus importante dans les mécanismes limitant la croissance de la couche.

De plus, les expériences réalisées avec de l'eau « marquée » ont montré que la couche externe continuait de croître également. La diffusion du fer à travers la couche d'oxyde interne va donc jouer sur la croissance de la couche externe.

Aussi la vitesse de dissolution de l'oxyde de fer pourrait à long terme prendre le dessus sur la vitesse de croissance de la couche d'oxyde externe. Des mesures de relâchement couplées à des mesures d'épaisseurs et de gains (ou pertes) de masse pourraient permettre d'évaluer un tel basculement. Quoiqu'il en soit, les mesures expérimentales n'ont pas montré de signes allant dans ce sens.

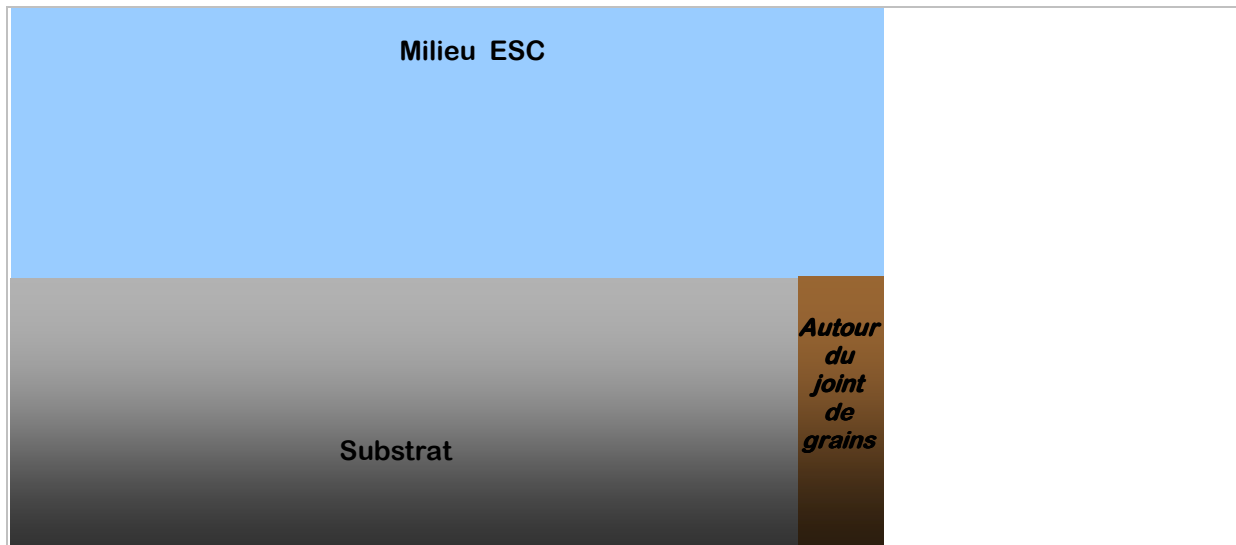


Figure V-10 : état initial

Deux zones d'oxydation sont distinguées à la surface du métal, une zone d'oxydation intragranulaire à l'aplomb du grain de l'alliage et une zone d'oxydation intergranulaire à l'aplomb des joints de grains de l'alliage.

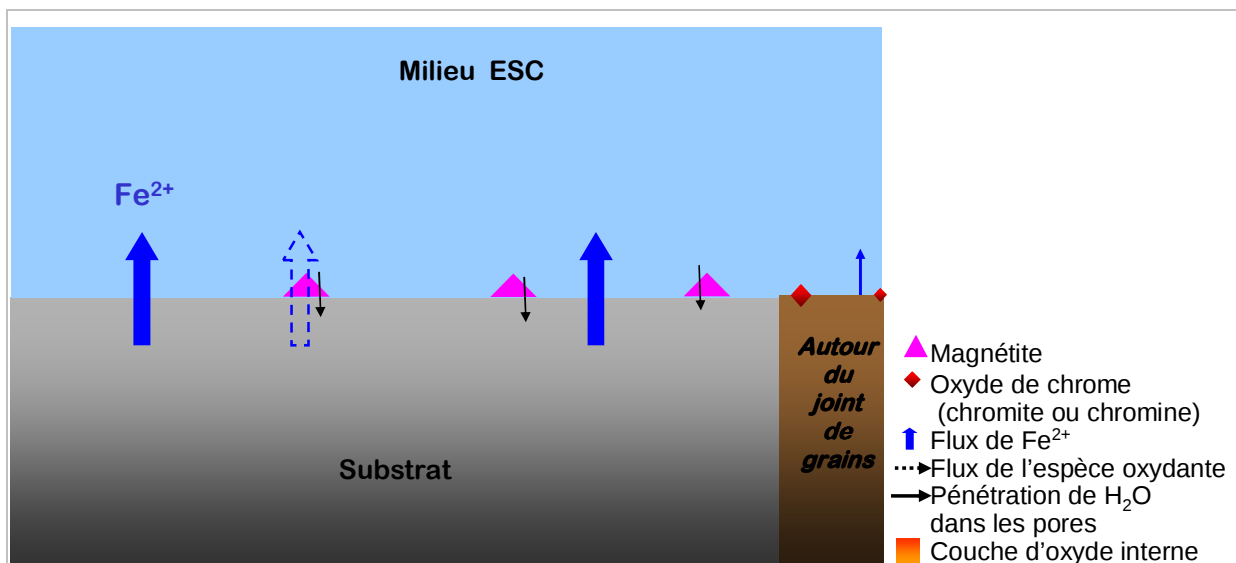


Figure V-11 : étape 1

Oxydation intragranulaire du fer majoritaire conduisant à la formation de magnétite.

Oxydation intergranulaire du chrome majoritaire menant à la germination d'oxyde de chrome.

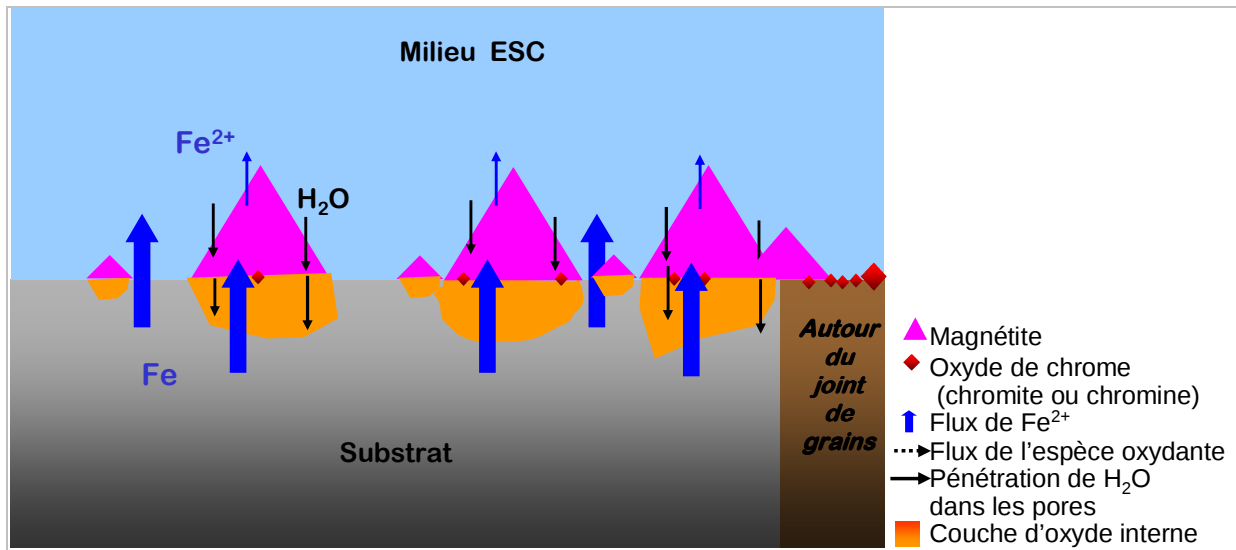


Figure V-12 : étape 2

Croissance forte de l'oxyde de fer à l'aplomb du grain de l'alliage.

Croissance modérée de l'oxyde de fer à certains joints de grains de l'alliage.

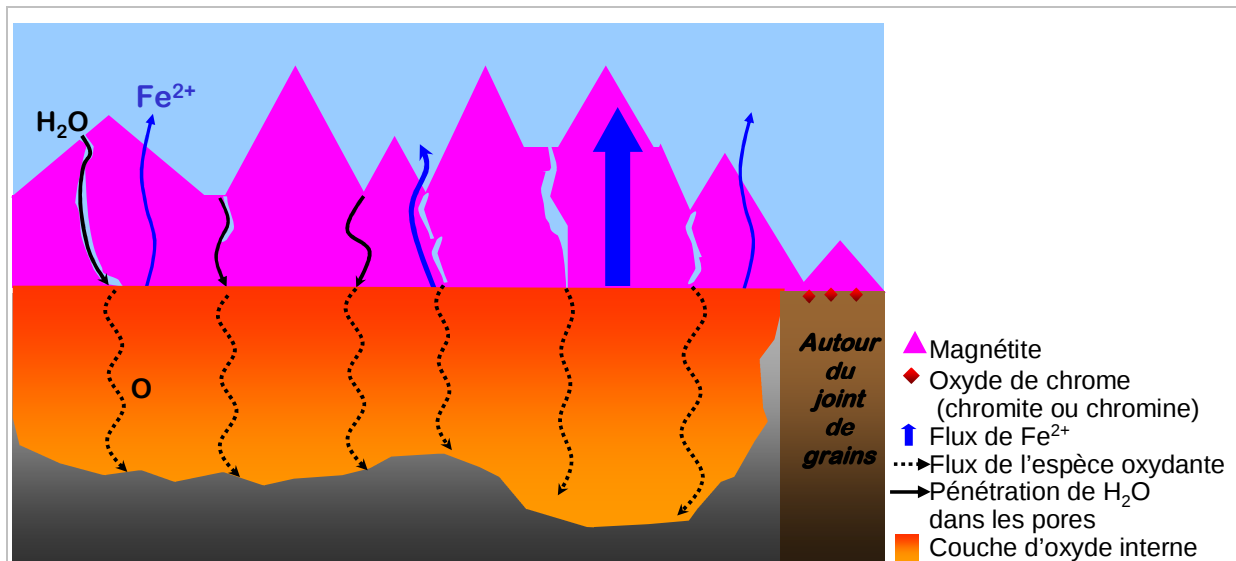


Figure V-13 : étape 3

L'oxyde de chrome limite le flux de diffusion des éléments d'alliage tels que le nickel et le fer. La croissance ralentit.

V-2-B Effet de l'état de surface

L'étude de l'état de surface a montré deux types de couche d'oxyde. Une couche d'oxyde épaisse riche en fer à croissance mixte et une couche d'oxyde 30 fois plus fine à croissance majoritairement anionique à caractère plus protecteur. Pour identifier les paramètres responsables de la transition d'un type de couche vers l'autre, une étude discriminante de deux paramètres a été réalisée, l'écrouissage d'une part et la rugosité d'autre part. Deux hypothèses ont donc été proposées avec comme point commun la compétition entre l'oxydation du fer et celle du chrome.

La première hypothèse est fondée sur l'écrouissage. Un taux d'écrouissage limite caractérise alors le basculement entre la formation d'une couche d'oxyde épaisse correspondant au cas précédemment décrit (en deçà de la valeur seuil) vers une couche d'oxyde jusqu'à 30 fois plus fine riche en chrome. Au-delà de la valeur seuil, l'approvisionnement en chrome de l'interface oxyde/alliage par les courts-circuits de diffusion rend majoritaire l'oxydation du chrome aux dépens de celle du fer.

Cette valeur limite de l'écrouissage pourrait correspondre à l'écrouissage critique conduisant à une recristallisation. En effet, une recristallisation de la zone écrouie a été observée sur un échantillon présentant une couche d'oxyde fine. Si la présence d'une telle zone recristallisée n'a pas été vérifiée dans chaque cas menant à une fine couche d'oxyde, elle est fortement plausible. En tout cas, les échantillons écrouis présentant une couche d'oxyde épaisse ne montrent aucune marque de recristallisation au niveau de la couche d'oxyde interne. Pourtant, les anciens joints de grains de l'alliage oxydés dans la couche interne se distinguent par une oxydation majoritaire du chrome. On peut donc faire l'hypothèse que l'étape de recristallisation est un préalable à la formation d'une fine couche d'oxyde riche en chrome.

Le schéma de l'édification de la couche d'oxyde continue protectrice sur une surface suffisamment écrouie est présenté en quatre étapes (Figure V-14, Figure V-15, Figure V-16, Figure V-17).

Au cours de la première étape, le fer s'oxyde majoritairement car la teneur en chrome n'est pas suffisante. Les oxydes de fer germent à la surface de l'alliage et des cations sont probablement dissous dans le même temps. L'espèce oxydante peut encore atteindre l'interface originelle et oxyder les autres éléments que le fer et, en particulier, le chrome.

Dès que la zone fortement écrouie de surface est recristallisée, la diffusion du chrome dans l'alliage est accélérée via les nouveaux joints de grains de l'alliage. La seconde étape permet la formation des oxydes de chrome. Ces derniers ralentissent la diffusion des cations de fer et de nickel responsables de la croissance de la couche d'oxyde externe.

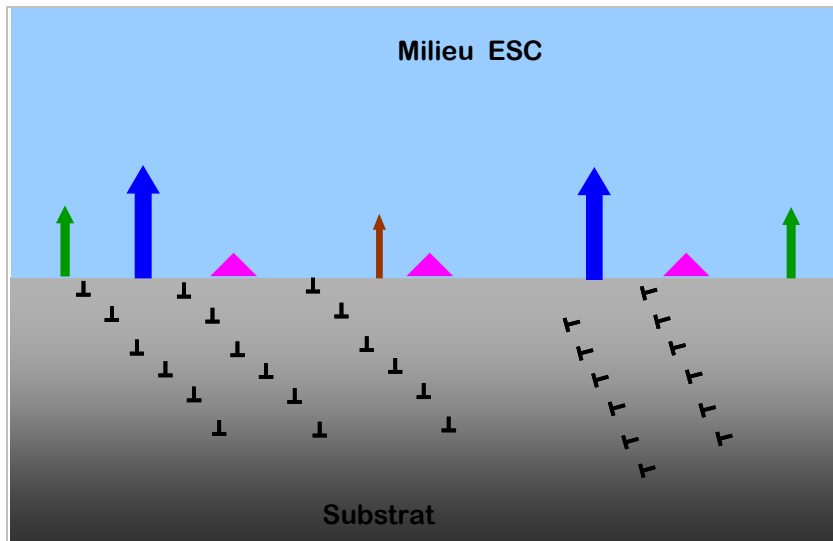


Figure V-14 : étape 1

Oxydation majoritaire du fer, avec une part de dissolution et une part de germination d'oxyde.

L'alliage sous-jacent commence à recrystalliser.

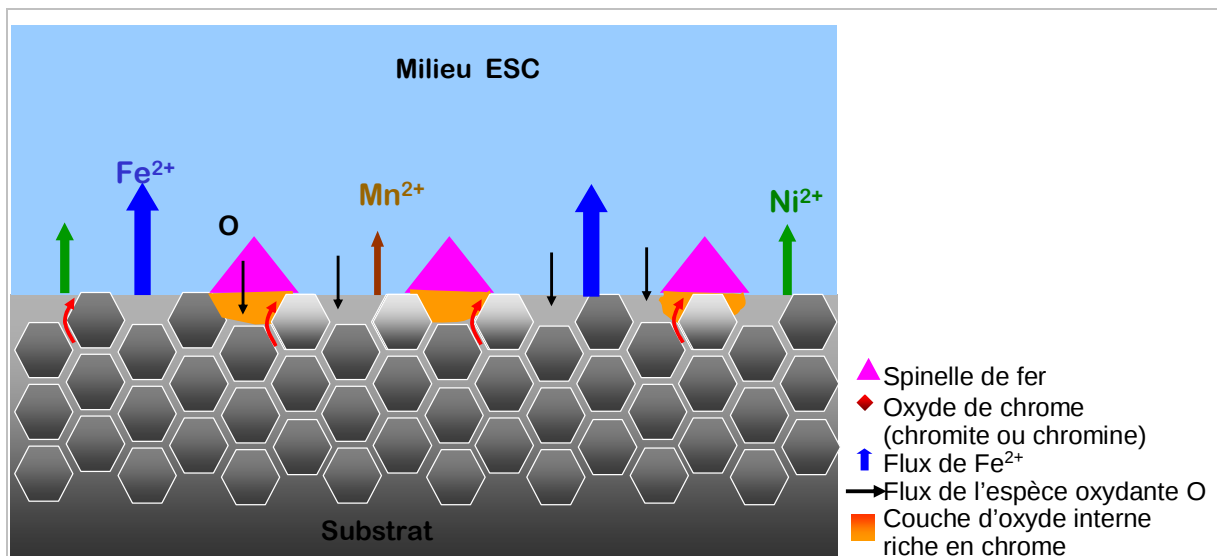


Figure V-15 : étape 2

Les cristallites d'oxyde de fer croissent mais ne protègent pas l'alliage.

Des grains submicroniques sont formés dans la zone écrouie de l'alliage.

Le chrome diffuse plus vite aux nouveaux joints de grains de l'alliage.

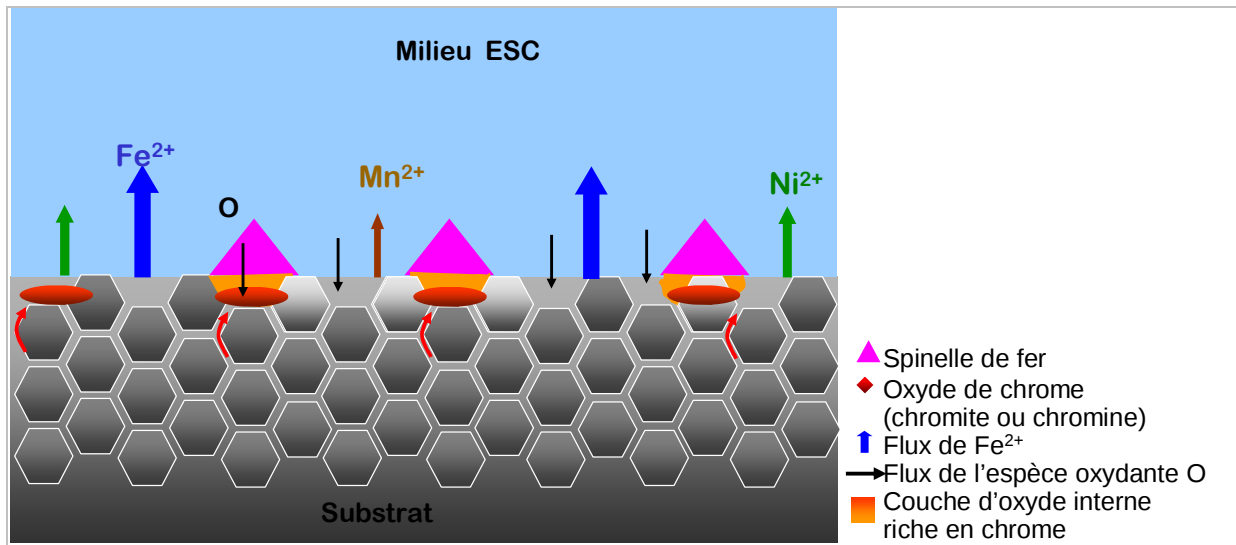


Figure V-16 : étape 3

Germination et croissance d'oxyde de chrome à l'interface oxyde alliage freinant la croissance des oxydes de fer.

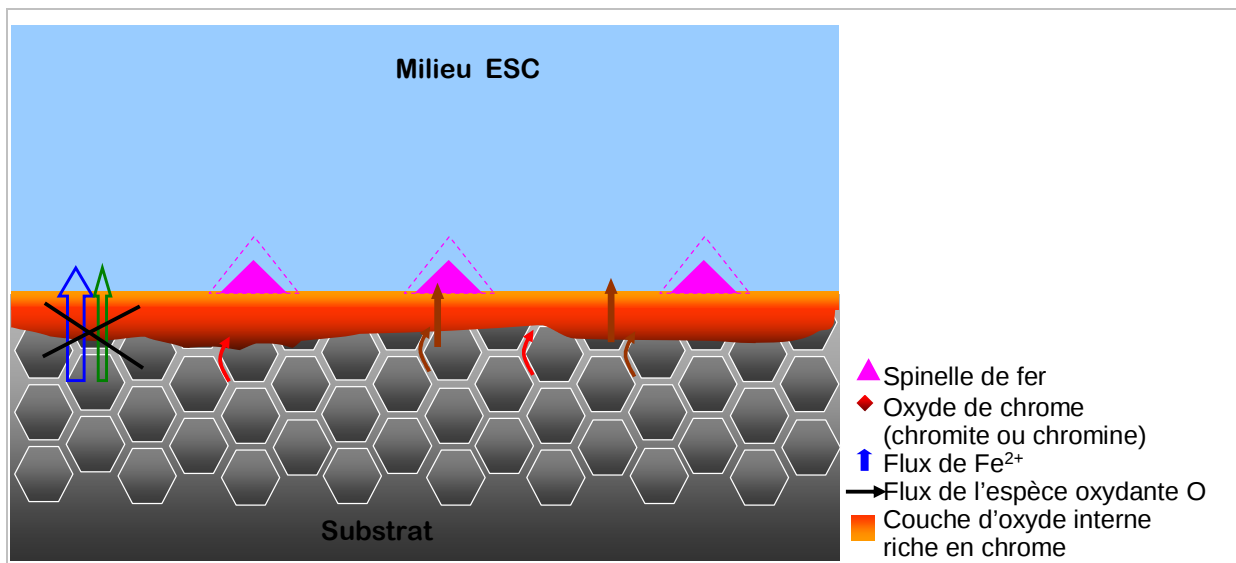


Figure V-17 : étape 4

La dissolution des oxydes de fer devient majoritaire vis-à-vis de leur croissance.

La couche interne d'oxyde de chrome continue de croître.

Le manganèse continue de diffuser à travers la couche d'oxyde.

Enfin les nodules d'oxyde de chrome croissent jusqu'à formation d'une couche continue. La couche interne d'oxyde de chrome continue ensuite de croître en épaisseur par croissance anionique. L'oxygène diffuse vers l'interface oxyde/alliage alors que, dans le même temps, le manganèse diffuse vers l'interface milieu/oxyde.

Si la diffusion accélérée du chrome grâce à l'écrouissage de la surface semble être l'étape déterminante, il demeure quelques arguments en faveur d'une germination préférentielle d'oxyde de chrome soit par l'effet de la rugosité, soit par la densité de défauts en surface (voir partie IV-2). Dans ce cas, la concurrence entre oxydation du fer et du chrome s'exprime par la différence de germination de l'oxyde de fer par rapport à celle de l'oxyde de chrome. Ce sont alors les étapes 1 et 2 qui sont modifiées.

A l'instar de l'alliage 690, la stabilité des oxydes liée à la présence et à l'enrichissement en manganèse soulève une interrogation. Est-ce que l'oxydation est durablement freinée ? Pourquoi n'observe-t-on pas une oxydation interne comme dans le cas de l'alliage 690 ?

V-3 Discussion : Alliage 690 VS Alliage 316L

Pour les deux matériaux étudiés, une modification de leur comportement en oxydation en eau supercritique (600°C et 250 bar) a été observée pour le même type de changement d'état de surface. S'il est clair que l'écrouissage joue un rôle dans cette transition, quelques autres points communs peuvent être remarqués.

Pour des surfaces très faiblement écrouies (et très faiblement rugueuses), les couches d'oxyde formées sont doubles. La couche externe est une couche d'oxyde riche en fer voire essentiellement constituée de fer pour l'alliage à base de fer (l'alliage 316L). Elle a une croissance cationique et serait en équilibre avec une part de dissolution. A contrario, la couche d'oxyde interne est à croissance anionique. Elle est appauvrie en fer (et en nickel) par rapport aux teneurs de l'alliage mais est enrichie en chrome. La morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 690 ressemble particulièrement à celle de l'alliage 316L pour une durée d'oxydation de l'ordre de 335 h à la différence d'échelle près (voir partie IV-A et B).

Cependant, avec une exposition plus longue au milieu supercritique, les morphologies se distinguent de plus en plus. Cette différence s'explique par une teneur en chrome supérieure pour l'alliage 690 (30% contre 18% à l'alliage 316L). En effet, dans les premiers temps d'oxydation, tous les éléments sont oxydés en particulier le fer et le nickel dont les teneurs sont les plus fortes (si on tient compte des valeurs de relâchement dans le milieu). Ensuite les premiers germes d'oxyde se forment puis croissent. En fonction de leur nombre ou de leur rapidité de croissance, un type d'oxyde prend le pas sur l'autre. Une couche continue se forme à l'intérieur de laquelle deux flux se croisent, le flux de cations vers l'interface milieu/oxyde et le flux d'espèce oxydante vers l'interface oxyde/alliage.

La croissance cationique de la couche externe est alimentée par un flux de cations de fer et de nickel (avec une oxydation favorisée pour le fer par rapport au nickel compte tenu des concentrations dans le milieu après essai). Ce flux de cations traduit aussi une part de dissolution.

L'oxygène diffuse à travers la couche externe et la couche interne jusqu'à l'interface oxyde/alliage.

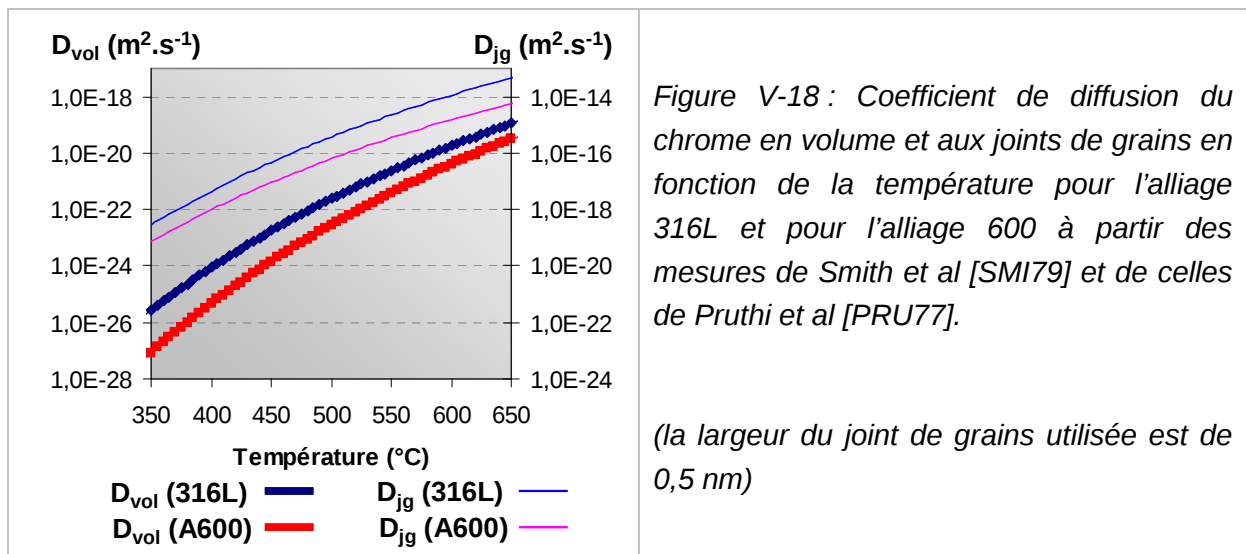
Dès la formation de la couche continue, le développement de chaque couche d'oxyde diffère. Le caractère protecteur de la couche interne d'oxyde sur l'alliage 690 conduit à un ralentissement significatif de la cinétique de croissance de cette couche et à la dissolution de la couche externe. Pour l'alliage 316L, la couche interne est moins protectrice et le ralentissement est moindre. Par conséquent, la couche externe est toujours alimentée en cations de fer et la croissance de la couche reste majoritaire par rapport à sa dissolution.

Le basculement pour former une fine couche d'oxyde de chrome protectrice va dépendre de plusieurs paramètres. En premier lieu, la teneur en chrome, lorsque celle-ci est suffisante (cas de l'alliage 690), une couche protectrice finit par se former et ralentit considérablement l'oxydation. En deuxième point, la capacité que le chrome aura de s'oxyder peut être modifiée.

Avec un écrouissage suffisamment important, la diffusion est accélérée dans les alliages grâce au réseau de courts-circuits. Les résultats sur l'alliage 316L suggèrent que la recristallisation de la zone fortement écrouie en une zone à grains submicroniques est nécessaire pour que le réseau de courts-circuits soit efficace pour les éléments de l'alliage. La diffusion accélérée du chrome joue un rôle fondamental dans l'édification d'une couche protectrice mais il semble que celle-ci soit en concurrence avec la diffusion accélérée de l'oxygène dans l'alliage d'après les résultats sur l'alliage 690 (oxydation interne).

En comparant les coefficients de diffusion aux joints de grains des deux alliages étudiés (Figure V-18), on s'aperçoit qu'il y a un ordre de grandeur d'écart entre eux à l'avantage de l'alliage 316L. Ces valeurs sont extrapolées à partir des données acquises par Smith et al [SMI79] (à partir de 650°C et 750°C respectivement pour la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume) et par Pruthi et al [PRU77] (à partir de 400°C et 800°C respectivement pour la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume). Dans l'article de Pruthi, l'étude porte sur l'alliage 600, toutefois cet alliage est très proche en composition de l'alliage 690.

Quoi qu'il en soit, l'écart de coefficient de diffusion est faible surtout que la teneur en chrome est à l'opposé à l'avantage de l'alliage 690 (29% en masse contre 18% en masse dans le 316L).



Le nickel est alors l'autre élément qui pourrait être à l'origine de l'oxydation interne dans la zone fortement écrouie, En effet, la limite de solubilité de l'oxygène dans du nickel pur est de l'ordre de 0,05% atomique alors qu'elle est considérée comme nulle pour le fer (quelle que soit sa structure) et pour le chrome. L'affinité de l'oxygène pour le nickel serait donc plus forte. La tendance à subir une oxydation interne serait liée à la teneur en nickel.

Cependant, pour permettre la dissolution d'oxygène dans la matrice, la couche d'oxyde doit être perméable à cette espèce. Le manganèse pourrait jouer un rôle néfaste pour l'alliage 690 (déstabilisation du réseau α -Cr₂O₃ vers un réseau spinelle de type MnCr₂O₄ moins protecteur) or les résultats sur les alliages à base fer de type 316L sont plutôt encourageants alors que les teneurs en manganèse sont plus importantes (environ 2% en masse pour l'alliage 316L contre moins de 0,5% pour l'alliage 690). La question reste donc ouverte quant à l'effet de cet élément sur la diminution du caractère protecteur de la couche d'oxyde.

Conclusion

I Conclusion

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis une étude fine des couches d'oxyde formées sur des alliages à base de fer, de nickel et de chrome en eau supercritique à 600°C et 250 bar. Ils se sont basés sur ce qui pourrait être considéré comme une évidence, l'utilisation d'équipements modernes pour une étude structurale (DRX), microstructurale, morphologique (MEB-FEG) et chimique (EDX, SDL...). Cependant, grâce aux développements de ces techniques de caractérisation en termes d'accessibilité, de précision et de conditions d'utilisation, leur efficacité a permis une certaine productivité et, par conséquent, leur association pour accéder aux mécanismes fondamentaux. Les analyses menées ont ainsi mis en évidence les points clés suivants.

- La dissolution significative intervenant au cours de la corrosion en eau supercritique suggère que le milieu se comporte plus comme une phase liquide qu'une phase vapeur. Ce point est d'autant plus intéressant que, dans les conditions d'essais, la faible masse volumique et la faible permittivité relative de l'eau se rapprochent plus des valeurs d'une phase vapeur.
- La croissance de la couche d'oxyde est mixte. Elle se décompose en deux parties. Une croissance cationique à l'interface milieu/oxyde contrôle l'édification de la couche d'oxyde externe riche en éléments majeurs de l'alliage. La part anionique correspond à la formation de la couche interne riche en chrome. Lorsque la part anionique est favorisée alors la couche d'oxyde est plus protectrice.
- Le point précédent dépend également de la teneur en chrome dans l'alliage. Pour des teneurs en chrome suffisantes, la couche d'oxyde formée est protectrice (cas de l'alliage 690). Si la teneur en chrome ne suffit pas à former une fine couche d'oxyde protectrice alors un traitement de surface comme le grenaillage peut permettre de favoriser la part anionique et l'oxydation du chrome.
- Les autres éléments d'alliage jouent chacun un rôle particulier. Les fortes teneurs en fer seraient un inconvénient pour la formation d'une couche d'oxyde protectrice à cause de la forte réactivité du fer. Au contraire, le nickel, un élément plus noble que le fer, favorise l'oxydation du chrome et par conséquent la formation d'une fine couche d'oxyde protectrice. Enfin le manganèse a un rôle non négligeable compte tenu de sa tendance à diffuser dans les oxydes. Sa présence dans l'oxyde de chrome pourrait diminuer le pouvoir protecteur de la couche d'oxyde en augmentant notamment la part anionique de l'oxydation.

Enfin, le système eau supercritique/alliage de Fe-Ni-Cr s'est avéré être un système riche en enseignement sur les mécanismes de corrosion à haute température en général, notamment concernant l'interaction entre microstructure de l'alliage et couche d'oxyde formée. Toutefois cette étude n'est pas complète et certains points nécessiteraient des caractérisations ou des essais complémentaires. Quelques perspectives sont proposées ci-après.

- La dissolution a été mise en évidence, toutefois, certaines réserves peuvent encore être émises concernant une dissolution des parties plus froide du dispositif expérimental. Il faudrait affiner la mesure de cette dissolution pour mieux évaluer la vitesse réelle de corrosion. Des essais avec un seul état de surface pour l'autoclave échantillon seraient une voie.
- L'effet de l'état de surface nécessite d'être approfondi notamment en ce qui concerne la relation entre taux de défauts ou rugosité et formation d'une couche d'oxyde protectrice. Des échantillons écrouis, fortement, en volume (par laminages successifs par exemple), puis polis-miroir, pourraient permettre de valider une des deux hypothèses à condition de pouvoir caractériser le taux d'écrouissage dans les 20 premier microns de la surface des échantillons.
- La couche d'oxyde interne reste encore mal définie dans le cas des couches d'oxydes « épaisses » formées sur l'acier 316L. La définition de la structure de la couche d'oxyde peut encore être améliorée par des analyses par microscopie électronique à transmission.
- Les mécanismes de transport dans la couche d'oxyde jouent un rôle dans la formation de la couche d'oxyde.
 - o Des caractérisations complémentaires sur les couches formées, comme les techniques photoélectrochimiques, permettraient par exemple de déterminer le type de conduction de l'oxyde et, par conséquent, le type de défaut majoritaire présent dans la couche d'oxyde.
 - o À l'image des expériences de traceur utilisant l'isotope ^{18}O , il serait intéressant d'étudier la diffusion de l'élément hydrogène dans la couche en utilisant son isotope, le deutérium, sous la forme de D_2O . Ce type d'essai pourrait permettre d'identifier sous quelle forme l'espèce oxydante diffuse dans la couche d'oxyde (sous la forme d'un groupement hydroxyle ou d'oxygène monoatomique).

Pour conclure, les éléments recueillis par ce travail de thèse permettent d'ébaucher, dans le cadre du réacteur à l'eau supercritique, une première définition pour des alliages candidats pour des gaines de combustible prenant en compte la résistance à la corrosion, basée sur les mécanismes proposés.

- Dans tous les cas, il convient d'avoir une teneur minimale en chrome correspondant aux teneurs classiques des alliages inoxydables chrominoformeurs (de l'ordre de 14% en masse). Mais cela ne suffira pas.
- Pour un alliage à base de fer, la teneur en chrome devra être augmentée par rapport à celle de l'alliage 316L. Si cela n'est pas envisageable ou est limité pour d'autres raisons, alors deux solutions sont à considérer séparément ou éventuellement à coupler.
 - o Augmenter la teneur d'un élément plus noble comme le nickel peut être envisagé pour atténuer le rôle du fer dans la concurrence entre oxydation du fer et oxydation du chrome.
 - o L'élaboration d'une microstructure à gradient de taille de grain aura pour but d'améliorer la diffusion du chrome vers la surface.
- Pour un alliage à base de nickel (ou contenant une forte teneur en nickel), la teneur en manganèse devra être minimale pour éviter de diminuer le caractère protecteur de la couche d'oxyde. Dans le meilleur des cas, il faudrait pouvoir le supprimer.
- En revanche, on rappellera que pour limiter les problèmes de gonflement liés à l'irradiation, la teneur en nickel devra également être minimisée, même si certaines solutions sont à l'étude pour y remédier.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [AMP07] P. Ampornrat, G. S. Was, *Oxidation of ferritic–martensitic alloys T91, HCM12A, and HT-9 in supercritical water*, Journal of Nuclear Materials, 371, pages 1-17, 2007.
- [ANG93] T. M. Angeliu, G. S. Was, *The effect of chromium, carbon, and titanium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature Water*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 140, Issue 7, pages 1877-1883, 1993.
- [ARM87] F. Armanet, G. Béranger, D. David, *Influence de l'état de surface des métaux et alliages soumis à la corrosion à haute température*, La corrosion des matériaux hautes températures, Editions de Physique, Les Ulis, France, 1987.
- [ARN07] P. Arnoux, F. Datcharry, *Essais de corrosion en eau supercritique d'alliages austénitiques de fer et de nickel-Rapport d'avancement 2006*, Rapport interne CEA, 2007.
- [BER72] P. Berge, *Mécanisme de l'oxydation des aciers dans l'eau à haute température et de la formation des dépôts d'oxydes*, Chimie de l'eau et corrosion aqueuse dans les générateurs de vapeur (conventionnels et nucléaires), Ermenonville, France, 1972.
- [BIT03] D. Bittermann, D. Squarer, T. Schulenberg, Y. Oka, P. Dumaz, R. Kyrki-Rajamaki, N. Aksan, C. Marcazy, C. Souyri, ICAPP 03, Cordoba, Espagne, 4-7 Mai 2003.
- [BOY56] W. K. Boyd, H. A. Pray, *Corrosion of stainless steels in supercritical water*, 12th Annual Conference, NACE, New York, États-Unis, Mars 1956.
- [BRU65] A. Brückman, J. Romanski, *On the mechanism of sulphide scale formation on iron*, Corrosion Science, Volume 5, Issue 3, pages 185-191, 1965.
- [CAR02] F. Carrette, *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [CHE00] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin, *Mechanisms involved by reactive elements on stainless steels*, Ceramics, 61, pages 177-187, 2000.
- [CHE05] S. Chevalier, B. Lesage, C. Legros, G. Borchardt, G. Strehl, M. Kilo, *Oxygen diffusion in alumina. Application to synthetic and thermally grown Al₂O₃*, Defect and Diffusion Forum, 237-240, pages 899-910, 2005.

- [CHE06a] Y. Chen, K. Sridharan, T. Allen, *Corrosion behaviour of ferritic-martensitic steel T91 in supercritical water*, Corrosion Science, Volume 48, Issue 9, pages 2843-2854, 2006.
- [CHE06] Shen-Yuan Cheng, Sheng-Lih Kuan, Wen-Ta Tsai, *Effect of water vapor on annealing*, Corrosion Science, Volume 48, pages 634–649, 2006.
- [DAC98] M. Da Cunha Belo, M. Walls, N.E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon and D. Noël, *Composition structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment*, Corrosion Science, Volume 40, No. 2/3, pages 447-463, 1998.
- [DEL04] F. Delabrouille, *Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contraintes d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [EHR04] K. Ehrlich, J. Konys, L. Heikinheimo, *Materials for high performance light water reactors*, Journal of Nuclear Materials, 327, pages 140-147, 2004.
- [FAV06] L. Favergeon, *Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides – Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2006.
- [GAL10] A. Galerie, *Corrosion à chaud : observations, mesures, phénomènes*, Cours de l'École d'été Corrosion Haute Température, Porquerolles, France, 30 mai-4 juin 2010.
- [GAO07] X. Gao, Xinqiang Wu, Zhaoen Zhang, Hui Guan, En-hou Han *Characterization of oxide films grown on 316L stainless steel exposed to H₂O₂-containing supercritical water*, The Journal of Supercritical Fluids, Volume 42, Issue 1, pages 157-163, 2007.
- [GIE07] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, *Climate Change 2007 : Synthesis Report*⁸, IPCC, Genève, Suisse, 2007.
- [GIL05] J. Gilewicz-Wolter, J. Dudała, Z. Żurek, M. Homa, J. Lis, M. Wolter, *Diffusion of Chromium, Manganese and Iron in MnCr₂O₄ Spinel*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Volume 26, n°5, pages 561-564, 2005.
- [GUP07] G. Gupta, P. Ampornrat, G. Was, *Role of grain boundary engineering in the SCC behavior of ferritic_martensitic alloy HT-9*, Journal of Nuclear Materials, 361, pages 160-173, 2007.

⁸ Version électronique obtenu à partir du site du GIEC (ou IPCC) soit http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/contents.html

- [GUZ07] D. Guzonas, J. Wills, T. Do, J. Michel, *Corrosion of candidate materials for use in a supercritical water CANDU® reactor*, 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, 2007.
- [HEL81] H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, and G. C. Flowers, *Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures: IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients and Apparent Molal and Relative Partial Molal Properties to 600°C and 5 kbar*, American journal of science, 281, pages 1249-1516, 1981.
- [HUN94] A. M. Huntz, S. C. Tsai, *Diffusion in oxide scales: application to Cr₂O₃ scales*, Journal of Materials Science Letters, 13, pages. 821-825, 1994.
- [HUN97] A. M. Huntz, S. C. Tsai, J. Balmain, K. Messaoudi, B. Lesage, C. Dolin, *Atomic transport in Cr₂O₃ and Al₂O₃ scales: growth mechanism and effect of yttrium*, Materials Science Forum, Volumes 251-254, pages 313-324, 1997.
- [JIN05] Jinsung Jang, Yongbok Lee, Chang Hee Han, *Effect of Cr content on supercritical water corrosion of high Cr Alloys*, Materials Science Forum, Volumes 475-479, pages 1483-1486, 2005.
- [KIM04] A Kimura, S. Ukai, M. Fujiwara, *Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in super-critical water environment*, Journal of Nuclear Materials, 329-333, pages 387-391, 2004.
- [KIM07] A. Kimura, H.-S. Cho, N. Toda, *High Burnup Fuel Cladding Materials R&D for Advanced Nuclear Systems – Nano-sized oxide dispersion strengthening steels*, Journal of Nuclear Science & Technology, Volume 44, Issue 3, pages 323-328, 2007.
- [KRI04] P. Kritzer, *Corrosion in high-temperature and supercritical water ad aqueous solutions: a review*, the journal of Supercritical Fluids, 29, 1-29, 2004.
- [KRO74] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid state physics*, Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, États-Unis, 1974.
- [LAC85] P. Lacombe, F. Dabosi, *Rappel de métallurgie*, Corrosion des matériaux à haute température, les Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1985.
- [LIS87] D. H. Lister, R. D. Davidson, E. McAlpine, *The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water*, Corrosion Science, Volume 27, Issue 2, pages 113-140, 1987.
- [LOB91] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Diffusion of Cations in Chromia Layers Grown on Iron-Base Alloys*, Oxidation of Metals, Volume 37, Numbers 1-2, 81-93, 1992.

- [MAE64] T. Maekawa, M. Kagawa, N. Nakajima, S. Nagata, *Corrosion of stainless steel in high temperature water*, Transactions of the Japan Institute of Metals, Volume 5, n°1, pages 22-27, 1964.
- [MAE68] T. Maekawa, M. Kagawa, N. Nakajima, *Corrosion behaviors of stainless steel in high-temperature water and superheated Steam*, Transactions of the Japan Institute of Metals, Volume 9, n°2, pages 130-136, 1968.
- [MAR05] L. Martinelli, *Mécanisme de corrosion de l'acier T91 par l'eutectique Pb-Bi utilisé comme matériau*, Thèse ENSCP, 2005.
- [MAR07] M. Marchetti-Sillans, *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [MAR08] L. Martinelli, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, S. Delpech, G. Santarini, J. Favergeon, G. Moulin, M. Tabarant, G. Picard, *Oxidation mechanism of a Fe–9Cr–1Mo steel by liquid Pb–Bi eutectic alloy (Part I)*, Corrosion Science, Volume 50, Issue 9, Pages 2523-2536, 2008.
- [MAS09] J. E. Maslar, W. S. Hurst, W. J. Bowers, Jr., J. H. Hendricks, E. S. Windsor, *Alloy 600 Aqueous Corrosion at Elevated Temperatures and Pressures: An In Situ Raman Spectroscopic Investigation*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 156, issue 3, pages 103-113, 2009.
- [MCD02] P. McDonald, Dr. J. Buongiorno, C. Davis, *Feasibility Study of supercritical Light Water Cooled Fast Reactors for Actinide Burning and Electric Power Production*, Progress report for work through september 2002, NERI Project, 2002.
- [MON04] M. Montgomery, O. Hede Larsen, S. Aakjær Jensen and O. Biede, *Field Investigation of Steamside Oxidation for TP347H*, Materials Science Forum, Volumes 461-464, pages 1007-1014, 2004.
- [MOT07] A. D. Siwy, A. T. Motta, Jamie M. Kunkle, Jeremy B. Bischoff, Robert J. Comstock, Yun Chen, Todd R. Allen, *Microbeam synchrotron radiation diffraction and fluorescence study of oxide layers formed on 9Cr ODS steel in supercritical water*, 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, 2007.
- [NOR00] F. Nordmann, G. Pinard Legry, *Chimie de l'eau et corrosion dans les REP*, Techniques de l'ingénieur, BN 3 750, 2000.
- [OLI92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic Modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, Volume 7, issue 6, pages 1564-1583, 1992.

- [PAY09] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 175, pages 55-65, 2009.
- [PHI90] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, les Éditions de Physique, Les Ulis, France, 1990.
- [PRU77] D. D. Pruthi, M. S. Anand, R. P. Agarwala, *The diffusion of Cr in Inconel-600*, Journal of Nuclear Materials, Volume 64, Issues 1-2, pages 206-210, 1977.
- [ROB89] J. Robertson., *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel*, Corrosion Science, Volume 29, Issues 11-12, Pages 1275-1291, 1989.
- [ROB91] J. Robertson, *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels*, Corrosion Science, Volume 32, Issue 4, Pages 443-465, 1991.
- [ROU07] F. Rouillard, *Mécanisme de formation et de destruction de la couche d'oxyde sur un alliage chrominoforme en milieu HTR*, Thèse ENSM Saint-Etienne, 2007.
- [SAB92] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, J. Philibert, B. Lesage, *Relation between the oxidation growth rate of chromia scales and self-diffusion in Cr_2O_3* , Journal of material science, Volume 27, pages 4782-4790, 1992.
- [SAB92a] A. C. S. Sabioni, B. Lesage, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr_2O_3 . I. Chromium diffusion in single crystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 333-350, 1992.
- [SAB92b] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr_2O_3 . II. Oxygen diffusion in single crystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 361-374, 1992.
- [SAB92c] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr_2O_3 . III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 333-350, 1992.
- [SAB05] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Silva, F. Jomard, *Diffusion of iron in Cr_2O_3 : polycrystals and thin films*, Material science and eng.ineering A, 392, p. 254-261, 2005
- [SAI06] N. Saito, Y. Tsuchiya, S. Yamamoto, *Chemical thermodynamics consideration on corrosion products in supercritical water-cooled reactor coolant*, Nuclear Technology, Volume 155, N°1, pages 105-113, 2006.
- [SAI06a] N.Saito, Y. Tsuchiya, F. Kano, M. Ookawa, J. Kaneda, K. Moriya, H. Matsui, *SCC properties of candidates alloy for SCWR core components*, Proceedings of ICAPP, paper 6137, 2006.
- [SAR00] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences, Les Ulis, France, 2000.

- [SHO92] E. L. Shock, E. H. Oelkers, J. W. Johnson, D. A. Sverjensky, and H. C. Helgeson, *Calculation of the Thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: effective electrostatic radii, dissociation constants and the standard molal properties to 1000°C and 5 kbar*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, Volume 88, pages 803-826, 1992.
- [SMI75] A. F. Smith, *The diffusion of chromium in type 316L stainless steel*, Metal Science, Volume 9, pages 375-378, 1975.
- [SMI82] A. F. Smith, *The influence of oxygen partial pressure on the kinetics of duplex scale formation on 316 stainless steel*, Corrosion Science, Volume 22, Issue 9, pages 857-865, 1982.
- [SOU06] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène*, Hermès-Lavoisier, Paris, France, 2006.
- [SUE02] K. Sue, T. Adsciri, and K. Arai, *Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Volume 41, pages 3298-3306, 2002.
- [STE98] B. Stellwag, *The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water*, Corrosion Science, Volume 40, Issues 2-3, pages 337-370, 1998.
- [STE07] N. Stern, *The Economics of Climate Change: The Stern Review*, Cambridge University Press, 2007.
- [TAN88] J. C. Tanger and H. C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equation of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes*, American Journal of Science, Volume 288, pages 19-98, 1988.
- [TAN06] L. Tan, Y. Yang, T. R. Allen, *Oxidation behaviour of iron-based alloy HCM12A exposed in supercritical water*, Corrosion Science, Volume 48, Issue 10, pages 3123-3138, 2006.
- [TAN06a] L. Tan, Y. Yang, T. R. Allen, *Porosity prediction in supercritical water exposed ferritic/martensitic steel HCM12A*, Corrosion Science, Volume 48, Issue 12, pages 4234-4242, 2006.
- [TAN08] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan T. R. Allen, *Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants*, Corrosion Science, Volume 50, Issue 11, pages 3056-3062, 2008.
- [TAN08a] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, *Effect of shot-peening on the oxidation of alloy 800H exposed to supercritical water and cyclic oxidation*, Corrosion Science, Volume 50, Issue 7, pages 2040-2046, 2008.

- [WAG02] W. Wagner, A. Pruss, *The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 31, pages 387-535, 2002.
- [WAR64] M. Warzee, J. Hennault, M. Maurice, C. Soonen, J. Waty, P. Berge, *Effect of surface treatment on the corrosion of stainless steels in high-temperature water and Steam*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 112, 670, 1964.
- [WAR67] M. Warzee, C. Soonen, J. Cremer P. Berge, *Corrosion of stainless steel and high Nickel content alloys in high-temperature superheated steam*, EURAEC Report 1895, 1967.
- [WAR67a] M. Warzee, C. Soonen, P. Berge, *Corrosion of carbon steel and stainless steel in pressurized water at high temperatures. Special Report No.9*, EURAEC Report 1896, 1967.
- [WAS07] G. S. Was, P. Ampornrat, G. Gupta, S. Teyseyre, *Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water*, Journal of Nuclear Materials, 371, pages 176-201, 2007.
- [WAT04] Y. Watanabe, H. Abe, Y. Daigo, *Effect of physical property and chemistry of water on cracking of stainless steels in sub-critical and supercritical water*, Key engineering materials, Volume 261-263, pages 1031-1036, 2004.
- [ŽUR04] J. Žurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T.-U. Kern, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650 °C*, Corrosion Science, Volume 46, pages 2301–2317, 2004.

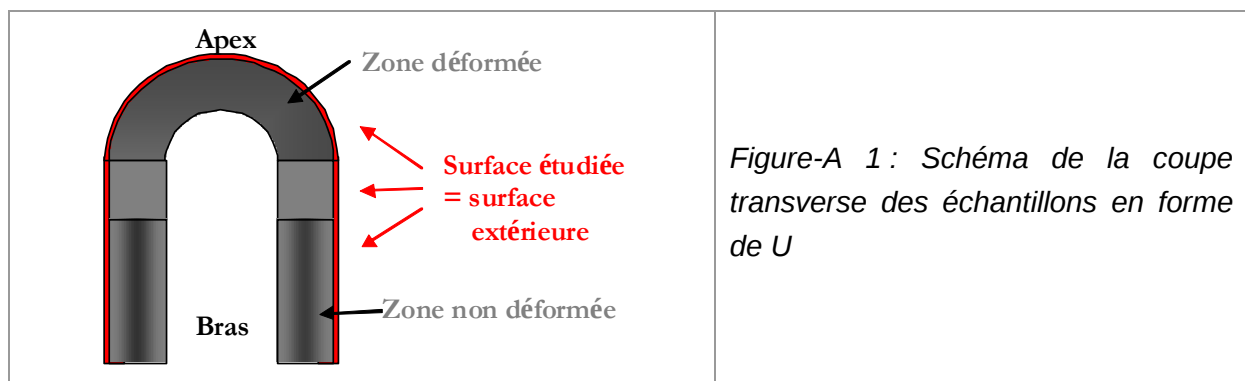
Annexes

Annexe 1 Résultats d'essais à longue durée de corrosion en eau supercritique des alliages 316L et A690

Préalablement aux travaux de thèse, des essais de corrosion en eau supercritique ont été réalisés par Patrick Arnoux et Frédéric Datcharry sur différents aciers austénitiques et alliages à base de nickel [ARN07]. Les échantillons considérés sont des éprouvettes plates en forme de U (U-bend) d'inox 316L et d'inconel 690 (voir Figure-A 1). La surface en tension de ces éprouvettes a subi un poli miroir (polissage progressif au papier abrasif du grade 500 au grade 4000). L'autre surface, celle en compression, est restée brute d'usinage (fraisage).

Ces échantillons ont donc été oxydés dans un autoclave de 0,25L dont la chemise interne était en alliage de titane TA6V. Lors de l'essai, la pression a été maintenue entre 27,4 et 24,4MPa et la température entre 600 et 630 °C. Le milieu a été injecté par une pompe pour ajuster au mieux la pression à partir d'un autoclave réservoir rempli d'eau ultrapure en équilibre avec une atmosphère de H₂ à 50kPa. Les échantillons ont été exposés au milieu eau supercritique pendant plus de 3600 h.

Prévus pour étudier la corrosion sous contrainte en eau supercritique, ces échantillons ont fait l'objet de caractérisations complémentaires orientées essentiellement sur la couche d'oxyde qui ont servi de préambule à ces travaux.

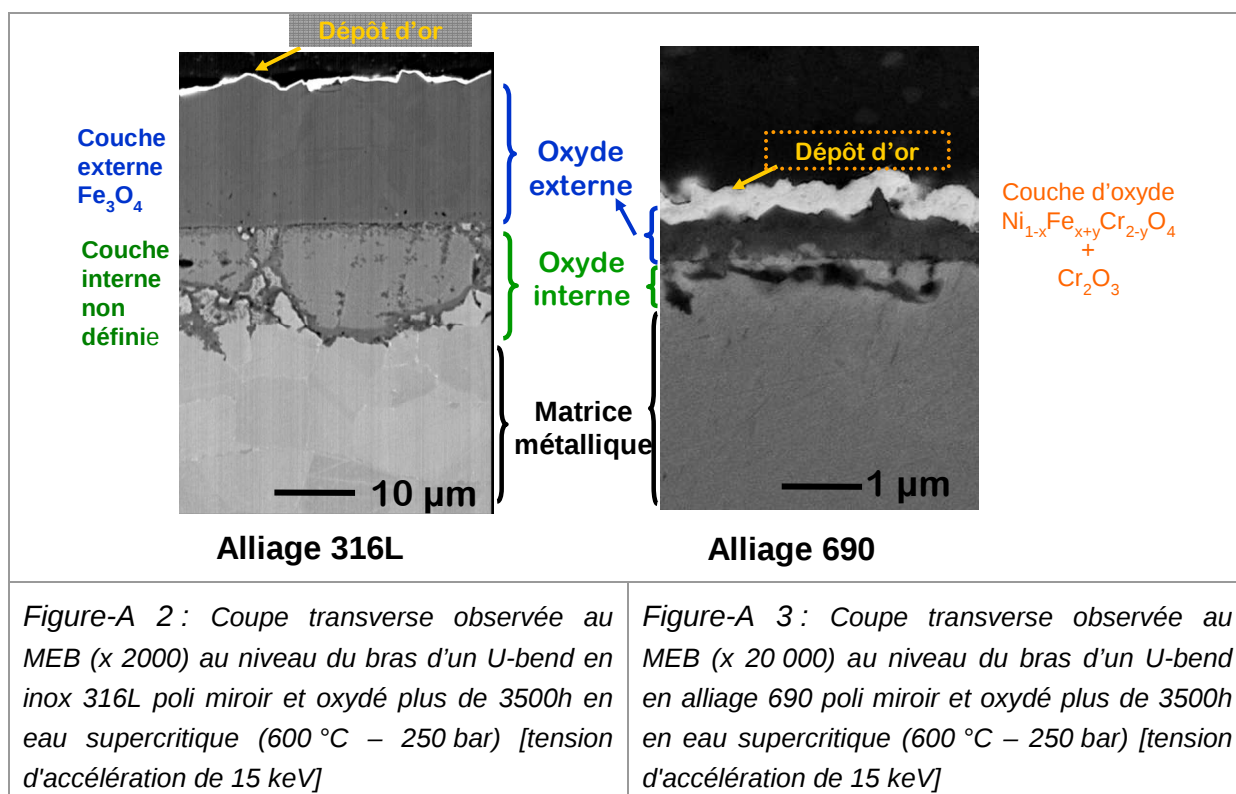


La Figure-A 2 et la Figure-A 3 montrent les couches d'oxydes formés dans le cas des alliages 316L et A690 pour les conditions précédemment énoncées et synthétisent les résultats obtenus après analyses par diffraction des rayons X et par EDS. L'apex et les « bras » des éprouvettes seront distingués pour observer l'influence de la déformation (ou/et des contraintes de tension).

Pour d'autres aciers austénitiques étudiés, la structure des couches d'oxydes formés est similaire au niveau de l'apex et au niveau des bras de l'éprouvette en forme de U.

Toutefois, d'un matériau à l'autre, les couches présentes sont très différentes et particulièrement en termes d'épaisseur. Les couches d'oxydes ont une épaisseur de l'ordre de 30 μm pour l'inox 316L et de 400-500 nm pour l'Alliage 690. Aucune fissure n'est observée et les oxydes formés sont uniformes sur toute la surface, c'est-à-dire qu'ils sont identiques sur les zones non déformées et sur les zones déformées. Les couches formées rappellent celles décrites précédemment (voir IV-1 et IV-2) pour des temps d'exposition moins long (1700 h au plus pour les autoclaves échantillons en alliage 690).

Il est important de signaler que malgré la déformation, l'effet des contraintes semble avoir été annihilé par les températures mises en jeu. En effet après 3600 h à 600 °C, on peut supposer que la relaxation des contraintes a joué un rôle.



Pour l'alliage 316L, les observations au MEB des surfaces brutes d'usinage oxydées en eau supercritique (voir Figure-A 4) révèlent une différence marquée de presque deux ordres de grandeur entre la surface polie miroir et la surface brute d'usinage. L'observation de la coupe au niveau de la surface usinée révèle une zone de microstructure très fine sous-jacente à l'oxyde. Cette observation est identique et régulière sur toute la surface « interne » de l'éprouvette U-Bend que ce soit au niveau de la zone déformée ou non.

L'origine de cette microstructure particulière est à associer au seul paramètre changeant, la préparation de surface. En effet, le fraisage introduit de l'écrouissage de surface dans l'échantillon et aux températures considérées la recristallisation a pu engendrer des grains plus petits.

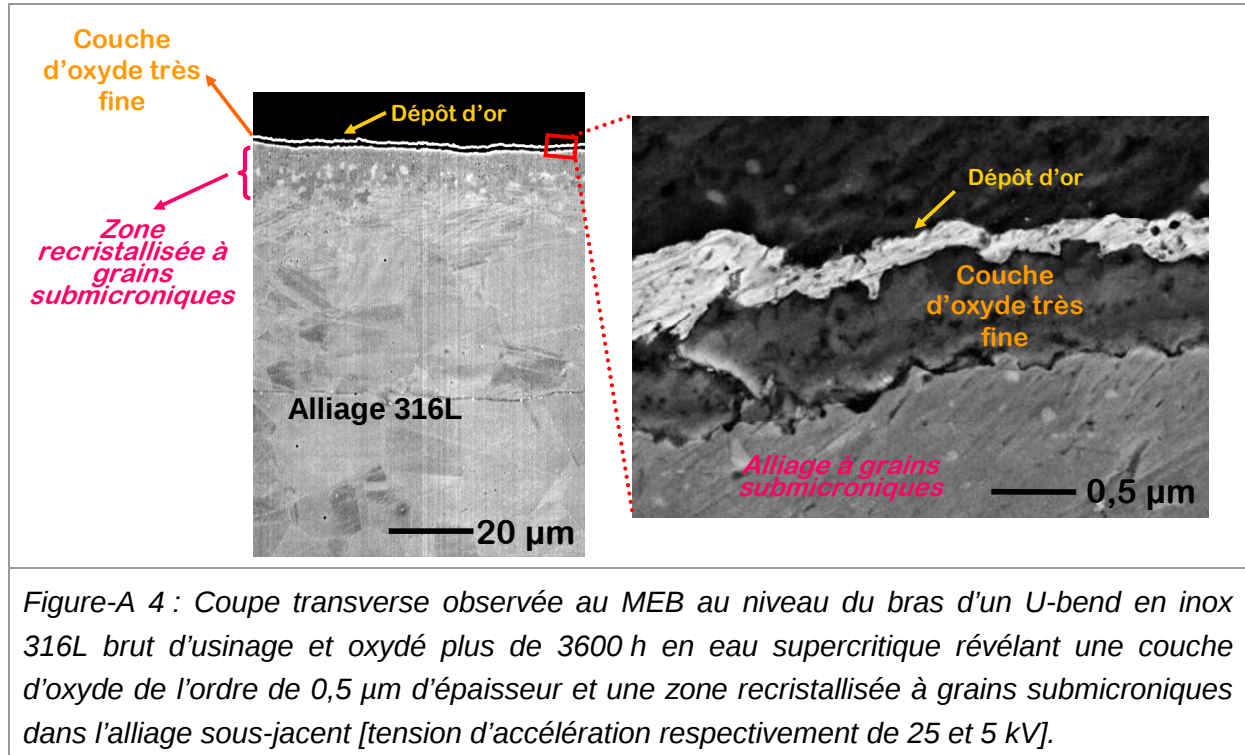


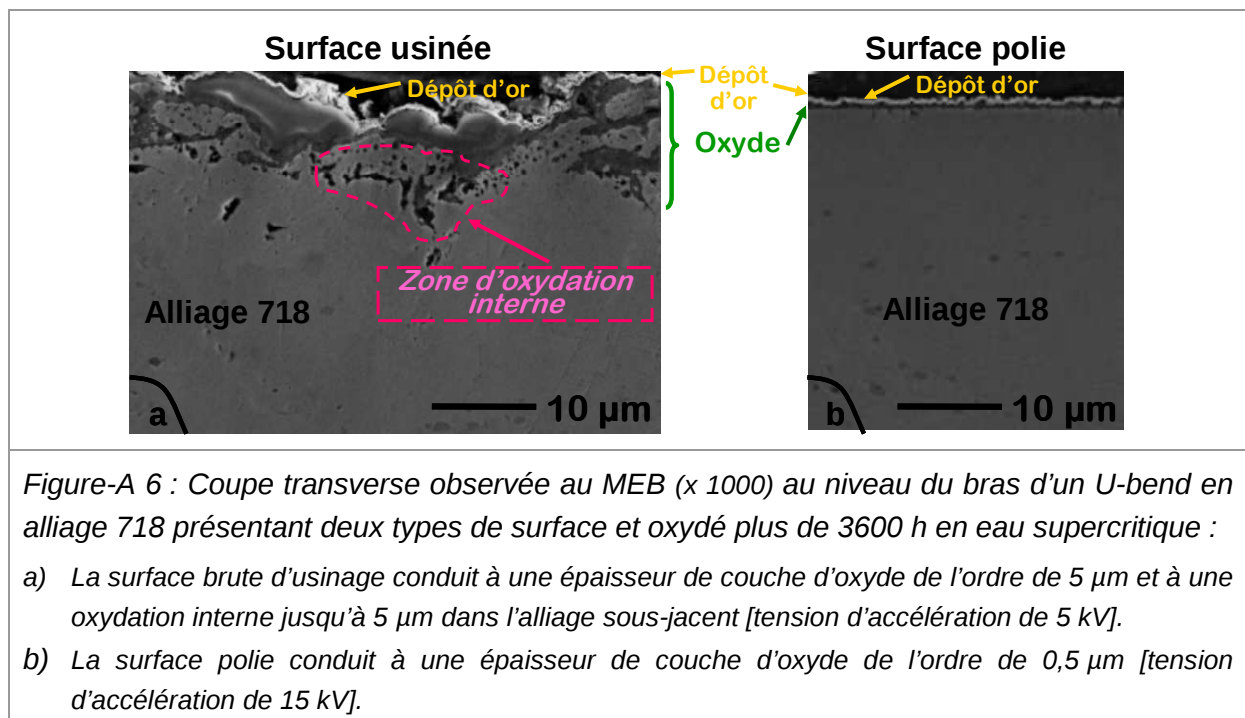
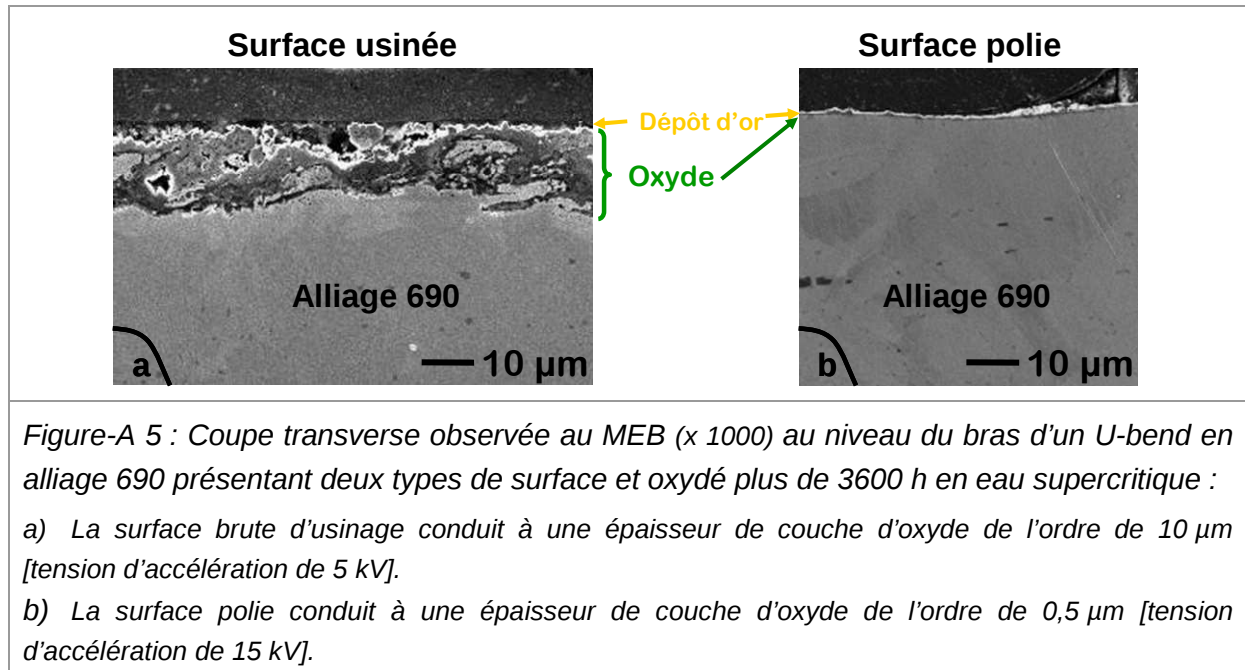
Figure-A 4 : Coupe transverse observée au MEB au niveau du bras d'un U-bend en inox 316L brut d'usinage et oxydé plus de 3600 h en eau supercritique révélant une couche d'oxyde de l'ordre de 0,5 µm d'épaisseur et une zone recristallisée à grains submicroniques dans l'alliage sous-jacent [tension d'accélération respectivement de 25 et 5 kV].

Par contre, pour l'alliage 690, les observations au MEB (Figure-A 5) mettent en évidence une couche d'oxyde très perturbée d'épaisseur plus importante formée sur une surface non polie par rapport à celle formée sur une surface polie. La couche d'oxyde formée sur la surface brute d'usinage est presque 20 fois plus épaisse (environ 10 à 15 µm) que celle formée sur la surface polie (de l'ordre de 500 nm).

Dans ce cas, l'oxydation interne n'est pas observée comme pour les autoclaves-échantillons (voir IV-2) mais la couche d'oxyde est beaucoup plus épaisse (presque 100 fois plus). Si l'état de surface de cet échantillon n'a pas été caractérisé, on peut supposer qu'il était fortement écroui. On peut alors formuler l'hypothèse, que cet échantillon correspond à l'évolution, sur de longues durées, de la couche d'oxyde formée sur une surface écrouie. Dans ce cas, il y aurait eu soit grossissement des nodules d'oxyde interne, soit une multiplication de ces nodules jusqu'à coalescence.

Les analyses complémentaires n'ont pas été réalisées sur cet échantillon mais ce type de comportement n'est pas isolé. L'échantillon, de même type, d'alliage inoxydable 718 à base de nickel (Ni-20Cr-18Fe-5Nb-3Mo-1Ti-Al-Si) du même essai présente les mêmes caractéristiques. Ainsi, la couche d'oxyde formée sur la surface polie de cet échantillon est très fine de l'ordre de 500 nm, alors que celle formée sur la surface brute d'usinage est plus

épaisse, de l'ordre de 5 μm (voir Figure-A 6). De plus, pour le cas de la surface brute d'usinage, on constate une zone d'oxydation interne allant jusqu'à 5 μm sous la couche d'oxyde.



Annexe 2 Résultats de corrosion en eau supercritique de l'alliage 304L

Les premiers résultats avec des mini-autoclaves échantillons ont été obtenus sur la nuance 304L. Les faces planes des autoclaves échantillons ont alors été préparées en fonction de l'état de surface retenu pour l'essai de corrosion : c'est-à-dire brut d'usinage pour la tête de capsule et finition polie-miroir pour le fond de la capsule. Le protocole opératoire est le même que celui présenté précédemment (voir II-1-D-3) Après un temps d'exposition de 320 h, 775 h ou 1615 h, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) et diffraction des rayons X (DRX). Un coupon poli-miroir d'alliage 15-15Ti a été placé dans chacun de ces mini-autoclaves. Les effets de couplages ou les pollutions ont été négligés car les compositions des deux matériaux sont assez proches l'une de l'autre (voir Tableau-A 1).

		Eléments (% m)									
Echantillon	Coulée	Ni	Cr	Fe	C	Mo	Mn	Si	S	P	autres
Plaquette en 15-15 Ti	Composition maximale	15,5	15,5	reste	0,021	1,4	2	0,55	0,015	0,015	0,55 Ti-
Autoclave en 304L	42382	8,23	18,18	71,36	0,029	-	1,75	0,300	0,028	0,038	0,0827 N

Tableau-A 1 : Composition des alliages 304L et 15-15Ti

Les couches d'oxyde sont similaires à celles décrites dans les parties (voir IV-1 et IV-2) à savoir des couches d'oxyde double dont la couche externe est composée de magnétite. La couche interne n'a pas été clairement définie. Elle présente des enrichissements locaux en chrome. On remarquera en particulier les enrichissements en chrome dans la couche d'oxyde interne au niveau des anciens joints de grains de l'alliage (Figure-A 7 et Figure-A 8).

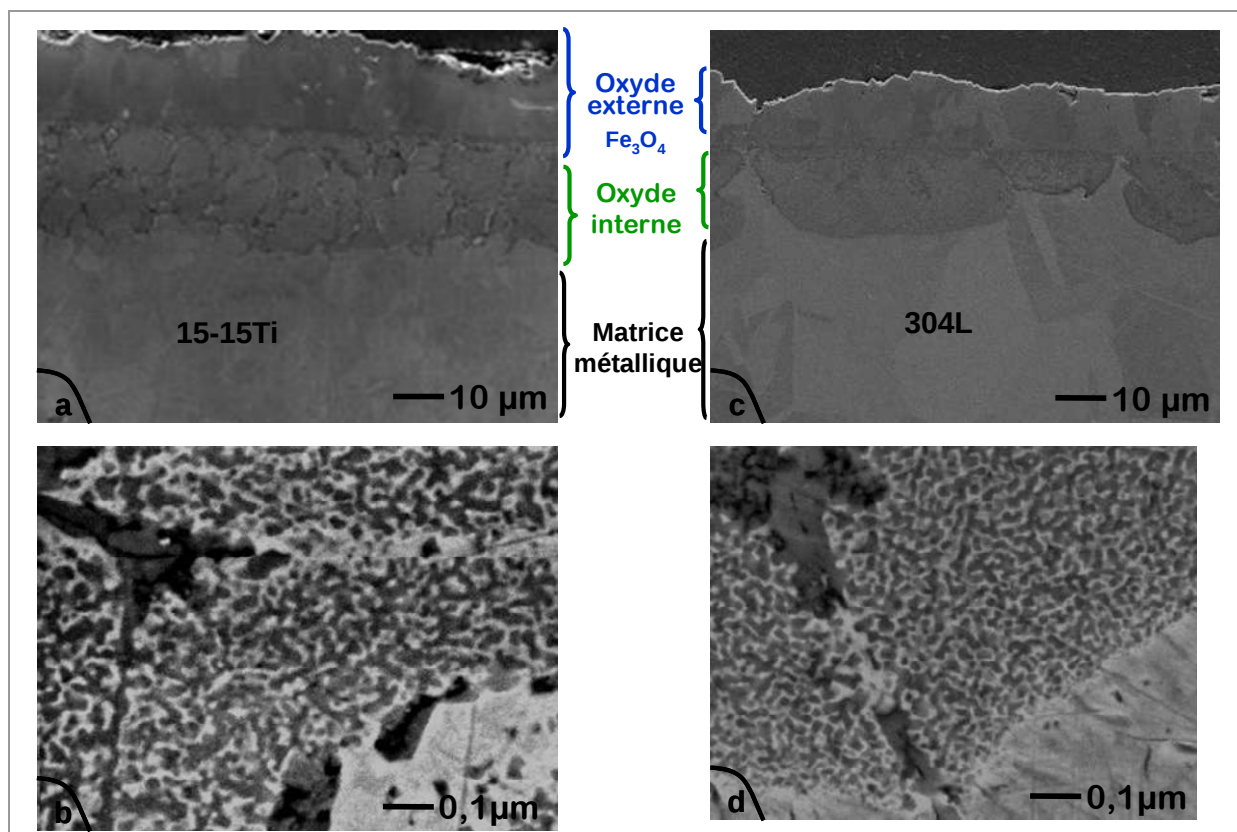


Figure-A 7 : Observations au MEB en coupe transverse de l'oxyde formé sur des coupons plans polis-miroir d'alliage 15-15Ti et d'alliage 304L exposés en eau supercritique (600°C – 250 bar) [tension d'accélération de 5 keV]

- (a) Echantillon d'alliage 15-15Ti exposé 775 h en eau supercritique (x 1 000)
- (b) Zoom sur la couche interne formée sur l'alliage 15-15Ti (x 50 000)
- (c) Echantillon d'alliage 304L exposé 320 h en eau supercritique (x 1 000)
- (d) Zoom sur la couche interne formée sur l'alliage 304L (x 50 000)

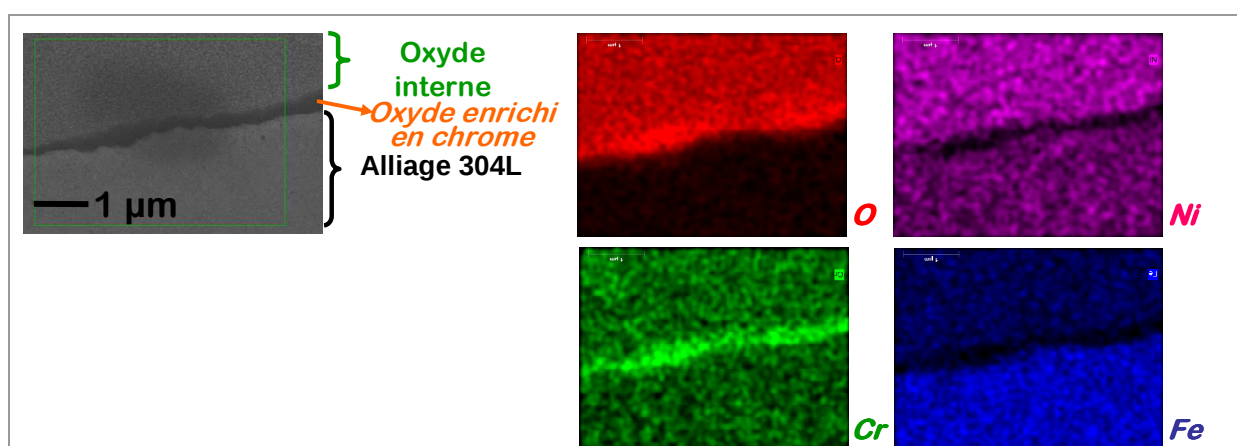


Figure-A 8 : Coupe transverse d'un échantillon d'alliage 304L exposé 320 h en eau supercritique observée au MEB et centrée sur l'interface alliage/oxyde interne. Les cartographies X associées des éléments fer, nickel, chrome et oxygène présentent l'oxydation principale du chrome à l'interface.

Annexe 3 Méthodes employées en SDL

Deux méthodes ont été employées lors de ces travaux : une méthode quantitative et une méthode semi-quantitative.

La méthode quantitative

L'analyse par SDL s'est avérée particulièrement efficace pour l'analyse des couches d'oxyde épaisses (de quelques dizaines de microns) et des couches d'oxyde plus fines (de moins d'un micron). Par contre, tous les éléments constitutifs de l'alliage ne sont pas susceptibles de se retrouver dans la couche d'oxyde. De plus, les teneurs en éléments d'alliage de la couche d'oxyde peuvent fortement varier. De la même façon, la teneur en oxygène est amenée à être forte dans l'oxyde (57,14% atomique dans Fe_3O_4 par exemple) et à diminuer significativement au cœur de l'alliage. Comme la quantification implique de rationaliser les mesures à 100%, il est nécessaire d'étalonner tous les éléments sur une gamme étendue (de 0 à 80% est raisonnable compte-tenu des teneurs respectives des éléments d'alliage dans l'alliage et dans l'oxyde)

En radiofréquence, notamment pour les appareils Horiba-Jobin Yvon (logiciel Quantum XP du GD Profiler), le modèle utilisé a été adapté du modèle de Payling-Jones⁹.

On considère un élément M d'une phase i pulvérisé et excité par le plasma d'argon. L'intensité lumineuse I_M de cet élément M s'exprime en fonction du rendement d'émission R_M , de la concentration de l'élément C_M , de la vitesse d'érosion v_i , de la masse volumique ρ_i de la phase i , de la surface analysée S , de l'intensité de fond b_M et d'un facteur lié à l'appareil K_M selon l'expression :

$I_M = K_M \cdot R_M \cdot C_M \cdot v_i \cdot \rho_i \cdot S + b_M$	<i>Expression-A 1</i>
--	-----------------------

On en déduit que, dans des conditions données d'érosion, le produit de la concentration de l'élément C_M par la vitesse d'érosion v_i est une fonction affine de l'intensité lumineuse I_M :

$C_M \cdot v_i = \frac{1}{K_M \cdot R_M \cdot \rho_i \cdot S} \cdot (I_M - b_M)$	<i>Expression-A 2</i>
--	-----------------------

⁹ R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, Chap. 10.2, pages 460-471, John Wiley & Sons Ltd, 1997

L'expression devient linéaire si on suppose que b_M est négligeable pour l'élément M étant donné que chaque raie est choisie pour correspondre spécifiquement à un élément en évitant les interférences.

L'étalonnage consiste donc à mesurer la vitesse d'érosion v_E d'un étalon E , contenant l'élément M à la concentration C_M^E , et l'intensité lumineuse I_M^E résultante pour cet élément.

Une famille adaptée d'étalons a donc été choisie pour couvrir la gamme 0 à 80% atomique des éléments principaux des alliages étudiés, le fer, le nickel et le chrome, ainsi que l'oxygène. Dans une gamme plus étroite, les éléments d'addition de l'alliage à faible teneur dans l'alliage (de type manganèse ou silicium) ont également fait l'objet de l'étalonnage.

Si, pour la plupart des éléments, un minimum de trois teneurs différentes a été respecté, l'étalonnage de l'oxygène s'est arrêté à deux points pour ne pas utiliser des étalons à structures trop différentes des matériaux étudiés. La valeur basse a été déterminée par un étalon métallique alors que la valeur haute a été déterminée par un oxyde.

Pour contourner la difficulté de se procurer un étalon d'oxyde, les épaisses couches de magnétite formée en eau supercritique sur les aciers ont été utilisées. Un échantillon d'alliage 304L oxydé 1615 h en eau supercritique a donc servi de référence pour l'étalonnage. La couche d'oxyde externe formée sur cet échantillon, d'une épaisseur de l'ordre de 15 μm , a été caractérisée par diffraction des rayons X et EDS ce qui a permis de l'identifier à de la magnétite Fe_3O_4 .

La méthode semi-quantitative

La méthode a montré que, dans certaines limites, elle était assez représentative des variations de teneurs des éléments de l'alliage. Elle repose sur l'hypothèse d'une vitesse d'érosion quasi-identique dans la couche d'oxyde et dans l'alliage. L'intensité lumineuse I_M d'un élément M est alors proportionnelle à sa concentration C_M . Pour tracer le profil de concentration de cet élément, il suffit alors de connaître sa teneur dans l'alliage et d'avoir réalisé une acquisition jusqu'au cœur de l'alliage. Le profil est ensuite reconstruit dans l'ordre suivant.

- L'intensité I_M est normalisée par l'intensité du faisceau incident I_F pour s'affranchir de l'effet de matrice.

- En suivant la règle de proportionnalité, on déduit de la valeur précédente une certaine teneur intermédiaire $C_{M,int}$ à partir de l'intensité normalisée au cœur de l'alliage et de la concentration de l'élément dans l'alliage C_M^{all} . On obtient donc :

$C_{M,int} = \frac{I_M}{I_F} \frac{I_F^{all}}{I_M^{all}} \cdot C_M^{all}$	<i>Expression-A 3</i>
---	-----------------------

où I_M^{all} et I_F^{all} sont respectivement l'intensité moyenne au cœur de l'alliage pour l'élément M et l'intensité moyenne du faisceau incident lors de l'analyse du cœur de l'alliage.

- L'estimation de la concentration de l'élément M se déduit de par normalisation à 100% de tous les éléments en chaque point du profil.
- Par profilométrie, la profondeur du cratère peut être mesurée et permettre d'exprimer les profils en fonction de la profondeur au lieu du temps d'abrasion en linéarisant la profondeur en fonction du temps d'abrasion.
- Enfin, des corrections peuvent être apportées sur les profondeurs en mesurant les vitesses d'érosion des différentes couches sur différents cratères réalisés dans les mêmes conditions.

Annexe 4 Procédure de marquage à l'or

L'objectif de ce marquage à l'or n'est pas de réaliser un dépôt couvrant toute la surface mais plutôt des plots disposés sur toute la surface. Ceci est attendu en visant une épaisseur moyenne la plus faible possible (de l'ordre de 1 à 1,5 nm) et en tenant compte de la faible mouillabilité de l'or sur le nickel. La procédure réalisée ci-contre a été établie par Marchetti [MAR07] pour un appareil de pulvérisation cathodique de marque Balzers Union. Les échantillons ont été marqués à l'or dans les conditions expérimentales suivantes :

- une distance entre anode et cathode de 70 mm,
- une pression d'argon de 0,05 mbar,
- un courant imposé de 21,5 mA,
- une durée de pulvérisation de 15 secondes.

Enfin, la quantité d'or déposée en surface, sur les différents échantillons, a été déterminée en simulant les spectres expérimentaux obtenus à l'aide du logiciel SIMNRA (voir Annexe 5).

Annexe 5 Méthodes pour modéliser les couches d'oxyde à l'aide du logiciel SIMNRA

Le logiciel SIMNRA permet de modéliser une cible présentant quelques couches de composition et d'épaisseur différentes sur un substrat. La géométrie d'une couche peut également être prise en compte via un paramètre de rugosité. Pour le logiciel, une couche rugueuse est simulée par la superposition de N spectres associés chacun à une épaisseur de couche différente.

La couche rugueuse peut être interprétée comme une distribution de surfaces unitaire à différentes épaisseurs. La loi utilisée par le logiciel pour décrire cette distribution d'épaisseur est une loi Gamma Γ . La largeur à mi-hauteur $FWHM$ (pour *full width at half maximum*) de cette distribution constitue le paramètre ajustable pour la rugosité (le nombre de couches N peut également être ajusté : l'augmentation de N se fait au détriment du temps de calculs). La valeur de $FWHM$ est associée de façon linéaire à l'écart-type σ de la distribution selon :

$FWHM = 2,35482\sigma$	Expression-A 4
------------------------	----------------

De la même façon, la géométrie du substrat peut être modélisée par un paramètre de rugosité. Cette fois le logiciel superpose les M spectres d'angles d'incidence et d'émergence différents. La distribution des angles suit une loi de Lorentz.

Dans le cas des échantillons d'alliage 690 exposés 840 et 1740 h en eau supercritique, les différentes couches modélisées sont, de l'interface milieu/oxyde vers le cœur du matériau (Figure-A 9) :

- une couche fine d'oxyde fortement rugueuse riche en nickel et en fer qui correspond à un mécanisme de transport cationique dans la couche d'oxyde,
- une fine couche d'or, qui représente l'interface originelle,
- une couche d'oxyde riche en chrome dont la croissance serait de type anionique,
- une couche représentant soit l'oxydation interne, soit la dissolution d'oxygène dans l'alliage,
- et le substrat métallique.

Pour que les courbes modélisées et expérimentales se superposent, le paramètre de couche rugueuse doit être utilisé. En fixant $FWHM$ de façon à obtenir un écart type σ du même ordre de grandeur que l'épaisseur moyenne de la couche, le paramètre de couche rugueuse nous a permis de rendre compte de la différence entre zone d'oxydation

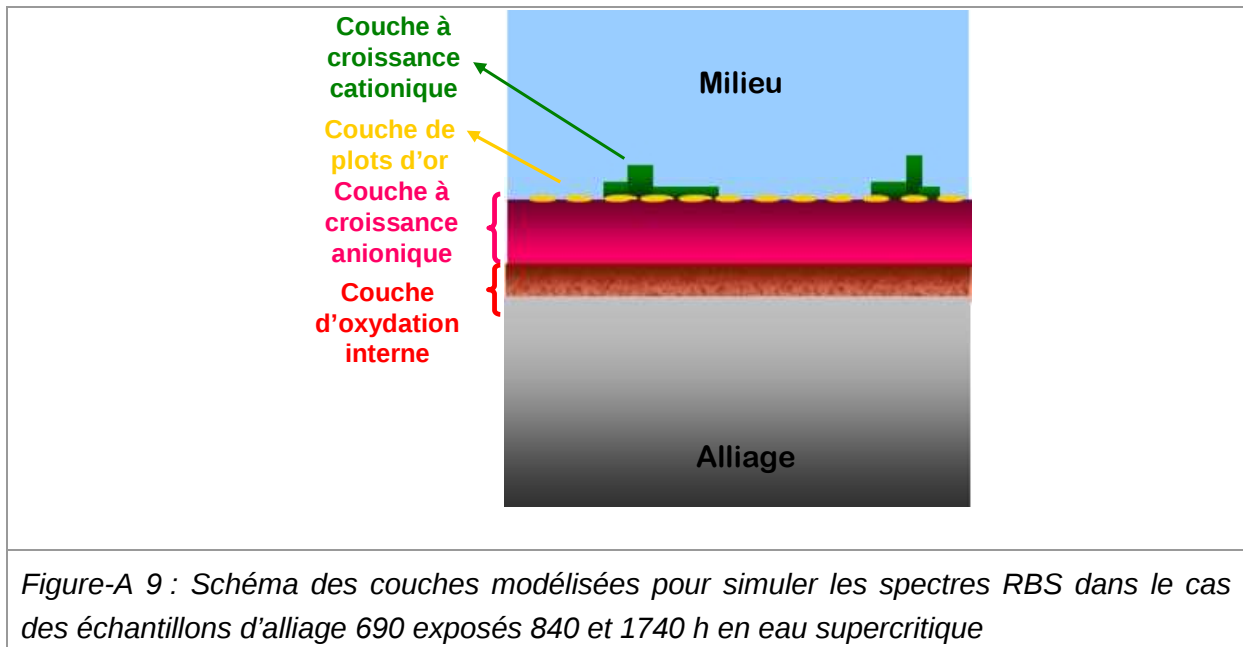


Figure-A 9 : Schéma des couches modélisées pour simuler les spectres RBS dans le cas des échantillons d'alliage 690 exposés 840 et 1740 h en eau supercritique intergranulaire et zone d'oxydation intragranulaire.

Si ce type de modélisation convient pour les spectres de RBS, il reste un écart significatif entre les courbes expérimentales et modélisées en NRA. Toutefois, cet écart est fortement réduit si on lui associe le paramètre de rugosité du substrat. Ce dernier traduirait soit une interface oxyde/alliage rugueuse (ce qui n'est pas forcément cohérent avec la préparation d'état de surface polie miroir mais qui s'accorde quand même avec une croissance anionique de la couche d'oxyde), soit la forte hétérogénéité de la géométrie de surface due à la présence de cristallites de différentes tailles et de formes pyramidales (cela engendrerait en effet une variation des angles d'incidence et d'émergence). De plus, une rugosité du substrat et de la couche d'oxyde de surface, conduisant à l'amélioration sur les spectres simulés en NRA par rapport aux spectres expérimentaux, permet d'améliorer également la simulation des spectres de RBS. Les paramètres retenus pour simuler les courbes en RBS et NRA sont détaillés dans le Tableau-A 2 et le Tableau-A 3. Les teneurs en éléments métalliques ont été proposées en fonction des teneurs mesurées en SDL. Les teneurs en oxygène ont été proposées en considérant des structures de type spinelle d'une part et par ajustement du profil simulé de NRA. Toutefois, pour mieux simuler les spectres de NRA, il faut légèrement surévaluer la teneur en oxygène de 57,14% à 60%.

L'échantillon exposé 335 h présente le même nombre de couches pour simuler les spectres mais leurs compositions diffèrent. Les paramètres sont présentés dans le Tableau-A 4. Comme les zones intergranulaires et intragranulaires ne peuvent pas être simulées comme elles se présentent réellement (Figure-A 10), le positionnement des zones intergranulaires en couche supérieure est cohérent. Elles représentent en effet une faible fraction de la surface totale. De la même façon, les zones intragranulaires à grosses cristallites peuvent être assimilées à une couche continue. Elles pourraient alors écranter des plots d'or qu'elles auraient recouverts. Cependant, l'ajout d'une telle couche de plots d'or dans les simulations n'aurait pas d'effet significatif sur les spectres simulés en RBS. Ces effets sont probablement cachés par le fond continu du spectre RBS.

Couche	Epaisseur de la couche ($\cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$)	Rugosité FWHM	Composition (% at)				
			Fe	Ni	Cr	O	Au
à croissance cationique	500	$1200 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$	14,57	22,72	5,57	57,14	-
Couche d'or	4,5	-	-	-	-	-	100
à croissance anionique	3000	-	6,06	6,8	30	57,14	-
Oxydation interne	3500	-	5,65	24,85	39,5	30	-
Substrat	$1 \cdot 10^{40}$	180°	10	58	32	-	-

Tableau-A 2: Récapitulatif des paramètres retenus pour simuler le spectre expérimental réalisé sur l'échantillon d'alliage 690 marqué à l'or et oxydé 1740 h en eau supercritique

Couche	Epaisseur de la couche ($\cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$)	Rugosité FWHM	Composition (% at)				
			Fe	Ni	Cr	O	Au
à croissance cationique	500	$1200 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$	14,57	22,72	5,57	57,14	-
Couche d'or	3	-	-	-	-	-	100
à croissance anionique	3500	-	6,06	6,8	30	57,14	-
Oxydation interne	4000	-	8,5	43	28,5	20	-
Substrat	$1 \cdot 10^{40}$	180°	10	58	32	-	-

Tableau-A 3: Récapitulatif des paramètres retenus pour simuler le spectre expérimental réalisé sur l'échantillon d'alliage 690 marqué à l'or et oxydé 840 h en eau supercritique

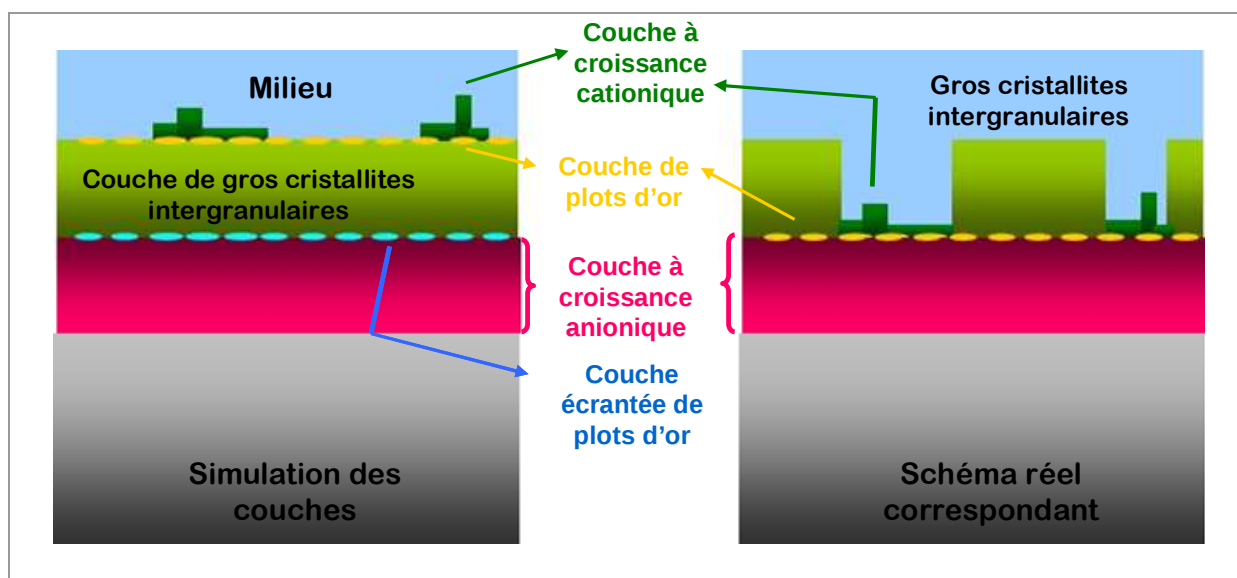


Figure-A 10 : Schéma des couches modélisées pour simuler les spectres RBS et NRA dans le cas des échantillons d'alliage 690 exposés 335 h en eau supercritique

Couche	Epaisseur de la couche (10^{15} at.cm $^{-2}$)	Rugosité FWHM	Composition (% at)				
			Fe	Ni	Cr	O	Au
à croissance cationique	500	$1200 \cdot 10^{15}$ at.cm $^{-2}$	6,	38,86	-	57,14	-
Couche d'or	3,5	-	-	-	-	-	100
Grosses cristallites	5000	-	6,86	29,57	6,43	57,14	-
Oxydation interne	-	-	4,8	25,2	30	40-	-
Substrat	$1 \cdot 10^{40}$	-	10	58	32	-	-

Tableau-A 4: Récapitulatif des paramètres retenus pour simuler le spectre expérimental réalisé sur l'échantillon d'alliage 690 marqué à l'or et oxydé 335 h en eau supercritique

Abstract

Supercritical water can be used as a high pressure coolant in order to improve the thermodynamic efficiency of power plants. For nuclear concept, lifetime is an important safety parameter for materials. Thus materials selection criteria concern high temperature yield stress, creep resistance, resistance to irradiation embrittlement and also to both uniform corrosion and stress corrosion cracking.

This study aims for supplying a new insight on uniform corrosion mechanism of Fe-Ni-Cr f.c.c. alloys in deaerated supercritical water at 600 °C and 25 MPa. Corrosion tests were performed on 316L and 690 alloys as sample autoclaves taking into account the effect of surface finishes. Morphologies, compositions and crystallographic structure of the oxides were determined using FEG scanning electron microscopy, glow discharge spectroscopy and X-ray diffraction.

If supercritical water is expected to have a gas-like behaviour in the test conditions, the results show a significant dissolution of the alloy species. Thus the corrosion in supercritical water can be considered similar to corrosion in under-critical water assuming the higher temperature and its effect on the solid state diffusion.

For alloy 690, the protective oxide layer formed on polished surface consists of a chromia film topped with an iron and nickel mixed chromite or spinel. The double oxide layer formed on 316L steel seems less protective with an outer porous layer of magnetite and an inhomogeneous Cr-rich inner layer. For each alloy, the study of the inner protective scale growth mechanisms by marker or tracer experiments reveals that diffusion in the oxide scale is governed by an anionic process.

However, surface finishes impact deeply the growth mechanisms. Comparisons between the results for the steel suggest that there is a competition between the oxidation of iron and chromium in supercritical water. Sufficient available chromium is required in order to form a thin oxide layer. Highly deformed or ultra fine microstructure surfaces lead to thin chromium rich oxide layers thanks to either diffusion short circuiting or increasing Cr oxide nucleation site. The nature of the surface is a determining factor in the steel instance.

The same parameter breeds different effects for the Ni-based alloy. Machined surfaces lead to internal oxidation on alloy 690 even if a thin Cr and Mn rich oxide scale is formed. Competitive diffusion of oxygen and Cr species through the diffusion short circuit paths of the alloy is suggested.

This work proposes oxide growth mechanisms for each case. Finally the conditions leading to the formation of chromium-rich protective oxide films in supercritical water are discussed.

Key words: Supercritical water corrosion, diffusion short-circuits, Fe-Ni-Cr alloys, surface finish effect



Mickaël Payet

Corrosion en eau supercritique

le cnam

**Apport à la compréhension des mécanismes
pour des alliages Fe-Ni-Cr de structure c.f.c**

Résumé

L'eau supercritique peut être utilisée comme caloporteur à haute pression pour améliorer le rendement des centrales électriques. Pour un concept de réacteur nucléaire, la durée de vie des matériaux est un paramètre important en termes de sécurité. Par conséquent, les critères de sélection des matériaux pour un concept de réacteur à l'eau supercritique concernent les propriétés mécaniques à haute température pour une bonne tenue au fluage et à l'irradiation mais également une résistance à la corrosion généralisée et à la corrosion sous contrainte.

Ce travail a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion en eau supercritique à 600 °C et 25 MPa pour des alliages c.f.c. contenant du Fe, du Ni et du Cr. Des essais de corrosion ont été réalisés sur des autoclaves échantillons d'alliages 316L et 690 en prenant en compte l'état de surface. Les couches d'oxydes formées ont été décrites en termes de morphologie, de composition et de structure après caractérisations par microscopie électronique à balayage, par spectroscopie à décharge lumineuse et par diffraction des rayons X.

Si un comportement de type gazeux de l'eau supercritique est attendu dans les conditions d'essai, les résultats montrent une dissolution significative de certains éléments de l'alliage. Par conséquent, la corrosion en eau supercritique peut être considérée comme similaire à la corrosion aqueuse avec un effet de la température qui peut influencer la diffusion en phase solide par exemple.

Pour l'alliage 690, la couche d'oxyde protectrice formée sur une surface polie est composée de chromine et surmontée d'un chromite ou d'un spinelle mixte de nickel et de fer. La double couche d'oxyde formée sur une surface de même finition pour l'alliage 316L semble moins protectrice. La couche externe de magnétite est poreuse et la couche interne riche en chrome est non homogène. Pour chaque alliage, l'étude des mécanismes de diffusion grâce à des expériences utilisant des marqueurs ou des traceurs révèle une croissance de la couche d'oxyde contrôlée par un processus anionique.

Cependant, l'état de surface influence fortement les mécanismes de formation des couches d'oxyde. La comparaison des résultats sur l'acier suggère qu'il y a une concurrence entre l'oxydation du fer et celle du chrome. Une quantité suffisante de chrome est nécessaire pour former une fine couche d'oxyde protectrice. Les surfaces très déformées ou à microstructure à grains très fins conduisent à des fines couches d'oxyde de chrome grâce à une forte densité de sites de germination ou grâce aux courts-circuits de diffusion du chrome.

L'état de surface est donc déterminant pour l'acier mais le même paramètre engendre des effets différents pour l'alliage à base de nickel. Les surfaces usinées deviennent sensibles à une oxydation interne du chrome même si une fine couche d'oxyde continue et riche en chrome et manganèse se forme. Ce phénomène suggère une diffusion accélérée concurrentielle entre l'oxygène et le chrome.

Pour conclure, ce travail propose un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde dans chaque cas et discute des conditions favorables à la formation d'une couche d'oxyde protectrice riche en chrome dans l'optique d'une application au réacteur à eau supercritique.

Mots clés : Corrosion en eau supercritique, courts-circuits de diffusion, alliage de Fe-Ni-Cr, effet de l'état de surface