



HAL
open science

Etude des mécanismes de corrosion et des effets d'irradiation sur la corrosion d'un alliage d'aluminium utilisé dans les réacteurs nucléaires expérimentaux

Sarah L'Haridon–Quaireau

► **To cite this version:**

Sarah L'Haridon–Quaireau. Etude des mécanismes de corrosion et des effets d'irradiation sur la corrosion d'un alliage d'aluminium utilisé dans les réacteurs nucléaires expérimentaux. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS047 . tel-02908349

HAL Id: tel-02908349

<https://theses.hal.science/tel-02908349>

Submitted on 28 Jul 2020

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.

Etude des mécanismes de corrosion
et des effets d'irradiation sur la
corrosion d'un alliage d'aluminium
utilisé dans les réacteurs nucléaires
expérimentaux

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°576, Particules Hadrons Energie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation, PHENIICS

Spécialité de doctorat : Energie Nucléaire

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Département des Matériaux pour le
Nucléaire, 91191, Gif-sur-Yvette, France

Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,
le 14 mai 2020, par**

Sarah L'HARIDON—QUAIREAU

Composition du Jury

Frederico GARRIDO

Professeur des Universités, Université Paris-Saclay

Président

Nathalie MONCOFFRE

Directrice de Recherche CNRS, HDR, Université de Lyon

Rapporteur & Examinatrice

Michel VILASI

Professeur des Universités, Université de Lorraine

Rapporteur & Examineur

Philippe MARCUS

Directeur de Recherche CNRS, HDR, Chimie ParisTech

Examineur

Sylvie DELPECH

Chargé de Recherche CNRS, HDR, Université Paris-Saclay

Directrice de thèse

Kimberly COLAS

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Co-Encadrante &
Examinatrice

Bénédicte KAPUSTA

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Invitée

Laure MARTINELLI

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay

Invitée

REMERCIEMENTS :

Ce manuscrit de thèse résume trois ans de travail. Mais derrière le travail présenté, il représente aussi tout un enrichissement humain. Plus qu'une étude sur la corrosion (éh oui, vous allez lire ce mot de nombreuses fois par la suite !), cette thèse m'aura permis de rencontrer beaucoup de monde et de partager beaucoup de chose car, après tout, même si un doctorant est moteur de sa thèse, une thèse reste avant tout un travail d'équipe ! Et quelle équipe ! Des petites choses de tous les jours à la grande joie qu'on éprouve après avoir résolu un problème épineux, je garde de très bons souvenirs de cette expérience unique et je tiens à remercier tous ceux qui ont fait partie de cette formidable aventure.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Microscopie et d'Etudes de l'Endommagement (LM2E), rattaché au Service d'Etudes des Matériaux Irradiés (SEMI) du Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN) au CEA de Saclay. Je souhaite donc remercier Philippe Chapelot et Christophe Blandin pour m'avoir accueillie respectivement au DMN et au SEMI. Je remercie également Pierre Gavaille ainsi qu'Olivier Doyen qui a pris sa succession en tant que chef du LM2E pour leur intérêt dans les différents projets.

Je suis reconnaissante envers Sylvie Delpech, Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, d'avoir accepté de diriger la thèse. Ses connaissances et ses conseils ont permis de tirer à chaque fois le meilleur profit des résultats en particulier en ce qui concernent ceux du pH !

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mon encadrante de thèse, Kimberly Colas, Ingénieur de Recherche au SEMI/LM2E. Sans son soutien, sa confiance et son enthousiasme ce travail de thèse n'aurait pu aboutir. Nos nombreux échanges sur des sujets variés tous plus farfelus les uns que les autres ont rendu cette thèse très agréable. Et l'identification de la phase d'oxyde restera dans les mémoires ! Enfin surtout ma joie dans son bureau quand j'ai enfin trouvé de quoi il s'agissait ...

Je remercie aussi Benedicte Kapusta pour ses conseils prodigués tout au long de la thèse. Nos échanges ont été une longue discussion très intéressante sur la corrosion tout au long de ces trois ans. J'ai appris beaucoup de chose.

Je remercie également Mathilde Laot pour son implication lors de son stage réalisé en 2018 dans le cadre de la thèse et qui m'aura été d'une grande aide. Sa bonne humeur a donné un nouveau souffle à cette thèse au bon moment !

Je tiens également à remercier Bruno Maugard et Régis Vallée pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes résultats expérimentaux.

Je remercie l'ensemble des chercheurs et techniciens du SEMI pour leur aide et plus particulièrement Pierre Billaud et Coraline Hossepied pour m'avoir appris beaucoup de choses sur les Equipements Sous Pression et pour leur implication dans la remise en état de la boucle de corrosion, même si au final un gros problème technique a eu raison de nos efforts... Un équipement sous pression que ne tient pas la pression au niveau de ses soudures c'est quand même un comble !

Remerciements

Je remercie aussi Didier Bossu, Marie Azera et Hawa Badji-Bouyssou pour m'avoir formé à la préparation et à la caractérisation des échantillons et Barbara Dhe pour m'avoir appris à utiliser le MEB. Je me suis beaucoup amusé à regarder l'étrange et variée microstructure de l'hydroxyde au MEB !

Je remercie Catherine Desserouer et Véronique Cloute-Cazalaa pour la réalisation des lames MET au MEB-FIB ; Bénédicte Verhaeghe et Arnaud Courcelle pour m'avoir formé au MET ; Michael Jublot pour son aide dans l'interprétation des clichés de diffraction d'électrons. Les résultats obtenus au MET ont grandement permis d'enrichir la thèse.

Je remercie aussi Caroline Mallet, Olivier Rabouille et Luc Belin pour leur implication dans la réalisation des examens des échantillons irradiés aux neutrons et Frank Rozemblum pour son très vaste savoir concernant les irradiations réalisées dans Osiris.

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs collaborations. Je tiens donc à remercier le DMN/SRMP-Jannus Saclay et plus particulièrement Marie Loyer-Prost et Ana Paula Barabe pour les irradiations aux ions, et Gaele Gutierrez pour les analyses μ -Raman ; Dominique Gosset au DMN/SRMA/LA2M pour les analyses DRX et Adeline Masset au DPC/SEARS/LASE pour les analyses ICP-AES.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les permanents et non permanents du LM2E et du LPCMI qui ont rendu l'atmosphère de travail très agréable, en particulier, toutes les intérimaires avec qui j'ai partagé mon bureau même si cela n'a été que pour quelques mois à chaque fois : Lucile, Carole et Marie-Françoise.

Et finalement, comment pourrais-je oublier et ne pas penser à chaque instant au grand soutien physique et moral de mes parents et de ma sœur. Merci !

SOMMAIRE :

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction..... | 9 |
| Chapitre 1 : Synthèse bibliographique, Corrosion des alliages d'aluminium : Présentation, études de corrosion en boucle, en réacteur et sous irradiation ionique..... | 10 |
| 1.1 Les alliages d'aluminium..... | 12 |
| 1.1.1 L'AA-6061-T6..... | 13 |
| 1.1.2 L'AlFeNi | 16 |
| 1.2 Corrosion aqueuse des alliages d'aluminium..... | 18 |
| 1.2.1 Principes thermodynamiques..... | 18 |
| 1.2.2 Les principaux types de corrosion..... | 19 |
| 1.2.3 Les principaux hydroxydes et oxydes d'aluminium..... | 22 |
| 1.2.4 Structure multicouche du film d'hydroxyde..... | 26 |
| 1.2.5 Les mécanismes d'oxydation de corrosion généralisée..... | 26 |
| 1.2.7 Bilan | 27 |
| 1.3 Etudes de la corrosion aqueuse du 6061-T6 en boucle..... | 29 |
| 1.3.1 Description des études en boucle de corrosion..... | 29 |
| 1.3.2 Effet de la pression, de la température et du pH sur la croissance de l'hydroxyde.... | 30 |
| 1.3.3 Effet de la vitesse d'écoulement sur la corrosion et la croissance de l'hydroxyde.... | 32 |
| 1.3.4 Les modèles empiriques de croissance d'hydroxyde..... | 35 |
| 1.3.5 Bilan | 37 |
| 1.4 Effet de l'irradiation neutronique sur la microstructure du 6061-T6 | 38 |
| 1.4.1 Effet des neutrons thermiques..... | 38 |
| 1.4.2 Effet des neutrons rapides..... | 39 |
| 1.4.3 Modification de la microstructure métallique sous irradiation neutronique..... | 41 |
| 1.4.4 Bilan | 45 |
| 1.5 Effet des irradiations neutroniques sur la corrosion du 6061-T6 et les hydroxydes d'aluminium..... | 46 |
| 1.5.1 Etudes de corrosion du 6061-T6 en réacteur expérimental nucléaire | 47 |
| 1.5.2 Etudes de l'hydroxyde formé en réacteur expérimental nucléaire..... | 48 |
| 1.5.3 Bilan | 51 |
| 1.6 Effet de l'irradiation ionique sur les alliages d'aluminium, sur leur corrosion et sur les hydroxydes d'aluminium..... | 52 |
| 1.6.1 Croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique | 53 |
| 1.6.2 Effet de l'irradiation ionique de l'alliage d'aluminium AlFeNi sur sa corrosion | 54 |
| 1.6.3 Evolution de la microstructure de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique | 56 |
| 1.6.4 Bilan | 57 |
| 1.7 Synthèse du chapitre et pistes d'études | 58 |
| Références du chapitre 1 | 59 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 2 : Matériaux de l'étude et moyens expérimentaux..... | 63 |
| 2.1 Description des essais de corrosion | 65 |
| 2.1.1 Echantillons utilisés | 65 |
| 2.1.2 Présentation des autoclaves..... | 65 |
| 2.1.3 Mode opératoire des essais de corrosion..... | 68 |
| 2.1.4 Préparation et analyses des solutions corrosives..... | 69 |
| 2.2 Techniques de caractérisation du produit de corrosion..... | 70 |
| 2.2.1 Préparation des échantillons corrodés..... | 70 |
| 2.2.2 Examens de caractérisation de la corrosion généralisée..... | 71 |
| 2.2.3 Examens de caractérisation de la corrosion localisée..... | 73 |
| 2.2.4 Descriptions des équipements utilisés | 74 |
| 2.2.5 Résumé des examens réalisés sur les échantillons | 79 |
| 2.3 Matériaux de l'étude : l'alliage d'aluminium 6061-T6..... | 80 |
| 2.3.1 Composition chimique..... | 80 |
| 2.3.2 Description des précipités micrométriques..... | 80 |
| 2.3.3 Taille de grains..... | 81 |
| 2.3.4 Description des dispersoïdes..... | 83 |
| 2.3.5 Description résumée du 6061-T6..... | 85 |
| 2.4 Irradiation aux ions : moyens, matériels et conditions..... | 86 |
| Références du chapitre 2..... | 89 |
| | |
| Chapitre 3 : Corrosion aqueuse du 6061-T6 à basse température en statique : caractérisation du produit de corrosion et mécanisme d'oxydation associés..... | 89 |
| 3.1 Corrosion généralisée de l'alliage d'aluminium 6061-T6..... | 91 |
| 3.1.1 Croissance et caractérisation du film d'hydroxyde..... | 91 |
| 3.1.2 Proposition de mécanismes d'oxydation de l'aluminium et de croissance du film d'hydroxyde..... | 97 |
| 3.2 Corrosion localisée associée aux précipités micrométriques du 6061-T6..... | 101 |
| 3.2.1 Comportement des intermétalliques enrichis en fer..... | 101 |
| 3.2.2 Comportement des Mg ₂ Si grossiers..... | 107 |
| 3.3 Synthèse du chapitre..... | 110 |
| Références du chapitre 3..... | 111 |
| | |
| Chapitre 4 : Etude paramétrique : influence de la température, de la pression hydrostatique et du pH sur la corrosion du 6061-T6..... | 112 |
| 4.1 Effet de la température..... | 115 |
| 4.1.1 Objectifs, démarche et choix des valeurs de température..... | 115 |
| 4.1.2 Caractérisation de l'hydroxyde à 100°C..... | 115 |
| 4.1.3 Corrosion généralisée et localisée..... | 117 |
| 4.1.4 Discussion : Solubilités des hydroxydes d'aluminium..... | 117 |
| 4.1.5 Bilan..... | 119 |

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2 | Effet de la pression hydrostatique..... | 120 |
| 4.2.1 | Objectifs, démarche et choix des valeurs de pression..... | 120 |
| 4.2.2 | Corrosion généralisée | 121 |
| 4.2.3 | Corrosion localisée | 122 |
| 4.2.4 | Phases cristallines de l'hydroxyde..... | 122 |
| 4.2.5 | Bilan | 123 |
| 4.3 | Effet du pH de la solution..... | 124 |
| 4.3.1 | Objectifs, démarche et choix des valeurs de pH..... | 124 |
| 4.3.2 | Evolution du pH dans les deux volumes de solution..... | 125 |
| 4.3.3 | Corrosion généralisée et localisée..... | 125 |
| 4.3.4 | Microstructure de la surface des amas dans le petit volume..... | 126 |
| 4.3.5 | Discussion : Variations de pH, origines et conséquences..... | 127 |
| 4.3.6 | Confirmation des origines des variations du pH..... | 131 |
| 4.3.7 | Bilan..... | 132 |
| 4.4 | Synthèse du chapitre..... | 133 |
| | Références du chapitre 4..... | 134 |

Chapitre 5 : Corrosion de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique et neutronique.....135

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1 | Comportement de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique et conséquences sur la corrosion généralisée | 138 |
| 5.1.1 | Conditions d'irradiation aux ions Al..... | 138 |
| 5.1.2 | Microstructure de l'alliage irradié..... | 138 |
| 5.1.3 | Comportement en corrosion de l'alliage irradié..... | 141 |
| 5.1.4 | Bilan | 142 |
| 5.2 | Comportement de l'hydroxyde d'aluminium sous irradiation ionique et conséquences sur sa croissance..... | 143 |
| 5.2.1 | Conditions d'irradiation aux ions Al et de corrosion..... | 143 |
| 5.2.2 | Domages créés dans l'hydroxyde..... | 144 |
| 5.2.3 | Evolution des dommages en milieu aqueux..... | 146 |
| 5.2.4 | Croissance de l'hydroxyde irradié..... | 147 |
| 5.2.5 | Proposition de mécanismes de croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique..... | 148 |
| 5.2.6 | Bilan | 150 |
| 5.3 | Effet de l'enrichissement en silicium de l'hydroxyde sur la corrosion de l'alliage 6061-T6... | 151 |
| 5.3.1 | Conditions d'irradiation aux ions Si et de corrosion..... | 151 |
| 5.3.2 | Microstructure de l'hydroxyde enrichi..... | 152 |
| 5.3.3 | Croissance de l'hydroxyde enrichi..... | 153 |
| 5.3.4 | Bilan | 154 |
| 5.4 | Corrosion de l'alliage 6061-T6 sous irradiation neutronique | 155 |
| 5.4.1 | Conditions d'irradiation | 155 |
| 5.4.2 | Microstructure de l'hydroxyde irradié..... | 156 |
| 5.4.3 | Composition chimique de l'hydroxyde irradié..... | 157 |
| 5.4.4 | Croissance de l'hydroxyde sous irradiation neutronique..... | 160 |

| | | |
|-------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.4.5 | Bilan des effets de l'irradiation neutronique sur l'hydroxyde..... | 160 |
| 5.5 | Comparaison des irradiations neutronique et ionique..... | 162 |
| 5.6 | Synthèse du chapitre..... | 163 |
| | Références du chapitre 5..... | 164 |
| | Synthèse et perspectives de la thèse..... | 166 |

INTRODUCTION :

Depuis son émergence civile lors des années cinquante, l'énergie nucléaire s'est rapidement développée pour devenir le pilier essentiel de l'approvisionnement mondial en électricité et surtout en France. C'est un moyen technologique efficace pour répondre au besoin énergétique qui augmente rapidement. Les centrales nucléaires produisent une électricité économique, sûre et non polluante (faible niveau d'émission de CO₂). Le nucléaire ne connaît pas les contraintes de quantité des autres sources d'énergie, tel le pétrole par exemple, d'où l'intérêt de développer davantage le domaine nucléaire.

Les réacteurs expérimentaux nucléaires sont à disposition et jouent un rôle important dans l'amélioration de la performance des centrales nucléaires. En effet, grâce à leur niveau de flux de neutrons plus intense, ils sont capables de produire des conditions analogues à celles se trouvant dans les réacteurs de puissance et ceci à plus courte durée. En particulier, les Materials Testing Reactors (MTR) sont utilisés pour l'irradiation de matériaux et la production de radio-isotopes à usage médical.

Les alliages d'aluminium sont utilisés dans les MTRs pour les gaines de combustible ou bien les éléments de structure du cœur nucléaire. Ces alliages sont utilisés pour leur faible échauffement aux rayons gamma, leur transparence aux neutrons, leur faible coût et leur bonne tenue mécanique. Ils sont soumis aux conditions environnementales rencontrées dans le circuit primaire des MTRs. Dans cet environnement aqueux agressif, ils se corrodent et un hydroxyde d'aluminium recouvre leur surface. Le film d'hydroxyde formé possède une mauvaise conductivité thermique et son épaisseur croît au cours du temps. Ainsi il dégrade les échanges thermiques, ce qui peut amener à une surchauffe du cœur nucléaire. Il est donc important d'étudier la corrosion des alliages d'aluminium dans les conditions représentatives des MTRs.

Cette thèse s'intéresse en particulier à l'alliage 6061-T6 utilisé pour les éléments de structure du cœur : Comment cet alliage se corrode-t-il ? Quels sont les impacts des différents paramètres de corrosion (pression, température, pH et irradiation) sur cette corrosion ?

Pour cela, tout d'abord, une recherche bibliographique a été réalisée et est présentée dans le Chapitre 1. Le comportement en corrosion de l'alliage 6061-T6 en boucle et en réacteur y est abordé. A la suite de cette recherche, les objectifs et les axes d'étude de la thèse ont été choisis. Le Chapitre 2 détaille le matériel utilisé et les modes opératoires associés. Dans le Chapitre 3, le produit de corrosion a été caractérisé dans le but d'affiner la compréhension des mécanismes de corrosion aqueuse associés aux alliages d'aluminium. Plusieurs études paramétriques ont ensuite été réalisées avec différentes valeurs de températures, pressions et pH. Les résultats de ces études sont détaillés dans le Chapitre 4. Enfin, le Chapitre 5 s'intéresse à l'effets des irradiations ioniques et neutroniques sur la corrosion du 6061-T6.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Corrosion des alliages d'aluminium :

Présentation, études de corrosion en boucle, en réacteur et sous irradiation ionique

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériau utilisé dans les études de corrosion présentées dans ce manuscrit, le 6061-T6, mais aussi son comportement en corrosion en boucle et en réacteur.

La première partie de ce chapitre présente un état de l'art de deux alliages d'aluminium utilisés dans les réacteurs expérimentaux nucléaires : le 6061-T6 et l'AlFeNi. L'AlFeNi est un alliage d'aluminium qui a fait l'objet de deux études de corrosion réalisées au sein du SEMI/LM2E. Ces études sont discutées dans ce chapitre.

La deuxième partie décrit la corrosion aqueuse des alliages d'aluminium : les principes électrochimiques, les types de corrosion, les hydroxydes et oxydes d'aluminium et enfin les mécanismes d'oxydation des alliages d'aluminium.

La troisième partie concerne les études de corrosion du 6061-T6 en boucle. Ces études ont permis d'évaluer l'impact de plusieurs paramètres (pression, température, pH et vitesse d'écoulement) sur la corrosion du 6061-T6 et de proposer des modèles empiriques de croissance de l'hydroxyde.

La quatrième partie concerne les effets de l'irradiation neutronique sur la microstructure du 6061-T6. Il est en particulier observé une évolution de la composition chimique de l'alliage due aux neutrons thermiques et la formation de cavités et de dislocations associée aux neutrons rapides.

La cinquième partie porte sur les études de corrosion des alliages d'aluminium en réacteur. La structure cristalline et la composition chimique de l'hydroxyde formé sous irradiation neutronique sont décrites.

La dernière partie détaille des études de l'effet de l'irradiation ionique sur la corrosion d'un alliage d'aluminium. Ces études ont permis de mettre en évidence une accélération de la croissance de l'hydroxyde et une accélération de la corrosion de l'alliage sous irradiation.

SOMMAIRE :

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Les alliages d'aluminium..... | 12 |
| 1.1.1 L'AA-6061-T6..... | 13 |
| 1.1.2 L'AlFeNi | 16 |
| 1.2 Corrosion aqueuse des alliages d'aluminium | 18 |
| 1.2.1 Principes thermodynamiques | 18 |
| 1.2.2 Les principaux types de corrosion | 19 |
| 1.2.3 Les principaux hydroxydes et oxydes d'aluminium | 22 |
| 1.2.4 Structure multicouche du film d'hydroxyde..... | 26 |
| 1.2.5 Les mécanismes d'oxydation de corrosion généralisée..... | 26 |
| 1.2.6 Bilan..... | 27 |
| 1.3 Etudes de la corrosion aqueuse du 6061-T6 en boucle | 29 |
| 1.3.1 Description des études en boucle de corrosion | 29 |
| 1.3.2 Effet de la pression, de la température et du pH sur la croissance de l'hydroxyde | 30 |
| 1.3.3 Effet de la vitesse d'écoulement sur la corrosion et la croissance de l'hydroxyde | 32 |
| 1.3.4 Les modèles empiriques de croissance d'hydroxyde..... | 35 |
| 1.3.5 Bilan..... | 37 |
| 1.4 Effet de l'irradiation neutronique sur la microstructure du 6061-T6..... | 38 |
| 1.4.1 Effet des neutrons thermiques..... | 38 |
| 1.4.2 Effet des neutrons rapides..... | 39 |
| 1.4.3 Modification de la microstructure métallique sous irradiation neutronique | 41 |
| 1.4.4 Bilan..... | 45 |
| 1.5 Effet des irradiations neutroniques sur la corrosion du 6061-T6 et les hydroxydes d'aluminium | 46 |
| 1.5.1 Etudes de corrosion du 6061-T6 en réacteur expérimental nucléaire | 47 |
| 1.5.2 Etudes de l'hydroxyde formé en réacteur expérimental nucléaire | 48 |
| 1.5.3 Bilan..... | 51 |
| 1.6 Effet de l'irradiation ionique sur les alliages d'aluminium, sur leur corrosion et sur les hydroxydes d'aluminium..... | 52 |
| 1.6.1 Croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique | 53 |
| 1.6.2 Effet de l'irradiation ionique sur l'alliage d'aluminium AlFeNi sur sa corrosion | 54 |
| 1.6.3 Evolution de la microstructure de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique | 56 |
| 1.6.4 Bilan..... | 57 |
| 1.7 Synthèse du chapitre et pistes d'études | 58 |
| Références du chapitre 1 | 59 |

1.1 LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

L'aluminium et ses alliages sont abondamment utilisés dans les domaines maritime, aéronautique, automobile et nucléaire en raison de plusieurs propriétés spécifiques [1] :

- La légèreté : la masse volumique de l'aluminium est de 2.7 g/cm^3 contre 7.86 g/cm^3 pour le fer,
- Une bonne conductivité thermique : elle est de 237 W/m/K pour l'aluminium pur à 99% contre 26 W/m/K pour l'acier inoxydable à 20°C ,
- Une bonne conductivité électrique : elle est de $3.77 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ pour l'aluminium pur à 99% contre 10^7 S/m pour le fer à 20°C .

Dans le domaine nucléaire, les alliages d'aluminium sont aussi utilisés pour leur faible activation sous irradiation neutronique et leur transparence aux neutrons. En effet, la section efficace d'absorption des neutrons thermiques ($E = 0,025 \text{ eV}$) est de $0,23 \text{ barn}$ pour l'aluminium contre 2 barn pour le fer [2].

Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'aluminium, des éléments d'alliage sont ajoutés. Par exemple, la résistance mécanique R_m de l'aluminium pur à 99% est de 120 MPa (alliage 1050) alors que pour le 6061-T6 dont les principaux éléments d'alliage sont le magnésium et le silicium, elle est de 310 MPa [1].

Les alliages d'aluminium sont classés selon leur procédé de fabrication et leurs éléments d'alliage. Ils sont séparés en deux grandes catégories : les alliages de fonderie (mis en forme par moulage) et les alliages corroyés (mis en forme par des techniques de forge comme le laminage, le filage ...). Dans la mesure où le travail de cette thèse ne s'intéresse qu'à des alliages d'aluminium corroyés, seule leur désignation est détaillée par la suite.

La désignation des alliages corroyés est régie par la norme AFNOR NF EN 573-1 [1]. Cette norme permet de repérer les différents alliages par une désignation numérique de quatre chiffres selon leur composition chimique. Le premier des quatre chiffres permet de classer les alliages en huit séries selon les principaux éléments d'alliage. Ces séries sont détaillées dans le Tableau 1.1. Les trois autres chiffres servent à identifier l'alliage. La lettre et le chiffre qui suivent ces 4 chiffres symbolisent le traitement métallurgique subit par l'alliage.

Par exemple, le 6061-T6 est un alliage de la série 6xxx dont les principaux éléments d'alliage sont le magnésium et le silicium. T6 signifie état durci par traitement thermique : mise en solution séparée, trempé puis revenu.

Tableau 1.1 : Les huit séries des alliages d'aluminium corroyés

| Série | Principal(aux) élément(s) d'alliage |
|-------|---------------------------------------------|
| 1xxx | Aluminium dont le titre est supérieur à 99% |
| 2xxx | Cuivre |
| 3xxx | Manganèse |
| 4xxx | Silicium |
| 5xxx | Magnésium |
| 6xxx | Magnésium et silicium |
| 7xxx | Zinc |
| 8xxx | Autres éléments d'alliage |

Les alliages d'aluminium sont utilisés dans les cœurs nucléaires des Materials Testing Reactors (MTR). En particulier, le 6061-T6 est utilisé pour les éléments de structure du cœur et l'AlFeNi peut être utilisé pour les gaines de combustible.

1.1.1 L'AA-6061-T6

L'AA-6061-T6 est un alliage d'aluminium dont les principales caractéristiques sont une bonne aptitude à la déformation à chaud et à la mise en forme, et une bonne tenue mécanique [1]. Les spécifications chimiques du 6061-T6 sont présentées dans le Tableau 1.2. La matrice d'aluminium est de structure α , cubique à faces centrées et de paramètre de maille $a = 4,05 \text{ \AA}$.

Tableau 1.2 : Spécification chimique massique du métal de base de AA-6061-T6 [3]

| Teneur (%massique) | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Al |
|--------------------|-----|-----|------|------|-----|------|------|------|-------|
| Max | 0,8 | 0,7 | 0,40 | 0,15 | 1,2 | 0,35 | 0,25 | 0,15 | reste |
| Min | 0,4 | - | 0,15 | - | 0,8 | 0,04 | - | - | |

1.1.1.1 Les principales étapes d'élaboration des pièces en 6061-T6

Les principales étapes d'élaboration des matériaux en 6061-T6 sont présentées sur la Figure 1.1 [3]. Durant la coulée de l'alliage en lingot, une hétérogénéité dans la répartition des éléments d'alliage est observée. Ainsi, une étape d'homogénéisation est effectuée après la coulée. Cette étape a lieu à une température élevée (530-560°C) pendant un temps assez long (~9h). Elle a pour but de réduire les gradients de concentration en soluté et de restaurer les contraintes internes causées par le gradient thermique entre le cœur et la surface du lingot lors du refroidissement. L'homogénéisation est suivie par une étape de forgeage des lingots pour obtenir une pièce de forme souhaitée.

Puis un traitement thermique est réalisé sur la pièce pour obtenir un durcissement structural de l'alliage, un état T6. Il s'agit d'une mise en solution solide à 530-560°C pendant plusieurs heures (~2h) des éléments d'alliage suivie d'une trempe et enfin d'un revenu. Ces dernières étapes sont détaillées dans la partie suivante.

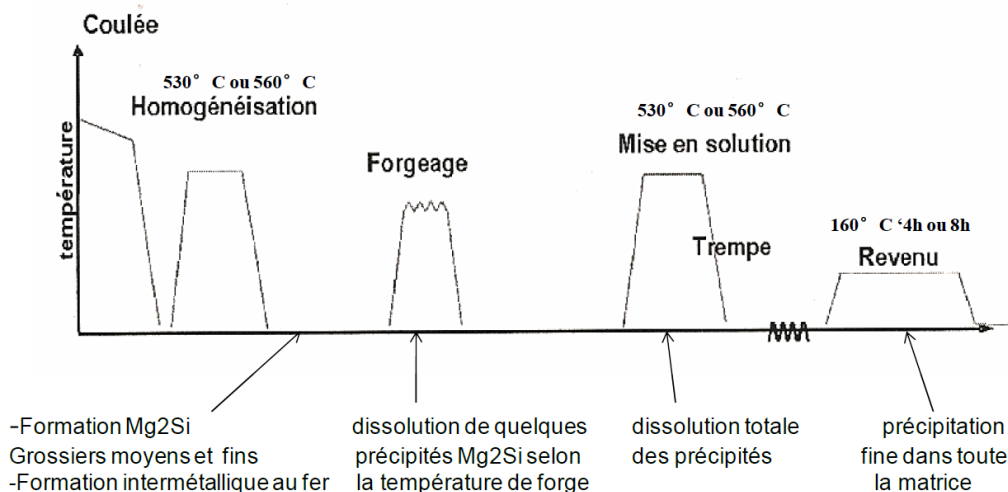


Figure 1.1 : Principales étapes d'élaboration des matériaux en 6061-T6 [3]

1.1.1.2 Les principaux éléments d'alliage : le magnésium et le silicium

Le magnésium et le silicium sont les deux principaux éléments d'alliage du 6061-T6 [3]. Lors de l'homogénéisation et du forgeage des pièces, ces deux éléments sont susceptibles de précipiter sous forme de Mg_2Si grossiers micrométriques. Ces précipités sont de forme globulaire avec un diamètre de 5 à 20 μm comme illustré sur la Figure 1.3.b.

Durant la mise en solution à 530-560°C, une partie de ces précipités grossiers est dissoute, du magnésium et du silicium sont alors présents en solution solide dans la matrice d'aluminium comme décrit sur le diagramme de phase Al- Mg_2Si de la Figure 1.2. La trempe qui suit la mise en solution a pour but de refroidir le matériau suffisamment rapidement afin de maintenir à basse température, la solution solide obtenue à la température de mise en solution en état de sursaturation.

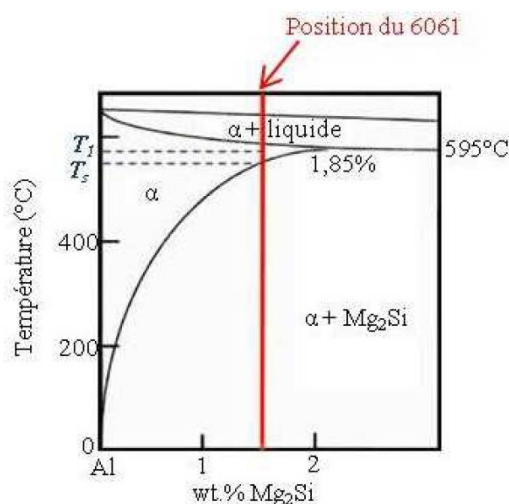


Figure 1.2 : Diagramme de phase Al- Mg_2Si [3]. Les température T_1 et T_s sur le diagramme sont les températures auxquelles ont lieu la mise en solution (i.e. 530-560°C)

La trempe est suivie par un revenu à 140°C pendant 4 à 8 heures. Pendant le revenu, le magnésium et le silicium en solution solide précipitent en fins précipités Mg_2Si en forme d'aiguille répartis de manière homogène dans les grains et cohérents avec la matrice d'aluminium comme illustré sur la Figure 1.3.a. Ces précipités permettent le durcissement structural de l'alliage.

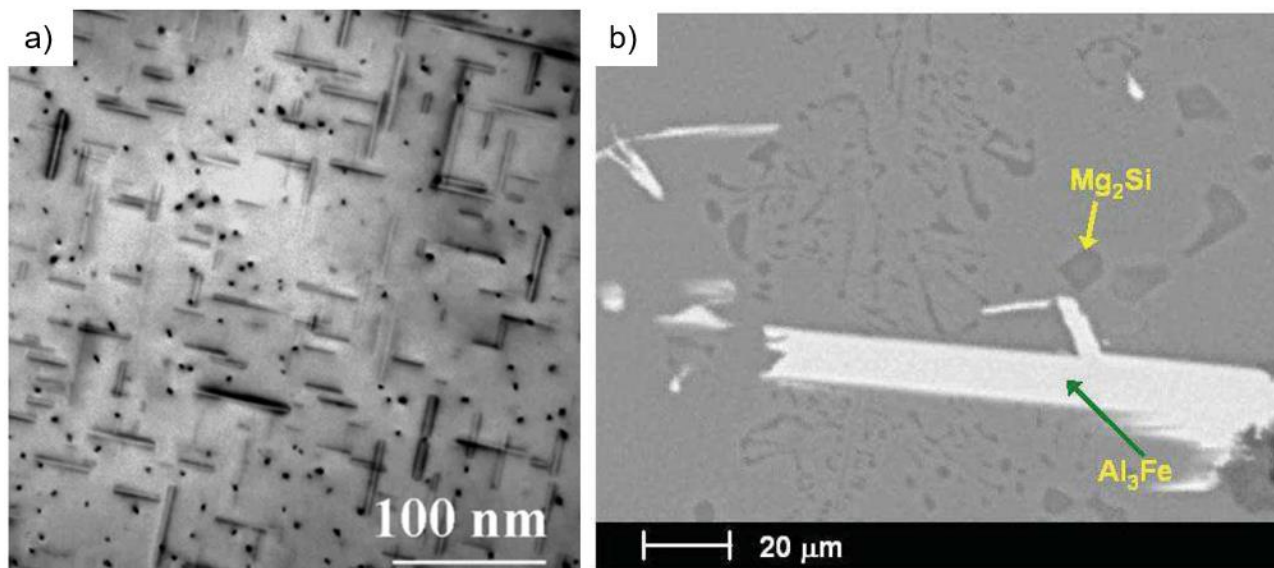


Figure 1.3 : Micrographies d'un 6061-T6 : (a) image MET des précipités Mg_2Si responsables du durcissement structural dans l'axe de zone $\langle 001 \rangle$ dans la matrice d'aluminium [4] et (b) image MEB en mode électron rétrodiffusé mettant en évidence les deux familles de précipités micrométriques : les Mg_2Si grossiers et les Intermétalliques en fer (Al_3Fe) [5]

1.1.1.3 Les intermétalliques enrichis en fer (IMF)

Le fer est une impureté dans l'alliage 6061-T6. Sa solubilité étant très faible dans l'aluminium (0,002% à 20°C), il précipite avec d'autres éléments de l'alliage sous forme de précipités grossiers, nommés les intermétalliques enrichis en fer (IMF) : Al_3Fe , $AlFeSi$ ou $Al(Mn,Cr,Fe)Si$ principalement [3]. Ces précipités peuvent être de forme globulaire de diamètre de plusieurs micromètres ou sous forme de plaquette de quelques micromètres de largeur et de plusieurs dizaines de micromètre de longueur, comme illustré sur la Figure 1.3.b. Ils se forment lors du refroidissement de la coulée de l'alliage.

1.1.1.4 Les dispersoïdes riches en chrome, fer, silicium et manganèse

Le chrome, le fer et le manganèse précipitent lors de l'homogénéisation de l'alliage, ils forment des dispersoïdes de diamètre compris entre 20 et 500 nm [3]. Ces dispersoïdes, incohérents avec la matrice, présentent une hétérogénéité dans leur composition chimique, ils ont une structure cœur/coquille : le manganèse et le fer sont concentrés au centre des dispersoïdes, le chrome se concentre dans la périphérie [6]. Ces dispersoïdes favorisent l'ancrage des joints de grains, et ainsi limitent la croissance des grains tout en empêchant la recristallisation.

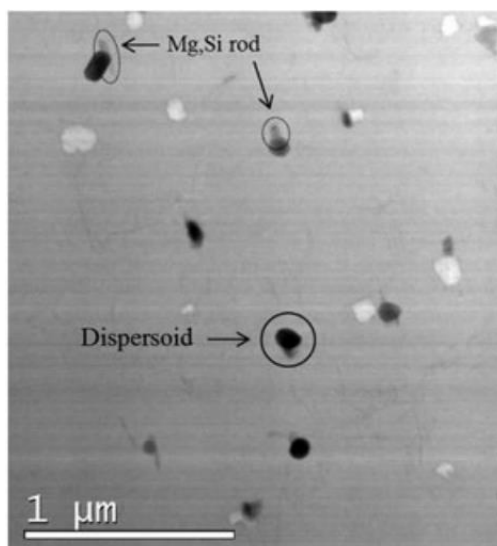


Figure 1.4 : Micrographie MET des dispersoïdes riches en fer, silicium, chrome et manganèse dans la matrice du 6061-T6. Des précipités riches en magnésium et silicium sont également présents [6]

Cette thèse porte sur l'étude de la corrosion du 6061-T6. Cependant, un autre alliage d'aluminium, l'AlFeNi, est souvent l'objet d'étude de corrosion dans le domaine du nucléaire. Ainsi, ces études étant abordées dans ce chapitre, la composition chimique et la microstructure de l'AlFeNi sont détaillées dans le paragraphe suivant.

1.1.2 L'AlFeNi

L'AlFeNi est un alliage d'aluminium utilisé dans les réacteurs expérimentaux nucléaires pour les gaines de combustibles. En effet, il possède une très bonne tenue à la corrosion aqueuse. Notamment, il a été constaté une absence de corrosion localisée sur cet alliage (piqûres et corrosion préférentielle aux joints de grains) [7].

La composition chimique massique de l'AlFeNi est détaillée dans le Tableau 1.3 [8]. Les principaux éléments d'ajout de cet alliage sont le fer, le nickel et le magnésium. A cause de sa composition chimique, l'AlFeNi fait partie de la série 8000 des alliages d'aluminium corroyés selon la norme AFNOR NF EN 573-1 [1]. Plus précisément, il est désigné par X-8001 aux Etats-Unis. L'ajout du « X » permet de préciser qu'il s'agit d'un alliage expérimental. En France, l'appellation « AlFeNi » provient des principaux éléments d'ajout de l'alliage : le fer et le nickel.

Tableau 1.3 : Composition chimique massique de l'alliage d'aluminium AlFeNi [8]

| Teneur (%mass.) | Fe | Ni | Mg | Cr | Mn | Si | Al |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Max | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0.5 | 0.6 | 0.3 | Reste |
| Min | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | - | |

Les principales étapes d'élaboration des plaques en AlFeNi utilisées pour les gaines de combustibles à partir des lingots bruts de coulée sont les suivantes :

- Homogénéisation, mise en solution solide des éléments d'ajout à 550-650°C,
- Laminage à chaud du lingot en plusieurs passes,
- Traitement thermique de recuit pendant 2h30 à 425°C pour obtenir une recristallisation de l'alliage,
- Laminage à froid en plusieurs passes pour obtenir une plaque d'épaisseur souhaitée.

Dans cet alliage, après traitement thermique, le magnésium est en solution solide [8]. Le fer et le nickel ne sont pas solubles dans la matrice d'aluminium : ces deux éléments d'ajout précipitent pour former une phase intermétallique Al_9NiFe au sein de la matrice [8]. En effet, ils forment des précipités ellipsoïdaux micrométriques dans l'aluminium (Figure 1.5.a). Leur taille n'excède pas plusieurs micromètres.

Le chrome et le manganèse précipitent au sein de la matrice d'aluminium pour former des précipités de taille de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres (Figure 1.5.b).

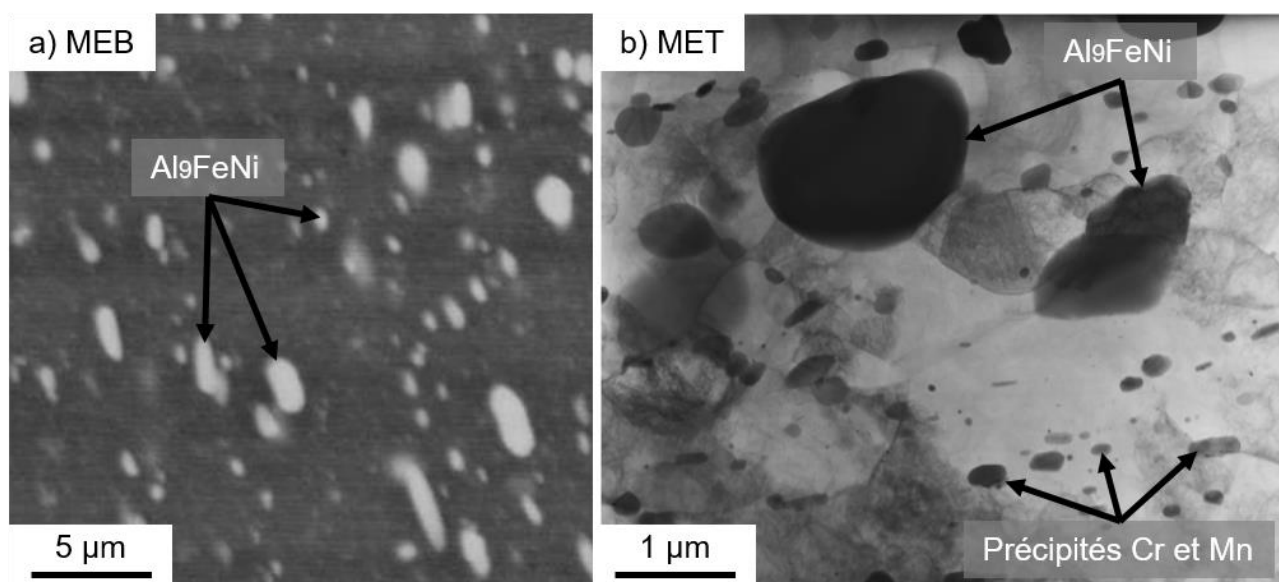


Figure 1.5 : Microstructure de l'AlFeNi utilisé pour les gaines de combustibles : (a) observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés pour mettre en évidence les précipités AlFeNi dans la matrice d'aluminium et (b) observée au MET, les précipités AlFeNi et ceux riches en Cr et Mn ont été identifiés par EDX [8, 9].

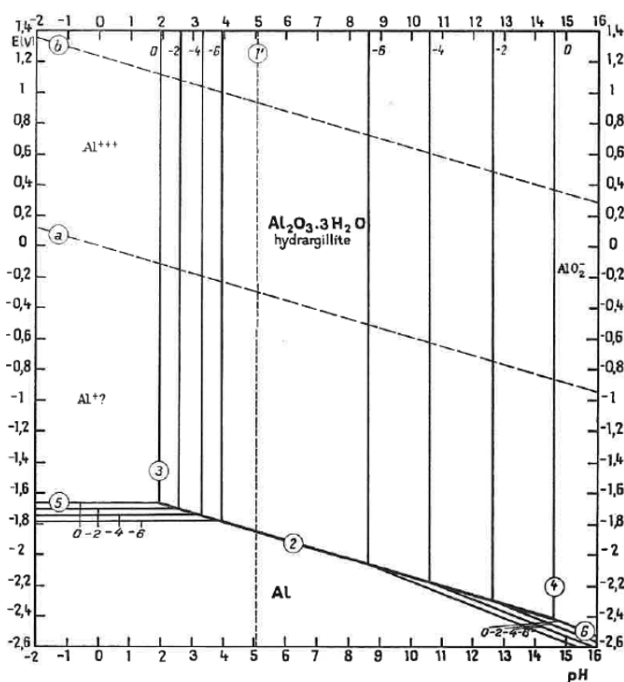
Les deux alliages d'aluminium présentés dans cette partie, le 6061-T6 et l'AlFeNi, sont utilisés dans les réacteurs expérimentaux nucléaires. Dans le milieu aqueux du circuit primaire des réacteurs, ces deux alliages se corrodent selon des processus abordés dans la partie suivante.

1.2 CORROSION AQUEUSE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

L'aluminium est un métal naturellement passif : un film d'oxyde naturel se forme spontanément à sa surface, ce film protège le métal de l'attaque du milieu extérieur. Dans un milieu gazeux riche en dioxygène, de l'alumine (Al_2O_3) recouvre l'aluminium. En milieu aqueux, un hydroxyde d'aluminium est susceptible de se former. La formation de cet hydroxyde est gouvernée par des principes thermodynamiques.

1.2.1 Principes thermodynamiques

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium présente les domaines de prédominance des espèces chimiques de l'aluminium selon le pH et le potentiel du milieu (Figure 1.6) [10]. Le domaine de stabilité de l'eau se situe entre les deux lignes a et b.



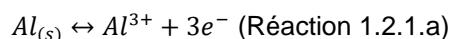
- (a) $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$
 (b) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$
 (2) $Al + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$
 (3) $Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$
 (4) $Al(OH)_3 \leftrightarrow AlO_2^- + H^+ + H_2O$
 (5) $Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$
 (6) $Al + 2H_2O \leftrightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^-$

Figure 1.6 : Diagramme de Pourbaix du système Al-H₂O à 25°C [10]

Le domaine de stabilité de l'aluminium sous forme métallique est observé pour des faibles valeurs de potentiel. Ce domaine se situe à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, thermodynamiquement, l'aluminium métal n'est chimiquement pas stable dans l'eau.

Selon la Figure 1.6, en milieux aqueux, à 25°C, pour un pH compris entre 4 et 8, l'espèce se formant spontanément est un trihydroxyde d'aluminium solide, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, ou plus couramment désigné par la formule $Al(OH)_3$. Les réactions d'oxydo-réduction menant à sa formation sont détaillées ci-dessous.

L'oxydation de l'aluminium métallique en cation de degré d'oxydation +III est donnée par la demi-réaction :

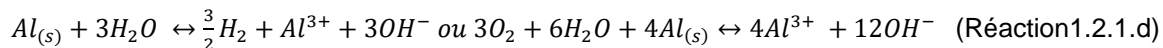


Cette oxydation est équilibrée par la réduction simultanée des espèces chimiques présentes dans le milieu selon son pH.

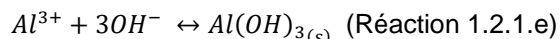
En milieu neutre et basique, plusieurs réductions sont possibles :

- Réduction de l'eau selon la demi-réaction : $H_2O + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ (Réaction 1.2.1.b)
- Réduction du dioxygène dissous dans l'eau : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ (Réaction 1.2.1.c)

Ainsi les réactions d'oxydoréduction de l'aluminium pour un pH neutre ou basique sont :

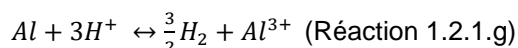


Les cations Al^{3+} réagissent avec les ions OH^- pour former un film de trihydroxyde solide d'aluminium :



En milieu acide, la réduction des protons se fait selon la demi-réaction : $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$ (Réaction 1.2.1.f)

Ainsi la réaction d'oxydoréduction de l'aluminium pour un pH faible, acide, est :



De plus, le potentiel d'oxydo-réduction standard de l'aluminium associé à la réaction 1.2.1.a est $E^0 (Al^{3+}/Al) = -1660 \text{ mV / ENH}$ (défini par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH, dont la demi-réaction associée est : $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$) [1].

Pour un pH compris entre 4 et 8, le film de trihydroxyde d'aluminium limite l'oxydation de l'aluminium. De ce fait, dans la pratique, le potentiel standard de l'aluminium n'est pas utilisable : il est nécessaire de prendre en compte celui de l'hydroxyde [1].

Il est alors défini un potentiel de dissolution ou de corrosion des alliages d'aluminium (défini par rapport à l'électrode au calomel saturé, $E_{ECS} = 0,244 \text{ mV / ENH}$). Il dépend du milieu dans lequel la mesure est faite. Il considère aussi les éléments d'addition des alliages. Pour le 6061-T6, il vaut :

$$E_{dissolution} (6061 - T6) = -740 \text{ mV / ECS mesuré selon la norme ASTM G69 [1]}$$

Ce potentiel de dissolution a été mesuré selon le protocole de la norme ASTM G 69, dans une solution de NaCl avec de l'eau oxygénée à température ambiante.

1.2.2 Les principaux types de corrosion

La matrice d'aluminium est soumise principalement à deux types de corrosion : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [1].

1.2.2.1 La corrosion généralisée

La corrosion généralisée se traduit par une avancée homogène du front d'oxydation d'aluminium à la surface du métal : il y a une diminution d'épaisseur de l'alliage uniforme et régulière [1]. En milieu proche de la neutralité, où les hydroxydes solides d'aluminium sont stables, la corrosion généralisée implique la formation d'un film d'hydroxyde d'épaisseur homogène à la surface du métal (exemple sur la Figure 1.7). Dans des milieux acides ou basiques, la dissolution du film d'alumine est très rapide et implique une corrosion généralisée importante de l'alliage.

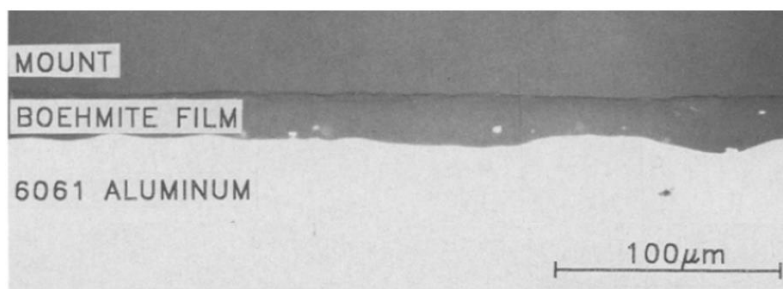


Figure 1.7 : Vue sur la tranche d'un film d'hydroxyde (boehmite) de corrosion généralisée, formé à la surface d'un échantillon en alliage 6061 corrodé dans l'eau déminéralisée contenant de l'acide nitrique dilué à $pH=5,9$, pendant 70h, à $147^{\circ}C$ [11]

1.2.2.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée se traduit par une oxydation locale plus importante au sein des alliages d'aluminium par rapport à la corrosion généralisée. Cette corrosion est due à un couplage galvanique entre la matrice d'aluminium et les précipités présents dans les alliages. Il y a deux conditions à remplir pour observer de la corrosion galvanique :

- Présence d'un milieu corrosif. Dans cette étude, il s'agit d'eau déminéralisée ou d'acide nitrique fortement dilué à un pH de 5,
- Différence de potentiel d'au moins 100 mV entre les précipités et la matrice.

Quand ces conditions sont réunies, deux types de corrosion des précipités vis-à-vis de la matrice sont distingués :

- Un comportement anodique est observé lorsque le précipité est plus électro-négatif que la matrice : le précipité s'oxyde (Figure 1.8.b).
- Un comportement cathodique est observé lorsque le précipité est moins électro-négatif que la matrice : l'aluminium s'oxyde (Figure 1.8.c). Ce comportement entraîne l'apparition d'amas d'hydroxyde autour des précipités.

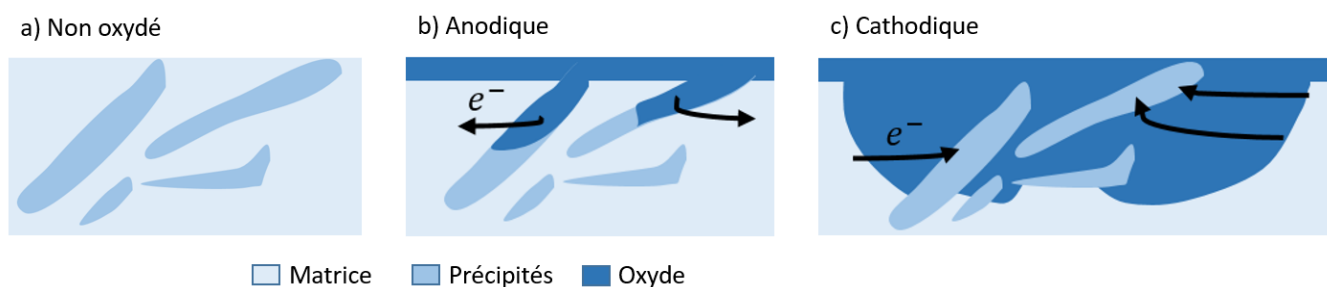


Figure 1.8 : Schéma illustrant les différents cas de corrosion galvanique entre la matrice et les précipités : (a) non oxydé, (b) précipités anodiques par rapport à la matrice d'aluminium, (c) précipités cathodiques

Les principaux précipités micrométriques rencontrés dans le 6061-T6 sont les intermétalliques en fer (IMF) et les Mg_2Si grossiers. Afin de connaître le comportement de ces précipités, il est possible de comparer leur potentiel de dissolution avec celui de la matrice. Le Tableau 1.4 présente les potentiels de dissolution de ces

précipités. Ces potentiels de dissolution ont été mesurés avec le protocole ASTM G 69, dans une solution de NaCl avec de l'eau oxygénée. Ce protocole est une référence pour l'étude du comportement de corrosion des intermétalliques dans l'aluminium. Dans cette thèse, l'utilisation des potentiels est utilisée comme un support à la compréhension des comportements de corrosion possibles des précipités.

Tableau 1.4 : Potentiels standards de dissolution des principaux intermétalliques des alliages d'aluminium, mesuré selon le protocole ASTM G 69 [1]

| Alliage | Intermétalliques | Potentiel de dissolution (mV ECS) | Comportement supposé vis-à-vis de la matrice |
|---------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| | Al ₃ Fe (IMF) | -470 | Cathodique |
| 6061-T6 | | -740 | |
| 1050-A (référence pour la matrice : Al pur à 99,5%mass) | | -750 | |
| | Mg ₂ Si | -1190 | Anodique |

Selon le Tableau 1.4, les intermétalliques riches en fer (IMF, Al₃Fe) ont un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice : l'aluminium est plus oxydé localement autour des intermétalliques. Un amas d'hydroxyde d'aluminium se forme autour des intermétalliques dans la matrice [12, 13].

Par exemple, la Figure 1.9 présente un alliage 6061-O corrodé pendant 18 mois dans l'eau pure aérée à pH=5,5, à 20°C, les épaisseurs d'hydroxyde de corrosion généralisée sont de 12 µm alors que les amas d'hydroxyde d'aluminium dus aux intermétalliques riches en fer ont une profondeur de 22 µm [14].

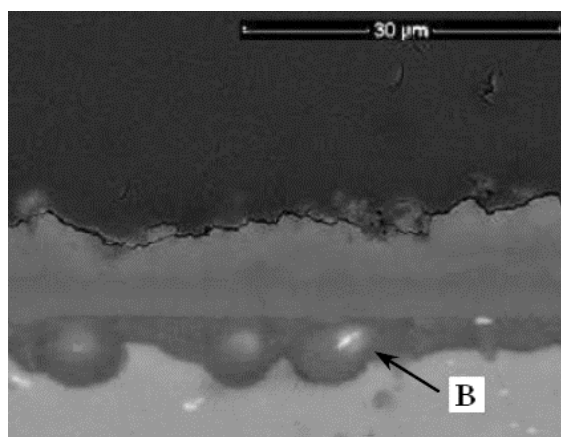


Figure 1.9 : Vue sur la tranche (MEB) d'un échantillon en 6061-O corrodé pendant 18 mois dans de l'eau pure à pH=5,5 à 20°C (B indique un intermétallique riche en fer en blanc dans l'oxyde en gris foncé ; la matrice d'aluminium est en gris clair et la résine en noir) [14]

Au contraire des intermétalliques riches en fer, selon le Tableau 1.4, les Mg₂Si grossiers ont un comportement anodique par rapport à la matrice : ce sont eux qui sont oxydés. Dans la pratique, à un pH neutre, lorsque les Mg₂Si s'oxydent, de l'oxyde de silicium se forme, le magnésium est oxydé et relâché en solution [15, 16]. Lorsque le précipité est entièrement oxydé, il n'est plus considéré comme un site anodique.

1.2.3 Les principaux hydroxydes et oxydes d'aluminium

La phase cristalline de l'hydroxyde d'aluminium dépend de la pression et de la température du milieu aqueux. Dans les conditions qui nous intéressent pour cette étude, la pression est de 12 bar et la température maximale est comprise entre 70 et 100°C. Dans ces conditions, selon le diagramme des phases d'hydroxyde d'aluminium (Figure 1.10) [17], de la bayérite et de la boehmite sont susceptibles de se former.

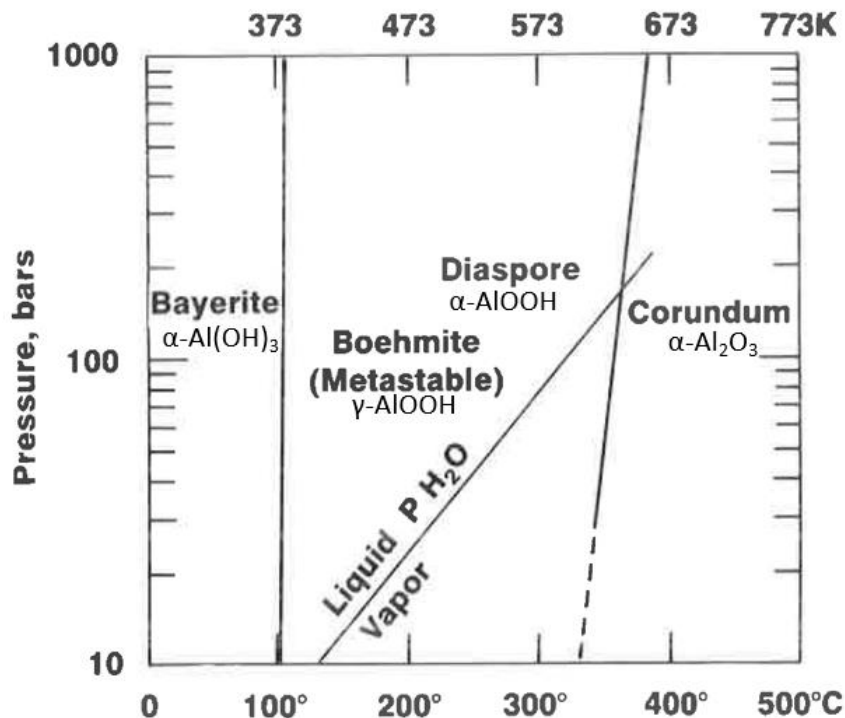


Figure 1.10 : Diagramme de phase des hydroxydes d'aluminium obtenu à la suite de calcul thermodynamique et d'essais de corrosion en eau déminéralisée ou en vapeur [17].

1.2.3.1 Les principaux hydroxydes cristallins : bayérite, gibbsite et boehmite

La bayérite et la gibbsite sont des trihydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La boehmite est un oxo-hydroxyde d'aluminium (AlOOH ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La bayérite et la gibbsite possèdent une maille monoclinique peu déformée (Tableau 1.5). Ainsi, leur maille peut être décrite de la manière suivante : les groupements hydroxydes -OH sont organisés selon une structure proche de l'hexagonale compact [17] et les atomes d'aluminium occupent un tiers des sites octaédriques disponibles.

Cette structure peut alors être décrite comme une superposition de couches de groupement hydroxydes et d'aluminium. Les couches de groupement hydroxydes sont divisées en deux types de couches A et B selon la position des groupements par rapport aux atomes d'aluminium. L'ordre d'empilement des deux couches A et B définit les tri-hydroxydes :

- pour la bayérite ($\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$), l'ordre est AB-BA
- pour la gibbsite ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$), l'ordre est AB-AB.

La Figure 1.11 présente les mailles monocliniques de la bayérite (a) et de la gibbsite (b). Le Tableau 1.5 résume les principales caractéristiques cristallographique de la bayérite et de la gibbsite [17].

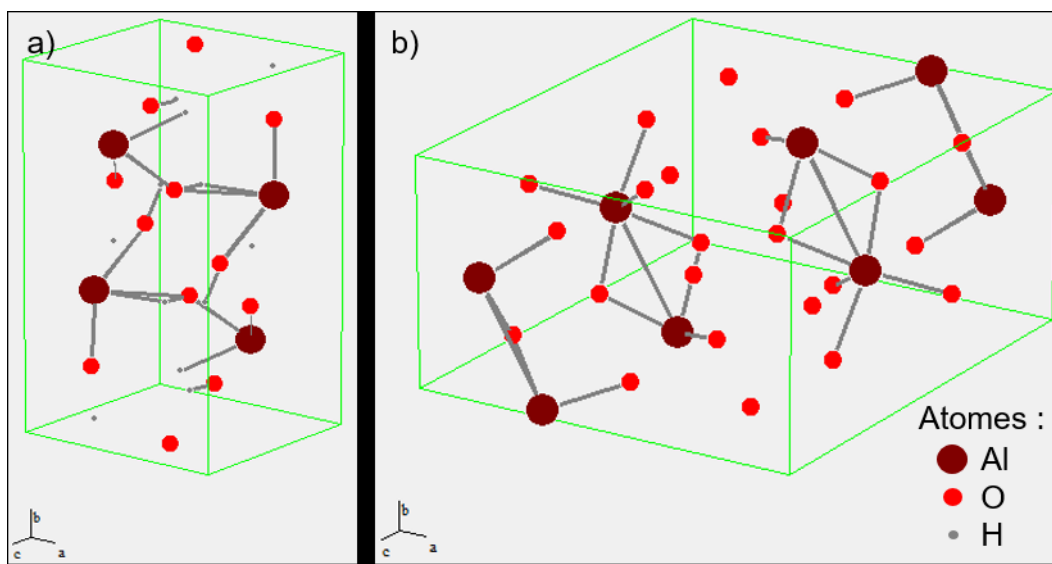


Figure 1.11 : Mailles cristallines de la bayérite (a) et de la gibbsite (b) (tracées à l'aide du logiciel PowderCell, à partir de [18] et [19]).

Tableau 1.5 : Propriétés cristallographiques des principaux hydroxydes d'aluminium [17]

| Phase | Formule chimique | Type de maille | Groupe d'espace | Paramètre de mailles | | | | Densité (g/cm ³) |
|----------|-----------------------------------|----------------|-----------------|----------------------|--------|--------|-------------|------------------------------|
| | | | | a (nm) | b (nm) | c (nm) | β (°) | |
| Bayérite | $\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$ | Monoclinique | C_{2h}^5 | 0,5062 | 0,8671 | 0,4713 | 90°27 | 2,53 |
| Gibbsite | $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$ | Monoclinique | C_{2h}^5 | 0,8684 | 0,5087 | 0,9136 | 94°34 | 2,42 |
| Boehmite | $\gamma - \text{AlOOH}$ | Orthorhombique | D_{2h}^{17} | 0,2868 | 0,1223 | 0,3692 | - | 3,01 |

La structure de la boehmite ($\gamma - \text{AlOOH}$) est composée de deux plans atomiques d' AlOOH (maille de la boehmite présentée en Figure 1.12). Les plans sont composés de chaînes formées par deux molécules de AlOOH étendues selon les axes (a) et (c) de la maille orthorhombique de la boehmite [17]. Les deux plans sont liés entre eux par des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles.

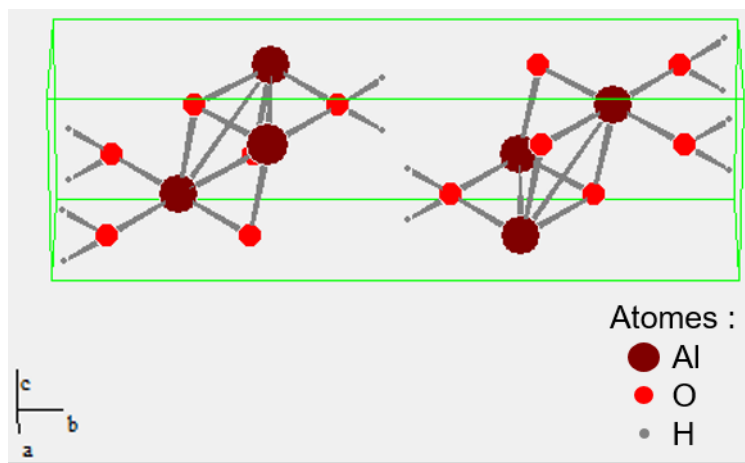


Figure 1.12 : Maille cristalline de la boehmite (tracée à l'aide du logiciel PowderCell à partir de [20]).

Cependant, en plus des hydroxydes cristallins, comme la bayérite et la boehmite, un autre hydroxyde pseudo cristallin est susceptible de se former en autoclave : la pseudo-boehmite [8].

1.2.3.2 La pseudo-boehmite

Dans la littérature [17], la pseudo-boehmite est décrite comme un gel de structure et de composition inhomogène. Cet hydroxyde est une phase nanocristalline.

La maille cristalline de la boehmite est composée de deux plans atomiques de AlOOH. Les deux plans sont liés par des liaisons hydrogènes [17]. Dans la pseudo-boehmite, la maille de boehmite est déformée : des molécules d'eau sont intercalées entre les deux plans atomiques de AlOOH [21]. De ce fait, la boehmite est hydratée, jusqu'à 30% massique de l'hydroxyde est de l'eau. Le taux d'hydratation dépend de l'historique de l'échantillon [17]. Lors d'une analyse de diffraction des rayons X, les raies de ce gel sont proches de celles de la boehmite [22].

1.2.3.3 L'oxyde η -Al₂O₃

Les hydroxydes d'aluminium sont métastables et se déshydratent lorsqu'ils sont chauffés par décomposition thermique [17]. Ces hydroxydes se transforment alors en oxyde d'aluminium en libérant de l'eau. La phase cristalline de cet oxyde dépend de la température (Figure 1.13). En particulier, la bayérite et la pseudo-boehmite se décomposent pour former l'oxyde η -Al₂O₃ lorsqu'ils sont chauffés à une température comprise entre 250°C et 650°C. Cette déshydratation de l'hydroxyde s'accompagne de la formation de pores [17]. La densité de l'oxyde η -Al₂O₃ est de 3,6 g/cm³ [17]. Sa maille présentée sur la Figure 1.14 est cubique spinelle de paramètre de maille 0,790 nm [17].

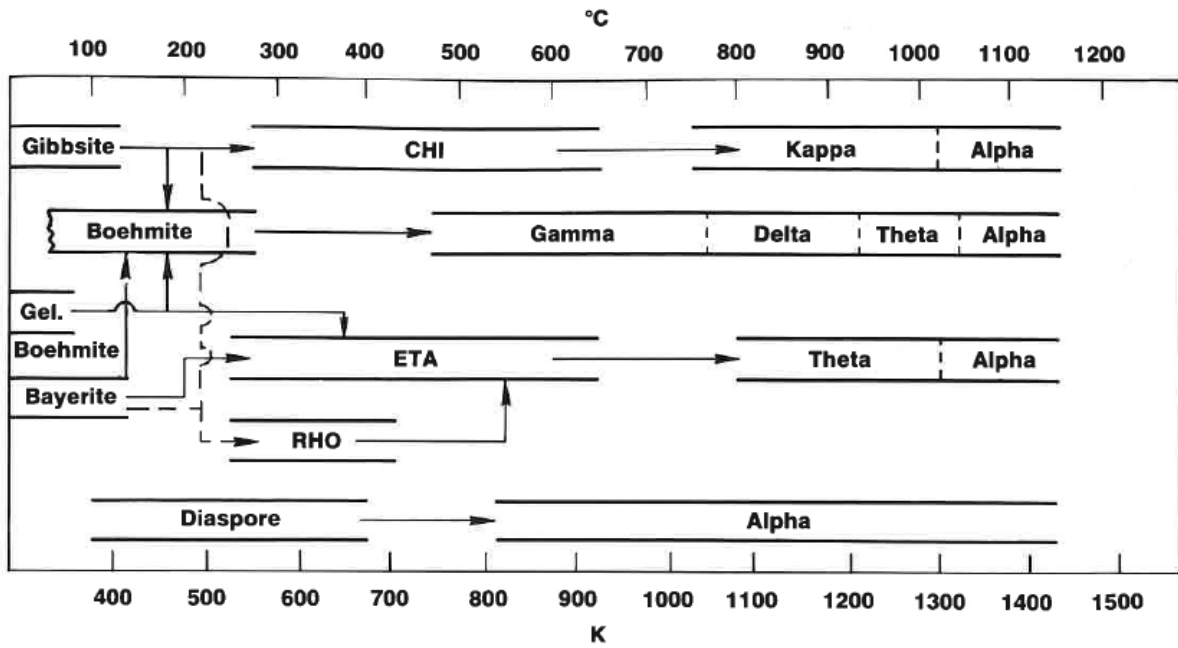


Figure 1.13 : Séquence de transformation des hydroxydes d'aluminium en oxyde selon la température, les termes en lettre grec (ex : ETA) représentent la phase cristalline de l'oxyde [17].

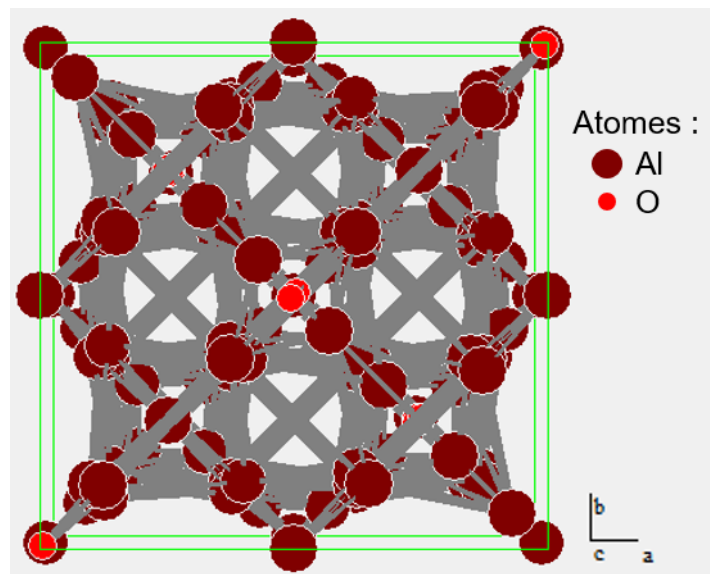


Figure 1.14 : Maille de l'oxyde η -Al₂O₃ (tracée à l'aide du logiciel PowderCell à partir de [19]).

1.2.4 Structure multicouche du film d'hydroxyde

Lors d'essais de corrosion aqueuse à une température comprise entre 50 et 250°C, la formation d'un film d'hydroxyde d'aluminium est observée en surface des échantillons. Ce film est composé de trois couches distinctes. Les trois couches du film sont [17] :

- Une couche interne compacte de pseudo-boehmite en contact avec le métal,
- Une couche externe cristalline (boehmite ou bayérite selon la température de l'essai), en contact avec la solution,
- Une fine couche intermédiaire de nanocristallites de boehmite, prise en sandwich entre les deux précédentes couches.

Dans le cas de l'AlFeNi corrodé dans de l'eau déminéralisée en autoclave à 250°C pendant 13 jours, la structure observée du film d'hydroxyde est présentée sur la Figure 1.15 [8].

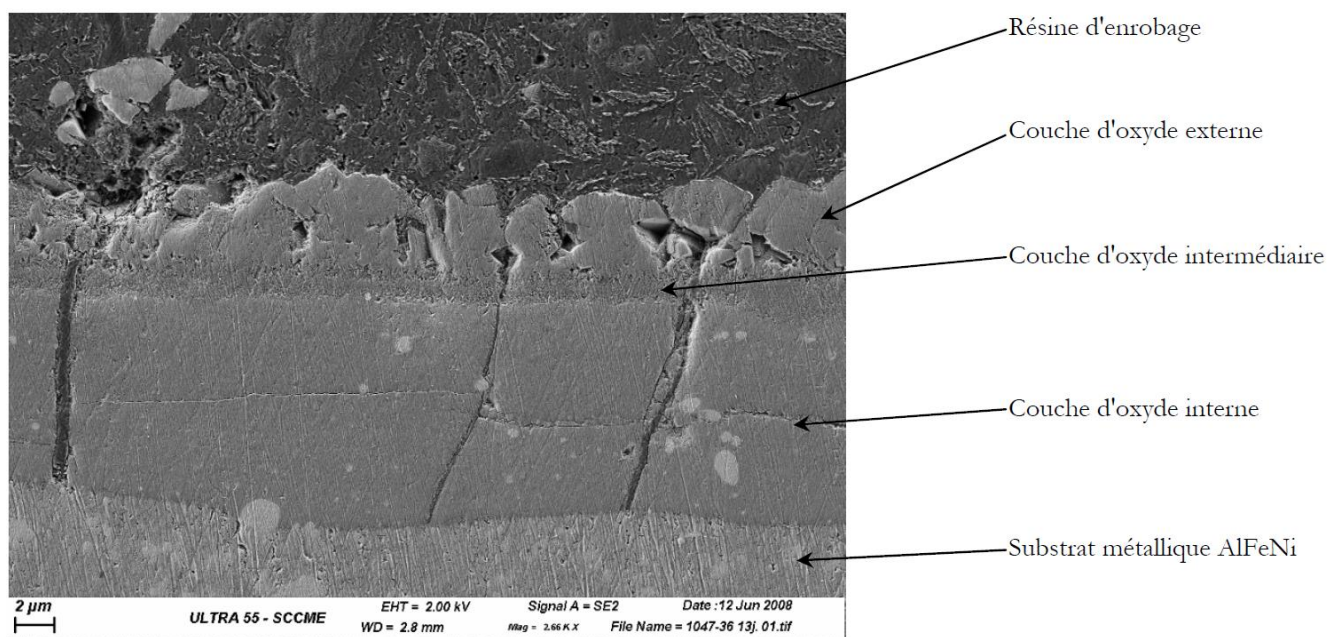


Figure 1.15 : Micrographie au MEB d'un film d'hydroxyde formé sur l'AlFeNi corrodé 13 jours à 250°C [8] :

« Couche d'oxyde externe » : gros cristaux micrométriques de boehmite;

« Couche d'oxyde intermédiaire » : petits cristaux longitudinaux de boehmite;

« Couche d'oxyde interne » : pseudo-boehmite.

Enfin, l'observation de la croissance des couches d'hydroxyde lors des premiers jours de corrosion a permis de proposer des mécanismes de corrosion pour les alliages d'aluminium.

1.2.5 Les mécanismes d'oxydation de corrosion généralisée

Les mécanismes d'oxydation de corrosion généralisée des alliages d'aluminium semblent suivre un modèle composé de plusieurs étapes majeures. Ce modèle a été proposé à la suite d'observations faites sur la corrosion de l'AlFeNi [8] et sur de l'aluminium pur à 99,995% [23]. Ce modèle semble pouvoir s'étendre à la corrosion d'autres alliages d'aluminium comme le 6061-T6. Par soucis de simplification seules les deux couches principales d'hydroxyde sont prises en compte : la couche interne de pseudo-boehmite et la couche externe d'hydroxyde cristallin.

L'eau du milieu aqueux pénètre dans le film d'hydroxyde. La matrice métallique est oxydée à l'interface entre l'alliage et l'hydroxyde. Des cations d'aluminium sont ainsi produits.

Une partie des cations $Al(III)$ précipitent et participent alors à l'édification de la pseudo-boehmite (couche interne de la Figure 1.16). En effet, ils réagissent avec les ions OH^- présents à l'interface métal-hydroxyde à la suite de la réduction de l'eau et à l'oxydation du métal. La pseudo-boehmite progresse donc au sein du métal par dissolution de la matrice métallique. La dissolution métallique va créer des lacunes à l'interface métal-hydroxyde. Cette accumulation de lacunes crée des cavités qui libèrent de l'espace disponible pour la croissance interne de l'hydroxyde.

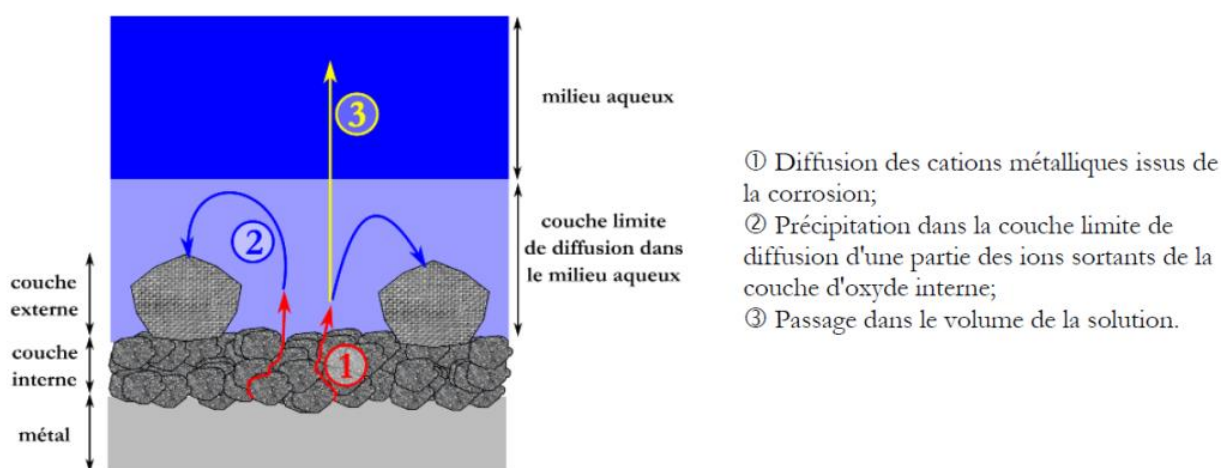


Figure 1.16 : Schéma illustrant la diffusion des ions aluminium à travers l'hydroxyde [8]

La fraction des cations $Al(III)$ qui ne participent pas à l'édification de la couche interne est transportée jusqu'au milieu aqueux (chemin 1 en rouge sur la Figure 1.16). La force motrice de la diffusion des ions aluminium est le gradient de concentration d'ions entre l'interface métal-hydroxyde et la solution. Ces ions relâchés en solution peuvent précipiter en surface pour former l'hydroxyde cristallin (couche externe de la Figure 1.16, chemin 2 en bleu), ou rester en solution (chemin 3 en jaune de Figure 1.16). La quantité d'aluminium relâché en solution est limitée par la limite de solubilité des hydroxydes d'aluminium en solution. Cette solubilité dépend du pH et de la température de la solution aqueuse.

1.2.6 Bilan

En milieu aqueux, les alliages d'aluminium sont naturellement recouverts d'un film passif d'hydroxyde d'aluminium. Ce film permet une bonne tenue des alliages d'aluminium à la corrosion généralisée. La corrosion généralisée en milieu aqueux neutre se traduit par une diminution d'épaisseur du métal uniforme et régulière. Le film d'hydroxyde d'aluminium possède une structure multicouche :

- La couche externe cristalline est en contact avec le milieu aqueux, sa phase cristalline dépend de la pression et de la température,
- La couche interne est composée de pseudo-boehmite.

La couche interne croît en remplaçant la matrice oxydée (croissance interne). Plus précisément, le milieu aqueux traverse l'hydroxyde et provoque l'oxydation de l'aluminium. Les cations d'aluminium ainsi formés soit

précipitent immédiatement pour former la structure de la pseudo-boehmite, soit sont relâchés en solution. Une partie des ions relâchés précipitent en surface pour former la couche externe d'hydroxyde cristallin (croissance externe).

Cependant, de la corrosion localisée peut être observée au sein des alliages d'aluminium. Ce type de corrosion peut être provoqué par un couplage galvanique entre les précipités micrométriques présents dans l'alliage et la matrice d'aluminium.

Dans le 6061-T6, deux types de précipités micrométriques sont présents : les intermétalliques enrichis en fer (IMF) et les Mg_2Si grossiers. Les IMF, plus nobles que l'aluminium, ont un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice : il y a une accélération de l'oxydation de l'aluminium autour des IMF. Cette accélération se traduit par l'apparition d'amas d'hydroxyde d'aluminium autour des précipités.

Les Mg_2Si grossiers, moins nobles que l'aluminium, ont un comportement anodique : ils se corrodent alors que la matrice est intacte autour d'eux. Lors du processus de corrosion, le magnésium est relâché en solution sous forme de cations Mg^{2+} .

Enfin, les mécanismes de corrosion évoqués précédemment ont été étudiés de manière générale lors d'essais en autoclaves. Dans le cas des réacteurs nucléaires expérimentaux, il est important de se rapprocher des conditions de fonctionnement des réacteurs. Pour cela, certains paramètres de corrosion sont importants à prendre en compte, comme le pH, le flux de chaleur, l'irradiation neutronique, la température, la pression et la vitesse d'écoulement. Ces paramètres ont été pris en compte lors d'études réalisées pour utiliser le 6061 comme gaine de combustible dans les réacteurs nucléaires de recherche aux États-Unis.

1.3 ETUDES DE LA CORROSION AQUEUSE DU 6061-T6 EN BOUCLE

Des études ont été réalisées dans le but d'évaluer la tenue à la corrosion du 6061-T6 et la croissance de l'hydroxyde sur cet alliage dans un milieu « réacteur expérimental ». Le milieu de corrosion « réacteur expérimental » est constitué d'eau dé-ionisée dont le pH est compris entre 4,5 et 7, ajusté avec de l'acide nitrique. Ces études ont été réalisées en boucle de corrosion et sont détaillées par la suite.

1.3.1 Description des études en boucle de corrosion

Plusieurs auteurs ont étudié la corrosion du 6061 dans les conditions de fonctionnement des réacteurs expérimentaux : Griess et English pour l'HFIR (High Flux Isotope Reactor) et Pawel pour l'ANS (Advanced Neutron Source). Pour leurs essais de corrosion, quatre paramètres sont pris en compte :

- La température de l'échantillon (>105°C),
- Le pH (entre 4,5 et 6,5),
- Le flux de chaleur (>0,7 MW/m²),
- La vitesse d'écoulement du milieu « réacteur expérimental » (>3 m/s).

L'influence de ces trois paramètres sur la corrosion du 6061 est mise en évidence lors d'études en boucle de corrosion. La composition chimique du 6061 utilisé par les auteurs est détaillé dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Compositions chimiques massiques de l'alliage d'aluminium 6061-T6 utilisé lors des essais en boucle de corrosion

| Auteurs | Mg (%mass.) | Si (%mass.) | Cu (%mass.) | Cr (%mass.) | Fe (%mass.) | Al (%mass.) |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Griess [24–26] | 1,15 | 0,39 | 0,29 | 0,18 | 0,41 | Reste |
| Pawel [11, 27, 28] | 1,0 | 0,6 | Traces | Traces | Traces | Reste |
| English [7] | 0,15 | 0,4-0,8 | 0,15-0,4 | 0,15-0,35 | 0,7 | Reste |

Pour ces études, les trois auteurs ont utilisé une boucle de corrosion de conception similaire (Figure 1.17). Les échantillons utilisés sont de forme rectangulaire avec un canal au centre de la pièce (Figure 1.17). Ce canal permet de faire circuler l'eau de refroidissement (i.e. le milieu de corrosion). Les échantillons sont chauffés par effet Joule dans le but de créer un flux de chaleur à travers l'épaisseur d'hydroxyde. Des thermocouples dans l'eau, dans le métal et à l'interface hydroxyde/eau permettent de suivre l'évolution de la température dans le canal. Après chaque passage dans le canal de l'échantillon, l'eau est filtrée à l'aide de résines (Figure 1.17). Après corrosion, les échantillons sont enrobés puis polis pour les mesures d'épaisseurs d'hydroxyde. Les conditions de corrosion de chaque étude sont détaillées dans le Tableau 1.7.

A la suite de ces études, une analyse par diffraction des rayons X est effectuée pour caractériser le produit de corrosion. Cette analyse révèle que la phase cristalline de l'hydroxyde est de la boehmite pour les études de Griess et Pawel.

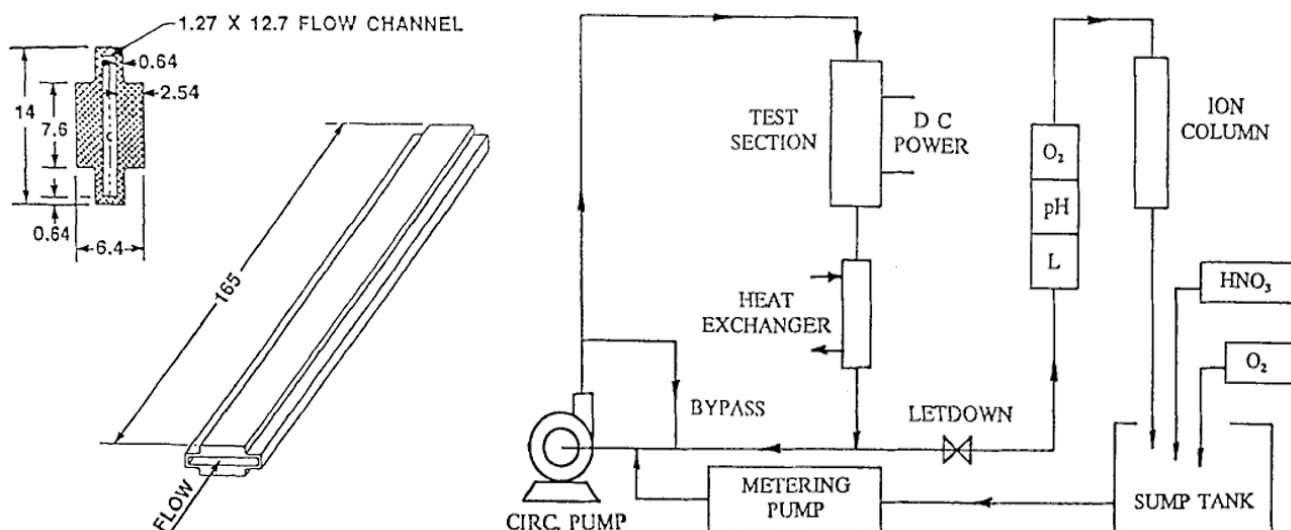


Figure 1.17 : Dimensions des échantillons et schéma de la boucle de corrosion utilisée par Griess [11]

Tableau 1.7 : Conditions de corrosion des études en boucle

| Auteurs | Température des échantillons | Flux de chaleur | Temps de corrosion | Vitesse d'écoulement | Milieu de corrosion |
|--------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------------|
| Griess [24-26] | Entre 150 et 260°C | Entre 3 et 6,5 MW/m ² | 10 jours | 12,5 m/s | pH entre 5 et 6,5 (acide nitrique dilué) |
| Pawel [11, 27, 28] | Entre 105 et 208°C | Entre 5 et 20 MW/m ² | Jusqu'à 31 jours | Entre 3 et 28 m/s | pH entre 4,5 et 6 (acide nitrique dilué) |
| English [7] | Entre 170 et 260°C | - | 10 jours | Entre 6 et 32 m/s | Eau déminéralisée |

1.3.2 Effet de la pression, de la température et du pH sur la croissance de l'hydroxyde

Pawel et Griess ont testé l'impact de plusieurs paramètres sur la croissance de l'hydroxyde : leurs essais ont varié la pression, le pH, la température et flux de chaleur. A la suite de leurs essais, les épaisseurs d'hydroxyde ont été mesurées et l'impact de chaque paramètre sur la croissance de l'hydroxyde a ainsi pu être évalué.

Pression :

Les tests réalisés entre 5 et 63 bar montrent que la pression ne semble pas avoir d'effet marqué sur la croissance de l'hydroxyde : pour 10 jours de corrosion, à une température d'échantillon de 160-180°C, à un pH de 5, avec une vitesse d'écoulement de 12,5 m/s et un flux de chaleur de 5 MW/m², les épaisseurs d'hydroxyde sont constantes entre 15 et 20 µm pour des valeurs de pression comprises entre 5 et 63 bar [24-26].

Température :

Différentes températures d'échantillons ont été testées pour des valeurs comprises entre 120°C et 300°C à un pH de 5 et pour une vitesse d'écoulement de 12,5 m/s [24–26, 28]. Ces températures ont été obtenues en augmentant le flux de chaleur passant à travers l'échantillon. La Figure 1.18 présente les épaisseurs d'hydroxyde selon la température. Il est observé qu'une augmentation de la température provoque une accélération de la croissance de l'hydroxyde.

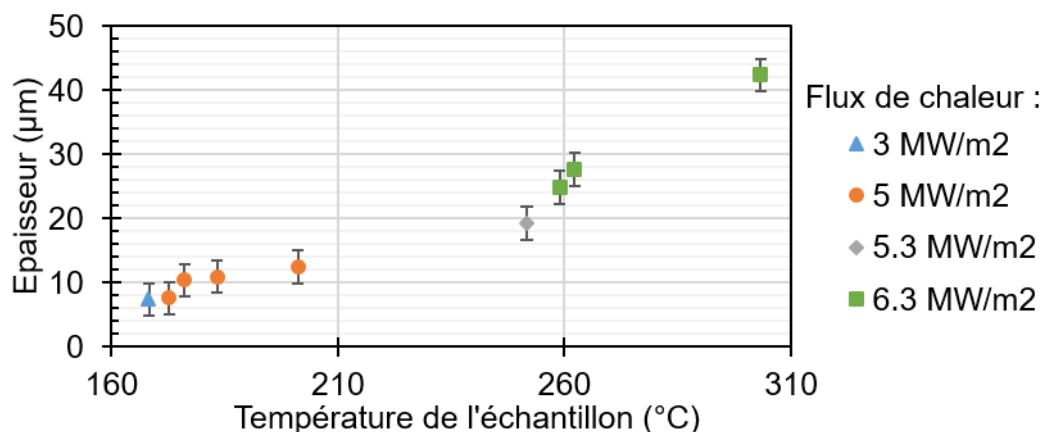


Figure 1.18 : Epaisseur d'hydroxyde selon la température de l'échantillon et du flux de chaleur pour une vitesse d'écoulement de 12,5 m/s et à un pH de 5 (tracé à partir de [25]).

pH :

Différentes valeurs de pH comprises entre 4,5 et 6,5 ont été testées. La Figure 1.19 présente les épaisseurs d'hydroxyde selon le pH pour des essais de corrosion ayant eu lieu dans deux différents ensembles de condition de corrosion [24–26, 28]. Il est observé qu'un pH de 5 permet de réduire les épaisseurs d'hydroxyde.

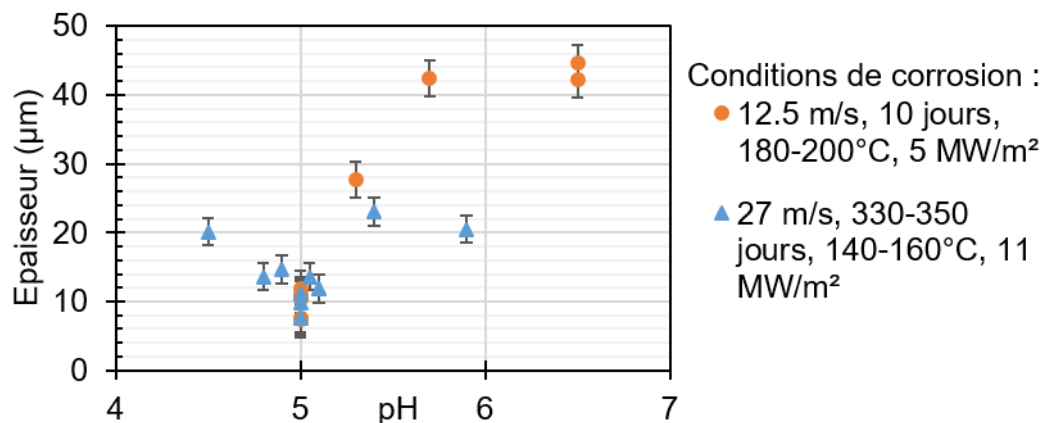


Figure 1.19 : Epaisseurs d'hydroxyde selon le pH pour deux ensembles de conditions de corrosion (tracé à partir de [24–26, 28])

Griess et Pawel ont étudié l'effet de la pression, de la température et du pH sur la croissance de l'hydroxyde. Un autre paramètre possède un effet sur la corrosion des alliages d'aluminium et la croissance de l'hydroxyde : la vitesse de l'écoulement.

1.3.3 Effet de la vitesse d'écoulement sur la corrosion et la croissance de l'hydroxyde

Dans cette partie, la corrosion de l'alliage 6061-T6 et la croissance de l'hydroxyde ont été étudiées selon plusieurs vitesses d'écoulement.

1.3.3.1 Corrosion des alliages d'aluminium sous érosion

English s'est intéressé à l'effet de la vitesse d'écoulement sur le taux de corrosion du 6061-T6 [7]. Le taux de corrosion est l'épaisseur d'aluminium consommé pendant une certaine période.

Plus précisément, avant d'être placé dans la boucle, la masse des échantillons a été mesurée. Après corrosion, l'hydroxyde a été dissout par attaque chimique, puis, la masse des échantillons a été à nouveau mesurée. La différence de masse des échantillons entre avant et après les essais est négative et correspond à la masse d'aluminium corrodé. Cette masse est divisée par la surface des échantillons pour obtenir l'épaisseur de métal consommé. Cette épaisseur est ensuite divisée par le temps de corrosion (10 jours) pour obtenir le taux de corrosion.

La Figure 1.20.a présente l'évolution du taux de corrosion à trois températures (170, 200 et 260°C) en fonction de la vitesse d'écoulement. Il est observé pour les trois températures, qu'à partir de 15 m/s, la dégradation de l'aluminium est fortement accélérée lorsque la vitesse d'écoulement augmente. Cette accélération de la dégradation est qualifiée d'érosion de l'aluminium. Pour des vitesses inférieures à 15 m/s, il n'y a pas d'érosion, la vitesse d'écoulement n'a que très peu d'influence sur la dégradation de l'aluminium

La prise de masse surfacique des échantillons (PDMS) a aussi été mesurée pendant les essais. La prise de masse des échantillons est due à la formation de l'hydroxyde. Le rapport de cette prise de masse sur la masse d'aluminium corrodé correspond à la dissolution de l'hydroxyde : plus le rapport tend vers 0, plus la dissolution de l'hydroxyde est importante. Ce rapport est présenté sur la Figure 1.20.b en fonction de la vitesse d'écoulement.

L'hydroxyde formé en surface des échantillons est de la boehmite (DRX). Ainsi, s'il n'y avait pas de dissolution de l'hydroxyde, alors ce rapport serait de 2,22. Pour une vitesse d'écoulement comprise entre 6 et 15 m/s, ce rapport est compris entre 1 et 2 : il y a une faible dissolution de l'hydroxyde. Pour une vitesse supérieure à 15m/s, en régime d'érosion, ce rapport tend rapidement vers 0 : plus la vitesse augmente, plus la dissolution de l'hydroxyde est importante.

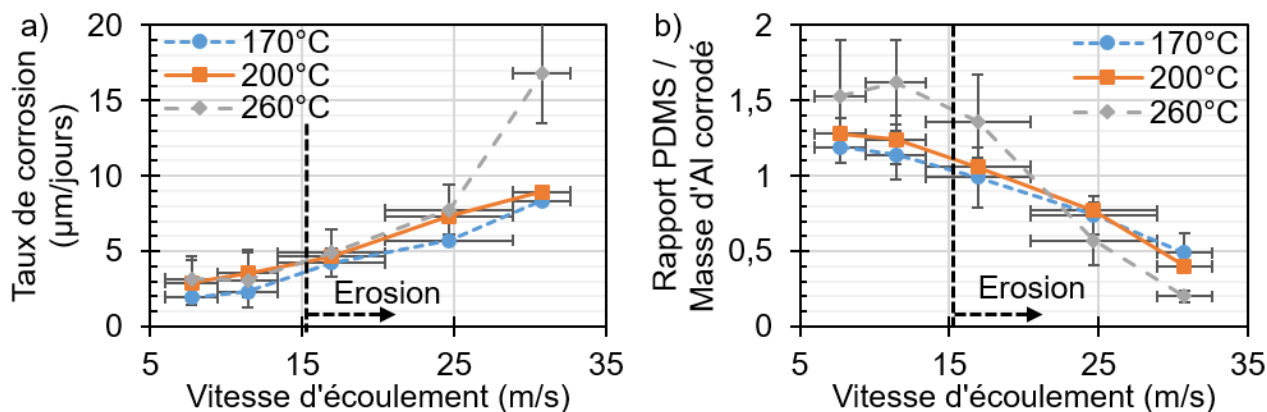


Figure 1.20 : (a) Evolution du taux de corrosion (épaisseur de métal consommé moyennée sur 10 jours) selon la vitesse d'écoulement et (b) évolution du rapport de la prise de masse surfacique des échantillons (PDMS) sur la masse d'aluminium corrodé selon la vitesse d'écoulement, pour trois températures en eau déminéralisée et pour 10 jours de corrosion (tracé à partir de [7])

1.3.3.2 Croissance de l'hydroxyde sous érosion

La boucle de corrosion Baccara (BANc de Caractérisation d'Assemblage de Réacteurs Avancés) a été utilisée au CEA de Cadarache dans le but d'étudier l'effet de l'érosion sur la croissance de l'hydroxyde à la surface de l'alliage 6061-T6 [29]. Les conditions de corrosion sont les suivantes :

- Temps de corrosion : jusqu'à 8000h (333 jours),
- Vitesse d'écoulement : 15m/s ou 0 m/s (i.e. avec renouvellement du milieu de corrosion à 0m/s),
- Température : 50°C,
- pH : entre 5 et 6,35, pH moyen à 5,7.

Le pH augmente au cours de l'essai. Il a été nécessaire de l'ajuster plusieurs fois pendant l'expérience par ajout d'acide nitrique.

Toutes les 2000h (83 jours), l'essai de corrosion est interrompu pour examiner les échantillons. En effet, la prise de masse des échantillons est relevée et les épaisseurs d'hydroxyde sur les échantillons sont mesurées à l'aide d'une sonde à courants de Foucault. L'utilisation d'une telle sonde permet d'effectuer des examens non destructifs pour l'échantillon et pour l'hydroxyde.

La section d'essai utilisée est présentée sur la Figure 1.21.a. Elle est divisée en deux zones. Dans la première zone, la vitesse d'écoulement est de 15m/s. Dans la deuxième zone où la solution de corrosion est quasi-stagnante, une faible partie de l'eau est déviée pour renouveler le milieu de corrosion. Les porte-échantillons de ces zones peuvent accueillir six échantillons chacun.

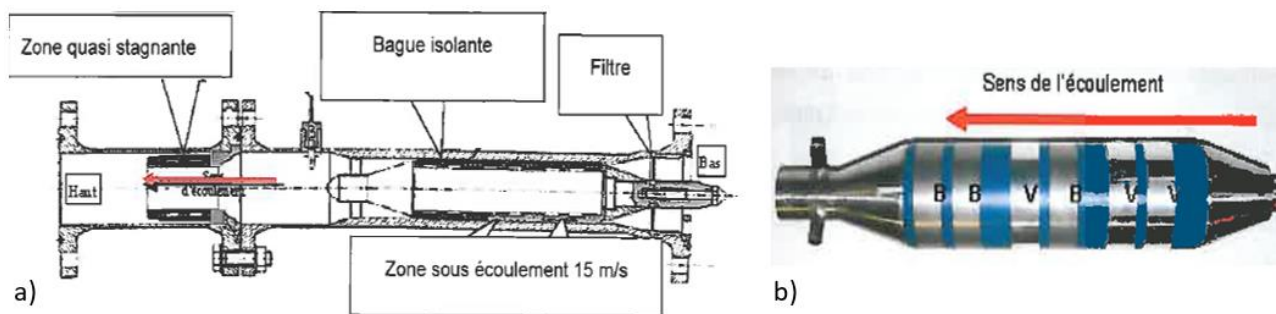


Figure 1.21 : a) Section d'essai utilisée lors de l'expérience Baccara; b) porte-échantillon avec six échantillons dans la zone sous écoulement [29]

Dans cette section d'essai, les échantillons utilisés sont des bagues de diamètre 64mm, d'épaisseur 8 mm et de largeur 25mm. Une bague isolante en PPS (polyphénylène sulfure) est placée entre chaque échantillon pour éviter toute corrosion galvanique entre les échantillons (Figure 1.21.b).

La Figure 1.22 présente les épaisseurs d'hydroxyde mesurées sur les échantillons corrodés. L'hydroxyde est bien plus épais avec une vitesse d'écoulement de 15m/s que pour un milieu avec un simple renouvellement. Cette observation est attribuée à l'érosion qui cause une importante attaque de la matrice et une accélération de la croissance de l'hydroxyde.

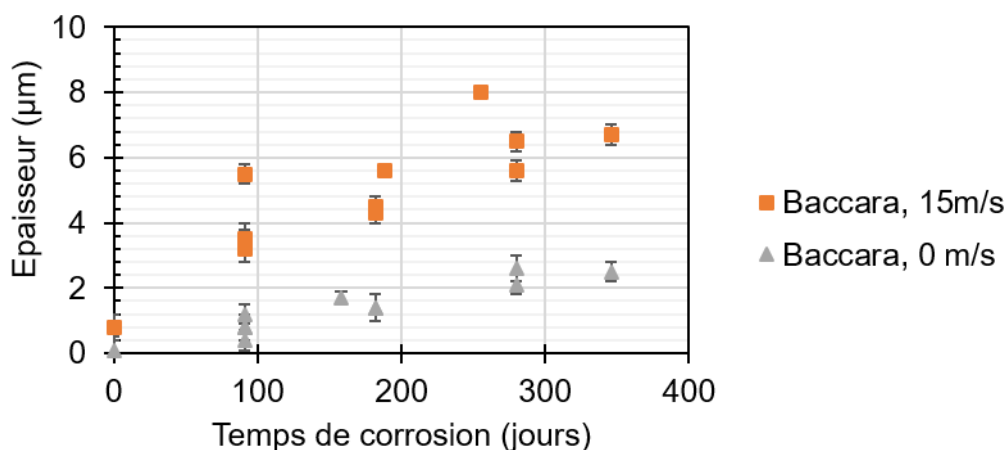


Figure 1.22 : Epaisseurs d'hydroxyde mesurées sur les échantillons corrodés dans la boucle Baccara (tracé à partir de [29])

Lors d'essais de corrosion en boucle, de l'érosion est observée pour une vitesse d'écoulement supérieure à 15m/s. Cette érosion se traduit par une accélération de la corrosion de l'alliage 6061-T6, une importante dissolution de l'hydroxyde d'aluminium et une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde.

A partir des essais réalisés en boucle de corrosion, les auteurs ont proposé un modèle empirique permettant de prédire la croissance des épaisseurs d'hydroxyde selon la vitesse d'écoulement, le pH, la température et le temps de corrosion.

1.3.4 Les modèles empiriques de croissance d'hydroxyde

Lors d'essais en boucle de corrosion, les principaux auteurs dont les résultats ont été cités dans la partie précédente ont montré que quelques soient les conditions de corrosion, la vitesse de croissance de l'épaisseur X_{oxyde} d'hydroxyde d'aluminium suit une loi de la forme [28] :

$$\frac{dX_{oxyde}}{dt} = \frac{k}{X_{oxyde}^p} \quad (\text{Equation 1.3.4.a})$$

Les coefficients k et p constants dépendent des conditions de corrosion. Plus précisément, k est décrit à l'aide d'une relation de type Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{R * T}\right) \quad (\text{Equation 1.3.4.b})$$

Q est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits et T la température. Selon le choix des paramètres de corrosion, les valeurs des coefficients et de l'énergie d'activation diffèrent. Chaque auteur a donc adapté les valeurs des coefficients selon le domaine d'application des essais de corrosion.

1.3.4.1 Modèle de Griess et de Pawel

A partir des observations des essais de corrosion en boucle, Griess a mis au point un modèle empirique pour estimer les épaisseurs d'hydroxyde sur le combustible dans le High Flux Isotope Reactor. Les coefficients du modèle sont ajustés par les données des essais [25] :

$$X_{oxyde} = 11252 * t^{0,778} * \exp\left(\frac{14600}{T}\right) \quad (\text{Equation 1.3.4.1.a})$$

X_{oxyde} est l'épaisseur d'hydroxyde en μm , t le temps de corrosion en heure et T la température à l'interface hydroxyde/eau en K. Selon l'auteur, seule la température influence significativement la croissance de l'hydroxyde, ce paramètre est donc le seul pris en compte pour le modèle. Le pH a aussi une influence sur les épaisseurs d'hydroxyde mais il n'est pas pris en compte dans ce modèle. Ce modèle est valable uniquement pour un pH de 5.

En application, le modèle empirique de Griess semble sous-estimer les épaisseurs d'hydroxyde, c'est pourquoi Pawel a aussi travaillé sur la corrosion du 6061 en boucle de corrosion dans le but de compléter les données de Griess et de proposer un nouveau modèle empirique [27] :

$$X_{oxyde} = (X_0^{1,3551} + 1,351 * k * t)^{0,74} \quad (\text{Equation 1.3.4.1.b})$$

X_0 est à l'épaisseur d'hydroxyde en μm à $t=0$. Le coefficient k est donné par :

$$k = 6,388 * 10^7 * \exp\left(\frac{-9154}{T + 1,056 * \phi}\right) \quad (\text{Equation 1.3.4.1.c})$$

où ϕ est le flux de chaleur en MW/m^2 .

Pawel considère que la température, le pH, la vitesse d'écoulement et le flux de chaleur influencent la croissance de l'hydroxyde. Cependant, l'auteur ne prend en compte que l'effet du flux de chaleur et de la température dans son modèle. C'est pourquoi d'autres auteurs ont choisi de reprendre les données de Griess et Pawel dans le but de modifier le modèle en prenant en compte le pH et la vitesse d'écoulement dans la boucle de corrosion.

1.3.4.2 Modèle de Kim et Hofman

Kim et Hofman [30] ont compilé les données des essais de Pawel et Griess. Repartant de la forme du modèle de Pawel, ils ont différencié les effets de chaque paramètre. Ils ont aussi pris en compte l'effet de l'irradiation neutronique en compilant des données obtenues en réacteur sur le 6061 utilisé comme gaine de combustible lors d'essais dans l'Advanced Test Reactor.

Le modèle développé est de la même forme que les modèles précédents : $X_{oxyde} = (X_0^{p+1} + (p + 1) * k * t)^{1/(1+p)}$ (Equation 1.3.4.2.a). X_{oxyde} est l'épaisseur d'hydroxyde en μm , et t le temps en heure. Le coefficient p dépend indirectement de la température de l'interface hydroxyde/métal et du pH à travers la solubilité de l'hydroxyde C_s [31] (Equation 1.3.4.2.b) :

$$p = 0,12 + 9,22 * \exp\left(-\frac{C_s}{6,82 * 10^{-9}}\right) \quad (\text{Equation 1.3.4.2.b})$$

avec $\ln C_s = \left(13,79 + \frac{1211,16}{T}\right) * (0,041pH^2 - 0,41pH - 0,07)$ (Equation 1.3.4.2.c).

Le coefficient k de l'équation 1.3.4.2.a est décrit à l'aide d'une relation de type Arrhenius :

$$k = 3,9 * 10^5 * \exp\left(\frac{-6071}{T + AB \frac{\Phi * X_{oxyde}}{k_t}}\right) \quad (\text{Equation 1.3.4.2.d})$$

T est la température à l'interface hydroxyde/métal. Le terme $\frac{\Phi * X_{oxyde}}{k_t}$ est ajouté pour prendre en compte le gradient de température lié au flux de chaleur Φ (MW/m^2) dans l'épaisseur d'hydroxyde X_{oxyde} (μm). k_t est la conductivité thermique de la boehmite : $2,25 \text{ W/m/K}$ [25]. Une augmentation du flux de chaleur provoque une augmentation de l'épaisseur du film d'hydroxyde et réciproquement.

Cependant, deux coefficients correctifs A et B sont ajoutés dans l'équation 1.3.4.2.d. Le coefficient A prend en compte l'effet de la vitesse d'écoulement :

$$A = 0,43 + \frac{3,21}{1 + \exp\left(\frac{13,39 - v_c}{3,6}\right)} \quad (\text{Equation 1.3.4.2.e})$$

Une augmentation de la vitesse d'écoulement v_c (m/s) provoque une augmentation de l'épaisseur d'hydroxyde en dégradant l'intégrité du film d'hydroxyde. En effet, en boucle de corrosion sans flux de chaleur, une augmentation du débit augmente la porosité du film d'hydroxyde [31].

En réacteur, à cause des défauts créés dans l'hydroxyde, les oxydants O_2 et H_2O migrent de la solution à l'interface hydroxyde/métal plus rapidement : la distance effective qu'ils parcourent diminue [30]. Pour prendre en compte cette « diminution » d'épaisseur, le coefficient B est rajouté dans l'équation 1.3.4.2.d. Sa valeur est ajustée sur les données obtenues en pile : $B=0,37$. Ce modèle est le seul à prendre en compte les effets de l'irradiation neutronique.

1.3.5 Bilan

En milieu « réacteur de recherche », la corrosion du 6061 a été abondamment étudiée avec comme objectif final de l'utiliser comme gaine de combustible. Les études menées en boucle de corrosion ont permis de montrer l'effet de certains paramètres :

- Une augmentation de la température de l'échantillon provoque une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde en phase boehmite,
- A température d'eau et vitesse d'écoulement constante, une augmentation du flux de chaleur provoque une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde,
- Un pH de 5 limite les épaisseurs d'hydroxyde,
- La chimie de l'eau (pH, ions en solutions) a une forte influence sur la corrosion du 6061,
- Pour une vitesse d'écoulement supérieure à 15 m/s en phase boehmite, de l'érosion est observée sur le 6061-T6 : la dégradation de l'aluminium et la dissolution de l'hydroxyde sont très importantes et dépendent de la vitesse d'écoulement.

A partir des épaisseurs d'hydroxyde mesurées lors des études de corrosion en boucle, plusieurs auteurs ont proposé des modèles empiriques de croissance des hydroxydes sur les alliages d'aluminium en fonction des conditions de corrosion. Le Tableau 1.8 rassemble ces modèles empiriques. Les notations sont les suivantes :

- X_{oxyde} : épaisseur d'hydroxyde en μm
- t : temps de corrosion en heure
- T : température à l'interface hydroxyde/eau en K
- k_t : conductivité thermique de la boehmite (2,25 W/m/K).

Tableau 1.8 : Modèles empiriques de prédiction des épaisseurs d'hydroxyde

| Auteurs | Modèles | Domaine d'utilisation |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Griess [25] | $X_{oxyde} = 11252 * t^{0,778} * \exp\left(\frac{14600}{T}\right)$ | Température : entre 150 et 260°C Flux de chaleur : entre 3 et 6,5 MW/m ² Vitesse d'écoulement : entre 10 et 12,5 m/s pH=5 |
| Pawel [27] | $X_{oxyde} = (X_0^{1,3551} + 1,351 * k * t)^{0,74}$ Avec $k = 6,388 * 10^7 * \exp\left(\frac{-9154}{T+1,056*\phi}\right)$ | Température : entre 105 et 208°C Flux de chaleur : entre 5 et 20 MW/m ² Vitesse d'écoulement : entre 9 et 28 m/s pH : entre 4,5 et 6,0 |
| Kim et Hofman [30] | $X_{oxyde} = (E_o^{p+1} + (p + 1) * k * t)^{1/(1+p)}$ Avec $p = 0,12 + 9,22 * \exp\left(-\frac{C_s}{6,82*10^{-9}}\right)$ Où $\ln C_s = \left(13,79 + \frac{1211,16}{T}\right) * (0,041pH^2 - 0,41pH - 0,07)$ Et $k = 3,9 * 10^5 * \exp\left(\frac{-6071}{T+AB\frac{\phi * X_{oxyde}}{k_t}}\right)$ Où $A = 0,43 + \frac{3,21}{1+\exp\left(\frac{13,39-v_c}{3,6}\right)}$ et $B = 0,37$ | Température : entre 105 et 260°C Flux de chaleur (ϕ) : entre 0,7 et 20 MW/m ² Vitesse d'écoulement (v_c) : entre 3 et 28 m/s pH : entre 4,5 et 6,5 Prise en compte de l'effet de l'irradiation neutronique. |

Parmi les modèles de croissance d'hydroxyde, le modèle de Kim et Hofman prend en compte l'effet de l'irradiation neutronique. En effet, il est observé des effets de l'irradiation sur la microstructure du 6061-T6, sur la corrosion du 6061-T6 et sur l'hydroxyde. Ces effets sont détaillés par la suite.

1.4 EFFET DE L'IRRADIATION NEUTRONIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DU 6061-T6

Dans les réacteurs expérimentaux nucléaires, la fission de l'uranium 235 est utilisée pour produire un flux de neutrons [32]. L'occurrence de cette fission dépend de la probabilité d'interaction des neutrons avec les noyaux d'uranium. La section efficace de fission liée à cette probabilité est plus élevée pour des neutrons de faible énergie : elle est de 300 barn pour une énergie $E = 0,025$ eV contre 1 barn pour $E > 1$ MeV (1 barn = 10^{-24} cm²).

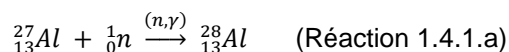
Cependant, lors de la fission, les neutrons produits ont une forte énergie ($E > 1$ MeV). Ainsi, dans les réacteurs où les alliages d'aluminium sont utilisés, pour auto-entretenir les réactions de fission, il est nécessaire d'utiliser un modérateur : les neutrons perdent de leur énergie par chocs successifs sur des noyaux légers. L'occurrence de ces chocs dépend des sections efficaces de diffusion du modérateur. Par exemple, pour l'hydrogène de l'eau légère, la section efficace de diffusion est de 4 barns pour $E > 1$ MeV et 20 barns pour $E = 0,025$ eV. Une fois que les neutrons produits ont perdu suffisamment d'énergie, ils peuvent provoquer une fission à leur tour. Les neutrons de forte et faible énergies sont qualifiés différemment :

- Les neutrons de faible énergie ($E = 0,025$ eV) sont dit « thermiques »,
- Les neutrons de forte énergie ($E > 1$ MeV) sont qualifiés de « rapides ».

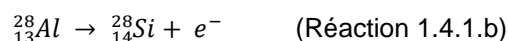
Ces deux types de neutrons ont des effets différents sur les alliages d'aluminium.

1.4.1 Effet des neutrons thermiques

Les neutrons thermiques, de faibles énergies ($E = 0,025$ eV), peuvent être absorbés par les noyaux des atomes [2]. Dans le cas de l'aluminium, l'absorption neutronique se fait selon la réaction [33, 34] :



Cette absorption est suivie par l'émission d'un rayon γ : l'atome en absorbant un neutron est instable et perd de l'énergie en émettant un rayon γ . La section efficace associée à cette réaction est de 0,23 barn ($E = 0,025$ eV) [34]. A la suite de cette absorption neutronique, pour se stabiliser, l'atome d'aluminium se transmute en silicium avec l'émission d'un électron e^- selon la désintégration β^- [33, 34] :



Le temps de décroissance est de 2,3 minutes. Un enrichissement en silicium de l'alliage d'aluminium est donc observé en réacteur. Par exemple, dans le High Flux Isotope Reactor (HFIR), sur du 6061-T6, il est observé qu'une dose reçue de 10^{22} n_{th}/cm² ($E = 0,025$ eV) correspond à un enrichissement en silicium de 0,23 % massique [33].

Des neutrons thermiques et rapides sont présents en réacteur. Les neutrons rapides et thermiques n'ont pas les mêmes effets sur la matière.

1.4.2 Effet des neutrons rapides

Les neutrons de fortes énergies ($E > 1$ MeV) sont qualifiés de rapides. Ils provoquent des déplacements d'atomes, la création de lacunes et d'interstitiels ainsi que des réactions nucléaires avec les atomes du matériau irradié [2]. Les différents effets des neutrons rapides sur les alliages d'aluminium sont décrits par la suite.

1.4.2.1 Interaction neutron/matière

Les neutrons rapides entrent en collision avec les noyaux du matériau irradié. Lors d'une collision, le neutron rapide transfère une partie de son énergie au noyau d'un atome cible se trouvant sur son trajet. L'énergie transférée est de quelques dizaines à quelques centaines de keV [34].

Si l'énergie transférée du neutron à l'atome cible est supérieure à l'énergie seuil de déplacement de l'atome, alors l'atome cible est éjecté de son site [2]. L'énergie de déplacement est l'énergie critique à fournir à un atome pour rompre les liaisons avec ses plus proches voisins. Une lacune est ainsi créée. L'atome éjecté entre à son tour en collision avec d'autres atomes. Ces chocs successifs ralentissent l'atome éjecté jusqu'à le stopper. Il se replace alors soit dans un site initialement vacant soit en position interstitielle. Lorsqu'un atome éjecté se replace en position interstitielle, une paire de Frenkel lacune-interstitiel est créée (Figure 1.23).

Le neutron transmet une très faible énergie à l'atome cible comparée à son énergie initiale. Il peut donc entrer en collision et provoquer le déplacement de plusieurs atomes.

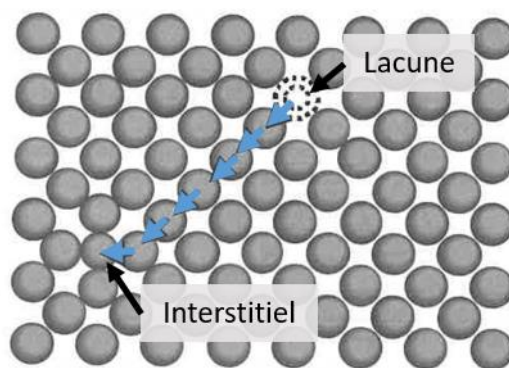


Figure 1.23 : Formation d'une paire de Frankel lacune-interstitiel par déplacement d'atome, Les flèches bleues indiquent le mouvement des atomes (sphères grises) [2]

Si l'énergie transférée du neutron à l'atome cible est inférieure à l'énergie de déplacement de l'atome, alors l'atome cible n'est pas éjecté de son site, mais, il oscille autour de sa position d'équilibre [2]. L'énergie transférée est alors dissipée sous forme de phonons provoquant un échauffement local du matériau irradié.

1.4.2.2 Cascades de déplacements atomiques

Lorsqu'un atome est éjecté de son site par un neutron, il entre en collision avec plusieurs atomes du matériau. Ces atomes peuvent être à leur tour éjectés de leur site et entrer en collision avec d'autres atomes du matériau. Il se crée alors une cascade de déplacement d'atomes [2]. La Figure 1.24 illustre une cascade de déplacement d'atomes.

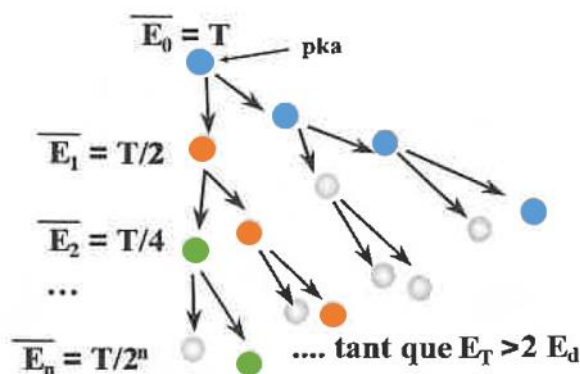


Figure 1.24 : Formation d'une cascade de déplacement d'atomes à partir d'un atome primaire (pka, en bleu) d'énergie initiale T , le deuxième atome déplacé est orange et l'un des troisièmes atomes déplacés est en vert [2]

Plus précisément, l'atome éjecté par le neutron, appelé atome primaire ou pka pour primary knocked-on atom (en bleu sur la Figure 1.24), d'énergie initiale T , transfère environ la moitié de son énergie à un deuxième atome (en orange sur la Figure 1.24) lors d'une collision avec celui-ci. Après la collision, ce deuxième atome et l'atome primaire possèdent donc une énergie $T/2$ chacun.

Si l'énergie $T/2$ transmise est supérieure à l'énergie de déplacement du deuxième atome, alors ce dernier est éjecté de son site. Il va entrer à son tour en collision avec un troisième atome (en vert sur la Figure 1.24) et lui transférer une partie de son énergie : le deuxième atome éjecté transmet la moitié de son énergie au troisième atome soit $T/4$. Le troisième atome peut à son tour être éjecté de son site et entrer en collision avec d'autres atomes.

Ce processus se répète tant que l'énergie transmise aux atomes lors d'une collision est supérieure à l'énergie de déplacement des atomes subissant la collision. Si l'énergie transmise est inférieure à l'énergie de déplacement, alors, les atomes éjectés ne font que se déplacer dans le matériau.

Le nombre d'atomes déplacés est quantifié par le dpa (Déplacement Par Atome). Par exemple, dans High Flux Isotope Reactor, du 6061-T6 a reçu une dose de $1,8 \cdot 10^{23}$ n_r/cm² ($E > 0,1$ MeV), ce qui correspond à 260 dpa dans le métal [35].

1.4.2.3 Diffusion et agglomération des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels)

Les cascades de déplacements atomiques créent des défauts ponctuels dans le matériau irradié : des lacunes et des interstitiels [2, 34]. Lors d'une cascade de déplacements, autant de lacunes que d'interstitiels sont créés. Il s'agit des paires de Frenkel lacune-interstitiel déjà évoquées dans la partie précédente « interaction neutron-matière ». Plusieurs évolutions sont possibles pour ces défauts ponctuels selon la température.

Pour une température inférieure à 0,1 fois la température de fusion en Kelvin (i.e. $< -180^\circ\text{C}$ pour l'aluminium, température de fusion de l'aluminium : 660°C), la diffusion des défauts est négligeable : seuls les lacunes et les interstitiels proches peuvent se recombiner. Il y a alors une accumulation de lacunes/interstitiels isolés dans le matériau irradié [2].

Pour une température supérieure à 0,1 fois la température de fusion et pour un flux de neutrons élevé, il y a diffusion des défauts ponctuels [2]. Ces derniers vont alors soit se recombiner pour reconstituer le métal, soit

diffuser vers des puits où ils seront éliminés (joins de grains, interfaces, dislocations et surfaces libres), soit ségréger puis s'agglomérer en amas. Les interstitiels s'agglomèrent pour former des boucles d'interstitiels. La ségrégation des lacunes provoque la formation de boucles lacunaires ou de cavités constituées de vide comme illustré sur la Figure 1.25 [2].

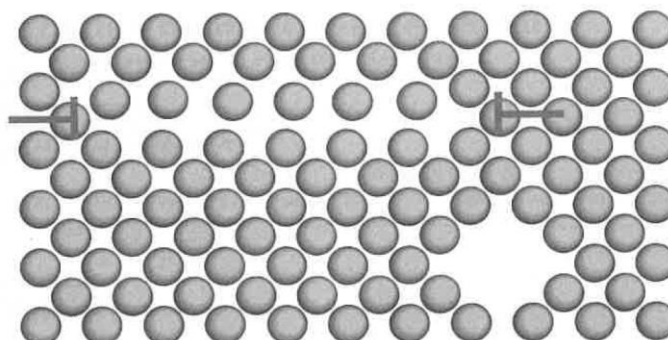
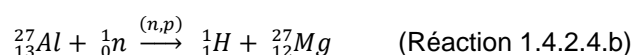
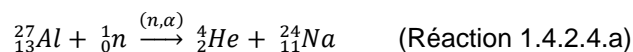


Figure 1.25 : Formation par agrégation de lacunes, d'une boucle lacunaires ou d'une cavité (les atomes sont les sphères grises) [2]

Pour une température supérieure à 0,4-0,5 fois la température de fusion en Kelvin (> 120°C pour l'aluminium), la diffusion des défauts ponctuels est si importante que les lacunes et les interstitiels se recombinent sans qu'il y ait ségrégation [2]. Les défauts ponctuels induits par les déplacements atomiques sont recuits.

1.4.2.4 Réactions nucléaires induites par neutron rapide

Des réactions nucléaires peuvent avoir lieu entre les neutrons rapides et les atomes de la matière irradiée. Elles induisent un changement de nature chimique dans le matériau irradié. Dans le cas de l'aluminium, elles conduisent à la formation d'hélium et d'hydrogène selon les réactions suivantes respectivement [34] :



Les atomes d'hydrogène et d'hélium vont s'agglomérer par diffusion pour former des bulles de gaz dans le matériau.

Tous les effets des irradiations neutroniques décrits dans les parties précédentes (transformation de l'aluminium en silicium, cascades de déplacement d'atomes, créations de cavités, de boucles lacunaires et d'interstitiels et enfin la formation d'hélium et d'hydrogène par réaction nucléaire) ont des effets marqués sur la microstructure du 6061-T6 irradié en réacteur.

1.4.3 Modification de la microstructure métallique sous irradiation neutronique

Les neutrons thermiques et rapides ont des impacts différents sur la microstructure de l'alliage 6061-T6 lorsque celui-ci est irradié en réacteur. Plusieurs études ont été menées pour connaître les effets des neutrons sur la microstructure du 6061-T6 [35–39]. Le Tableau 1.9 détaille ces différentes études : il résume les conditions d'irradiation du 6061-T6 et les résultats des caractérisations faites sur le métal. Ces caractérisations concernent principalement la tenue sous irradiation des nano-phases durcissantes Mg₂Si, l'enrichissement en silicium de la matrice d'aluminium, la formation de cavité et la densité de dislocation. Elles ont été faites après observation au MET et diffraction d'électron (MET/SAED).

Tableau 1.9 : Récapitulatif des publications traitant des effets de l'irradiation neutronique sur la microstructure du 6061-T6

| Auteurs | Conditions d'irradiation | Caractérisation et observation |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Farrell et al. en 1973 [36] | High Flux Isotope Reactor (HFIR), A 60°C Dose neutronique : E > 0,1 MeV : 2,8, 6,0 et 9,2*10 ²² n _r /cm ² E < 0,625 eV : 0,42, 0,9 et 1,2*10 ²³ n _{th} /cm ² | <ul style="list-style-type: none"> Mg₂Si non affectés par irradiation (diffraction d'électron). Précipitation de nano-phase Si de densité 10¹⁶ précipités/cm³ (indépendante de la dose), de taille comprise entre 10 et 15 nm (la taille augmente avec la dose). Distribution de cavités hétérogène : absence aux joints de grains, regroupement et coalescence de cavités dans les grains. Densité et diamètre augmentent avec la dose : de 0,1 à 1,9 *10¹⁴ cavités/cm³ et de 20 à 37 nm pour une dose de 2,8 à 9,2*10²² n_r/cm². Densité de dislocation plus importante sur irradié. |
| Farrell et al. en 1975 [37] | HFIR A 55°C Dose neutronique : E > 0,1 MeV : 1,3*10 ²³ n _r /cm ² E < 0,625 eV : 3,1*10 ²³ n _{th} /cm ² | <ul style="list-style-type: none"> Précipitation homogène de nano-phases Si sphériques de diamètre 15-25 nm, cause un gonflement de 1,5%. Distribution de cavités hétérogène : regroupement de cavités près des précipités. Faible densité de cavités (4*10¹¹ cavité/cm³), de diamètre entre 20 et 300nm, en moyenne de 80nm, cause un gonflement de 0,02%. |
| Farrell et al. en 1979 [35] | HFIR A 55°C Dose neutronique : E > 0,1 MeV : 1,8*10 ²³ n _r /cm ² (260 dpa) E < 0,625 eV : 3*10 ²³ n _{th} /cm ² | <ul style="list-style-type: none"> Mg₂Si non affectés par irradiation (diffraction d'électron). Précipitation de nano-phases Si de taille 23 nm de densité 2*10¹⁵ précipités/cm³, cause un gonflement de 1,14%. Faible densité de cavité (5*10¹³ cavité/cm³) de diamètre 52 nm, cause un gonflement de 0,34%. |
| Weeks et al. en 1994 [38] | High Flux Beam Reactor (HFBR) A 60°C Dose neutronique : E > 0,1 MeV : 2*10 ²² n _r /cm ² E < 0,625 eV : 4,2*10 ²³ n _{th} /cm ² | <ul style="list-style-type: none"> Mg₂Si non observés après irradiation (diffraction d'électron). Précipitation de nano-phases Si sphérique de diamètre 8 nm de forte densité, précipités amorphes (anneaux présents en diffraction d'électron). Cavités non observées. |
| Flament et al. en 2015 [40] | Réacteur Osiris (Expérience Floréal) A 40/45 °C Dose neutronique : E > 1 MeV : jusqu'à 8*10 ²¹ n _r /cm ² (3, 8 et 12 dpa) E = 0,025 eV : jusqu'à 16*10 ²¹ n _{th} /cm ² | <ul style="list-style-type: none"> Dispersoïdes stables sous irradiation, pas de dissolution. Dissolution partielle et transformation de phase (modification de morphologie et de phase cristalline) des Mg₂Si. Teneur de Si dû aux neutrons thermiques insuffisante pour permettre sa précipitation. Cavités non observées. |

Hors irradiation, l'alliage d'aluminium 6061-T6 contient des nano-précipités responsables du durcissement structural [36, 37] (cf. Partie 1.1.1) : sur la Figure 1.26.a, une distribution fine et homogène des précipités Mg_2Si est observée dans la matrice d'aluminium [37]. Cette nano-phase est toujours présente sous irradiation neutronique mais elle subit une dissolution partielle et une transformation de phase [40].

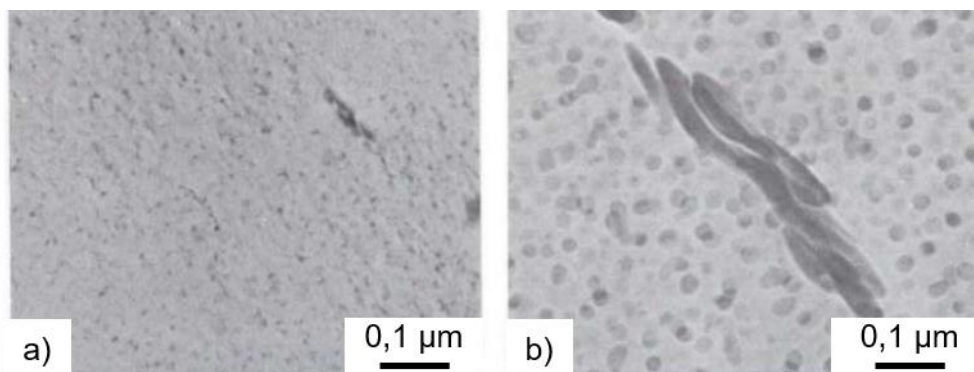


Figure 1.26 : Micrographies MET de 6061-T6 [37] : (a) non irradié, les taches noires présentes dans la matrice d'aluminium sont des nano-précipités Mg_2Si , et (b) irradié en réacteur (HFIR) à une dose de $3.1 \cdot 10^{23} n_{th}/cm^2$ ($E= 0,025$ eV) à $55^\circ C$, les précipités sphériques sont composés de silicium formé à partir de la transmutation de l'aluminium sous l'effet des neutrons thermiques.

En réacteur selon les conditions d'irradiation, un changement dans la microstructure du 6061-T6 est observé.

Les principaux effets de l'irradiation sur le 6061-T6 sont les suivants :

- Formation de nano-précipités enrichis en Si,
- Formation de cavités et de bulles dans l'alliage,
- Augmentation du nombre de dislocation.

Ces trois points sont détaillés par la suite.

Les neutrons thermiques provoquent la transmutation de l'aluminium en silicium par absorption neutronique suivit d'une désintégration β^- (cf. Partie 1.4.1) [34]. Un enrichissement en silicium de l'alliage d'aluminium est donc observé. Si la limite de solubilité du silicium dans l'aluminium n'est pas atteinte, il n'est pas observé de précipitation du silicium [40].

En revanche, une fois la limite de solubilité atteinte, les atomes de silicium sont susceptibles de précipiter seuls ou avec d'autres éléments de l'alliage d'aluminium [34]. En particulier, il est observé la formation de nano-précipités sphériques ne contenant que du silicium [38, 39]. La Figure 1.26.b présente une micrographie MET d'un 6061-T6 irradié dans High Flux Isotope Reactor à une dose de $3,1 \cdot 10^{23} n_{th}/cm^2$ ($E < 0,625$ eV) : les nano-précipités sphériques observés dans la matrice sont les précipités de silicium formés sous irradiation [37].

Il est observé la formation de cavités dans la matrice des alliages d'aluminium sous irradiation neutronique. Ces cavités sont formées par accumulation de lacunes (cf. partie 1.4.2.3). La distribution de cavités dans la matrice est hétérogène : les cavités se forment près des précipités (Figure 1.27.a) [37] ou bien sont rassemblées en groupe dans les grains de la matrice d'aluminium (Figure 1.27.b) [36].

Ces cavités ne sont observées qu'à partir d'un seuil de dose reçue en neutrons rapides. Par exemple, pour des faibles doses allant jusqu'à $2 \cdot 10^{22} n_r/cm^2$ ($E > 1$ MeV), il n'est pas observé de cavités dans l'alliage 6061-T6 [38, 40], alors qu'à partir de $6 \cdot 10^{22} n_r/cm^2$, elles sont présentes dans la matrice [35–37].

Des bulles de gaz se forment sous irradiation neutronique. Ce gaz est constitué de l'hélium et de l'hydrogène produits par les réactions nucléaires des noyaux d'aluminium avec les neutrons rapides (Equations 1.4.2.4a et b). Les cavités sont stabilisées par la présence de ces gaz [41]. En pratique, il n'est pas fait de distinction entre les bulles et les cavités lors des observations des échantillons au MET.

En réacteur, un gonflement des alliages d'aluminium est observé [2]. Le gonflement est lié à une diminution de la densité du matériau sous irradiation : pour une même masse, le matériau irradié occupe un volume plus important que le matériau non irradié. Le gonflement est défini comme étant la différence de densité de l'alliage irradié $\rho_{irradié}$ et non irradié $\rho_{non\ irradié}$ rapporté sur la densité de l'alliage non irradié :

$$\text{gonflement (\%)} = \frac{\rho_{non\ irradié} - \rho_{irradié}}{\rho_{non\ irradié}} * 100$$

Dans les alliages d'aluminium, le gonflement est principalement dû à la transmutation de l'aluminium en silicium et à la formation de cavités. En effet, le silicium est moins dense que l'aluminium (i.e. 2,33 g/cm³ contre 2,7 g/cm³ pour l'aluminium) : pour la même masse, le silicium formé sous irradiation occupe un volume plus important que l'aluminium qui a transmuté [37]. La formation de silicium participe donc au gonflement des alliages d'aluminium en réacteur. Par exemple, sur du 6061-T6 irradié dans High Flux Isotope Reactor [37], la formation de 6% massique de silicium entraîne un gonflement volumique de 1,5%, pour une dose reçue de $3,1 \cdot 10^{23} \text{ n}_{th}/\text{cm}^2$ ($E = 0,025 \text{ eV}$).

Les cavités et les bulles de gaz participent au gonflement tout comme la formation de silicium : sur du 6061-T6 irradié dans High Flux Isotope Reactor [36], une concentration de 10^{13} cavités/cm³ d'un diamètre moyen de 20nm est associée à un gonflement de 0,7% de l'alliage, pour une dose reçue de $2,8 \cdot 10^{22} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$).

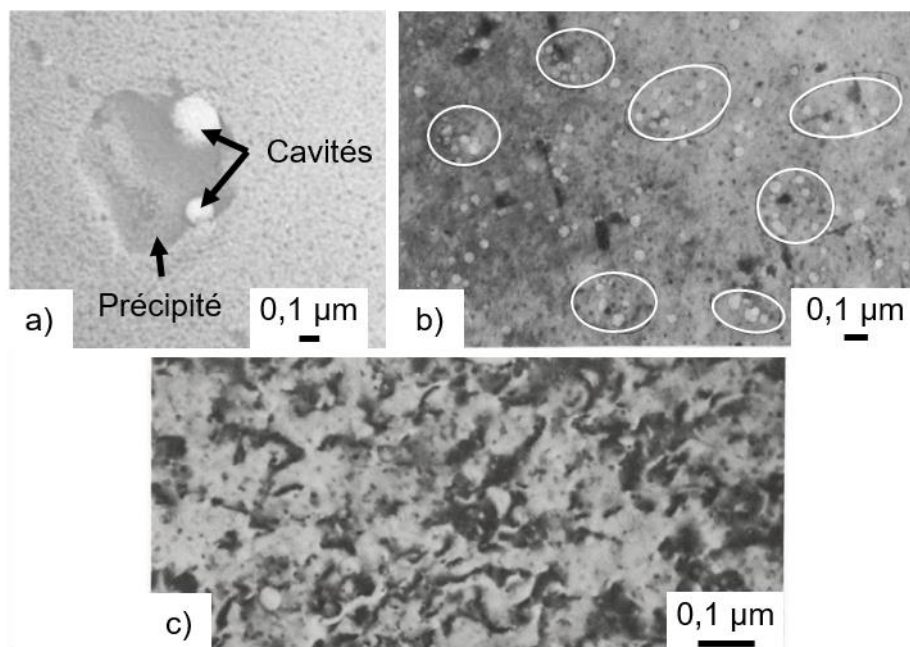


Figure 1.27 : Micrographies MET d'un 6061-T6 irradié : (a) à une dose de $1,3 \cdot 10^{23} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) et $3,1 \cdot 10^{23} \text{ n}_{th}/\text{cm}^2$ ($E < 0,625 \text{ eV}$) [37], deux cavités sont présentes près d'un précipité, (b) à une dose de $9,2 \cdot 10^{22} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) et $1,38 \cdot 10^{23} \text{ n}_{th}/\text{cm}^2$ ($E < 0,625 \text{ eV}$) [36], les cercles blancs entourent des regroupements de cavités (c) à une dose de $9,2 \cdot 10^{22} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$) et $1,38 \cdot 10^{23} \text{ n}_{th}/\text{cm}^2$ ($E < 0,625 \text{ eV}$) [36], les différences de contraste révèlent la présence de nombreuses dislocations et d'une forte concentration de précipités.

Pour finir, l'irradiation neutronique provoque une augmentation du nombre de dislocation dans la matrice d'aluminium. En effet, sur l'alliage non irradié [36], il est mesuré au MET une densité de dislocation est de $0,2 \cdot 10^{10}$ lignes/cm². La densité de dislocation mesurée vaut $2,3 \cdot 10^{10}$ lignes/cm² pour une dose reçue de $2,8 \cdot 10^{22}$ n/cm² ($E > 0,1$ MeV) en réacteur [36]. La Figure 1.27.c montre un 6061-T6 irradié dans High Flux Isotope Reactor : les différences de contraste sur la micrographie révèlent une forte densité de dislocation et une importante concentration de précipités, quelques cavités sont aussi présentes [36].

1.4.4 Bilan

Des neutrons thermiques, de faible énergie ($E = 0,025$ eV), et rapides, de fortes énergies ($E > 1$ MeV) sont présents en réacteurs. Ces deux types de neutrons ont différents effets sur la microstructure du 6061-T6, notamment :

- Formation de nano-précipités enrichis en Si,
- Formation de cavités et de bulles dans l'alliage,
- Augmentation du nombre de dislocation.

Les neutrons thermiques provoquent la transmutation de l'aluminium en silicium (absorption neutronique par le noyau d'un atome d'aluminium suivie par une désintégration β^-). Cette réaction induit un changement dans la composition chimique des alliages d'aluminium : un enrichissement en silicium est observé dans le 6061-T6 en réacteur. Le silicium étant très peu soluble dans l'aluminium, il précipite sous forme de précipités sphériques de densité homogène au sein de la matrice métallique.

Les neutrons rapides provoquent la formation de cavités au sein des alliages d'aluminium. Ces cavités se forment par accumulation de lacunes. Leur distribution est hétérogène dans le métal : il n'y a pas de cavités aux joints de grains et des regroupements de cavités sont observés dans les grains. Des bulles de gaz d'hélium et d'hydrogène se forment également. Ces deux gaz sont produits lors des réactions nucléaires de l'aluminium avec les neutrons rapides. En pratique, il n'est pas fait de distinction entre les bulles et les cavités.

Il est aussi observé une augmentation du nombre de dislocations dans la matrice d'aluminium en réacteur. Cette augmentation est attribuée à la composante rapide du spectre neutronique.

Les trois principaux effets de l'irradiation neutronique sur la microstructure du 6061-T6 ont des conséquences sur sa corrosion en réacteur. C'est pourquoi différentes études sur la corrosion du 6061-T6 et sur la croissance de l'hydroxyde ont été menées en réacteur et sont présentées par la suite.

1.5 EFFET DES IRRADIATIONS NEUTRONIQUES SUR LA CORROSION DU 6061-T6 ET LES HYDROXYDES D'ALUMINIUM

Plusieurs études de corrosion sur des alliages d'aluminium ont été réalisées dans différents réacteurs expérimentaux nucléaires dans le but d'étudier la corrosion de ces alliages en réacteur et l'hydroxyde d'aluminium formé en réacteur. Le Tableau 1.10 détaille ces différentes études : il résume les conditions d'irradiation / de corrosion des alliages d'aluminium et les résultats des caractérisations faites sur l'hydroxyde. Les principaux résultats obtenus lors des études de corrosion sont décrits par la suite tout d'abord sur la corrosion du 6061-T6 en réacteur puis sur les caractérisations de l'hydroxyde formé en réacteur.

Tableau 1.10 : Récapitulatif des principales publications traitant des hydroxydes d'aluminium sous irradiation neutronique

| Auteurs, réacteurs | Alliages | Conditions d'irradiation / de corrosion | Caractérisations et observations |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Neumann en 1960/1961 [42, 43], dans ORR (Oak Ridge Reactor) | Echantillons en 6061-T6 dans le cœur et une tuyauterie du circuit primaire | Vitesse d'écoulement sur les échantillons : 2,4/3,6 m/s, pH : 7 Dans le cœur : échantillons à 51/56°C pendant 500h Dans la tuyauterie : 51°C, 720h Dose neutronique non précisée | Taux de corrosion : Dans le cœur : 0,95 mg/cm ² Dans la tuyauterie : 0,4 mg/cm ² Présence d'amas d'hydroxyde, pas d'attaque sérieuse de la matrice (tranche au MO (Microscope Optique)) |
| Richt et al. en 1971 [44], dans HFIR (High Flux Isotope Reactor) | Gaine de combustible en 6061 | 16,2 m/s, pH : 5, 90-130°C, 23 jours Flux de chaleur traversant la gaine : 500 W/cm ² au max Dose neutronique : E > 0,821 MeV : 7,9*10 ²¹ n _r /cm ² E < 0,625 eV : 3,9*10 ²¹ n _{th} /cm ² | Hydroxyde composé de bayerite et boehmite (DRX (Diffraction des rayons X)) Epaisseur d'hydroxyde : 25 µm au max (tranche au MO) Hydroxyde composé de deux couches distinctes, compactes et d'épaisseur équivalentes (MO) |
| Farrell et al. en 1973 [36], dans HFIR | Porte-cible en 6061-T6 au centre du cœur du réacteur | 15 m/s, pH : 5, 65°C, 2 ans équivalent pleine puissance Dose neutronique : E > 0,1 MeV : 9,2*10 ²² n _r /cm ² E < 0,414 eV : 1,4*10 ²³ n _{th} /cm ² | Hydroxyde composé de bayerite (DRX) Epaisseur d'hydroxyde : 48 µm (MO) Densité de l'hydroxyde très faible (i.e. < 2.53 g/cm ³) du aux pores dans l'hydroxyde (MO) |
| Hanson et al. en 1988 [45], dans ATR (Advanced Test Reactor) | Gaine de combustible en 6061 | 13,7 m/s, pH : 5, 180-200°C, 8 jours Flux de chaleur : 400 W/cm ² Dose neutronique non précisée | Hydroxyde composé de boehmite (DRX) Epaisseur d'hydroxyde : 15 µm (MO) |
| Gosmain [46] en 2005, dans BR2 (Belgian Reactor 2) | Echantillons en 6061-T6 | 40/50°C, 32 ans Dose neutronique : E > 0,9 MeV : 320 et 7,6*10 ²⁰ n _r /cm ² E < 0,625 eV : 21 et 1,9*10 ²² n _{th} /cm ² | Hydroxyde composé de gibbsite, bayérite et de traces de boehmite (DRX) Epaisseur d'hydroxyde : 20 µm pour 7,6*10 ²⁰ n _r /cm ² et 65 µm pour 3,2*10 ²² n _r /cm ² |

| Auteurs, réacteurs | Alliages | Conditions d'irradiation / de corrosion | Caractérisations et observations |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kapusta [47] en 2006, dans Osiris | Casier alvéolé du réacteur en 5754 | 7,5 m/s au max, pH : 6 en moyenne, 70/80°C au plan médian du cœur et 40/50°C en extrémité, 30 ans Dose neutronique (plan médian) : E > 0,9 MeV : $1,5 \cdot 10^{23}$ n _r /cm ² E = 0,025 eV : $1,4 \cdot 10^{23}$ n _{th} /cm ² | Hydroxyde composé de boehmite et bayérite au plan médian et de bayérite en extrémité (DRX) Epaisseur d'hydroxyde : 80 µm au plan médian et 20 µm en extrémité (MO) Enrichissement Si de l'hydroxyde : 4% dans couche externe et 2% dans couche interne (µ-sonde) |
| Wintergerst en 2009 [8, 48], dans BR2 | Gaine de combustible en AlFeNi | 11 m/s, pH : 6, 90-140°C, 69 jours Flux de chaleur : 200/300 W/cm ² Dose neutronique : E > 0,9 MeV : $0,9 \cdot 10^{21}$ n _r /cm ² E = 0,025 eV : $7,2 \cdot 10^{21}$ n _r /cm ² | Hydroxyde composé de boehmite et bayérite (DRX) Epaisseur d'hydroxyde : 50 µm (MO) Enrichissement Si de l'hydroxyde : 0.8 % dans la couche externe. |
| Nabhan en 2014 [49], dans Osiris | Echantillons en AlFeNi dans le cœur | 0,9 m/s, pH : 6, 45°C, 123 jours Dose neutronique : E > 1 MeV : $2,2 \cdot 10^{21}$ n _r /cm ² E = 0,025 eV : $4,6 \cdot 10^{21}$ n _r /cm ² | Epaisseur d'hydroxyde : 14 µm (MO) Enrichissement Si de l'hydroxyde : 1,5% dans couche externe et 1% dans couche interne (µ-sonde) |

1.5.1 Etudes de corrosion du 6061-T6 en réacteur expérimental nucléaire

La corrosion de l'alliage d'aluminium 6061-T6 a été étudié dans Oak Ridge Reactor situé aux États-Unis dans les années 1960 [42, 43]. Lors de ces essais de corrosion, des échantillons en 6061-T6 ont été placés dans le cœur et dans un tuyau du circuit de refroidissement du réacteur. Les échantillons ont été corrodés dans le même milieu aqueux : l'eau circulant à travers le cœur nucléaire (eau déminéralisée à un pH de 7, circulant à 2,4/3,6 m/s). Ils ont été exposés à des températures similaires (51°C/56°C) pour des temps de corrosion proches (500h en cœur et 720h dans le tuyau). Cependant, la dose neutronique reçue par les échantillons n'est pas détaillée dans les publications.

Lors des essais de corrosion dans ORR, le taux de corrosion des échantillons a été mesuré. En effet, avant d'être placé dans le cœur, la masse des échantillons a été mesurée. Après l'irradiation, l'hydroxyde a été dissous par attaque chimique (acide sulfurique à 70°C pendant 20 minutes), puis, la masse des échantillons a été à nouveau mesurée. La différence de masse des échantillons entre avant et après l'irradiation sans hydroxyde est négative et correspond au taux de corrosion : à la masse d'aluminium corrodé pendant l'irradiation. Les essais de corrosion ont mis en évidence un effet de l'irradiation neutronique : le taux de corrosion des échantillons est plus élevé dans le cœur (0,95 mg/cm²) que dans le tuyau du circuit de refroidissement (0,4 mg/cm²). Cette accélération de la corrosion du 6061-T6 dans le cœur est attribuée à une irradiation neutronique plus forte.

Cependant, les échantillons ont subi peu d'examen post-irradiation durant cette étude : seulement un examen au MO de la surface des échantillons corrodés et la mesure du taux de corrosion. Il n'est donc pas possible de préciser plus en détail quels sont les mécanismes dus à l'irradiation neutronique qui provoquent une augmentation de la corrosion du 6061-T6 dans le cœur de Oak Ridge Reactor.

1.5.2 Etudes de l'hydroxyde formé en réacteur expérimental nucléaire

L'hydroxyde formé en réacteur a été étudié sur plusieurs alliages d'aluminium : le 6061-T6, l'AlFeNi et le 5754. Les deux premiers alliages ont été décrits dans la Partie 1.1. Le 5754 est un alliage d'aluminium principalement composé de magnésium (3,0%at.), manganèse (0,3%at.), chrome (0,2%at.), silicium (0,11%at.), fer (0,31%at.) et aluminium (reste) [47]. Dans cet alliage, le magnésium est le principal élément d'ajout. Il se trouve principalement en solution solide et sous forme de précipités micrométriques aux joints de grains. Dans les années 1950/1960, il a été utilisé dans les réacteurs expérimentaux nucléaires en France pour les structures de cœur comme le casier contenant les assemblages de combustible par exemple. Il est souvent désigné par la référence AG3-NET dans le domaine du nucléaire.

Les caractérisations faites sur l'hydroxyde d'aluminium formé dans plusieurs réacteurs et dans diverses conditions de corrosion ont permis de mettre en évidence plusieurs points communs sur l'hydroxyde, notamment concernant la composition des phases cristallines, la structure multicouche, la présence d'amas d'hydroxyde et la composition chimique de l'hydroxyde.

1.5.2.1 Phases cristallines de l'hydroxyde

En réacteur, plusieurs phases cristallines d'hydroxyde peuvent être formées selon la température. Pour une température comprise entre 40 et 65°C, selon les analyses de diffraction des rayons X (DRX) réalisées sur l'hydroxyde, les phases principales cristallines de l'hydroxyde sont la bayérite (α -Al(OH)₃) et/ou la gibbsite (γ -Al(OH)₃) [36, 46, 47].

Pour une température comprise entre 70 et 140°C, l'hydroxyde est composé d'un mélange de trois phases cristallines : la boehmite (γ -AlOOH), la bayérite (α -Al(OH)₃) et la gibbsite (γ -Al(OH)₃). La phase dominante est la boehmite, seules des traces de bayérite/gibbsite sont présentes dans les diagrammes de diffraction des rayons X [9, 44, 47].

Pour une température supérieure à 180°C, la seule phase cristalline de l'hydroxyde est la boehmite (γ -AlOOH) [45].

L'effet notable de l'irradiation neutronique sur la composition cristalline de l'hydroxyde est observé une température comprise entre 70 et 80°C. En effet, en réacteur, la phase cristalline principale de l'hydroxyde est la boehmite à ces températures [47]. Hors réacteur, sans irradiation neutronique, à ces températures, la phase principale est la bayérite [17]. L'irradiation neutronique favorise donc la formation de boehmite au détriment de la bayérite entre 70 et 80°C.

Dans le but de compléter sa caractérisation, des observations de l'hydroxyde sur la tranche ont été faites en complément des analyses de DRX sur la composition cristalline de l'hydroxyde formé en réacteur.

1.5.2.2 Structure multicouche de l'hydroxyde

L'observation de l'hydroxyde formé en réacteur sur la tranche au MO ou au MEB révèle une structure multicouche de l'hydroxyde. La structure du film dépend des conditions de formation de l'hydroxyde (de corrosion des alliages d'aluminium) : elle dépend de la température et de la vitesse d'écoulement.

A très basse température (45°C) et à faible vitesse d'écoulement (0,9 m/s), l'hydroxyde est composé de deux couches. Ces deux couches sont d'épaisseurs équivalentes. La couche externe est décrite comme poreuse et la couche interne qui est en contact avec le métal est compacte [49] comme illustré sur la Figure 1.28.

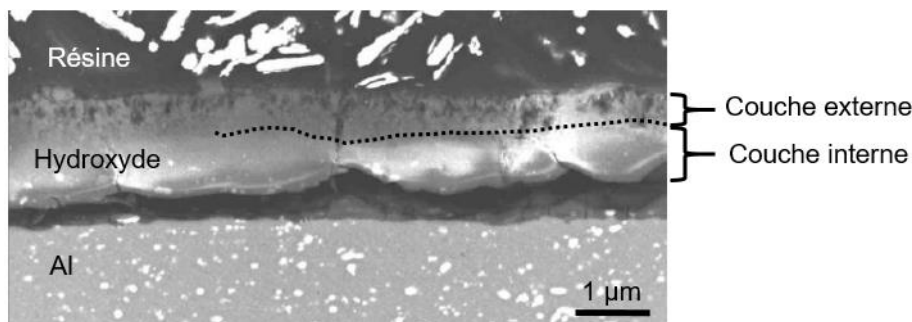


Figure 1.28 : Micrographie au MEB de la tranche d'échantillon en AlFeNi corrodé dans Osiris avec une vitesse d'écoulement de 0,9 m/s, à un pH : 6, à 45°C et pendant 123 jours [49]. La couche interne de l'hydroxyde a été très abimé (fissures) pendant la préparation de l'échantillon pour l'observation.

A basse température (65°C) et à forte vitesse d'écoulement (15 m/s), des pores et des fissures sont présents dans l'hydroxyde. Des mesures de densité révèlent que l'hydroxyde formé en réacteur est moins dense que celui formé hors réacteur (e.i. 2,53 g/cm³) [36], cette faible densité est attribuée aux pores observés dans l'hydroxyde.

A haute température (entre 90 et 200°C) et à forte vitesse d'écoulement (entre 11 et 16,2m/s), l'hydroxyde est composé de deux couches distinctes, compactes et d'épaisseur équivalente [8, 44, 45].

La Figure 1.29 montre l'hydroxyde obtenu sur des gaines de combustible corrodées dans High Flux Isotope Reactor à 90-130°C et avec une vitesse d'écoulement de 16,2 m/s. L'hydroxyde est observé sur la tranche au microscope optique, les deux couches composant l'hydroxyde sont visibles.

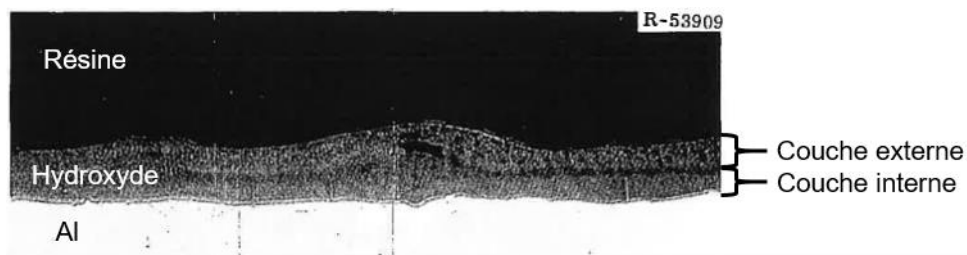


Figure 1.29 : Micrographie au MO de la tranche d'une gaine de combustible en 6061 corrodé dans High Flux Isotope Reactor avec une vitesse d'écoulement de 16,2 m/s, à un pH : 5, à 90-130°C et pendant 23 jours [44]. L'échelle n'est pas précisée sur la figure dans l'article, l'épaisseur de l'hydroxyde est en moyenne de 25 µm, le grossissement est x500.

Ainsi, à haute et basse températures, le film d'hydroxyde est composé de deux couches. La microstructure de la couche externe dépend des conditions de corrosion notamment de la vitesse d'écoulement. Cependant, en plus de la corrosion généralisée présente sous forme de film d'épaisseur homogène, des amas d'hydroxyde sont également présents en surface de l'alliage 6061-T6.

1.5.2.3 Amas d'hydroxyde sur le 6061-T6

Des amas d'hydroxyde ont été observés à la surface de l'alliage d'aluminium 6061-T6 corrodé en réacteur à basse comme à haute température (51-130°C) [42–44]. Des observations au MO de la tranche des échantillons ont montré que ces amas d'hydroxyde sont de forme demi-sphérique dans le métal.

La Figure 1.30 présente un amas d'hydroxyde dans le métal observé sur la tranche d'une gaine de combustible en 6061 corrodé dans High Flux Isotope Reactor [44].

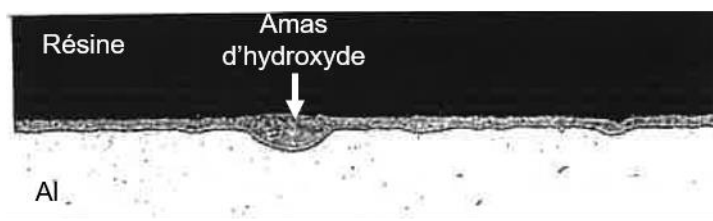


Figure 1.30 : Micrographie au MO de la tranche d'une gaine de combustible en 6061 corrodé dans High Flux Isotope Reactor avec une vitesse d'écoulement de 16,2 m/s, à un pH : 5, à 90°C et pendant 23 jours [44].

L'échelle n'est pas précisée sur la figure, l'épaisseur de l'hydroxyde est en moyenne de 12,7 μm , le grossissement est x500.

La présence de ces amas d'hydroxyde est due à une accélération locale de la corrosion de l'aluminium. Cette accélération est liée à la microstructure du 6061-T6 [43] : elle est causée par la présence de précipités micrométriques dans l'alliage.

Selon la littérature, ces amas ne sont pas jugés problématiques pour l'utilisation du 6061 en réacteur [42–44] : aucune dégradation sérieuse de l'alliage n'est observée. La corrosion localisée de l'aluminium provoquant ces amas ne se propage pas le métal même après un an en réacteur à 51-56°C : la profondeur des amas est constante au cours du temps [43].

Après les observations de la tranche des échantillons, la caractérisation de l'hydroxyde a été complétée par des analyses de composition chimique de l'hydroxyde.

1.5.2.4 Composition chimique de l'hydroxyde : enrichissement en silicium

Dans les années 2000, des caractérisations de la composition chimique de l'hydroxyde formé en réacteur ont été réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing [47, 49]. Ces caractérisations ont été faites sur l'hydroxyde formé à partir de la corrosion d'alliages d'aluminium AlFeNi et 5754 dans le réacteur Osiris et dans Belgian Reactor 2. Elles ont mis en évidence un enrichissement en silicium de l'hydroxyde. Cet enrichissement est attribué à la transmutation de l'aluminium contenu dans l'hydroxyde, en silicium [47].

Aux basses températures (45°C et 70/80°C) et aux faibles vitesses d'écoulement (entre 0,9 et 7,5 m/s), les deux couches d'hydroxyde sont enrichies en silicium. Pour 30 ans en réacteur (dose reçue en neutrons

thermiques : $1,4 \cdot 10^{23}$ n_{th}/cm^2), la couche externe de l'hydroxyde est enrichie à 4 %at. et la couche interne à 2 %at. [47]. Pour 123 jours en réacteur (dose reçue en neutrons thermiques : $4,6 \cdot 10^{21}$ n_{th}/cm^2), la couche externe contient 1,5 %at. de silicium et la couche interne 1 %at [49]. La couche interne est donc moins enrichie en silicium que la couche externe de l'hydroxyde à basse température et à faible vitesse d'écoulement.

A haute température (90-140°C) et à forte vitesse d'écoulement (11 m/s), seule la couche externe de l'hydroxyde est enrichie en silicium. Pour 69 jours en réacteur (dose reçue en neutrons thermique : $7,2 \cdot 10^{21}$ n_{th}/cm^2), la couche externe contient 0,8 %at. de silicium [48].

Ainsi, l'enrichissement de l'hydroxyde dépend de la dose de neutrons thermique reçue mais aussi des conditions de corrosion (température et vitesse d'écoulement).

1.5.3 Bilan

La corrosion de l'alliage 6061-T6 a été étudié dans le Oak Ridge Reactor (ORR) au début des années 1960 [42, 43]. Dans les conditions de ce réacteur (2,4-3,6 m/s, 51-56 °C, pH : 7, eau déminéralisée), le taux de corrosion des échantillons est plus important dans le cœur que dans un tuyau du circuit de refroidissement. Cette corrosion plus importante est associée à une irradiation neutronique plus forte : l'irradiation neutronique provoque une augmentation de la dégradation du 6061-T6. Cependant, par manque d'examen, il n'est pas possible de décrire les mécanismes à l'origine de cette accélération de la corrosion de l'aluminium par le flux neutronique.

L'hydroxyde observé sur les alliages d'aluminium corrodés en réacteur a été caractérisé lors de nombreuses études [8, 36, 44–47, 49]. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence plusieurs points communs de l'hydroxyde selon les conditions de fonctionnement des réacteurs notamment selon la température et la vitesse d'écoulement. Ces points communs concernent la composition cristalline de l'hydroxyde (bayerite (α -Al(OH)₃), gibbsite (γ -Al(OH)₃) et boehmite (γ -AlOOH)), sa structure multicouche et son enrichissement en silicium. Ils sont résumés dans le Tableau 1.11.

Tableau 1.11 : Caractéristiques de l'hydroxyde d'aluminium formé en réacteur [8, 36, 44–47, 49]

| | Très basses températures (< 65°C) | Basses températures (70-80°C) | Hautes températures (90-140°C) | Très Hautes température (180-200°C) |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Faibles vitesses d'écoulement (< 7,5 m/s) | <ul style="list-style-type: none"> • Bayerite/gibbsite • 2 couches : Interne compacte Externe poreuse • Enrichissement Si des 2 couches | <ul style="list-style-type: none"> • Boehmite et traces de bayerite/gibbsite • 2 couches d'épaisseurs équivalentes • Enrichissement Si des 2 couches | Données non disponibles | Données non disponibles |
| Fortes vitesses d'écoulement (> 11 m/s) | <ul style="list-style-type: none"> • Bayerite • Hydroxyde poreux de très faible densité (<2,53 g/cm³) | Données non disponibles | <ul style="list-style-type: none"> • Boehmite et traces de bayerite • 2 couches compactes d'épaisseurs équivalentes • Enrichissement Si de la couche externe | <ul style="list-style-type: none"> • Boehmite • 2 couches compactes |

En comparant les résultats d'essais de corrosion réalisés en autoclave et ceux obtenus sur l'hydroxyde formé en réacteur, il apparaît que l'irradiation neutronique a plusieurs effets sur l'hydroxyde :

- Concernant la composition cristalline de l'hydroxyde, l'irradiation neutronique favorise la formation de boehmite au détriment de la bayérite pour une température comprise entre 70°C et 80°C.
- L'irradiation par des neutrons thermiques provoque un enrichissement en silicium de l'hydroxyde. Cet enrichissement est plus important lorsque la vitesse d'écoulement de l'eau de refroidissement sur les alliages d'aluminium est faible (<7,5 m/s).

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium en réacteur, des études ont été réalisées avec des irradiations ioniques. Les résultats de ces irradiations ont ensuite été comparés aux effets de l'irradiation neutronique sur l'hydroxyde et sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.6 EFFET DE L'IRRADIATION IONIQUE SUR LES ALLIAGES D'ALUMINIUM, SUR LEUR CORROSION ET SUR LES HYDROXYDES D'ALUMINIUM

Comparées aux irradiations aux neutrons, les irradiations aux ions, présentent plusieurs avantages [50] :

- Elles permettent d'obtenir de fortes doses d'irradiation sur des temps courts.
- Les échantillons ne sont pas ou peu activés par l'irradiation.
- Les conditions d'irradiation sont très bien fixées et peuvent facilement être changées : il est ainsi possible de tester plusieurs températures, plusieurs doses et plusieurs matériaux, plus facilement qu'en réacteur.
- Les coûts d'irradiation sont bien plus faibles avec des ions qu'avec des neutrons.

Les irradiations aux ions sont utilisées en complément des études en réacteur pour mieux comprendre les effets des irradiations sur les matériaux.

Les irradiations aux ions lourds, comme aux ions Al par exemple, ont des effets similaires aux neutrons rapides sur les matériaux [2]. Les ions bombardés sur la matière peuvent provoquer des cascades de déplacements d'atomes, la création de lacunes et d'interstitiels, la formation de cavités et de dislocations (cf. Partie 1.4.2) [2].

Il est aussi possible de simuler les changements de composition chimique des alliages sous l'effet des neutrons thermiques. Par exemple, pour simuler l'enrichissement en silicium de l'aluminium en réacteur, il est possible d'utiliser des ions Si.

Une étude des effets de l'irradiation aux ions sur l'hydroxyde d'aluminium et sur la corrosion de l'alliage d'aluminium AlFeNi a été réalisée par Nabhan [49]. Lors de cette étude, trois irradiations aux ions ont eu lieu sur de l'AlFeNi non corrodé et sur de l'hydroxyde d'aluminium. Les résultats de ces irradiations sont détaillés dans les paragraphes suivants. L'alliage d'aluminium AlFeNi, sa composition chimique et sa microstructure sont détaillés dans la Partie 1.1.2, au début de chapitre.

L'effet des irradiations aux ions sur la microstructure du 6061-T6 a été étudié par plusieurs auteurs pour des dommages allant de 15 à 165 dpa [40, 41]. Ces études sont abordées par la suite.

1.6.1 Croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique

Dans le but d'évaluer les effets de l'irradiation ionique sur l'hydroxyde et les conséquences sur sa croissance, deux irradiations ont été réalisées par Nabhan avec des ions Al et O sur l'hydroxyde d'aluminium [49].

L'hydroxyde irradié a été obtenu par la corrosion d'échantillons en alliage d'aluminium AlFeNi à 140°C à pH initial 5,2 (acide nitrique dilué dans l'eau déminéralisée) pendant 11 jours. Dans ces conditions de corrosion, l'hydroxyde formé est composé de boehmite (DRX) et a une épaisseur comprise entre 1,5 et 2 µm. Les conditions des irradiations sont détaillées dans le Tableau 1.12. Les dommages créés dans l'hydroxyde sont de 18 dpa au maximum, ce qui correspond à trois cycles dans le réacteur Osiris au CEA de Saclay (i.e. environ 60 jours équivalents pleine puissance).

Tableau 1.12 : Conditions des irradiations aux ions Al et O sur l'hydroxyde d'aluminium [49].

| Ions | Energie | Flux | Dose reçue | Température | Maximum de DPA | Profondeur max dpa |
|------|---------|-------------------------|-----------------------|-------------|----------------|--------------------|
| | MeV | Ions/cm ² /s | Ions/cm ² | °C | | µm |
| Al | 1,6 | 2,88*10 ¹² | 2,63*10 ¹⁶ | 140 | 18 | 1,5 |
| O | 1,4 | 3,07*10 ¹² | 4,24*10 ¹⁶ | 140 | 18 | 1,5 |

Après les irradiations aux ions, la boehmite est amorphisée (DRX). La Figure 1.31 présente des micrographies MEB de la surface des échantillons irradiés aux ions O et non irradiés. Les cristaux d'hydroxyde ne sont plus visibles en surface après les irradiations (Figure 1.31.b).

De plus, il n'est pas possible de distinguer les deux couches d'hydroxyde interne et externe sur les échantillons irradiés lorsque ceux-ci sont observés sur la tranche au MEB.

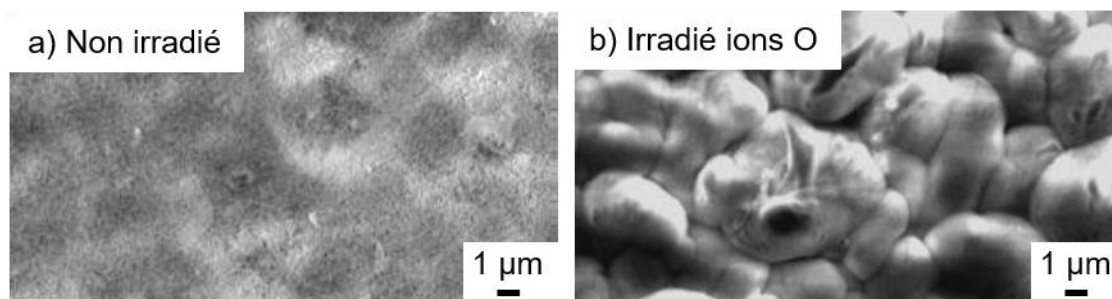


Figure 1.31 : Micrographies MEB de la surface des échantillons corrodés pendant 11 jours à 140°C, à pH initial 5 : (a) non irradié et (b) irradié aux ions O d'énergie 1.4 MeV [49].

Les échantillons ont été re-corrodés après l'irradiation pour suivre l'évolution de la croissance de l'hydroxyde irradié. Ils ont été re-corrodés à 140°C, à pH initial 5,2 (acide nitrique dilué) et pour plusieurs temps de corrosion : 22 et 31 jours. Après re-corrosion, de la boehmite est à nouveau présente sur les échantillons (DRX).

La Figure 1.32 présente les épaisseurs totales d'hydroxyde et de la couche interne. Une forte dispersion des points est observée. A cause de cette dispersion, il n'est pas possible de conclure en ce qui concerne l'effet de la nature chimique des ions utilisés, O ou Al. Cependant, une tendance ressort des mesures faites sur l'hydroxyde : l'irradiation provoque une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde, en particulier de la couche interne.

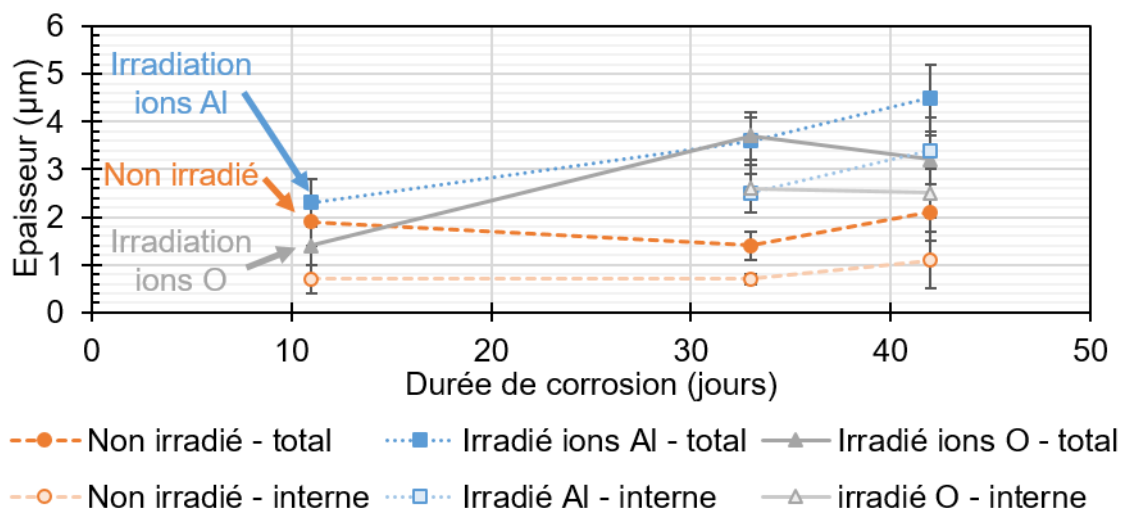


Figure 1.32 : Evolution des épaisseurs d'hydroxyde totale et de la couche interne après irradiation aux ions Al et O et sans irradiation (tracé à partir de [49]).

A la suite des irradiations sur l'hydroxyde, Nabhan a aussi réalisé des irradiations ioniques sur le métal vierge. Ce métal irradié a ensuite été corrodé.

1.6.2 Effet de l'irradiation ionique sur l'alliage d'aluminium AlFeNi sur sa corrosion

Dans le but d'évaluer les effets de l'irradiation ionique sur le métal non corrodé et de quantifier la croissance de l'hydroxyde sur le métal irradié, des échantillons non corrodés en AlFeNi ont été irradiés avec des ions Al d'une énergie de 1,6 MeV. Les conditions d'irradiation sont détaillées dans le Tableau 13. Les dommages créés sont de 36 dpa et représentent cinq cycles de combustible dans le réacteur Osiris (équivalent à environ 100 jours pleine puissance dans le réacteur).

Tableau 13 : Conditions d'irradiations aux ions réalisées par Nabhan sur l'AlFeNi (Dpa calculé avec SRMI en mode full-cascade) [49].

| Ions | Energie | Flux | Dose reçue | Température | Maximum de DPA | Profondeur max dpa |
|------|---------|-------------------------|-----------------------|-------------|----------------|--------------------|
| | MeV | ions/cm ² /s | ions/cm ² | °C | | µm |
| Al | 1,6 | 2,61*10 ¹² | 5,25*10 ¹⁶ | 140 | 36 | 1,5 |

Après irradiation, le métal a été caractérisé au MET. La Figure 1.33 présente des micrographies de l'AlFeNi non irradié et irradié aux ions Al. Il est observé la présence de précipités fins en forme d'aiguille dans le métal irradié (Figure 1.33.b). Selon une analyse EDX, ces précipités sont riches en Fe, Ni, Mn et Cr. Dans l'AlFeNi non irradié, ces éléments chimiques se trouvent en solution solide et sous forme de précipités de plusieurs centaines de nanomètres. La précipitation de ces éléments chimiques est attribuée à l'irradiation ionique : l'irradiation accélère leur diffusion dans la solution solide sursaturée et provoque leur précipitation. Il est aussi observé une augmentation du nombre de dislocations dans le métal irradié.

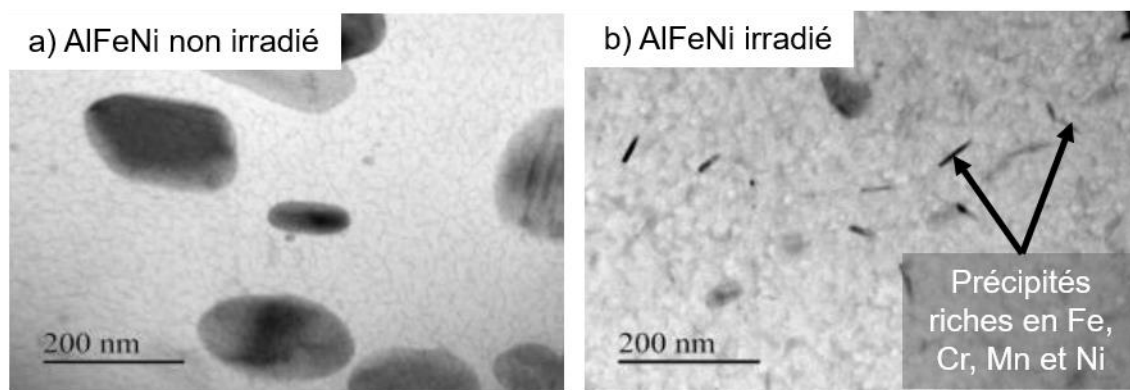


Figure 1.33 : Micrographies MET de l'alliage d'aluminium AlFeNi : (a) non irradié et (b) irradié aux ions Al de 1,6 MeV (36 dpa) [49].

Après irradiation, les échantillons ont été corrodés à 140°C à un pH initial de 5,2 (acide nitrique dilué dans l'eau déminéralisée) pour trois durées de corrosion différentes : 1, 11 et 16 jours. Les épaisseurs d'hydroxyde ont été mesurées sur la tranche des échantillons à l'aide d'un MEB et sont présentées sur la Figure 1.34.a. La prise de masse surfacique (PDMS) des échantillons a également été suivie (Figure 1.34.b). Il n'est pas observé d'effet de l'irradiation ionique sur les épaisseurs d'hydroxyde : avec et sans irradiation, les épaisseurs d'hydroxyde sont très proches. Cependant, la prise de masse des échantillons est plus importante pour le métal irradié que pour l'alliage non irradié. Cette observation est attribuée à une densification plus importante de l'hydroxyde formé sur l'AlFeNi irradié que sur l'AlFeNi non irradié.

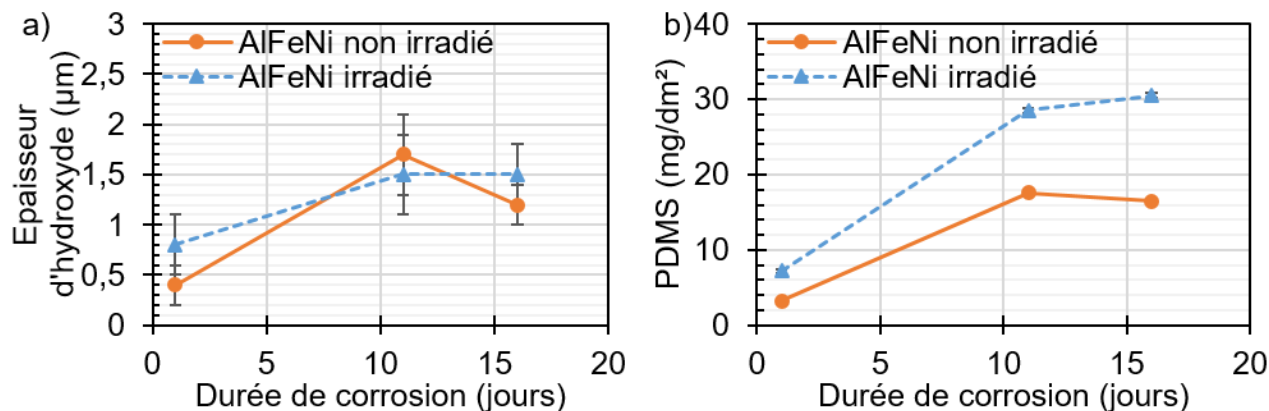


Figure 1.34 : Evolutions de (a) l'épaisseur totale d'hydroxyde et (b) de la prise de masse surfacique (PDMS) des échantillons irradiés et non irradiés, corrodés à 140°C, à pH initial de 5,2 (acide nitrique dilué) (tracée à partir de [49]).

De plus, il a été observé un effet de l'irradiation sur la morphologie des nanocristaux d'hydroxyde présents en surface des échantillons. La Figure 1.35 présente des micrographies MEB de ces nanocristaux en forme d'aiguille. Selon des analyses de diffraction des rayons X (DRX), ils sont composés de boehmite (γ -AlOOH). Leur taille est plus importante sur le métal irradié que sur le non irradié : sur l'irradié, leur longueur est d'environ 1 µm, alors que pour le non irradié, leur longueur est inférieure à 500 nm. Cette différence de taille est attribuée à une différence de corrosion des échantillons : les cristaux de taille plus importante sont liés à une corrosion du métal plus importante.

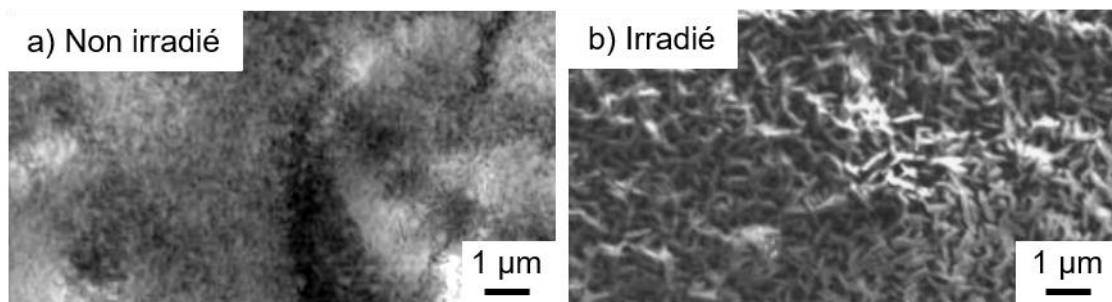


Figure 1.35 : Surface des échantillons irradiés avant corrosion et non irradiés, corrodés à 140°C pendant 1 jours à pH initial 5,2 [49].

Ainsi, l'irradiation ionique aux ions Al de l'AlFeNi créant 36 dpa dans le métal provoque une fine précipitation des éléments chimiques Mn, Cr, Fe et Ni contenus dans la solution solide et une augmentation du nombre de dislocations. L'irradiation provoque une augmentation de la corrosion de l'aluminium. Cette augmentation de la corrosion se traduit par une densification de l'hydroxyde à épaisseur constante.

Cependant, sur l'alliage d'aluminium 6061-T6, l'irradiation ionique crée des dommages différents de ceux identifiés sur l'AlFeNi.

1.6.3 Evolution de la microstructure de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet des irradiations ioniques sur la microstructure de l'alliage 6061-T6. Notamment, les apports de Flament et al. sur ce domaine sont majeurs [6, 40, 51]. Les auteurs ont réalisé une irradiation aux ions W d'énergie 2 MeV avec un flux de $3,11 \cdot 10^{11}$ ions/cm²/s pour un dommage moyen de 165 dpa à 20-25°C [40].

Les auteurs se sont particulièrement intéressés aux dispersoïdes présents dans l'alliage 6061-T6 : ceux riches en fer, chrome et manganèse. Avant l'irradiation, ces derniers présentent une structure cœur/coquille : le fer et le manganèse sont présents dans le cœur des dispersoïdes et le chrome se concentre en périphérie [6]. Après irradiation, cette structure cœur/coquille est toujours observée [40]. Cependant, une diminution globale de la taille moyenne des dispersoïdes est mise en évidence : il y a une dissolution partielle de ces phases. Des cavités sont également observées dans l'alliage. Un effet de la microstructure est observé sur leur répartition. Elles sont de petites tailles (rayon moyen $0,9 \pm 0,1$ nm) dans les grains et de taille plus importante à l'interface matrice/dispersoïdes comme illustré sur la Figure 1.36.a. Selon les auteurs, la formation de ces grandes cavités est due à l'interface incohérente du dispersoïde avec la matrice : cette interface est un puit pour les lacunes et les interstitiels sans toutefois qu'il y ait des recombinaisons. Les lacunes vont donc s'y accumuler et créer d'importantes cavités.

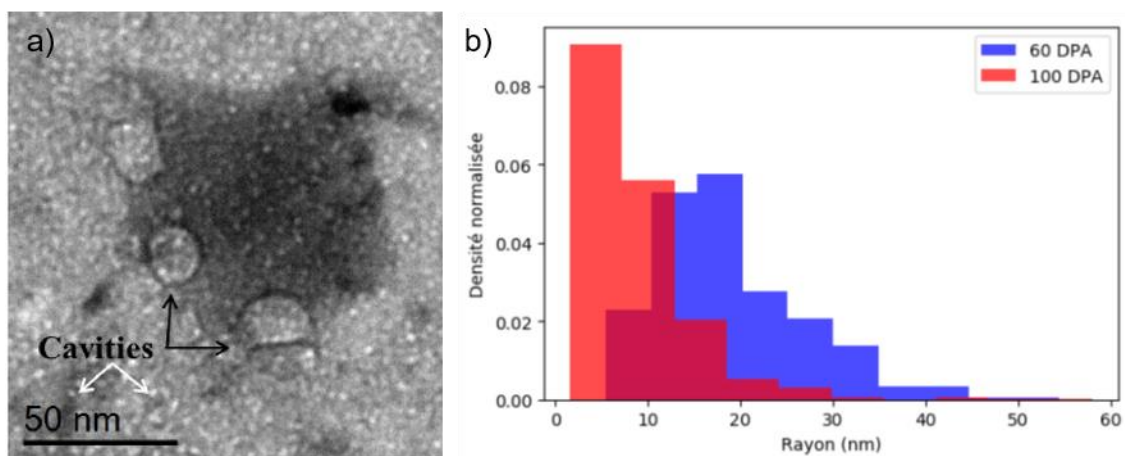


Figure 1.36 : (a) Micrographie MET de cavités près d'un dispersoïde [40]. Les flèches noires indiquent deux grandes cavités de diamètre 8 et 30 nm à l'interface dispersoïde/matrice et les deux flèches blanches les petites cavités réparties dans toute la matrice et (b) densité normalisée et rayon des cavités selon deux valeurs de dommages : 60 et 100 dpa [41].

Ces cavités observées à 165 dpa sont aussi présentes à de plus faibles dommages supérieurs à 60 dpa : elles ont été étudiées dans l'alliage 6061-T6 lors d'irradiations aux ions Au d'énergie 3,5 MeV à un flux de $2 \cdot 10^{11}$ ions/cm²/s pour des dommages allant de 60 à 150 dpa [41]. L'augmentation du nombre de dpa provoque une diminution du rayon moyen des cavités, cette observation est mise en évidence sur la Figure 1.36.b où les caractéristiques (rayon et densité) des cavités pour 60 et 100 dpa sont présentées.

Cependant, pour de faibles dommages inférieurs à 30 dpa dans les mêmes conditions d'irradiation (ions Au à 3,5 MeV), il n'est pas observé de cavités dans l'alliage [41]. Il existe un seuil situé entre 30 et 60 dpa pour lequel il y a la formation de cavités. Avant ce seuil, l'élimination des lacunes aux puits et les recombinaisons interstitiels/lacunes sont trop importantes pour permettre le développement de cavités (les puits sont les joints de grains, les interfaces, les dislocations et les surfaces libres). Enfin, ces irradiations aux ions Au ont mis en évidence une amorphisation des dispersoïdes.

1.6.4 Bilan

Pour conclure, dans le but de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la corrosion des alliages d'aluminium et sur la croissance des hydroxydes, des études ont été menées par Nabhan avec des irradiations aux ions Al et O sur l'alliage d'aluminium AlFeNi et sur l'hydroxyde.

La première étude menée est une irradiation aux ions Al sur l'alliage d'aluminium AlFeNi dans le but de créer 36 dpa dans le métal [49]. Il est observé la formation de fins précipités en forme d'aiguille riches en Cr, Mn, Fe et Ni sous irradiations ioniques. Sans irradiation, ces éléments se trouvent en solution solide. Après l'irradiation, les échantillons sont corrodés à 140°C dans une solution à pH initial 5,2. L'irradiation provoque une augmentation de la corrosion de l'alliage.

La deuxième étude menée concerne deux irradiations aux ions Al et O sur l'hydroxyde dans le but d'obtenir 18 dpa dans l'hydroxyde [49]. Ces deux irradiations provoquent une amorphisation des cristaux de boehmite (γ -AlOOH). Après l'irradiation, les échantillons ont été re-corrodés à 140°C dans une solution à pH initial 5,2. Il est observé une augmentation de la corrosion de l'aluminium et des épaisseurs d'hydroxyde sur les échantillons irradiés en comparaison des échantillons non irradiés.

Pour finir, dans le cas de l'alliage 6061-T6, les irradiations ioniques provoquent une amorphisation et une dissolution des dispersoïdes riches en fer, chrome et manganèse [40, 41]. Des cavités se forment aussi sous irradiations mais elles n'apparaissent que pour un dommage d'au moins 60 dpa. Ces défauts d'irradiation peuvent avoir des conséquences différentes sur la vitesse de dégradation du 6061-T6 comparé aux irradiations réalisées sur l'AlFeNi. Ainsi, des irradiations aux ions sur de l'alliage vierge 6061-T6 suivi d'essais de corrosion sont nécessaires.

1.7 SYNTHÈSE DU CHAPITRE ET PISTES D'ÉTUDES

Le 6061-T6 est un alliage d'aluminium dont les principaux éléments d'ajout sont le silicium et le magnésium. L'alliage contient également du fer en tant qu'impureté. Ces trois éléments chimiques sont responsables de la formation de deux familles de précipités micrométriques dans le 6061-T6 : les Mg_2Si grossiers et les intermétalliques en fer (IMF).

Le 6061-T6 est soumis aux corrosions généralisée et localisée. Durant cette thèse, la caractérisation du produit de corrosion a permis d'affiner la compréhension des mécanismes d'oxydation tant pour la corrosion localisée que généralisée.

En effet, l'amorce de la corrosion localisée a été abondamment étudiée dans la littérature. Elle est provoquée par les précipités micrométriques au sein de l'alliage d'aluminium :

- Les Mg_2Si grossiers se corrodent en protégeant de la matrice d'aluminium de l'attaque du milieu extérieur.
- Les IMF provoquent l'apparition d'amas d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'alliage.

Cependant, l'évolution de cette corrosion est mal connue en milieu « réacteur de recherche » (acide nitrique dilué) : se propage-t-elle dans le métal ? Y a-t-il des évolutions dans les compositions chimique et cristalline des précipités micrométriques au cours du temps ? Pour répondre à ces questions, divers examens ont été réalisés sur le produit de corrosion localisée et sont présentés dans le chapitre 3.

Aussi, le 6061-T6 est soumis à la corrosion généralisée. Ce type de corrosion se traduit par la présence d'un film d'hydroxyde d'épaisseur homogène à la surface de l'alliage. Cependant, ce film n'a pas été caractérisé à basses température (70°C). Cette caractérisation a donc été effectuée durant cette thèse dans le but de connaître sa microstructure, sa composition chimique et sa structure cristalline. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 3.

L'épaisseur du film d'hydroxyde formé lors de la corrosion généralisée peut varier selon les conditions de corrosion :

- Un pH de solution à 5 permet de limiter les épaisseurs d'hydroxyde comparé à un pH de 4 ou 6.
- Une augmentation de la température provoque une augmentation de l'épaisseur d'hydroxyde.
- Une vitesse d'écoulement supérieure à 15 m/s provoque une érosion de l'aluminium. L'érosion se traduit par une accélération de la dégradation de l'aluminium et par une forte dissolution de l'hydroxyde.

L'effet des paramètres de corrosion (pH, température et vitesse d'écoulement) a été étudié pour de hautes températures supérieures à 100°C. Dans les réacteurs expérimentaux, le 6061-T6 est utilisé pour les éléments de structures du cœur qui sont à des basses températures comprises entre 70 et 100°C. Il est donc nécessaire

de vérifier le comportement en corrosion du 6061-T6 à basse température en fonction des paramètres de corrosion. Des études paramétriques ont donc été menées avec différents pH, pressions et températures. Ces études font l'objet du chapitre 4.

Pour finir, plusieurs études ont eu lieu sur la corrosion du 6061-T6 et sur la croissance de l'hydroxyde en réacteurs nucléaires expérimentaux. Ces études ont mis en évidence que l'irradiation neutronique induit trois effets notables sur l'hydroxyde et sur la corrosion du 6061-T6 :

- Il est observé une accélération de la corrosion du 6061-T6 sous l'effet du flux neutronique.
- Un enrichissement en silicium est observé dans l'hydroxyde. Cet enrichissement provient de la transmutation de l'aluminium en silicium sous l'effet des neutrons thermiques.
- L'irradiation neutronique a un effet sur la composition cristalline de l'hydroxyde : elle favorise la formation de boehmite (γ -AlOOH) pour une température comprise entre 70 et 80°C au lieu de la bayérite (α -Al(OH)₃) sans irradiation.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium sous irradiation neutronique, des irradiations aux ions ont été réalisées et sont présentées dans le chapitre 5. Les résultats de ces irradiations ioniques ont aussi été comparés aux résultats d'une irradiation neutronique réalisée dans le cœur du réacteur Osiris au CEA de Saclay. Ces derniers résultats ont été obtenus à la suite d'examen réalisés en cellule blindée au LECI (Installation Nucléaire de Base n°50 du CEA de Saclay).

REFERENCES DU CHAPITRE 1

- [1] Vargel, *Corrosion de l'aluminium*. Dunod, 1999.
- [2] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, 2003rd ed. EDP Sciences.
- [3] Y. Shen, 'Comportement et endommagement des alliages d'aluminium 6061-T6 : approche micrométrique', Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [4] H. K. Hasting *et al.*, 'Comparative study of the β'' -phase in a 6xxx Al alloy by 3DAP and HRTEM', *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 189-189–194, Feb. 2007.
- [5] M. A. Pech-Canul, R. Giridharagopal, M. I. Pech-Canul, and E. E. Coral-Escobar, 'Corrosion Characteristics of an Al-1.78%Si-13.29%Mg Alloy in Chloride Solutions', presented at the ICAA13: 13th International Conference on Aluminum Alloys (eds H. Weiland, A. D. Rollett and W. A. Cassada), 2012.
- [6] C. Flament, J. Ribis, J. Garnier, T. Vandenberghe, J. Henry, and A. Deschamps, 'Electron irradiation-enhanced core/shell organization of Al(Cr, Fe, Mn)Si dispersoids in Al–Mg–Si alloys', *Philos. Mag.*, vol. 95, pp. 1–12, Feb. 2015.
- [7] J. L. English, L. Rice, and J. C. Griess, 'The corrosion of aluminium alloy in high velocity water at 170 to 290°C', Oak Ridge, TN, USA, ORNL-3063, 1961.
- [8] M. Wintergerst, 'Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux.', Thèse de doctorat, Université Paris XI, U.F.R Scientifique d'orsay, Saclay, 2010.
- [9] M. Wintergerst, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms, and B. Kapusta, 'Corrosion of the AlFeNi alloy used for the fuel cladding in the Jules Horowitz research reactor', *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 3, pp. 369–380, Sep. 2009.

- [10] E. Deltombe, C. Vanleughenaghe, and M. Pourbaix, 'Aluminium', *Atlas d'équilibres électrochimiques*, vol. chapitre IV, section 5.2. pp. 168–176, 1963.
- [11] S. J. Pawel, G. L. Yoder, D. K. Felde, B. H. Montgomery, and M. T. McFee, 'The corrosion of 6061 aluminium under heat transfer conditions in the ANS corrosion test loop', *Oxidation of Metals*, vol. 36, no. 1/2, pp. 175–194, 1991.
- [12] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, and R. C. Alkire, 'Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl', *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 2, pp. 517-517–523, 01-Jan-1999.
- [13] U. Donatus, G. E. Thompson, J. A. Omotoyinbo, K. K. Alaneme, S. Aribio, and O. G. Agabiaka, 'Corrosion pathways in aluminium alloys', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, no. 1, pp. 55–62, Jan. 2017.
- [14] E. Linardi, S. Rodriguez, R. Haddad, and E. Lanzani, 'Long term immersion tests of aluminium alloy AA 6061 used for fuel cladding in MTR type reactors', UNSAM - CNEA, Buenos Aires, Argentina, 2013.
- [15] F. Zeng *et al.*, 'Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, no. 12, pp. 2559–2567, 01-Dec-2011.
- [16] Z. Li *et al.*, 'Corrosion behavior of Al–Mg₂Si alloys with/without addition of Al–P master alloy', *Mater. Charact.*, vol. 110, pp. 170–174, Dec. 2015.
- [17] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminium*. ALCOA Laboratories, 1987.
- [18] R. Rothbauer, F. Zigan, and H. O'Daniel, 'Verfeinerung der Struktur des Bayerits, Al(OH)₃', *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 125, no. 1–6, p. 317, 2015.
- [19] E. Balan, M. Lazzeri, G. Morin, and F. Mauri, 'First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite', *Am. Mineral.*, vol. 91, pp. 115–119, 2006.
- [20] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann, and R. T. Tettenhorst, 'The crystal structure of boehmite', *Clays and Clay Minerals*, vol. 27, no. 2, pp. 81–86, 1979.
- [21] S. Iijima, T. Yumura, and Z. Liu, 'One-dimensional nanowires of pseudoboehmite (aluminum oxyhydroxide γ -AlOOH)', *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 42, p. 11759, Oct. 2016.
- [22] Y.-P. Lee, Y.-H. Liu, and C.-S. Yeh, 'Formation of bayerite, gibbsite and boehmite particles by laser ablation', *Phys Chem Chem Phys*, vol. 1, pp. 4681–4686, Jan. 1999.
- [23] R. K. Hart, 'The formation of films on aluminium immersed in water', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 1020–1025, 1956.
- [24] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, and J. L. English, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part I: Experimental equipment and preliminary results', Oak Ridge, TN, USA, ONRL-2939, 1960.
- [25] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, J. L. English, and J. G. Rainwater, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part III: Final report on tests relative to the high-flux isotop reactor', Oak Ridge, TN, USA, ONRL-3230, 1961.
- [26] J. C. Griess, H. C. Savage, and J. L. English, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part IV: Tests relative to the advanced test reactor and correlation with previous results', Oak Ridge, TN, USA, ORNL-3541, 1964.
- [27] S. J. Pawel, D. K. Felde, and R. E. Pawel, 'Influence of coolant pH on corrosion of 6061 aluminium under reactor heat transfer conditions', Oak Ridge, TN, USA, ORNL/TM-13083, 1995.

- [28] S. J. Pawel, G. L. Yoder, C. D. West, and B. H. Montgomery, 'The development of a preliminary correlation of data on oxide growth on 6061 aluminium under ANS thermal-hydraulic conditions', *ORNL/TM-11517*, 1990.
- [29] S. Cathalau, R. Mombellet, A. Vivet, and P. Schindler, 'Programme expérimental érosion/corrosion de l'aluminium 6061-T6 pour le RJH, résultats de la 3ème et 4ème phase de 2000 heures et synthèse de l'essai 6', CEA Cadarache, Document technique DEN DEN/DTN/STRI/LHC/2009/39, 2009.
- [30] Y. S. Kim, G. L. Hofman, A. B. Robinson, J. L. Snelgrove, and N. Hanan, 'Oxidation of aluminum alloy cladding for research and test reactor fuel', *Journal of Nuclear Materials*, vol. 378, no. 2, pp. 220–228, 31-Aug-2008.
- [31] R. L. Dillon, 'Dissolution of aluminium oxide as a regulating factor in aqueous aluminium corrosion', Hanford Laboratory, WH-61089, 1959.
- [32] P. Reuss, *Précis de neutronique*, EDP Sciences. 2012.
- [33] B. Kapusta, 'RCC-MX - Annexe X3.1A et X3.2A', CEA Saclay, Saclay, Note NFPVED LT 05 0028 ECG OLC, 2005.
- [34] D. Zuili, 'Comportement en corrosion des alliages d'aluminium des séries 5000 et 6000 sous flux de neutrons', CEA Saclay, Saclay, Rapport DMT SEMI/LEMO/RT/00-043/A, 2000.
- [35] K. Farrell, R. T. King, J. A. Sprague, and D. Kramer, 'Tensile Properties of Neutron-Irradiated 6061 Aluminum Alloy in Annealed and Precipitation-Hardened Conditions', *Eff. Radiat. Struct. Mater.*, vol. 1979, no. 683, pp. 440-440–449, Jan. 1979.
- [36] K. Farrell, R. T. King, and A. Jostsons, 'Examination of the irradiated 6061 aluminum HFIR target holder', May 1973.
- [37] K. Farrell, A. E. Richt, and C. J. Baroch, 'Postirradiation Properties of the 6061-T6 Aluminum High Flux Isotope Reactor Hydraulic Tube', *Prop. React. Struct. Alloys Neutron Part. Irradiat.*, vol. 1975, no. 570, pp. 311-311–325, Jan. 1975.
- [38] J. Weeks *et al.*, 'Effects of High Thermal Neutron Fluences on Type 6061 Aluminum', *Eff. Radiat. Mater. Sixt. Int. Symp.*, vol. 1994, no. 1175, pp. 1168-1168–1182, Jan. 1994.
- [39] K. Farrell, J. Bentley, and D. N. Braski, 'Direct observation of radiation-induced coated cavities', *Scr. Metall.*, vol. 11, no. 3, pp. 243–248, Mar. 1977.
- [40] C. Flament, 'Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6', PhD Thesis, 2015.
- [41] V. Garric, 'Etude du gonflement par cavités d'un alliage d'aluminium irradié sous faisceau d'ions', Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Saclay, 2019.
- [42] P. D. Neumann, 'Corrosion in the Oak Ridge Research Reactor Core-Cooling System', Oak Ridge National Laboratory, ONRL-60497, 1960.
- [43] P. D. Neumann, 'The corrosion of aluminium alloys in the Oak Ridge Research Reactor', Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3151, 1961.
- [44] A. E. Richt, R. W. Knight, and G. M. Adamson, 'Postirradiation examination and evaluation of the performance of HFIR fuel elements', Dec. 1971.
- [45] G. H. Hanson, G. W. Gribson, and J. C. Griess, 'Report of the ANS aluminium cladding corrosion workshop', presented at the ANS aluminium cladding corrosion workshop, Idaho, 1988.
- [46] S. Gosmain, 'Examens par diffraction des rayons X d'échantillons en alliage d'aluminium 6061-T6 provenant du réacteur BR2 de Mol', CEA Saclay, Note Technique 05-009 A, 2005.

- [47] B. Kapusta, 'Synthèse des caractérisations du casier aléolé en AG3-NET irradié de 1966 à 1996 dans Osiris', CEA Saclay, document technique DNM DMN/SEMI/LCMI/2006-027/A, 2006.
- [48] L. Belin, 'Examens microsonde sur gaine AG3-NET/AlFeNi du programme SHARE', CEA Saclay, Saclay, Fiche d'essai LPCMI LPCMI/Microsonde/2009-069, 2009.
- [49] D. Nabhan, 'Etude de la corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage de combustible nucléaire : effet de l'état de surface, du pH et d'une irradiation aux ions', Thèse de doctorat, Collège Doctoral du Languedoc-Rousillon, Université Montpellier 2, CEA Saclay, 2014.
- [50] G. S. Was and R. S. Averback, *Radiation Damage Using Ion Beams*, vol. 1. 2012.
- [51] C. Flament *et al.*, 'Stability of β'' nano-phases in Al-Mg-Si(-Cu) alloy under high dose ion irradiation', *Acta Mater.*, vol. 128, pp. 64–76, Apr. 2017.

Chapitre 2 : Matériaux de l'étude et moyens expérimentaux

L'objectif de ce chapitre est de décrire le matériau utilisé pour les essais de corrosion, le protocole des essais et pour finir une description des examens réalisés sur l'hydroxyde obtenu après corrosion des échantillons. Tous ces éléments ont permis d'obtenir les résultats sur les corrosions généralisée et localisée des différentes études abordées dans les chapitres suivants.

SOMMAIRE :

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Description des essais de corrosion | 65 |
| 2.1.1 | Echantillons utilisés | 65 |
| 2.1.2 | Présentation des autoclaves | 65 |
| 2.1.3 | Mode opératoire des essais de corrosion | 68 |
| 2.1.4 | Préparation et analyses des solutions corrosives | 69 |
| 2.2 | Techniques de caractérisation du produit de corrosion | 70 |
| 2.2.1 | Préparation des échantillons corrodés | 70 |
| 2.2.2 | Examens de caractérisation de la corrosion généralisée..... | 71 |
| 2.2.3 | Examens de caractérisation de la corrosion localisée | 73 |
| 2.2.4 | Descriptions des équipements utilisés | 74 |
| 2.2.5 | Résumé des examens réalisés sur les échantillons | 79 |
| 2.3 | Matériaux de l'étude : l'alliage d'aluminium 6061-T6..... | 80 |
| 2.3.1 | Composition chimique | 80 |
| 2.3.2 | Description des précipités micrométriques..... | 80 |
| 2.3.3 | Taille de grains | 81 |
| 2.3.4 | Description des dispersoïdes | 83 |
| 2.3.5 | Description résumée du 6061-T6 | 85 |
| 2.4 | Irradiation aux ions : moyens, matériels et conditions..... | 86 |
| | Références du chapitre 2 | 88 |

2.1 DESCRIPTION DES ESSAIS DE CORROSION

Cette partie présente les échantillons, les quatre autoclaves utilisés pendant cette thèse, le mode opératoire des essais de corrosion et une description des solutions et des analyses réalisées sur les solutions.

2.1.1 Echantillons utilisés

Les échantillons sont découpés par fraisage dans un bloc en alliage d'aluminium 6061-T6 (caractéristique du matériau détaillée dans la partie 2.3). Ils sont sous forme de plaquettes de dimensions 10 x 20 x 1,4 mm avec un trou de diamètre 3 mm pour pouvoir suspendre les échantillons dans l'autoclave (Figure 2.1). Leur surface n'est pas polie dans le but d'avoir un état de surface proche de celui des éléments de structure des réacteurs expérimentaux nucléaires. Le choix de cet état de surface a fait l'objet d'une étude lors d'une précédente thèse réalisée au CEA de Saclay sur la corrosion de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé dans les réacteurs expérimentaux nucléaires [1].

Avant corrosion, tous les échantillons ont été nettoyés par ultrason dans un bain d'éthanol (5 min par face) puis séchés à l'air comprimé. Des analyses de composition chimique en surface du métal avant corrosion par Energy-Dispersive X-ray spectroscopie (EDX) au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées pour vérifier qu'il n'y avait pas de contamination chimique de la surface des échantillons du au fraisage.

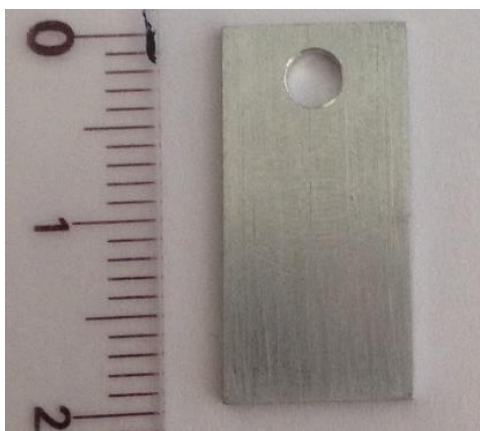


Figure 2.1 : Photo d'un échantillon non corrodé

2.1.2 Présentation des autoclaves

Lors de cette thèse quatre autoclaves ont été utilisés. Le premier autoclave a une capacité totale de 5,5L (Figure 2.2). Il provient de la société *Bergoff*® et est composé d'acier inoxydable 316L.

La fermeture de l'autoclave se fait grâce à un collier de serrage reliant le couvercle à la cuve. L'étanchéité entre le couvercle et la cuve est assurée par un joint en caoutchouc. Ce joint est changé régulièrement tous les trois essais de corrosion pour garantir une étanchéité constante de l'autoclave.

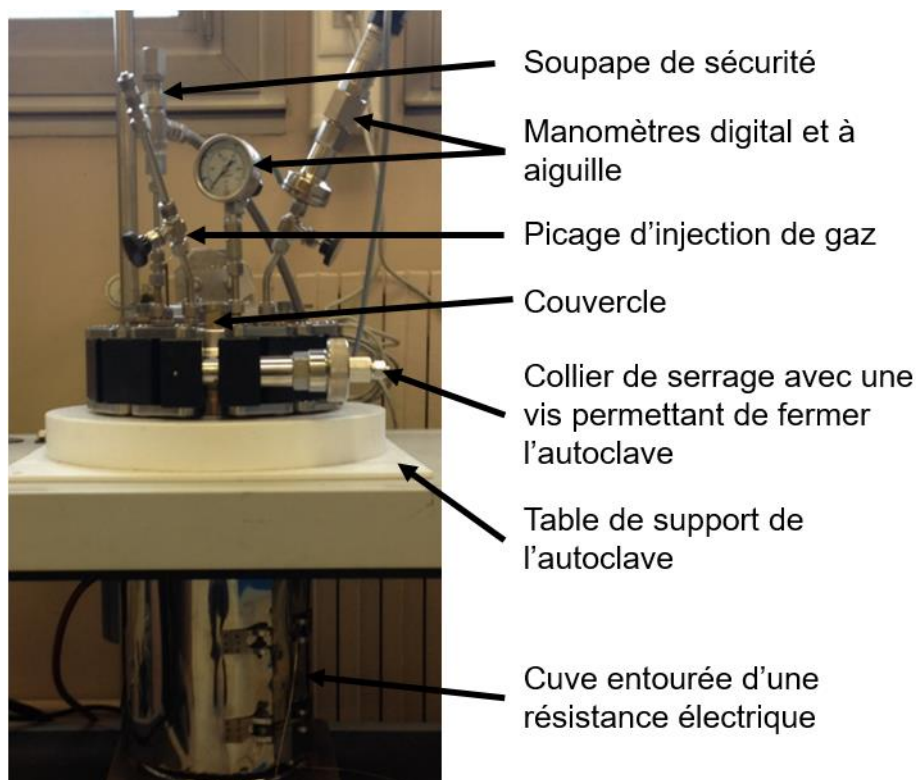


Figure 2.2 : Autoclave de 5,5L utilisé lors des essais de corrosion.

L'autoclave de 5,5L contient un seau en Téflon d'une capacité de 3 L qui permet d'isoler la solution de l'acier 316L (Figure 2.3). Ainsi, il n'y a pas de risque de contamination de la solution par le relâchement d'ions provenant de l'acier (par exemple le fer).

Le porte-échantillon est composé d'un alliage de zirconium à 99,2% massique. Le choix s'est porté sur cet alliage car le potentiel d'oxydo-réduction standard du zirconium (i.e. $E^0 (ZrO_2/Zr) = -1553 \text{ mV /ENH}$) est très proche de celui de l'aluminium (i.e. $E^0 (Al^{3+}/Al) = -1660 \text{ mV /ENH}$) [2], il n'y a donc pas de couplage galvanique entre les échantillons et le porte-échantillon. Jusqu'à 10 échantillons peuvent être suspendus par le porte-échantillon dans l'autoclave.

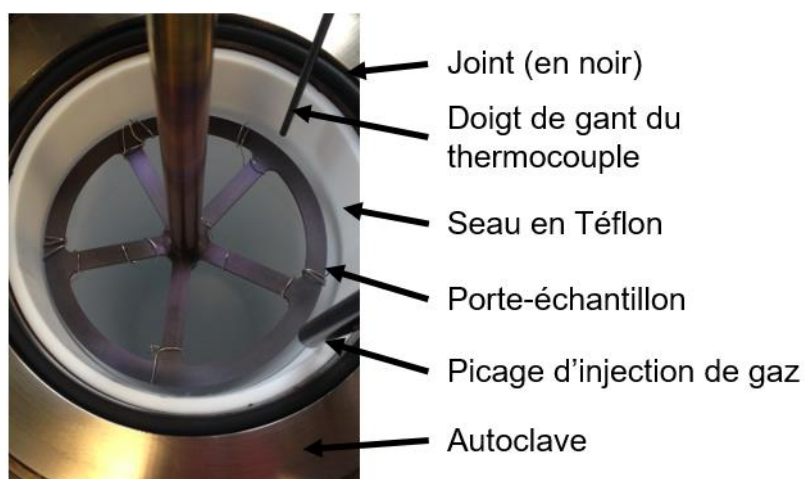


Figure 2.3 : Intérieur de l'autoclave de 5,5L

Les trois autres autoclaves utilisés ont une capacité totale de 0,16L. Ils sont en acier 316L et sont fournis par *PARR Instrument Company*®. Ils contiennent un seau en téflon de 85 mL et un porte-échantillon en alliage de zirconium à 99,2% massique. Jusqu'à 4 échantillons peuvent être suspendus sur le porte-échantillon dans chaque autoclave.

La fermeture de l'autoclave se fait grâce à 6 boulons reliant le couvercle à la cuve (Figure 2.4). L'étanchéité entre le couvercle et la cuve est assurée par un joint en Téflon. Ce joint est changé après chaque essai de corrosion.

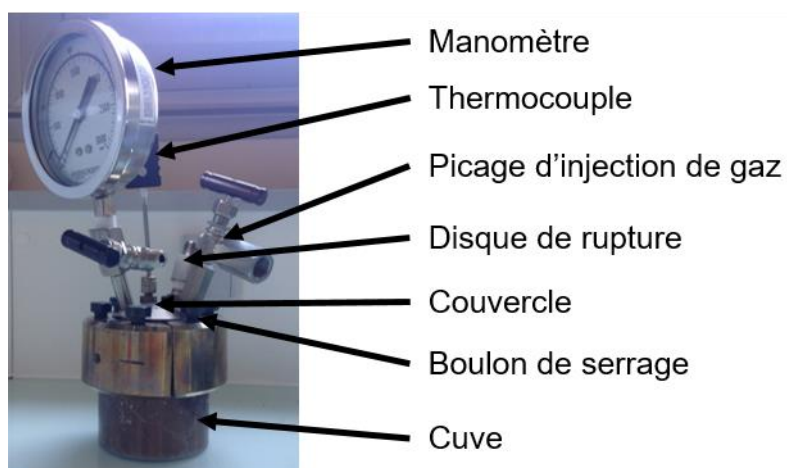


Figure 2.4 : Un des trois autoclaves de 0,16L utilisé lors des essais de corrosion

De plus, les trois autoclaves de 0,16L sont équipés de manomètre à membrane permettant de lire une valeur comprise entre 0 et 200 bar relatif. Ces manomètres ont une précision de ± 5 bar. Ainsi dans le but de pouvoir réaliser des essais de corrosion en pression, un des autoclaves est équipé d'un manomètre supplémentaire permettant de lire une valeur entre 0 et 25 bar relatif, avec précision de $\pm 0,2$ bar.

Les quatre autoclaves décrits précédemment ont permis de réaliser plusieurs essais de corrosion. Pour chaque essai, trois échantillons métalliques différents sont utilisés. Il n'y a pas d'interruption en cours d'essai pour réaliser des mesures sur les échantillons ou sur la solution. En effet, il a été montré que des interruptions en cours d'essais provoquent une diminution de la corrosion des échantillons d'aluminium [3].

2.1.3 Mode opératoire des essais de corrosion

Après nettoyage des échantillons par ultrason dans un bain d'éthanol, la masse de chaque échantillon est mesurée à trois reprises avec une balance *METTLER TOLEDO® XPE205* de 10^{-5} g de précision. Cette mesure est effectuée avant et après les essais de corrosion dans le but de connaître la prise de masse des échantillons au cours des essais.

Avant chaque expérience, les autoclaves sont lavés à l'éthanol (intérieur, seau en téflon, et porte échantillon ainsi que le joint). Après ce nettoyage, la solution aqueuse est introduite dans le seau en téflon. Les échantillons sont positionnés sur le porte-échantillon et immergés totalement dans la solution. Par exemple, la Figure 2.5 montre les échantillons positionnés sur le porte-échantillon et immergés dans la solution pour un des autoclaves de 0,16L.



Figure 2.5 : Intérieur d'un autoclave de 0,16L avec les échantillons sur le porte-échantillon immergés dans la solution

Après avoir fermé l'autoclave, un test d'étanchéité est effectué : de l'hélium est injecté dans l'autoclave jusqu'à une pression de 20 bar, puis un détecteur d'hélium permet de vérifier l'absence de fuite.

Après la fermeture de l'autoclave et la réalisation du test d'étanchéité, l'autoclave est chauffé à la température souhaitée. La régulation de la température au cours des essais est assurée par un thermocouple inséré dans l'autoclave au niveau des échantillons. Les thermocouples utilisés ont une précision de ± 1 °C.

Dans le cas des trois autoclaves de 0,16L, ceux-ci sont insérés ensemble dans un bloc en aluminium. Ce bloc est chauffé par une résistance électrique : les trois autoclaves sont donc à la même température pendant les essais (Figure 2.6).

Dans le cas de l'autoclave de 5,5L, une résistance électrique située autour de la cuve assure le chauffage et le maintien de l'autoclave à la température souhaitée.

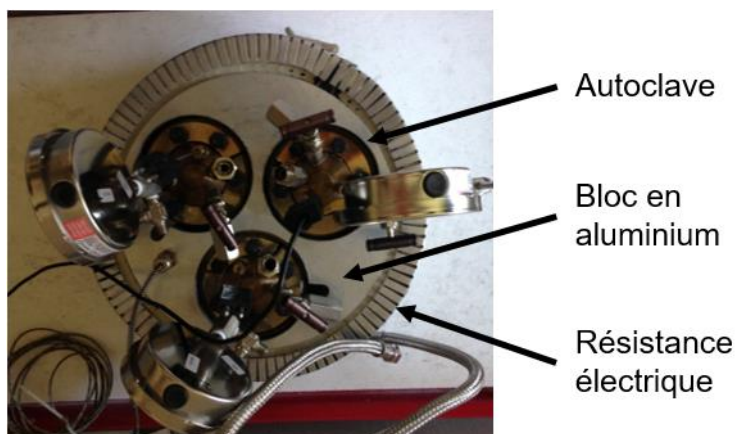


Figure 2.6 : Les trois autoclaves de 0,16L dans le bloc d'aluminium

Lors des essais de corrosion effectués selon le mode opératoire décrit dans cette partie, différentes solutions corrosives ont été utilisées.

2.1.4 Préparation et analyses des solutions corrosives

Dans les autoclaves décrits précédemment, les solutions utilisées ont un pH de 5. Elles sont obtenues par dilution d'acide nitrique dans de l'eau déminéralisée. La résistivité de l'eau déminéralisée utilisée est de 18,2 M Ω .cm. Ces solutions sont préparées à partir d'une solution mère d'acide nitrique de pH égale à 2,6. Celle-ci a elle-même été préparée à partir d'une solution d'acide nitrique concentrée (titre t=56 %, de densité 1,39). Après la préparation des solutions, le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre VWR® PH1001. La précision de ce pH mètre est de $\pm 0,1$.

Après les essais de corrosion, une partie de la solution présente dans l'autoclave (environ 25 mL) est utilisée pour une mesure de pH final. Une autre partie de la solution est prélevée (environ 30 mL) pour une analyse de composition chimique dans le but de connaître quels éléments chimiques ont été relâchés par les échantillons et en quelle quantité. Cette analyse est faite par un appareil ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) *Perkin Elmer Optima 2000 DV* au DPC/SEARS/LASE au CEA de Saclay. Les concentrations en solution des éléments chimiques suivants sont mesurées : Al, Si, Mn, Fe, Mg, Cu et Cr. Les concentrations de chlore et fluor sont aussi mesurées pour vérifier que l'eau déminéralisée utilisée pour les solutions n'est pas été contaminée avec ces éléments.

2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU PRODUIT DE CORROSION

Cette partie décrit les différents examens réalisés pour caractériser le produit de corrosion : la préparation des échantillons corrodés pour réaliser les observations de l'hydroxyde, le protocole utilisé pour les examens et une brève description des principaux instruments utilisés.

2.2.1 Préparation des échantillons corrodés

Certains examens nécessitent une préparation spécifique des échantillons après les essais de corrosion. Pour permettre les différentes observations sur la tranche des échantillons, ceux-ci sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse comme illustré sur la Figure 2.7.



Figure 2.7 : Découpe des échantillons corrodés

La partie découpée d'un échantillon est enrobée à température ambiante dans un mélange composé de deux tiers de résine époxy et d'un tiers de poudre de carbone pour permettre la conduction des électrons lors des observations au MEB. La résine époxy utilisée est un mélange d'araldite et de durcisseur de la marque *ESCIL®*.

Pour ces enrobages, des moules de diamètre 25 mm sont utilisés. Lors de l'enrobage, la partie découpée est tenue sur la tranche par un porte-échantillon en forme de ressort. Lorsque la résine a durci, après 8h de séchage, l'échantillon enrobé est démoulé et la référence de l'échantillon est gravée sur le côté de l'enrobage comme illustré sur la Figure 2.8.

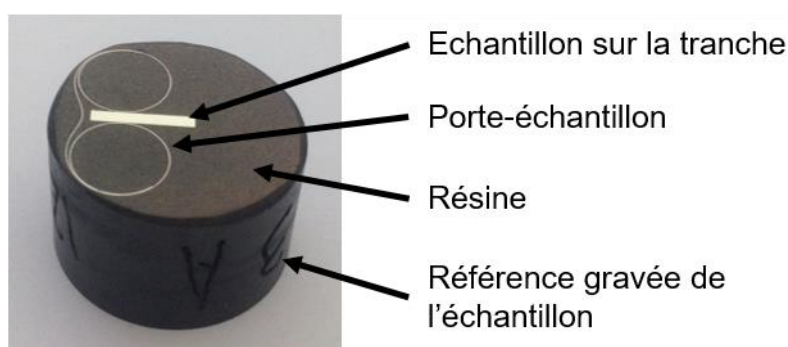


Figure 2.8 : Echantillon enrobé sur la tranche après polissage

Après avoir été enrobés, les échantillons sont soigneusement polis pour pouvoir être observés. Le protocole de polissage utilisé est celui mis au point par C. Varenne lors de son stage en 2017 au DMN/SEMI/LCMI au CEA de Saclay [4]. La gamme complète de polissage utilisée est celle donnée dans le Tableau 2.1 et elle est réalisée à l'aide de la polisseuse automatique *Tegramin 30 Stuers®*.

Tableau 2.1 : Gamme de polissage pour les examens pratiqués sur la tranche des échantillons [4]

| | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|------------------|-----------------|-----------------|
| Support | Papier | Papier | Papier | MD-Mol | MD-Mol | MD-Mol |
| Abrasif | SiC | SiC | SiC | Diamant | Diamant | Diamant |
| Grains (nbe/papier)/ Granulométrie (μm) | 500 | 1200 | 2000 | 9 μm | 3 μm | 1 μm |
| Lubrifiant | Eau | Eau | Eau | DiaPro Al/Lar. 9 | DiaPro Largo3 | DiaPro Nap B1 |
| Temps | 1 min | 1 min | 1 min | 5 min | 3 min 30 s | 6 min |
| Goutte à goutte | / | / | / | 4/8 | 4/8 | 4/8 |
| Force (N) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 |
| Vitesse de rotation du plateau ($\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$) | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Contre-rotation ? | non | non | non | non | non | non |
| Eau en dessous ? Si oui, débit ? | non | non | non | oui : 4/5 | oui : 4/5 | oui : 4/5 |

Les échantillons sont nettoyés entre chaque étape pour éviter de polluer l'étape suivante avec des débris du polissage précédent : ils sont plongés dans un bain d'éthanol à ultrasons pendant 3 minutes, puis séchés avec de l'air comprimé.

Afin d'observer au MEB la couche d'hydroxyde sur les échantillons, il est nécessaire de faire un dépôt d'or d'épaisseur ~ 70 nm sur la surface polie des échantillons enrobés pour éviter que l'hydroxyde ne se charge trop électriquement. Ce dépôt d'or est réalisé en utilisant l'appareil de pulvérisation cathodique SC500 de la marque BIO-RAD®. Le temps d'exposition de l'échantillon enrobé au plasma est de 2 min pour un courant de 35 mA. Après cette préparation des échantillons, divers examens sont réalisés sur l'hydroxyde.

2.2.2 Examens de caractérisation de la corrosion généralisée

Le produit de corrosion généralisée se présente sous la forme d'un film d'hydroxyde d'aluminium à la surface des échantillons. Divers examens sont pratiqués sur ce film dans le but de connaître la composition chimique et cristalline de l'hydroxyde, ainsi que l'épaisseur et la morphologie des grains de l'hydroxyde. Ces examens sont résumés dans le Tableau 2.2. Le protocole de ces examens est détaillé par la suite.

Tableau 2.2 : Présentation des principaux examens réalisés pour caractériser le film de corrosion généralisée

| But de l'examen | Description de l'examen | Equipement |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Détermination de l'épaisseur du film d'hydroxyde | Observation de l'hydroxyde sur la tranche et mesure d'épaisseur (détaillé par la suite) | MEB |
| Détermination du rapport O/Al dans l'hydroxyde | Analyse de la composition chimique de l'hydroxyde (détaillé par la suite) | MEB-EDX |
| Caractérisation de la microstructure du produit de corrosion | Observation des cristaux d'hydroxyde de corrosion généralisée | MEB et MET |
| Evaluation de la composition cristalline du produit de corrosion | Analyses globale (DRX) et locale (pointé μ -Raman et diffraction d'électron au MET) de la composition cristalline de l'hydroxyde | DRX, μ -Raman et MET |

2.2.2.1 Mesure de l'épaisseur d'hydroxyde

Pour déterminer l'épaisseur du film d'hydroxyde, les échantillons enrobés et polis sont observés sur la tranche au MEB. Cinq micrographies sont prises par échantillon à des endroits différents situés sur les 4 côtés de la tranche de l'échantillon. La Figure 2.9 présente un exemple de micrographie du film d'hydroxyde prise au MEB. Les épaisseurs d'hydroxyde sont déterminées par le logiciel *AnalySIS*® en effectuant 100 mesures sur l'hydroxyde par micrographie. La valeur moyenne des 500 mesures (5 micrographies * 100 mesures par micrographie) est prise comme résultat. En procédant ainsi, une valeur statistique est obtenue avec un intervalle de confiance à 95 % typique de $\pm 0,12 \mu\text{m}$ sur 500 mesures au total.

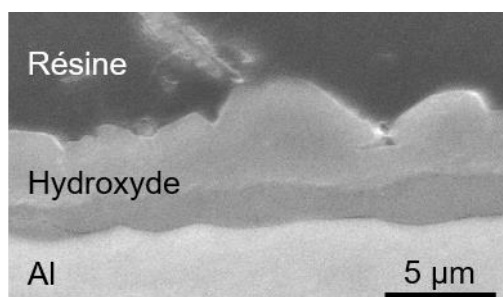


Figure 2.9 : Micrographie MEB (mode électron secondaire) de l'oxyde sur la tranche

L'examen au MEB de la tranche de l'hydroxyde est suivie d'analyse de composition chimique de l'hydroxyde (pointés et cartographies d'éléments chimiques). Ces analyses sont effectuées à l'aide de l'EDX du MEB (Energy Dispersive X-ray spectroscopie).

Après la caractérisation du film d'hydroxyde de corrosion généralisée, le produit de la corrosion localisée a aussi été caractérisé.

2.2.3 Examens de caractérisation de la corrosion localisée

De la corrosion localisée est présente sur les échantillons sous forme d'amas d'hydroxyde. Des examens ont été réalisés sur ces amas et ils sont détaillés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Présentation des principaux examens réalisés pour caractériser le produit de corrosion localisée

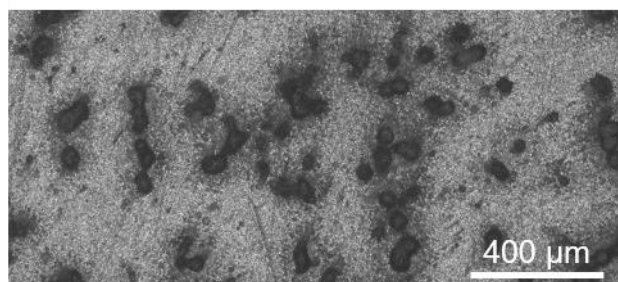
| But de l'examen | Description de l'examen | Equipement |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Composition chimique du produit de corrosion localisée | Cartographies des éléments chimiques Mg, O, Al, Fe, Cr et Si sur le produit de corrosion localisée observé sur la tranche des échantillons | MEB-EDX |
| Structure cristalline du produit | Analyse locale | μ -Raman |
| Caractérisation surfacique des amas d'hydroxyde | Observation de la surface des échantillons pour déterminer la surface occupée par les amas et leur densité surfacique (détaillé par la suite) | MO |
| Caractérisation des amas d'hydroxyde dans le métal | Observation des amas sur la tranche et mesure de profondeur et de largeur des amas dans le métal (détaillé par la suite) | MO |

2.2.3.1 Estimation de la surface et de la densité surfacique d'amas

La densité surfacique et la surface occupée par les amas d'hydroxyde sont déterminées à l'aide de photos de la surface des échantillons prises au MO (Microscope Optique) au grossissement x5. La Figure 2.10.a présente une micrographie de la surface d'un échantillon corrodé, les amas sont noirs alors que l'hydroxyde de corrosion généralisée est gris clair.

Sur une micrographie, les amas sont entourés manuellement un par un sur une tablette avec le logiciel *Visilog®*. A partir des amas entourés, le logiciel détermine la surface de chaque amas et leur nombre sur l'image analysée. La Figure 2.10.b présente la même micrographie que la Figure 2.10.a après analyse : les amas analysés apparaissent de couleur vive (les amas sont rouges, bleus, verts, cyans, magentas, oranges ou jaunes). Pour chaque échantillon, 5 photos en moyenne sont prises et étudiées afin d'obtenir une meilleure statistique. Ainsi environ 30 μm^2 de la surface de chaque échantillon est analysée.

a) Micrographie d'amas au MO



b) Même micrographie après analyse



Figure 2.10 : Illustration de la méthode pour le calcul de la densité surfacique et de la surface occupée par les amas : a) micrographie au Microscope Optique de la surface d'un échantillon corrodé; b) la même micrographie une fois traitée

Pour finir, pour compléter la quantification de la corrosion localisée, en plus de mesures surfaciques, des mesures sont aussi réalisées sur la tranche des amas d'hydroxyde.

2.2.3.2 Mesure de la profondeur et de la largeur moyenne des amas

La profondeur maximale et la largeur d'un amas sont mesurées lors de l'observation de la tranche des échantillons au MO. La largeur de l'amas est définie comme étant la distance entre les deux bords de l'amas dans le métal. La profondeur est mesurée perpendiculairement à cette largeur. Il s'agit de la longueur maximale de l'amas dans l'aluminium. La Figure 2.11 présente les mesures de largeur et de profondeur faites sur un amas d'hydroxyde observé sur la tranche au microscope optique.

Ces mesures de largeur et de profondeur sont faites lorsqu'un intermétallique en fer (IMF) est présent dans l'amas et est proche de la surface corrodée des échantillons. Ce critère permet de s'assurer que les mesures faites sont proches du centre de l'amas, proches de la largeur et la profondeur réelles maximales de l'amas.

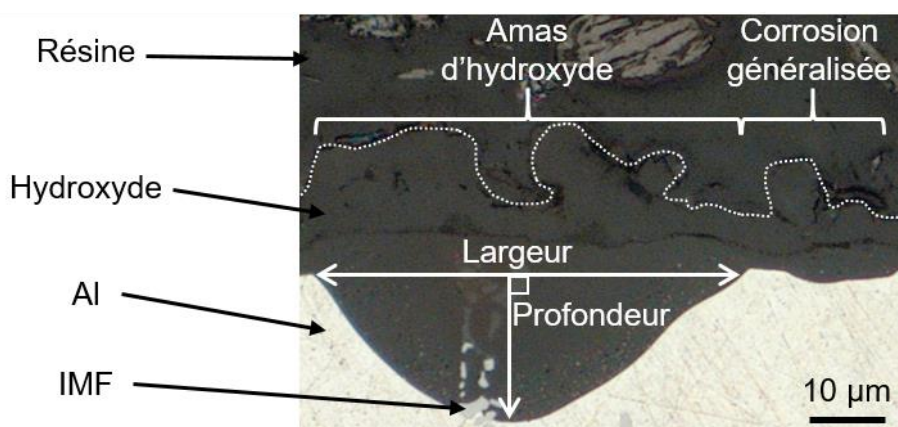


Figure 2.11 : Micrographie au microscope optique d'un amas d'hydroxyde

Ces mesures sont faites sur environ 150 amas. Les échantillons sont polis plusieurs fois, sur plusieurs millimètres à chaque fois, dans le but de réaliser ces mesures sur 150 amas différents. La moyenne des mesures faites sur les 150 amas est prise comme résultat.

Pour finir, les différents examens décrits dans cette partie ont nécessité l'utilisation de plusieurs équipements. Ces équipements sont décrits par la suite.

2.2.4 Descriptions des équipements utilisés

Pour réaliser les examens décrits dans la partie précédente sur l'hydroxyde d'aluminium, plusieurs équipements ont été utilisés. En effet, dans le but d'observer l'hydroxyde à plusieurs échelles, un Microscope Electronique à Balayage (MEB) et un Microscope Electronique à Transmission ont été utilisés. Un appareil d'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et un spectroscope μ -Raman ont permis d'analyser la composition cristalline locale et globale de l'hydroxyde. Pour finir, les solutions corrosives ont été analysées par Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Une description sommaire de chaque équipement est faite dans cette partie.

2.2.4.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé est l'appareil *JEOL® IT300* du DMN/SEMI. La tension d'accélération des électrons utilisée est typiquement de 15-20 kV, le courant de 50 nA, et le grossissement compris entre 100 et 10000.

Le MEB utilisé est équipé d'un détecteur Energy-Dispersive X-ray (EDX) de la marque *JEOL®*. L'analyse EDX se base sur la détection des photons X émis après ionisation et désexcitation des atomes d'un échantillon bombardé par un faisceau focalisé d'électron. Tous les éléments chimiques plus lourds que le carbone, peuvent être détectés. Le détecteur EDX permet de réaliser des cartographies d'éléments chimiques, des analyses quantitatives et qualitatives (identification des éléments composants un échantillon par analyse des pics du spectre EDX).

2.2.4.2 Microscope Electronique en Transmission (MET)

Le Microscope Electronique à Transmission (MET) utilisé est l'appareil *TECNAI 3042* de la marque *FEI* du DMN/SEMI. La tension d'accélération des électrons est de 300 ou 200 kV et la longueur de caméra 865 mm.

Pour observer les échantillons au MET, des lames minces ont été obtenues à l'aide d'un Focused Ion Beam (FIB) équipé sur un MEB. La réalisation de ces lames se fait en plusieurs étapes illustrées sur la Figure 2.12 :

1. Un dépôt carbone est fait sur toute la surface de l'échantillon pour éviter que l'hydroxyde ne charge trop électroniquement. Puis la surface de l'échantillon est observée au MEB pour déterminer la zone où la lame sera prélevée.
2. Un dépôt électronique en platine est réalisé à un endroit de la surface de l'échantillon pour protéger du faisceau d'ions la zone qui sera observée au MET (Figure 2.12.a).
3. Une ébauche de la lame est dégagée de l'échantillon en creusant deux fossés de chaque côté du dépôt platine à l'aide du faisceau d'ions de galium (Figure 2.12.b).
4. La future lame mince est prélevée de l'échantillon et collée à un support demi-lune (Figure 2.12.c).
5. La lame est amincie à l'aide du faisceau d'ions jusqu'à une épaisseur de 150-100 nm. La lame peut maintenant être observée au MET (Figure 2.12.d).

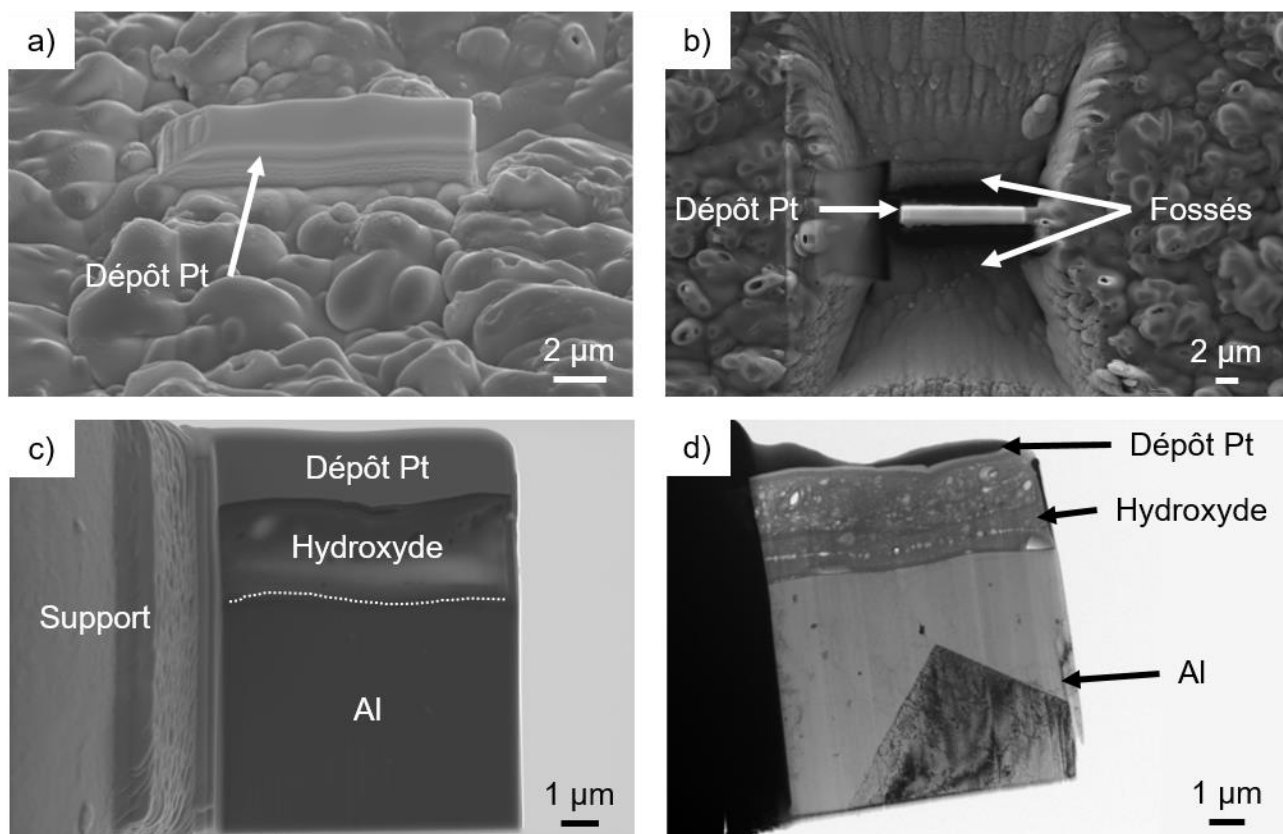


Figure 2.12 : Les différentes étapes d'élaboration des lames minces MET : (a) dépôt platine à la surface de l'hydroxyde (MEB) ; (b) fossés creusés au FIB de chaque côté du dépôt Pt (MEB) ; (c) lame collée sur le support demi-lune (MEB) et (d) lame mince finale (MET).

Afin de compléter la caractérisation de l'hydroxyde, en plus des observations MEB et MET, des analyses de composition cristalline ont été faites à l'aide d'analyse DRX.

2.2.4.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses de diffraction de rayons X sont effectuées sur les échantillons corrodés dans le but de connaître la composition cristalline de l'hydroxyde.

Lors de ces analyses, un faisceau de rayons X est envoyé sur une cible [5]. Ces rayons X sont diffusés par les atomes de la cible dans toutes les directions. Dans le cas d'une cible cristalline, la diffusion par les atomes du réseau cristallin entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Ces ondes diffractées dépendent de la structure atomique du réseau cristallin. En particulier, dans le cas où les rayons X incidents sont de même longueur d'onde λ , la loi de Bragg formalise le fait que la diffraction de ces rayons ne se produit que selon des directions parfaitement définies et dépendantes des distances inter-réticulaires d_{hkl} du réseau cristallin de la cible (Figure 2.13) :

$$2 * d_{hkl} * \sin \theta = n * \lambda$$

Avec θ l'angle entre des rayons incidents/diffractés et les plans atomiques, et n un nombre entier appelé ordre de réflexion.

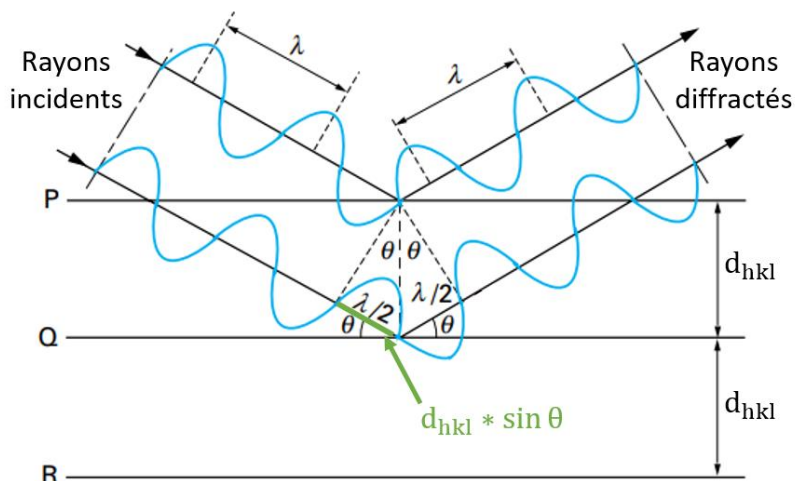


Figure 2.13 : Illustration de la loi de Bragg de la diffraction des rayons X [5]

Dans le cas de cette thèse, les analyses DRX sont effectuées sur un montage asymétrique : la source de rayons X Cu-K α 1 (longueur d'onde des rayons X de 1,5406 Å) est inclinée d'un angle de 2° par rapport à la surface des échantillons. Dans cette configuration, l'analyse se fait sur une profondeur d'environ 10 μ m dans l'échantillon et sur une surface circulaire de diamètre 5 mm.

Les analyses sont faites avec un appareil CPS120 de *Curved Position Sensitive* au DMN/SRMA/LA2M. Le détecteur utilisé est un INEL et permet d'analyser les rayons X diffractés avec un angle compris entre 10 et 120°. Pour identifier les phases cristallines analysées, les pics obtenus sur les diagrammes DRX sont comparés à ceux des phases cristallines présents dans la base de données *American Mineralogist Crystal Structure Database* [6].

Les analyses DRX permettent de connaître la composition cristalline du produit de corrosion dans un volume de l'ordre de 0,2 cm³. Pour connaître la répartition locale des phases dans l'hydroxyde, des analyses μ -Raman sont effectuées.

2.2.4.4 Spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une méthode non destructive utilisée sur les oxydes ou hydroxydes pour analyser leur structure cristalline locale et leur degré de cristallinité [7]. Cette analyse se fait sur un faible volume de matière, typiquement 1 μ m³.

Le principe de cette spectroscopie est d'envoyer un rayon lumineux monochromatique généré par un laser sur une cible. Sous l'effet de la lumière, le réseau cristallin de la cible vibre (phonons) et diffuse la lumière [7]. La diffusion de la lumière est inélastique et dépend des modes de vibration du réseau cristallin. L'analyse de la lumière diffusée permet de mesurer les fréquences de vibrations du réseau cristallin : des bandes d'intensité importante apparaissent dans le spectre Raman selon la fréquence. Ces bandes sont caractéristiques de la composition cristalline (fréquence et intensité des bandes) et du degré de cristallinité de la cible. Lorsque le réseau cristallin de la cible est bien ordonné, cristallisée, les bandes sont fines. Lorsqu'un désordre est généré, de larges bandes spectrales sont détectées.

Les analyses μ -Raman sont effectuées sur les différentes couches constituant le film d'hydroxyde à la surface des échantillons corrodés dans le but de connaître leur composition cristalline locale. Elles sont réalisées avec l'appareil confocal *InVia Reflex Reinshaw®* au DMN/SRMP/JANNU.S. La puissance du laser de l'appareil est de 100 mW et sa longueur d'onde de 532 nm (laser vert). Cependant, pour éviter d'endommager l'hydroxyde, le laser est utilisé à 5% de sa puissance. La lumière du laser est focalisée sur l'hydroxyde à travers un microscope optique équipé d'un objectif 50x. La taille du spot du laser sur l'échantillon est inférieure à 2 μ m. Le temps d'acquisition de l'analyse est de 10 ou 60 s et le domaine spectral analysé est de 100 à 1800 /cm.

2.2.4.5 Spectroscopie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP—AES)

La spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) est une méthode utilisée pour analyser la composition chimique des solutions de corrosion. L'appareil ICP-AES utilisé est un *Perkin Elmer Optima 2000 DV* au DPC/SEARS/LASE au CEA de Saclay.

La solution à analyser est préalablement divisée en très fines gouttelettes par un nébuliseur [8]. Un tri des plus fines gouttelettes est réalisé dans une chambre de nébulisation afin d'éliminer les gouttes dont la taille dépasse 10 μ m, ces dernières pouvant fortement déstabiliser le plasma. Les gouttelettes ainsi triées sont ensuite injectées au sein d'un plasma d'argon. Ce plasma est généré par couplage inductif. Sa température électronique est de l'ordre de 6000 à 10000 K. Cette température très élevée dissocie tout d'abord la matière en atomes et ions libres et excite ensuite ces derniers. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible.

L'observation des spectres d'émission caractéristiques des éléments d'intérêt composant la solution permet la quantification de ces derniers à l'aide d'une série de solutions étalons standards certifiées contenant ces éléments.

2.2.5 Résumé des examens réalisés sur les échantillons

Tous les examens pratiqués sur les échantillons corrodés sont résumés dans le Tableau 2.4. Ces examens ont servi à caractériser les corrosions généralisée et localisée présentes sur les échantillons.

Tableau 2.4 : Présentation des principaux examens réalisés sur les échantillons corrodés

| But de l'examen | Description de l'examen | Equipement |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Caractérisation de la corrosion généralisée : détermination de l'épaisseur du film d'hydroxyde | Observation de l'hydroxyde sur la tanche et mesure d'épaisseur | MEB |
| Caractérisation de la corrosion généralisée : détermination du rapport O/Al dans l'hydroxyde | Analyse de la composition chimique de l'hydroxyde | MEB-EDX |
| Caractérisation de la corrosion localisée | Cartographies des éléments chimiques Mg, O, Al, Fe, Cr et Si | MEB-EDX |
| Caractérisation de la microstructure du produit de corrosion | Observation des cristaux d'hydroxyde de corrosion généralisée et des amas d'hydroxyde | MEB et MET |
| Caractérisation surfacique des amas d'hydroxyde | Observations de la surface des échantillons pour déterminer la surface occupée par les amas et leur densité surfacique | MO |
| Caractérisation des amas d'hydroxyde dans le métal | Observation des amas sur la tanche et mesure de profondeur et de largeur des amas dans le métal | MO |
| Evaluation de la quantité d'ions relâchés en solution | Analyse des solutions (réalisée au Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants (LASE) au CEA de Saclay) | ICP-AES |
| Connaitre la composition du produit de corrosion | Analyses globale (DRX) et locale (μ -Raman, diffraction d'électrons au MET) de la composition cristalline de l'hydroxyde | DRX, MET et μ -Raman |
| Suivre l'évolution globale de la corrosion des échantillons | Pesées des échantillons avant et après les essais | Balance |

Pour finir, les examens décrits dans cette partie ont été utilisés lors de plusieurs études de corrosion. Ces études sont détaillées dans les chapitres suivants. Certains de ces examens ont également été réalisés sur le métal non corrodé dans le but de le caractériser.

2.3 MATERIAUX DE L'ETUDE : L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 6061-T6

Cette partie décrit la microstructure de l'alliage d'aluminium 6061-T6 utilisé lors des essais de corrosion : sa composition chimique, la taille des grains et une description des précipités micrométriques et des dispersoïdes sont détaillées par la suite.

2.3.1 Composition chimique

Lors de cette thèse, des essais de corrosion ont été réalisés avec des échantillons en alliage d'aluminium 6061-T6. Ces échantillons sont issus d'un bloc de dimensions 60*60*50 mm. Ce bloc provient d'une coulée réalisée par *ALCAN®*. Il a été forgé par *Dembiermont®*. Sa composition chimique est détaillée dans le Tableau 2.5 [9].

Tableau 2.5 : Composition chimique massique du 6061-T6 utilisé lors de essais de corrosion [9]

| Elément | Mg | Si | Fe | Cu | Mn | Cr | Zn | Ti | Al |
|--------------------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-------|
| Teneur (%massique) | 1,15 | 0,61 | 0,2 | 0,25 | 0,03 | 0,2 | 0,09 | 0,03 | reste |

2.3.2 Description des précipités micrométriques

L'alliage d'aluminium 6061-T6 présente deux principaux types de précipités micrométriques : les Mg_2Si grossiers et les intermétalliques enrichis en fer (IMF) comme illustré sur la micrographie MEB de la Figure 2.14. Les Mg_2Si grossiers sont de forme globulaire d'un diamètre compris entre 5 et 15 μm .

Les intermétalliques enrichis en fer sont groupés dans la matrice d'aluminium. Ils sont sous forme de plaquette de longueur comprise entre 4 et 15 μm et de largeur comprise entre 1 et 3 μm .

La surface occupée par les IMF a pu être mesurée sur une surface poli-miroir parallèle à la surface des échantillons. Pour cela, la surface d'un échantillon a été polie jusqu'à une finition de 1 μm à l'aide de pate diamantée. Plusieurs micrographies de la surface ont ensuite été prises au MEB. Sur ces micrographies, la surface occupée par les précipités a été mesurée par le logiciel ImageJ sur une surface totale de 25 μm^2 . La surface occupée par les IMF est de $0,86 \pm 0,14$ % surf.

De plus, dans le but de mieux connaître la composition chimique des précipités micrométriques, des cartographies d'éléments chimiques ont été réalisées sur une surface poli-miroir de l'alliage. La Figure 2.14 présente des cartographies des éléments chimiques aluminium, magnésium, silicium, fer et chrome réalisées par MEB-EDX. Ces cartographies mettent en évidence la présence de silicium, chrome, aluminium et fer dans les IMF et la présence de magnésium et silicium dans les Mg_2Si grossiers.

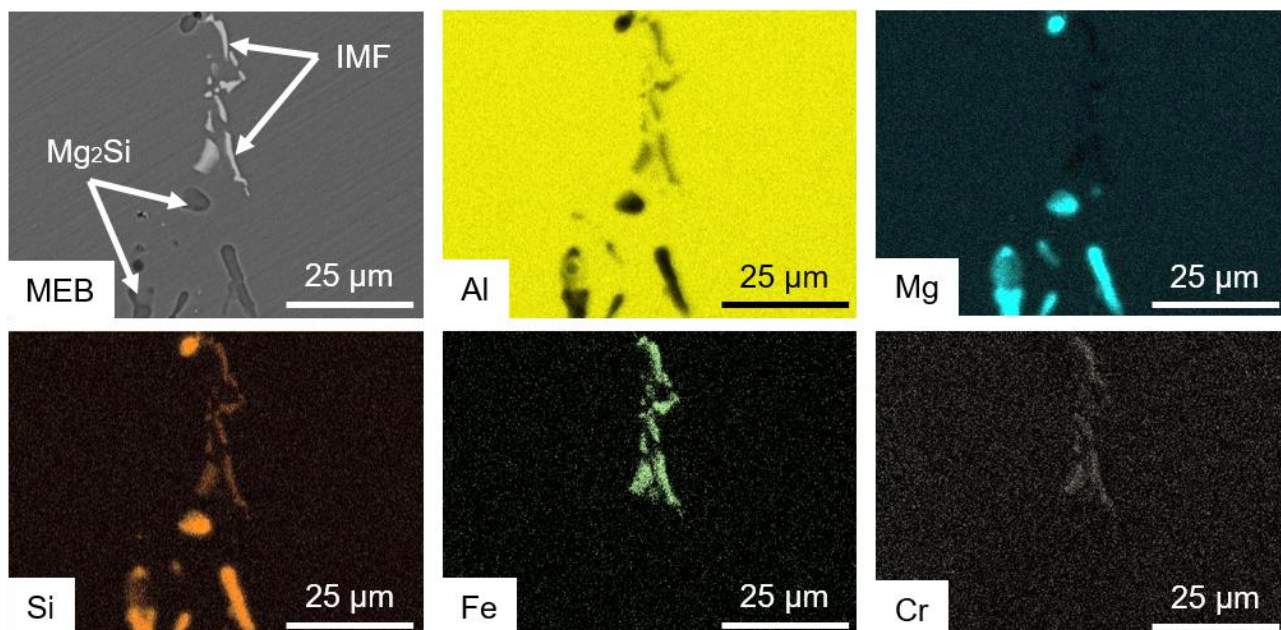


Figure 2.14 : Micrographie MEB (mode électron secondaire) du 6061-T6 utilisé pour les essais de corrosion : les précipités blancs sont les intermétalliques enrichis en fer (IMF), ceux en gris foncé sont les Mg_2Si grossiers et la matrice d'aluminium est en gris clair ; cartographies par EDX des élément chimiques Al (jaune), Mg (cyan), Si (orange), Fe (vert) et Cr (blanc).

En plus de cartographies d'éléments chimiques faites sur les précipités micrométriques, des mesures concernant la taille des grains ont aussi été effectuées pour compléter la caractérisation du matériau utilisé.

2.3.3 Taille de grains

Dans le but de connaître l'effet du fraisage sur la microstructure de l'alliage, des observations au Microscope Electronique en Transmission (MET) ont été effectuées sur l'alliage à partir de la surface fraisée vers le cœur des échantillons. La Figure 2.15 présente une micrographie de l'alliage observé au MET. La lame MET observée a été réalisée à l'aide d'un Focused Ion Beam (FIB) au MEB. Le dépôt de platine (Pt) observé sur la Figure 2.15 provient de la fabrication de la lame.

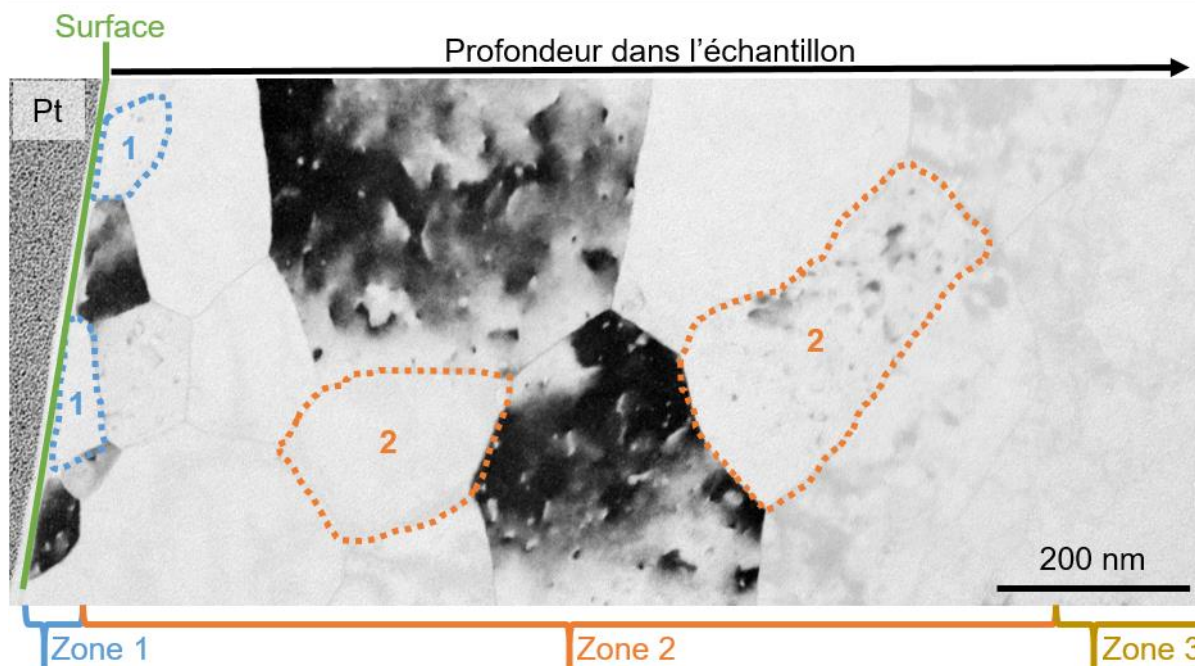


Figure 2.15 : Micrographie MET de l'alliage d'aluminium 6061-T6 à partir de surface fraisée (en vert) vers le cœur des échantillons. Il est distingué trois zones selon la taille des grains.

Comme illustré sur la Figure 2.15, trois zones peuvent être distinguées selon la taille des grains, dans la profondeur de l'échantillon à partir de sa surface (en vert sur la Figure 2.15) :

- Sur environ 50/100 nm de profondeur, la zone 1 (en bleu sur la Figure 2.15) est composée de petits grains de longueur 100 nm et de largeur 50 nm. La longueur des grains est orientée parallèlement à la surface de l'échantillon. Par exemple, deux petits grains de la zone 1 sont entourés en pointillé bleu et sont numérotés 1 sur la Figure 2.15.
- La zone 2 s'étend sur une profondeur de 1 à 1,5 μm dans l'échantillon (en orange sur la Figure 2.15). Dans cette zone, les grains ne sont pas orientés, leur taille est comprise entre 200 et 300 nm. Par exemple, sur la Figure 2.15, deux grains entourés en pointillé orange et numérotés 2 appartiennent à la zone 2.
- La troisième et dernière zone est composée de grains de taille de plusieurs centaines de micromètres (en ocre sur la Figure 2.15).

Ainsi, un effet de « surface » est observé sur la taille des grains de l'alliage proche de la surface des échantillons. Cet effet de « surface » est attribué à l'écrouissage du matériau provoqué par le fraisage. Il est constitué des zones 1 et 2 sur la Figure 2.15. Au cœur de l'échantillon, dans la zone 3, la taille de grains est comprise entre 170 et 190 μm en moyenne [9]. Cette taille de grains a été mesurée après oxydation anodique et observation en lumière polarisée de l'alliage d'aluminium 6061-T6 comme illustré sur la Figure 2.16.

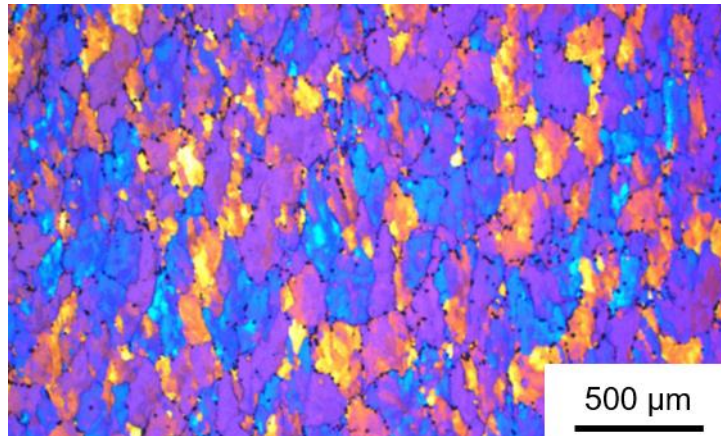


Figure 2.16 : Microstructure du 6061-T6 utilisé pour les essais de corrosion après oxydation anodique et observation en lumière polarisé (les différentes couleurs révèlent les grains de l'alliage sur une surface parallèle à celle des échantillons) [9]

En plus de la mise en évidence d'un effet de « surface » dans la taille des grains, les observations au MET ont aussi permis de mettre en évidence la présence de dispersoïdes au sein de l'alliage.

2.3.4 Description des dispersoïdes

L'observation au MET de l'alliage 6061-T6 met en évidence la présence de dispersoïdes au sein de la matrice d'aluminium. Ces dispersoïdes ont une taille comprise entre 50 et 200 nm. Ils sont de forme variées. En effet, par exemple, sur la Figure 2.17.a, trois dispersoïdes sont visibles dans la matrice d'aluminium, ils sont numérotés de 1 à 3. Le dispersoïde n°1 est de forme triangulaire de taille 140 nm. Le dispersoïde n°2 est en forme de plaquette de longueur 180 nm et de largeur 150 nm. Le dispersoïde n°3 est sphérique de diamètre 100 nm.

De plus, les dispersoïdes semblent d'avantage occuper une position inter-granulaire dans la zone proche de la surface des échantillons (zone située jusqu'à une profondeur de 1,5 μm à partir de la surface des échantillons, Figure 2.17.a). Cela est sûrement lié au fait que dans cette zone, la taille des dispersoïdes est très proche de la taille des grains (comprise entre 200 et 300 nm, cf. Partie 2.3.3).

Dans le cœur des échantillons, les dispersoïdes sont intra-granulaire comme illustré sur la Figure 2.17.b. Au cœur des échantillons, la taille de grains est de plusieurs centaines de micromètre.

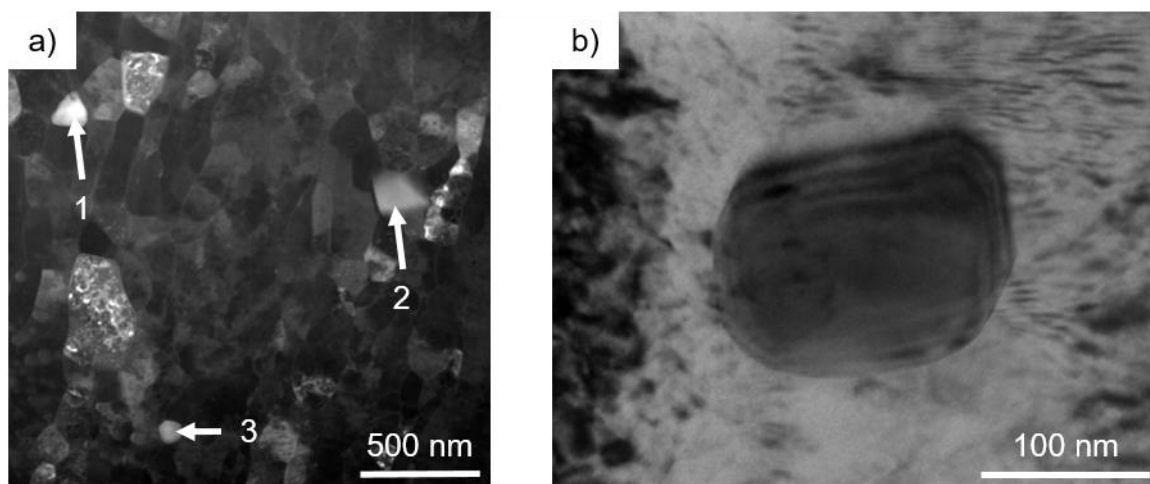


Figure 2.17 : Micrographies de l'alliage : (a) observation par STEM de trois dispersoïdes numérotés de 1 à 3 dans une zone proche de la surface des échantillons (la numérotation des dispersoïdes correspond à celle du Tableau 2) et (b) observation par MET d'un dispersoïde dans un grain de la matrice (il s'agit du dispersoïde n°5 du Tableau 2)

Aussi, des pointés EDX ont été réalisés sur plusieurs dispersoïdes dans le but de connaître leur composition chimique. Ces dispersoïdes se trouvant dans la matrice d'aluminium, une partie de la matrice est prise dans les mesures, il n'est donc pas possible de connaître la composition exacte des dispersoïdes. Les pointés EDX ont été faits sur cinq dispersoïdes. Pour comparer la composition des dispersoïdes avec la matrice d'aluminium, deux pointés ont aussi été faits à différents endroits de l'alliages. Les résultats des sept pointés sont présentés dans le Tableau 2.6.

Selon le Tableau 2.6, les deux pointés EDX réalisés sur la matrice d'aluminium mettent en avant la présence de magnésium, silicium et cuivre au sein de cette matrice. Cependant, aux deux endroits où les pointés EDX ont été faits, la matrice d'aluminium contient entre 2,5 et 4,8% massique de cuivre alors que selon les données du fournisseur, l'alliage ne contiennent que 0,25% massique de cuivre [9]. Une telle différence dans la concentration en cuivre peut venir d'une hétérogénéité dans le matériau aux endroits où les deux pointés EDX ont été faits. Cependant, il est plus probable que cette concentration élevée en cuivre provienne de la demi-lune sur laquelle est fixée la lame MET : le cuivre de la demi-lune crée un bruit de fond lors des pointés EDX.

Il est distingué deux familles de dispersoïdes selon leur composition chimique. La première famille concerne des dispersoïdes riches en silicium et magnésium. En effet, selon le Tableau 2.6, les dispersoïdes n° 1, 3 et 4 contiennent ces deux éléments chimiques en une quantité supérieure à ce que contient la matrice d'aluminium.

La deuxième famille concerne les dispersoïdes riches en silicium, chrome, manganèse et fer. Ces quatre éléments chimiques se trouvent en quantité importante dans les dispersoïdes n°2 et 5 selon le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Composition chimique massique obtenue après plusieurs pointés EDX sur des dispersoïdes et sur la matrice d'aluminium (la numérotation des dispersoïdes correspond à celle de la Figure 4)

| Pointé dans | Mg (%mass.) | Si (%mass.) | Cu (%mass.) | Cr (%mass.) | Mn (%mass.) | Fe (%mass.) | Al (%mass.) |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Dispersoïde n°1 | 0,69 | 8,92 | 40,53 | 0 | 0 | 0,37 | 49,47 |
| Dispersoïde n°2 | 0 | 11,11 | 3,43 | 12,77 | 6,69 | 9 | 56,97 |
| Dispersoïde n°3 | 44,21 | 9,28 | 22,51 | 0 | 0 | 3,45 | 20,53 |
| Dispersoïde n°4 | 21,84 | 27,42 | 21,4 | 0,37 | 0,35 | 1,01 | 27,56 |
| Dispersoïde n°5 | 0,88 | 7,88 | 2,47 | 7,35 | 5,03 | 10,2 | 66,15 |
| Matrice n°1 | 0 | 0,47 | 4,85 | 0,39 | 0 | 0 | 94,27 |
| Matrice n°2 | 1,55 | 0,09 | 2,58 | 0 | 0,51 | 0,08 | 95,18 |

2.3.5 Description résumée du 6061-T6

Cette description résume les points abordés dans les parties précédentes. Le 6061-T6 utilisé pour les essais de corrosion possède la microstructure suivante :

- Deux types de précipités micrométriques sont présents au sein de l'alliage : les intermétalliques enrichis en fer (IMF) et les Mg₂Si grossiers.
- La taille des grains est en moyenne comprise entre 170 et 190 µm au cœur des échantillons. Sur une zone d'une profondeur de 1,5 µm par rapport à la surface des échantillons, la taille de grains est comprise entre 200 et 300 nm.
- Des dispersoïdes de taille comprise entre 50 et 200 nm sont présents dans l'alliage. Ils sont riches soit en magnésium, silicium et cuivre, soit en fer, silicium, chrome et manganèse.

Cet alliage a été utilisé lors des nombreuses études de corrosion réalisés lors de cette thèse. Une de ces études porte sur l'effet de l'irradiation ionique sur l'hydroxyde et sur sa croissance. Pour cette étude, des irradiations aux ions ont eu lieu sur la plateforme JANNuS au CEA de Saclay.

2.4 IRRADIATION AUX IONS : MOYENS, MATERIELS ET CONDITIONS

Des irradiations aux ions ont été réalisées sur la plateforme JANNuS Saclay. Cette plateforme contient trois accélérateurs électrostatiques d'ions (Pandore, Epiméthée et Japet). Ces trois accélérateurs permettent de réaliser des irradiations et implantations d'ions en mono, double et triple faisceaux.

Lors de cette thèse, trois irradiations aux ions Al ou Si en mono-faisceaux ont été réalisées avec l'accélérateur Japet. Il s'agit d'un accélérateur Tandem Pelletron 2MV équipé d'une source d'ions externe SNICS II (Source of Negative Ion by Cesium Sputting) qui fournit des ions électronégatifs comme Cl et I et aussi des ions métalliques comme Si, Al, V, Cu, Zr, Ag et Au [10]. Le faisceau d'ions arrive sur les échantillons avec un angle de 15°.

Les échantillons utilisés sont carrés de dimension 10*10*1 mm avec un trou de diamètre 2mm dans un des coins pour pouvoir les suspendre dans l'autoclave. Leur surface n'a pas été polie, elle est brute de fraisage dans le but d'être représentative de l'état de surface des éléments de structure des réacteurs.

Le porte-échantillon utilisé est en molybdène et a été fourni par le SRMP (ref. SRMP-P3F-07). Il est présenté sur la Figure 2.18. Il permet d'irradier quatre échantillons en même temps : les quatre échantillons sont tenus par une bague sur le support du porte-échantillon à l'aide de quatre vis. La surface irradiée est un cercle de diamètre 2 cm délimitée par la bague. Le support est fixé à la platine de la chambre d'irradiation à l'aide de 6 vis. La platine est refroidie pendant l'irradiation grâce à un circuit d'azote liquide situé derrière le porte-échantillon. La température du dispositif est suivie à l'aide de plusieurs thermocouples.

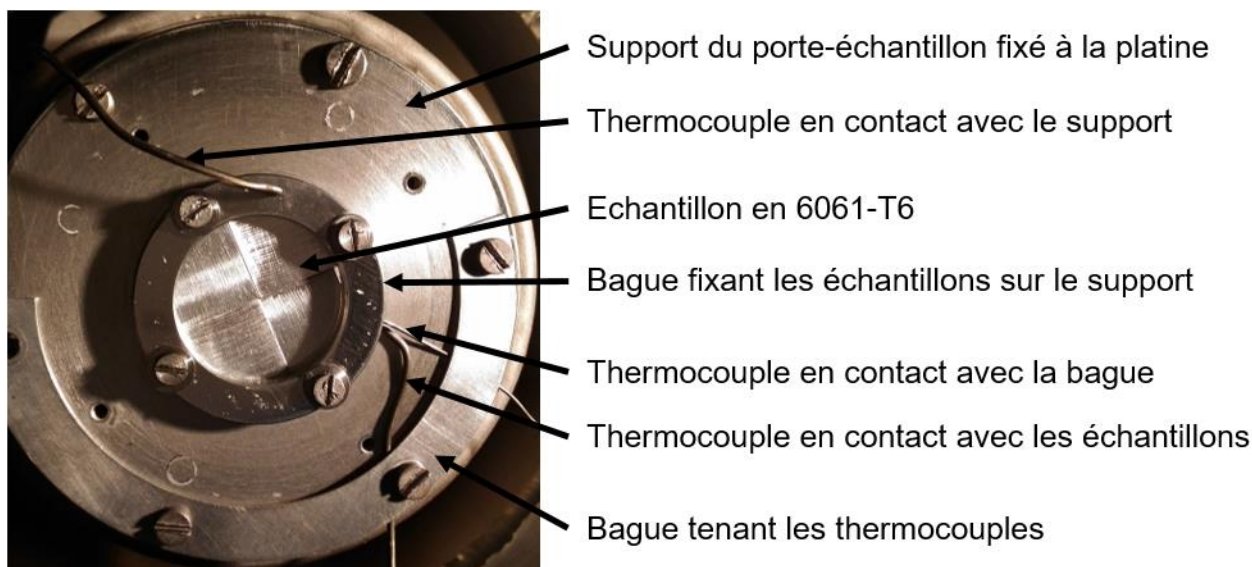


Figure 2.18 : Porte-échantillon avec quatre échantillons en 6061-T6 non corrodés, fixé sur la platine dans la chambre de l'irradiation

Les irradiations ont été réalisées sur des échantillons vierges ou corrodés pour irradier le métal ou l'hydroxyde respectivement. Leurs conditions sont détaillées dans le Tableau 2.7. Les deux irradiations ayant eu lieu sur

l'hydroxyde ont été réalisées avec des ions de deux énergies successives dans le but d'obtenir un profil de dommage homogène sur toute l'épaisseur de l'hydroxyde.

Les irradiations ont eu lieu sous un vide inférieur à $6 \cdot 10^{-7}$ torr et à une température inférieure à 20°C. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple en contact direct avec les échantillons (Figure 2.18).

Tableau 2.7 : Conditions des trois irradiations aux ions Al/Si réalisées à JANNuS Saclay

| Objectif | Ions | Energie (MeV) | Cible | Flux (ions/cm ² /s) | Dose (ions/cm ²) | Dommage moyen (dpa) | Durée (heure) |
|----------------------------------------------------|------|---------------|-----------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------|
| Quels défauts créent dans l'hydroxyde ? | Al | 5 puis | Hydroxyde | $9 \cdot 10^{11}$ | $1,62 \cdot 10^{16}$ | 2,5 | 5h |
| | | 1,2 | | $9 \cdot 10^{11}$ | $1,30 \cdot 10^{16}$ | | 4h |
| Effet de l'enrichissement en Si sur l'hydroxyde ? | Si | 8 puis | Hydroxyde | $1,05 \cdot 10^{12}$ | $1,30 \cdot 10^{16}$ | 2,5 | 4h |
| | | 1,6 | | $6,38 \cdot 10^{11}$ | $1,30 \cdot 10^{16}$ | | 5h30 |
| Effet des défauts dans le métal sur sa corrosion ? | Al | 1,8 | 6061-T6 | $1,02 \cdot 10^{12}$ | $1,30 \cdot 10^{16}$ | 8 | 4h |

Le dommage lié à l'irradiation est estimé grâce au logiciel SRIM 2013 (The Stopping and Range of Ions in Matter) en mode full damage cascades [11]. Ce dernier donne le nombre de lacunes N_{vac} formées par angström par ions selon le type d'ions utilisés, leur énergie et la composition chimique de la cible. Le nombre de déplacement par atome dû à l'irradiation est obtenu à partir de l'équation [12] :

$$dpa = \frac{N_{at \text{ déplacés}}}{N_{at \text{ total}}} = \frac{N_{vac}(/A/ions) * \varphi(ions/cm^2) * 10^8}{d (at/cm^3)}$$

Avec φ la dose ionique reçue par les échantillons et d la densité d'atome dans la cible (i.e. $10,34 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ dans l'hydroxyde et $6,03 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ dans le métal). Le terme 10^8 permet de à convertir les angströms venant du nombre de lacunes N_{vac} en cm. Les énergies seuils de déplacement des atomes des cibles, utilisées lors des calculs SRIM, sont détaillées dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Valeur des énergies seuils de déplacement utilisées pour les calculs SRIM

| Atome | Energie seuil de déplacement | Références |
|-------------------------------|------------------------------|------------|
| Al (dans alliage d'aluminium) | 16 eV | [13, 14] |
| Al (dans hydroxyde) | 20 eV | [15] |
| O | 50 eV | [15] |
| H | 10 eV | [12] |

Pour chaque irradiation présentée dans le Tableau 2.7, quatre échantillons sont irradiés ensemble sur une face : un des échantillons est utilisé pour réaliser des examens sur l'hydroxyde/le métal (observation MET par exemple), les trois autres sont corrodés ensemble dans le but d'obtenir une statistique des résultats sur trois échantillons (variation de masse, épaisseur d'hydroxyde).

Après les irradiations, les échantillons sont étudiés pour caractériser les défauts créés : leur microstructure est observée au MEB et MET, et la composition cristalline de l'hydroxyde est analysée par DRX et μ -Raman. Les résultats concernant les effets des irradiations aux ions sont abordés dans le chapitre 5.

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- [1] D. Nabhan, 'Etude de la corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage de combustible nucléaire : effet de l'état de surface, du pH et d'une irradiation aux ions', Thèse de doctorat, Collège Doctoral du Languedoc-Rousillon, Université Montpellier 2, CEA Saclay, 2014.
- [2] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*. Dunod, 1999.
- [3] M. Wintergerst, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms, and B. Kapusta, 'Corrosion of the AlFeNi alloy used for the fuel cladding in the Jules Horowitz research reactor', *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 3, pp. 369–380, Sep. 2009.
- [4] C. Varenne, 'Mode opératoire de préparation de l'AA 6061-T6 pour examen microstructural au MEB : imagerie et EBSD', CEA Saclay, Mode opératoire SEMI/LCMI/MO/044/A, 2018.
- [5] N. Broll, 'Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X', *Tech. Ing. Études Struct. Caractér.*, vol. base documentaire : TIB386DUO., no. ref. article : p1080, 1996.
- [6] R. T. Downs and M. Hall-Wallace, 'The American Mineralogist Crystal Structure Database', *American Mineralogist*, vol. 88, pp. 247–250, 2003.
- [7] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, 'Spectrométrie Raman', *Tech. Ing. CND Méthodes Surfiques*, vol. base documentaire : TIB586DUO., no. ref. article : p2865, 1999.
- [8] J. Frayret, J.-M. Mermet, and H. Paucot, 'ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique', *Tech. Ing. Spectrométries*, vol. base documentaire : TIB390DUO., no. ref. article : p2719, 2012.
- [9] R. Tirard-Collet, 'Pièces forgées en alliage 6061', Note Constellium CRV/EAS/RTC-2012-022, 2012.
- [10] S. Pellegrino *et al.*, 'The JANNUS Saclay facility: A new platform for materials irradiation, implantation and ion beam analysis', *20th Int. Conf. Ion Beam Anal.*, vol. 273, pp. 213–217, Feb. 2012.
- [11] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, 'SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)', *19th Int. Conf. Ion Beam Anal.*, vol. 268, no. 11, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [12] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, 2003rd ed. EDP Sciences.
- [13] H. H. Neely and W. Bauer, 'Electron-Irradiation Damage-Rate Measurements in Aluminum', *Phys Rev*, vol. 149, no. 2, pp. 535–539, Sep. 1966.
- [14] P. Jung, 'Average atomic-displacement energies of cubic metals', *Phys Rev B*, vol. 23, no. 2, pp. 664–670, Jan. 1981.
- [15] S. . Zinkle and G. . Pells, 'Microstructure of Al₂O₃ and MgAl₂O₄ irradiated at low temperatures', *J. Nucl. Mater.*, vol. 253, no. 1, pp. 120–132, Mar. 1998.

Chapitre 3 : Corrosion aqueuse du 6061-T6 à basse température en statique : caractérisation et croissance du produit de corrosion, et mécanismes d'oxydation associés

L'alliage d'aluminium 6061-T6 est soumis aux corrosions généralisée et localisée. Dans ce chapitre, le produit de ces deux types de corrosion a été caractérisé dans le but de connaître sa composition chimique, sa structure cristalline et sa microstructure. Cette caractérisation a permis de mieux comprendre les mécanismes de corrosion de l'alliage 6061-T6.

SOMMAIRE :

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Corrosion généralisée de l'alliage d'aluminium 6061-T6..... | 91 |
| 3.1.1 Croissance et caractérisation du film d'hydroxyde | 91 |
| 3.1.2 Proposition de mécanismes d'oxydation de l'aluminium et de croissance du film d'hydroxyde | 97 |
| 3.2 Corrosion localisée associée aux précipités micrométriques du 6061-T6 | 101 |
| 3.2.1 Comportement des intermétalliques enrichis en fer | 101 |
| 3.2.2 Comportement des Mg ₂ Si grossiers | 107 |
| 3.3 Synthèse du chapitre | 110 |
| Références du chapitre 3 | 111 |

Le 6061-T6 est un alliage d'aluminium soumis à la corrosion généralisée et localisée en milieu aqueux. Ces deux types de corrosion conduisent à une dégradation de la matrice d'aluminium et sont tous deux importants à prendre en compte lors d'étude de corrosion.

La corrosion généralisée se traduit par la présence d'un film d'hydroxyde d'aluminium recouvrant toute la surface de l'alliage. Comme il a été détaillé dans le Chapitre 1, ce film a été caractérisé à la suite d'essais de corrosion réalisés à haute température (250°C). Cette caractérisation a permis de proposer des mécanismes de corrosion généralisée des alliages d'aluminium.

Dans ce chapitre, le film d'hydroxyde obtenu à basse température (70°C) a été caractérisé dans le but de savoir si les mécanismes de corrosion sont similaires à hautes et basses températures. En particulier, cette caractérisation permet de savoir si le changement de phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium à 70-80°C a un impact sur ces mécanismes.

La corrosion localisée est dû à un couplage galvanique entre les précipités micrométriques trouvés au sein de l'alliage et la matrice d'aluminium. Deux familles de précipités sont présentes au sein du 6061-T6 : les intermétalliques riches en fer et les Mg₂Si grossiers. La caractérisation du produit de corrosion localisée associé à ces deux familles a permis de connaître le comportement en corrosion de ces précipités (anodique ou cathodique) et de proposer des mécanismes d'oxydation associés aux deux familles.

3.1 CORROSION GENERALISEE DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 6061-T6

Un film d'hydroxyde d'aluminium d'épaisseur uniforme recouvre les échantillons en 6061-T6 après les essais de corrosion en autoclave en statique à 70°C, dans 2,8L de solution à pH initial 5 et pour des temps de corrosion allant jusqu'à 90 jours. Ce film est associé à la corrosion généralisée, c'est-à-dire à une dégradation uniforme des échantillons en milieu aqueux. Cette partie s'intéresse à la caractérisation de ce film : sa microstructure, sa composition chimique et sa structure cristalline.

3.1.1 Croissance et caractérisation du film d'hydroxyde

Le film d'hydroxyde d'aluminium est composé des trois couches distinctes comme illustré sur la Figure 3.1 :

- Une couche interne en contact avec le métal,
- Une couche externe en contact avec la solution,
- Une couche intermédiaire se trouvant entre les deux précédentes couches.

La composition chimique et la structure cristalline de ces trois couches d'hydroxyde ainsi que l'évolution de leur épaisseur au cours du temps lors d'essais de corrosion à 70°C sont détaillées par la suite.

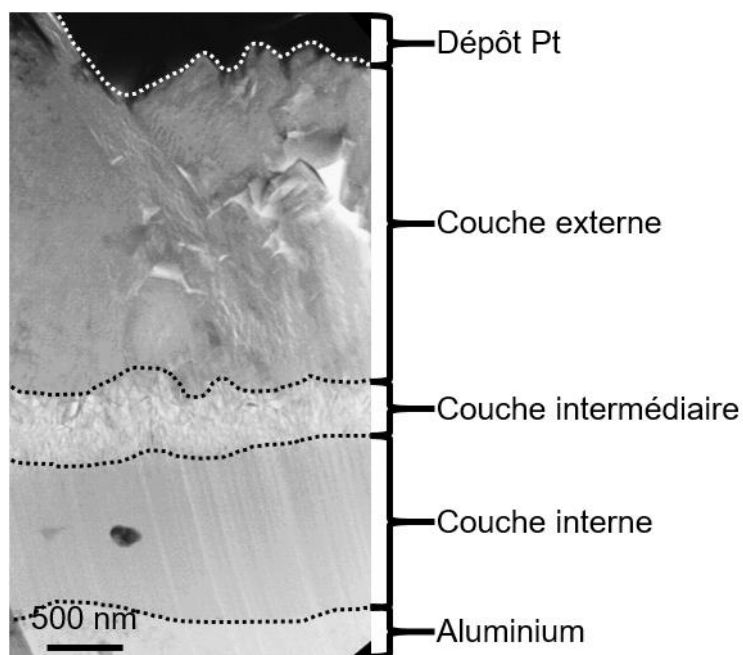


Figure 3.1 : Micrographie MET du film d'hydroxyde d'aluminium associé à corrosion généralisée obtenu après 10 jours de corrosion à 70°C dans 2,8L de solution à pH 5 (acide nitrique dilué).

3.1.1.1 Couche interne

La couche interne en contact avec la matrice d'aluminium est compacte et contient des dispersoïdes comme illustré sur la micrographie MET présentée en Figure 3.2. Les rayures verticales observées dans l'hydroxyde sont dues à la préparation de la lame MET au FIB.

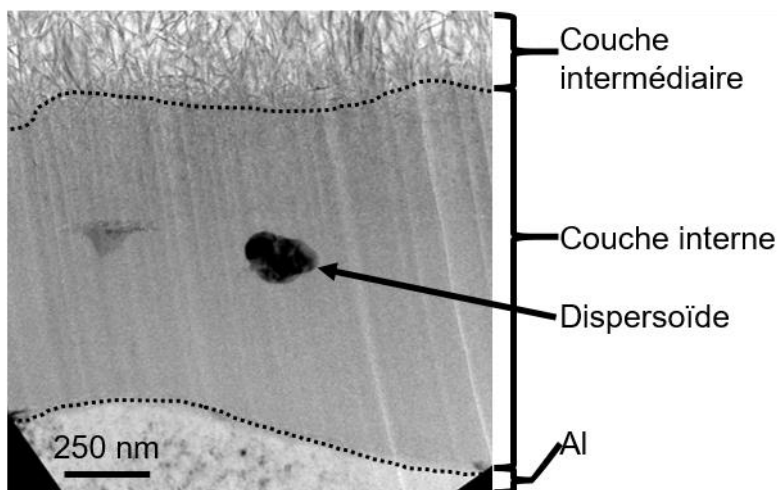


Figure 3.2 : Micrographie MET de la couche interne du film d'hydroxyde obtenu après 10 jours de corrosion à 70°C dans 2,8L de solution à un pH constant de 5 (acide nitrique dilué).

Dans le but d'analyser la composition cristalline de cette couche, des analyses μ -Raman et de la diffraction d'électrons sont réalisées sur de l'hydroxyde obtenu après corrosion dans 2,8L de solution à un pH de 5 à 70°C et pendant 10 jours. Le spectre μ -Raman obtenu est présenté sur la Figure 3.3.a. Les bandes observées correspondent à celles de la boehmite (γ -AlOOH) [1, 2].

La diffraction d'électrons est réalisée au MET. Le motif de diffraction obtenu est présenté sur la Figure 3.3.b. Les anneaux observés sur ce motif indiquent la présence de grains nanométriques orientés de manière aléatoire [3]. Les distances inter-réticulaires associées à ces anneaux correspondent à celles de la boehmite déterminées lors d'analyses de diffraction des rayons X [7] : les distances 1,12 Å, 1,30 Å, 1,43 Å, 1,85 Å, 2,35 Å, et 3,17 Å correspondent respectivement aux plans (222), (221), (200), (002), (130) et (021). Ainsi, selon les analyses μ -Raman et de diffraction d'électrons, la couche interne est composée de boehmite nanocristalline.

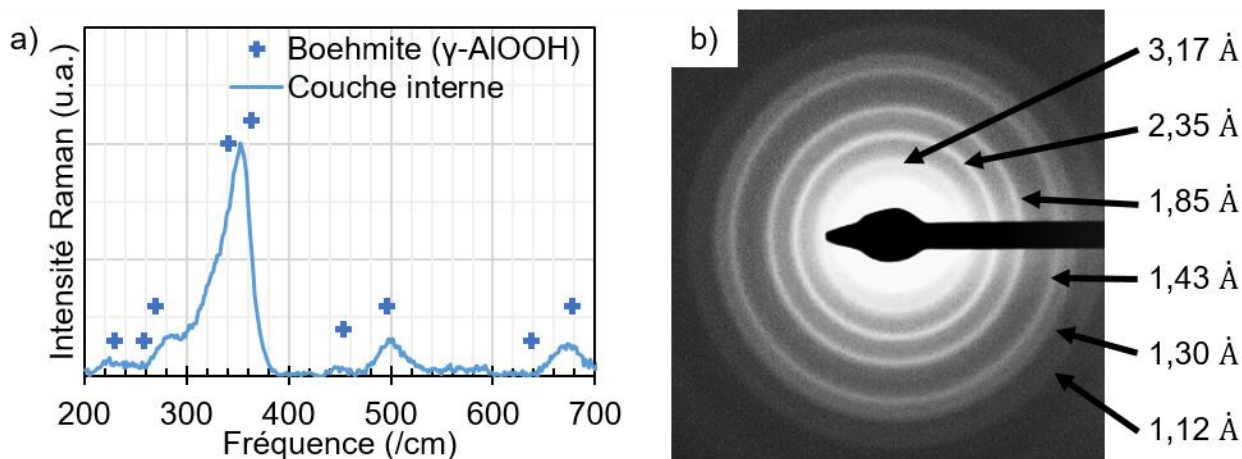


Figure 3.3 : Analyses de la composition cristalline de la couche interne : (a) spectre μ -Raman (obtenu avec le laser vert, $\lambda=532$ nm, à 5% de $P=100$ mW, acquisition pendant 60s ; la ligne de base a été retirée ; références boehmite : [1, 2]) et (b) motif de diffraction d'électron réalisée au MET (300kV, longueur de caméra : 865 mm).

De plus, des examens supplémentaires ont été effectués sur la couche interne pour suivre l'évolution de son épaisseur et du rapport O/Al dans l'hydroxyde en fonction du temps. Ces examens ont eu lieu à la suite d'essais de corrosion réalisés en autoclave à 70°C, dans 2,8L de solution à un pH de 5 (acide nitrique dilué dans de l'eau déminéralisée) et pour différents temps de corrosion compris entre 10 et 90 jours.

La Figure 3.4.a présente l'évolution de l'épaisseur de la couche interne. Cette épaisseur est quasiment constante dans le temps à environ $2,0 \pm 0,40$ μ m.

La Figure 3.4.b présente l'évolution du rapport O/Al dans l'hydroxyde d'aluminium. Ce rapport a été obtenu à la suite d'analyses de composition chimique réalisées sur la tranche des échantillons par EDX au MEB. Le rapport O/Al augmente dans la couche interne avec le temps : la valeur de ce rapport augmente de $1,51 \pm 0,23$ %at./%at. à 10 jours jusqu'à $2,42 \pm 0,31$ %at./%at. à 30 jours. Entre 30 et 63 jours, il est constant à environ $2,4 \pm 0,25$ %at./%at.

L'augmentation du rapport O/Al jusqu'à 30 jours semble être due à une hydratation progressive de la boehmite nanocristalline, c'est-à-dire à une augmentation de sa teneur en eau. En effet, selon la littérature [6], cet hydroxyde d'aluminium possède une maille primitive composée de deux plans atomiques d' AlOOH reliés entre eux par des liaisons hydrogènes (cf. Chapitre 1). Des molécules d'eau s'intercalent entre les deux plans atomiques d' AlOOH [6, 7]. Ici, le rapport est inférieur à 2 pour 10 jours, ainsi, l'hydroxyde peut être déshydraté au début des essais. Puis il semble s'hydrater progressivement jusqu'à un seuil pour lequel le rapport vaut

2,4. Cette hydratation progressive se fait alors que l'épaisseur de l'hydroxyde reste constante : l'augmentation de la teneur en eau semble se traduire par une densification de la couche interne et non par une augmentation de volume.

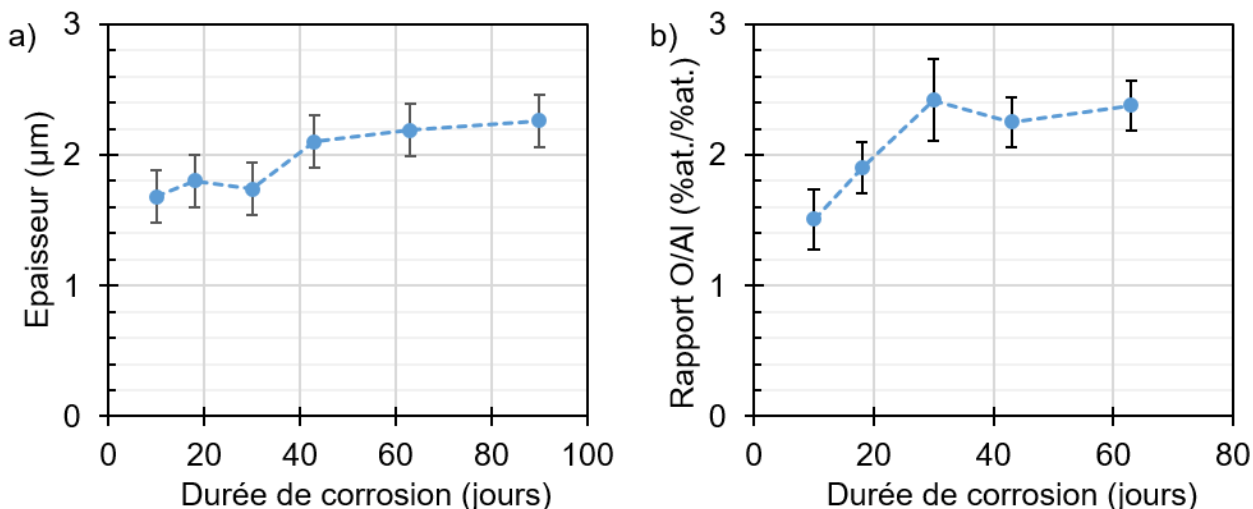


Figure 3.4 : Evolution de l'épaisseur (a) et du rapport O/Al (b) de la couche interne mesurés par MEB et EDX-MEB sur la tranche des échantillons obtenus à la suite des essais de corrosion à 70°C dans 2,8 L de solution à un pH de 5 (acide nitrique dilué).

3.1.1.2 Couche intermédiaire

La Figure 3.5.a présente une micrographie MET de la couche intermédiaire du film d'hydroxyde d'aluminium. Cette dernière est composée de grains nanométriques en forme d'aiguille. La taille des grains augmente progressivement de la couche interne vers la couche externe, c'est-à-dire du métal vers la solution.

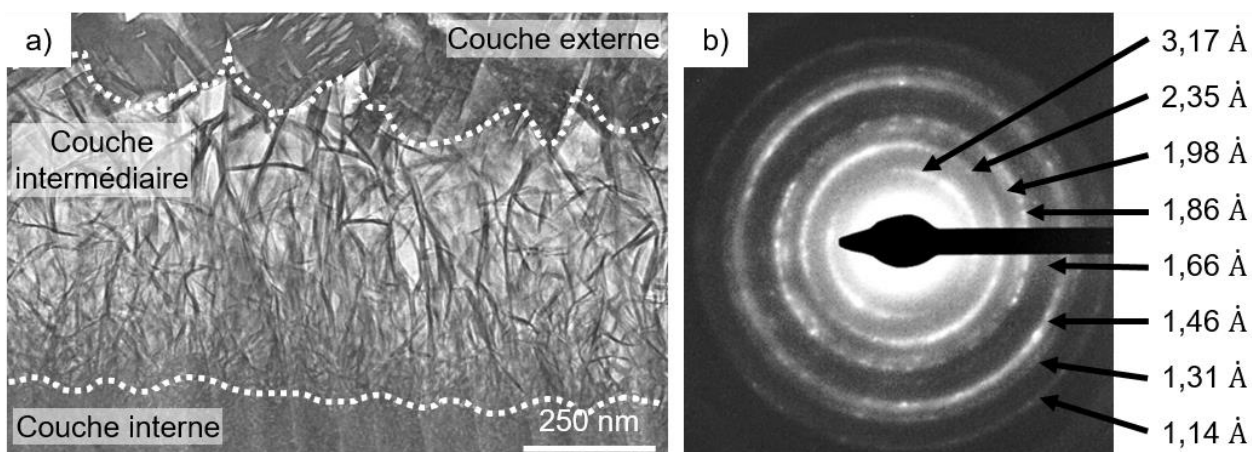


Figure 3.5 : (a) Micrographie MET de la couche intermédiaire du film d'hydroxyde obtenu après 10 jours de corrosion à 70°C dans 2,8L de solution à un pH constant de 5 (acide nitrique dilué) et (b) motif de diffraction d'électrons réalisée au MET (300kV, longueur de caméra : 865 mm).

Le motif obtenu par diffraction d'électrons réalisé sur la couche intermédiaire est présenté sur la Figure 3.5.b. Les distances inter-réticulaires mesurées sur ce motif correspondent à celles de la boehmite (γ -AlOOH). Plus précisément, les distances de 3,17 Å, 2,35 Å, 1,98 Å, 1,86 Å, 1,66 Å, 1,46 Å, 1,31 Å et 1,14 Å correspondent respectivement aux plans (021), (130), (131), (150), (151), (132), (152) et (202) [5].

De plus, selon la littérature [6], les grains de boehmite nanocristalline de la couche interne sont sphériques avec un diamètre de 5-15 nm. Pour une température comprise entre 40°C et 100°C, ces grains cristallisent par vieillissement pour former des « fibres ». A une température de 100°C, les « fibres » sont décrites comme ayant un diamètre de 7-8 nm et une longueur de plusieurs centaines de nanomètres. Ainsi, selon les observations faites dans cette partie et selon la littérature, il semble que les grains de la couche interne cristallisent pour former les grains en forme d'aiguille de la couche intermédiaire. Le développement de la couche intermédiaire semble donc se faire à partir de la couche interne. Malheureusement, l'épaisseur de cette couche est trop faible pour pouvoir être mesurée sur la tranche des échantillons au MEB. Il n'a donc pas été possible de suivre plus en détail son développement.

3.1.1.3 Couche externe

Des microcristaux d'hydroxyde d'aluminium sont visibles en surface des échantillons corrodés en autoclave à 70°C pendant 10 jours et à pH 5 (Figure 3.6.a). Ils appartiennent à la couche externe du film d'hydroxyde d'aluminium.

La Figure 3.6.b présente une coupe transverse des couches externe et intermédiaire du film d'hydroxyde observé au MET. Le dépôt de platine à la surface de l'hydroxyde est dû à la fabrication de la lame au FIB. Sur cette micrographie, des microcristaux sont visibles entre la couche intermédiaire et le dépôt platine.

Les microcristaux sont parallélépipédiques. Leur longueur est comprise entre 0,3 et 4 μm (Figure 3.6.a et b). Des pores sont également présents entre des microcristaux comme illustré sur la Figure 3.6.b.

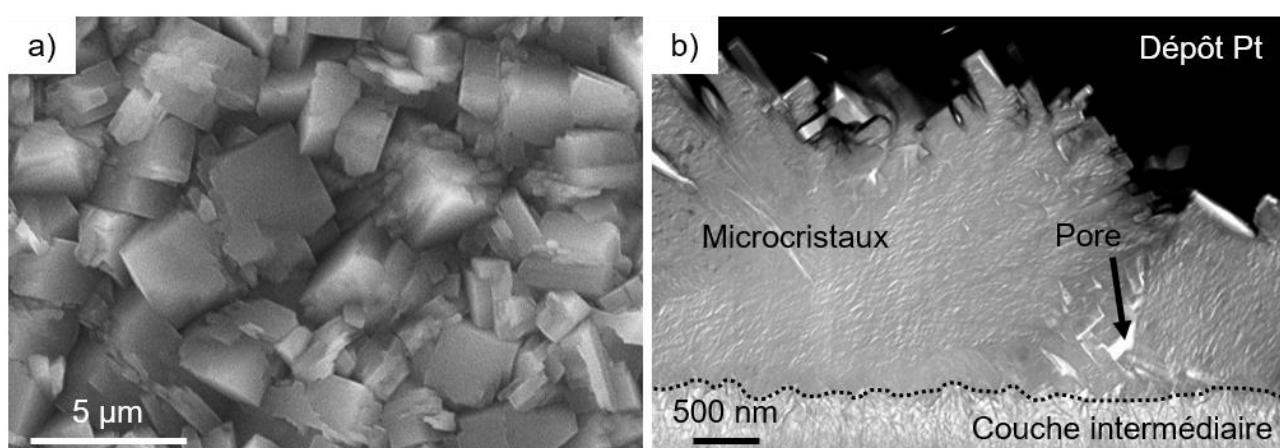


Figure 3.6 : Micrographies : (a) MEB de la surface des échantillons (mode électrons secondaires) et (b) MET de la tranche des couches externe et intermédiaire obtenues après 10 jours de corrosion à 70°C dans 2,8L de solution à un pH constant de 5 (acide nitrique dilué)

De plus, une analyse μ -Raman a été réalisée sur des microcristaux de la couche externe dans le but de connaître sa composition cristalline. Le spectre obtenu lors de cette analyse est présenté sur la Figure 3.7. Les bandes de ce spectre correspondent à celle de la bayérite (α -Al(OH)₃) [2]. Ces bandes sont bien définies et il n'y a pas de décalage en fréquence entre les bandes du spectre et les données dans la littérature : la bayérite est très bien cristallisée.

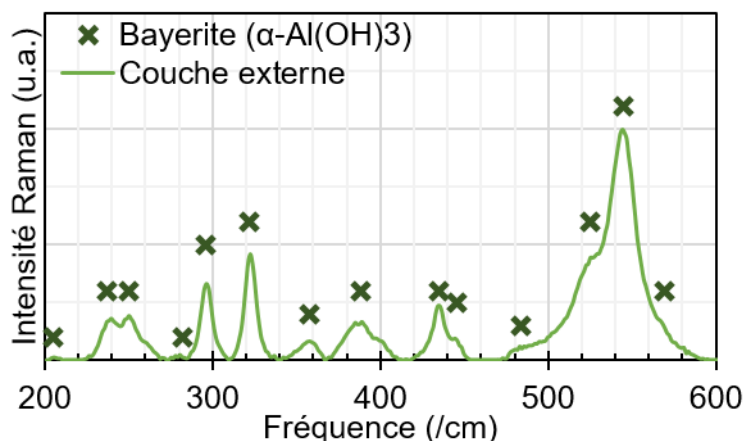


Figure 3.7 : Spectre μ -Raman obtenu sur la couche externe (obtenu avec le laser vert, $\lambda=532$ nm, à 5% de $P=100$ mW, acquisition pendant 40s ; la ligne de base a été retirée ; référence bayérite : [2])

L'épaisseur de la couche externe a été mesurée lors de plusieurs essais de corrosion à 70°C, dans 2,8L de solution à un pH de 5 et pour différents temps compris entre 10 et 90 jours. Ces mesures sont présentées sur la Figure 3.8.a. L'épaisseur de la couche externe est quasiment constante dans le temps à une valeur de $1,9 \pm 0,2$ μ m.

Selon la littérature [8], cette couche se forme et grandit selon un processus continu de précipitation/dissolution d'ions Al(III) en solution à la surface des échantillons. Des mesures de concentration d'aluminium en solution ont donc été faites et sont présentées sur la Figure 3.8.b. Cette concentration croît de manière linéaire de $0,19 \pm 0,13 \cdot 10^{-7}$ mol/L pour 10 jours à $1,54 \pm 0,20 \cdot 10^{-7}$ mol/L pour 43 jours : il y a une faible dissolution continue de la bayérite jusqu'à 43 jours. Puis pour 90 jours, la concentration d'aluminium diminue jusqu'à $1,06 \pm 0,17 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Cette diminution semble montrer qu'il y a une faible précipitation des ions aluminium entre 43 et 90 jours. Ainsi, à partir de 43 jours, tout le volume de solution semble être saturé en ions Al(III) et la concentration d'aluminium mesurée en solution semble correspondre à la solubilité de la bayérite à 70°C et à pH 5.

Selon les calculs de Chivot [9], la solubilité de la bayérite à 70°C et à un pH de 5 est de 10^{-7} mol d'Al/L. Cette concentration théorique correspond à la valeur mesurée ici. Il semble donc qu'après sa formation, il y ait une légère dissolution de la couche externe jusqu'à ce que la limite de solubilité de la bayérite soit atteinte dans tout le volume de solution. Cette solubilité dépend du pH et de la température [9], la concentration d'aluminium en solution peut donc être fixée par les conditions des essais.

Cependant, au cours des essais de corrosion, la prise de masse moyenne des échantillons est située entre $65,0 \pm 1,8$ mg/dm² à 10 jours et $74,4 \pm 1,9$ mg/dm² à 90 jours. La masse surfacique d'aluminium relâché en solution calculée à partir des concentrations mesurées sur la Figure 3.8.b est d'au maximum $0,080 \pm 0,009$ mg/dm² à 43 jours, cette masse est inférieure d'un facteur 1000 à la prise de masse des échantillons. Ainsi, la

dissolution de l'hydroxyde est très négligeable devant la formation d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'alliage.

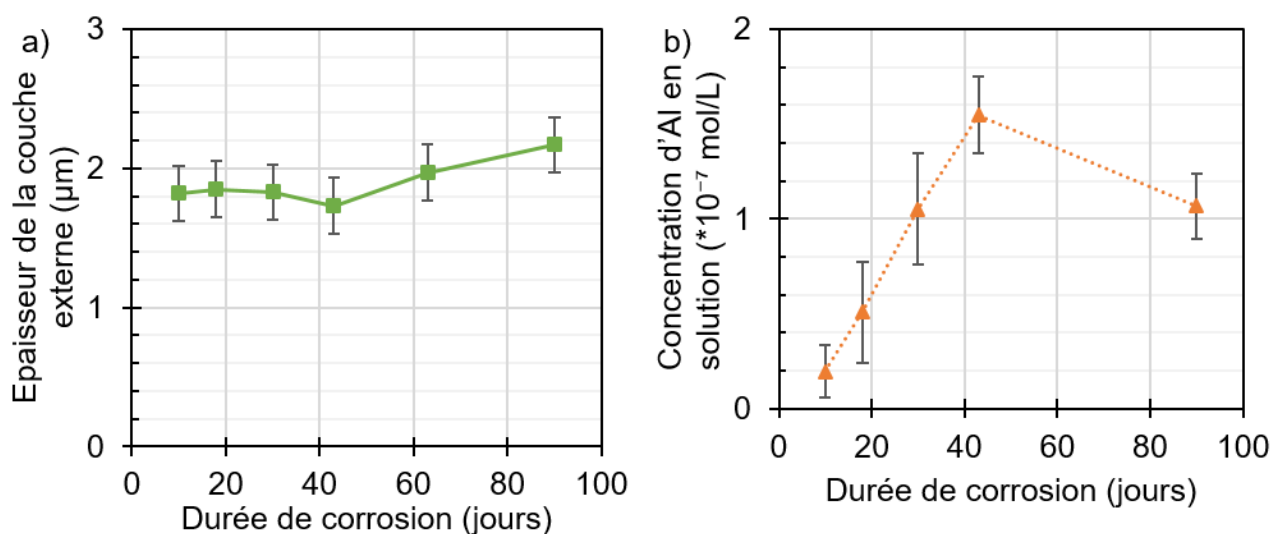


Figure 3.8 : Evolution de (a) l'épaisseur de la couche externe et de (b) la concentration d'aluminium en solution mesurées à la suite d'essais de corrosion dans 2,8L de solution à un pH de 5 et à 70°C.

Les résultats des analyses réalisées sur le film et en solution lors des essais de corrosion présentés dans les parties précédentes permettent de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation de l'aluminium. Ces mécanismes sont abordés par la suite.

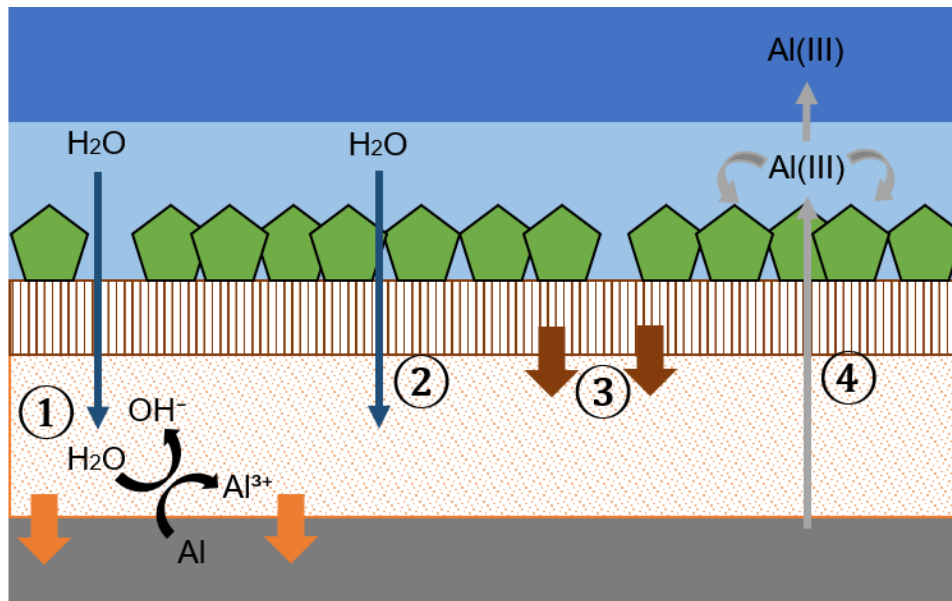
3.1.2 Proposition de mécanismes d'oxydation de l'aluminium et de croissance du film d'hydroxyde

Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium et de croissance du film sont divisés en plusieurs grandes étapes.

Tout d'abord, l'aluminium est naturellement recouvert d'un film natif d'alumine Al_2O_3 dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres. Lorsque l'aluminium est immergé dans une solution aqueuse, l'eau pénètre dans ce film qui s'hydrate. L'alumine Al_2O_3 se transforme en hydroxyde d'aluminium à la surface du métal [6]. Malheureusement, cette étape ayant peu été étudié dans la littérature, il n'est pas possible de plus détailler la transformation du film d'alumine natif en film composé de trois couches d'hydroxyde d'aluminium.

Le film d'hydroxyde d'aluminium est composé de trois couches : une couche interne en contact avec le métal, une intermédiaire et une externe en contact avec la solution. Le développement de ces trois couches est résumé sur la Figure 3.9.

A noter qu'avant les essais de corrosion, le milieu corrosif est désoxygéné en grande partie : de l'hélium est injecté dans l'autoclave pour chasser le dioxygène se trouvant dans le ciel gazeux et dans la solution. Ainsi, seules les espèces chimiques liées à l'eau sont considérées dans ces mécanismes (H_2O , OH^- , H_2 et H^+).



Légende :













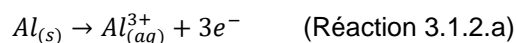
- | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|  | Solution aqueuse |  | Croissance de la couche interne |
|  | Couche limite de diffusion des ions Al |  | Réaction d'oxydation/réduction |
|  | Couche externe (α -Al(OH) ₃) |  | Diffusion d'eau |
|  | Couche intermédiaire (fibres de γ -AlOOH) |  | Cristallisation |
|  | Couche interne (γ -AlOOH nanocristalline) |  | Précipitation d'ions Al |
|  | Métal |  | Diffusion d'Al |

Figure 3.9 : Schéma résumant les 4 principales étapes des mécanismes d'oxydation de l'aluminium et de la croissance du film d'hydroxyde d'aluminium : ① Croissance de la couche interne ; ② Hydratation de la couche interne ; ③ Croissance de la couche intermédiaire ; ④ Croissance de la couche externe par précipitation d'ions Al(III)

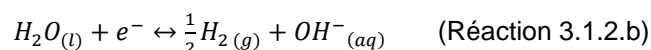
1- Croissance de la couche interne

La couche interne est composée de boehmite nanocristalline (γ -AlOOH). Elle possède une croissance interne de la solution vers le métal selon les mécanismes d'oxydation présentés par la suite. Cette deuxième étape a été proposée par Hart et Wintergerst [8, 10].

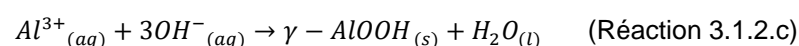
L'aluminium de la matrice s'oxyde selon la demi-réaction :



Cette oxydation est accompagnée par la réduction de l'eau présente dans l'hydroxyde :

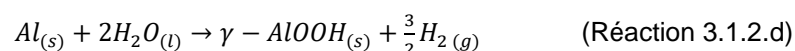


Une partie des ions Al(III) réagit avec les groupements hydroxyles OH⁻ pour former la couche interne du film d'hydroxyde d'aluminium :



L'autre partie de l'aluminium oxydé est relâchée en solution après diffusion à travers les couches interne et intermédiaire.

La réaction-bilan menant à la formation de la boehmite nanocristalline est donc :



Cette réaction a lieu à l'interface entre le métal et la couche interne.

2- Hydratation de la couche interne

Lorsque la couche interne est suffisamment épaisse, l'aluminium est passivé : l'oxydation du métal est très fortement ralentie [8]. La croissance de la couche interne diminue, son épaisseur est quasiment constante dans le temps et mesure plusieurs micromètres.

Les examens réalisés lors de cette thèse semble montrer que la teneur en eau dans la couche interne augmente progressivement jusqu'à une valeur seuil équivalente à un rapport O/Al de 2,4. Cette hydratation progressive de l'hydroxyde semble se traduire par une densification de la couche interne, l'épaisseur restant constante.

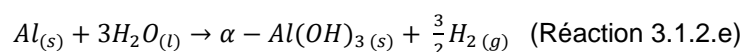
3- Développement de la couche intermédiaire

Selon les examens réalisés dans cette thèse, la couche interne formée à 70°C est composée de nanocristallites de boehmite (γ -AlOOH). Par vieillissement, les nanocristallites croient pour former des « fibres » de boehmite [6]. Il semble que la couche intermédiaire soit composée de ces « fibres » provenant de la couche interne. Ces « fibres » sont autant hydratés que la boehmite de la couche interne : le rapport O/Al est le même dans les deux couches, sa valeur de $2,4 \pm 0,1$ est constante au cour du temps entre 30 et 90 jours.

Cependant, la présence de boehmite cristallisée à 70°C n'est pas en accord avec le diagramme de phase des hydroxydes d'aluminium de Wefers et Misra [6] : seul de la bayérite devrait être présente. La boehmite est donc thermodynamiquement métastable. A 70°C, cette phase est peut-être stabilisée par la présence des molécules d'eau entre les plans atomiques d'AlOOH dans les couches intermédiaire et interne.

4- Développement de la couche externe et relâchement d'aluminium en solution

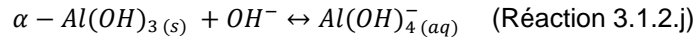
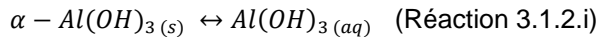
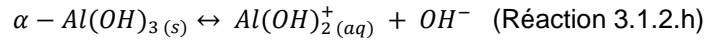
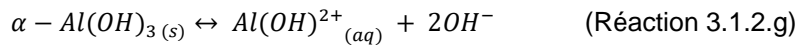
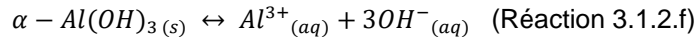
Selon la littérature [8], lors de l'oxydation de la matrice d'aluminium, une partie des cations métalliques produits diffuse à travers les couches interne et intermédiaire et est relâché dans la couche limite de diffusion des ions Al(III) en solution en surface du métal. Dans cette couche limite, la concentration d'ions Al(III) atteint la limite de solubilité de la bayérite (α -Al(OH)₃) et les ions précipitent pour former la couche externe selon la réaction globale :



Les examens pratiqués dans cette thèse montrent que cette précipitation d'ions est importante lors des premiers jours de corrosion, l'épaisseur de la couche externe augmente de plusieurs micromètres en quelques jours puis elle est quasiment constante dans le temps.

Un équilibre chimique s'établie entre la couche limite de diffusion des ions Al(III) en surface du métal et tout le volume de solution. Il y a alors une dissolution/précipitation de la couche externe.

Les ions Al(III) relâchés en solution forment des complexes aqueux avec les groupement hydroxyles selon les équilibres [9] :



La solubilité de la bayérite est définie comme étant la somme de toutes les concentrations des espèces chimiques d'Al(III) en solution. Cette solubilité impacte la dissolution/précipitation de la bayérite en solution. Elle dépend des conditions de corrosion, du pH et de la température. A partir des réactions 3.1.2.f à 3.2.1.j, Chivot a calculé la solubilité théorique de la bayérite [9]. Cette solubilité à 70°C est présentée sur la Figure 3.10.

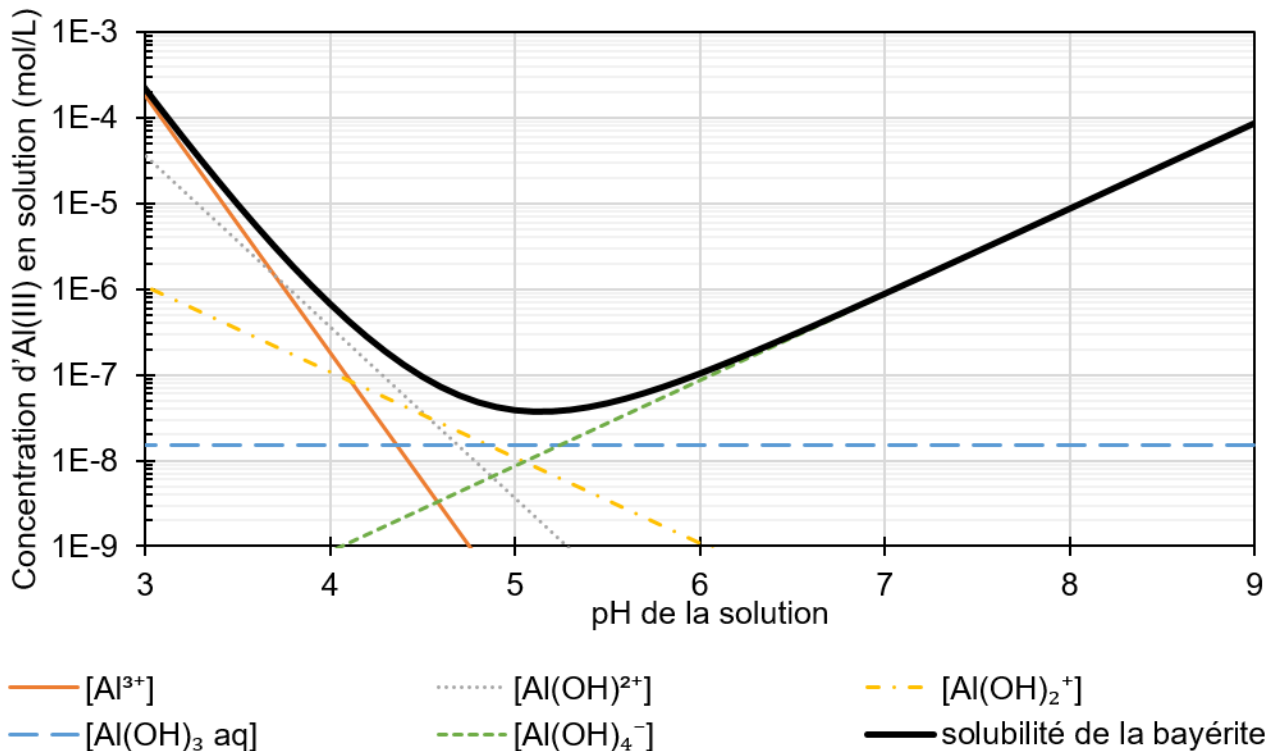


Figure 3.10 : Solubilité de la bayérite en milieu aqueux calculée par Chivot à 70°C [9].

Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium décrit dans cette partie sont associés à la corrosion généralisée de l'alliage 6061-T6. Cependant, de la corrosion localisée est aussi présente sur les échantillons. Ce type de corrosion n'implique pas les mêmes mécanismes que ceux décrit ci-dessus.

3.2 CORROSION LOCALISEE ASSOCIEE AUX PRECIPITES MICROMETRIQUES DU 6061-T6

Deux familles de précipités micrométriques sont présentes au sein de l'alliage d'aluminium 6061-T6 : les intermétalliques riches en fer (IMF) et les Mg_2Si grossiers. Ces deux types de précipités montrent différents comportements d'oxydation vis-à-vis de l'aluminium. La suite de cette partie décrit la corrosion localisée due à ces précipités.

3.2.1 Comportement des intermétalliques enrichis en fer

Les intermétalliques enrichis en fer (IMF) contiennent principalement du fer, du silicium et de l'aluminium [11]. Ils sont présents dans la matrice d'aluminium sous forme de plaquettes de longueur comprise entre 4 et 15 μm et de largeur comprise entre 1 et 3 μm . Ils forment des chaînes d'intermétalliques dans l'alliage (IMF entourés en blanc sur la Figure 3.11.a).

3.2.1.1 Formation d'amas d'hydroxyde

Les IMF sont responsables de l'apparition d'amas d'hydroxyde d'aluminium à la surface des échantillons. En effet, la Figure 3.11 présente une comparaison du même endroit de la surface d'un échantillon avant (Figure 3.11.a) et après corrosion (Figure 3.11.b). La zone étudiée a été repérée par des marques gravées à l'aide d'un crayon à pointe diamantée. Les échantillons ont été corrodés dans une solution à pH 5 (acide nitrique dilué dans l'eau déminéralisée) à 70°C et pendant 30 jours.

Sur la Figure 3.11.a, cinq groupes d'IMF sont présents en surface et sont indiqués par des cercles blancs. Sur la Figure 3.11.b, cinq amas d'hydroxyde sont présents à l'emplacement des groupes d'IMF avant corrosion. Ces amas ont une forme circulaire : un anneau de cristaux d'hydroxyde entoure les IMF.

L'observation de la tranche des échantillons révèle que les amas sont de forme ellipsoïdale et que les IMF sont toujours visibles dans l'hydroxyde comme illustré sur la Figure 3.11.c.

Ainsi, les IMF ont un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice : ils provoquent une accélération locale du front d'oxydation de l'aluminium.

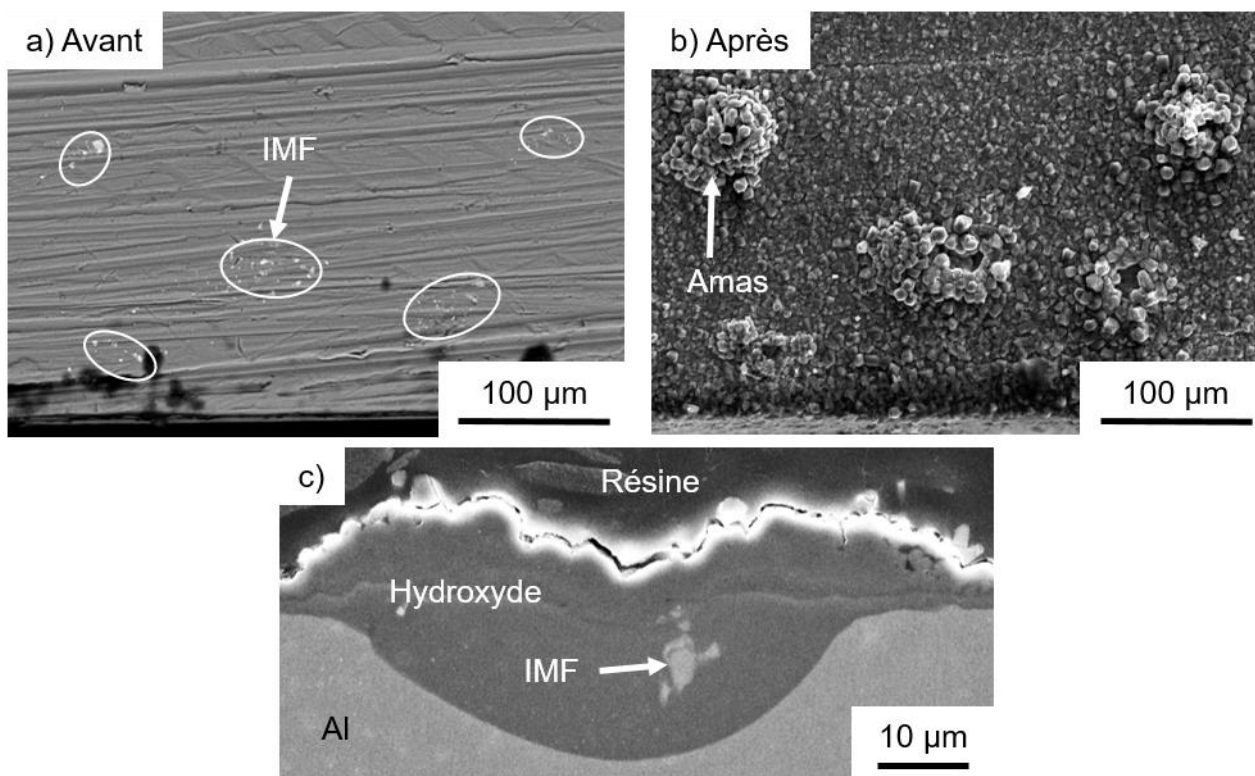


Figure 3.11 : Micrographies MEB (mode électrons secondaires) de la surface des échantillons (a) avant et (b) après corrosion, et (c) d'un amas d'hydroxyde sur la tranche d'un échantillon corrodé 30 jours, à 70°C et dans 2,8L de solution à pH 5 (acide nitrique dilué).

3.2.1.2 Croissance et évolution des amas d'hydroxyde

L'évolution des amas d'hydroxyde a été suivie lors d'essais de corrosion à 70°C dans 2,8L de solution à pH 5 (acide nitrique dilué avec de l'eau déminéralisée) et pour différents temps de corrosion compris entre 10 et 90 jours.

Les Figure 3.12.a et b présentent l'évolution de la profondeur et de la largeur moyenne et maximale des amas au cours du temps. Le développement moyen des amas d'hydroxyde dans le métal est important dans les premiers jours de corrosion : dès 10 jours, la profondeur moyenne et la largeur sont respectivement de $12,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$ et $40,1 \pm 2,4 \mu\text{m}$. Puis ce développement ralentit fortement jusqu'à 63 jours : entre 10 et 63 jours, la profondeur moyenne et la largeur augmentent respectivement de $2,8 \pm 0,7 \mu\text{m}$ et $10,3 \pm 3,1 \mu\text{m}$. Entre 63 et 90 jours, il n'est pas observé d'évolution dans la profondeur moyenne et la largeur des amas.

De plus, la profondeur maximale est constante dans le temps. Les amas sont donc passivés pour une certaine profondeur d'hydroxyde.

La Figure 3.12.c présente l'évolution de la densité surfacique d'amas au cours du temps. Cette densité diminue au cours du temps jusqu'à 30 jours puis elle est constante à environ $17,1 \pm 1,9 \text{ amas/mm}^2$. Cette diminution du nombre d'amas provient de leur croissance : lorsque des petits amas proches les uns des autres grossissent, ils fusionnent pour former de plus gros amas.

La Figure 3.12.d présente l'évolution de la surface occupé par les amas au cours du temps. Cette surface est constante au cours du temps : entre 10 et 15 % de la surface des échantillons est occupée par la corrosion localisée.

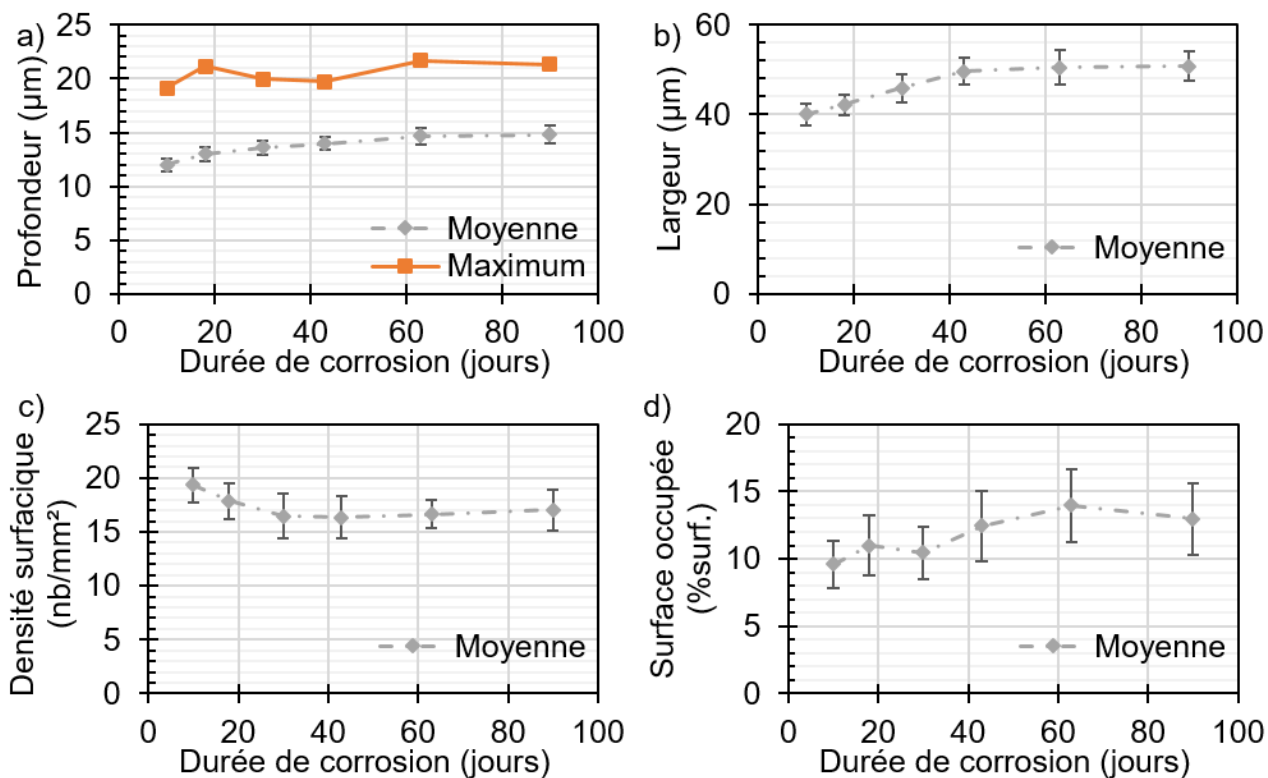


Figure 3.12 : Evolution de la profondeur (a), de la largeur (b), de la densité surfacique (c) et de la surface occupée (d) par les amas d'hydroxyde d'aluminium mesurées sur des échantillons corrodés à 70°C, dans 2,8L de solution à pH 5 (acide nitrique dilué).

Ainsi, les IMF provoquent une importante oxydation locale de la matrice d'aluminium. La croissance des amas d'hydroxyde associés à cette corrosion est très forte lors des premiers jours puis elle est fortement ralentie et enfin stoppée. Dans le but de comprendre cette évolution, des analyses de composition chimique et cristalline ont été faites sur les amas et sur les IMF.

3.2.1.3 Caractérisation des amas et des IMF

Dans le but de caractériser la corrosion localisée associée aux IMF, des analyses de composition chimique par EDX et de structure cristalline par μ -Raman ont été réalisées sur les amas. En particulier, des cartographies d'éléments chimiques Al, O, Fe, Si et Cr ont été faites sur plusieurs amas observés sur la tranche au MEB. La Figure 3.13 présente les cartographies réalisées sur un des amas caractérisés. Deux IMF sont présents dans l'amas d'hydroxyde : l'un est au centre de l'amas et est numéroté 1, l'autre est en périphérie et est numéroté 2.

L'IMF n°1 est responsable de la formation de l'amas : il se trouve proche de la surface corrodée. Il contient principalement de l'oxygène, du fer et du silicium. Il est appauvri en aluminium en comparaison avec l'IMF n°2. L'IMF n°2 se trouve à l'interface métal/hydroxyde, et provoque un accroissement local de la profondeur de l'amas. Il contient principalement de l'aluminium, du fer et du silicium.

En comparant la composition chimique des deux intermétalliques, il semble que l'intermétallique n°1 soit oxydé : cette oxydation se traduit par la présence d'oxygène et un appauvrissement de l'aluminium du précipité.

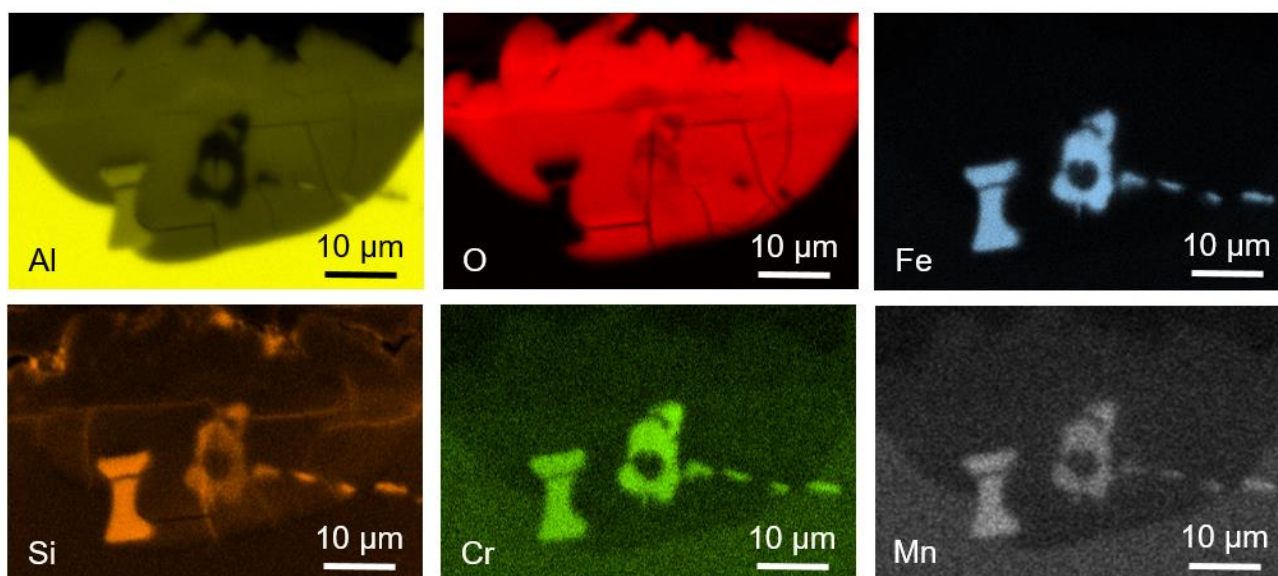
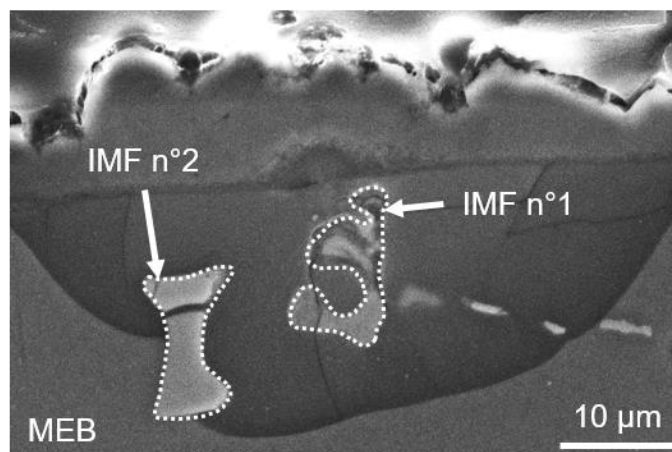


Figure 3.13 : Micrographie MEB d'un amas sur la tranche (mode électron secondaire) et cartographies par EDX des éléments chimiques Al (jaune), O (rouge), Fe (bleu), Si (orange), Cr (vert) et Mn (blanc) ; amas obtenu après corrosion d'un échantillon pendant 30 jours à 70°C dans 2,8 L de solution à pH constant 5.

De plus, la structure cristalline des IMF dans les amas a été analysée par μ -Raman. La Figure 3.14 présente le spectre μ -Raman obtenu sur un IMF situé au centre d'un amas observé sur la tranche (IMF se trouvant dans la même situation que l'IMF n°2 de la Figure 3.13). Les bandes observées sont proches de celles de la magnétite (Fe_3O_4 ou $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) [12]. La bande la plus intense associée à la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) à 360 /cm est également présente, cette bande provient de l'hydroxyde d'aluminium entourant l'IMF. Cependant, ces bandes sont mal définies. En effet, pour éviter d'endommager l'IMF, l'analyse est effectuée avec une exposition de l'échantillon à un laser de puissance 5 mW (5% de la puissance totale du laser) et pendant 1s. Ce problème de dégradation sous laser est courant avec la magnétite [12].

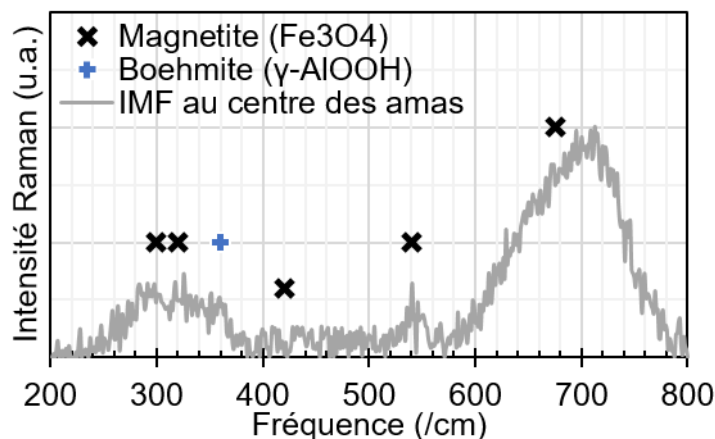


Figure 3.14 : Spectre μ -Raman d'un IMF présent au centre d'un amas, réalisé sur la tranche et obtenu à après corrosion d'un échantillon pendant 30 jours à 70°C dans 2,8 L de solution à pH constant 5 (références : magnétite [12] et boehmite [2]).

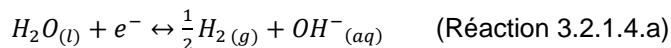
3.2.1.4 Mécanismes d'oxydation associés aux IMF

Les observations détaillées dans les parties précédentes permettent de proposer des mécanismes d'oxydation associés aux IMF. Ces mécanismes sont illustrés schématiquement sur la Figure 3.15. Ces mécanismes se divisent en trois principales étapes. Les étapes 2 et 3 se produisent simultanément après l'amorce de la corrosion localisée par les IMF (étape 1).

A noter qu'avant les essais de corrosion, le milieu corrosif est désoxygéné en grande partie : de l'hélium est injecté dans l'autoclave pour chasser le dioxygène se trouvant dans le ciel gazeux et dans la solution. Ainsi, seules les espèces chimiques liées à l'eau sont considérées dans ces mécanismes (H_2O , OH^- , H_2 et H^+).

1- Amorce de la corrosion localisée

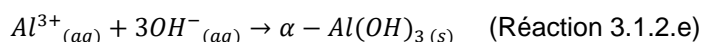
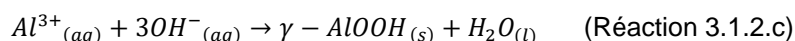
Les IMF en surface des échantillons provoquent la formation d'amas d'hydroxyde d'aluminium ; ils ont un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice d'aluminium. Cette première étape suit les mécanismes proposés par Park et al. [13]. Les intermétalliques sont le site où a lieu la réduction de l'eau selon la demi-réaction :



Cette réduction est accompagnée par une rapide oxydation de l'aluminium entourant les IMF :

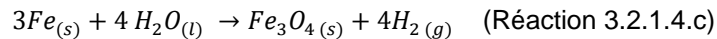


L'aluminium oxydé réagit avec les groupements hydroxyles pour former de l'hydroxyde d'aluminium, soit de la bayérite (couche externe), soit de la boehmite (couche interne) selon les mécanismes décrits dans la partie 3.1.2 portant sur l'oxydation de l'aluminium :



2- Oxydation des IMF

Après que l'aluminium entourant les IMF ait été entièrement oxydé, les IMF se corrodent à leur tour. L'oxydation de l'aluminium et du fer des intermétalliques se traduit par une dissolution partielle de l'aluminium selon la réaction 3.2.1.4.b et la formation d'un oxyde de fer selon la réaction 3.2.1.4.c :



3- Croissance des amas

Les IMF forment des chaînes d'intermétalliques au sein du métal. Ainsi, l'oxydation locale de l'aluminium progresse le long de ces chaînes : il y a une croissance des amas dans l'alliage. Cependant, la formation continue d'hydroxyde d'aluminium et d'oxyde de fer protège progressivement la matrice de l'oxydation : la croissance des amas ralentit progressivement et finit par être stoppée pour une certaine profondeur d'hydroxyde dans le métal. Les amas sont alors passivés. Il est alors observé une simple surépaisseur locale d'hydroxyde d'aluminium.

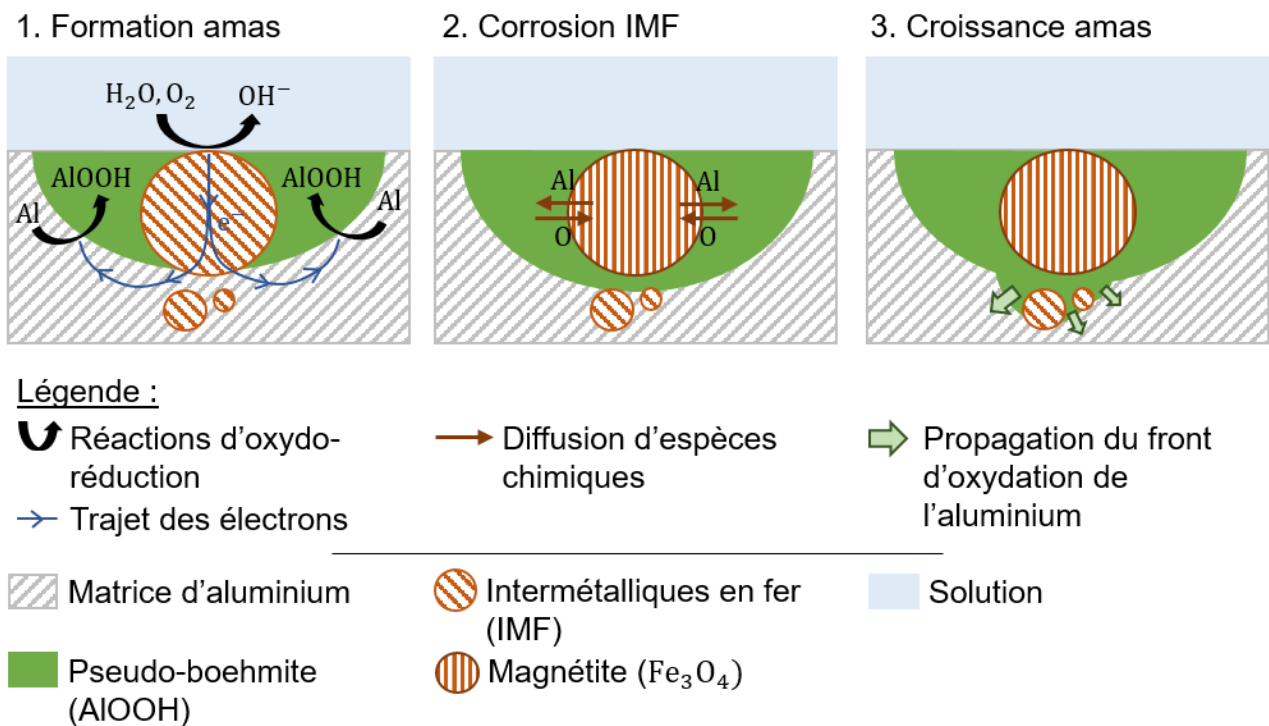


Figure 3.15 : Proposition des principales étapes des mécanismes de corrosion associées aux IMF. L'étape 1 « formation d'amas » a été proposée par Park et al. [13]. Les étapes 2 et 3 se produisent simultanément.

Les intermétalliques en fer ont un comportement cathodique : ils provoquent une corrosion localisée de la matrice d'aluminium. Cependant, deux familles de précipités micrométriques sont présentes au sein du 6061-T6 : les IMF et aussi les Mg_2Si grossiers. Le comportement en corrosion des Mg_2Si grossiers est abordé dans le paragraphe suivant.

3.2.2 Comportement des Mg_2Si grossiers

Les Mg_2Si grossiers sont des précipités micrométriques présents au sein de l'alliage d'aluminium 6061-T6. Ils sont de forme globulaire avec un diamètre compris entre 5 et 20 μm .

3.2.2.1 Caractérisation du produit de corrosion

Le produit de la corrosion localisée associé aux Mg_2Si grossiers a été observé au MEB sur la tranche des échantillons. Lors de ces observations, le comportement en corrosion des précipités a été étudié par des cartographies des éléments chimiques O, Mg et Si réalisées par EDX.

La Figure 3.16 présente une micrographie MEB de Mg_2Si grossiers et les cartographies associées. Un des Mg_2Si grossiers est partiellement corrodé : de l'oxygène est présent dans une partie du précipité. A l'endroit où l'oxygène est situé, il est observé une dissolution partielle du magnésium. En effet, le magnésium oxydé est relâché en solution : selon le diagramme de Pourbaix présenté sur la Figure 3.17, en milieu aqueux neutre, la forme stable du magnésium est l'ion aqueux Mg^{2+} [14]. Le silicium est quant à lui toujours présent sous forme d'oxyde de silicium.

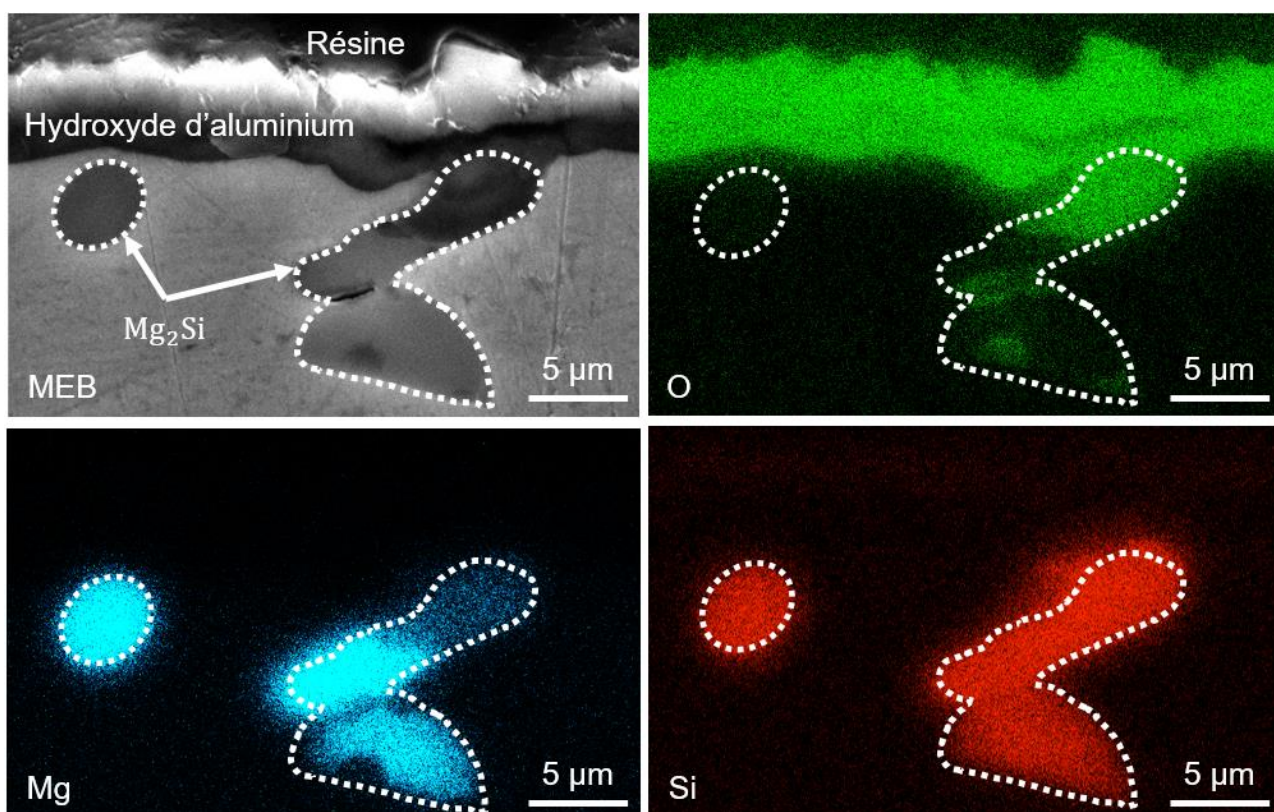


Figure 3.16 : Micrographie MEB de Mg_2Si grossiers sur la tranche (mode électrons secondaires) et cartographies par EDX des éléments chimiques O (vert), Mg (bleu) et Si (rouge) après corrosion pendant 30 jours à 70°C dans 2,8 L de solution à pH constant 5.

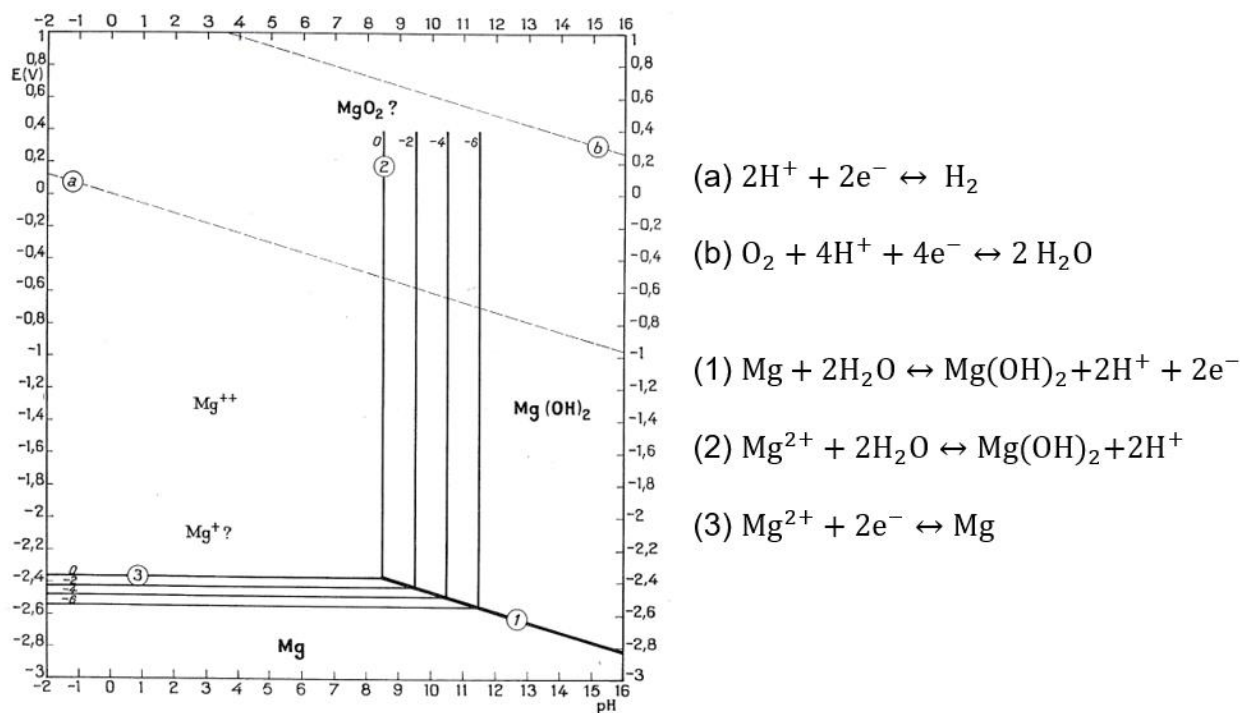


Figure 3.17 : Diagramme de Pourbaix du magnésium [14].

3.2.2.2 Evolution de la corrosion des Mg₂Si grossiers

L'évolution de la corrosion des Mg₂Si grossiers a été suivie au cours du temps lors d'essais de corrosion en autoclave à 70°C dans 2,8L de solution à pH 5 (acide nitrique dilué) et pour différents temps compris entre 10 et 90 jours.

Le magnésium oxydé des Mg₂Si grossiers est relâché en solution. Sa concentration en solution est donc un indicateur de l'avancée de la corrosion de ces précipités. La Figure 3.18 présente ces concentrations. Avant corrosion, les solutions contiennent moins de $0,05 \cdot 10^{-6}$ mol de Mg/L (cette valeur est la limite de détection de l'appareil ICP-AES utilisé).

La concentration de magnésium en solution augmente progressivement de $6,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L pour 10 jours à $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L pour 90 jours de corrosion. Les Mg₂Si grossiers s'oxydent donc de manière continue : ils ne se passivent pas. Ces observations permettent de proposer les mécanismes d'oxydation associés aux Mg₂Si grossiers présentés par la suite.

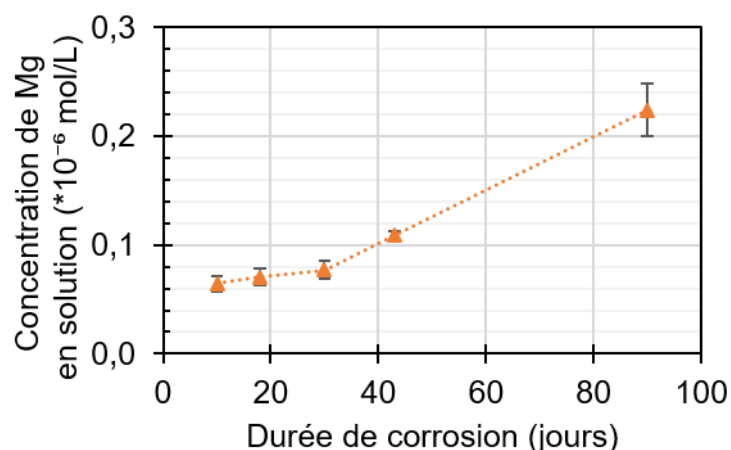


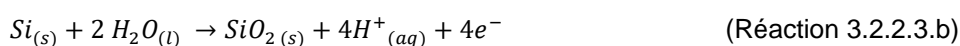
Figure 3.18 : Evolution de la concentration de magnésium en solution mesurée par ICP-AES après corrosion d'échantillons à 70°C dans 2,8 L de solution (acide nitrique dilué) à pH 5.

3.2.2.3 Mécanismes d'oxydation associés aux Mg₂Si grossiers

Les observations détaillées dans les parties précédentes permettent de proposer des mécanismes d'oxydation associés aux Mg₂Si grossiers.

A noter qu'avant les essais de corrosion, le milieu corrosif est désoxygéné en grande partie : de l'hélium est injecté dans l'autoclave pour chasser le dioxygène se trouvant dans le ciel gazeux et dans la solution. Ainsi, seules les espèces chimiques liées à l'eau sont considérées dans ces mécanismes (H₂O, OH⁻, H₂ et H⁺).

En milieu aqueux neutre, selon les diagrammes de Pourbaix du magnésium et du silicium [14], ces deux éléments chimiques s'oxydent selon les demi-réactions électrochimiques suivantes :

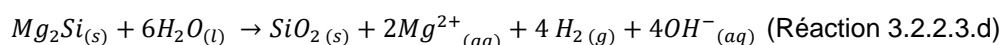


Le magnésium oxydé est relâché en solution sous forme d'ions Mg²⁺ : sa solubilité est très élevée (3,7*10⁻⁴ mol/L à 18°C en eau déminéralisée à pH neutre [15]) et il ne forme pas de complexe avec les groupements hydroxyles [14]. Le silicium oxydé non soluble en solution forme du dioxyde de silicium solide [14, 15].

Ces deux demi-réactions d'oxydation sont équilibrées par la réduction de l'eau de trouvant dans la couche interne du film d'hydroxyde d'aluminium :



Ainsi, l'oxydation des Mg₂Si grossiers se fait selon la réaction :



Cette réaction a lieu au sein des Mg₂si grossiers jusqu'à ce que le précipité soit entièrement oxydé. Le relâchement du magnésium en solution semble s'accompagner d'une production de groupement hydroxyle et donc d'une variation du pH.

3.3 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

L'alliage 6061-T6 est soumis à deux types de corrosion : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée provoque la formation d'un film d'hydroxyde d'aluminium. Ce film est composé de trois couches :

- La couche interne en contact avec le métal est compacte et elle est composée de boehmite nanocristalline (γ -AlOOH). Elle possède une croissance interne.
- La couche intermédiaire est composée de nanocristallites de boehmite en forme d'aiguille. Ces nanocristallites proviennent de la couche interne : la boehmite nanocristalline cristallise par vieillissement pour former des « fibres ».
- La couche externe est composée de microcristaux parallélépipédiques de bayérite (α -Al(OH)₃). Elle se forme par précipitation d'ions Al(III) à la surface des échantillons.

La corrosion localisée est due aux deux familles de précipités micrométriques de l'alliage 6061-T6 : les intermétalliques riches en fer (IMF) et les Mg₂Si grossiers. Les intermétalliques provoquent une accélération locale du front d'oxydation de la matrice d'aluminium : ils sont à l'origine de la formation d'amas d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'alliage. Une fois que l'aluminium entourant les IMF est entièrement oxydé, ces précipités se corrodent : il est observé une dissolution partielle de l'aluminium des IMF et la formation d'un oxyde de fer.

Les Mg₂Si grossiers se corrodent préférentiellement par rapport à la matrice d'aluminium. Cette corrosion se traduit par une dissolution partielle du magnésium qui est alors relâché en solution et par la formation d'un oxyde de silicium.

Cependant, la corrosion localisée de l'alliage 6061-T6 se traduit uniquement par une surépaisseur très locale d'hydroxyde d'aluminium constante dans le temps. Ce type de corrosion semble donc être secondaire devant la corrosion généralisée des échantillons.

Par la suite, une étude paramétrique testant différentes valeurs de pH, de température et de pression, a été réalisée. Ces paramètres possèdent des effets différents sur les corrosions localisée et généralisée.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 3

- [1] C. J. Doss and R. Zallen, 'Raman studies of sol-gel alumina: Finite-size effects in nanocrystalline AlO(OH)', *Phys Rev B*, vol. 48, pp. 626–637, Dec. 1993.
- [2] H. D. Ruan, R. L. Frost, and J. T. Kloprogge, 'Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 9, pp. 745–750, Sep. 2001.
- [3] D. Williams and B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, a textbook of Materials Science*. Springer, 1996.
- [4] Y.-P. Lee, Y.-H. Liu, and C.-S. Yeh, 'Formation of bayerite, gibbsite and boehmite particles by laser ablation', *Phys Chem Chem Phys*, vol. 1, pp. 4681–4686, Jan. 1999.
- [5] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann, and R. T. Tettenhorst, 'The crystal structure of boehmite', *Clays Clay Miner.*, vol. 27, no. 2, pp. 81–86, 1979.
- [6] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminium*. ALCOA Laboratories, 1987.
- [7] S. Iijima, T. Yumura, and Z. Liu, 'One-dimensional nanowires of pseudoboehmite (aluminum oxyhydroxide γ -AlOOH)', *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 42, p. 11759, Oct. 2016.
- [8] M. Wintergerst, 'Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux.', Thèse de doctorat, Université Paris XI, U.F.R Scientifique d'orsay, Saclay, 2010.
- [9] J. Chivot, 'Solubilité de la boehmite et de la bayérite et spéciation de l'aluminium en solution aqueuse en fonction du pH et de la température', CEA/FAR - CEREM, Rapport technique SCECEF, 1997.
- [10] R. K. Hart, 'The formation of films on aluminium immersed in water', *Trans Faraday Soc*, vol. 53, pp. 1020–1025, 1956.
- [11] Y. Shen, 'Comportement et endommagement des alliages d'aluminium 6061-T6: approche micrométrique', Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [12] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, 'Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, Nov. 1997.
- [13] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, and R. C. Alkire, 'Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 2, pp. 517–523, Jan. 1999.
- [14] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Villars, 1963.
- [15] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), 'GESTIS Substance Database', Allemagne, 2019.

Chapitre 4 : Etude paramétrique : influence de la température, de la pression hydrostatique et du pH sur la corrosion du 6061-T6

Dans ce chapitre, des études paramétriques ont été menées dans le but de connaître l'effet de la température, de la pression et du pH sur la corrosion généralisée et localisée de l'alliage 6061-T6.

Deux températures, 70 et 100°C, ont été testées. Les échantillons sont plus corrodés à 70°C qu'à 100°C ce qui est dû à un changement de phase cristalline de l'hydroxyde : la phase cristalline formée à 70°C est moins protectrice par rapport à l'oxydation du métal comparée à celle formée à 100°C.

Des essais de corrosion à deux pressions différentes, 0,5 et 12 bar, ont été réalisés. La pression semble avoir peu d'impact sur la croissance de l'hydroxyde dans les conditions d'essais.

Plusieurs pH ont été testés. Un pH de 5 permet de limiter la corrosion de l'alliage 6061-T6 comparé à un pH de 7,5.

SOMMAIRE :

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 | Effet de la température | 115 |
| 4.1.1 | Objectifs, démarche et choix des valeurs de température | 115 |
| 4.1.2 | Caractérisation de l'hydroxyde à 100°C | 115 |
| 4.1.3 | Corrosion généralisée et localisée | 117 |
| 4.1.4 | Discussion : Solubilités des hydroxydes d'aluminium | 117 |
| 4.1.5 | Bilan | 119 |
| 4.2 | Effet de la pression hydrostatique | 120 |
| 4.2.1 | Objectifs, démarche et choix des valeurs de pression | 120 |
| 4.2.2 | Corrosion généralisée | 121 |
| 4.2.3 | Corrosion localisée | 122 |
| 4.2.4 | Phases cristallines de l'hydroxyde | 122 |
| 4.2.5 | Bilan | 123 |
| 4.3 | Effet du pH de la solution | 124 |
| 4.3.1 | Objectifs, démarche et choix des valeurs de pH | 124 |
| 4.3.2 | Evolution du pH dans les deux volumes de solution | 125 |
| 4.3.3 | Corrosion généralisée et localisée | 125 |
| 4.3.4 | Microstructure de la surface des amas dans le petit volume | 126 |
| 4.3.5 | Discussion : Variations de pH, origines et conséquences | 127 |
| 4.3.6 | Confirmation des origines des variations du pH | 131 |
| 4.3.7 | Bilan | 132 |
| 4.4 | Synthèse du chapitre | 133 |
| | Références du chapitre 4 | 134 |

Dans la littérature [1–3], différentes études sur la corrosion de l’alliage 6061-T6 ont été menées avec pour objectif de développer des modèles empiriques de croissance de l’hydroxyde (cf. Chapitre 1). Ces modèles sont utilisés pour prédire les épaisseurs d’hydroxyde à la surface des alliages d’aluminium selon les conditions de fonctionnement des réacteurs expérimentaux nucléaires.

Dans ces études, l’alliage est utilisé comme gaine de combustible. Il est donc soumis à des températures, des flux de chaleurs, des pressions et des vitesses d’écoulement très importants. La Figure 4.1 présente un diagramme de phase des hydroxydes d’aluminium en fonction de la température et de la pression. La gamme de pression et de température de ces études y est détaillée : une température comprise entre 105 et 250°C et une pression comprise entre 5 et 60 bar. La vitesse d’écoulement est comprise entre 1 et 16,5 m/s.

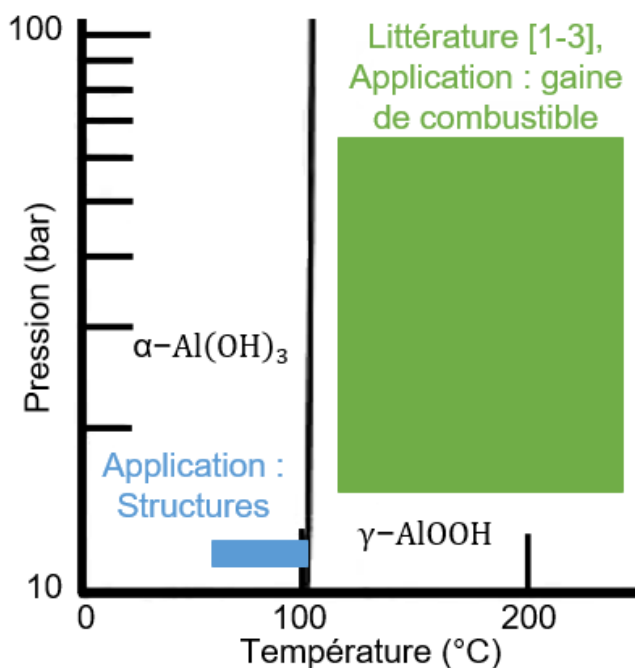


Figure 4.1 : Diagramme de phase des principaux hydroxydes d'aluminium cristallins et gamme d'application des gaines de combustibles (vert) et des structures (bleu) [4]

Lorsque l’alliage d’aluminium 6061-T6 est utilisé pour réaliser les structures du cœur nucléaire, il est soumis à des conditions de corrosion moins fortes. La zone bleue de la Figure 4.1 représente le domaine de température et de pression auxquelles les structures sont soumises : entre 70 et 100°C au maximum pour une pression de 12 bar.

Ainsi, l’objectif principal du travail présenté dans ce chapitre est de savoir si les modèles de la littérature peuvent être utilisés dans les conditions représentatives des éléments de structure des réacteurs expérimentaux. Pour cela, plusieurs études paramétriques ont été menées. Elles concernent l’effet de la température, de la pression hydrostatique et du pH sur la corrosion de l’alliage 6061-T6.

4.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

Cette partie détaille les objectifs et la démarche de l'étude paramétrique réalisée sur l'effet de la température sur la corrosion de l'alliage 6061-T6. Les résultats des examens sur la corrosion généralisée et la corrosion localisée y sont détaillés.

4.1.1 Objectifs, démarche et choix des valeurs de température

Dans les réacteurs expérimentaux, la température maximale à la surface des structures du cœur nucléaire est comprise entre 70 et 100°C. Cependant, un changement de phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium a lieu entre ces deux températures (Figure 4.1). Ce changement de phase a été étudié lors d'essais de corrosion sur de l'aluminium pur à 99,995%, en eau déminéralisée [5]. Il a lieu pour une température comprise entre 70 et 80°C à 0,5 bar. Au-dessus de 80°C, la phase cristalline principale est la boehmite (γ -AlOOH) alors qu'en dessous de 70°C, il s'agit de la bayérite (α -Al(OH)₃). La bayérite protège moins bien le métal de l'oxydation que la boehmite. En effet, à 60°C, la prise de masse des échantillons est de 150 mg/dm² alors qu'à 80°C, elle est de 40 mg/dm² : il y a donc plus d'aluminium oxydé à 60°C qu'à 80°C.

Etant donné l'effet de la température et donc du changement de phase cristalline d'hydroxyde sur la corrosion de l'aluminium pur, il est intéressant d'étudier l'effet de son influence sur les corrosions localisée et généralisée de l'alliage 6061-T6. Des essais à 70 et 100°C ont donc été effectués. Une température de 100°C a été choisie car il s'agit de la température maximale atteinte par les structures du cœur nucléaire en conditions nominales de fonctionnement. Une température de 70°C a été choisie car il s'agit de la température moyenne typique en conditions nominales et aussi parce qu'à cette température, la principale phase cristalline de l'hydroxyde est la bayérite. La température la plus pénalisante pour la tenue de l'alliage à la corrosion est ensuite choisie pour le reste des études paramétriques (pression et pH).

Les essais sont réalisés dans les conditions suivantes :

- Température : 70 et 100°C,
- Pression : 0,5 bar,
- Temps de corrosion : 33 jours,
- pH initial : 6,0, final : 6,8.
- Volume de solution : 0,065 L.

Après les essais de corrosion, une campagne d'examens de caractérisation de l'hydroxyde a eu lieu. Les résultats de ces examens sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.1.2 Caractérisation de l'hydroxyde à 100°C

Le film d'hydroxyde d'aluminium obtenu à 70°C a été caractérisé précédemment dans le chapitre 3. Pour rappel, il est constitué de deux couches principales (Figure 4.2.a):

- Une couche interne de boehmite nanocristalline (γ -AlOOH), compacte et hydratée.
- Une couche externe en contact avec la solution, composée de microcristaux parallélépipédiques de bayérite (α -Al(OH)₃) de taille comprise entre 0,3 et 4 μ m.

Le film de corrosion généralisée obtenu à 100°C est présenté sur les Figure 4.2.b et c. Il est composé de deux couches :

- La couche interne est compacte (Figure 4.2.b).
- La couche externe contient des nanocristaux en forme d'aiguille de longueur inférieure à 500nm (Figure 4.2.c).

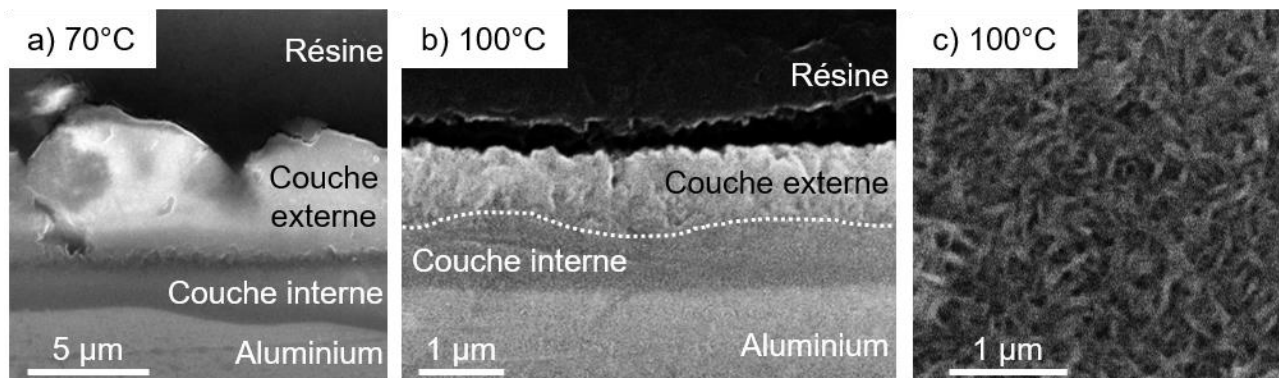


Figure 4.2 : Micrographies MEB (mode électron secondaire) du film d'hydroxyde après 33 jours de corrosion dans 0,065L de solution à pH initial 6 : (a) à 70°C sur la tranche, et à 100°C (b) sur la tranche et (c) en surface.

Sur le diagramme de diffraction des rayons X présenté sur la Figure 4.3, seule la phase boehmite est identifiée. A 100°C, les deux couches d'hydroxyde ont donc la même phase cristalline. Ainsi, la principale différence entre 70 et 100°C provient la couche externe du film : de sa microstructure (taille de cristaux plus petite à 100°C qu'à 70°C) et de sa composition cristalline (bayérite à 70°C contre boehmite à 100°C).

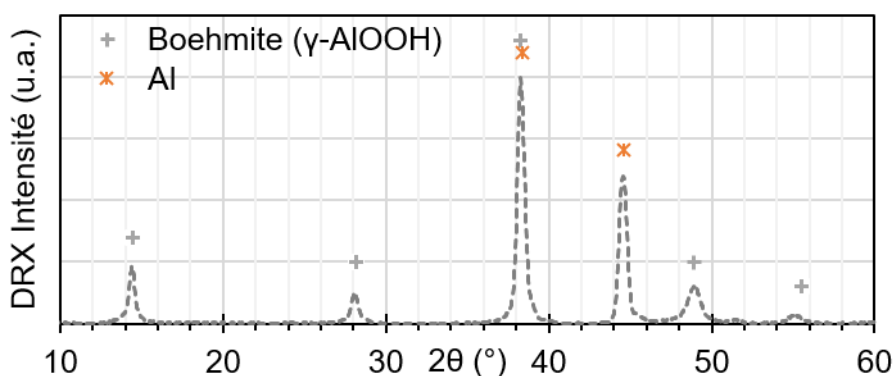


Figure 4.3 : Diagramme de DRX obtenu sur le produit de corrosion à 100°C après 33 jours de corrosion dans 0,065L de solution à pH initial 6 (références : boehmite [6] et aluminium [7]).

Par ailleurs, une différence de microstructure de la couche externe est observée au niveau des amas. La Figure 4.4 présente dans amas obtenus à 70 et 100°C. A 70°C, les amas sont « ouverts » : l'intermétallique enrichi en fer (IMF) responsable de la formation de l'amas est visible en surface et est entouré par un anneau de cristaux d'hydroxyde. A 100°C, les amas sont « fermés » : les IMF sont entièrement entourés d'hydroxyde d'aluminium et ne sont plus visibles en surface.

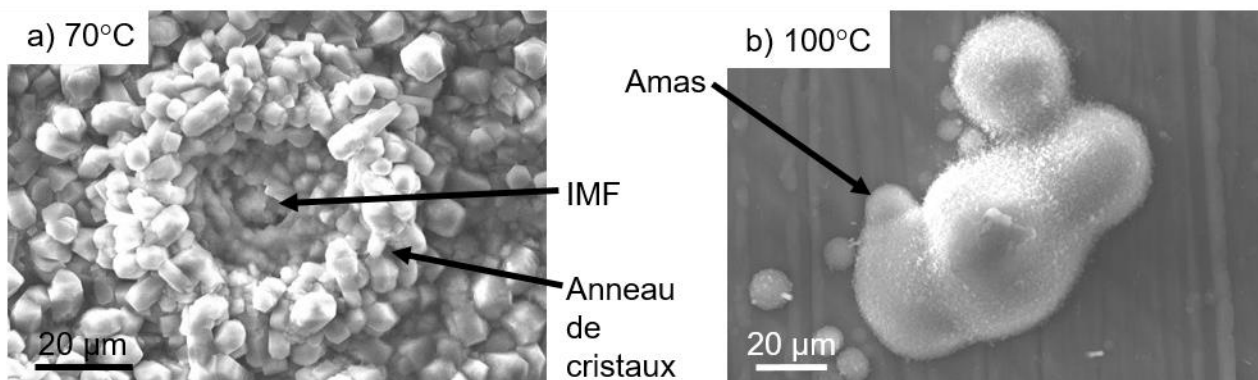


Figure 4.4 : Micrographies MEB (mode électrons secondaires) d'amas d'hydroxyde observés en surface des échantillons obtenus à (a) 70°C et (b) 100°C après des essais de 33 jours dans 0,065L de solution à pH 6.

4.1.3 Corrosion généralisée et localisée

La Figure 4.5.a présente les épaisseurs des couches interne et externe du film d'hydroxyde et la Figure 4.5.b présente les profondeurs et largeurs moyennes des amas.

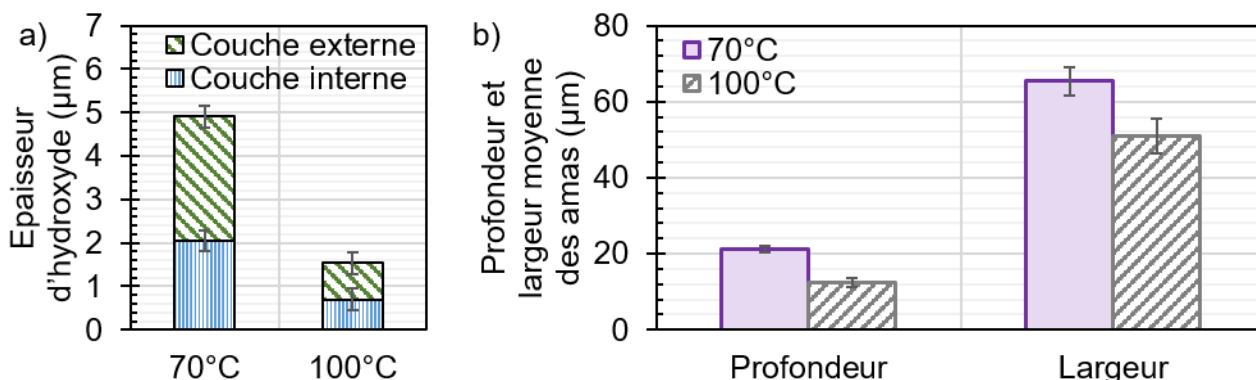


Figure 4.5 : (a) Epaisseurs des couches interne et externe du film d'hydroxyde et (b) profondeur et largeur moyenne des amas obtenus après corrosion des échantillons à 70 et 100°C pendant 33 jours dans 0,065L de solution à pH initial 6.

En ce qui concerne la corrosion généralisée (Figure 4.5.a), les deux couches du film sont plus épaisses à 70°C qu'à 100°C. Pour la corrosion localisée (Figure 4.5.b), les amas sont plus larges et plus profonds à 70°C qu'à 100°C. La corrosion plus importante des amas à 70°C qu'à 100°C est attribuée à la microstructure des amas en surface : les amas sont fermés à 100°C, ce qui limite la réduction de l'eau et du dioxygène en solution au niveau des intermétalliques (Figure 4.4, cf. chapitre 3 pour les mécanismes d'oxydation liés à la corrosion localisée). Ainsi, les échantillons ont été plus corrodés à 70°C qu'à 100°C.

4.1.4 Discussion : Solubilités des hydroxydes d'aluminium

La microstructure de la couche externe est différente selon la température. Selon la littérature [8], cette couche se forme par précipitation d'ions Al(III) en solution à la surface des échantillons. Cette précipitation est liée à

la solubilité des hydroxydes d'aluminium qui dépend de la température, du pH et de la phase cristalline de l'hydroxyde solide.

La concentration d'ions aluminium en solution a été mesurée à la fin des essais (Tableau 4.1). On observe que quelle que soit la température, les deux concentrations sont proches.

Tableau 4.1 : Evolution du pH et concentration d'aluminium en solution après corrosion des essais à 100 et 70°C dans 0,065L de solution à pH initial 6.

| Température | 70°C | 100°C |
|-----------------------------------------------------------|------------|-----------|
| pH final | 6,9 ± 0,2 | 6,8 ± 0,2 |
| [Al] _{après corrosion} (*10 ⁻⁶ mol/L) | 4,95 ± 0,7 | 3,1 ± 0,6 |

Il est possible de comparer ces concentrations mesurées aux valeurs de solubilité calculée des hydroxydes d'aluminium. La Figure 4.6 présente l'évolution de la solubilité de la bayérite à 70°C et celle de la boehmite à 100°C, selon le pH. Ces solubilités ont été tracées à partir des calculs de Chivot [9].

Pour un pH proche de 7, le pH final de la solution, et aux deux températures, la solubilité est de ~10⁻⁶ mol/L pour les deux hydroxydes. Cette valeur calculée est très proche des concentrations d'aluminium mesurées en solution à la fin des essais.

Ainsi, la solubilité de la bayerite à 70°C et celle de la boehmite à 100°C et les concentrations d'ions mesurées en solution sont très proches entre elles. Une différence de solubilité entre les deux hydroxydes d'aluminium ne peut donc pas expliquer les différences de microstructure de la couche externe entre 70 et 100°C. Les microstructures différentes observées entre les deux essais semblent donc dépendre uniquement de phase cristalline de la couche externe.

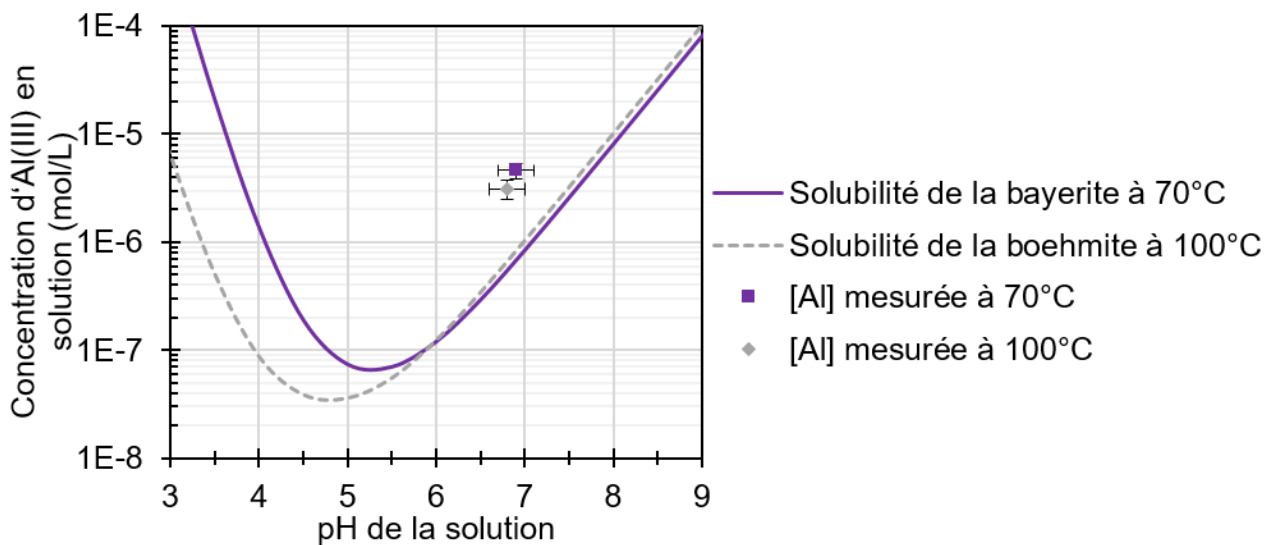


Figure 4.6 : Solubilité de la bayérite à 70°C et de la boehmite à 100°C, tracées à partir des calculs de Chivot [9] et concentrations d'aluminium mesurées en solution à 70 et 100°C à pH final de 6,9 après 33 jours.

4.1.5 Bilan

Pour conclure, l'effet de la température sur la corrosion aqueuse du 6061-T6 a été étudié à deux températures : 70°C et 100°C, pour 33 jours de corrosion, à 0,5 bar et dans 0,065L de solution à pH initial 6.

Les échantillons sont plus corrodés à 70°C qu'à 100°C. A 70 et 100°C, le film d'hydroxyde est composé de deux principales couches : une couche interne compacte de boehmite nanocristalline en contact avec le métal et une couche externe cristalline. A 70°C, la couche externe est composée de microcristaux de bayérite (α -Al(OH)₃) de taille ~4 μ m. Cette couche est poreuse et ne recouvre pas toute la surface des échantillons. A 100°C, la couche externe est compacte et est composée de nanocristallites de boehmite (γ -AlOOH) de taille ~500nm. Elle recouvre toute la surface.

La microstructure de la couche externe d'hydroxyde semble avoir une influence sur la protection du métal : la couche de microcristaux à 70°C ne semble pas protéger aussi bien le métal de la corrosion que la couche de nanocristallites à 100°C. Cette différence de microstructure semble due à la phase cristalline de l'hydroxyde formé par précipitation et non pas à des différences de solubilité d'hydroxyde.

Etant donné l'impact observé de la phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium sur la corrosion de l'alliage 6061-T6, les modèles décrits dans la littérature servant à estimer les épaisseurs d'hydroxyde selon les conditions de corrosion à haute température (>100°C) ne peuvent pas être utilisés tel quel à basse température (<70°C, cf. Chapitre 1 pour plus de détail). Des études supplémentaires sont donc nécessaires dans le but de comprendre le comportement de la bayérite selon les conditions de corrosion. Par la suite, des études sur l'effet de la pression hydrostatique et du pH sur la corrosion du 6061-T6 à 70°C ont donc été menées.

4.2 EFFET DE LA PRESSION HYDROSTATIQUE

Cette partie détaille les objectifs et la démarche de l'étude paramétrique réalisée sur l'effet de la pression sur la corrosion du 6061-T6. Les résultats des examens sur la corrosion généralisée et la corrosion localisée y sont détaillés. La composition chimique de l'hydroxyde a aussi été étudiée selon la pression d'essai.

4.2.1 Objectifs, démarche et choix des valeurs de pression

Dans les réacteurs expérimentaux nucléaires, le circuit primaire est parfois pressurisé. Dans la littérature, Griess est le seul auteur à avoir étudié l'effet de la pression hydrostatique sur la corrosion aqueuse de l'alliage 6061-O. Ses essais ont eu lieu dans les conditions suivantes [10] :

- Température : entre 160 et 180°C,
- pH constant à 5,
- Durée de corrosion : 10 jours,
- Vitesse d'écoulement : 12 m/s,
- Flux de chaleur : 5 MW/m².

La Figure 4.7 présente les épaisseurs d'hydroxyde d'aluminium selon la pression hydrostatique obtenues lors des essais.

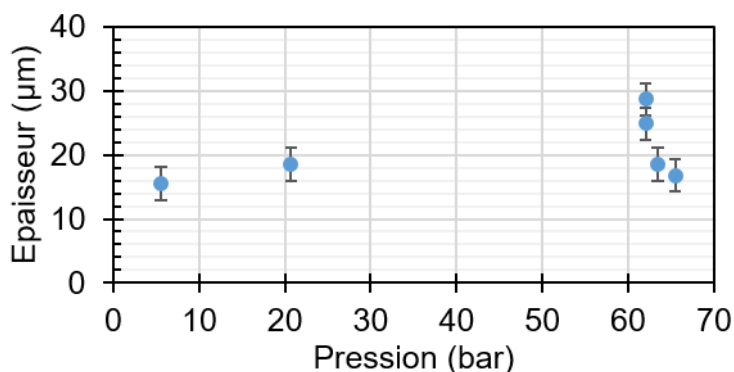


Figure 4.7 : Epaisseurs d'hydroxyde d'aluminium en fonction de la pression pour des essais réalisés pendant 10 jours, à pH=5, à 160-180°C, et avec une vitesse d'écoulement de 12 m/s et un flux de chaleur de 5 MW/m² (tracé à partir de [10])

A partir de ces résultats, l'auteur conclut qu'il n'y a pas d'effet marqué de la pression sur les épaisseurs d'hydroxyde. Cependant, ces essais ont été menés à une température supérieure à 160°C. L'effet de la pression n'a donc pas été étudié sur la corrosion de l'alliage 6061-T6 à basse température (< 70°C), lorsque la bayerite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) recouvre l'alliage d'aluminium. Une étude sur l'effet de la pression a donc été menée à 70°C. Pour cela, plusieurs essais de corrosion ont été réalisés à 12 bar et à 0,5 bar.

Une pression de 12 bar a été choisie car il s'agit d'une pression envisagée pour les futurs réacteurs expérimentaux français. Pour obtenir cette valeur, une pression de 10,6 bar est imposée dans l'autoclave avant la chauffe à température ambiante. Cette pression est obtenue en injectant de l'hélium. Puis lors de la chauffe, avec la dilatation du gaz, la pression augmente à 12 bar.

La pression de 0,5 bar est celle qu'il y a dans l'autoclave à 70°C sans ajout de gaz. En effet, lorsque les autoclaves chauffent de 20°C à 70°C, la pression dans l'autoclave augmente de 0 à 0,5 bar relatif, il s'agit de la pression imposée par la vapeur d'eau à 70°C. Cette valeur est utilisée comme référence.

Ces deux pressions ont été testées lors de plusieurs essais à différents de temps de corrosion : 15, 21, 33 et 44 jours. Les conditions de corrosion des essais sont les suivantes :

- Température : 70°C,
- pH initial : 5,0, pH final moyen à 7,5,
- Volume de solution : 0,065 L.

A la suite de ces essais, le produit de corrosion généralisée et les amas d'hydroxyde dus à la corrosion localisée ont été caractérisés pour connaître l'effet de la pression sur la corrosion du 6061-T6. La composition cristalline de l'hydroxyde a aussi été étudiée aux deux pressions.

4.2.2 Corrosion généralisée

A 12 et 0,5 bar, le produit de corrosion est composé de deux couches d'hydroxyde : une couche interne et une couche externe (cf. Chapitre 3). La Figure 4.8 présente les épaisseurs de ces deux couches d'hydroxyde selon la pression d'essai.

Les épaisseurs de la couche interne sont similaires quelle que soit la pression. En revanche, des différences sont observées pour les épaisseurs totales selon la pression et selon les temps de corrosion. Pour 15 et 44 jours de corrosion, le film a la même épaisseur aux deux pressions. A 21 jours de corrosion, le film est plus épais à 0,5 bar qu'à 12 bar, alors qu'à 33 jours, il est plus fin à 0,5 bar qu'à 12 bar. Ces variations semblent être due à une forte dispersion des points à 0,5 bar. La pression ne semble donc pas avoir d'effet marqué sur la corrosion généralisée.

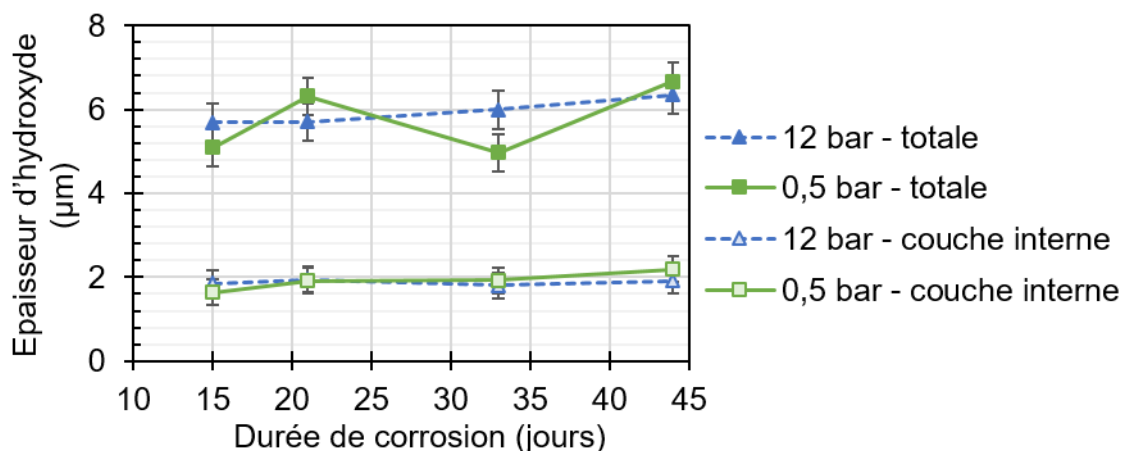


Figure 4.8 : Epaisseur d'hydroxyde d'aluminium des différentes couches pour deux pressions de 0,5 et 12 bars, à 70°C et dans 0,065L de solution à pH initial 5

4.2.3 Corrosion localisée

Des intermétalliques en fer (IMF) sont présents au sein de la matrice dans le 6061-T6. Ces intermétalliques micrométriques sont responsables de la présence d'amas d'hydroxyde d'aluminium sur les échantillons. La profondeur et la largeur des amas ont été mesurées sur la tranche des différents échantillons corrodés aux deux pressions d'essai. Les valeurs moyennes obtenues sont présentées sur la Figure 4.9.

La profondeur des amas est la même à 0,5 et 12 bar selon le temps de corrosion (Figure 4.9.a). Aux deux pressions, la croissance des amas est très ralentie entre 15 et 44 jours de corrosion. En effet, alors que les amas ont une profondeur de 17 μm à 15 jours, la vitesse de croissance des amas est de 0,1 $\mu\text{m}/\text{jours}$ en moyenne entre 15 et 44 jours de corrosion.

La largeur des amas est identique aux deux pressions pour les deux premiers essais de corrosion à 15 et 21 jours (Figure 4.9.b). Les amas sont plus larges à 0,5 bar qu'à 12 bar pour 33 et 44 jours de corrosion. Cependant, cette différence observée entre les deux pressions n'est pas marquée : les valeurs des largeurs restent proches à 33 et 44 jours. Ainsi, la pression semble avoir peu d'effet sur la largeur et la profondeur des amas.

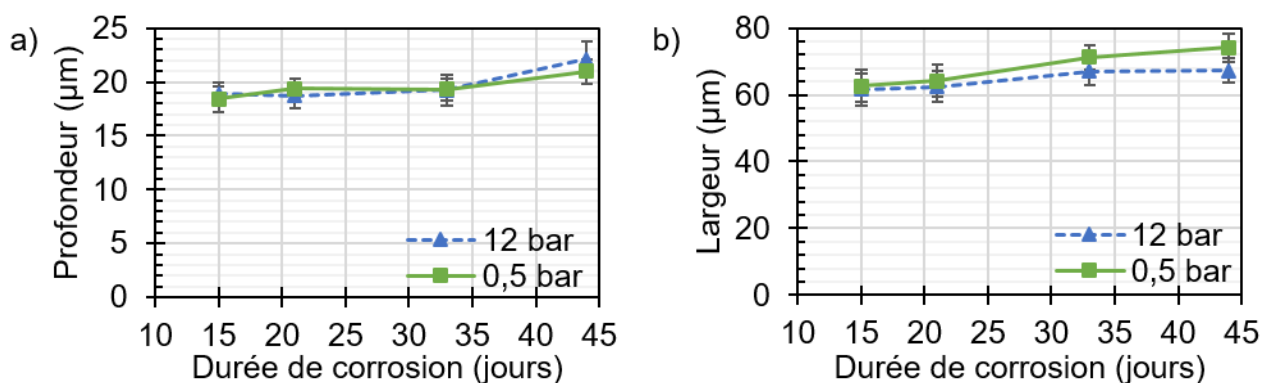


Figure 4.9 : (a) Profondeur et (b) largeur moyennes des amas pour deux pressions 0,5 et 12 bar, à 70°C et dans 0,065L de solution à pH initial 5.

4.2.4 Phases cristallines de l'hydroxyde

Les phases cristallines d'hydroxyde de deux échantillons corrodés pendant 21 jours ont été analysés par diffraction des rayons X. La Figure 4.10 montre que l'hydroxyde a la même composition cristalline à 0,5 bar et à 12 bars : la principale phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium est la bayérite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) et des traces de boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) sont présentes. Ainsi, ces résultats sont bien en accord avec le diagramme des phases d'hydroxyde d'aluminium (cf. Chapitre 1, Figure 4.1) qui indique qu'à une température de 70°C et pour n'importe quelle pression, la principale phase cristalline est la bayérite [11].

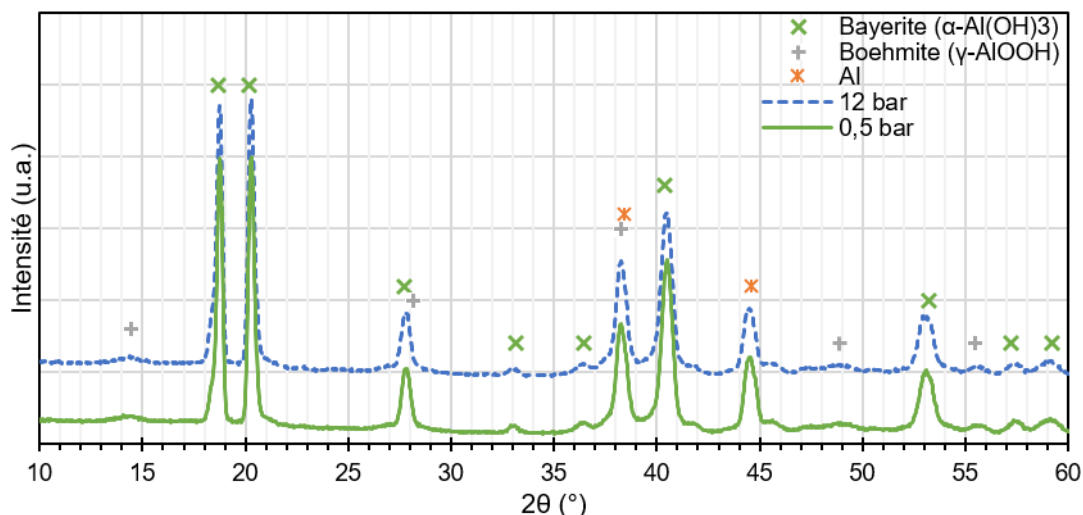


Figure 4.10 : Analyses de la composition cristalline du produit de corrosion obtenu à 0,5 et 12 bar à 70°C et dans 0,065L de solution à pH initial 5 : Spectres obtenus par diffraction des rayons X (références : bayérite [12], boehmite [6] et aluminium [7]).

4.2.5 Bilan

Dans le but d'évaluer l'effet de la pression sur la corrosion du 6061-T6, des essais de corrosion ont été menés à 0,5 et 12 bar, pour 15, 21, 33 et 44 jours de corrosion, à un pH initial de 5 et pour une température de 70°C.

Il semble que la pression d'essai n'a pas d'effet marqué sur la corrosion généralisée. La composition cristalline du film d'hydroxyde est la même à 0,5 et 12 bar. Les épaisseurs d'hydroxyde sont également très proches aux deux pressions. De même, il n'est pas observé d'impact marquée de la pression sur la corrosion localisée. La largeur et la profondeur des amas sont proches à 0,5 et 12 bar.

Ces conclusions sont proches de celles de Griess déduites d'essais réalisés à haute température (160°C) [10]. Lors de ces essais de corrosion, cet auteur a aussi remarqué un fort effet du pH sur les épaisseurs d'hydroxyde. En effet, ce paramètre est important à prendre en compte dans le fonctionnement des réacteurs expérimentaux : le pH peut être ajusté pour limiter les épaisseurs d'hydroxyde d'aluminium. Ce paramètre a donc été étudié, cette étude est abordée par la suite.

4.3 EFFET DU PH DE LA SOLUTION

Cette partie détaille les objectifs et la démarche de l'étude paramétrique réalisée sur l'effet du pH sur la corrosion du 6061-T6. Les résultats des examens sur la corrosion généralisée et la corrosion localisée selon différents pH sont détaillés par la suite.

4.3.1 Objectifs, démarche et choix des valeurs de pH

Griess a réalisé des essais en boucle de corrosion à une vitesse d'écoulement de 12,5 m/s, à une température comprise entre 180 et 200°C, avec un flux de chaleur de 5 MW/m² et pendant 10 jours [1, 13, 14]. Ces essais ont été réalisés à différents pH compris entre 5 et 6,5. L'auteur a observé qu'un pH de 5 permettait de réduire les épaisseurs d'hydroxyde d'aluminium (Figure 4.11.a).

La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est plus faible à un pH de 5 qu'aux autres pH compris entre 5,3 et 6,5 à 200°C (Figure 4.11.b) [9]. Selon Griess [1, 13, 14], cette solubilité a un effet sur le film d'hydroxyde d'aluminium : à cause de sa plus faible solubilité à un pH de 5 qu'aux autres pH, l'hydroxyde est plus stable, le film est plus protecteur, les échantillons sont donc moins corrodés et les épaisseurs d'hydroxyde sont donc plus faibles.

Dans les réacteurs expérimentaux nucléaires, les structures du cœur en 6061-T6 ont une température maximale de 100°C. Cependant, l'alliage se corrode plus fortement à 70°C qu'à 100°C. L'hydroxyde formé à 70°C est la bayérite. La solubilité de la bayérite varie selon le pH à 70°C (Figure 4.11) [9]. Un effet similaire que celui observé par Griess à 180-200°C pourrait donc être observé à la température plus basse de notre étude.

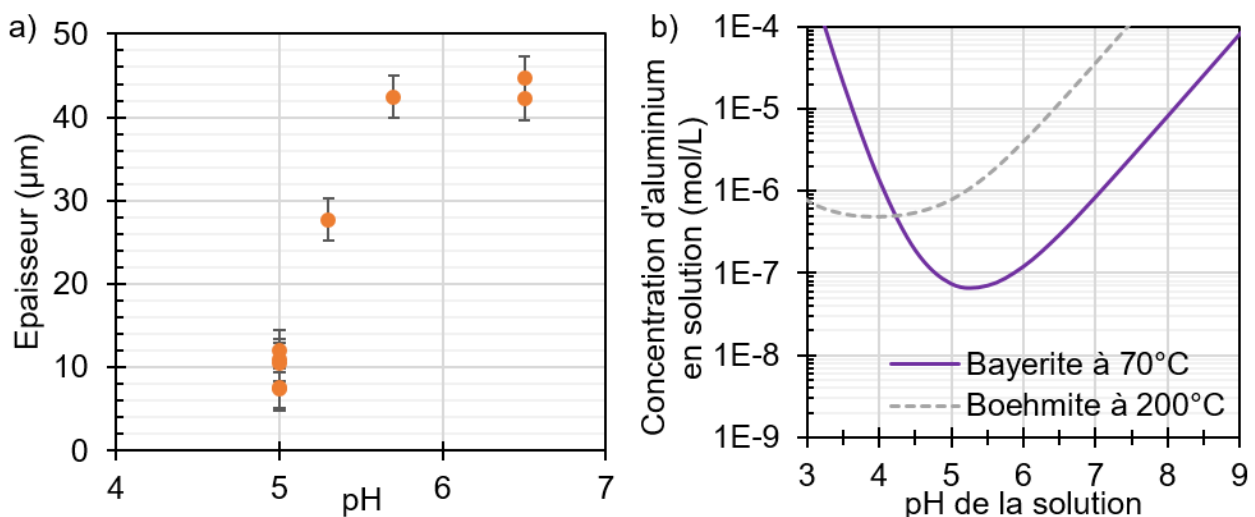


Figure 4.11 : (a) Evolution des épaisseurs du film d'hydroxyde d'aluminium à 12,5 m/s, à 180-200°C, à 5MW/m² et pendant 10 jours selon plusieurs pH [1, 13, 14] et (b) solubilité de la bayérite à 70°C et de la boehmite à 200°C en fonction du pH (tracé à partir des calculs de Chivot [9]).

Dans le but d'étudier l'effet du pH et de son évolution au cours du temps sur la corrosion généralisée et localisée de l'alliage 6061-T6 et sur l'épaisseur des couches d'hydroxyde à 70°C, des essais de corrosion ont été menés dans les conditions suivantes :

- Température : 70°C,
- Pression : 0,5 bar,
- pH initial : 5,0,
- Volume de solution : 0,065L et 2,8L.

Selon les mécanismes de corrosion développés dans le chapitre 3, la corrosion de l'alliage 6061-T6 peut s'accompagner de variations de pH. La mise en œuvre d'un grand volume de solution (2,8L) permet de minimiser l'évolution du pH au cours du temps par un effet de dilution. Au contraire, dans un petit volume de solution 0,065L, si les réactions de corrosion s'accompagnent de la production d'ions hydroxyde, il sera plus facile d'observer une évolution du pH et d'étudier son influence sur la corrosion.

Une campagne d'examens de caractérisation de l'hydroxyde a eu lieu après les essais de corrosion. Les résultats de ces examens sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.3.2 Evolution du pH dans les deux volumes de solution

Après les essais de corrosion, le pH des solutions a été mesuré. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 4.12. Le pH initial est de 5 dans les deux volumes 0,065 et 2,8L. Le pH augmente très fortement dans le volume 0,065L jusqu'à une valeur moyenne de 7,5 entre 15 et 44 jours de corrosion. Il est à noter que les augmentations de pH s'accompagnent par une forte dispersion des points du pH mesuré. Le pH est quasiment constant dans 2,8L : sa valeur est comprise entre 4,9 et 5,3.

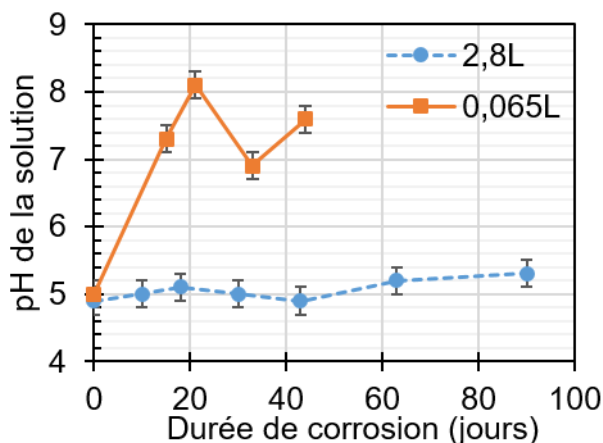


Figure 4.12 : Evolution du pH dans les deux volumes de solution (0,065 et 2,8L) à 70°C.

4.3.3 Corrosion généralisée et localisée

Des mesures ont été faites sur les échantillons pour quantifier la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La Figure 4.13 présente (a) l'évolution de la profondeur moyenne des amas et (b) celle des épaisseurs totales et de la couche interne dans les deux volumes de solution. Les amas sont plus profonds dans 0,065L de solution à un pH moyen de 7,5 que dans 2,8L de solution à un pH de 5.

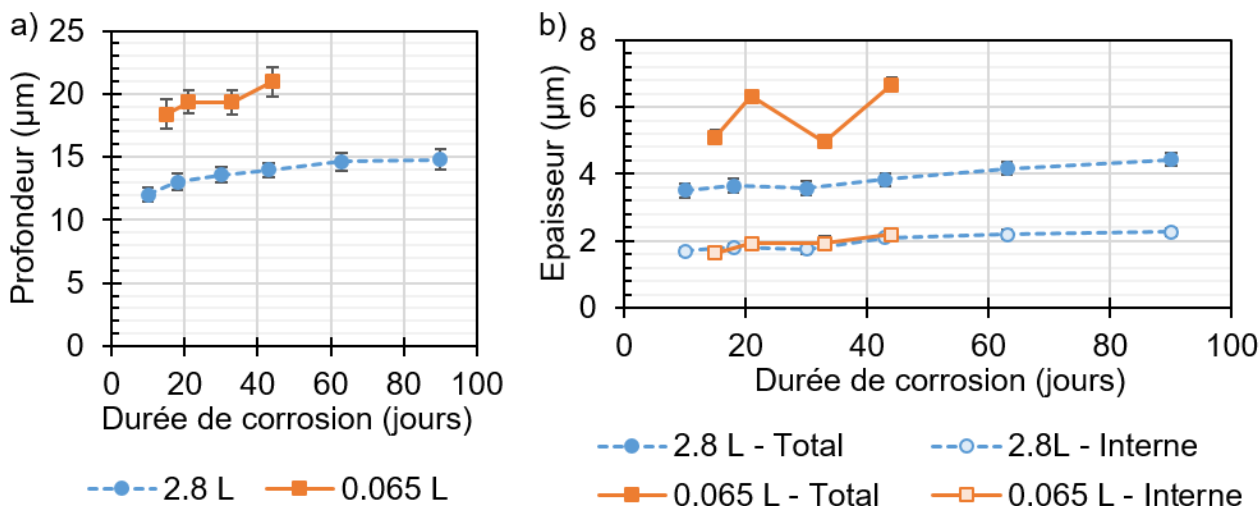


Figure 4.13 : Evolution (a) de la profondeur des amas (corrosion localisée) et (b) des épaisseurs totales (corrosion généralisée) du film et de la couche interne dans deux volumes de solution (0,065 et 2,8L) à 70°C.

L'épaisseur de la couche interne du film est constante au cours du temps : elle vaut $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ en moyenne dans les deux volumes. Le pH de la solution n'a pas d'effet sur cette épaisseur.

Cependant, l'épaisseur totale du film est plus élevée dans 0,065L de solution à un pH moyen de 7,5 que dans 2,8L de solution à un pH de 5 (Figure 4.13.b). Cette observation est due à l'épaisseur de la couche externe : à un pH moyen de 7,5 cette épaisseur varie entre 3,0 et $4,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, alors qu'à un pH de 5, sa valeur est constante à environ $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Une augmentation du pH de 5 à 7,5 provoque donc une augmentation de l'épaisseur de la couche externe.

Les échantillons sont donc plus corrodés dans 0,065L de solution à un pH moyen de 7,5 que dans 2,8L de solution à un pH de 5. Pour mieux comprendre l'impact du pH sur la couche externe du produit de corrosion, la surface des échantillons a été observée par MEB.

4.3.4 Microstructure de la surface des amas dans le petit volume

La microstructure de la couche externe des amas a été étudiée en fonction du temps dans 0,065L. Les mesures de pH reportées sur la Figure 4.14, montrent que selon la durée de l'essai, le pH final de la solution varie entre 6,9 et 8,1. Il semble intéressant de mettre en relation l'évolution de la microstructure en fonction du temps de corrosion et du pH final. La Figure 4.14 présente des micrographies MEB d'amas en surface des échantillons corrodés dans 0,065L pour différents pH finaux et temps de corrosion. Il est observé un effet du pH final sur les microstructures des amas en surface des échantillons :

- Pour 15 et 30 jours de corrosion (Figure 4.14.a et c respectivement), un anneau de cristaux d'hydroxyde d'aluminium entoure les intermétalliques en fer. Les délimitations des anneaux sont très bien marquées (pointillés en orange sur les micrographies). L'anneau le plus large correspond au pH final le plus élevé, au pH final de 7,2 à 15 jours de corrosion.

- Pour 21 jours où le pH final de 8,1 est le plus élevé des trois pH (Figure 4.14.b), la délimitation externe de l'anneau n'est pas visible : il n'est pas possible de différencier les cristaux d'hydroxyde de la corrosion localisée de ceux de la corrosion généralisée.

L'augmentation du pH entraîne donc un élargissement des anneaux entourant les intermétalliques jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de distinction possible entre les corrosions généralisée et localisée en surface. La microstructure semble donc dépendre davantage du pH de la solution que de la durée de l'essai.

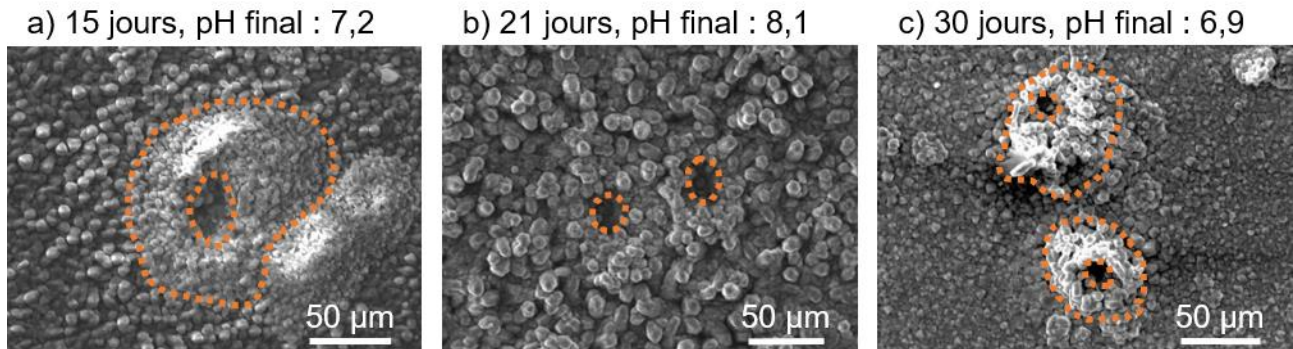


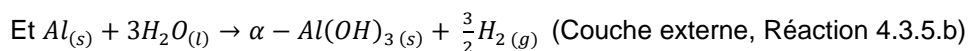
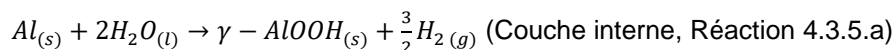
Figure 4.14 : Micrographies MEB (mode électrons secondaires) des amas en surface des échantillons corrodés dans 0,065L, à 70°C, à pH initial 5 et pour différents temps de corrosion et pH finaux. Les pointillés en orange à 15 et 30 jours mettent en évidence les anneaux de cristaux autour des IMF.

4.3.5 Discussion : Variations de pH, origines et conséquences

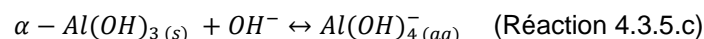
Une augmentation de pH de 5 à 7,5 en moyenne a lieu lors des essais de corrosion dans le petit volume de solution 0,065L. Les variations de pH sont liées à une consommation de protons $H^+_{(aq)}$ ou à une production de groupement hydroxyle $OH^-_{(aq)}$. Lors d'essais réalisés sans échantillons à 70°C pendant 30 jours dans 0,065L, le pH reste constant à 5 : les variations sont donc liées à la corrosion de l'alliage et non au dispositif expérimental.

D'après les mécanismes abordés dans le chapitre 3, l'oxydation des différents éléments de l'alliage semble se faire selon les réactions-bilans suivantes :

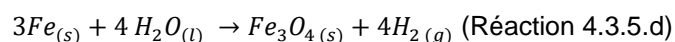
- Corrosion de l'aluminium et formation d'hydroxyde d'aluminium :



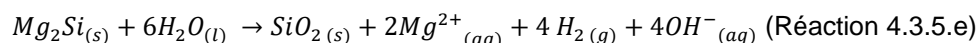
- Dissolution/précipitation de l'hydroxyde d'aluminium de la couche externe à un pH supérieur à 5 :



- Corrosion des intermétalliques en fer :



- Corrosion des Mg_2Si grossiers :



Parmi toutes ces réactions, seules les réactions impliquant la dissolution/précipitation de l'hydroxyde d'aluminium et la corrosion des Mg_2Si grossiers impliquent des variations de pH. Ces deux réactions (4.3.5.c

et 4.3.5.e) impliquent aussi une variation des concentrations d'aluminium et de magnésium en solution. Ces deux concentrations ont été mesurées lors des essais et sont présentées sur la Figure 4.15. Pour les concentrations dans 2,8L, la solution a été évaporée puis le dépôt obtenu est récupéré et analysé. Les quantités de matière de magnésium et d'aluminium en solution sont proches dans les deux volumes, les concentrations sont différentes à cause des différents volumes de solution.

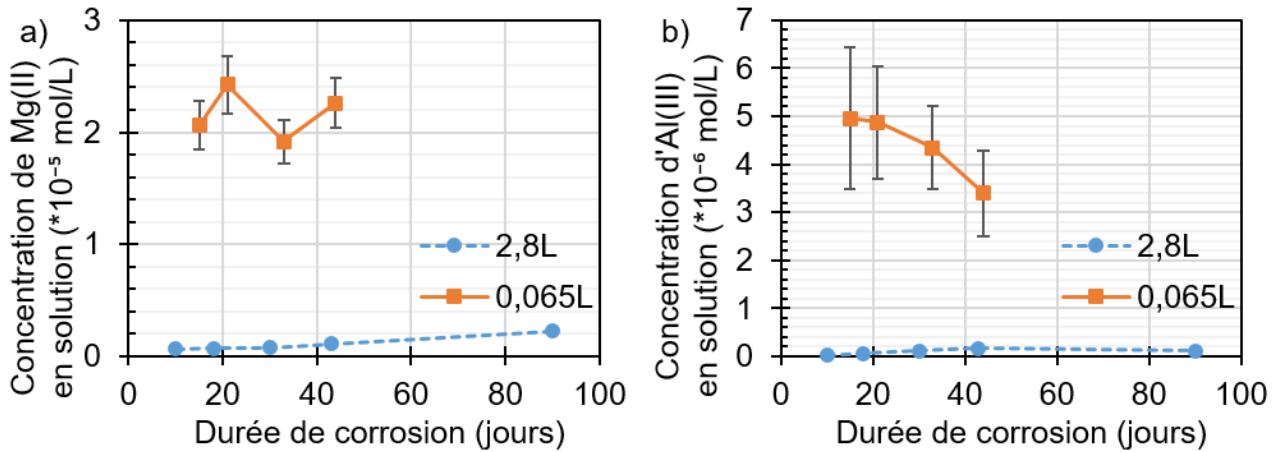


Figure 4.15 : Evolution des concentrations (a) de magnésium et (b) d'aluminium en solution mesurées à la suite des essais dans 0,065L et 2,8L de solution à pH initial 5 et à 70°C.

Corrosion des Mg₂Si grossiers :

La corrosion des Mg₂Si grossiers se traduit par un relâchement d'ions Mg(II) en solution : en milieu aqueux à un pH inférieur à 11, la forme stable du magnésium oxydé est l'ion aqueux Mg²⁺, cet ion ne forme pas de complexe avec les groupements hydroxyles et sa solubilité en solution est très élevée (par exemple, à 25°C, à un pH de 10,45, sa solubilité est de 2,7*10⁻⁴ mol/L) [15].

Si, comme l'équation 4.3.5.f le suggère, le relâchement d'ions Mg(II) s'accompagne de la formation d'ions hydroxyles OH⁻ entraînant des augmentations de pH, alors une dépendance entre les concentrations de magnésium et les variations de pH devrait être observée dans les deux volumes de solution 0,065L et 2,8L.

A partir de l'équation 4.3.5.f, il est possible de calculer le pH final qui correspond aux concentrations [Mg²⁺]_{mesurée} de magnésium mesurées en solution et présentées sur la Figure 4.15.a. La quantité de matière n(OH⁻)_{produit} de groupements hydroxyles produit à la suite de la corrosion des Mg₂Si grossiers est :

$$2 n(OH^-)_{produit} = n(Mg^{2+}) \quad (\text{Equation 4.3.5.f}^*)$$

Avec n(Mg²⁺) la quantité de matière de magnésium mesurée en solution. La concentration [OH⁻] de groupements hydroxyles dépend du pH de la solution selon [OH⁻] = 10^{pH-pK_e} avec pK_e le produit ionique de l'eau. La valeur de pK_e est de 12,804 à 70°C [16]. Ainsi, il vient :

$$[OH^-]_{final} = [OH^-]_{initial} + [OH^-]_{produit} \quad (\text{Equation 4.3.5.g}^*)$$

$$[OH^-]_{final} = 10^{pH_{initial}-pK_e} + \frac{[Mg^{2+}]_{mesurée}}{2} = 10^{pH_{final\ calculé}-pK_e} \quad (\text{Equation 4.3.5.h}^*)$$

Le pH calculé $pH_{final\ calculé}$ est donc :

$$pH_{final\ calculé} = pK_e + \log \left(\frac{[Mg^{2+}]_{mesurée}}{2} + 10^{pH_{initial} - pK_e} \right) \quad (\text{Equation 4.3.5.i}^*)$$

Le pH final calculé avec l'équation 4.3.5.i* et celui mesuré en solution sont présentés sur la Figure 4.16. Les pH calculé et mesuré correspondent : leurs valeurs sont similaires pour les deux volumes 0,065L et 2,8L excepté pour le point à 33 jours dans 0,065L. Ainsi, les variations de pH mesurées en solution semblent bien être provoquées par l'oxydation des Mg_2Si grossiers.

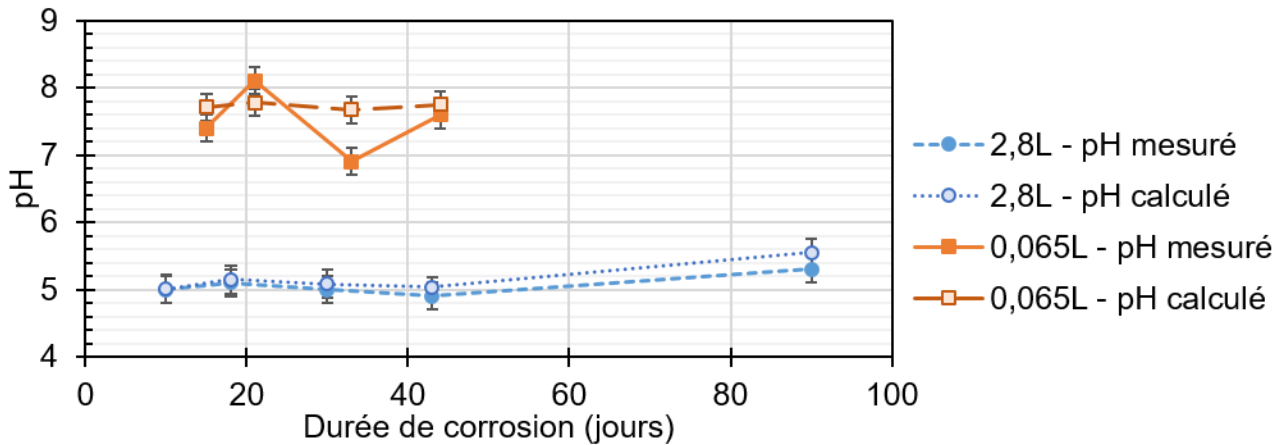
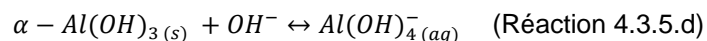


Figure 4.16 : Evolution du pH mesuré et du pH calculé avec l'équation 4.3.5.i* à la suite des essais dans 0,065L et 2,8L de solution à pH initial 5 et à 70°C.

Dissolution/précipitation de l'hydroxyde d'aluminium :

Les variations de pH observées pendant les essais de corrosion et qui sont liées à l'oxydation du magnésium de l'alliage modifient la stabilité du film d'hydroxyde d'aluminium selon l'équilibre 4.3.5.d pour un pH supérieur à 5 :



L'équilibre de dissolution/précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est déterminé par la limite de solubilité de la bayérite ($\alpha-Al(OH)_3$) en solution. Cette dernière dépend de la température et du pH. La Figure 4.17 présente la solubilité de la bayérite calculée par Chivot selon le pH et à 70°C [9]. Les concentrations d'aluminium mesurées en solution y sont également reportées. Il est observé qu'une augmentation du pH de 5 à 8 provoque une augmentation de la solubilité de l'hydroxyde et une augmentation des concentrations d'ions Al(III) en solution. Les concentrations d'aluminium en solution sont donc bien reliées aux variations de pH observées dans les solutions au cours des essais de corrosion.

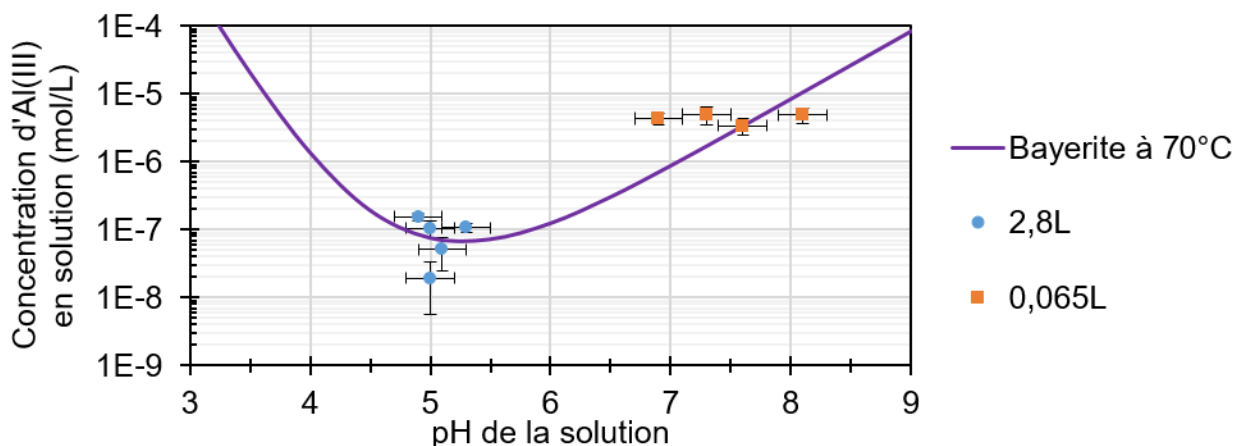


Figure 4.17 : Evolution de la solubilité de la bayérite calculée par Chivot [9] et concentrations d'aluminium mesurées dans 0,065 et 2,8L de solution selon le pH après corrosion d'échantillons à 70°C.

L'augmentation de la solubilité d'hydroxyde avec le pH semble avoir un fort impact sur la précipitation des ions Al(III) et donc sur la couche externe du film d'hydroxyde. La Figure 4.18 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche externe selon le pH final. Indépendamment du temps de corrosion et du volume, l'épaisseur de la couche externe augmente de manière linéaire avec le pH. Selon les observations faites dans la partie 4.3.4 sur la microstructure des amas en surface des échantillons, il semble que les surépaisseurs observées à un pH proche de 8 proviennent des ions Al(III) relâchés par les amas qui ont précipité de manière homogène sur toute la surface des échantillons : la couche externe du film de corrosion généralisée est alors formée par des ions aluminium relâchés en solution par la corrosion généralisée et par la corrosion localisée.

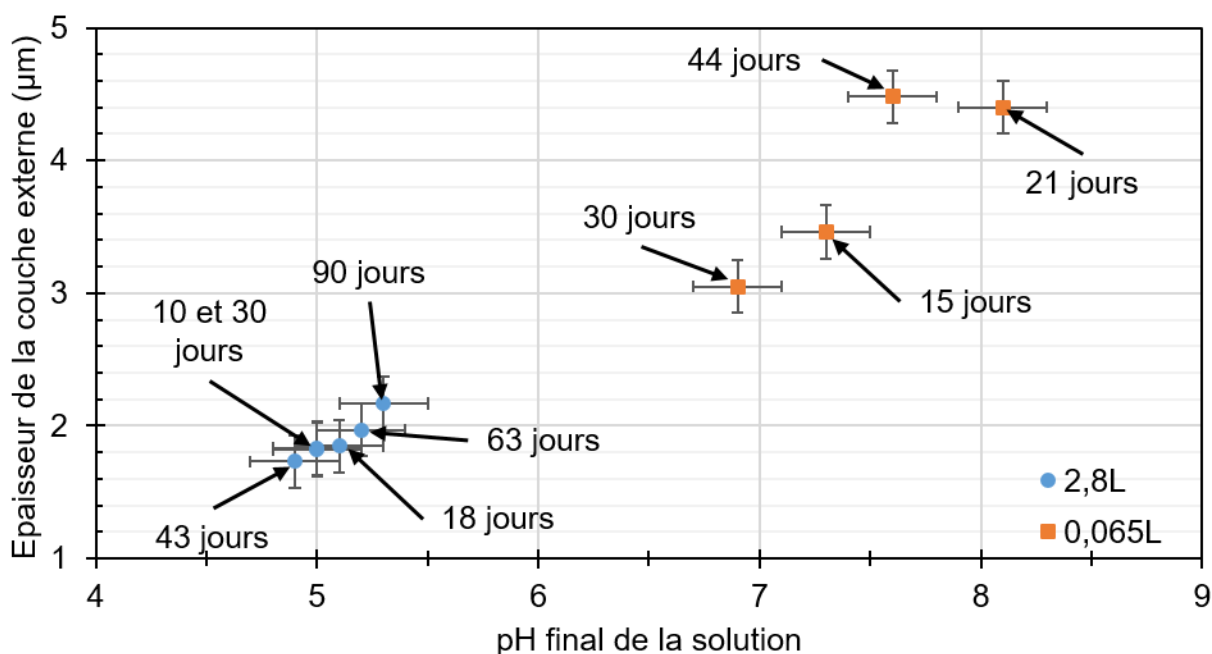


Figure 4.18 : Evolution de l'épaisseur de la couche externe du film selon le pH final de la solution dans deux volumes (0,065 et 2,8L) à 70°C (les durées en jours sur le graphique correspondent au temps de corrosion).

La corrosion des Mg_2Si grossiers s'accompagne d'un relâchement d'ions Mg^{2+} en solution et d'une augmentation du pH. Dans 2,8L de solution, le volume est tel que la variation de pH est négligeable. Au contraire, dans le plus petit volume de 0,065L, la concentration de magnésium augmente rapidement et s'accompagne d'une forte variation de pH. En absence de Mg_2Si grossiers, une augmentation de pH ne devrait pas être observée.

Lorsque le magnésium s'oxyde et que le pH de la solution augmente, la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium augmente, le film d'hydroxyde est alors moins stable, ce qui augmente la corrosion de l'alliage. Ce fait est confirmé par une profondeur moyenne des amas plus importante dans 0,065L de solution à un pH moyen de 7,5 que dans 2,8L à un pH de 5. Lorsque la solubilité de l'hydroxyde augmente, la précipitation des ions $Al(III)$ se fait de manière plus homogène à la surface de l'alliage (i.e. les ions $Al(III)$ issus de la corrosion localisée et de la corrosion généralisée précipitent de manière uniforme sur toute la surface, quel que soit le type de corrosion dont ils sont issus). Il y a alors une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde de corrosion généralisée.

4.3.6 Confirmation des origines des variations du pH

Dans le but de confirmer l'origine des variations du pH, des essais de corrosion supplémentaires ont été réalisés. Des coupons d'aluminium pur et de magnésium pur, de masse 0,2 g chacun, ont été immergés dans 30mL de solution d'acide nitrique dilué à un pH initial de 5. Les coupons sont corrodés à 70°C (les tubes contenant les solutions et les coupons sont placés en étuve). Une mesure de pH est réalisée régulièrement. La Figure 4.19.c présente l'évolution du pH des solutions. Lors des essais, les observations suivantes sont faites :

- Le coupon de magnésium s'est partiellement dissous en solution : seul un petit morceau est toujours présent au bout de 36 jours de corrosion (Figure 4.19.b, initialement, le coupon de magnésium était de taille comparable à celui d'aluminium en Figure 4.19.a). Le pH de la solution augmente de manière continue de 5 à 9.
- En ce qui concerne le coupon d'aluminium pur, le pH de la solution reste constant entre 5 et 6.

Les variations de pH semblent donc bien provenir en grande partie du relâchement de magnésium en solution.

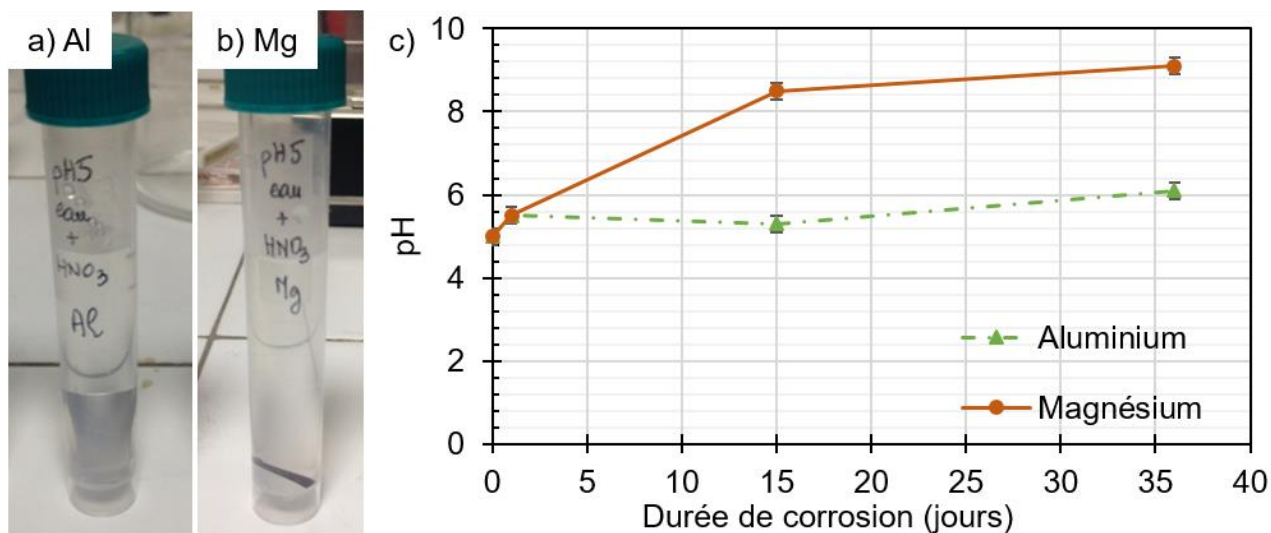


Figure 4.19 : Photographies réalisées à 36 jours de corrosion des tubes contenant les coupons de (a) aluminium et (b) magnésium ; (c) mesures du pH des solutions contenant les coupons corrodés à 70°C dans 30 mL de solution à pH initial 5.

4.3.7 Bilan

Dans le but d'évaluer l'effet du pH sur la corrosion généralisée de l'alliage 6061-T6, des essais de corrosion ont été réalisés à 70°C, pour différents temps variant de 10 à 90 jours, et dans deux volumes de solution : 2,8 et 0,065 L. Le pH initial est de 5 dans les deux volumes. Dans 2,8L, le pH reste quasiment constant à 5 et dans 0,065L, il augmente à environ 7,5. Les augmentations de pH observées dans le petit volume 0,065L semblent être dues à la corrosion localisée des précipités micrométriques Mg_2Si grossiers qui s'accompagne d'un relâchement d'ions Mg^{2+} et d'une production de groupements hydroxydes OH^- en solution.

La corrosion généralisée se traduit par la présence d'un film d'épaisseur homogène à la surface des échantillons. Ce film est composé de deux couches. Le pH ne semble pas avoir d'effet sur l'épaisseur de la couche interne. En revanche, un fort effet du pH est observé sur la couche externe : l'épaisseur de la couche externe augmente linéairement avec le pH de la solution. Cette couche croit par précipitation d'ions $Al(III)$ à la surface des échantillons. Le pH influence la solubilité des hydroxydes d'aluminium et donc cette précipitation. Lors que le pH est proche de 8, la précipitation des ions $Al(III)$ se fait de manière homogène à la surface des échantillons : à un pH proche de 8, la couche externe du film de corrosion généralisée est formée par des ions aluminium provenant de la corrosion généralisée et de la corrosion localisée.

Les amas sont plus profonds à un pH moyen de 7,5 qu'à un pH de 5. Un pH moyen de 7,5 provoque donc une corrosion plus importante de l'alliage d'aluminium 6061-T6 qu'un pH de 5. En effet, lors que le pH augmente de 5 à 8, la solubilité des hydroxydes d'aluminium augmente et ceux-ci sont alors moins stables : ils protègent moins bien le métal de l'oxydation.

4.4 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Dans la littérature, des modèles empiriques de croissance d'hydroxyde sont utilisés pour prédire les épaisseurs du film d'hydroxyde d'aluminium selon les conditions de fonctionnement des réacteurs expérimentaux nucléaires. Ces modèles ont été obtenus à la suite d'essais réalisés à une température supérieure à 100°C. Dans ce chapitre, afin de savoir s'il est possible d'utiliser ces modèles à plus basse température (70°C), plusieurs études paramétriques ont été réalisées.

Dans un premier temps, deux températures, 70 et 100°C, ont été testées lors d'essais de corrosion réalisés dans 0,065L de solution à pH 6, à 0,5 bar, et pendant 33 jours. Les échantillons sont d'avantage corrodés à 70°C qu'à 100°C. Cela est dû à un changement de phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium dans la couche externe du film : la bayérite à 70°C protège moins bien le métal de l'oxydation que la boehmite à 100°C.

Cet effet du changement de phase rend inutilisable les modèles empiriques de la littérature à basse température (70°C). Les coefficients des modèles doivent donc être adaptés.

Dans un deuxième temps, deux pressions ont été testées : 0,5 et 12 bar à 70°C dans 0,065L de solution à pH initial 5. Il n'est pas observé d'effet de la pression sur la corrosion de l'alliage 6061-T6. Ce paramètre n'est pas à prendre en compte dans les modèles empiriques à basse température.

Dans un troisième temps, plusieurs pH ont été testés à 70°C et à 0,5 bar. Les pH moyens d'essai 5 et 7,5 ont été obtenus par l'utilisation de deux volumes de solution : 0,065 et 2,8L. Le pH augmente de 5 à 7,5 dans 0,065L. Le pH reste quasiment constant à 5 dans 2,8L. Les échantillons sont moins corrodés à un pH de 5 dans 2,8L.

Les augmentations de pH semblent être dues à la corrosion des Mg₂Si grossiers : la corrosion des précipités entraîne un relâchement d'ions Mg²⁺ en solution et la production de groupements hydroxydes OH⁻.

Le pH a un très fort impact sur la couche externe du film d'hydroxyde. Lorsque le pH augmente de 5 à 8, à cause du relâchement d'ions Mg²⁺ en solution, la solubilité des hydroxydes d'aluminium en solution augmente, le film d'hydroxyde est moins stable et donc moins protecteur et les échantillons s'oxydent de manière plus importante.

Les modèles empiriques de la littérature sont de la forme :

$$X_{hydroxyde} = (X_0^{p+1} + (p + 1) * k * t)^{1/(1+p)} \quad (\text{Equation 4.4.a})$$

Avec $X_{hydroxyde}$ l'épaisseur d'hydroxyde, X_0 l'épaisseur d'hydroxyde avant corrosion de l'alliage et t le temps en jours. Les études paramétriques réalisées lors de cette thèse mettent en évidence la nécessité de séparer l'épaisseur de la couche interne de celle de la couche externe à 70°C. En effet, ces deux couches n'ont pas la même structure cristalline et elles ne présentent pas le même comportement vis-à-vis des paramètres de corrosion, en particulier le pH : le pH a un effet très marqué sur la couche externe alors qu'il n'y a pas d'impact observé du pH sur la couche interne.

Cependant, les données obtenues lors des études paramétriques ne permettent pas d'adapter les coefficients des modèles empiriques à 70°C avec suffisamment de précision : dans 2,8L de solution, les épaisseurs d'hydroxyde sont quasiment constantes dans le temps et dans 0,065L de solution, les variations du pH entraînent une trop grande dispersion des points. Pour adapter les modèles de la littérature à 70°C avec suffisamment de précision, l'utilisation d'une boucle de corrosion serait nécessaire. Cette boucle permettra de

réaliser des longs essais de corrosion (jusqu'à un an) et de faire varier avec précision le pH et la température indépendamment l'un de l'autre.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4

- [1] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, J. L. English, and J. G. Rainwater, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part II : Influence of water temperature, velocity and pH on corrosion-product formation', Oak Ridge, TN, USA, 1961.
- [2] S. J. Pawel, G. L. Yoder, C. D. West, and B. H. Montgomery, 'The development of a preliminary correlation of data on oxide growth on 6061 aluminium under ANS thermal-hydraulic conditions', *ORNL/TM-11517*, 1990.
- [3] Y. S. Kim, G. L. Hofman, A. B. Robinson, J. L. Snelgrove, and N. Hanan, 'Oxidation of aluminum alloy cladding for research and test reactor fuel', *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 2, pp. 220–228, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.06.032.
- [4] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminium*. ALCOA Laboratories, 1987.
- [5] R. K. Hart, 'The formation of films on aluminium immersed in water', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 1020–1025, 1956.
- [6] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann, and R. T. Tettenhorst, 'The crystal structure of boehmite', *Clays Clay Miner.*, vol. 27, no. 2, pp. 81–86, 1979.
- [7] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Arizona. Wiley (Interscience), vol. 1. Second edition. University of Arizona, Tucson, 1965.
- [8] M. Wintergerst, 'Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux.', Thèse de doctorat, Université Paris XI, U.F.R Scientifique d'orsay, Saclay, 2010.
- [9] J. Chivot, 'Solubilité de la boehmite et de la bayérite et spéciation de l'aluminium en solution aqueuse en fonction du pH et de la température', CEA/FAR - CEREM, Rapport technique SCECEF RT-SCECF 419, 1997.
- [10] J. C. Griess, H. C. Savage, and J. L. English, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part IV : Tests relative to the advanced test reactor and correlation with previous results', Oak Ridge, TN, USA, ORNL-3541, 1964.
- [11] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminium*. ALCOA Laboratories, 1987.
- [12] R. Rothbauer, F. Zigan, and H. O'Daniel, 'Verfeinerung der Struktur des Bayerits, Al(OH)3', *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 125, no. 1–6, p. 317, 2015, doi: 10.1524/zkri.1967.125.16.317.
- [13] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, and J. L. English, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part I : Experimental equipment and preliminary results', Oak Ridge, TN, USA, 1960.
- [14] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, J. L. English, and J. G. Rainwater, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part III : Final report on tests relative of the high-flux isotop reactor', Oak Ridge, TN, USA, 1961.
- [15] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Villars, 1963.
- [16] International Association for the Properties of Water and Steam, 'Revised Release on the Ionization Constant of H2O', no. IAPWS R11-07(2019), 2019.

Chapitre 5 : Corrosion de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique et neutronique

Des irradiations aux ions ont été réalisées sur le film d'hydroxyde et sur l'alliage d'aluminium 6061-T6. La première irradiation sur le métal a eu pour but de connaître l'effet des irradiations sur la microstructure de l'alliage 6061-T6 et leur impact sur la corrosion de l'alliage. La deuxième irradiation a été réalisée sur des échantillons corrodés dans le but d'identifier les dommages d'irradiation créés dans l'hydroxyde. Et enfin, la troisième a été réalisée avec des ions Si sur l'hydroxyde dans le but de connaître l'impact de l'enrichissement en silicium sur la croissance de l'hydroxyde.

Les résultats de ces irradiations ioniques ont ensuite été comparés à ceux issus d'une irradiation neutronique qui a eu lieu dans le cœur du réacteur Osiris.

SOMMAIRE :

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1 Comportement de l'alliage 6061-T6 sous irradiation ionique et conséquences sur la corrosion généralisée | 138 |
| 5.1.1 Conditions d'irradiation aux ions Al | 138 |
| 5.1.2 Microstructure de l'alliage irradié..... | 138 |
| 5.1.3 Comportement en corrosion de l'alliage irradié..... | 141 |
| 5.1.4 Bilan..... | 142 |
| 5.2 Comportement de l'hydroxyde d'aluminium sous irradiation ionique et conséquences sur sa croissance..... | 143 |
| 5.2.1 Conditions d'irradiation aux ions Al et de corrosion | 143 |
| 5.2.2 Dommages créés dans l'hydroxyde | 144 |
| 5.2.3 Evolution des dommages en milieu aqueux..... | 146 |
| 5.2.4 Croissance de l'hydroxyde irradié | 147 |
| 5.2.5 Proposition de mécanismes de croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique | 148 |
| 5.2.6 Bilan..... | 150 |
| 5.3 Effet de l'enrichissement en silicium de l'hydroxyde sur la corrosion de l'alliage 6061-T6..... | 151 |
| 5.3.1 Conditions d'irradiation aux ions Si et de corrosion | 151 |
| 5.3.2 Microstructure de l'hydroxyde enrichi..... | 152 |
| 5.3.3 Croissance de l'hydroxyde enrichi..... | 153 |
| 5.3.4 Bilan..... | 154 |
| 5.4 Corrosion de l'alliage 6061-T6 sous irradiation neutronique | 155 |
| 5.4.1 Conditions d'irradiation | 155 |
| 5.4.2 Microstructure de l'hydroxyde irradié | 156 |
| 5.4.3 Composition chimique de l'hydroxyde irradié..... | 157 |
| 5.4.4 Croissance de l'hydroxyde sous irradiation neutronique..... | 160 |
| 5.4.5 Bilan..... | 161 |
| 5.5 Comparaison des irradiations neutronique et ionique | 162 |
| 5.6 Synthèse du chapitre | 163 |
| Références du chapitre 5 | 164 |

Dans le cœur des réacteurs expérimentaux nucléaires, l'alliage 6061-T6 est irradié aux neutrons. Dans la littérature, plusieurs études ont porté sur la corrosion des alliages d'aluminium en réacteur (cf. Chapitre 1). Elles ont montré que l'irradiation neutronique augmente la vitesse de dégradation de l'alliage 6061-T6 [1, 2] et que sous l'action du flux neutronique thermique, l'aluminium se transmute en silicium et l'hydroxyde s'enrichit en silicium [3–5]. L'irradiation influence donc la croissance de l'hydroxyde. Il s'agit d'un paramètre important à prendre en compte dans les modèles empiriques de croissance de l'hydroxyde.

Cependant, en réacteur, il n'est pas possible de varier les conditions de corrosion : ces conditions sont imposées par celles de fonctionnement du réacteur. Il est donc difficile de prendre en compte les effets de l'irradiation dans les modèles empiriques : Kim est le seul auteur à les avoir pris en compte par l'ajout d'un coefficient multiplicateur constant dans son modèle [6].

De plus, par manque d'examen pratiqués sur les échantillons irradiés aux neutrons, les mécanismes à l'origine de l'augmentation de l'oxydation de la matrice n'ont pas été identifiés.

Dans ce chapitre, des irradiations aux ions ont été réalisées dans le but de savoir s'il est possible de se rapprocher des conditions trouvées en réacteurs lors d'essais de corrosion avec des échantillons non actifs : les effets de l'irradiation ionique sont-ils similaires à ceux de l'irradiation neutronique sur la corrosion de l'alliage 6061-T6 ?

Pour cela, différentes irradiations aux ions ont été réalisées :

- Une première irradiation aux ions Al a été réalisée sur des échantillons non corrodés. Le but de cette étude est de déterminer si les dommages créés par les ions dans le métal peuvent augmenter la vitesse de dégradation de la matrice.
- Une deuxième irradiation aux ions Al a été effectuée sur l'hydroxyde. Cette irradiation a pour but d'identifier les dommages créés dans l'hydroxyde et de connaître leur impact sur la croissance de l'hydroxyde.
- La troisième irradiation aux ions Si sur l'hydroxyde a pour but de connaître l'effet de l'enrichissement en silicium sur la cinétique d'oxydation de la matrice.

A la suite de ces irradiations, les échantillons ont été corrodés dans 2,8L d'eau déminéralisée à 70°C. L'hydroxyde obtenu et le métal ont été caractérisés. Enfin, les observations faites à la suite de ces examens sont comparées à celles faites lors d'une irradiation neutronique réalisée dans le réacteur Osiris.

5.1 COMPORTEMENT DE L'ALLIAGE 6061-T6 SOUS IRRADIATION IONIQUE ET CONSEQUENCES SUR LA CORROSION GENERALISEE

Dans le but d'identifier les dommages d'irradiation ionique dans le métal et d'évaluer leur impact sur la corrosion de l'alliage 6061-T6, des irradiations aux ions ont été réalisées sur du métal vierge. A la suite de ces irradiations, le métal a été corrodé à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée.

5.1.1 Conditions d'irradiation aux ions Al

L'irradiation a été réalisée sur des échantillons non corrodés, bruts de fraisage et nettoyés à l'éthanol. Elle a été faite avec des ions Al d'énergie 1,8 MeV, un flux de $6 \cdot 10^{11}$ ions/cm²/s, pendant 4h et à température ambiante (<20°C). La Figure 5.1 présente le profil de dommages créés dans le métal calculé par SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) en mode full damage cascades [7]. Le dommage maximal est de 8 dpa et se trouve à une profondeur de 1,7 µm. Cette valeur de dpa est équivalente aux dommages créés par les neutrons rapides sur des échantillons s'ils avaient passé deux cycles dans le réacteur Osiris au CEA de Saclay (environ 40 jours).

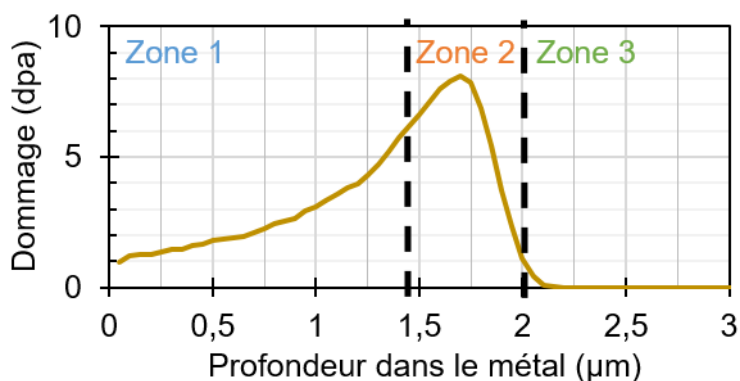


Figure 5.1 : Profil de dommages (dpa : déplacement par atome) créé dans le métal lors de l'irradiation aux ions Al de 1,8 MeV (Calcul SRIM - Mode Full Cascade). Les zones 1, 2 et 3 correspondent aux zones définies sur la Figure 5.2.

A la suite de l'irradiation, les échantillons ont été corrodés pendant 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée. L'hydroxyde et le métal irradié ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales (microstructure, épaisseur d'hydroxyde et composition cristalline).

5.1.2 Microstructure de l'alliage irradié

La Figure 5.2 présente une micrographie de l'alliage irradié. La lame MET a été réalisée à l'aide d'un MEB-FIB. Le dépôt de platine (Pt) provient de la fabrication de la lame : il a été déposé en surface des échantillons pour protéger la lame pendant sa fabrication.

Comme illustré sur la Figure 5.2, trois zones peuvent être distinguées dans la profondeur de l'échantillon à partir de sa surface :

- La zone 1 se situe entre la surface de l'échantillon et une profondeur de 1,2 μm (zone bleue sur la Figure 5.2). Dans cette zone, le dommage dû à l'irradiation est compris entre 1 et 5 dpa. Elle est composée de petits grains de taille comprise entre 100 et 300 nm, trois grains de cette zone sont entourés en pointillé bleu sur la Figure 5.2. Cette taille de grains est identique à celle qu'il y a près de la surface des échantillons non irradiés, elle est attribuée à l'écroissage du matériau provoqué par le fraisage des échantillons (cf. Chapitre 2).
- Pour une profondeur comprise entre 1,2 et 2 μm , la zone 2 est la plus irradiée (8 dpa, zone orange sur la Figure 5.2). Les grains ne sont pas discernables les uns des autres. Cela est attribué à la présence d'une forte densité de dislocations dans la matrice.
- La troisième zone correspond au métal non irradié (zone verte sur la Figure 5.2). Les grains de cette zone sont de forme allongée de plusieurs centaines de nanomètres de longueur. Les joints de grains sont parfaitement visibles sur la micrographie (grains entourés en pointillé vert sur la Figure 5.2). Cette taille de grains est attribuée à l'écroissage dû au fraisage.

Ainsi, l'irradiation possède un effet sur la microstructure de l'alliage dans la zone la plus fortement endommagée à 8 dpa : une forte densité de dislocations est présente dans cette zone. Cette observation est cohérente avec la littérature [4], une irradiation aux ions Al à 18 dpa et à 140°C provoque une augmentation du nombre de dislocations dans l'alliage d'aluminium AlFeNi.

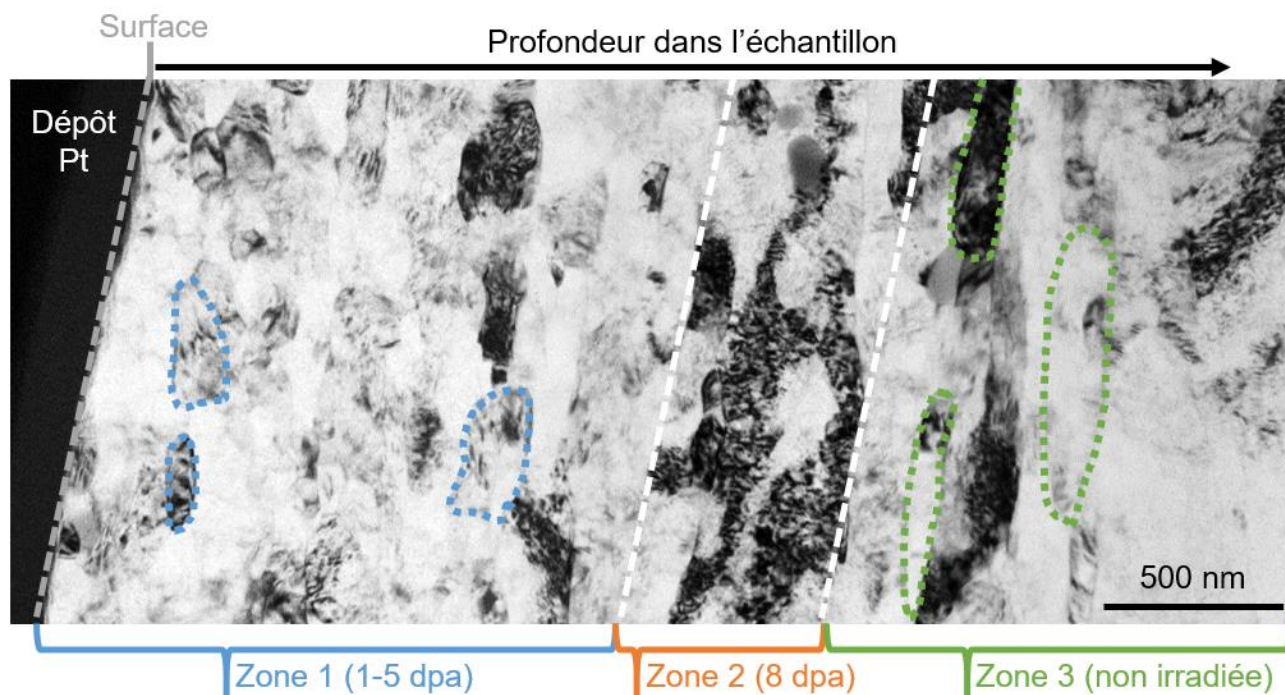


Figure 5.2 : Micrographie MET de la matrice d'aluminium irradiée aux ions Al de 1,8 MeV.

Une attention toute particulière a été portée sur les dispersoïdes : la Figure 5.3 présente des micrographies MET de dispersoïdes des zones irradiée et non irradiée (zones 2 et 3 respectivement sur la Figure 5.2). La lame MET observée a été orientée selon plusieurs angles α dans le but d'observer les dispersoïdes sous trois angles différents (0, 5 et 10°).

Dans la zone 3 non irradiée, le dispersoïde est pratiquement transparent pour un angle α de 0° alors qu'il présente un contraste sombre à 5°. A 10°, des ligne d'interférences sont observées au niveau du dispersoïde. Ces variations de contraste montrent que le dispersoïde est cristallin.

Dans la zone 2 irradiée à 8 dpa, le contraste des deux dispersoïdes ne varie pas selon l'angle d'orientation de la lame MET : leur couleur reste grise pour 0°, 5° et 10°. Cette absence de variation de contraste montre que les deux dispersoïdes sont amorphes [8].

Ainsi, l'irradiation provoque une amorphisation des dispersoïdes présents dans l'alliage. Cette observation est cohérente avec la littérature [8] : une irradiation aux ions W à 10-30 dpa et à température ambiante provoque une amorphisation des dispersoïdes de l'alliage 6061-T6.

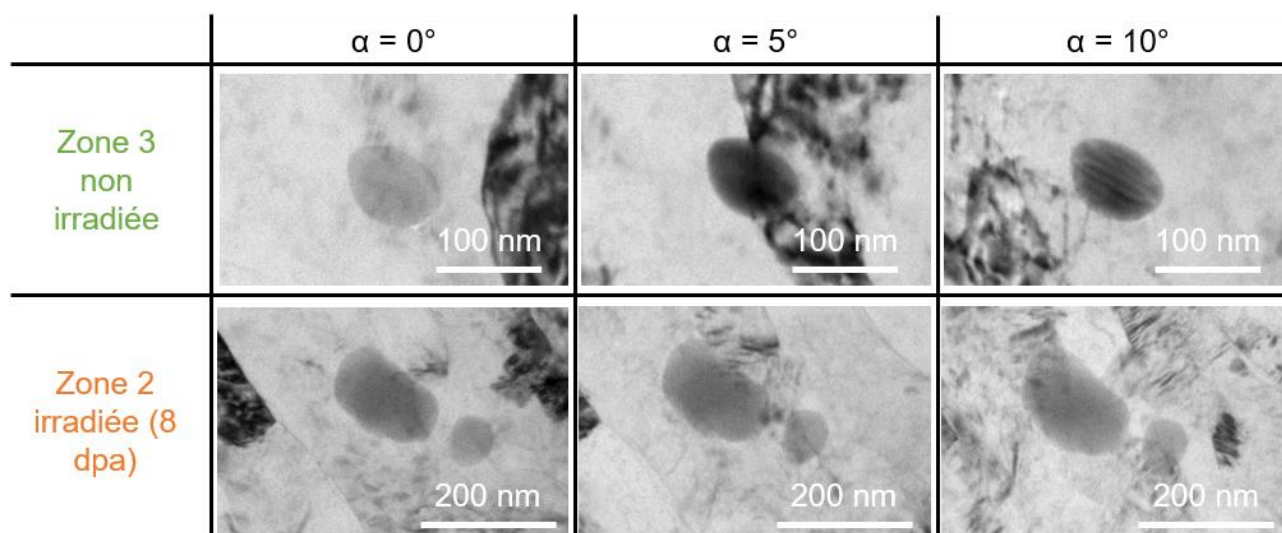


Figure 5.3 : Micrographies MET de dispersoïdes situés dans deux zones de la matrice d'aluminium, non irradiée et irradiée aux ions Al de 1,8 MeV, selon plusieurs orientations de l'échantillon observé (tilt en α de 0, 5 et 10°).

Aucune cavité n'est observée dans la matrice d'aluminium irradié. En effet selon la littérature, les cavités apparaissent sous irradiation ionique uniquement à partir d'un seuil de dommages situé entre 30 et 60 dpa à 20°C et selon les conditions d'irradiations (flux et dose reçue) [8].

L'irradiation ionique provoque une augmentation du nombre de dislocation et une amorphisation des dispersoïdes. A la suite de l'irradiation, les échantillons ont été corrodés dans le but d'évaluer l'effet de ces dommages sur la cinétique de corrosion de l'alliage.

5.1.3 Comportement en corrosion de l'alliage irradié

Les échantillons irradiés aux ions Al et non irradiés ont été corrodés 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée. Après corrosion, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur les échantillons. La Figure 5.4 présente les diagrammes obtenus. Il n'est pas observé de différence de phases cristallines : les mêmes phases cristallines d'hydroxyde d'aluminium sont présentes sur les deux diagrammes dans les mêmes proportions.

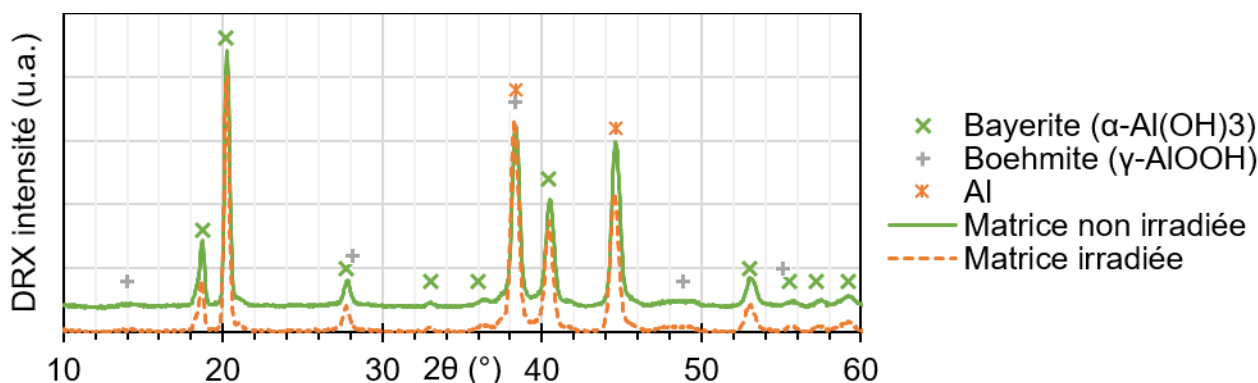


Figure 5.4 : Diagrammes de DRX d'hydroxydes obtenus par la corrosion d'alliage irradié aux ions Al de 1,8 MeV et non irradié (références : bayerite [9], boehmite [10] et aluminium [11]).

Le film d'hydroxyde d'aluminium possède la même microstructure sur l'alliage irradié et non irradié. Il est composé de deux couches : une couche interne compacte en contact avec le métal et une couche externe de microcristaux. La Figure 5.5 présente les épaisseurs de ces deux couches. Les deux couches sont plus épaisses de $0,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ chacune sur la matrice irradiée aux ions que sur la matrice non irradiée. Ainsi, l'irradiation ionique provoque une accélération de la croissance de l'hydroxyde et donc une augmentation de la dégradation de la matrice.

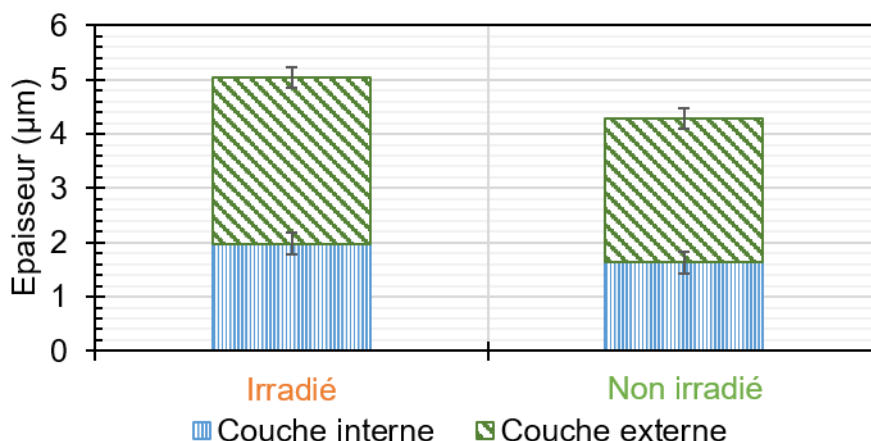


Figure 5.5 : Epaisseurs des couches du film d'hydroxyde à la surface des échantillons irradiés aux ions Al de 1,8 MeV et non irradiés après corrosion à 70°C, dans 2,8L d'eau déminéralisée et pendant 4 jours.

Dans le Chapitre 3, nous avons vu que les précipités micrométriques induisent une corrosion localisée dans l'alliage. Les précipités riches en magnésium et silicium ont un comportement anodique : ils se corrodent préférentiellement en protégeant la matrice de l'attaque du milieu extérieur. Les intermétalliques riches en fer ont un comportement cathodique : ils provoquent une accélération locale du front d'oxydation de la matrice. Les dispersoïdes contiennent les mêmes éléments chimiques que les précipités micrométriques : il y a deux familles de dispersoïdes, une riche en magnésium et silicium et l'autre riche en fer (cf. Chapitre 2). Ainsi, il est possible que les dispersoïdes aient une influence sur la corrosion généralisée de l'alliage similaire à celle des précipités micrométriques. L'irradiation induit une amorphisation de ces dispersoïdes. Cette amorphisation peut avoir un rôle dans l'augmentation de la dégradation de la matrice sous irradiation.

5.1.4 Bilan

Pour conclure, de l'alliage 6061-T6 non corrodé a été irradié avec des ions aluminium d'énergie 1,8 MeV. Le but de cette irradiation est d'identifier les dommages créés dans le métal et d'évaluer leurs conséquences sur la corrosion généralisée de la matrice.

Les dommages dus à cette irradiation sont de 8 dpa au maximum dans le métal (calcul SRIM en mode full cascade). Dans la zone irradiée, il est observé une amorphisation des dispersoïdes présents dans l'alliage et une augmentation de la densité de dislocations.

Après l'irradiation ionique, les échantillons sont corrodés à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée pendant 4 jours. Après corrosion, le film d'hydroxyde d'aluminium a la même microstructure et est composé des mêmes phases cristallines sur l'alliage irradié et non irradié. Les épaisseurs des couches interne et externe sont plus grandes sur les échantillons irradiés : l'irradiation induit une accélération de la croissance de l'hydroxyde et donc une accélération de la cinétique d'oxydation de la matrice.

Cependant, en réacteur, le produit de corrosion est lui aussi irradié, ainsi, des irradiations aux ions ont été réalisées sur l'hydroxyde.

5.2 COMPORTEMENT DE L'HYDROXYDE D'ALUMINIUM SOUS IRRADIATION IONIQUE ET CONSEQUENCES SUR SA CROISSANCE

Des irradiations aux ions ont été effectuées sur de l'hydroxyde d'aluminium dans le but d'identifier les dommages créés et de connaître leur influence sur la croissance de l'hydroxyde.

5.2.1 Conditions d'irradiation aux ions Al et de corrosion

Les irradiations ont été réalisées sur de l'hydroxyde obtenu lors d'essais de corrosion à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée et pendant 7 jours. A la suite de ces essais, le film d'hydroxyde a une épaisseur moyenne d'environ 4 µm. Il a subi deux irradiations aux ions Al d'énergies successives de 1,2 puis de 5 MeV dans le but de créer un dommage moyen homogène sur toute la profondeur de l'hydroxyde. Les conditions des irradiations sont détaillées dans le Tableau 5.1. Elles ont eu lieu à température ambiante (<20°C, température de l'hydroxyde irradié suivie par thermocouple, cf. Chapitre 2).

Tableau 5.1 : Conditions des irradiations aux ions Al d'énergie 1,2 puis 5 MeV réalisées sur l'hydroxyde

| Ions | Energie (MeV) | Flux (ions/cm ² /s) | Dose (ions/cm ²) | Dommage moyen (dpa) | Dommage maximal (dpa) | Profondeur du dommage maximal (µm) | Durée (heure) |
|------|---------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------|
| Al | 1,2 | 5,3*10 ¹¹ | 9,5*10 ¹⁵ | 1,5 | 2,5 | 1,3 | 4h |
| Al | 5 | 5,3*10 ¹¹ | 7,6*10 ¹⁵ | 1,5 | 2,5 | 3 | 5h |

La Figure 5.6 présente le profil de dommages créés dans l'hydroxyde calculé par SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) en mode full damage cascades [7]. La première irradiation des ions Al à une énergie de 1,2 MeV permet d'obtenir un dommage maximal de 2,5 dpa à une profondeur de 1,3 µm dans l'hydroxyde. La deuxième irradiation à 5 MeV crée au maximum 2,5 dpa à 3 µm. Le dommage moyen est de 1,5 dpa. Cette valeur de dpa est équivalente aux dommages créés par les neutrons rapides sur des échantillons s'ils avaient passé un demi-cycle dans le réacteur Osiris au CEA de Saclay (environ 10 jours).

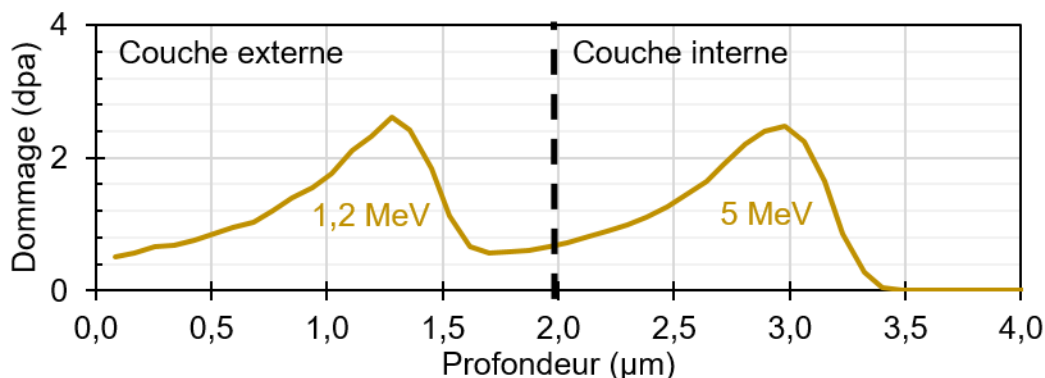


Figure 5.6 : Profil de dommages (dpa : déplacement par atome) créé dans l'hydroxyde lors de l'irradiation aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV (Calcul SRIM - Mode Full Cascade).

A la suite des irradiations, les échantillons ont été re-corrodés pendant 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée.

5.2.2 Dommages créés dans l'hydroxyde

Dans cette partie, l'hydroxyde irradié a été caractérisé (microstructure et structure cristalline) dans le but d'évaluer les dommages créés par l'irradiation ionique.

La Figure 5.7 présente des micrographies de la surface des échantillons. Avant l'irradiation, des microcristaux parallélépipédiques d'hydroxyde sont présents (Figure 5.7.a). Après l'irradiation, ces microcristaux ne sont plus visibles, seuls des amas sphériques sont observés en surface : la microstructure des microcristaux a été modifiée sous irradiation (Figure 5.7.b). Cette observation est similaire à celle faite par Nabhan pour de fort dommages (18 dpa) lors d'irradiation aux ions Al et O sur le produit de corrosion obtenu à la surface d'échantillons en alliage d'aluminium AlFeNi corrodés à 140°C pendant 11 jours à pH 5 (cf. Chapitre 1) [4].

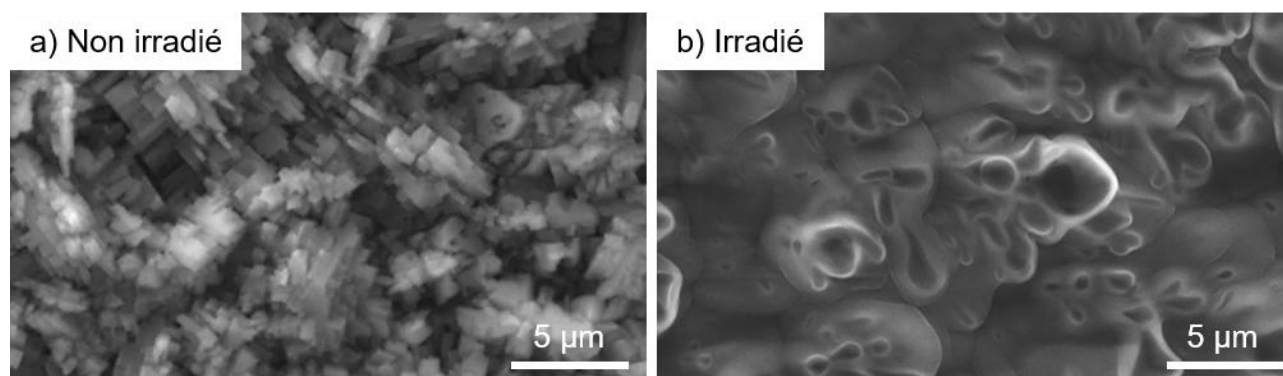


Figure 5.7 : Micrographies MEB (mode électrons secondaires) de l'hydroxyde en surface des échantillons :
(a) non irradié et (b) irradié aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV.

La Figure 5.8 présente une micrographie du film d'hydroxyde d'aluminium irradié observé sur la tranche. Le film présente une structure multicouche. Cependant, la distinction entre les couches interne et externe est difficile et il n'y a pas de couche intermédiaire. Des cavités sphériques sont présentes dans tout l'hydroxyde. Dans la couche externe, elles sont réparties de manière homogène. Une ligne de cavités de diamètre important est présente au milieu de la couche interne, elle se situe à une profondeur correspondant au maximum de dpa créée dans l'hydroxyde (2,5 dpa à 3 µm de profondeur).

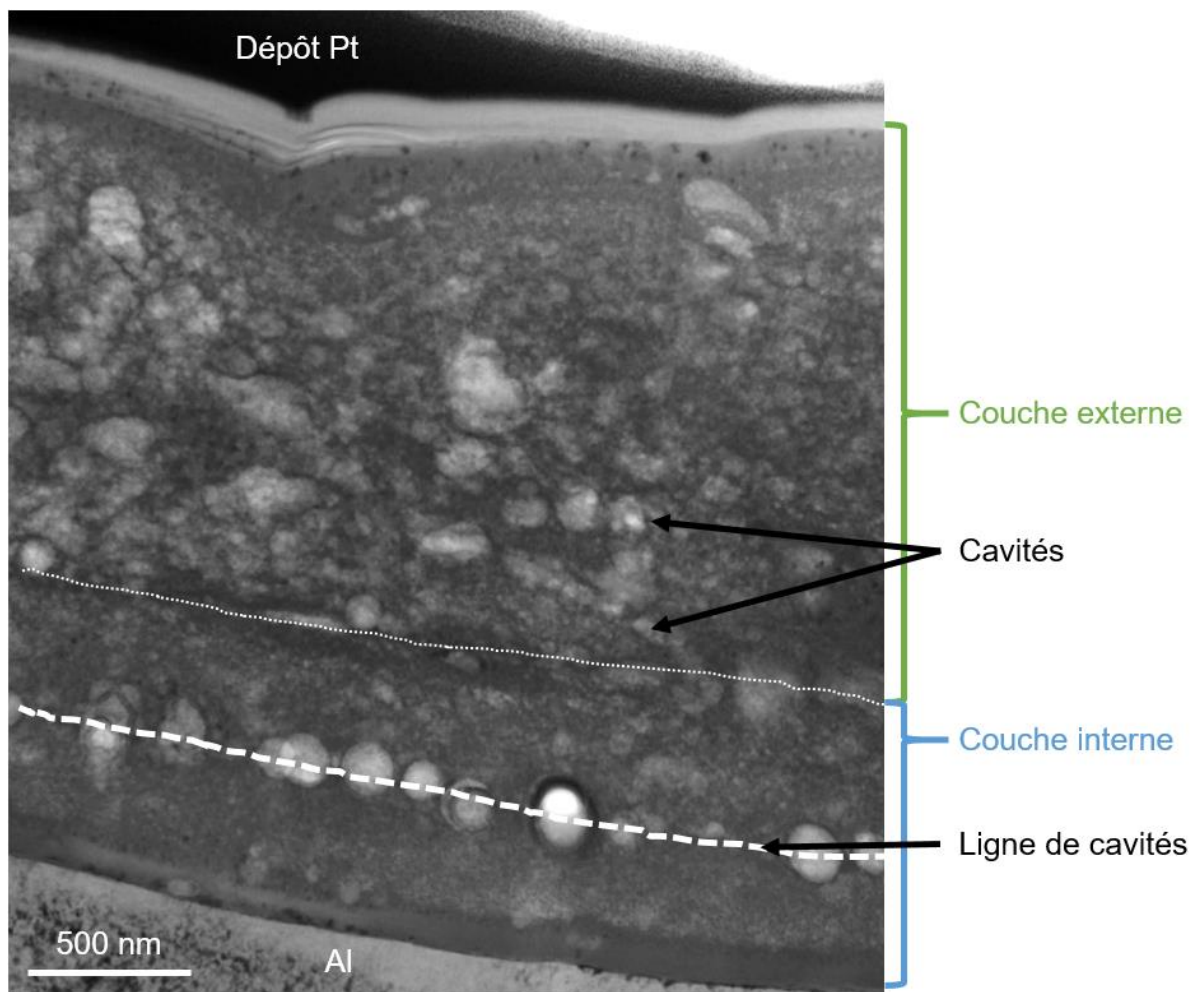


Figure 5.8 : Micrographie MET de la tranche de l'hydroxyde irradié aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV.

De la diffraction d'électrons est réalisée au MET sur l'hydroxyde irradié, le motif obtenu est présenté sur la Figure 5.9.a. Ce motif reste identique dans tout l'hydroxyde : les couches interne et externe du film sont composées de la même phase cristalline.

Les anneaux sur la Figure 5.9.a indiquent la présence de nanocristallites. La Figure 5.9.b présente une micrographie Dark Field des nanocristallites ayant diffracté pour former l'anneau à 1,40 Å : les nanocristallites sont en blanc dans la matrice d'oxyde en noir. Les distances inter-réculaires mesurées sur la Figure 5.9.a correspondent à la phase cristalline η -Al₂O₃ de maille cubique spinelle [12]. Plus précisément, les distances de 1,14 Å, 1,19 Å, 1,40 Å, 1,50 Å, 1,97 Å, 2,40 Å, et 2,80 Å correspondent respectivement aux plans (444), (533), (440), (333), (400), (311) et (220) de cet oxyde d'aluminium [13].

Dans la littérature [13], cet oxyde provient de la décomposition thermique de la bayérite (α -Al(OH)₃) et de la boehmite nanocristalline (γ -AlOOH) : lors que ces hydroxydes sont chauffés à une température comprise entre 250 et 650°C, ils se déshydratent pour former la phase η -Al₂O₃. Cependant, lors de l'irradiation, la température indiquée par le thermocouple en contact avec l'hydroxyde n'a pas dépassé 20°C et la partie de l'hydroxyde non irradiée mais soumise au vide ne présente pas de déshydratation (analyse μ -Raman et DRX). Ainsi, la déshydratation des couches interne et externe du film peut être attribuée à l'irradiation ionique.

Selon la littérature [13], la décomposition thermique des hydroxydes en oxyde $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est accompagnée par un relâchement d'eau et par la formation de pores. Le vide dans l'accélérateur de particules chargées a augmenté de 10^{-8} à 10^{-7} torr au début de l'irradiation, cette augmentation de pression semble provenir du relâchement d'eau par les échantillons. Les cavités observées dans l'hydroxyde peuvent être dues à l'agglomération des lacunes créées par les déplacements d'atomes mais aussi elles peuvent provenir de la déshydratation de l'hydroxyde.

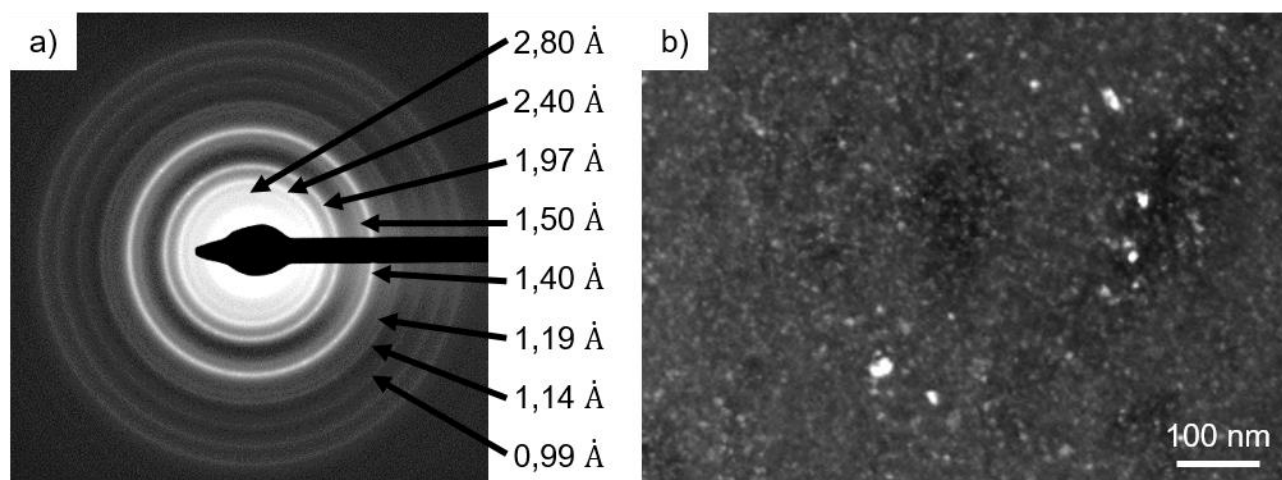


Figure 5.9 : (a) Motif de diffraction d'électrons réalisée au MET obtenu sur l'hydroxyde irradié aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV et (b) Dark Field des nanocristallites (en blanc) dans l'hydroxyde irradié correspondant à l'anneau de 1,40 Å sur l'image (a)

Ainsi, l'irradiation ionique provoque un changement de microstructure des microcristaux du film d'hydroxyde d'aluminium et la formation de cavités. Un changement de phase cristalline est observé sous irradiation : l'hydroxyde se transforme en oxyde d'aluminium $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2.3 Evolution des dommages en milieu aqueux

A la suite des irradiations ioniques, les échantillons sont re-corrodés pendant 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée dans le but de suivre l'évolution des dommages créés dans l'hydroxyde.

La Figure 5.10 présente une micrographie MET de la tranche du film d'hydroxyde irradié puis re-corrodé. Il est composé de trois couches : une couche interne compacte, une couche externe de microcristaux parallélépipédiques et une fine couche intermédiaire de nanocristallites en forme d'aiguille. Plus aucune cavité n'est présente.

De plus, des analyses locales de structure cristalline (diffraction d'électron et $\mu\text{-Raman}$) indiquent que la couche interne est composée de boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), et la couche externe de bayérite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$). Il n'y a plus aucune trace de la phase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le film irradié s'est donc entièrement réhydraté lors des nouveaux essais de corrosion.

Selon la littérature [14], entre 50 et 500°C, en milieu aqueux, l'alumine provenant d'hydroxyde déshydraté se réhydrate pour former de la boehmite nanocristalline. Ainsi, la couche externe étant composée uniquement de bayérite, il semble que la couche interne contient en partie l'ancien film irradié.

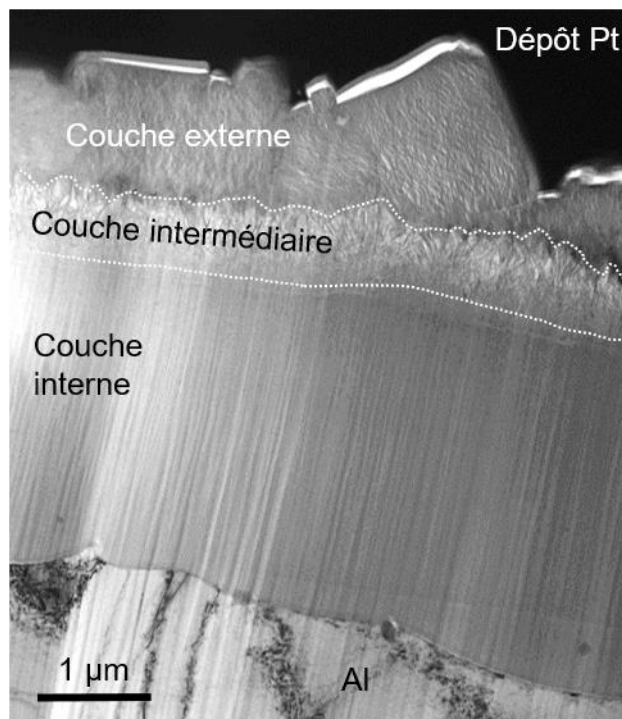


Figure 5.10 : Micrographie MET de la tranche de l'hydroxyde irradié aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV puis re-corrodé 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée.

Ainsi, le film d'hydroxyde d'aluminium irradié aux ions puis re-corrodé possède la même microstructure multicouche et la même structure cristalline qu'avant les irradiations. Il n'y a plus de traces des dommages d'irradiation : il n'y a plus de cavités, ni de nanocristallites d'oxyde η -Al₂O₃.

5.2.4 Croissance de l'hydroxyde irradié

Dans le but de connaître les effets de l'irradiation sur la croissance du film d'hydroxyde, des mesures d'épaisseur des couches interne et externe ont été faites à la suite de la re-corrosion des échantillons à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée. Ces mesures sont présentées sur la Figure 5.11.a. La prise de masses des échantillons a également été suivie et est présentée sur la Figure 5.11.b. L'irradiation ionique a eu lieu après 7 jours de corrosion.

Après la re-corrosion des échantillons irradiés, à 11 jours de corrosion, l'hydroxyde est plus épais sur les échantillons irradiés que sur ceux non irradiés. La couche interne est beaucoup plus épaisse et la couche externe plus fine après l'irradiation. La couche interne étant composée de boehmite et la couche externe de bayérite, il semble que l'irradiation est favorisée la formation de boehmite au détriment de la bayérite.

La prise de masse des échantillons est aussi plus importante sur les échantillons irradiés que sur ceux non irradiés : l'irradiation favorise la dégradation de la matrice. Cette accélération d'oxydation de l'aluminium peut être liée à la microstructure du film irradié : un film comprenant de nombreuses cavités semble moins

protecteur que le film compact non irradié. Ainsi, l'irradiation accélère la croissance de l'hydroxyde et favorise la dégradation de la matrice.

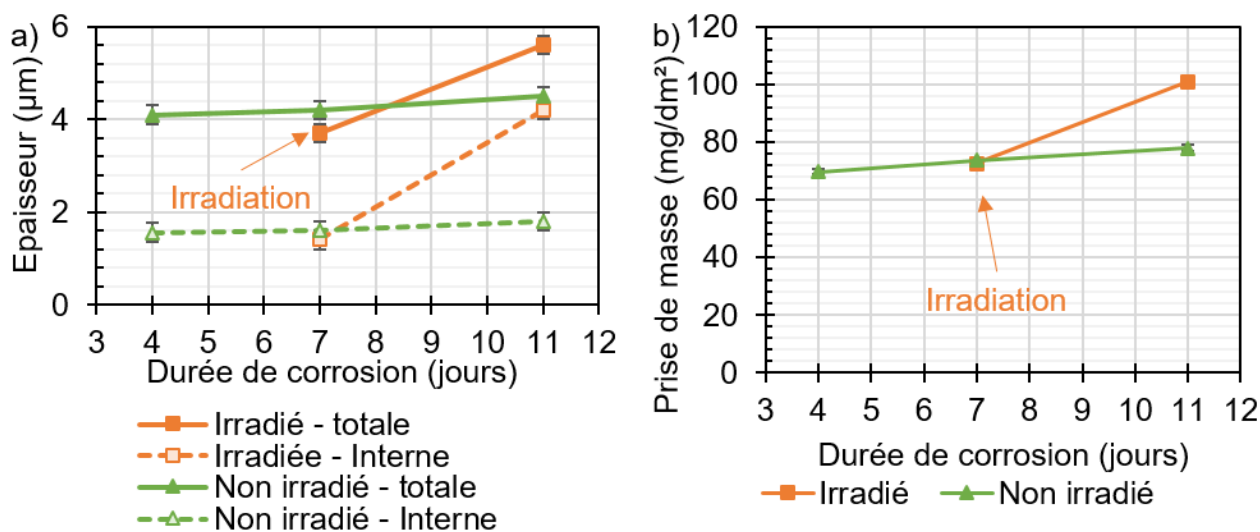


Figure 5.11 : Evolution (a) des épaisseurs totale du film et de la couche interne et (b) des prises de masse des échantillons lors d'une irradiation aux ions Al de 1,2 puis 5 MeV. Les essais de corrosion ont été faits à 70°C, et dans 2,8L d'eau déminéralisée.

5.2.5 Proposition de mécanismes de croissance de l'hydroxyde avec irradiation ionique

A partir des observations présentées dans les parties précédentes, des mécanismes de croissance du film d'hydroxyde irradié aux ions peuvent être proposés. Pour rappel, sans irradiation, selon le Chapitre 3 et la littérature [5, 15], ces mécanismes sont les suivants :

1. La matrice d'aluminium est oxydée par la réduction des espèces oxydantes (H_2O et O_2). Cette réduction provoque la formation de groupements hydroxyles OH^- . A l'interface métal/hydroxyde, ces groupements réagissent avec une partie de l'aluminium oxydé pour former la couche interne du film.
2. La fraction d'aluminium oxydé qui n'a pas réagi est relâchée sous forme d'ions $Al(III)$ en solution. Ces ions précipitent à la surface des échantillons pour former la couche externe du film.

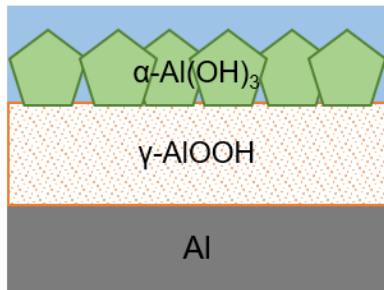
Il semble que ces mécanismes soient modifiés avec l'irradiation ionique (Figure 5.12) :

1. Avant l'irradiation, un film d'hydroxyde d'aluminium recouvre l'alliage selon les mécanismes rappelés ci-dessus (1^{ère} étape de la Figure 5.12).
2. L'irradiation ionique provoque un changement de microstructure des microcristaux d'hydroxyde (ils deviennent globulaires) et la formation de cavités. Elle cause également un changement de phase cristalline : les hydroxydes se transforment en oxyde $\eta-Al_2O_3$ en relâchant de l'eau (2^{ème} étape de la Figure 5.12).
3. Après l'irradiation, les échantillons sont re-corrodés. En milieu aqueux, le film irradié se réhydrate : l'oxyde d'aluminium $\eta-Al_2O_3$ se transforme en boehmite nanocristalline $\gamma-AlOOH$ à 70°C [14]. Ainsi, l'ancien film irradié forme une nouvelle couche interne. Cependant, étant donné les dommages créés dans le film, celui-ci perd partiellement son rôle protecteur et la matrice est oxydée. Des ions $Al(III)$

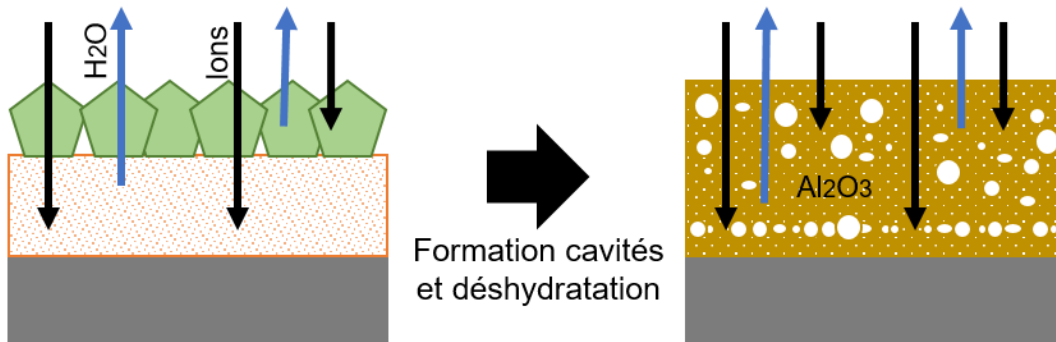
sont relâchés en solution, ils précipitent pour former une nouvelle couche externe (3^{ème} étape de la Figure 5.12).

Ainsi, après les irradiations et la re-corrosion, le film est composé d'une épaisse couche interne et d'une fine couche externe.

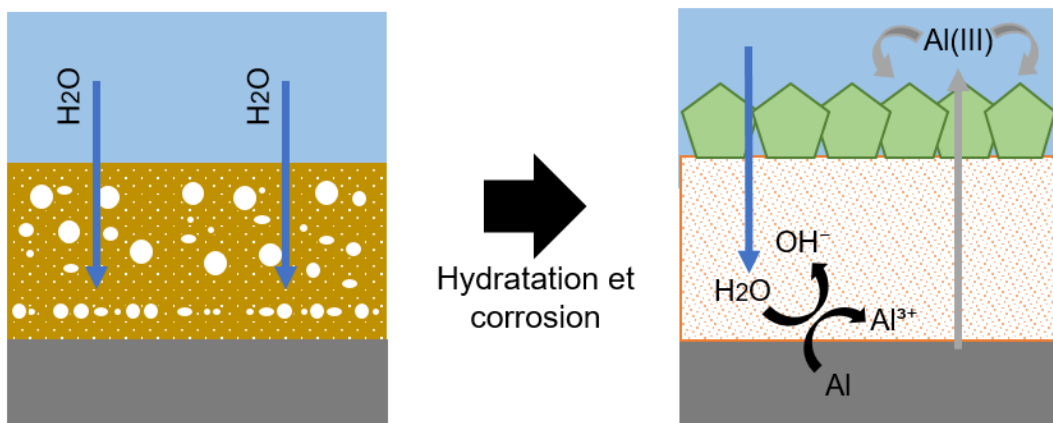
1) Etat initial



2) Irradiation ionique



3) Re-corrosion



Légende :











- | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|  | Solution aqueuse |  | Faisceau d'ions |
|  | Couche externe ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) |  | Diffusion d'eau |
|  | Couche interne ($\gamma\text{-AlOOH}$) |  | Réaction d'oxydation/réduction |
|  | Métal |  | Précipitation d'ions Al |
|  | Oxyde (Al_2O_3) |  | Diffusion d'Al |

Figure 5.12 : Schéma présentant les mécanismes liés aux irradiations ioniques

5.2.6 Bilan

Dans le but d'identifier les dommages créés par l'irradiation dans l'hydroxyde et de connaître son impact sur la corrosion de l'alliage 6061-T6, des irradiations ioniques ont été réalisées sur de l'hydroxyde. L'hydroxyde irradié a été obtenu à la suite d'essais de corrosion à 70°C pendant 7 jours dans 2,8L d'eau déminéralisée. Les irradiations ont été réalisées avec des ions Al d'énergies successives 1,2 puis 5 MeV dans le but de créer un profil de dommages homogène sur toute la profondeur de l'hydroxyde. Le dommage est de 1,5 dpa en moyenne et de 2,5 dpa au maximum.

L'irradiation possède d'importants effets sur l'hydroxyde : elle provoque un changement de microstructure des microcristaux (de parallélépipédiques, ils deviennent globulaires) et la formation de cavités. Un changement de phase cristalline est observé sous irradiation : l'hydroxyde se transforme par déshydratation en oxyde d'aluminium η -Al₂O₃.

L'hydroxyde irradié est re-corrodé à 70°C pendant 4 jours et dans 2,8L d'eau déminéralisée dans le but de suivre l'évolution des dommages. Après la re-corrosion, le film possède la même microstructure multicouche et la même structure cristalline qu'avant les irradiations. Il n'y a plus de traces des dommages d'irradiation à l'échelle du micromètre : il n'y a plus de cavités, ni d'oxyde η -Al₂O₃. Cependant, un effet de l'irradiation persiste : celle-ci favorise la formation de boehmite (γ -AlOOH) au détriment de la bayérite (α -Al(OH)₃).

L'irradiation ionique accélère la croissance de l'hydroxyde et favorise la dégradation de la matrice. De même, en réacteur, l'irradiation neutronique provoque une accélération de l'oxydation de la matrice, mais aussi, un enrichissement en silicium de l'hydroxyde. Ainsi, dans le but de se rapprocher des conditions trouvées en réacteur, l'hydroxyde a été irradié aux ions Si.

5.3 EFFET DE L'ENRICHISSEMENT EN SILICIUM DE L'HYDROXYDE SUR LA CORROSION DE L'ALLIAGE 6061-T6

En réacteur, il est observé un enrichissement en silicium de l'hydroxyde sous l'effet du flux neutronique thermique (transmutation de l'aluminium en silicium, cf. Chapitre 1). Dans le but de connaître l'effet de cet enrichissement sur la croissance de l'hydroxyde, des irradiations aux ions Si ont été réalisées et sont présentées par la suite.

5.3.1 Conditions d'irradiation aux ions Si et de corrosion

Les irradiations ioniques ont été réalisées sur le produit de corrosion obtenu lors d'essais à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée et pendant 7 jours. A la suite de ces essais, le film d'hydroxyde a une épaisseur moyenne d'environ 4 µm. Ce film a subi deux irradiations aux ions Si d'énergies successives 1,6 puis 8 MeV dans le but d'enrichir l'hydroxyde en silicium de manière homogène sur toute sa profondeur. Les conditions des irradiations sont détaillées dans le Tableau 5.2. Elles ont eu lieu à température ambiante (<20°C, température de l'hydroxyde irradié suivie par thermocouple, cf. Chapitre 2).

La dose totale d'ions Si reçue est de $1,52 \cdot 10^{16}$ ions/cm², ce qui correspond à un enrichissement de 0,06 % atomique (densités atomiques : $13,7 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ pour la bayérite et $12,0 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ pour la boehmite).

Tableau 5.2 : Conditions des irradiations aux ions Si d'énergie 1,6 puis 8 MeV réalisées sur l'hydroxyde

| Ions | Energie (MeV) | Flux (ions/cm ² /s) | Dose (ions/cm ²) | Dommage moyen (dpa) | Dommage maximal (dpa) | Profondeur du dommage maximal (µm) | Durée (heure) |
|------|---------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------|
| Si | 1,6 | $6,17 \cdot 10^{11}$ | $0,76 \cdot 10^{16}$ | 1,5 | 2,5 | 1,3 | 3h30 |
| Si | 8 | $3,7 \cdot 10^{11}$ | $0,76 \cdot 10^{16}$ | 1,5 | 2,5 | 3,2 | 6h40 |

La Figure 5.13 présente le profil de dommages créés dans l'hydroxyde calculé par SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) en mode full damage cascades [7]. La première irradiation des ions Si à une énergie de 1,6 MeV a un pic d'implantation à une profondeur de 1,5 µm. La deuxième irradiation à 8 MeV a un pic d'implantation à 3,3 µm.

Les deux irradiations créent un dommage de 2,5 dpa au maximum et de 1,5 dpa en moyenne. Il s'agit des mêmes valeurs que lors des irradiations aux ions aluminium présentées dans la partie précédente (les doses d'ions reçues sont également les mêmes). Une comparaison des résultats entre les deux irradiations est donc possible.

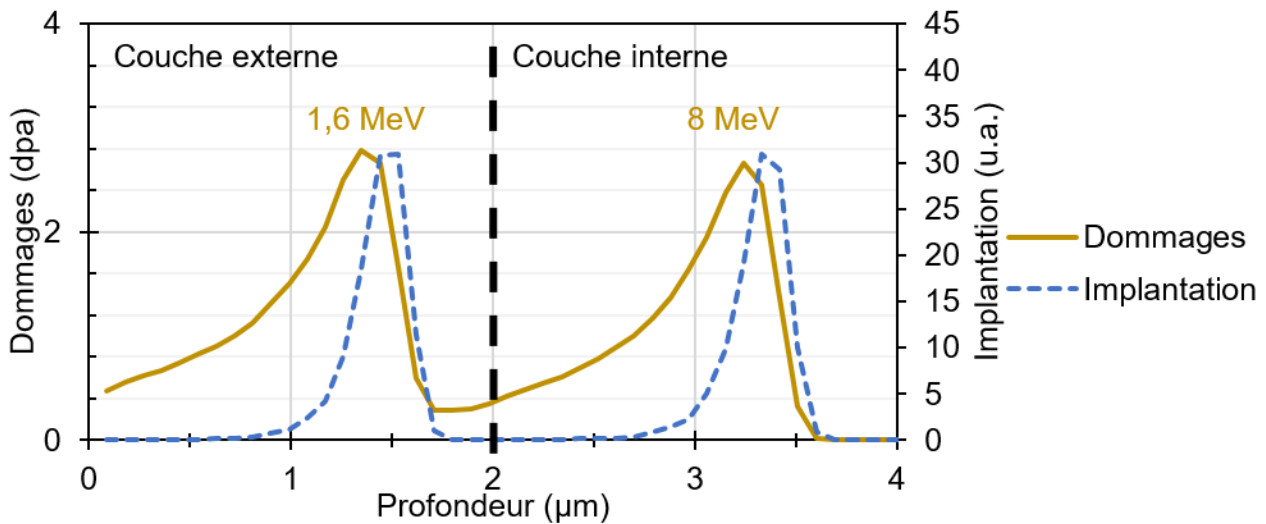


Figure 5.13 : Profil de dommages (dpa : déplacement par atome) créé dans l'hydroxyde et l'implantation des ions Si de 1,6 puis 8 MeV (Calcul SRIM - Mode Full Cascade).

A la suite des irradiations, les échantillons ont été re-corrodés pendant 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée. Ce nouvel essai de corrosion a pour but d'évaluer l'effet de l'implantation de silicium sur la croissance de l'hydroxyde.

5.3.2 Microstructure de l'hydroxyde enrichi

L'hydroxyde irradié a été caractérisé dans le but de connaître sa microstructure et sa composition cristalline. La Figure 5.14.a présente une micrographie MET du film irradié. Ce dernier est composé de deux couches d'hydroxyde. De nombreuses cavités sont présentes dans tout l'hydroxyde.

Une diffraction d'électrons est réalisée au MET (Figure 5.14.b). Le motif de diffraction présente des anneaux correspondants aux distances inter-réticulaires 2,40 Å, 1,97 Å, 1,50 Å, 1,40 Å et 1,14 Å. Ces cinq distances correspondent aux plans (311), (400), (333), (440) et (444) de la phase cristalline η -Al₂O₃ [12, 13]. Le film est donc composé de nanocristallites d'oxyde d'aluminium provenant de la déshydratation de l'hydroxyde sous irradiation.

Ainsi, les dommages créés par l'irradiation aux ions Si sont les mêmes que ceux observés lors de l'irradiation aux ions Al : formation de cavités et de nanocristallites d'oxyde η -Al₂O₃.

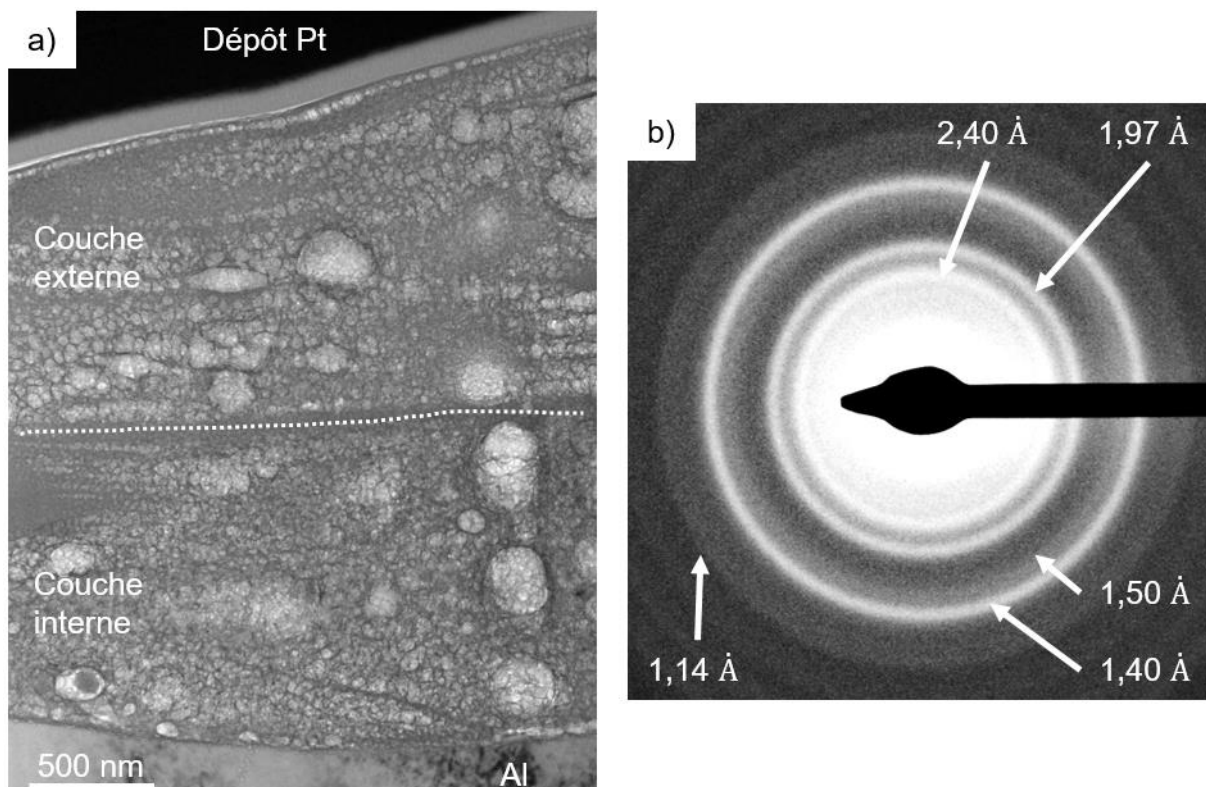


Figure 5.14 : (a) Micrographie MET du film d'hydroxyde irradié aux ions Si d'énergie 1,6 puis 8 MeV et (b) motif de diffraction d'électron associé.

5.3.3 Croissance de l'hydroxyde enrichi

Après l'irradiation, les échantillons sont re-corrodés à 70°C pendant 4 jours dans 2,8L d'eau déminéralisée. Le film enrichi en silicium présente la même microstructure multicouche et la même composition cristalline que celui irradié aux ions Al (cf. Partie 5.2.3, page 146, déterminée par analyses DRX présentées en Figure 5.15 et observation MEB).

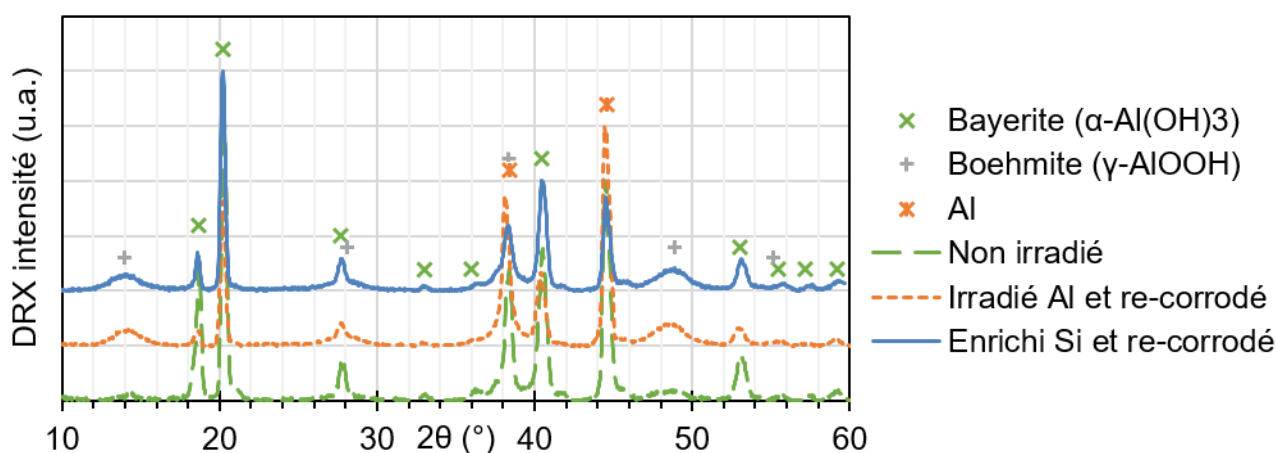


Figure 5.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) d'hydroxyde non irradié, irradié aux ions Al puis re-corrodé et enrichi aux ions Si puis re-corrodé 4 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée (références : bayérite [9], boehmite [10] et aluminium [11]).

Les épaisseurs du film sont mesurées et présentées sur la Figure 5.16. Les irradiations aux ions Si et Al ont lieu à 7 jours. A 11 jours, l'épaisseur totale et celle de la couche interne du film irradié au silicium sont très proches de celles irradiées aux ions Al. Les prises de masse des échantillons sont quasiment identiques entre les irradiations aux ions Al et Si (i.e. elle est de $100,8 \pm 0,5$ mg/dm² pour l'irradié Al contre $99,7 \pm 0,5$ mg/dm² pour l'enrichi en Si). Ainsi, il semble qu'un enrichissement de 0,1% atomique de silicium de l'hydroxyde ne soit pas suffisant pour observer un effet de l'enrichissement sur la corrosion de l'alliage et sur la croissance de l'hydroxyde, cela peut venir d'un trop faible enrichissement ou d'une durée de re-corrosion trop courte.

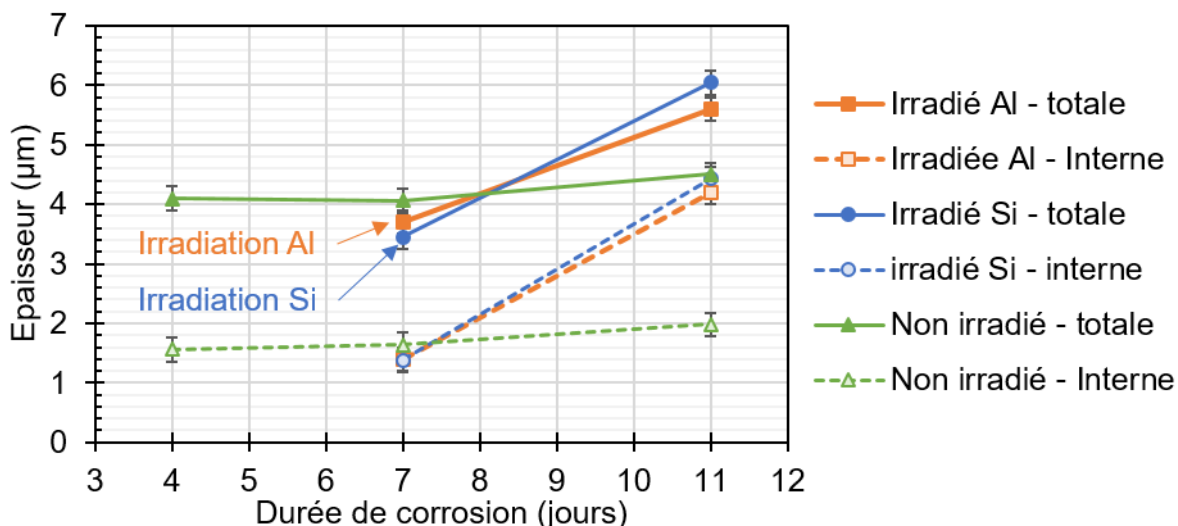


Figure 5.16 : Evolution des épaisseurs moyennes totale du film et de la couche interne lors d'irradiations aux ions Al et Si (le moment des irradiations est indiqué sur le graphique par les flèches bleu et orange). Les essais de corrosion ont été faits à 70°C, et dans 2,8L d'eau déminéralisée.

5.3.4 Bilan

Dans le but d'étudier l'effet de l'enrichissement en silicium de l'hydroxyde, des irradiations aux ions Si ont été réalisées sur le produit de corrosion obtenu après 7 jours à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée. Les ions Si utilisés ont comme énergies successives 1,6 puis 8 MeV dans le but d'implanter du silicium dans tout l'hydroxyde. L'enrichissement est de 0,1% atomique de silicium. Le niveau de dommage créé est de 1,5 dpa en moyenne et de 2,5 dpa au maximum (calcul SRIM en mode full damage cascade).

Le film d'hydroxyde irradié aux ions Si possède les mêmes microstructure et composition cristalline que celui irradié aux ions Al. Les dommages créés par les deux irradiations sont les mêmes : il y a formation de cavité et de nanocristallites d'oxyde d'aluminium η -Al₂O₃.

L'hydroxyde irradié est re-corrodé à 70°C pendant 4 jours et dans 2,8L d'eau déminéralisée. Un enrichissement en silicium de 0,06% atomique ne semble pas avoir d'effet marqué sur la croissance de l'hydroxyde et sur la corrosion des échantillons. Cet enrichissement est peut-être trop faible pour pouvoir observer un effet.

Les dommages créés par les irradiations aux ions dans le métal et l'hydroxyde provoquent une augmentation de la corrosion de l'alliage et une accélération du développement du produit de corrosion. Pour savoir si ces irradiations ioniques permettent de se rapprocher des conditions trouvées en réacteur, des examens ont été réalisés sur des échantillons irradiés aux neutrons

5.4 CORROSION DE L'ALLIAGE 6061-T6 SOUS IRRADIATION NEUTRONIQUE

Des échantillons en alliage 6061-T6 ont été corrodés dans le réacteur expérimental nucléaire Osiris au CEA de Saclay. Ces irradiations ont permis de suivre l'évolution du produit de corrosion sous irradiation neutronique.

5.4.1 Conditions d'irradiation

L'expérience Floréal a été réalisée dans le but premier d'étudier la relaxation sous flux neutronique de plusieurs alliages d'aluminium dont le 6061-T6 [16]. Cette expérience a aussi permis de suivre la corrosion des alliages dans le réacteur [17]. Pour cela, des échantillons ont été irradiés dans le dispositif Floréal pour une dose reçue maximale de neutrons rapides (>1 MeV) de 10^{22} n_r/cm². L'irradiation s'est déroulée en plusieurs phases réparties entre 2006 et 2013.

Le dispositif Floréal a été immergé dans le cœur du réacteur Osiris [16]. Il contient sept étages sur lesquels sont placés les échantillons (Figure 5.17). Chaque étage accueille 4 éprouvettes fléchées et 4 éprouvettes non fléchées. Le dispositif mesure une soixantaine de centimètres au total et la hauteur des éprouvettes est d'environ 5 cm, la largeur de 3 mm et l'épaisseur est de 0,5 mm. Les échantillons en alliage 6061-T6 sont situés sur 4 étages du dispositif : 7 (en haut du cœur d'Osiris), 5, 3 et 1. La composition de l'alliage 6061-T6 utilisé est donnée dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Composition chimique massique de l'alliage 6061-T6 utilisé pendant l'expérience Floréal

| Eléments | Si | Mg | Cu | Fe | Mn | Cr | Zn | Al |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Teneur (% massique) | 0,53 | 1,08 | 0,22 | 0,38 | 0,06 | 0,18 | 0,22 | Reste |

L'eau de la piscine d'Osiris circule à travers les bobines : la température, la chimie de l'eau et la vitesse de circulation de l'eau sont fixées par les conditions de fonctionnement du cœur d'Osiris. Le pH de l'eau est de 6, la température varie de 40°C en entrée du dispositif à 44°C en sortie. La vitesse de circulation d'eau est en moyenne de 0,9 m/s. Le sens de circulation est ascendant.

L'expérience est composée de deux volets qui comportent huit phases chacun. Les huit phases d'irradiation sont de durée croissante. Entre chaque phase, le dispositif est retiré de l'eau. Une phase dure de quelques jours équivalents pleine puissance (JEPP) à trois cycles du réacteur Osiris, c'est-à-dire à environ 60 JEPP. Après les irradiations, des caractérisations d'échantillons non fléchés ont été réalisées dans le but de connaître la microstructure, la composition chimique et les épaisseurs de l'hydroxyde d'aluminium formé en réacteur.

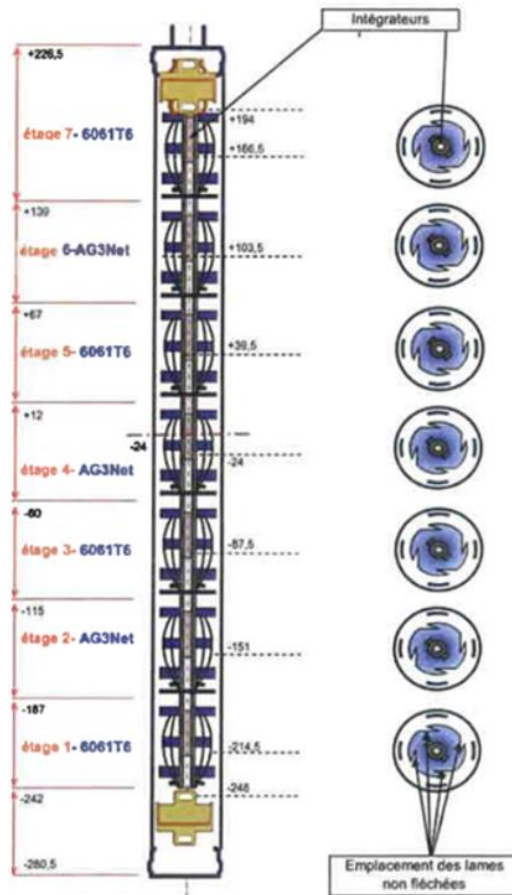


Figure 5.17 : Schéma du dispositif Floréal [16]

5.4.2 Microstructure de l'hydroxyde irradié

La Figure 5.18 présente des micrographies MEB du produit de corrosion irradié [18]. En surface, de nombreuses fissures et plusieurs desquamations de l'hydroxyde sont observées. Des microcristaux sont présents au fond des zones où l'hydroxyde a été arraché (Figure 5.18.b) : après la desquamation, la corrosion de l'alliage s'est poursuivie et un nouvel hydroxyde s'est formé.

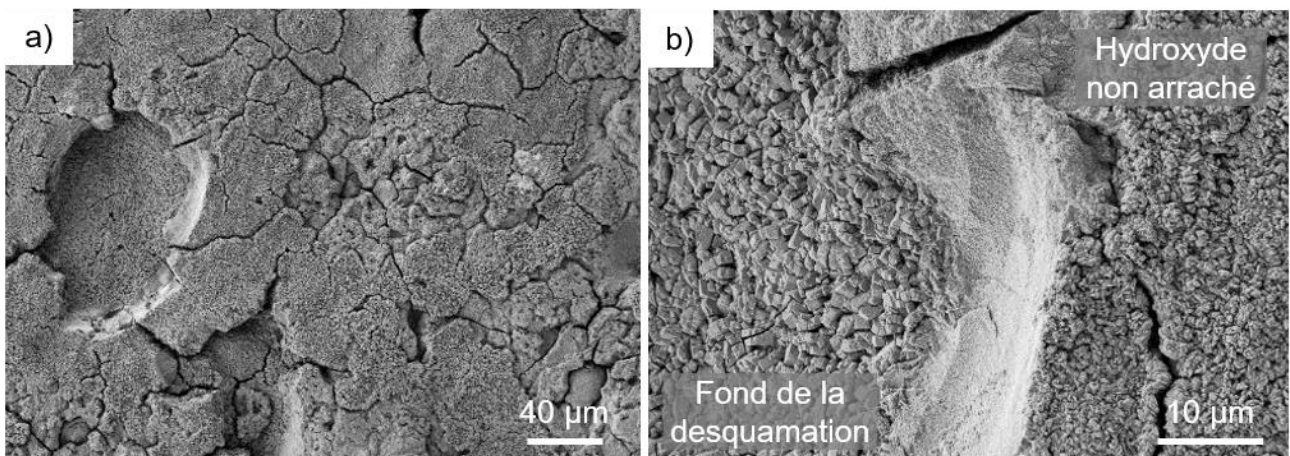


Figure 5.18 : Micrographies MEB de l'hydroxyde formé dans le réacteur Osiris pendant 560 jours à pH 6 et à 42°C, et ayant reçue une dose de $10^{22} n_r/cm^2$ ($E > 1MeV$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_{th}/cm^2$ ($E = 0,025 eV$) : (a) vue d'ensemble de la surface et (b) zoom sur une zone desquamée de l'hydroxyde [18].

La Figure 5.19 présente une fractographie du film d'hydroxyde irradié. Il est composé de trois couches :

- Une couche interne compacte est observée près du métal (Figure 5.19.c). Cette couche est très fragile : de nombreuses fissures dues à la rupture de l'échantillon y sont présentes. Son épaisseur est d'environ 5 μm . Aucune cavité ou pore n'est observé dans cette couche.
- Une couche intermédiaire d'aspect microporeux est présente au-dessus de la couche interne (Figure 5.19.b et c). Son épaisseur est d'environ 13 μm .
- La couche externe est composée de microcristaux parallélépipédiques de taille comprise entre 1 et 2 μm (Figure 5.19.b). Elle n'est pas systématiquement présente en surface.

Après les irradiations, le dispositif Floréal est resté trois jours dans l'eau du réacteur avant d'être retiré. La couche externe de microcristaux a pu se former par un processus de dissolution-précipitation de l'hydroxyde d'aluminium lors de cette attente.

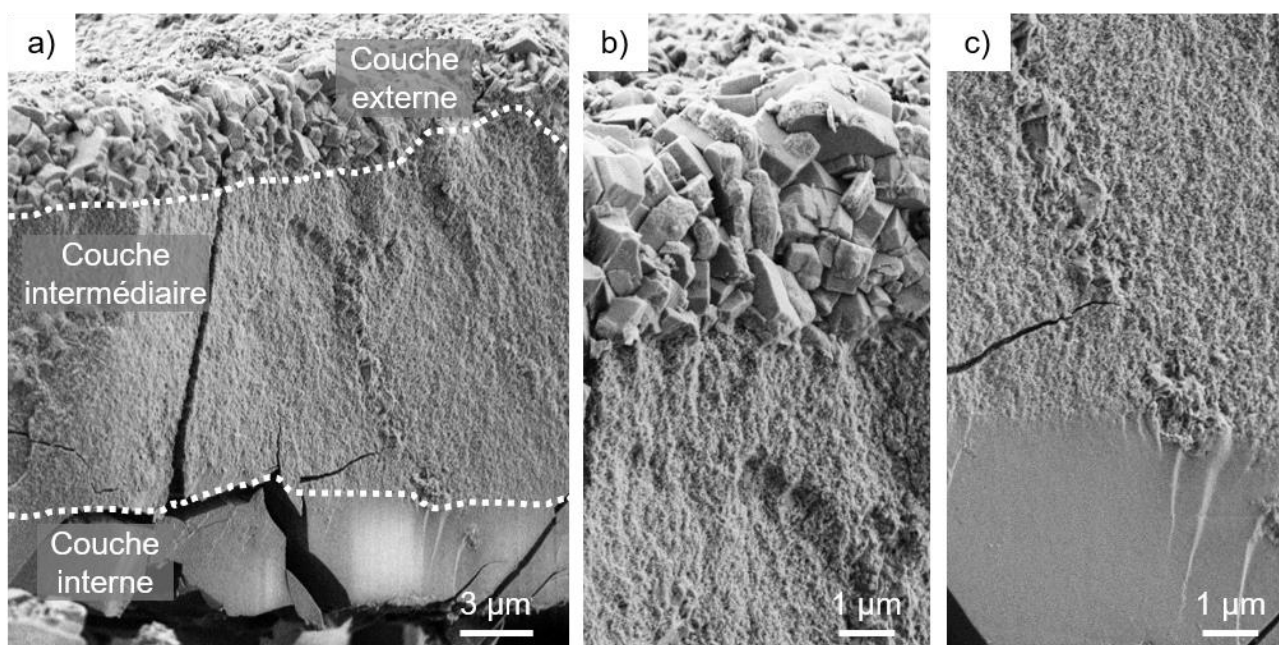


Figure 5.19 : Fractographies MEB de l'hydroxyde formé dans le réacteur Osiris pendant 560 jours à pH 6 et à 42°C, et pour des doses de $10^{22} n_r/\text{cm}^2$ ($E > 1\text{MeV}$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_{th}/\text{cm}^2$ ($E = 0,025\text{ eV}$) : (a) vue d'ensemble, (b) interface couches externe et intermédiaire et (c) interface couches interne et intermédiaire [18].

5.4.3 Composition chimique de l'hydroxyde irradié

La composition chimique de l'hydroxyde obtenu sur un échantillon irradié à des doses de $10^{22} n_r/\text{cm}^2$ ($E > 1\text{MeV}$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_{th}/\text{cm}^2$ ($E = 0,025\text{ eV}$) a été analysée par microsonde électronique (MASE) [19]. La Figure 5.20 présente une micrographie de la zone analysée. Plusieurs intermétalliques riches en fer (IMF) et Mg_2Si grossiers sont présents dans le métal. L'enrobage utilisé est un mélange d'étain et de bismuth. Des fissures sont présentes dans l'hydroxyde, elles semblent être dues polissage de l'échantillon et à la grande fragilité de l'hydroxyde.

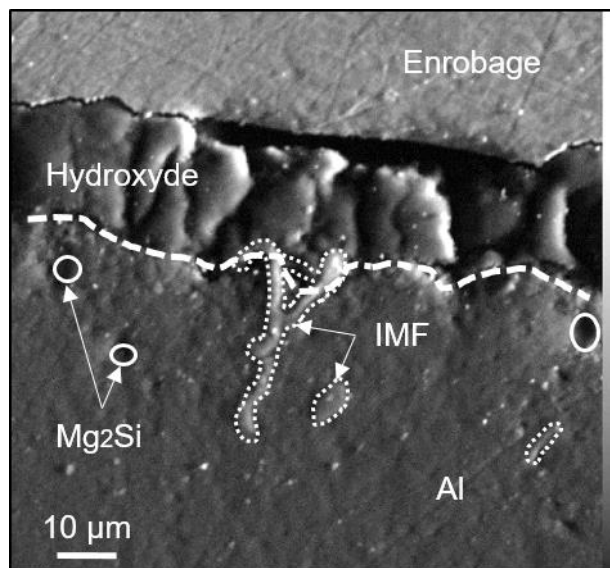


Figure 5.20 : Micrographie de la zone cartographiée de l'hydroxyde irradié pendant 560 jours à pH 6 et à 42°C, et pour des doses de $10^{22} n_t/cm^2$ ($E > 1MeV$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_t/cm^2$ ($E = 0,025eV$), (MASE, électron secondaire).

La Figure 5.21 présente les cartographies X quantitatives des éléments chimiques oxygène, aluminium, magnésium, silicium, zinc et fer correspondant à la Figure 5.20. Plusieurs observations peuvent être faites à partir des cartographies :

- Deux intermétalliques riches en fer se trouvent dans l'hydroxyde. Ces deux intermétalliques provoquent une légère accélération locale du front d'oxydation de la matrice d'aluminium (flèches oranges sur la Figure 5.21). Le comportement des intermétalliques est cathodique par rapport à la matrice et correspond à ce qu'il a été observé sur les échantillons non irradiés : ils provoquent une corrosion localisée de la matrice.
- Deux Mg_2Si grossiers se trouvent dans l'alliage et proches de l'interface métal/hydroxyde. Ces deux précipités contiennent de l'oxygène : ils se corrodent préférentiellement (flèches vertes foncées sur la Figure 5.21). Ce comportement est anodique et correspond à ce qui a été observé hors irradiation.
- Un enrichissement en silicium est observé dans l'hydroxyde proche du métal. Cet enrichissement est dû à la transmutation de l'aluminium en silicium sous l'action des neutrons thermiques et correspond à ce qui a été observé dans la littérature [3, 4].
- Du zinc est présent dans tout l'hydroxyde. Cet élément chimique est également présent dans l'enrobage, il semble donc que le zinc dans l'hydroxyde provienne de cet enrobage et qu'il y ait eu une contamination lors du polissage.
- Il y a un appauvrissement en magnésium dans la partie corrodée de l'échantillon : le magnésium est très soluble en milieu aqueux, une fois oxydé, il est relâché en solution [20].

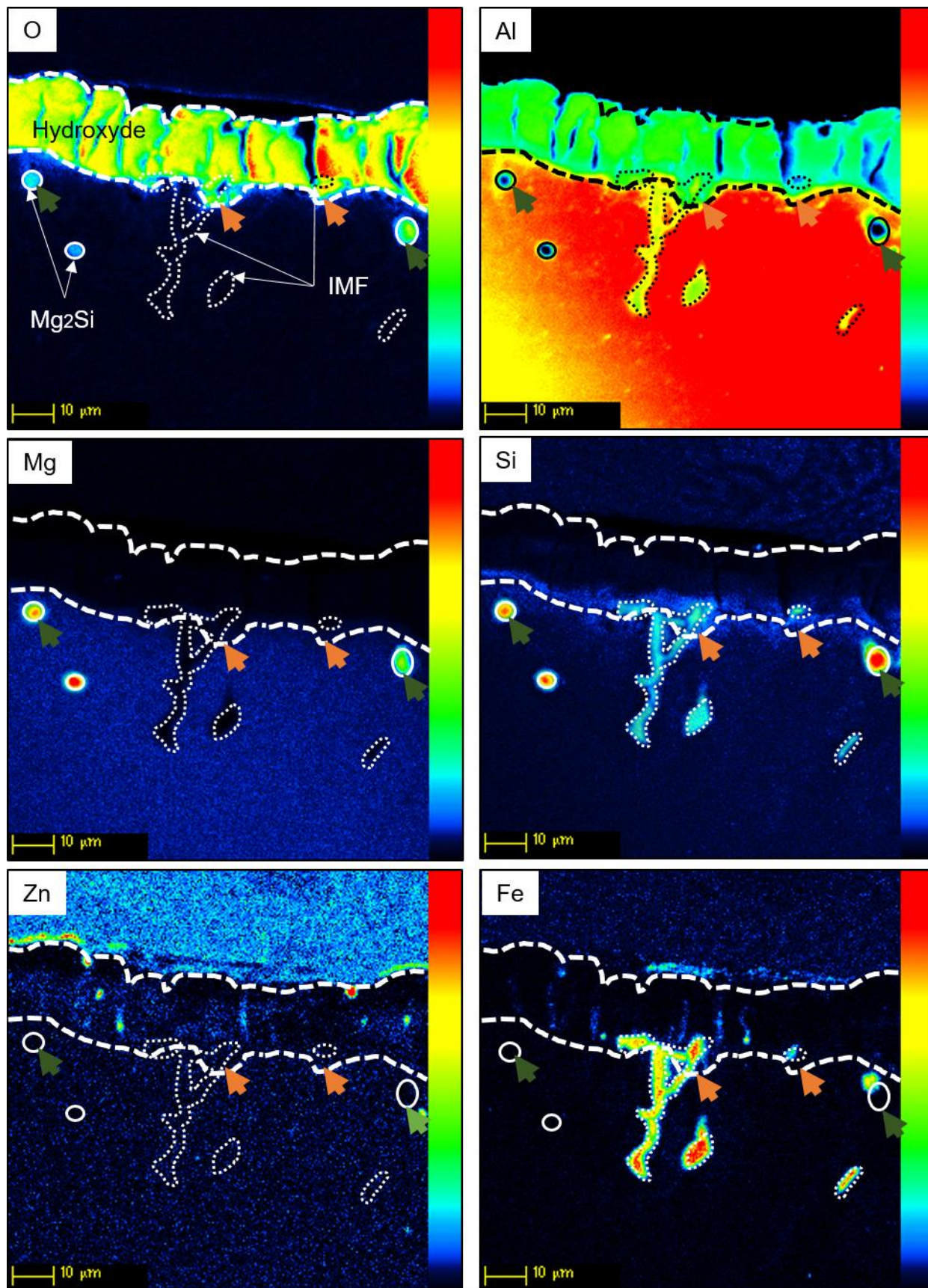


Figure 5.21 : Cartographies X des éléments chimiques O, Al, Mg, Si, Zn et Fe (MASE) correspondant à la micrographie en Figure 5.20, obtenues après irradiation pendant 560 jours à pH 6 et à 42°C, et pour des doses de 10^{22} n_f/cm^2 ($E > 1\text{MeV}$) et $6,5 \cdot 10^{22}$ n_{th}/cm^2 ($E = 0,025$ eV) [19].

Dans le but de mieux appréhender l'enrichissement en silicium et l'appauvrissement en magnésium de l'hydroxyde, des profils quantitatifs massiques de ces éléments chimiques ont été réalisés par sonde électronique (MASE) et sont présentés sur la Figure 5.22.

La teneur en silicium est au maximum de 1,5% massique dans l'hydroxyde contre environ 0,5 % massique dans l'alliage neuf (teneur correspondant à la composition chimique de l'alliage donnée dans le Tableau 5.3). La zone enrichie a une épaisseur de 5 μm dans l'hydroxyde, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche interne compacte observée dans la partie précédente. L'enrichissement en silicium concerne donc uniquement la couche interne du film.

La teneur en magnésium passe d'environ 1% massique dans l'alliage à une valeur quasi nulle à partir d'une distance de 5 μm dans l'hydroxyde. Le magnésium est donc présent uniquement dans la couche interne du film. Le profil décroissant du magnésium indique un relâchement de cet élément en solution après diffusion à travers les couches intermédiaire et externe.

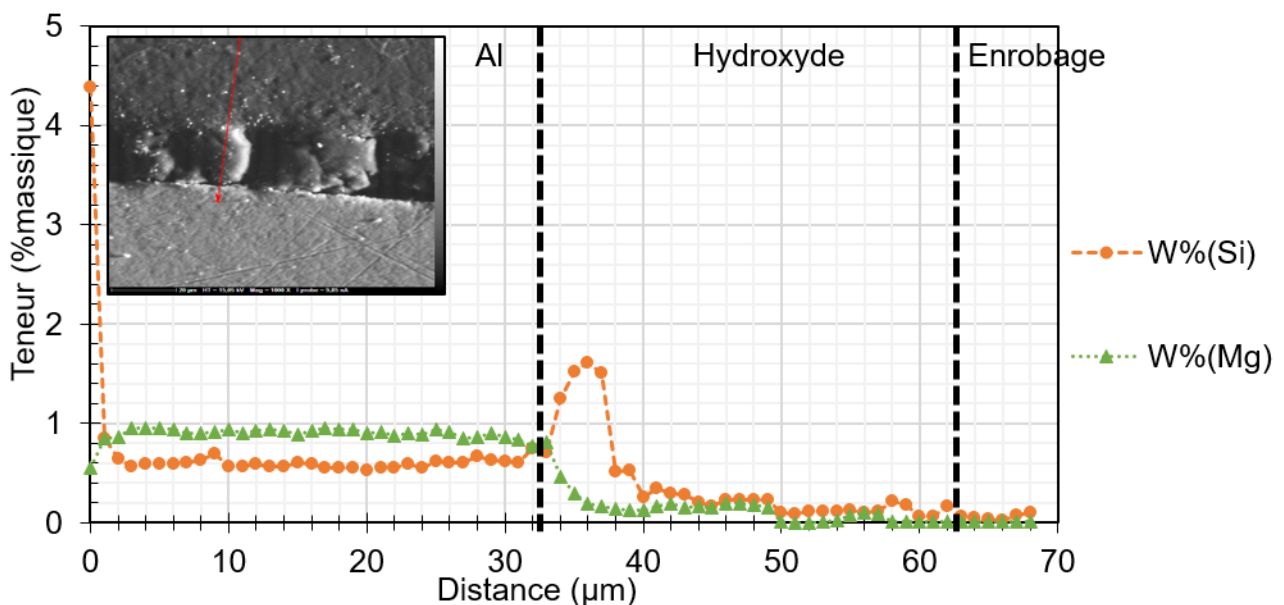


Figure 5.22 : Profil des éléments chimiques Mg et Si (MASE) réalisé sur un échantillon irradié pendant 560 jours à pH 6 et à 42°C, et pour des doses de $10^{22} n_i/\text{cm}^2$ ($E > 1\text{MeV}$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_{th}/\text{cm}^2$ ($E = 0,025\text{ eV}$) [19].

Ainsi, la couche interne sous irradiation neutronique est composée d'un mélange d'hydroxydes d'aluminium, et de magnésium, et d'oxyde de silicium. Tandis que les couches intermédiaire et externe sont uniquement composées d'hydroxydes d'aluminium.

5.4.4 Croissance de l'hydroxyde sous irradiation neutronique

Après irradiation, certains échantillons ont été observés au microscope optique pour mesurer l'épaisseur d'hydroxyde [17, 21–24]. Pour pouvoir apprécier l'effet de l'irradiation neutronique, ces mesures sont comparées aux données issues de l'expérience Baccara [25]. Durant cette expérience, des échantillons ont été corrodés dans une boucle de corrosion permettant un renouvellement du milieu à 50°C et à un pH constant de 5,7 (Expérience Baccara détaillée dans le Chapitre 1). Les épaisseurs d'hydroxyde obtenues avec et sans irradiation neutronique sont présentées sur la Figure 5.23.

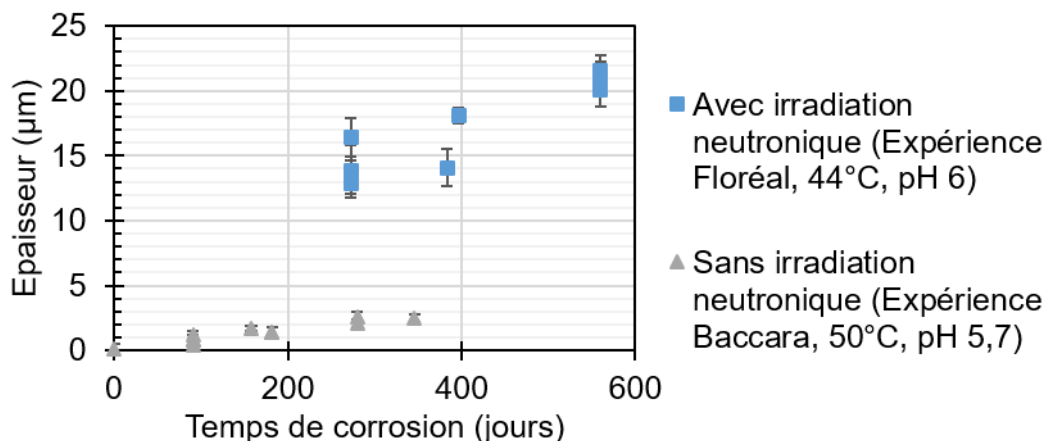


Figure 5.23 : Epaisseurs d'hydroxyde obtenues avec et sans irradiation neutronique à 40/50°C et à pH 6 (tracé à partir de [21–24] pour Floréal et de [25] pour Baccara).

Les épaisseurs d'hydroxyde sont bien plus importantes sous flux neutronique que sans : l'irradiation provoque une augmentation de la cinétique de corrosion de l'alliage.

Cependant, en absence d'examen supplémentaires, il n'est pas possible d'expliquer quelle est la principale raison de l'augmentation de la croissance du film d'hydroxyde. Selon les irradiations ioniques réalisées dans cette thèse et présentées auparavant, l'augmentation de la corrosion de l'alliage pourrait être due aux défauts créés dans le métal par les neutrons rapides (augmentation de la densité de dislocations et amorphisation des dispersoïdes) ou bien dans l'hydroxyde (changement de microstructure des microcristaux, formation de pores/cavités dans la couche intermédiaire du film).

5.4.5 Bilan

L'alliage 6061-T6 a été corrodé sous irradiation neutronique dans le réacteur nucléaire expérimental Osiris au CEA de Saclay, pendant 18 mois équivalents pleine puissance à 42°C et à pH 6. Les doses maximales reçues par les échantillons sont de 10^{22} n_r/cm² (E>1MeV) et $6,5 \cdot 10^{22}$ n_{th}/cm² (E=0,025 eV).

Après les irradiations, le film d'hydroxyde est composé de trois couches : une couche interne compacte en contact avec le métal, une épaisse couche microporeuse intermédiaire et une fine couche externe de microcristaux parallélépipédiques. Une analyse de composition chimique révèle un enrichissement en silicium de la couche interne. L'irradiation neutronique provoque aussi une accélération de la corrosion de l'alliage et une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde.

5.5 COMPARAISON DES IRRADIATIONS NEUTRONIQUE ET IONIQUE

Les examens réalisés lors de cette thèse sur l'hydroxyde irradié aux neutrons et lors des irradiations aux ions sur le métal et l'hydroxyde permettent de comparer ces deux types d'irradiation.

Plusieurs similarités sont observées entre les irradiations neutroniques et ioniques. Ces similarités sont résumées dans le Tableau 5.4.

Les deux types d'irradiations favorisent la formation de boehmite au détriment de la bayérite à une température de corrosion porche de 70°C.

Le film d'hydroxyde possède la même microstructure multicouche en réacteur et sous irradiation ionique. Les neutrons favorisent la couche intermédiaire : elle est la plus épaisse des trois en réacteur ; alors qu'avec des ions, il s'agit de la couche interne.

En réacteur, il est observé un enrichissement en silicium de la couche interne. Il est possible d'enrichir en silicium l'hydroxyde par l'utilisation d'ions Si lors d'irradiation ionique. Cependant, à cause des contraintes techniques (flux maximal d'ions), de longs temps d'irradiation sont nécessaires. Par exemple, dans cette thèse, un enrichissement en Si de 0,1 % atomique a été atteint avec un flux maximal d'ions et pour 3 jours d'irradiation.

Les deux types d'irradiations provoquent une augmentation de la croissance de l'hydroxyde et de la corrosion de l'aluminium.

Tableau 5.4 : Similarités entre les irradiations ioniques et neutroniques

| | Irradiation ionique | Irradiation neutronique |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Phases cristallines de l'hydroxyde | Boehmite (phase principale) et bayérite | Boehmite (phase principale) et bayérite (DRX, cf. Chapitre 1) [3, 5] |
| Microstructure multicouche de l'hydroxyde | Oui, importante couche interne | Oui, importante couche intermédiaire |
| Composition chimique de l'hydroxyde | Enrichissement Si possible avec utilisation ions Si | Enrichissement Si (couche interne) |
| Cinétique de croissance de l'hydroxyde | Augmentation | Augmentation |
| Cinétique de corrosion de l'aluminium | Augmentation | Augmentation |

Dans la littérature [6, 26, 27], des modèles empiriques de croissance de l'hydroxyde sont utilisés pour prédire les épaisseurs d'hydroxyde à la surface des alliages d'aluminium en fonction des conditions de fonctionnement des réacteurs expérimentaux nucléaires. Ces modèles sont ajustés à partir de données obtenues lors d'essais en boucle de corrosion.

Dans le but d'adapter ces modèles aux basses températures (<70°C), il est nécessaire d'effectuer des essais supplémentaires en boucle de corrosion (cf. Chapitre 4). Pour se rapprocher des conditions trouvées en réacteur, des irradiations doubles faisceaux aux ions Al et Si pourraient être utilisées sur des échantillons corrodés pour irradier à la fois le métal et l'hydroxyde : un faisceau d'ions Si pourrait enrichir l'hydroxyde pendant que le deuxième faisceau d'ions Al crée des dommages dans le métal.

Les irradiations aux ions provoquent une déshydratation de l'hydroxyde. Cette dernière se traduit par la formation de nanocristallites d'oxyde d'aluminium η -Al₂O₃. Cependant, une rapide et totale réhydratation de l'hydroxyde est observée : malgré cette déshydratation, les irradiations aux ions pourraient être couplées à des essais en boucle de corrosion.

5.6 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Dans le but de mieux comprendre les effets de l'irradiation sur la corrosion de l'alliage, des irradiations aux ions ont été réalisées :

- Dans le but de connaître l'effet des dommages d'irradiation dans la matrice sur sa corrosion, une irradiation aux ions Al a été effectuée avec un dommage d'au maximum 8 dpa dans la matrice d'aluminium. Une amorphisation des dispersoïdes et une augmentation du nombre de dislocations sont observées dans la partie irradiée de l'alliage.

Après l'irradiation, les échantillons sont corrodés à 70°C durant 4 jours dans 2,8L d'eau déminéralisée. Une accélération de la dégradation de l'aluminium irradié est observée.

- Dans le but de connaître les dommages créés par l'irradiation dans l'hydroxyde, deux irradiations successives aux ions Al d'énergie 1,2 puis 5 MeV ont été faites sur l'hydroxyde pour l'irradier sur toute sa profondeur. Les dommages sont de 1,5 dpa en moyenne et 2,5 dpa au maximum. L'hydroxyde irradié a été obtenu à la suite d'essai de corrosion à 70°C, dans 2,8L d'eau déminéralisée pendant 7 jours.

L'irradiation cause un changement de microstructure des microcristaux de l'hydroxyde (d'origine parallélépipédique, ils deviennent globulaire) et la création de cavités. Elle provoque aussi une déshydratation de l'hydroxyde : l'hydroxyde se transforme en oxyde d'aluminium η -Al₂O₃.

Les échantillons irradiés sont re-corrodés à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée pendant 4 jours. L'hydroxyde est parfaitement réhydraté après cet essai de corrosion. L'irradiation provoque une augmentation de la croissance de l'hydroxyde et de l'oxydation de l'alliage. Elle favorise la formation de boehmite au détriment de la bayérite.

- Dans le but de connaître l'effet de l'enrichissement en silicium sur la croissance de l'hydroxyde, deux irradiations successives aux ions Si d'énergie 1,6 puis 8 MeV ont été faites sur l'hydroxyde. L'enrichissement est de 0,06 % atomique. Les dommages créés dans l'hydroxyde sont les mêmes que pour l'irradiation aux ions Al (formation de cavités, un changement de microstructure des microcristaux et déshydratation).

L'enrichissement en silicium ne semble pas avoir d'effet marqué sur la croissance de l'hydroxyde et sur la corrosion de l'alliage. Cela pourrait venir d'un trop faible enrichissement.

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus lors d'une irradiation aux neutrons dans le réacteur Osiris au CEA de Saclay. Cette irradiation s'est déroulée à 42°C, à pH constant 6 et jusqu'à 18 mois. Les doses

maximales reçues sont de $10^{22} n_r/cm^2$ ($E > 1 MeV$) et $6,5 \cdot 10^{22} n_{th}/cm^2$ ($E = 0,025 eV$). Le film d'hydroxyde a une microstructure multicouche et sa couche interne est enrichie en silicium à hauteur de 1,5 % massique. L'irradiation provoque une accélération de la corrosion de l'alliage et de la croissance de l'hydroxyde. Ces deux dernières observations peuvent être dues aux dommages créés dans la matrice (amorphisation des dispersoïdes et augmentation du nombre de dislocations) et/ou dans l'hydroxyde (prédominance de la boehmite qui est naturellement hydraté).

Les irradiations aux ions présentées dans ce chapitre permettent de mieux comprendre les phénomènes dus à l'irradiation mais d'autres dommages pourraient aussi expliquer l'accélération de l'oxydation de l'aluminium en réacteur.

Enfin, pour des dommages supérieurs à 60 dpa, il est observé la formation de cavités dans l'alliage sous irradiation ionique et neutronique [8]. Ainsi, des irradiations à forts dommages ($> 60 dpa$) suivies d'essais de corrosion pourraient être menées.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5

- [1] P. D. Neumann, 'Corrosion in the Oak Ridge Research Reactor Core-Cooling System', Oak Ridge National Laboratory, ONRL-60497, 1960.
- [2] P. D. Neumann, 'The corrosion of aluminium alloys in the Oak Ridge Research Reactor', Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3151, 1961.
- [3] B. Kapusta, 'Synthèse des caractérisations du casier aléolé en AG3-NET irradié de 1966 à 1996 dans Osiris', CEA Saclay, document technique DNM DMN/SEMI/LCMI/2006-027/A, 2006.
- [4] D. Nabhan, 'Etude de la corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage de combustible nucléaire : effet de l'état de surface, du pH et d'une irradiation aux ions', Thèse de doctorat, Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon, Université Montpellier 2, CEA Saclay, 2014.
- [5] M. Wintergerst, 'Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux.', Thèse de doctorat, Université Paris XI, U.F.R Scientifique d'orsay, Saclay, 2010.
- [6] Y. S. Kim, G. L. Hofman, A. B. Robinson, J. L. Snelgrove, and N. Hanan, 'Oxidation of aluminum alloy cladding for research and test reactor fuel', *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 2, pp. 220–228, Aug. 2008.
- [7] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, 'SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)', *19th Int. Conf. Ion Beam Anal.*, vol. 268, no. 11, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [8] V. Garric, 'Etude du gonflement par cavités d'un alliage d'aluminium irradié sous faisceau d'ions', Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Saclay, 2019.
- [9] R. Rothbauer, F. Zigan, and H. O'Daniel, 'Verfeinerung der Struktur des Bayerits, $Al(OH)_3$ ', *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 125, no. 1–6, p. 317, 2015.
- [10] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann, and R. T. Tettenhorst, 'The crystal structure of boehmite', *Clays Clay Miner.*, vol. 27, no. 2, pp. 81–86, 1979.
- [11] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Arizona. Wiley (Interscience)., vol. 1. Second edition. University of Arizona, Tucson, 1965.

- [12] D. B. Tilley and R. A. Eggleton, 'The Natural Occurrence of Eta-Alumina (η -Al₂O₃) in Bauxite', *Clays Clay Miner.*, vol. 44, Jan. 1996.
- [13] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminium*. ALCOA Laboratories, 1987.
- [14] J. Aad, 'Dégradation chimique et mécanique de l'alumine en phase aqueuse : mécanisme et inhibition en conditions ambiantes et hydrothermales', Thèse de doctorat, Université pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [15] R. K. Hart, 'The formation of films on aluminium immersed in water', *Trans Faraday Soc*, vol. 53, pp. 1020–1025, 1956.
- [16] P. Gavoille, C. Duguay, and C. Dumas, 'Irradiation Floréal : résumé des phases 1-16', Ensemble de documents techniques DMN pour les phases 1 à 16, 2013 2008.
- [17] B. Kapusta, 'Exploitation des résultats de corrosion de l'alliage 6061-T6 irradié dans le dispositif FLOREAL d'OSIRIS', CEA, Saclay, Note Technique CEA/DEN/DANS/DMN/SEMI/LM2E/DO/ 19-046, 2019.
- [18] C. Mallet, 'Fractographie MEB après pliure et examen MEB de surface de 2 lames Floréal', CEA, Saclay, Fiche d'essai LM2E 18-042 (MEB), 2018.
- [19] L. Belin, 'Examens microsonde de la couche d'oxyde sur la lame Y125 en AA-6061-T6 irradiée dans Floréal', CEA Saclay, Saclay, Fiche d'essai LPCMI 19-516 (Microsonde), 2019.
- [20] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Villars, 1963.
- [21] B. Dhe, 'Floréal : Métallographies sur 2 lames en 6061-T6', CEA, Saclay, Fiche d'essai LM2E 16–013 (Métallographie), 2016.
- [22] B. Dhe, 'Floréal : Métallographies sur 3 lames en 6061-T6', CEA, Saclay, Fiche d'essai LM2E 17–003 (Métallographie), 2017.
- [23] H. Bouyssou, 'Floréal : Métallographies sur 5 lames en 6061-T6', CEA, Saclay, Fiche d'essai LM2E 17–015 (Métallographie), 2017.
- [24] H. Bouyssou, 'Floréal : Métallographies sur 4 lames en 6061-T6', CEA, Saclay, Fiche d'essai LM2E 18-036 (Métallographie), 2018.
- [25] S. Cathalau, R. Mombellet, A. Vivet, and P. Schindler, 'Programme expérimental érosion/corrosion de l'aluminium 6061-T6 pour le RJH, résultats de la 3ème et 4ème phase de 2000 heures et synthèse de l'essai 6', CEA Cadarache, Document technique DEN, 2009.
- [26] S. J. Pawel, G. L. Yoder, C. D. West, and B. H. Montgomery, 'The development of a preliminary correlation of data on oxide growth on 6061 aluminium under ANS thermal-hydraulic conditions', *ORNL/TM-11517*, 1990.
- [27] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, J. L. English, and J. G. Rainwater, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part III : Final report on tests relative of the high-flux isotop reactor', Oak Ridge, TN, USA, 1961.

SYNTHESE ET PERSPECTIVES DE LA THESE :

Les MTRs (Material Test Reactors) sont des réacteurs expérimentaux nucléaires utilisés pour réaliser des irradiations de matériaux et pour produire des radio-isotopes médicaux [1]. Grâce à leur bonne transparence aux neutrons et à leur faible activation sous irradiation neutronique, les alliages d'aluminium sont utilisés dans les MTRs pour les gaines de combustible et pour les éléments de structure du cœur. Dans le milieu aqueux de refroidissement du cœur, ces alliages se corrodent et un film d'hydroxyde d'aluminium recouvre leur surface. Ayant une faible conductivité thermique, ce film dégrade les échanges thermiques entre les éléments du cœur et le milieu aqueux, ce qui peut mener à une surchauffe. Il est donc important de pouvoir déterminer les épaisseurs du film. Pour cela, il existe dans la littérature des modèles empiriques qui permettent d'estimer les épaisseurs d'hydroxyde selon les conditions de fonctionnement des réacteurs. Ils sont de la forme [2–4] :

$$X_{hydroxyde} = (X_o^{p+1} + (p + 1) * k * t)^{1/(1+p)}$$

Avec $X_{hydroxyde}$ l'épaisseur d'hydroxyde, X_o l'épaisseur d'oxyde avant immersion et t le temps de corrosion. Les coefficients p et k dépendent de la température, du pH, du flux de chaleur et de la vitesse d'écoulement. Ils sont ajustés à partir de données obtenues lors d'essais en boucle de corrosion. Les conditions de ces essais sont résumées dans le Tableau 6.1.

L'effet de l'irradiation neutronique est pris en compte par l'ajout d'un coefficient constant uniquement dans l'un des modèles de la littérature. Ce coefficient a été obtenu à la suite d'essais en réacteur.

Dans les futurs MTRs, l'alliage d'aluminium 6061-T6 a été choisi pour les éléments de structure du cœur nucléaire. Avec cette application, cet alliage sera corrodé dans les conditions détaillées dans le Tableau 6.1. Ces conditions sont en dehors du domaine d'application des modèles empiriques évoqués si dessus en particulier pour le flux de chaleur et la température. Les modèles existants doivent donc être adaptés. L'effet de l'irradiation neutronique doit être affiné dans les modèles.

Tableau 6.1 : Domaine d'application des modèles empiriques [2–4] et conditions de corrosion des éléments de structure du cœur nucléaire dans les MTRs

| Paramètre de corrosion | Domaine d'application des modèles empiriques de la littérature | Conditions de corrosion des structures du cœur nucléaire |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Température | Entre 105 et 260 °C | Entre 70 et 100°C au maximum |
| Pression | Entre 5 et 66 bars | Jusqu'à 12 bar |
| Flux de chaleur | 0,7 et 20 MW/m ² | Jusqu'à 0,2 MW/m ² |
| pH | Entre 4,5 et 6,5 | Entre 5 et 6 |
| Vitesse d'écoulement | Entre 3 et 28 m/s | Jusqu'à 15 m/s |

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier le comportement en corrosion de l'alliage 6061-T6 dans les conditions représentatives des structures du cœur : Quels sont les caractéristiques du produit de corrosion dans ces conditions ? Quels sont les impacts des différents paramètres (pression, température et pH) sur la

corrosion de cet alliage ? Est-il possible de se rapprocher des conditions trouvées en réacteurs avec des irradiations ioniques ? Comment adapter les modèles empiriques ?

Pour répondre à ces questions, trois principaux axes d'études ont été choisis. Le premier axe concerne la caractérisation et la croissance du produit de corrosion (microstructure, composition chimique et structures cristalline) à 70°C qui est la température de fonctionnement nominale envisagée. Le deuxième porte sur des études paramétriques réalisées pour évaluer les effets de la température, de la pression et du pH sur la croissance de l'hydroxyde d'aluminium. Et enfin, le dernier axe s'intéresse à l'impact des irradiations ioniques et neutroniques sur la corrosion de l'alliage 6061-T6. Pour ces trois axes, plusieurs essais de corrosion ont été réalisés et sont résumés dans le Tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Conditions de corrosion des différents essais des trois axes d'étude de la thèse

| Axe d'études | | Volume | Température | Pression | Solution | Durée |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|-------------|-----------|--------------------------------------|----------------|
| | | L | °C | Bar | | Jours |
| Caractérisation et croissance du produit de corrosion | | 2,8 | 70 | 0,5 | pH = 5 (acide nitrique dilué) | Entre 10 et 90 |
| Etudes paramétriques | Effet de la température | 0,065L | 70 et 100 | 0,5 | pH = 6 (acide nitrique dilué) | 33 |
| | Effet de la pression | 0,065L | 70 | 0,5 et 12 | pH = 5 (acide nitrique dilué) | Entre 15 et 45 |
| | Effet du pH | 0,065 et 2,8 | 70 | 0,5 | pH = 5 et 7,5 (acide nitrique dilué) | Entre 10 et 45 |
| Effet de l'irradiation ionique sur l'hydroxyde et sur la corrosion de l'alliage 6061-T6 | | 2,8 | 70 | 0,5 | Eau déminéralisée | Entre 4 et 11 |

Dans la littérature, il y a peu d'études s'intéressant au produit de corrosion formé à 70°C [5, 6] et en particulier, il n'a pas été caractérisé. Ainsi, dans un premier temps, dans cette thèse, cette caractérisation a été faite. L'alliage 6061-T6 est soumis à deux types de corrosion lorsqu'il est oxydé en autoclave : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée provoque la formation d'un film composé de trois couches :

- La couche interne en contact avec le métal est compacte et composée de boehmite nanocristalline (γ -AlOOH). Elle se forme par croissance interne.
- La couche intermédiaire est composée de nanocristallites de boehmite en forme d'aiguilles. Ces nanocristallites proviennent de la couche interne : les grains de la boehmite nanocristalline croient par vieillissement pour former des « fibres ».
- La couche externe est composée de microcristaux parallélépipédiques de bayérite (α -Al(OH)₃). Elle se forme par précipitation d'ions Al(III) en solution à la surface des échantillons.

La corrosion localisée est due à un couplage galvanique entre les précipités micrométriques de l'alliage et la matrice d'aluminium. Il y a deux familles de précipités : les intermétalliques riches en fer (IMF) et les Mg₂Si grossiers. Les intermétalliques provoquent une accélération locale du front d'oxydation de la matrice

d'aluminium : ils sont à l'origine de la formation d'amas d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'alliage. Une fois que l'aluminium entourant les IMF est entièrement oxydé, ces précipités se corrodent : une dissolution partielle de l'aluminium des IMF se produit et un oxyde de fer se forme. La formation de cet oxyde de fer et d'hydroxyde d'aluminium passive progressivement les amas : leur croissance ralentit puis est stoppée à partir d'une certaine profondeur dans l'alliage.

Les Mg_2Si grossiers se corrodent préférentiellement par rapport à la matrice d'aluminium. Cette corrosion se traduit par une dissolution partielle du magnésium et par la formation d'un oxyde de silicium.

La corrosion localisée de l'alliage 6061-T6 se traduit par une surépaisseur très locale d'hydroxyde d'aluminium. Les essais réalisés dans cette thèse montrent que ce type de corrosion semble être secondaire devant la corrosion généralisée et ne semble pas être à prendre en compte dans les modèles empiriques avec le niveau de précision envisagé.

Dans un deuxième temps, dans le but d'adapter les modèles empiriques à basse température (entre 70 et 100°C), des études paramétriques ont été réalisées : différentes températures (70 et 100°C), pressions (0,5 et 12 bar), et pH (5 et 7,5) ont été testés.

Les deux températures, 70 et 100°C, ont été testées lors d'essais réalisés dans 0,065L de solution à un pH de 6 et à 0,5 bar. Les échantillons sont d'avantage corrodés à 70°C qu'à 100°C. Cela est dû à un changement de phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium dans la couche externe du film : la bayérite ($\alpha-Al(OH)_3$) formée à 70°C protège moins bien le métal de l'oxydation que la boehmite ($\gamma-AlOOH$) formée à 100°C.

Les deux pressions, 0,5 et 12 bar, ont été testées à 70°C dans 0,065L de solution à un pH initial de 5. Il n'est pas observé d'effet de la pression sur la corrosion de l'alliage 6061-T6. Ce paramètre n'est pas à prendre en compte dans les modèles.

Les pH moyens d'essai 5 et 7,5 ont été obtenus par l'utilisation de deux volumes de solution : 0,065 et 2,8L. Le pH augmente de 5 à 7,5 dans 0,065L. Le pH reste relativement constant à 5 dans 2,8L. Les échantillons sont moins corrodés à un pH de 5 dans 2,8L. Les augmentations de pH dans 0,065L semblent être dues à la corrosion des Mg_2Si grossiers : la corrosion de ces précipités entraîne un relâchement d'ions Mg^{2+} en solution et la production de groupements hydroxyles OH^- .

Les études paramétriques réalisées lors de cette thèse mettent en évidence la nécessité de séparer l'épaisseur de la couche interne de celle de la couche externe à 70°C. En effet, ces deux couches n'ont pas la même structure cristalline et elles ne présentent pas le même comportement vis-à-vis des paramètres de corrosion, en particulier le pH : le pH a un effet très marqué sur la couche externe alors qu'il n'y a pas d'impact sur la couche interne. Cependant, les données obtenues lors des études paramétriques ne permettent pas d'adapter les coefficients des modèles empiriques à 70°C avec suffisamment de précision : dans 2,8L de solution, les épaisseurs d'hydroxyde sont relativement constantes dans le temps et dans 0,065L de solution, les variations du pH entraînent une trop grande dispersion des points pour une adaptation fiable des modèles. Davantage d'études avec des temps plus longs (jusqu'à un an) seraient nécessaires pour modifier avec précision les modèles existants.

Dans un troisième temps, dans le cœur des réacteurs expérimentaux nucléaires, l'alliage 6061-T6 est irradié aux neutrons. Plusieurs études ont montré que l'irradiation neutronique augmente la vitesse de dégradation de l'alliage 6061-T6 [7, 8] et que sous l'action du flux neutronique thermique, l'aluminium se transmute en silicium et l'hydroxyde s'enrichit en silicium [9–11]. L'irradiation influence donc la croissance de l'hydroxyde.

Cependant, ce paramètre n'a pas pu être pris en compte dans les modèles empiriques avec suffisamment de précision à cause de la difficulté à évaluer son impact sur la corrosion de l'alliage 6061-T6. Des études supplémentaires sont donc nécessaires. En particulier, dans cette thèse, des irradiations aux ions ont été réalisées dans le but de savoir s'il est possible de se rapprocher des conditions trouvées en réacteurs lors d'essais de corrosion sur des échantillons non actifs.

Dans le but de connaître l'effet des dommages d'irradiation dans l'alliage sur la corrosion, une irradiation aux ions Al a été effectuée avec un dommage d'au maximum 8 dpa dans la matrice d'aluminium. Une amorphisation des dispersoïdes et une augmentation du nombre de dislocations sont observées. Après l'irradiation, les échantillons sont corrodés à 70°C durant 4 jours dans 2,8L d'eau déminéralisée. Une accélération de la dégradation de l'aluminium irradié est observée.

Dans le but d'identifier les dommages créés par l'irradiation dans l'hydroxyde, deux irradiations successives aux ions Al d'énergie 1,2 puis 5 MeV ont été faites sur des échantillons corrodés. Les dommages sont de 2,5 dpa au maximum. L'hydroxyde irradié a été obtenu à la suite d'essai de corrosion à 70°C, dans 2,8L d'eau déminéralisée pendant 7 jours. L'irradiation cause un changement de microstructure des microcristaux de l'hydroxyde (d'origine parallélépipédique, ils deviennent globulaires) et la création de cavités. Elle provoque aussi une déshydratation de l'hydroxyde : celui-ci se transforme en oxyde d'aluminium η -Al₂O₃. Les échantillons irradiés sont re-corrodés à 70°C dans 2,8L d'eau déminéralisée pendant 4 jours. L'hydroxyde est parfaitement réhydraté après cet essai de corrosion. Il est observé une augmentation de la croissance de l'hydroxyde et de l'oxydation de l'alliage sur les échantillons irradiés.

Dans le but de connaître l'effet de l'enrichissement en silicium sur la croissance de l'hydroxyde, deux irradiations successives aux ions Si d'énergie 1,6 puis 8 MeV ont été faites sur l'hydroxyde. L'enrichissement est de 0,06 % atomique. Les dommages créés dans l'hydroxyde sont les mêmes que pour l'irradiation aux ions Al (formation de cavités, un changement de microstructure des microcristaux et déshydratation). Les conditions de corrosion sont également les mêmes. L'enrichissement en silicium ne semble pas avoir d'effet marqué sur la croissance de l'hydroxyde et sur la corrosion de l'alliage. Cela semble être dû à un trop faible enrichissement ou bien à une durée de corrosion trop faible.

Les résultats des irradiations ioniques ont été comparés à ceux obtenus lors d'une irradiation aux neutrons dans le réacteur Osiris au CEA de Saclay. Cette irradiation s'est déroulée à 42°C, à pH constant 6 et jusqu'à 18 mois. Les doses maximales reçues sont de 10^{22} n_r/cm² (E>1MeV) et $6,5 \cdot 10^{22}$ n_{th}/cm² (E = 0,025 eV). Le film d'hydroxyde a une microstructure multicouche. La couche interne est enrichie en silicium à hauteur de 1,5% massique. L'irradiation provoque une accélération de la croissance de l'hydroxyde.

Les irradiations ioniques et neutroniques possèdent plusieurs similarités. Notamment, les deux types d'irradiation favorisent la formation de boehmite au détriment de la bayérite, elles provoquent une augmentation de la croissance de l'hydroxyde et favorisent la dégradation de l'aluminium. Les irradiations aux ions semblent donc pouvoir être utilisées pour se rapprocher des conditions trouvées en réacteur. Cependant, elles provoquent une déshydratation de l'hydroxyde qui se traduit par la formation de nanocrystallites d'oxyde d'aluminium η -Al₂O₃. Cette déshydratation est une limite à prendre en compte lors de leur utilisation.

Les essais de corrosion réalisés lors de cette thèse ont mis en évidence la nécessité d'adapter les modèles empiriques de la littérature aux conditions représentatives des structures du cœur nucléaire des MTRs. Pour cela, par la suite, l'utilisation d'une boucle de corrosion couplée à des irradiations aux ions pourrait être utilisée. Cette boucle permettra de réaliser des longs essais de corrosion, jusqu'à un an ainsi que de faire varier le pH

entre 5 et 6 et la température entre 60 et 70°C, indépendamment l'un de l'autre. En effet, ces deux paramètres possèdent les effets les plus marqués sur la croissance de l'hydroxyde et ils semblent donc être les plus importants à prendre en compte pour les modèles.

Les irradiations aux ions permettront de se rapprocher des conditions rencontrées en réacteur. Par exemple, des irradiations double faisceaux aux ions Al et Si pourraient être utilisées sur des échantillons corrodés pour irradier à la fois le métal et l'hydroxyde : un faisceau d'ions Si pourrait enrichir l'hydroxyde pendant que le deuxième faisceau d'ions Al crée des dommages dans le métal. Plusieurs irradiations réalisées avec divers taux de dommages (par exemple, 1, 2 et 3 dpa en moyenne) permettraient de prendre en compte l'effet de l'irradiation dans les modèles.

Références bibliographiques :

- [1] CEA, *Les réacteurs nucléaires expérimentaux*, Le moniteur. e-den, une monographie de la direction de l'énergie nucléaire, 2012.
- [2] Y. S. Kim, G. L. Hofman, A. B. Robinson, J. L. Snelgrove, and N. Hanan, 'Oxidation of aluminum alloy cladding for research and test reactor fuel', *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 2, pp. 220–228, Aug. 2008.
- [3] S. J. Pawel, G. L. Yoder, C. D. West, and B. H. Montgomery, 'The development of a preliminary correlation of data on oxide growth on 6061 aluminium under ANS thermal-hydraulic conditions', *ORNL/TM-11517*, 1990.
- [4] J. C. Griess, H. C. Savage, T. H. Mauney, J. L. English, and J. G. Rainwater, 'Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part III : Final report on tests relative of the high-flux isotop reactor', Oak Ridge, TN, USA, 1961.
- [5] I.-W. Huang, B. L. Hurley, F. Yang, and R. G. Buchheit, 'Dependence on Temperature, pH, and Cl⁻ in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6', *Electrochimica Acta*, vol. 199, pp. 242–253, May 2016.
- [6] R. K. Hart, 'The formation of films on aluminium immersed in water', *Trans Faraday Soc*, vol. 53, pp. 1020–1025, 1956.
- [7] P. D. Neumann, 'Corrosion in the Oak Ridge Research Reactor Core-Cooling System', Oak Ridge National Laboratory, ONRL-60497, 1960.
- [8] P. D. Neumann, 'The corrosion of aluminium alloys in the Oak Ridge Research Reactor', Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3151, 1961.
- [9] B. Kapusta, 'Synthèse des caractérisations du casier aléolé en AG3-NET irradié de 1966 à 1996 dans Osiris', CEA Saclay, document technique DNM DMN/SEMI/LCMI/2006-027/A, 2006.
- [10] D. Nabhan, 'Étude de la corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage de combustible nucléaire : effet de l'état de surface, du pH et d'une irradiation aux ions', Thèse de doctorat, Collège Doctoral du Languedoc-Rousillon, Université Montpellier 2, CEA Saclay, 2014.
- [11] M. Wintergerst, 'Étude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux.', Thèse de doctorat, Université Paris XI, U.F.R Scientifique d'orsay, Saclay, 2010.

Titre : Etude des mécanismes de corrosion et des effets d'irradiation sur la corrosion d'un alliage d'aluminium utilisé dans les réacteurs nucléaires expérimentaux

Mots clés : Corrosion, Alliage d'aluminium, Hydroxyde d'aluminium, Irradiation, PH, Température

Résumé : Les Materials Testing Reactors (MTR) sont des réacteurs expérimentaux nucléaires utilisés dans le but d'irradier des matériaux. Les alliages d'aluminium en particulier l'alliage 6061-T6 sont utilisés dans les MTR pour les gaines de combustibles ou les éléments de structures du cœur nucléaire. Dans le milieu aqueux du cœur, ces alliages se corrodent et un film d'hydroxyde d'aluminium recouvre leur surface. Ayant une mauvaise conductivité thermique, ce film dégrade les échanges thermiques entre les éléments du cœur et le milieu aqueux, ce qui peut mener à une surchauffe. Il est donc important d'étudier la corrosion des alliages d'aluminium et de déterminer les épaisseurs d'hydroxyde à leur surface. Pour cela, il existe dans la littérature des modèles empiriques qui permettent d'estimer les épaisseurs d'hydroxyde selon les conditions de fonctionnement des réacteurs. Ces modèles ont été extrapolés à partir de données obtenues à la suite d'essais réalisés en boucle de corrosion à une température supérieure à 100°C. Dans les réacteurs expérimentaux français, la température maximale des éléments de structures du cœur est comprise entre 70 et 100°C. Ainsi, pour pouvoir utiliser ces modèles empiriques dans les réacteurs français, il est nécessaire d'élargir leur domaine d'application aux températures inférieures à 100°C. Pour cela, des études paramétriques ont été menées avec différentes valeurs de température (70-100°C), de pression (0,5-12 bar) et de pH (5-7,5). Il est montré que la température possède un important impact : l'alliage 6061-T6 se corrode plus et les épaisseurs d'hydroxydes sont plus importantes à 70°C qu'à 100°C. Ces observations sont associées à un changement de phase cristalline d'hydroxyde d'aluminium : l'hydroxyde formé à 70°C est moins protecteur que celui à 100°C. Le pH possède lui aussi un fort impact sur la croissance de l'hydroxyde. Notamment, un pH de 5 permet de diminuer les épaisseurs d'hydroxyde comparé à un pH de 7,5.

Cependant, ces études paramétriques ne permettent pas d'adapter les modèles empiriques à une température inférieure à 100°C à cause de variations de pH en cours d'essai et d'une trop faible évolution des épaisseurs d'hydroxyde. D'avantages essais en boucle de corrosion sont nécessaires.

Aussi, en réacteur, l'alliage 6061-T6 se corrodent sous flux neutronique. Selon la littérature, cette irradiation accélère la corrosion des alliages d'aluminium. Dans le but de savoir s'il est possible de se rapprocher des conditions trouvées en réacteur avec des irradiations ioniques, des irradiations aux ions ont été réalisées sur le métal non corrodé et sur l'hydroxyde. Une première irradiation aux ions Al réalisée sur la matrice d'aluminium à 14 dpa au maximum provoque une amorphisation des dispersoïdes et une augmentation du nombre de dislocations. Ces deux types de dommages semblent causer une augmentation des épaisseurs d'hydroxyde et de l'oxydation de l'aluminium. Ensuite, une deuxième irradiation aux ions Al a été réalisée sur l'hydroxyde pour un niveau de dommage de 4,5 dpa au maximum. L'irradiation provoque un changement de microstructure des cristaux d'hydroxyde (de parallélépipédiques, ils deviennent globulaires), la formation de cavité et une déshydratation de l'hydroxyde se traduisant par la formation de nanocristallites d'oxyde η -Al₂O₃. Ces dommages d'irradiation semblent provoquer une augmentation de la croissance de l'hydroxyde. Ces effets des irradiations ioniques ont été comparés à ceux d'une irradiation aux neutrons réalisée dans le réacteur Osiris au CEA Saclay. Il est montré que les deux types d'irradiations ont des effets similaires. Ainsi, pour la suite, il sera possible d'utiliser une boucle de corrosion couplée à des irradiations ioniques dans le but d'enrichir la base de données utilisée pour extrapoler les modèles empiriques de la littérature aux températures inférieures à 100°C.

Title : Study of corrosion processes and irradiation effect on aluminium alloys used for research reactors material structure

Keywords : Corrosion, Aluminium alloy, Aluminium hydroxide, Irradiation, PH, Temperature

Abstract : Materials Testing Reactors (MTR) are experimental nuclear reactors used to irradiate materials. Aluminium alloys, in particular the 6061-T6, are used in MTR of the core components and for the fuel cladding. In the aqueous media of the core, these alloys are corroded and an aluminium hydroxide film covers their surface. Because of a low thermal conductivity, this film degrades the thermal exchange between the core components and the aqueous media; this can lead to an overheating of the reactor. As a result, it is important to determinate the hydroxide thicknesses on the surface of the aluminium alloys. In the literature, empirical models have been developed to predict these thicknesses depending on the operational conditions of the reactors. Tests in corrosion loop have been performed at a temperature superior to 100°C. The data resulting of these tests is used to extrapolated the empirical models. However, in the French reactors, the maximal temperature of the core components is between 70 and 100°C. Thus, in order to use the empirical models in the French reactors, their application range should be extended to a temperature inferior to 100°C. With this goal, parametric studies are performed with different temperatures (70-100°C), pressures (0.5-12 bar) and pH (5-7.5). These studies indicate that the temperature and the pH have an important impact on the aluminium corrosion and on the hydroxide growth. The hydroxide thicknesses are more important at 70°C than at 100°C. This observation is due to a change in the crystalline phase of aluminium hydroxide: the hydroxide formed at 70°C is less protective for the aluminium oxidation than the one at 100°C. The pH influences the hydroxide solubility and thus the hydroxide thicknesses, a pH of 5 allows to reduce these thicknesses compared to 7.5.

However, the data collected during these parametric studies does not allow to adapt the empirical models to a temperature inferior to 100°C, this is due to variations of pH during corrosion tests and to a too low evolution of the hydroxide thicknesses. As a result, more tests with corrosion loop are needed.

In addition, in the reactor, the 6061-T6 alloy is exposed to neutron irradiation. According to the literature, this irradiation increases the aluminium corrosion. Ion irradiations have been performed in order to evaluate if it is possible to use ion irradiations to approach the conditions found in nuclear core. The first irradiation with Al ions is performed on the non-corroded metal with at most 14 dpa; this causes an amorphisation of the dispersoïdes and increases the dislocation density. These types of damage seem to increase the hydroxide growth and the aluminium corrosion. The second irradiation with Al ions is performed on aluminium hydroxide with at most 4.5 dpa. This causes a change in the microstructure of the hydroxide crystals (from parallelepiped, they become globular), the formation of cavity and the dehydration of the hydroxide resulting in the formation of nanocrystallites of oxide η -Al₂O₃. These types of damage seem to increase the hydroxide growth. The effects of the ionic irradiations are compared to the results of a neutron irradiation performed in the reactor Osiris at the CEA of Saclay. The both types of irradiation are similar effects on the aluminium corrosion. As a result, tests in a corrosion loop coupled with ion irradiations would be used to enrich the database used to extrapolate the empirical models to temperature inferior to 100°C.