



HAL
open science

Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : effet des paramètres environnementaux

Sabrina Selva

► **To cite this version:**

Sabrina Selva. Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : effet des paramètres environnementaux. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI095 . tel-03591278

HAL Id: tel-03591278

<https://theses.hal.science/tel-03591278v1>

Submitted on 28 Feb 2022

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

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



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Sabrina SELVA

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS**, Professeur, UGA, codirigée par **Laurence LATU-ROMAIN**, Maître de Conférences, UGA et co-encadrée par **Quentin AUZOUX**, Ingénieur-chercheur, CEA Saclay et **Frantz MARTIN**, Ingénieur-chercheur, CEA Saclay

préparée au sein du **Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse, DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA, CEA Saclay** et du **Laboratoire SIMaP : Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : effet des paramètres environnementaux

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2021**, devant le jury composé de :

Monsieur Marian CHATENET

Professeur, Grenoble INP, Président

Monsieur Stéphane MATHIEU

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Monsieur Daniel MONCEAU

Directeur de recherche, CNRS - CIRIMAT, Rapporteur

Monsieur Pierre COMBRADE

Ingénieur-Docteur, société ACXCOR, Examineur

Monsieur Yves WOUTERS

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Madame Laurence LATU-ROMAIN

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Co-directrice de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA de Saclay et au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) à Grenoble. Je remercie les chefs du LECA, Marion Le Flem puis Céline Cabet, les chefs du SCCME, Fabrice Legendre puis Fanny Balbaud, et le chef du SIMaP, Yannick Champion pour leur accueil.

Je remercie Marian Chatenet d'avoir accepté de présider ma soutenance, Daniel Monceau et Stéphane Mathieu, pour avoir rapporté ma thèse et Pierre Combrade, pour l'avoir examinée lors de la soutenance. Merci à vous d'avoir évalué mon travail. J'ai été sincèrement ravie d'échanger avec vous et de voir que ma thèse vous avait intéressés. Ceci s'est traduit par des remarques et discussions très pertinentes. Bien que vous ayez su créer un climat bienveillant et léger, vous ne m'avez pas ménagée. Cela me laisse un souvenir d'autant plus heureux de cet événement. Merci pour cela.

Un grand merci à Stéphane Coindeau et Thierry Encinas du CMTTC à Grenoble pour les très nombreuses analyses DRX et leur expertise, nécessaires à l'avancée de ma thèse. Nos discussions ont toujours été enrichissantes et plaisantes. Merci à Frédéric Datcharry du LECA, sans qui les expériences n'auraient jamais pu être menées, pour ses compétences, son calme à toute épreuve et nos bavardages. Merci à Aurore Holande et Anaïs Luangxay du LECA pour leurs analyses chromatographiques et leur positivité pendant ces trois ans.

Merci à mes encadrants alpins, mes directeurs de thèse Laurence Latu-Romain et Yves Wouters, pour leurs conseils avisés, leur pédagogie, leur personnalité pleine de vie et leur humour. Vos questions me challengeaient. Travailler avec vous était agréable. Merci pour vos corrections tout au long de ces trois ans. Je pense particulièrement à Laurence, qui n'avait pas une place facile dans le circuit de relecture du manuscrit et qui a pourtant su apporter de nombreuses améliorations de clarté et de pédagogie.

Concernant mon encadrement quasi-quotidien du CEA mené par Quentin Auzoux et Frantz Martin, merci pour ces trois ans d'épanouissement. Merci infiniment pour votre patience lors des corrections et pour m'avoir toujours rassurée. Avec le recul, je sais que vous m'avez encadrée de la meilleure manière possible au vu de ma personnalité. Vous avez fait en sorte que je m'améliore rapidement. J'ai justement adoré l'autonomie que vous me laissiez. Vous m'avez permis de galérer et cela m'a fait grandir scientifiquement, professionnellement et personnellement. J'ai appris à chercher les informations à travers de nombreuses lectures mais aussi en apprenant à toquer aux portes. Et lorsque j'avais besoin d'aide humaine ou scientifique, l'un de vous deux était toujours là pour moi.

Mon principal moteur pour tenir les intensives périodes de travail, que requiert notamment la thèse, a été et restera l'envie de constamment profiter de la vie et de mon entourage. Quelle chance j'ai eu concernant la qualité de ce dernier !

En effet, c'est bien parce que les personnes étaient incroyablement accessibles que je pouvais m'en sortir en toquant aux portes. Merci à vous, membres du LECA, du LECNA et de la DIR (grande pensée à Mylène Belgome). Vous avez toujours été disponibles pour m'aider à répondre à mes questions, me débloquer ou simplement discuter, grande bavarde que je suis. Je pense à Clara, sans qui l'histoire ne se serait pas si bien passée. J'ai tellement appris à travers ces deux ans de soutien mutuel, de discussions humaine et scientifique et de rires. Merci à Simone et Julien, qui m'ont montré le lien entre la jeunesse du LECA et du LECNA par l'institution des séances de foot et des repas entre jeunes. Je remercie Inès, pour son expressivité, sa volonté d'aider et tous ces moments passés à relativiser avec humour sur nos thèses et nos vies. Merci à Thalita, ma compatriote de bureau qui m'a fait découvrir le Brésil. Enfin pour ma dernière année, merci aux nouveaux entrants, Victor, Francis, Ferdinand et Robin. Dans ce contexte, je n'imaginais pas rencontrer des gens qui deviendront ensuite des amis. Une pensée particulière à Robin pour cet automne, qui a pris le risque de me faire oublier la thèse à un moment qui semblait inopportun mais qui se révélait être tout compte fait, salutaire. Je n'oublierai jamais le soutien dont il a fait preuve. Grâce à vous, permanents et non-permanents, j'ai passé une année en étant extrêmement bien entourée au travail.

Que dire alors de mon entourage à la maison ? Merci à vous, Raïssa, Léna et Emilie, pour votre sincère amitié, votre écoute attentive, votre soutien à tout épreuve et pour votre bonne humeur communicative. Vous savez profiter des joies simples de la vie et les moments avec vous resteront inoubliables. Léna et Raïssa, vous avez été parfaites dans cette colocation et dans la gestion de mon déni de soutien. Même si j'adore ça, merci d'avoir été là, Léna, pour m'avoir empêché de ne manger que des carottes crues et des patates à l'huile d'olive pendant trois ans.

Comment ne pas remercier mes amis dont le contenu de ma thèse leur est égal ? Un immense merci à mes amis de Phelma et à « la gang » du Québec pour ne jamais en avoir parlé. Nos soirées et nos week-ends ensemble ont été des bouffées d'air frais. Merci particulièrement à Justine, Zineb et CélineS (Dusboq et Ha) pour avoir été attentives à mon ressenti de thèse au cours de ces trois ans.

Le plus grand des mercis va à Anthony, pour son soutien infaillible ainsi que pour sa faculté à me sortir les problèmes de la tête et à me pousser toujours plus à vaincre la pensée facile. Tu m'as montré une vision plus philosophique de la vie pour me tempérer, avoir du recul et un meilleur esprit critique afin de mieux m'armer face aux obstacles de la thèse, et plus généralement de la vie.

Enfin, merci à ma famille pour leurs encouragements et tout particulièrement à mon oncle et à mon père, étant les seuls à s'intéresser scientifiquement à ma thèse.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i>	9
<i>Chapitre I : état de l'art</i>	13
1. Matériaux et environnements d'étude.....	13
1.1. Le titane et ses alliages	13
1.2. Domaines d'application.....	19
2. Interactions du titane avec l'oxygène et l'hydrogène	20
2.1. Système Ti-O	20
2.2. Système Ti-H	25
3. Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire	32
3.1. Etude de la formation des oxydes	32
3.2. Estimation de la vitesse de corrosion	44
3.3. Influence de l'environnement sur la corrosion	46
3.4. Influence de l'hydrogène issu du processus de corrosion.....	54
4. Conclusions et positionnement de la thèse	57
<i>Chapitre II : matériaux et méthodes</i>	61
1. Matériaux.....	61
1.1. Bilan des caractérisations préalables	61
1.2. Procédure de polissage	63
1.3. Mesures avant exposition	64
2. Dispositifs expérimentaux d'exposition au milieu primaire	64
2.1. A basse vitesse du fluide (1,3 mm.s ⁻¹)	65
2.2. A haute vitesse du fluide (7,8 m.s ⁻¹).....	66
3. Techniques expérimentales.....	69
3.1. Microscopie	69
3.2. Techniques d'analyses de la nature des oxydes	72
3.3. Dosage par fusion totale de l'hydrogène.....	75
3.4. Essais de traction à température ambiante	75
3.5. Analyse du milieu	76

Chapitre III : effet du pH sur les mécanismes et cinétiques de corrosion et sur la prise d'hydrogène..... 79

1.	Introduction	79
2.	Expérience à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$	79
3.	Résultats	80
3.1.	Cinétiques globales	80
3.2.	Caractérisation des oxydes formés.....	86
3.3.	Evolution des oxydes avec la durée d'exposition.....	98
3.4.	Composition chimique du milieu après les essais.....	112
3.5.	Bilan	113
4.	Discussion	113
4.1.	Nature des oxydes formés.....	114
4.2.	Mécanismes de corrosion	119
4.3.	Vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$	130
4.4.	Vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ [5].....	133
4.5.	Influence du pH sur les cinétiques globales	137
5.	Conclusion.....	142

Chapitre IV : effet de la température sur les mécanismes et cinétiques de corrosion..145

1.	Introduction	145
2.	Expériences	145
3.	Résultats	146
3.1.	Rappel de la morphologie des oxydes formés à 350 °C	146
3.2.	Discrimination des cinétiques de corrosion à 300 °C et à 350 °C selon les réacteurs d'étude	149
3.3.	Nature des oxydes formés à 350 °C	155
3.4.	Etude locale de la couche d'oxyde	159
4.	Discussion	168
4.1.	Effet de la disposition des réacteurs sur la corrosion.....	168
4.2.	Influence de la température sur les mécanismes et cinétiques de corrosion ...	168
4.3.	Applicabilité du modèle de Loria-Haycock à 350 °C	174
4.4.	Formulation d'hypothèses sur l'origine de la formation des grains d'anatase sur le T40 exposé à 350 °C	174

4.5.	Application du modèle reliant les variations de masse à la vitesse de corrosion à 350 °C	176
4.6.	Extrapolation des cinétiques avec la température	181
5.	Conclusion.....	185

Chapitre V : effet de la vitesse du fluide sur les cinétiques et mécanismes de corrosion
.....189

1.	Introduction	189
2.	Expérience.....	190
3.	Résultats	191
3.1.	Etude de la face exposée à un fluide circulant à 7,8 m.s ⁻¹	191
3.2.	Etude de la face exposée au fluide confiné	209
3.3.	Cinétiques globales.....	217
3.4.	Composition chimique du milieu à la fin de l'expérience.....	220
4.	Discussion	221
4.1.	Nature et morphologie des oxydes selon les séquences d'exposition	221
4.2.	Effet protecteur des cristallites de FeTiO ₃ face à la corrosion.....	223
4.3.	Mécanisme de corrosion et estimation de la vitesse de corrosion du titane et de ses alliages	227
4.4.	Effet de la vitesse du fluide sur le mécanisme et les cinétiques de corrosion .	237
5.	Conclusion.....	241

*Conclusion générale et perspectives.....*245

1.	Conclusions	245
1.1.	Vers l'établissement d'un mécanisme global de corrosion à 300 °C.....	245
1.2.	Estimation de la vitesse de corrosion connaissant les mécanismes de corrosion	247
1.3.	Paramètres environnementaux clés	248
1.4.	Parallèle : étude au laboratoire – conditions nominales de fonctionnement – extrapolations long terme	250
2.	Perspectives	251

*Annexe I.....*255

*Annexe II.....*256

*Références*258

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte du parc nucléaire français, intensivement développé au cours de ces quarante dernières années. Il est composé de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) répartis sur 19 centrales nucléaires qui permettent de produire environ 75 % de l'énergie totale créée en France sous forme électrique [1]. Chaque REP est constitué d'un circuit primaire, d'un circuit secondaire, tous deux fermés et d'un tertiaire. Le premier a pour but de transmettre la chaleur produite par les réactions de fission ayant lieu dans le cœur du réacteur (dans les gaines du combustible situées dans la cuve). Les échangeurs de chaleur entre les circuits primaire et secondaire (générateurs de vapeur – GV) visent à vaporiser l'eau du circuit fermé secondaire. La vapeur sous pression permet de faire tourner une turbine et de produire un courant électrique alternatif (via un alternateur). Le circuit tertiaire permet de condenser la vapeur du circuit secondaire par refroidissement à l'aide de l'eau souvent pompée dans un fleuve ou dans la mer.

Les composants du circuit primaire, où circule le milieu d'intérêt de ce travail sont en aciers carbone mais aussi en aciers inoxydables et en alliages à base nickel [2], [3]. Quand ces derniers sont exposés au milieu, les éléments provenant de la dissolution du métal par corrosion sont relâchés dans le milieu et sont transférés vers le cœur du réacteur (Figure 1). Sous l'action du flux de neutrons, qu'ils peuvent capturer, ils peuvent devenir radioactifs : on dit alors qu'ils s'activent. Parmi les produits de corrosion potentiellement activables, on compte le ^{58}Ni et le ^{59}Co , ce dernier étant une impureté d'élaboration des aciers inoxydables (voir point 2 de la Figure 1). Ces produits de corrosion activés, solutés dans le milieu primaire, vont par la suite être transférés au reste du circuit non exposé aux rayonnements, s'y déposer et le contaminer.

Ce transfert entraînera des problématiques de radioprotection qui ne sont pas négligeables : 85 % des doses reçues lors des maintenance et remplacement de pièces proviennent de cette source [3].

Une des améliorations envisagées serait de remplacer certains composants de structure par un matériau moins sensible à cette activation neutronique. Le titane et ses alliages ont justement une activation neutronique 100 à 1 000 fois plus faible que le 316L (acier inoxydable commun dans les REP) [4], et sont connus généralement pour leur résistance face à la corrosion et leur bonne tenue mécanique. L'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) et l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) exigent des industriels de ce secteur un niveau de sûreté et de sécurité maximal. Chaque proposition

INTRODUCTION

d'amélioration du parc nucléaire doit être soumise à un travail de recherche en amont très approfondi. Ainsi, la durabilité des alliages de titane face aux irradiations, aux sollicitations mécaniques mais aussi à l'environnement en milieu REP doit être estimée.

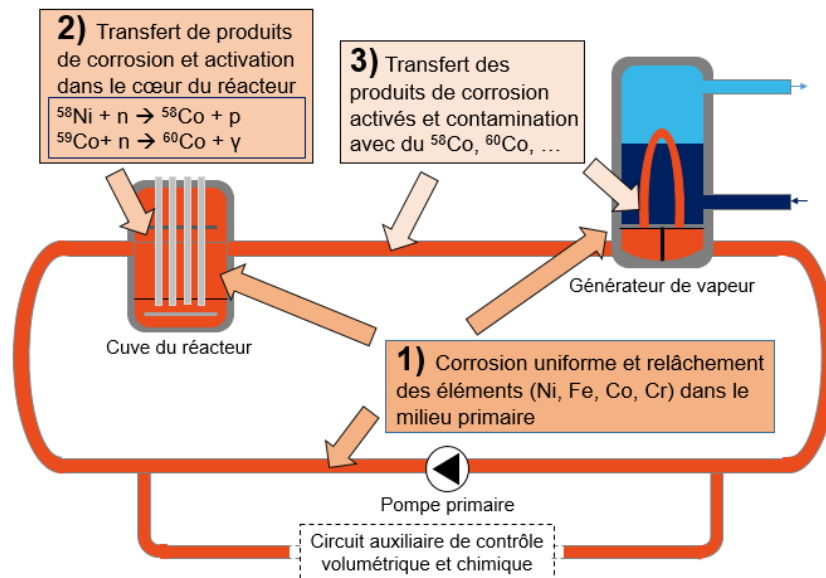


Figure 1 : représentation schématique du circuit primaire des REP : 1) Formation et relâchement des produits de corrosion de composants du circuit primaire. 2) Activation des produits transférés par réactions neutroniques dans le cœur. 3) Contamination du circuit primaire [3].

Des résultats prometteurs ressortent de la thèse de Bignon (2018), prédécesseur de ce travail de thèse, avec une étude sur la corrosion du titane et de ses alliages, menée dans le milieu primaire de composition nominale lors du fonctionnement des REP, *i.e.* 300 °C – 150 bars – $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ [5]. Il a aussi étudié l'effet d'une augmentation de la température en travaillant à 350 °C – 175 bars – $\text{pH}_{350\text{ °C}} = 7,7$. Dans son étude, le fluide circulait cependant dans des conditions quasi-statiques (en milieu stagnant et avec une vitesse de l'ordre du mm.s^{-1}). Plusieurs points ont été identifiés : la vitesse de corrosion reste faible (de l'ordre du $\mu\text{m.an}^{-1}$) et les prises d'hydrogène ayant lieu durant l'exposition peuvent affecter la tenue mécanique de ces matériaux à long terme.

En conditions opérationnelles de fonctionnement, la variation autour de la valeur nominale de pH autorisée est d'une unité, mais surtout la vitesse du milieu primaire est plutôt de l'ordre du m.s^{-1} . En l'état actuel des connaissances, très peu d'études sur les mécanismes et cinétiques de corrosion et sur les méthodes d'estimation de vitesses de corrosion du titane en milieu primaire de REP sont accessibles dans la littérature. Seuls les Russes (et anciennement les Soviétiques) utilisent les alliages de titane en milieu REP, sans publier leurs données. Aucune donnée sur l'effet de la variation des paramètres expérimentaux tels que le pH et la vitesse du fluide sur les mécanismes et cinétiques de corrosion de ces matériaux n'a été rapportée dans les mêmes conditions. Sachant que l'intérêt pour l'utilisation des alliages de titane dans le nucléaire (à haute pression, haute température) est grandissant, ce manque de littérature devient problématique.

C'est dans l'optique de combler ce manque et de compléter les premiers travaux proposés par Bignon, que ce travail de thèse se positionne. Les matériaux étudiés sont les mêmes que ceux de l'étude de Bignon : le titane commercialement pur (T40) et des alliages de titane, biphasés (TA6V) et β métastable (Ti10-2-3). L'enjeu de cette thèse sera d'une part, de déterminer dans quelle mesure les paramètres environnementaux influencent les mécanismes et cinétiques de corrosion ainsi que les prises d'hydrogène de ces matériaux. D'autre part, elle a pour but de proposer des méthodes d'estimation des vitesses de corrosion dans des conditions se rapprochant de la réalité opérationnelle.

Le chapitre I présentera des généralités sur le titane et ses alliages et leurs propriétés mécaniques, puis se focalisera sur l'interaction entre ces matériaux avec l'oxygène et l'hydrogène. Le comportement des oxydes en chimie de solution sera succinctement abordé. Les méthodes connues d'estimation de la vitesse de corrosion seront recensées en précisant leur applicabilité pour cette thèse. Le pH peut influencer la chimie de surface, mais aussi la solubilité des espèces en solution. L'effet du pH sur la corrosion du titane à température ambiante, par rapport à ces deux aspects seront étudiés. Les mécanismes de corrosion à haute vitesse du fluide, connus pour les aciers seront énumérés et le parallèle avec le cas du titane sera présenté. Pour finir, les prises d'hydrogène et les fractions d'hydrogène absorbé dans le zirconium, voisin du titane, et dans des alliages de titane en milieu primaire seront montrées.

Le chapitre II évoquera les principales caractéristiques microstructurales et la composition chimique des matériaux étudiés et visera à détailler les dispositifs expérimentaux d'exposition utilisés et développés pour cette étude, ainsi que les techniques d'analyse utilisées tout au long de ce travail.

Le chapitre III sera consacré à l'étude à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ des mécanismes et cinétiques de corrosion du T40, TA6V et du Ti10-2-3 à 300 °C, 150 bars et un fluide circulant à une vitesse de l'ordre de 1,3 mm.s⁻¹. Pour comprendre les processus de corrosion prenant place à 300 °C et à ce bas pH, la morphologie et la nature des oxydes formés seront caractérisées à différentes échelles. Leur évolution temporelle sera quantifiée afin de déterminer les cinétiques de corrosion et de les lier à un bilan de masse. Ce travail permettra d'estimer les vitesses de corrosion de ces matériaux à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ et de mettre en évidence les avantages et inconvénients des différentes méthodes d'estimation. Les prises d'hydrogène ayant lieu à ce pH seront quantifiées, de même que leur effet sur les propriétés mécaniques.

Le chapitre IV est axé sur l'approfondissement de l'effet de la température sur les cinétiques de corrosion à 350 °C, mis en évidence par Bignon. Le but est d'estimer si l'approche, classiquement utilisée pour les alliages de zirconium, consistant à élever la température d'étude à 350 °C au lieu de 300 °C pour accélérer les cinétiques de corrosion et atteindre en des durées raisonnables des stades avancés de la corrosion des alliages de titane, et donc la transposabilité des résultats, est viable. De plus amples caractérisations ont donc été menées pour déterminer l'effet de la température sur les mécanismes de corrosion. Les cinétiques de corrosion ont aussi été retravaillées pour prendre en compte un biais expérimental de l'étude précédente.

INTRODUCTION

Le chapitre V a pour but d'établir les mécanismes et cinétiques de corrosion du T40, TA6V et du Ti10-2-3 lors de l'exposition en milieu primaire à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 °C à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$, plus représentative des conditions en circuit primaire des REP. A partir des caractérisations des oxydes et de la quantification de leur évolution avec la durée d'exposition, un mécanisme de corrosion et un encadrement de la vitesse de corrosion seront proposés. L'effet de l'augmentation de la vitesse du fluide sur les mécanismes et cinétiques de corrosion sera discuté en regard des résultats obtenus sur les mêmes matériaux à vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

1. Matériaux et environnements d'étude

1.1. Le titane et ses alliages

1.1.1. Introduction

Le titane (Ti) est un métal de transition, de numéro atomique 22 et de masse molaire 47,88 g.mol⁻¹. À l'état naturel, il se trouve dans des minéraux tels que l'anatase (TiO₂ tétragonal centré), le rutile (TiO₂ tétragonal primitif), la brookite (TiO₂ orthorhombique primitif), l'ilménite (FeTiO₃), la titanomagnétite (Fe₂TiO₄) et la pérovskite (CaTiO₃). Bien que cet élément ne soit pas rare (600 Mt en équivalent TiO₂ à partir des sources naturelles de rutile et d'ilménite), le prix au kilogramme du titane métallique est élevé sur le marché. Selon les sites internet de la London Metal Exchange et Les Echos Investir, le cours du titane en mai 2021 était de 6 €.kg⁻¹ pour du titane métallique et de 7 €.kg⁻¹ pour du titane pur à 99,60 % alors que le cours de l'acier était de 0,6 €.kg⁻¹. Cela est notamment dû au coût des procédés complexes que demande l'extraction et la réduction du titane à partir du minerai.

Le titane appelé commercialement pur contient toujours des impuretés. Il est souvent utilisé pour ses bonnes propriétés face à la corrosion. Dès lors que l'usage des matériaux requiert une bonne tenue mécanique, le titane commercialement pur ne peut plus répondre aux attentes. Les alliages de titane, comme par exemple le très répandu TA6V (6% mas. Al – 4 % mas. V), sont alors utilisés. Leur tenue mécanique, excellente pour leur relativement faible masse volumique (4,4 g.cm⁻³ pour du TA6V), leur tenue à la corrosion et leur biocompatibilité, en font des matériaux de choix dans des industries telles que l'aéronautique, le naval, le biomédical mais aussi le nucléaire, notamment pour les centrales situées près de la mer.

1.1.2. Transformation de phases

1.1.2.1. *Le titane pur*

Le titane existe sous deux structures cristallines : hexagonale pseudo-compacte (phase α) et cubique centrée (phase β). La phase α , stable pour des températures inférieures à

882 °C, a une compacité de 1,587 ($a = 0,295$ nm et $c = 0,468$ nm à température ambiante) au lieu de 1,633 pour une structure hexagonale compacte. La phase β est stable au-dessus de 882 °C et a un paramètre de maille $a = 0,332$ nm à 900 °C [6]. Le passage de la totalité de la structure β vers α se fait par une transformation allotropique de type martensitique.

D'un point de vue cristallographique, le zirconium et le titane ont un comportement semblable. Burgers [7] explique que l'obtention de la maille primitive du réseau hexagonal pseudo-compact du zirconium est possible par un cisaillement le long d'un plan de la famille $\{112\}$ qui est perpendiculaire au plan (110) du cubique centré. Ce cisaillement a lieu dans la direction parallèle à l'une des deux directions $[111]$ du plan (110) de la maille cubique centrée (voir Figure 2).

Les relations d'orientations ainsi obtenues sont :

$$\begin{aligned} (110)\beta // (0001)\alpha \\ [111]\beta // [11\bar{2}0]\alpha \end{aligned}$$

Comme la Figure 2 l'illustre, il n'y a qu'un seul plan (0001) dans la maille hexagonale et 6 plans (110) dans la maille cubique, chacun contenant deux directions $[111]$. Un cristal cubique peut donc se transformer en 12 cristaux hexagonaux orientés différemment.

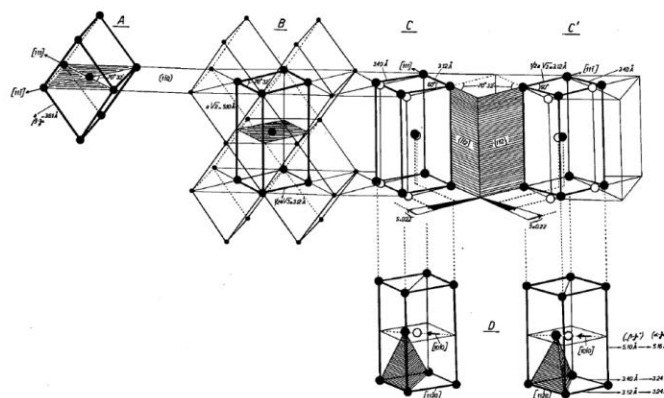


Figure 2 : transformation allotropique illustrée de la phase β vers la phase α [7].

L'application de traitements thermomécaniques n'entraîne pas forcément une distribution équiprobable de ces variants ce qui peut créer une anisotropie structurale des propriétés cristallines ou mécaniques par exemple.

1.1.2.2. Les alliages de titane

Les éléments d'alliage permettent, selon leur nature, d'élargir ou de réduire le domaine de stabilité des phases α ou β . Ils agissent notamment sur la température de transus β (température minimale d'existence de la phase β à l'équilibre). Ils influencent donc les microstructures et les propriétés mécaniques et physico-chimiques [8].

Les alliages de titane sont classés en différentes familles selon les phases, mais aussi selon la proportion en éléments α ou β -gènes dominante à température ambiante :

- Les alliages α sont monophasés α et contiennent essentiellement des éléments d'addition de type α -gènes.
- La famille des alliages $\alpha + \beta$ est divisée en trois sous-groupes :
 - Les alliages quasi- α contiennent une faible quantité d'éléments β -gènes ce qui permet d'obtenir une très faible proportion de phase β stable.
 - Les alliages $\alpha + \beta$ contiennent suffisamment d'éléments d'ajout α -gènes et β -gènes pour obtenir un large domaine biphasé ($\alpha + \beta$).
 - Les alliages quasi β ont une très faible proportion de phase α .
- Les alliages β sont constitués de 100 % de phase β . La phase β est stabilisée à température ambiante.

La phase α possède des propriétés mécaniques différentes de la phase β , comme une meilleure ductilité. En jouant sur les proportions d'éléments d'alliages, ces propriétés peuvent être combinées pour obtenir des alliages répondant au mieux aux divers besoins industriels.

1.1.3. Microstructures

En fonction de la composition chimique et des traitements thermomécaniques subis, la morphologie, la nature et les taux de phases présentes varient. À température ambiante, les phases d'équilibres et hors-équilibres qui peuvent se former sont :

- La phase β_s : phase enrichie par la diffusion des éléments β -gènes lors du refroidissement. Elle devient stable dès que la teneur minimale en éléments β -gènes est atteinte (≈ 15 % massique), mais elle est impossible à transformer par traitement thermique.
- La phase transformée β_t : structure lamellaire $\alpha + \beta$ obtenue lors de la décomposition de β par refroidissement lent.
- La phase métastable β_m : phase ayant gardé sa composition chimique de la haute température. Elle est hors équilibre à température ambiante et peut se transformer par des traitements thermiques et/ou mécaniques.

Concernant la phase α , il est également possible de distinguer :

- La phase primaire (α_I) : phase à l'équilibre à haute température lors d'un traitement dans le domaine biphasé.
- La phase secondaire (α_{II}) : phase issue de la transformation allotropique de β_m ou β_t lors des traitements thermiques, en relation d'épitaxie avec la phase originelle.

Une trempe de la phase β peut produire une transformation martensitique qui engendre la formation de deux phases :

- La phase α' , de structure hexagonale, est issue d'une trempe à partir d'une température supérieure à 900 °C. Elle garde la composition de sa phase originelle.
- La phase α'' , de structure orthorhombique est issue d'une trempe depuis une température comprise entre 750 °C et 900 °C et se forme à partir d'une phase β_m plutôt riche en vanadium (> 10 – 15 % mas.).

Par ailleurs, d'autres phases peuvent se former par l'ajout d'éléments d'alliage et affecter les propriétés mécaniques. L'ajout de silicium peut entraîner la formation de précipités nanométriques de siliciures de titane amenant à un durcissement par dispersion, ce qui améliore les propriétés en fluage. A l'inverse, l'ajout d'aluminium peut permettre la formation de composés intermétalliques très fragilisants (de type Ti_3Al) qui dégradent les propriétés mécaniques [9].

1.1.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés dépendent des nuances, des différences de microstructure et de composition chimique. Les nuances examinées dans cette partie portant sur les propriétés mécaniques sont un titane commercialement pur, grade 2, (T40) monophasé α et deux alliages biphasés α/β (le TA6V et le Ti10-2-3 avec 5 % vol. et 38 % vol. de phase β respectivement). Elles sont comparées à un acier inoxydable austénitique (316 L).

Le T40 contient moins de 0,1 % mas. d'impureté de carbone, de 0,3 % mas. d'impureté de fer et de moins de 0,35 % mas. d'impureté d'oxygène. Le TA6V et le Ti10-2-3 sont riches en éléments tels que l'aluminium (6 % mas – 3 % mas. respectivement), le vanadium (4 % mas. – 10 % mas. respectivement), avec en plus 2 % mas. de fer pour le Ti10-2-3. Le 316 L est composé majoritairement de fer avec 16 – 18 % mas. de chrome, 10 – 14 % mas. de nickel et 2 – 3 % mas. de molybdène.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont recensées dans le Tableau 1. Le module de Young du titane et de ses alliages est de l'ordre de 100 GPa et est deux fois plus faible que celui du 316 L. La densité des alliages de titane est d'environ 4,5 tandis que celle des aciers est d'environ 8. Rapportée à la masse, la limite d'élasticité des alliages de titane, de l'ordre de 800 à 1 000 MPa alors qu'elle n'est que de 200 MPa pour le 316 L, est donc particulièrement élevée. Comme mis en évidence dans ce Tableau 1, la limite d'élasticité et la résistance mécanique du T40 sont faibles comparées aux alliages de titane, à l'inverse de sa ductilité. Ceci explique l'utilisation des alliages de titane pour assurer une bonne tenue mécanique des composants.

Nuances	Module de Young (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance mécanique (MPa)	Allongement à rupture (%)
Grade 2	103	276	345	20
TA6V	114	827	896	10
Ti10-2-3	83-110	826-1103	965-1193	4-8
316 L	200	190	490	45

Tableau 1 : comparaison de propriétés mécaniques entre l'acier inoxydable austénitique 316 L recuit et différents alliages de titane à l'état recuit [10] [11].

La Figure 3 positionne les alliages de titane (entourés en violet) et les aciers inoxydables (en pointillés noirs) par rapport aux autres matériaux appartenant à différentes classes, selon leur résistance mécanique et leur température maximale de fonctionnement. Ils font partie des matériaux les plus résistants (résistance mécanique allant de 200 à 1 000 MPa) pour les hautes températures (en haut à gauche) : leur tenue mécanique reste satisfaisante dans une large gamme de températures, allant des températures cryogéniques à 600 °C pour les alliages de titane et jusqu'à 1000 °C pour les aciers inoxydables.

Les bonnes propriétés mécaniques des alliages de titane doivent être reliées aux caractéristiques des phases qui les composent [12]. Ainsi, la phase β est plus dure que la phase α . Dans la phase α du titane, une forte anisotropie est constatée pour le module de Young, la ductilité et la limite d'élasticité [13].

La microstructure influence la tenue à différentes sollicitations mécaniques (Figure 4). La présence d'interfaces α/β augmente la résistance mécanique. Pour les alliages biphasés, la résistance au fluage et la ténacité sont augmentées par une structure α lamellaire alors qu'une structure α équiaxe aura tendance à augmenter la ductilité de l'alliage et sa durée de vie en fatigue [8].

Les alliages de titane sont connus pour leur ductilité due à la présence de nombreux modes de déformation. Le cristal cubique centré de titane (β) possède trois familles de plans de glissement : $\{110\}$, $\{112\}$ et $\{123\}$. La direction de glissement est la même pour ces trois familles de plans. Les glissements ont principalement lieu dans le plan le plus dense $\{110\}$.

Dans le cas de la maille hexagonale de la phase α , il existe un plus grand nombre de plans de forte densité (basal, prismatique, pyramidaux des deux espèces) que dans le cas du cristal cubique centré de la phase β . Le nombre de plans de glissement et de maclage augmente ce qui augmente la ductilité du matériau à l'échelle macroscopique [13]. La présence d'interstitiels tels que l'oxygène, l'azote ou le carbone entraîne un durcissement macroscopique [14].

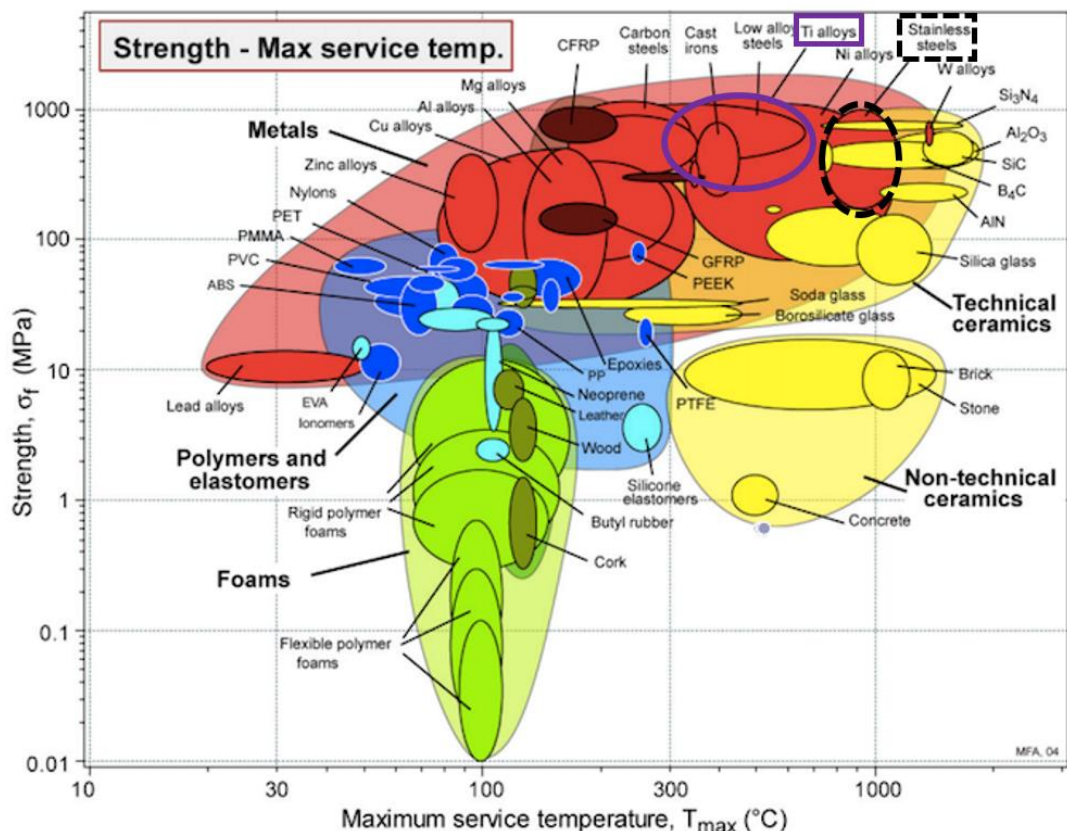


Figure 3 : diagramme d'Ashby de la résistance mécanique selon la température maximale de service de toutes les classes de matériaux. Le domaine des alliages de titane et celui des aciers inoxydables sont entourés en haut à droite en violet et en pointillés noirs respectivement [15].

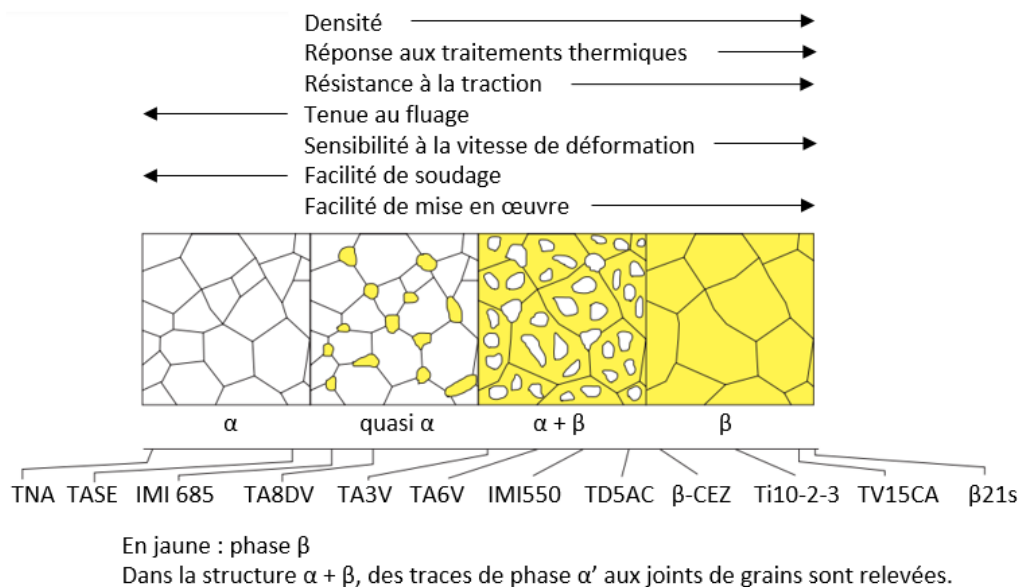


Figure 4 : influence de la microstructure des alliages de Ti sur leurs propriétés mécaniques : les nuances d'alliages sont données en bas, la phase α est représentée en blanc et la phase β en jaune [8].

1.2. Domaines d'application

1.2.1. Domaines aéronautique, naval et médical

De manière générale, le titane et ses alliages sont utilisés pour des applications aéronautiques, navales et biomédicales. Dans ce cadre, les composants en alliage de titane peuvent être exposés à des milieux agressifs et à des contraintes mécaniques (résiduelles, appliquées, constantes ou cycliques).

Dans le domaine aéronautique, les phénomènes de corrosion considérés ont lieu soit à température ambiante soit à des températures supérieures à 600 °C en phase gazeuse contenant de l'oxygène (dans l'air notamment). L'oxydation du titane et de ses alliages à haute température est bien documentée [16]–[18]. Ils sont dans ce dernier cas principalement fragilisés par l'incorporation et la diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique qui peut s'étendre jusqu'à plusieurs centaines de micromètres de profondeur sous la couche d'oxyde et en modifie les propriétés mécaniques. La couche d'oxyde qui se développe en surface peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur (soit 100 fois plus qu'en condition de corrosion marine et biologique à basse température). L'épaisseur affectée globalement par l'oxygène peut donc être importante.

Dans les domaines médical et naval, où l'environnement est à une température comprise entre 0 °C et 38 °C, l'un des facteurs accélérant la corrosion du titane est la présence dans le milieu d'ions halogénures (chlorures et fluorures par exemple). À température ambiante, la présence de chlore diminue également la résistance à la corrosion généralisée des alliages de titane [19]–[22].

1.2.2. Caractéristiques du milieu primaire des REP

Le milieu considéré dans la présente étude est le milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP). La température du milieu varie de 285 °C à 325 °C, le milieu étant maintenu en phase liquide par pressurisation à environ 155 bars. Le pH mesuré à température ambiante est proche de 10. Le pH de fonctionnement mesuré à température ambiante peut varier et est compris entre 9,5 et 10,5. Le milieu primaire est constitué d'eau pure a priori dépourvue d'halogénures, additionnée d'environ 1 ppm mas. d'ions lithium, introduits sous forme de LiOH, et 25 cm³ (TPN).kg⁻¹ d'eau d'hydrogène dissous. Il circule à une vitesse de l'ordre de quelques m.s⁻¹. Notons que dans le milieu primaire des REP la température est située entre celles des applications mentionnées plus haut.

La récente étude de Bignon [5] portant sur la corrosion généralisée d'alliages de titane en milieu primaire des REP à 300 °C et à 350 °C à une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹ a montré qu'en plus d'obtenir une couche d'oxyde continue de TiO₂ de l'ordre de la trentaine de nm, la diffusion de l'oxygène dans le substrat est inférieure au micromètre pour ces températures de travail : l'effet d'endommagement induit par cet enrichissement de la matrice métallique en oxygène sera donc a priori moins critique

que dans les applications aéronautiques. Les résultats obtenus au cours de cette étude seront présentés et discutés en détail dans la section 3 du présent chapitre.

L'une des particularités de ce milieu est aussi qu'il est riche en hydrogène (eau et dihydrogène dissous), contrairement au milieu de type aéronautique. A ces températures, son incorporation dans les alliages de titane et sa diffusion en volume sont encore plus significatives que lors des expositions en milieux biologiques et marins. L'autre particularité du milieu primaire est que les matériaux peuvent être soumis à des variations importantes de température, ce qui affecte la distribution de l'hydrogène dans l'alliage. En effet, l'hydrogène incorporé dans le matériau au cours du fonctionnement nominal, en solution solide dans l'alliage, peut précipiter sous forme d'hydrures (*cf.* Section 2.2.1) au refroidissement (lors de l'arrêt du réacteur notamment) [5]. Les propriétés mécaniques des alliages de titane pourraient alors être fortement modifiées par les fortes concentrations en hydrogène et ce phénomène de précipitation d'hydrures.

Si les études du comportement des alliages de titane en milieu primaire des REP, à ces températures intermédiaires entre l'ambiante et la haute température sont peu nombreuses¹, certaines informations pertinentes peuvent être néanmoins extraites à la fois des quelques études dédiées et des expériences de corrosion réalisées dans des milieux proches (milieu aqueux aux températures comprises entre 200 °C et 450 °C). Ces études sont présentées dans la section 3.

2. Interactions du titane avec l'oxygène et l'hydrogène

2.1. Système Ti-O

2.1.1. Diagramme d'équilibre de phases

La solubilité de l'oxygène est de 33 % at. dans la phase α au-dessus de 600 °C et de 0,8 à 3,8 % at. dans la phase β de 912 °C à 1122 °C [23]. En faible quantité, les atomes d'oxygène se placent dans les sites octaédriques de la maille hexagonale [17], [24]. Le remplissage progressif en oxygène de la maille conduit à la formation de différents sous-oxydes tels que Ti_2O , Ti_3O (en pointillé dans le diagramme de phase en Figure 5), jusqu'à atteindre la limite de solubilité de 33 % at. [25]. Ces sous-oxydes, bien qu'ils puissent se former thermodynamiquement, n'ont cependant jamais été observés expérimentalement avec certitude [26] contrairement aux composés stœchiométriques tels que le TiO et TiO_2 , ce dernier étant l'oxyde le plus courant. La forme thermodynamiquement stable est le TiO_2 rutilé dans les conditions standard de pression et de température.

¹ A noter que les réacteurs nucléaires embarqués sur les brise-glace russes – depuis au moins 30 ans – contiennent de nombreuses pièces en alliages de titane, mais qu'aucune information exploitable ni retour d'expérience n'est disponible dans la littérature ouverte.

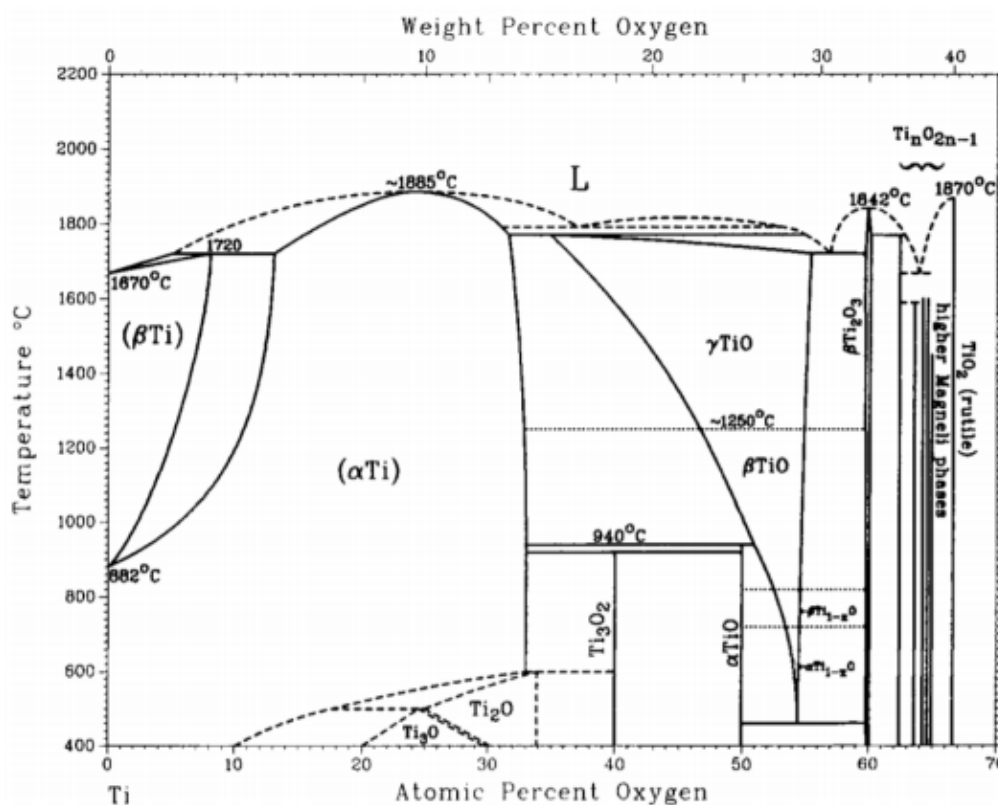


Figure 5 : diagramme de phases du binaire Ti-O [25].

2.1.2. Caractéristiques du dioxyde de titane

2.1.2.1. Cristallographie

Le dioxyde de titane TiO_2 se trouve principalement sous les formes rutile et anatase. Le Tableau 2 recense leurs caractéristiques. Bien que leur structure soit tétragonale, ces deux oxydes n'appartiennent pas au même groupe d'espace. Leur paramètre de maille c est très différent (d'environ 0,3 nm et 1 nm pour le rutile et l'anatase respectivement). La densité du rutile (4,25) est ainsi plus élevée que celle de l'anatase (3,89). La formation de l'anatase peut en revanche être plus favorisée cinétiquement que celle du rutile. C'est notamment le cas à température ambiante.

Si l'on ne considère que l'énergie libre volumique, celle du rutile est plus faible que celle de l'anatase à toute température et pression [27], [28]. Cependant, des calculs d'énergies de surface sur les faces $\{110\}$ ont montré que ces dernières étaient plus faibles pour l'anatase que pour le rutile [29]. Il faudrait la mesurer expérimentalement pour vérifier ces calculs et acter que l'anatase peut être dans ces conditions plus stable. Le rapport surface/volume est donc à prendre en compte pour déterminer la forme allotropique la plus favorablement formée. Il existe une taille critique des cristallites sous laquelle l'énergie libre de l'anatase est plus faible que celle du rutile (45 nm selon [30], 14 nm selon [29], et 11 nm selon [31]). De plus, la contrainte de surface influe aussi sur la taille critique et donc sur la stabilité du rutile [29]. Ceci explique que l'anatase est la phase la plus favorisée lors de la formation de TiO_2 nanostructuré [32]. Bien que les méthodes

de synthèse du TiO_2 amènent souvent à la formation de l'anatase, il est possible d'obtenir des cristallites en rutile directement à partir de la phase liquide en contrôlant les conditions hydrothermales de synthèse, même à température ambiante [33]. Sinon, il est nécessaire d'avoir recours à un traitement à haute température.

	Rutile	Anatase
	Tétragonale	Tétragonale
● Maille ● Ti ● O		
Paramètres de maille	$a = 4,59 \text{ \AA}$ $c = 2,96 \text{ \AA}$	$a = 3,79 \text{ \AA}$ $c = 9,51 \text{ \AA}$
Densité	4,25	3,89
Groupe d'espace	P/4mm	I4 ₁ /amd

Tableau 2 : caractéristiques du dioxyde de titane sous formes rutile et anatase [5].

D'un point de vue cristallographique, ces deux structures peuvent se décrire par l'enchaînement d'octaèdres TiO_6 . Ils forment un empilement cubique déformé pour le rutile et un empilement hexagonal déformé pour l'anatase (voir Figure 6) [34], [35],[36]. Cette différence d'arrangement permet de former cinétiquement plus facilement de l'anatase que du rutile.

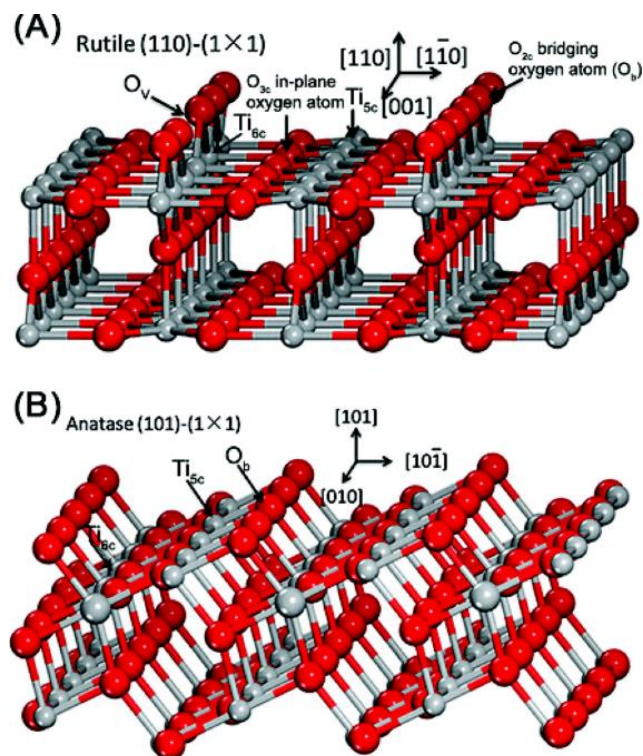


Figure 6 : structure cristallographique du rutile (A) et anatase (B) en zigzag. En gris, le titane et en rouge, l'oxygène [37].

2.1.2.2. Transformation de phase

L'anatase peut se transformer en rutile de manière irréversible. Cette transformation est reconstructive, elle nécessite la rupture et la reformation des liaisons : elle est donc dépendante du temps et de la température [38]. L'énergie thermique nécessaire pour effectuer ce réarrangement atomique est atteinte vers 700 °C dans l'air en l'absence d'impuretés [39]. Cette transition est observée entre 400 et 1 000 °C, selon les conditions qui sont dépendantes de la présence d'impuretés, de l'atmosphère, de la vitesse de chauffe, et de la taille de grains [40].

Les impuretés présentes peuvent affecter cette température de transition en jouant le rôle de dopants. L'hydrogène et le vanadium augmenteraient la cinétique de formation du rutile [41], [42] alors que l'aluminium augmenterait celle de l'anatase [43]. Théoriquement, l'effet antagoniste de l'aluminium serait prédominant sur celui du vanadium car l'aluminium inhibe mécaniquement la formation du rutile alors que le vanadium ne fait que favoriser sa formation en agissant principalement sur le rapport énergie de surface/énergie de volume [29], [32], [42]. Ainsi, l'hydrogène et le vanadium permettent donc de diminuer la température de transition [43]. A l'inverse, l'aluminium augmente la température de transition [41].

Enfin, un facteur mécanique est aussi à prendre en compte. Cette transformation entraîne une contraction en volume de 8 % [44]. Ainsi, le réarrangement est facilité par la présence de lacunes d'oxygène car cela diminue la rigidité structurale. Le TiO_2 est connu pour être un oxyde sous-stœchiométrique (TiO_{2-x} avec $x > 0$).

Une exposition à haute température dans une atmosphère réductrice contribuerait à augmenter la quantité de lacunes d'oxygène et diminuer la température de transition. Ainsi, Wang *et al.* [45] ont effectué des recuits sur des nanofils de rutile sous H_2 à des températures allant de 300 à 550 °C. Ils ont montré, en analysant la couleur des échantillons, qui évolue en fonction de la quantité de lacunes d'oxygène présentes, que la quantité de ces lacunes augmentait avec la température [46].

2.1.3. Diffusion de l'oxygène dans le titane et effet sur les propriétés mécaniques

Lors de l'exposition à des milieux oxygénés, de l'oxygène peut s'insérer dans le réseau du matériau. Nong *et al.* ont déterminé que le mécanisme de diffusion le plus favorable dans le Ti- α et Ti- β est la diffusion entre les plus proches sites interstitiels octaédriques suivant la direction [0001] dans le Ti- α [17]. Les coefficients de diffusion mesurés sont reportés sur le graphique de la Figure 7.

Dans la littérature, les coefficients de diffusion de l'oxygène sont le plus souvent déterminés pour des gammes de températures élevées allant de 800 °C à 1 200 °C [50]. À 1 200 °C, les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase β sont au moins 100 fois plus élevés que dans la phase α . En-dessous de 700 °C, le coefficient de diffusion de l'oxygène semble plus élevé dans la phase α que β , mais la comparaison n'est peut-être plus valable dans ce domaine. En effet, de nombreuses études ont été menées sur la diffusion de l'oxygène dans la phase α entre 300 °C et 700 °C [47]–[49], mais aucune

ne semble avoir été réalisée pour les coefficients de diffusion de l’oxygène dans la phase β entre 300 °C et 600 °C.

Du fait de la solubilité élevée de l’oxygène dans le titane, une couche enrichie en oxygène peut se former par diffusion lors de l’exposition du titane à l’oxygène à haute température. L’épaisseur de cette couche, fragile, peut être estimée par résolution de la seconde loi de Fick en supposant que l’hypothèse d’un système dilué reste valable (les limites de cette résolution de la diffusion pourraient être atteintes lorsque la teneur en oxygène approche la limite de solubilité, élevée). Il a été remarqué que plus la proportion de phase α d’un alliage est importante, plus le coefficient de diffusion dans l’alliage est élevé et plus la couche enrichie en oxygène est épaisse [50].

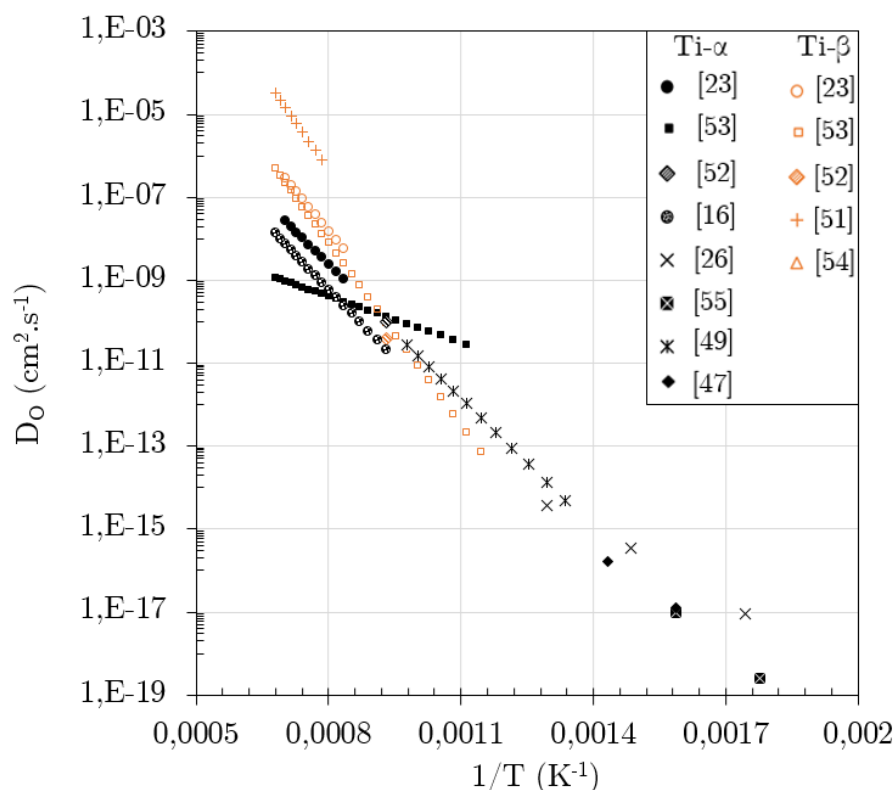


Figure 7 : évolution du coefficient de diffusion de l’oxygène en fonction de la température dans les phases α (noir) et β (orange).[16], [23], [26], [47], [49], [51]–[55].

Nong *et al.* [17] ont calculé par DFT les constantes d’élasticité pour un monocristal en appliquant de faibles déformations sur une cellule élémentaire à l’équilibre puis en déterminant les variations de l’énergie totale induites. À partir de ces constantes, ils ont pu utiliser l’approximation de Voigt-Reuss-Hill afin d’obtenir le module de Young d’un polycristal de titane α . Plus la teneur en oxygène augmente, plus le module de Young calculé augmente. À 0 % d’oxygène, il est de 118 GPa et à 33,33 % il est de 274 GPa. Par ailleurs, Conrad *et al.* ont mené une étude sur l’effet durcissant de l’oxygène sur la plasticité. La Figure 8 montre que la cission critique augmente avec la teneur en oxygène quel que soit le plan de glissement considéré [56]. La cission critique des plans prismatiques est plus sensible que celui des plans basaux à la teneur en oxygène surtout pour des teneurs inférieures à 0,2 % at. $\text{O}_{\text{éq}}$.

Notons que la teneur en oxygène influence aussi la nature des plans de glissements secondaires [57] et des plans de déviation [58] ce qui peut faire évoluer le durcissement des matériaux selon le nouveau plan de glissement obtenu.

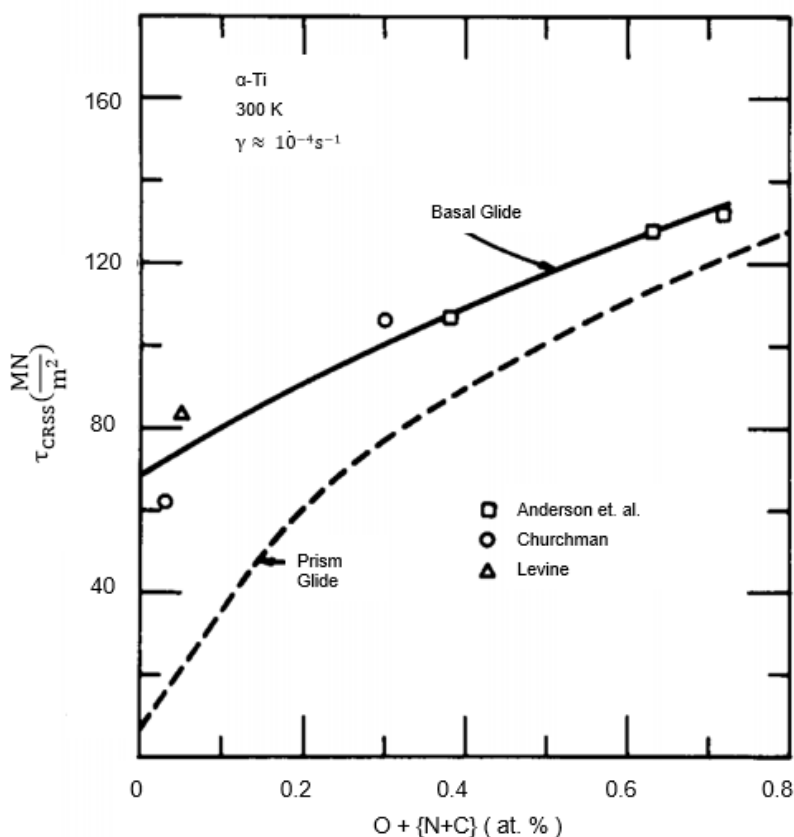


Figure 8 : mise en évidence du durcissement (τ_{CRSS}) lié aux interstitiels (O, N et C) en fonction des plans de glissements du Ti- α [56].

2.2. Système Ti-H

2.2.1. Diagramme d'équilibre de phases et formation d'hydrures de titane

Lorsque les alliages de titane sont utilisés dans des environnements contenant de l'hydrogène et/ou des environnements où la réduction de l'eau à la surface du matériau produit de l'hydrogène, des atomes d'hydrogène peuvent pénétrer dans le matériau. La quantité d'hydrogène absorbé dépend du film d'oxyde, qui peut constituer une barrière, de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les phases constituant le métal. L'hydrogène reste en solution solide jusqu'à une certaine teneur à laquelle il précipite pour former des hydrures (voir Figure 9) [59] [60]. Les hydrures sous forme δ (de structure cubique face centrée) sont stables. L'augmentation d'hydrogène à température ambiante de 60 % à 64 % at. amène à la transformation d'hydrures δ en ϵ (de structure tétragonale face centrée). Que l'hydrogène soit en solution solide ou sous forme d'hydrure, il affecte le comportement du matériau. Selon San Martin *et al.*, à 300 °C, la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α est 13 fois plus faible que celle dans la phase β (voir Figure 10) [5], [61].

En dessous d'environ 320 °C, l'hydrogène s'insère sous forme atomique dans les sites tétraédriques même si la taille de ces sites est inférieure au diamètre atomique de l'hydrogène dans la phase α [62]. L'expansion de la maille associée à cette insertion est plus forte le long de l'axe a que le long de l'axe c dans le Ti- α . Ce n'est pas le cas dans la phase β où l'hydrogène s'insère facilement dans les sites tétraédriques sans créer de distorsion car leur taille est similaire à celle de l'atome d'hydrogène. La solubilité de l'hydrogène dans la phase β est donc bien plus grande que dans la phase α du fait de la structure favorable et du nombre élevé de sites tétraédriques dans la phase β (voir Figure 10) [63].

La formation d'hydrures se produit ainsi pour des teneurs en hydrogène plus faible dans la phase α . Plus la proportion de phase β est grande, plus la teneur en hydrogène nécessaire pour former des hydrures est élevée puisque le coefficient de diffusion (voir Figure 13) et la solubilité de l'hydrogène dans la phase β sont bien supérieurs à ceux dans la phase α .

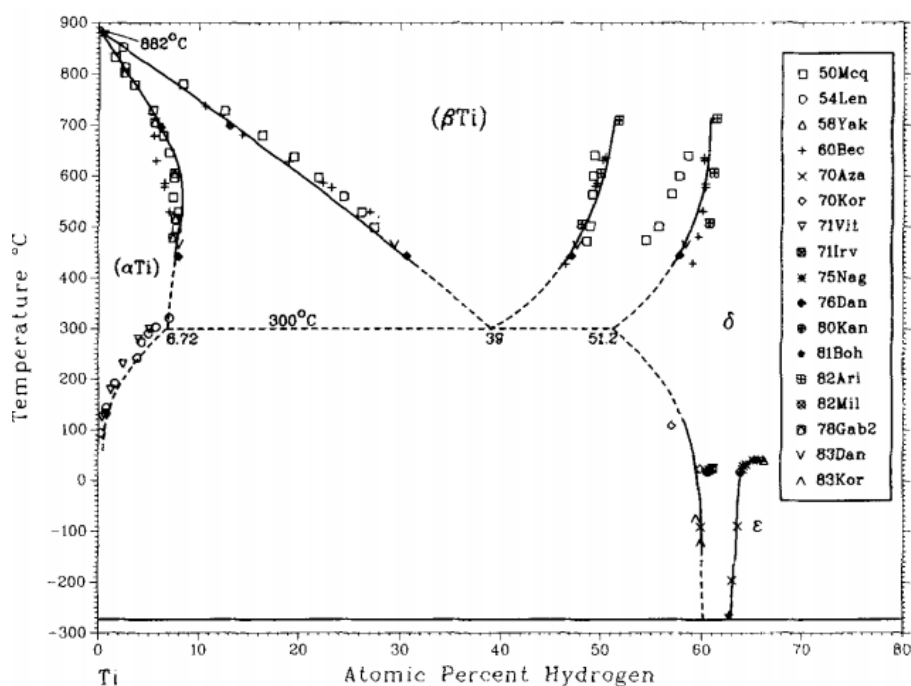


Figure 9 : diagramme de phases du binaire Ti-H [61].

Des études après 7 560 h exposition d'alliages de titane en autoclave à 300 °C en milieu primaire [5] et chargement cathodique à température ambiante [64] [65] montrent que des hydrures de titane se sont formées à l'ambiante après quelques dizaines à quelques centaines de ppm mas. d'hydrogène incorporé dans du T40 (40 ppm mas. [5] – 100 ppm mas. [64] – 400 ppm mas. [65]). Tandis que la teneur nécessaire est supérieure dans les alliages biphasés $\alpha - \beta$ (160 ppm mas. pour du TA6V [5] – entre 600 et 1 000 ppm mas pour du TA6V ELI [64]). Concernant le Ti10-2-3, dont la teneur en phase β est plus élevée que celle du TA6V, des hydrures de titane ont été observés à l'ambiante dès 300 ppm mas. [5]. Poloni [64] suggère que l'hydrogène pénètre préférentiellement dans la phase β du TA6V jusqu'à sa saturation puis pénètre ensuite

dans la phase α , formant peu après cette teneur des hydrures de titane. Cette hypothèse est cohérente avec les teneurs en hydrogène examinées pour le T40 et le TA6V étudiés par Poloni et Bignon (TA6V disposant de 6 % vol. et 4 % vol. de phase β pour les études respectives), mais pas pour le Ti10-2-3 (38 % vol. de phase β) étudié par Bignon.

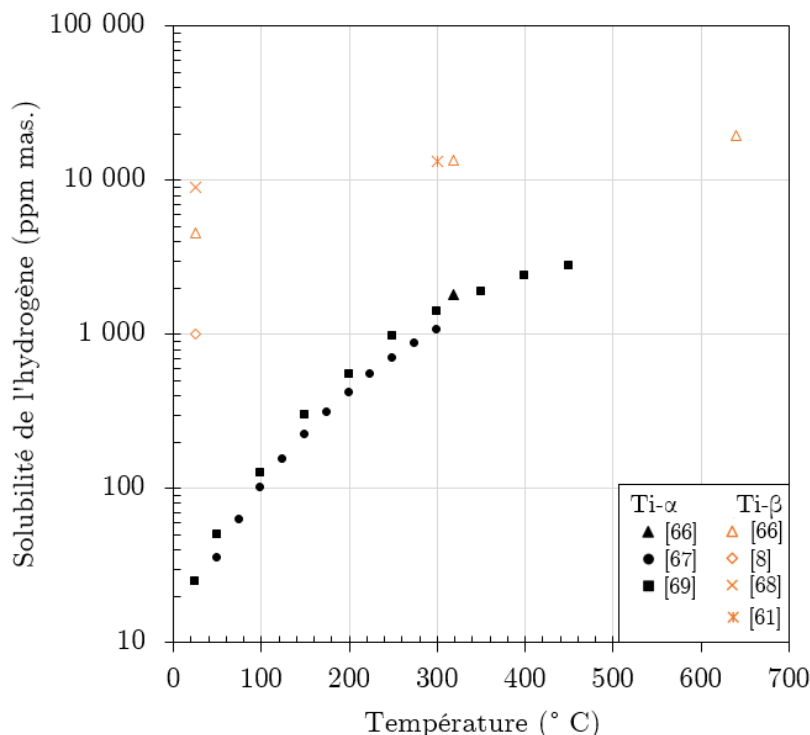


Figure 10 : évolution de la limite de solubilité de l'hydrogène en fonction de la température dans les phases α (noir) et β (orange). [8], [61], [66]–[69]

2.2.2. Fragilisation des alliages de titane par les hydrures

D'un point de vue macroscopique, il est reconnu que de fortes teneurs en hydrogène provoquent une importante fragilisation à température ambiante. Ainsi, la Figure 11 présente la diminution de l'allongement à rupture en traction du TA6V en fonction de la teneur en hydrogène après des sollicitations mécaniques à deux vitesses de déformation. L'allongement est drastiquement diminué à partir de 1 500 ppm mas. d'hydrogène dans le matériau : elle passe de 20 % avant cette valeur à 0 % à 3 000 ppm mas. incorporé. Dans ce cas, la transition ductile/fragile atteinte autour de 1 500 ppm mas., est attribuée à une rupture au niveau des interfaces α/β , où des hydrures ont précipité. Hardie *et al.* n'ont pas observé si la rupture était due à celle des hydrures ou à la décohésion de l'interface hydrure/matrice [70].

Les hydrures ont un effet durcissant et fragilisant sur le matériau. D'un point de vue macroscopique, il en résulte une augmentation de la limite d'élasticité et une réduction de la ductilité. Des hydrures de titane ont d'ailleurs été observés au MEB par Bignon après exposition d'échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 en milieu primaire à 300 °C et à 350 °C, à $\text{pH}_{25\text{ °C}} = 10,1$. Les essais de traction à température ambiante après exposition, effectués à une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} , indiquent une

augmentation de la limite d'élasticité et une réduction de la ductilité dès 260 ppm mas. absorbé dans le Ti10-2-3 [5]. L'auteur démontre que le risque de fragilisation des matériaux par les hydrures lors du refroidissement à température ambiante est possible pour des teneurs en hydrogène atteignables après exposition en milieu primaire dans les REP. Plus l'épaisseur des pièces exposées est faible, plus le risque de fragilisation par l'hydrogène est accru.

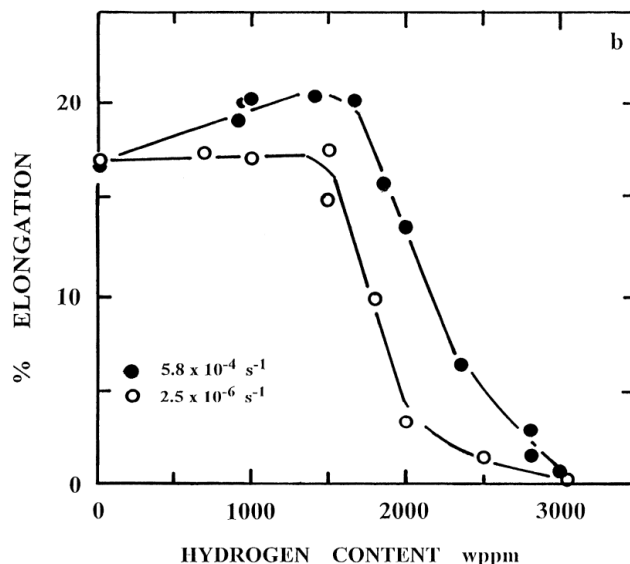


Figure 11 : effet de la teneur en hydrogène sur l'allongement à rupture en traction du TA6V pour des vitesses de déformation de $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [70].

Les hydrures, phase secondaire dans la matrice métallique, sont des obstacles à la propagation des dislocations. Ce n'est cependant pas toujours le cas : si la relation d'épitaxie entre l'hydrure et la matrice est favorable (et l'énergie suffisante), les dislocations peuvent cliver l'hydrure, qui à son tour déforme plastiquement la matrice en son voisinage et induit la formation d'un glissement dans la matrice de l'autre côté [71]. L'épaisseur de l'hydrure est aussi à prendre en compte : la transmission du glissement est favorisée par un hydrure fin [71]. Ainsi, les hydrures de titane ne sont pas forcément fragilisants. Cela dépend des relations d'épitaxie et des écarts de caractéristiques entre la matrice et la phase de l'hydrure qui assurent ou non le transfert de la déformation et de l'orientation des hydrures par rapport à la sollicitation mécanique.

2.2.3. Transport de l'hydrogène dans le matériau

2.2.3.1. Sorption de l'eau et diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

Li *et al.* se sont intéressés à l'étape de sorption puis à la diffusion de l'hydrogène à la surface (110) du TiO_2 rutile le long des rangées d'oxygènes pontants (BBO : bridge-bonded oxygen) [72]. Ils ont effectué des calculs DFT qu'ils ont comparé à des résultats expérimentaux obtenus par STM (de l'acronyme anglais Scanning Tunneling

Microscope – microscopie à effet tunnel) entre 300 et 410 K. Le mécanisme de sorption est illustré dans la Figure 12 en parallèle des images STM de surface de rutile exposé à H_2O obtenues expérimentalement.

Le voisinage d'une lacune d'oxygène en surface constitue un site privilégié d'adsorption de la molécule d'eau, l'oxygène pointant vers l'intérieur de la lacune. H_2O se dissocie ensuite en un hydroxyde et un atome d'hydrogène.

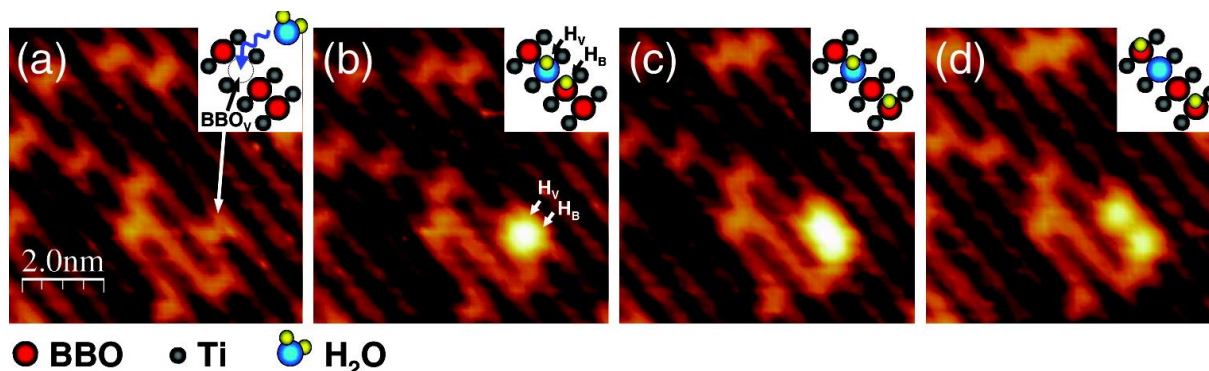


Figure 12 : série d'images STM haute résolution de la même surface de TiO_2 rutile mettant en évidence l'adsorption et dissociation d'une molécule de H_2O au niveau d'une lacune d'oxygène.

Elles mettent aussi en évidence la diffusion de surface des atomes d'hydrogène [72].

L'atome d'hydrogène va s'adsorber sur l'atome d'oxygène voisin [72], [73] alors que l'hydroxyde OH va prendre place dans la lacune de BBO. Islam *et al.* ont considéré qu'une fois l'hydrogène en surface, trois mécanismes étaient en compétition : la diffusion de H à la surface, la diffusion de H dans le volume et la recombinaison-désorption sous forme H_2 [73]. Ils ont ensuite comparé les barrières d'activation pour ces trois mécanismes investigués, calculées par DFT basé sur l'approximation du gradient généralisé. Le mécanisme le plus favorable cinétiquement et thermodynamiquement serait la diffusion de H dans le volume. Cependant, contrairement à ce qui a été fait dans cette étude, il faudrait aussi considérer l'étape de mise en solution solide de l'hydrogène dans le volume avant sa diffusion, *i.e.* son passage en subsurface avant sa diffusion dans le volume. C'est ce mécanisme qui devrait plutôt entrer en compétition avec les deux autres mécanismes cités (diffusion de l'hydrogène à la surface et sa recombinaison-désorption en H_2).

Une fois absorbé dans l'oxyde, rutile ou anatase, des calculs DFT de Pan *et al.* [74] ont montré que la position préférentielle de l'hydrogène est en interstitiel lié à un O perpendiculairement au plan Ti-O-Ti.

2.2.3.2. Diffusion dans le métal

L'insertion d'hydrogène dans les sites tétraédriques de la phase α , qui provoque une distorsion de la maille le long de l'axe a , entraîne aussi une anisotropie des propriétés de diffusion dans le Ti- α . L'hydrogène diffuse plus rapidement le long de l'axe a . Dans la phase β , cette anisotropie de diffusion n'est pas observée.

Bakulin *et al.* proposent un mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le titane α

selon le plan basal [48]. Le mécanisme le plus favorable serait que l'hydrogène diffuse indirectement entre les deux plus proches sites voisins octaédriques en passant par un site interstitiel tétraédrique. Les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans les alliages de titane biphasés ont été très peu étudiés.

Pour du T40, monophasé α , la diffusivité de l'hydrogène et sa limite de solubilité sont tellement faibles qu'une couche d'hydrure se forme en surface lors du chargement en hydrogène à 80 °C [75] contrairement aux alliages de titane biphasés ayant une proportion de phase β suffisante pour assurer sa percolation [9].

Lorsqu'il y a percolation de la phase β , la diffusion de l'hydrogène dans la phase α pourrait devenir négligeable face à celle dans la phase β . Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau devrait alors être du même ordre que celui dans la phase β . Dans la Figure 13, le coefficient de diffusion du Ti10-2-3 déterminé par Christ *et al.* [76] est compris entre ceux de la phase α et β pour une même température. Dans la Figure 13, les données rapportées de l'étude de Hirohata *et al* [77] pour le TA6V ne sont pas cohérentes avec les autres ou du moins, ne peuvent être expliquées par une loi des « mélanges » simple entre les deux phases (dont l'une *a minima* est percolée). Ainsi, une explication pourrait être une limitation de la vitesse de transport de l'hydrogène par le passage d'interfaces.

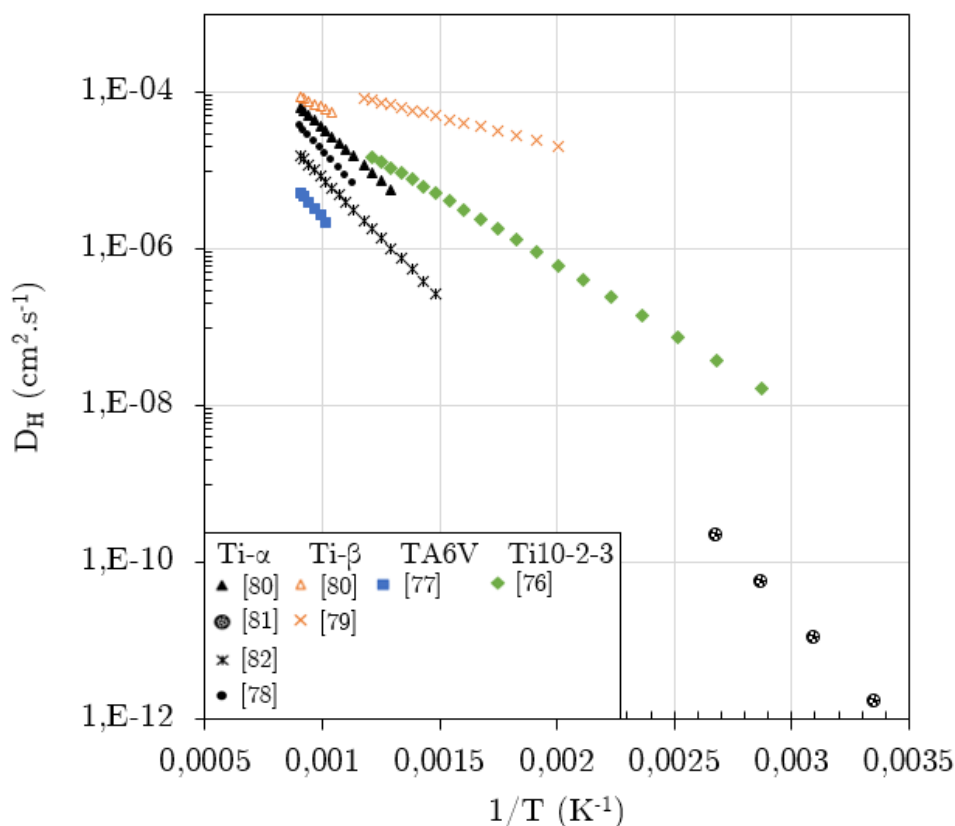


Figure 13 : diagramme de type Arrhénius de l'évolution des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les phases α (noir) et β (orange) pures, et dans les alliages TA6V (bleu) et Ti10-2-3 (vert) [76]–[82].

2.2.4. Effet de l'hydrogène en solution solide sur les propriétés mécaniques

Des observations réalisées en microscopie électronique en transmission (MET) *in situ* à la température ambiante en présence ou non d'une pression partielle de H₂ allant de 0 à 160 mbar ont démontré que l'hydrogène en solution solide favorise la mobilité des dislocations dans Ti- α et conduit ainsi à une réduction de l'érouissage [59]. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Gao [83] qui montrent que du TA6V chargé en hydrogène, sans qu'il y ait formation d'hydrures, et sollicité en traction à 10⁻⁶ s⁻¹ à température ambiante, voit sa limite d'élasticité diminuer.

Setoyama *et al.* [84] ont montré expérimentalement que le module de Young du titane pur diminue quand la concentration en hydrogène en solution solide augmente dans le matériau. Ces essais ont été effectués pour des températures allant de 200 °C à 600 °C. Ils ont ensuite estimé la structure électronique du Ti-H en solution solide par des calculs des orbitales moléculaires, par calculs *ab initio* (DFT), et ont supposé que l'hydrogène entraînait une diminution des liaisons atomiques.

En revanche, des études illustrent l'effet durcissant de l'hydrogène sur la phase α qui apparaît pour des vitesses de sollicitation mécanique supérieures à 1.10⁻⁴ s⁻¹. Lenning *et al.* [85] rapportent que la limite d'élasticité du Ti-5Al augmente après l'ajout de 180 ppm mas. d'hydrogène pour une vitesse de sollicitation de 1.10⁻⁴ s⁻¹ à température ambiante. Il n'a pas été vu d'hydrures à l'échelle du MEB pour une teneur inférieure à 310 ppm mas. d'hydrogène incorporé dans le matériau. Gerland *et al.* [86] ont étudié le Ti6242 à différentes vitesses de sollicitation à température ambiante et observent une augmentation de la limite d'élasticité seulement pour les essais à grandes vitesses de sollicitation (5.10⁻³ s⁻¹). Ils expliquent ce comportement par le vieillissement dynamique induit par l'hydrogène. Dans ces conditions, la vitesse des dislocations serait de l'ordre de la vitesse de diffusion de l'hydrogène, ce qui entraînerait une succession d'ancrages-désancrages de l'hydrogène sur les dislocations mobiles (effet Portevin – Le Chatelier).

2.2.5. Interactions oxygène – hydrogène

Des interactions entre l'oxygène et l'hydrogène dans les alliages de titane ont aussi été mises en évidence par Gerland *et al.* [86]. Ils ont sollicité du Ti6242 en traction à 5.10⁻⁵ s⁻¹ et ont observé des serrations (*i.e.* courbe de traction dentelée par endroit, résultant de l'effet Portevin-Le Chatelier) qu'ils ont attribuées au vieillissement dynamique par l'oxygène. En ajoutant de l'hydrogène dans ces mêmes conditions d'essai, ils observent une réduction de ces serrations. Cette réduction est justifiée par l'effet d'écrantage par l'hydrogène entre les dislocations mobiles et les interstitiels qui ont une plus faible vitesse de diffusion (tels que l'oxygène, l'azote et le carbone) [77],[79]. Senkov *et al.* ont également observé cet effet adoucissant à des vitesses de déformation plus grandes et des températures plus élevées (10⁻³ à 1 s⁻¹ entre 500 et 700 °C) [88].

D'après Bignon, ces interactions entre l'oxygène et l'hydrogène peuvent avoir lieu lors

de l'exposition en milieu primaire de REP des alliages de titane à 300 °C [5]. En effet, il a effectué des essais de traction à une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} à 300 °C après avoir chargé les échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 en hydrogène à environ 1300 ppm mas. Bien qu'il n'ait pas observé de fragilisation par l'hydrogène à cette température ni d'enrichissement du substrat par de l'oxygène (même à l'échelle nanométrique après analyse en STEM-EDX), il semble avoir observé des effets liés à l'hydrogène et l'oxygène en solution solide sur le comportement plastique du titane et de ses alliages, tels que des serrations seulement sur le TA6V et de légères augmentations de la limite d'élasticité pour le T40 et la TA6V sans observation d'hydrures en MEB *in situ* à 300 °C.

3. Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire

3.1. Etude de la formation des oxydes

3.1.1. Stabilité, morphologie et nature des oxydes formés

3.1.1.1. Thermodynamique

La Figure 14 présente le diagramme de Pourbaix du titane à 350 °C, 25 MPa et $10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$ d'ions dissous [89]. Les espèces stables dans le domaine de stabilité de l'eau sont les hydroxydes $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$.

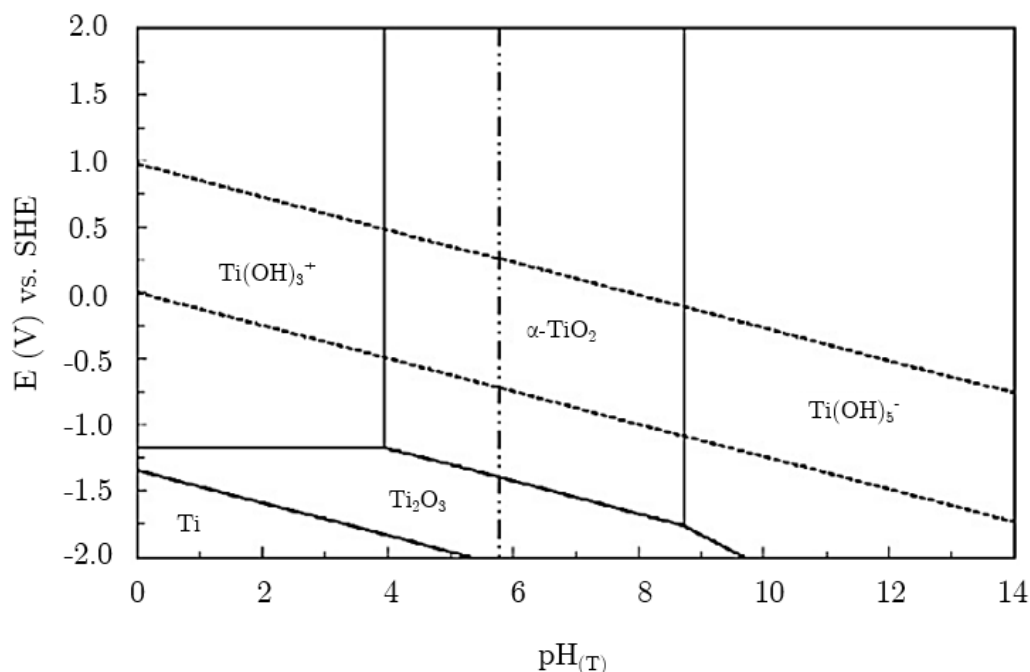


Figure 14 : diagramme de Pourbaix établi pour $10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$ d'ions dissous du titane à 350 °C et 25 MPa [89]. Le pH de neutralité de l'eau à 350 °C est marqué par la droite en pointillés.

Les domaines de stabilité des oxydes présentés dans les diagrammes de Pourbaix sont dépendants de la concentration en ions dissous. Ils ont été tracés ici pour des

concentrations de 10^{-6} mol.L $^{-1}$, concentration qui peut s'avérer très élevée au regard de la solubilité des espèces de titane en solution selon la gamme de pH (de l'ordre de 2.10^{-8} mol.L $^{-1}$ à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$). Ceci expliquerait la présence de TiO_2 entre $4 < \text{pH} < 8,7$ dans le diagramme de Pourbaix de la Figure 14. Knauss *et al.* [90] ont établi que dans le domaine de pH allant de 0 à 4, l'espèce 'Ti' dissoute prédominante est $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, dans la gamme de pH comprise entre 4 et 7, l'espèce 'Ti' dissoute est majoritairement $\text{Ti}(\text{OH})_4$, et pour les pH supérieurs à 7, l'espèce majoritaire en solution est $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ (*cf.* Figure 15). Ainsi, un équilibre entre TiO_2 et $\text{Ti}(\text{OH})_4$ dissous peut s'établir dans la gamme de pH d'intérêt pour cette présente étude (de 7,7 à 350 °C , *i.e.* 10,1 à 25 °C).

Les dispositifs expérimentaux utilisés durant la thèse sont en acier inoxydable 316 L, matériau qui se corrode lui aussi au contact du milieu primaire. Le diagramme de Pourbaix du fer à 320 °C est présenté dans la Figure 16 [91].

Les espèces stables du fer dans le domaine de stabilité de l'eau sont les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , le cation Fe^{2+} et des hydroxydes HFeO_2^- . Tremaine *et al.* ont déterminé une limite de solubilité du Fe_3O_4 magnétite de l'ordre de 1.10^{-8} mol.kg $^{-1}$ à 300 °C pour un $\text{pH}_{25\text{ °C}} = 10$ dans une solution aqueuse avec une teneur d'hydrogène dissous de $17,5\text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ [92].

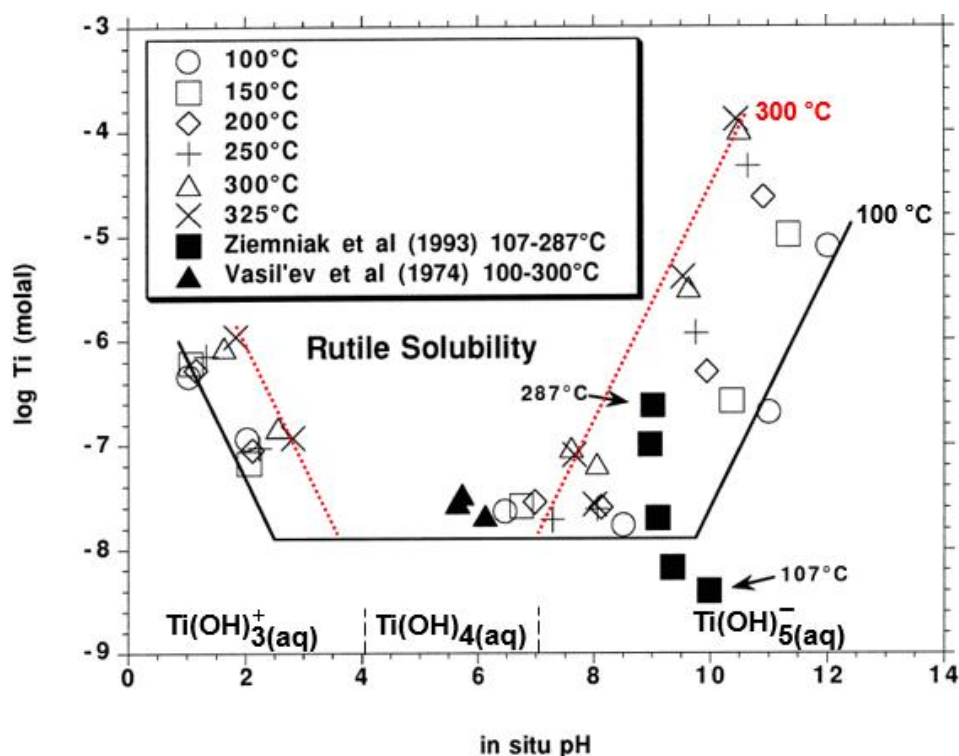


Figure 15 : variation de la solubilité des espèces titane en fonction du pH et de la température dans une solution de HNO_3 et NaOH (contrôle du pH) et $0,1\text{ M}$ de NaNO_3 (électrolyte) [90]. Le trait plein est tracé pour la température de 100 °C , les pointillés rouges pour la température de 300 °C . Les espèces solubles prédominantes à 300 °C selon le pH ont été rappelées au niveau de l'axe des abscisses. D'après [90].

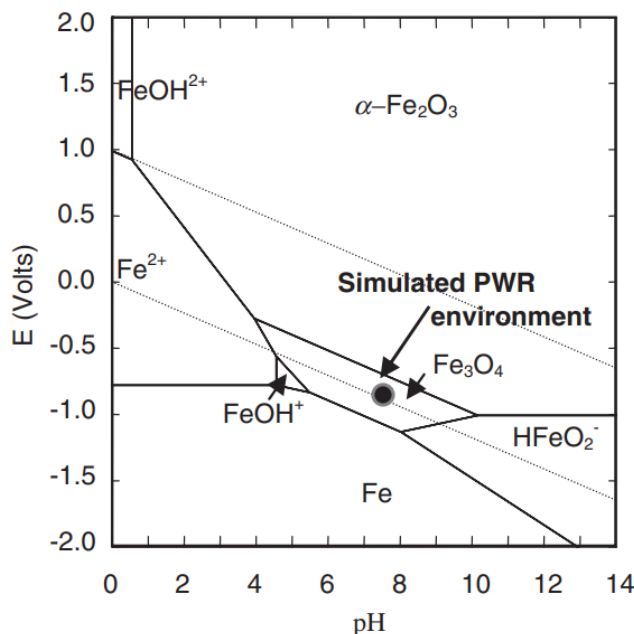


Figure 16 : diagramme de Pourbaix d'ions fer dissous dans l'eau calculé à 320 °C [91].

3.1.1.2. Morphologie et nature des oxydes formés

La morphologie et la nature des oxydes formés après exposition du T40, TA6V et Ti-10-2-3 (décrits en section 1.1 du chapitre II) à 300 °C et à 350 °C à $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 10,1$ en milieu primaire sans irradiation établie par Bignon, sont présentées Figure 17.a) pour le T40 et Figure 17.b) pour les deux autres nuances. Trois points particuliers ressortent de cette étude : (i) présence d'une couche d'oxyde continue en TiO_2 rutile pour le T40 et anatase pour le TA6V/Ti10-2-3 d'une épaisseur moyenne de 25 nm directement en contact avec l'alliage, (ii) précipitation de cristallites de FeTiO_3 (3-10 μm de diamètre) et de TiO_2 anatase (quelques centaines de nanomètres de diamètre) (iii) existence de zones de corrosion localisée majoritairement aux pieds des cristallites de FeTiO_3 (non schématisées dans la Figure 17) [5]. Les flèches sur ce schéma indiquent les mécanismes de corrosion et de précipitation décrits ultérieurement.

Dans les conditions de corrosion en solution aqueuse à haute température, une telle stratification des couches d'oxydes, à savoir (i) couche d'oxyde interne continue (ii) recouverte de cristallites d'oxydes ou hydroxydes en couche externe, est classiquement rapportée dans la littérature [5], [93],[94].

En conditions statiques (autoclave sans circulation du fluide), il y a croissance latérale des cristallites de FeTiO_3 au cours de la durée d'exposition jusqu'à finir par former une couche qui recouvre toute la surface de l'échantillon. Ce n'est qu'une fois cette étape atteinte que la couche de FeTiO_3 ralentit fortement les cinétiques de corrosion et de prise d'hydrogène du titane.

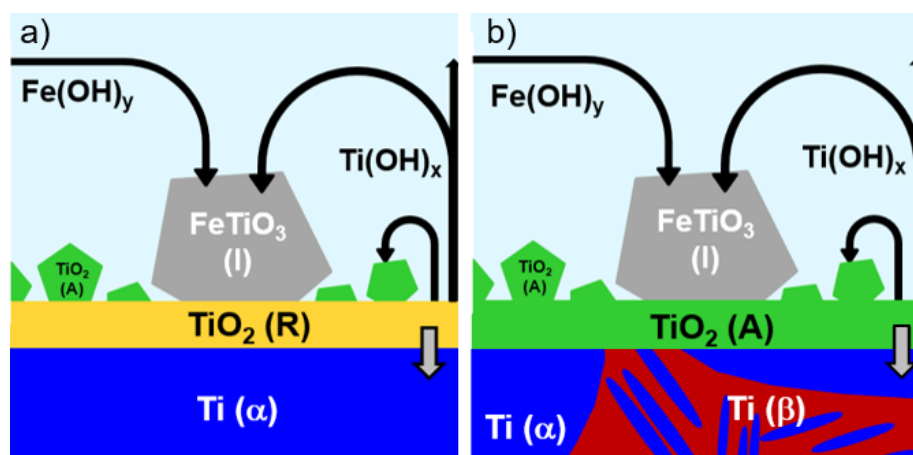


Figure 17 : représentation schématique récapitulant la morphologie et nature des oxydes formés sur le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés jusqu'à 3499 h à 300 °C en boucle de corrosion. En bleu et en rouge, le substrat métallique Ti, phase α et phase β , respectivement. En jaune et en vert le TiO_2 rutile et anatase, respectivement. En gris, les cristallites de FeTiO_3 [5].

Ce recouvrement total a été observé sur du T40, TA6V et Ti10-2-3 au bout de 7560 h d'exposition à 300 °C comme le montre la Figure 18 [5]. Notons que les zones de corrosion localisée sont visibles à la jonction entre ces cristallites comme le montre la Figure 18 sur le Ti10-2-3 en coupe transverse.

En milieu dynamique, avec une vitesse du fluide de l'ordre de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$ et purification du milieu par des résines échangeuses d'ions, le taux de recouvrement de la surface par les cristallites de FeTiO_3 est inférieur à 0,25 après 3499 h d'exposition à 300 °C et après 1750 h à 350 °C, les deux à $\text{pH}_{25} = 10,1$. Bignon n'observe aucun ralentissement des cinétiques de corrosion et de prise d'hydrogène dans ces conditions dynamiques. Le milieu des REP ayant une vitesse du fluide de l'ordre de plusieurs m.s^{-1} , il convient de se demander si les résultats obtenus sont représentatifs des conditions opérationnelles.

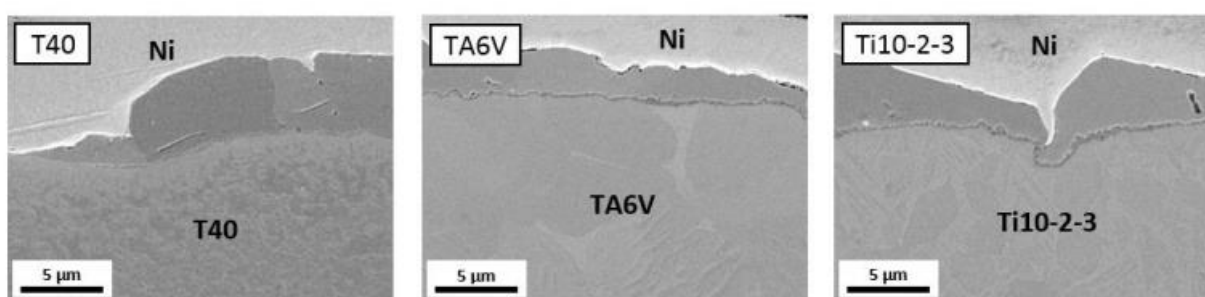


Figure 18 : observations MEB en électrons secondaires en coupe des échantillons de T40, de TA6V et de Ti10-2-3 exposés 7560 h au milieu primaire à 300 °C en autoclave [5].

3.1.1.3. Propriétés conductrices des oxydes formés

Pour les trois matériaux, Bignon *et al.* a déterminé expérimentalement par photo-électrochimie [5] que la couche continue de TiO_2 a une semi-conduction de type n et une croissance interne et donc que les défauts majoritaires sont les lacunes d'oxygène [95][96]. Ceci est en accord avec la littérature à température ambiante [97] et à haute

température (de 1000 °C à 1500 °C avec une P_{O_2} entre $2,7 \cdot 10^{-4}$ et $2,7 \cdot 10^{-3}$ mbar [16] et sous H_2 - H_2O à 720 °C [41]). D'une façon générale, le TiO_2 est presque systématiquement de type n.

Bignon a estimé par XPS que la proportion des états de valence du fer présent dans les cristallites d'ilménite est de 21 % at. de Fe^{2+} et 79 % at. de Fe^{3+} , ce qui serait explicable par un écart à la stœchiométrie ou par la présence en extrême surface de magnétite (valence mixte) [5]. Or, les propriétés électriques d'un composé dépendent de l'état de valence des ions qui le composent. La présence de différents états de valence peut être due à un écart de stœchiométrie ce qui indiquerait l'existence de paires électrons-trous augmentant ainsi la conductivité. Ces mesures suggèrent que la conductivité électrique des cristallites d'ilménite n'est pas nulle, contrairement à ce qui serait attendu avec du $FeTiO_3$ pur [8], plutôt isolant avec une résistivité de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot cm$ [9].

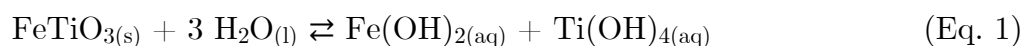
Un ordre d'idée de l'influence de l'état de valence sur la conductivité peut être estimé à partir de l'étude de Ishikawa *et al* [99]. Ils ont formé un mélange d'hématite Fe_2O_3 et de $FeTiO_3$, noté $x[FeTiO_3] (1-x) [Fe_2O_3]$, par frittage à 1200 °C pendant plus de 12 h suivi d'une trempe à température ambiante. Plus la concentration en hématite augmente, plus la résistivité diminue. Pour $x = 1$, elle est de $10^6 \Omega \cdot cm$ puis elle diminue fortement à $10^2 \Omega \cdot cm$ dès l'incorporation d'hématite (pour $x = 0,95$) jusqu'à diminuer plus lentement pour atteindre la valeur de $7 \Omega \cdot cm$ pour $x = 0,50$.

3.1.2. Mécanisme de formation des cristallites

3.1.2.1. *Cristallites d'ilménite*

Macdonald *et al.* [100] observent la présence d'une couche externe en $FeTiO_3$ ilménite sur les échantillons en acier au carbone en les exposant à 285 °C dans $LiOH$ à 1 M dans un dispositif en titane. Bignon a exposé des échantillons de titane dans un dispositif en acier inoxydable en milieu primaire à 300 °C et 350 °C : il observe aussi des cristallites d'ilménite en surface externe. Cela prouve qu'il y a eu dissolution de ces espèces (soit Ti^{x+} , soit Fe^{y+}) dans le milieu à partir du matériau mais aussi du dispositif, puis précipitation en cristallites de $FeTiO_3$ suivant les flèches noires montrées dans la Figure 17.

Les hydroxydes de fer et de titane en solution précipitent lorsque le produit des teneurs en hydroxydes de fer et de titane atteint le produit de solubilité de $FeTiO_3$, défini comme étant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide d'après l'équation 1 :



Avec $K_s = [Fe(OH)_2]_{eq} [Ti(OH)_4]_{eq} = s^2$

s , étant la solubilité de l'ilménite.

3.1.2.2. Cristallites d'anatase

Les cristallites d'anatase de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre observées à la surface des échantillons sont issues de la dissolution-précipitation de la couche d'oxyde continue (comme illustré par les flèches noires dans la Figure 17). Le mécanisme de dissolution de TiO_2 et de re-précipitation dans un milieu aqueux pourrait être affecté par le pH, comme c'est le cas dans la littérature des procédés sol-gel.

D'après les études dans ce domaine sur le titane [9], [103], [104], [105], [106], la formation d'un réseau de TiO_2 à partir de précurseur en solution est possible avec deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. Une fois l'oxyde de titane hydrolysé en $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et donc dissous, l'étape de condensation permettra de créer un réseau d'oxyde puis, à terme, des particules. La cristallisation des nanoparticules est possible par traitement hydrothermal² à des températures allant de 150 °C à 900 °C [103]–[105].

Les éléments tétravalents sont trop polarisants pour former des hydroxydes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ stables. Ainsi, la première étape du processus de condensation réside dans l'olation faisant intervenir des ligands dits aquo « H_2O ». La cinétique de cette étape dépend principalement de la labilité de l'eau, et non de la chimie du milieu comme le pH. L'olation sur les arêtes des tétraèdres formera de l'anatase, alors que celle qui a lieu sur les coins formera du rutile en précipitant. La seconde étape est la déshydratation spontanée par oxolation qui forme directement de l'oxyde TiO_2 comme le montre la Figure 19 [106]. L'oxolation fait intervenir des ligands dits hydroxo « OH » et est donc dépendante de la chimie de la surface.

La vitesse de réaction de condensation, donc de précipitation en TiO_2 , par oxolation dépend du pH puisque des ligands OH existent dans la sphère de coordination des cations : la réaction peut être catalysée par un milieu acide ou basique.

Lors d'une exposition en milieu aqueux à des températures d'environ 300 °C, le réseau d'oxyde créé devrait cristalliser directement, sans passer par l'étape de nanoparticules amorphes, ce qui est en adéquation avec la formation de nanocristallites d'anatase observée par Bignon pour le T40, le TA6V et le Ti-10-2-3. Le fait de créer des cristallites d'anatase et non de rutile est cohérent avec la formation préférentielle des nanoparticules d'anatase face à celles du rutile discutée en 2.1.2. Les nanoparticules d'anatase d'une taille suffisante (quelques nanomètres) vont croître et coalescer [107] sur la couche d'oxyde continue en rutile pour le T40 et en anatase pour le TA6V et le Ti10-2-3 (inversement on peut supposer que les nanoparticules trop petites vont se redissoudre). Ainsi, dans le cas du TA6V et du Ti10-2-3, la distinction entre les cristallites d'anatase issues de la précipitation et la couche d'oxyde continue issue de l'oxydation du substrat se révèle difficile puisqu'il est possible que les plus petits grains de la couche continue d'anatase se dissolvent au profit des grains plus gros qui, eux, vont croître en étant alimentés par la précipitation des hydroxydes.

² Ce type de traitement consiste à chauffer des réactifs dans de l'eau à une température supérieure à 100 °C et sous une pression supérieure à 1 bar dans un autoclave permettant de contrôler les paramètres du milieu.

En conclusion, la formation des cristallites d'anatase sur la couche de rutile continue formée sur le T40 n'est possible que par un mécanisme de dissolution/précipitation. On suppose qu'un mécanisme équivalent se produit pour le TA6V et le Ti10-2-3.

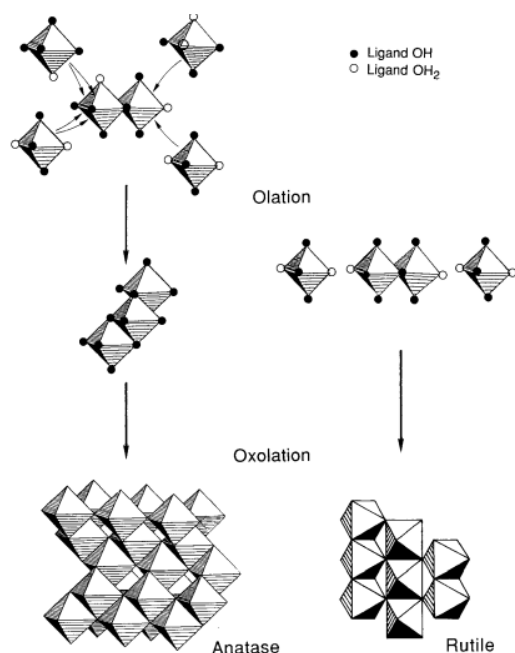


Figure 19 : chemins réactionnels possibles de formation des phases rutile et anatase de l'oxyde de TiO_2 à partir de solutions aqueuses [106]. Le premier stade de la condensation par olation du précurseur de charge nulle $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ en dimère $[\text{Ti}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. Le second stade est une oxolation :



3.1.3. Etablissement de la couche d'oxyde continue interne

3.1.3.1. Du point de vue cinétique

L'épaisseur de la couche d'oxyde continue augmente au cours de la durée d'exposition jusqu'à atteindre une épaisseur limite de l'ordre de 30 nm en moyenne à 300 °C puis reste constante [5]. Cette cinétique d'évolution de l'épaisseur de la couche continue suggère un régime mixte de corrosion, à savoir croissance de cette couche côté alliage (via un mécanisme diffusionnel par croissance anionique) illustrée par la flèche grise de la Figure 17 et dissolution simultanée côté milieu primaire (flèches noires). Le modèle de Loriers-Haycock [108], [109] a semblé parfaitement adapté pour traiter ce type de régime mixte de corrosion en milieu primaire par Bignon. Il est défini par l'équation 2 :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_C}{e} - k_D \quad (\text{Eq. 2})$$

où e est l'épaisseur de la couche d'oxyde continue en nm, t la durée d'exposition en h, k_C et k_D sont les constantes de vitesse de croissance en $\text{nm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ et de dissolution en $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivement.

La solution analytique de l'équation 2 est donnée ci-dessous par l'équation 3 sachant qu'à $t = 0$, $e = e_0$:

$$t = A - \frac{e}{k_D} - \frac{k_C}{k_D^2} \ln \left[1 - \frac{e k_D}{k_C} \right] \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Où } A = \frac{e_0}{k_D} + \frac{k_C}{k_D^2} \ln \left[1 - \frac{e_0 k_D}{k_C} \right]$$

Pendant le régime transitoire, l'épaisseur de la couche d'oxyde continue augmente en raison de la prédominance du terme de croissance sur celui de dissolution. A l'approche d'une épaisseur limite, $e_{lim} = \frac{k_C}{k_D}$, ces deux termes s'équilibrent, conduisant à un régime stationnaire. La vitesse de croissance de cette couche, et donc de consommation du métal, peut alors être estimée en mesurant l'épaisseur de cette couche d'oxyde au cours de l'exposition et en appliquant ce modèle.

3.1.3.2. Du point de vue mécanisme réactionnel

La croissance de la couche d'oxyde continue est contrôlée par la diffusion de défauts ponctuels (lacunes et ions interstitiels anioniques et cationiques) à travers l'oxyde, leur interaction avec le milieu (gazeux ou aqueux) à l'interface externe, et avec le métal à l'interface interne. Les défauts majoritaires en concentration dans la couche d'oxyde sont déterminés une fois que les types de croissance et de semi-conduction sont connus. Les autres défauts minoritaires en concentration, participent tout de même à la croissance, qu'elle se déroule aux interfaces interne ou externe mais en de plus faibles proportions. Les concentrations des défauts sont déterminables par des diagrammes de Brouwer du TiO_2 en connaissant la pression partielle d'oxygène à haute température (de l'ordre de 800 °C) à l'interface externe [110]. Déterminer la pression équivalente dans un milieu aqueux à 300 °C est plus complexe.

Bignon a déterminé que les défauts majoritaires au sein de la couche de TiO_2 étaient les lacunes d'oxygène (semi-conduction de type n et croissance interne à 300 °C en milieu primaire). Dans ce cas de figure, le mécanisme réactionnel a été inspiré de l'oxydation à haute température en milieu gazeux, en accord avec le modèle de Lories-Haycock. Il est illustré dans la Figure 20 en utilisant les notations de Kröger-Vink [111].

Ces dernières permettent de formaliser l'écriture des éléments de structure d'un cristal qu'il est ensuite possible de traiter comme des espèces chimiques dans des équations réactionnelles. Les défauts ponctuels sont : V_M , V_O , M_i , O_i , M_O , O_M . Les sites occupés dans un cristal parfait sont notés M_M et O_O . V est une lacune. M et O représentent respectivement le cation métallique et l'anion oxygène. Les indices représentent le site occupé par l'ion ou la lacune: ce peut être un site du cristal parfait sans défaut (M ou O) ou un site interstitiel (i). De plus, la charge effective des sites, définie comme la soustraction de la charge réelle par celle idéale dans un cristal parfait est notée par un point quand elle est positive, une apostrophe quand elle est négative et un x quand elle est neutre.

Ainsi, en s'appuyant sur la Figure 20, le mécanisme peut être décrit de cette manière :

- L'équation (1) est la réaction d'oxydation du métal à l'interface interne entraînant la formation de l'unité structurale de la couche d'oxyde continue ($Ti_{Ti}^x + 2 V_O^{\bullet\bullet}$). Ceci contribue à augmenter son épaisseur.
- Les lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) diffusent vers l'interface externe où elles sont annihilées selon l'équation (2) par réaction avec l'eau où l'atome d'oxygène est adsorbé.
- La réaction de dissolution (D) avec le milieu fait diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde continue en consommant l'unité structurale.
- Durant ce processus de corrosion, le proton H^\bullet diffuse en sens inverse des lacunes, de l'interface externe où il a été créé par la réaction (2) vers l'interface interne où il réagit avec un électron puis pénètre dans le matériau à l'interface interne.

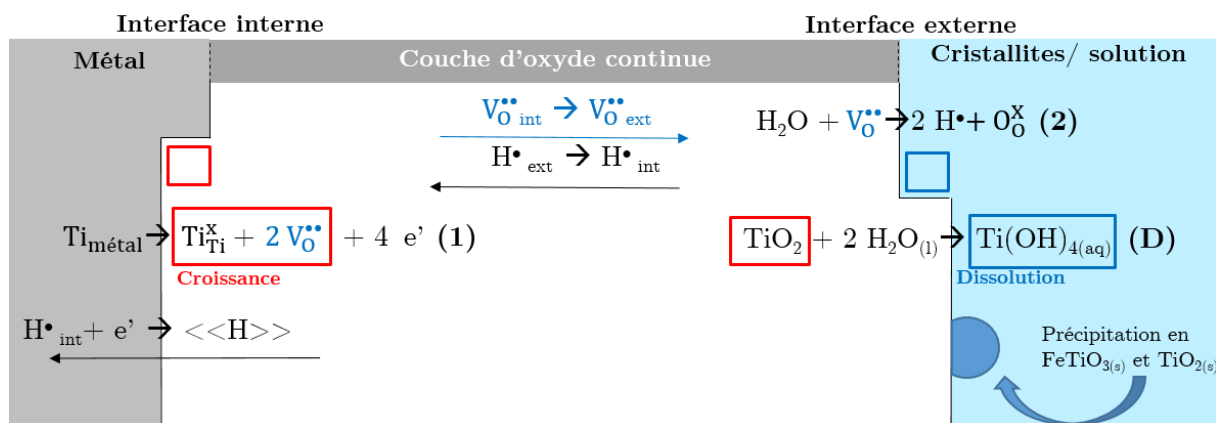


Figure 20 : mécanisme de corrosion du titane permettant la formation de la couche d'oxyde continue selon un processus de croissance anionique par les lacunes d'oxygène en accord avec le modèle de Loriers-Haycock [108] [97]. Le mouvement des interfaces est schématisé par la transformation du carré rouge (création de l'unité structurale) en carré bleu (dissolution de l'unité structurale). Mis à part les H^\bullet , les seuls défauts ponctuels considérés ici dans la couche d'oxyde sont les défauts anioniques.

La sorption de l'eau (2) est dissociative selon les calculs de DFT mais supposée non dissociative par Bignon (comme sur le schéma). Dans les deux cas, les calculs de la constante cinétique de croissance de la couche ne sont pas influencés par cette étape.

Le mécanisme proposé dans la Figure 20, centré sur les équations responsables de la croissance de la couche d'oxyde continue, ne prend donc pas en compte la diffusion des éléments d'alliages du métal, notamment pour le TA6V et le Ti10-2-3. A partir de toutes les analyses que Bignon a effectuées à 300 °C pour prouver la présence de ces éléments d'alliages (Al et V) dans la couche d'oxyde continue (XPS – analyse de milieu par ICP-MS – absence de cristallites contenant ces éléments par MET-ASTAR), il suppose que, dans le cas de son étude en corrosion aqueuse, l'aluminium et le vanadium la traversent sous forme cationique et se dissolvent dans le milieu, sans reprécipiter. Cela empêche tout enrichissement de la couche d'oxyde continue en ces espèces. Il n'y a pas non plus d'enrichissement dans le métal sous-jacent [96].

Il suggère que les différences de nature de couche d'oxyde continue entre le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 (à 300 °C et à 350 °C) proviennent de l'effet des éléments d'alliages et de l'hydrogène transitant dans cette couche, favorisant ou non la formation de rutile. Le rôle de l'aluminium, du vanadium et de l'hydrogène en tant que dopants dans l'oxyde a été précédemment discuté (voir 2.1.2.2.). Dans ces conditions d'exposition et pour les matériaux présentés, la température de formation du rutile pour le TA6V et le Ti10-2-3 devrait être supérieure à 350 °C.

3.1.4. Interface oxyde/milieu aqueux

Dans ce mécanisme, excepté la considération de la réduction de l'eau (engendrant la création d'hydrogène) et de la sorption de l'eau au lieu de celle de l'oxygène, l'interface externe dans un milieu aqueux a été considérée la même que dans un milieu gazeux. Or, elle est en constante interaction avec les ions OH^- et H_3O^+ du milieu.

Les ions du réseau d'oxyde en surface en contact avec le milieu aqueux veulent satisfaire leur coordinence par chimisorption de l'eau [106]. La molécule d'eau va se dissocier et se combiner aux ions en surface selon le schéma de la Figure 21 à gauche. L'oxyde en surface est donc recouvert de groupes de surface (notés M-OH), qui peuvent s'ioniser au contact de l'eau (sous forme OH^- et H_3O^+) suivant :



A cause du fait que ces groupes de surface sont des porteurs de charges, la surface peut avoir un caractère basique, acide ou neutre selon les charges. Lorsque seuls les protons et les groupements hydroxyles sont considérés, il est défini que la surface est de charge nulle lorsque le Point de Charge Nulle (PCN) est atteint. Le caractère acido-basique de la surface est alors déterminé si le pH de la solution est supérieur ou inférieur au PCN. Ces groupes de surface réagissent avec les liaisons hydrogène dans l'eau pour former des couches physisorbées sur quelques dizaines d'angströms comme l'illustre la Figure 21 à droite : ces couches bien structurées grâce aux liaisons hydrogène à proximité de la surface de l'oxyde constituent la couche compacte de Stern [106].

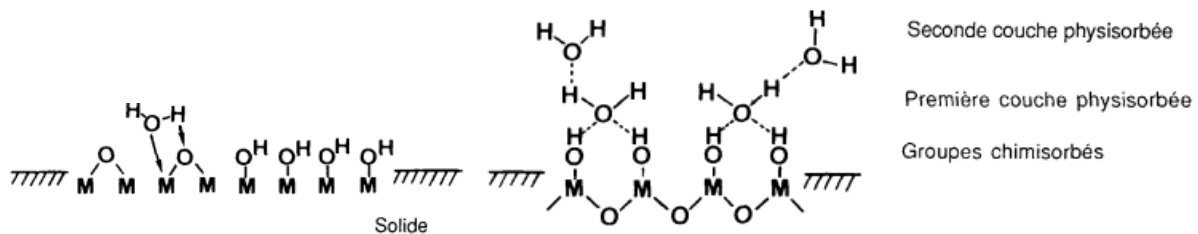


Figure 21 : représentation schématique de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde (MO_x) à gauche et formation de la couche de Stern par physisorption de l'eau à droite [106].

Une telle organisation à la surface des oxydes en milieu aqueux fait écho au mécanisme de précipitation en TiO_2 par réactions de condensation présenté dans la partie 3.1.2.2. La réaction de dissolution du TiO_2 en milieu aqueux pourrait donc s'exécuter dans

l'ordre inverse par rupture et recombinaison de liaisons Ti-O et O-H en surface et création d'hydroxydes de titane.

Considérons maintenant que le réseau d'oxyde contienne des défauts ponctuels. Cette organisation et le fait que les ruptures de liaisons soient possibles en milieu aqueux contrairement au milieu gazeux pourraient complexifier les interactions entre la sorption d'une molécule d'eau et les défauts ponctuels dans l'oxyde à l'interface externe d'une surface déjà hydratée.

Il semble que cette sorption ait bien lieu sur les liaisons d'oxygènes pontants montrées dans la Figure 12 d'après le travail de Li *et al.* en DFT et en STM (microscopie à effet tunnel) où il peut y avoir des lacunes d'oxygène [72]. Ces liaisons d'oxygènes pontants sont les liaisons M-OH illustrées en vue de profil du schéma de gauche de la Figure 21. En revanche, l'interaction d'un oxygène adsorbé avec les autres sortes de défauts est inconnue.

3.1.5. Corrosion localisée

Dans les zones de corrosion localisée (les creux des tortuosités) mises en évidence par Bignon, la consommation du métal est accrue. Or l'épaisseur de la couche d'oxyde continue reste homogène. Le modèle de Loria-Haycock ne semble donc pas tout à fait adapté.

Bignon a alors fait appel au Point Defect Model (PDM) [96]. Ce modèle fait la distinction entre le rôle des défauts anioniques et celui des défauts cationiques [112]. Les mouvements d'interface contribuant à la croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue sont permis par la diffusion de lacunes d'oxygène présentée dans la Figure 20. Ce sont les seuls défauts considérés réagissant avec l'oxygène provenant de la sorption d'une particule d'eau à la surface (voir équation 2 de la Figure 20). Les défauts cationiques $Ti_i^{4\bullet}$ et les atomes de titane Ti_{Ti}^x sont supposés passer de leur position dans le réseau d'oxyde en solution aqueuse en $Ti_{(aq)}^{4\bullet}$, par les équations (4) et (6) de la Figure 22. Dans tous les cas, les ions $Ti_{(aq)}^{4\bullet}$ ne sont pas stables en solution et vont instantanément s'hydrolyser par la réaction de complexation (C) à proximité de l'interface externe.

La mise en solution à l'interface externe des atomes de titane en leur site normal du réseau d'oxyde, Ti_{Ti}^x , selon l'équation (4) entraîne la formation de lacunes cationiques $V_{Ti}^{4'}$. Elles vont ensuite diffuser (en violet dans la Figure 22) depuis l'interface externe vers l'interface interne où elles vont être annihilées en consommant du métal. Cela formera du Ti_{Ti}^x et des lacunes dans le métal (équation 3). Ce cycle consomme du métal sans formation d'oxyde. Notons que si les Ti_{Ti}^x réagissaient avec l'oxygène adsorbé lors de la sorption de l'eau (comme dans les équations décrites dans le mécanisme précédent), il y aurait eu croissance de l'oxyde par formation de l'unité structurale. Or, ce n'est pas ce qui est considéré par le modèle de Macdonald en milieu aqueux.

Enfin, la consommation du métal à l'interface interne forme des cations de titane interstitiels et des lacunes dans le métal, comme le montre l'équation (5). Ces

interstitiels métalliques vont diffuser de l'interface interne vers l'interface externe (en vert) et vont être mis en solution directement par l'équation (6). Tout comme le couple de réaction précédent, comme ces cations interstitiels ne réagissent pas avec l'oxygène adsorbé en milieu aqueux, ces équations mènent à la consommation du métal sans création d'oxyde.

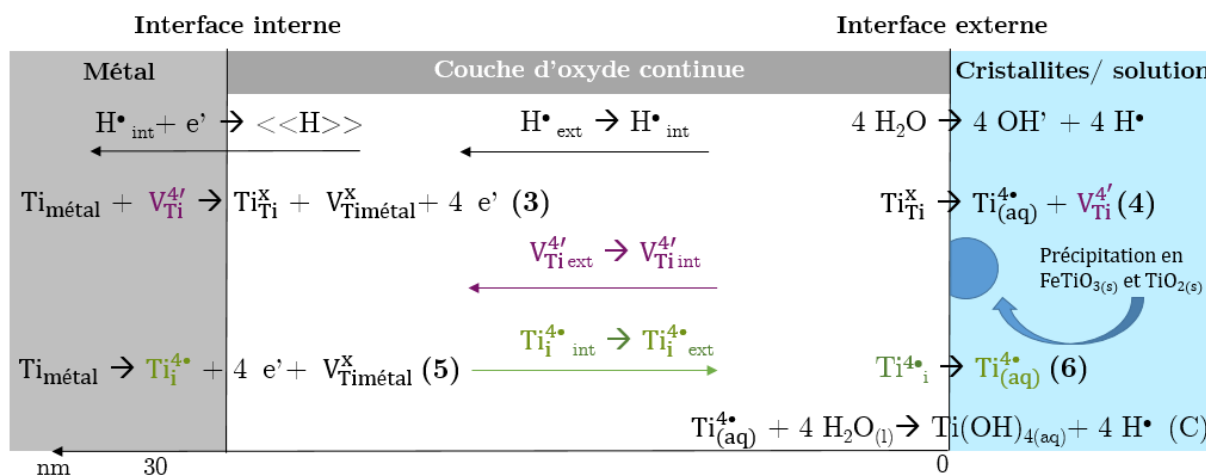


Figure 22 : mécanisme de corrosion du titane qui ne participe pas à la formation de la couche d'oxyde continue [112]. L'influence des défauts cationiques sur la corrosion est prise en compte.

Notons que bien que la concentration des lacunes et interstitiels cationiques soit minoritaire, cela ne signifie pas que leur flux (pilotant la consommation du métal par les équations susmentionnées) soit faible. Il faut aussi considérer leur coefficient de diffusion qui peut varier en fonction des conditions du milieu d'exposition : l'effet de ces défauts ne doit pas être négligé a priori.

Ce mécanisme serait compatible avec les observations expérimentales, notamment concernant le fait que l'aluminium et le vanadium passent de l'alliage à la solution sans participer à l'établissement de la couche d'oxyde continue. Il apparaît pertinent d'utiliser les équations du mécanisme de ce modèle pour décrire les phénomènes dans cette couche en milieu aqueux.

Comme les cristallites formées sont relativement conductrices, l'hypothèse de Bignon est qu'il existe un couplage électrochimique entre zones cathodiques (cristallites d'ilménite) et zones anodiques (TiO_2 semi-conducteur de type n) impliquant une augmentation locale du potentiel électrique et donc du flux de défauts cationiques. Cette hypothèse rend bien compte de la morphologie de la surface mais n'explique pas la constance de l'épaisseur de la couche d'oxyde car le flux de défauts anioniques devrait être lui-aussi, accéléré par ce potentiel électrique. D'autre part, un flux important de défauts cationiques est susceptible d'entraîner la formation de porosités dans le métal sous-jacent à cette couche (éq. 3-5) ce qui n'a pas été rapporté dans l'étude de Bignon. Cependant, il faut aussi garder à l'esprit que la mise en évidence d'absence de porosités est très délicate surtout du fait qu'il n'y a pas eu d'étude statistique à l'échelle nanométrique.

En résumé, les cinétiques de corrosion du titane et de ses alliages à 300 °C en milieu primaire sont en accord avec un régime mixte de corrosion du type du modèle de Loria-Haycock. Les hydroxydes provenant de la dissolution de la couche d'oxyde continue (co)précipitent à la surface des matériaux sous forme de cristallites.

L'interface oxyde/milieu aqueux n'est pas la même qu'une interface oxyde/milieu gazeux : elle est hydratée et des ruptures de liaisons peuvent avoir lieu plus facilement en présence d'eau, que ce soit pour la précipitation des oxydes sous forme de cristallites mais aussi leur dissolution.

D'un point de vue du mécanisme réactionnel, par analogie avec l'oxydation à haute température sous atmosphère gazeuse, la croissance de couche peut résulter du transport de tous les défauts ponctuels (dont un type est majoritaire en concentration : lacunes d'oxygène pour le TiO_2) parce qu'ils réagissent avec l'oxygène adsorbé à l'interface externe. Elle peut aussi résulter du seul rôle des lacunes d'oxygène si l'on s'appuie sur le mécanisme réactionnel du Point Defect Model établi en milieu aqueux. En revanche, les défauts cationiques passent directement en solution, sans réagir avec l'oxygène adsorbé, pour former des hydroxydes de titane. Ces défauts entraînent la consommation du métal sans affecter l'épaisseur de la couche d'oxyde continue ni par croissance ni par dissolution.

La vitesse de corrosion du métal devrait donc être supérieure à celle estimée par des mesures d'épaisseurs de couche à cause du rôle des défauts cationiques.

3.2. Estimation de la vitesse de corrosion

Plusieurs méthodes permettent d'estimer la vitesse de corrosion des matériaux.

Pour les aciers inoxydables exposés aux REP, il existe une méthode prenant en compte toutes les équations mentionnées par Macdonald dans le Point Defect Model et uniquement de la perte de masse due à la dissolution des espèces. Il s'agit de la dissolution électrochimique des produits de corrosion dans des conditions acides. En utilisant cette méthode, Sekine *et al.* ont estimé pour le 304 L une perte de masse de 25 mg.dm⁻² après 200 h d'exposition à un milieu REP à 288 °C. La vitesse de corrosion du 304 L est donc de l'ordre de 21 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ [113]. Après 200 h d'exposition, la cinétique de corrosion des aciers inoxydables diminue fortement en raison de la formation d'un oxyde protecteur [114]. Ainsi, pour des essais de 124 jours et 399 jours en autoclave en environnement REP (800 ppm de B sous forme de H_3BO_3 et 2,2 ppm de Li sous forme de LiOH) à 300 °C, la vitesse de corrosion du 309 L est inférieure à 0,2 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ [115]. Un inconvénient majeur de cette méthode d'estimation est qu'il est nécessaire de vérifier que tout l'oxyde soit bien dissous, ce qui peut être d'autant plus difficile lorsque l'interface métal/oxyde est très rugueuse. Cette méthode ne peut cependant pas être mise en œuvre pour les alliages de titane car le TiO_2 est très difficile à dissoudre, surtout pour des épaisseurs micrométriques, et ne peut pas être réduit électrochimiquement.

Des mesures de variations de masse sur des alliages de titane comme celles effectuées

par Kaneda *et al.* [94], peuvent servir d'indicateur de la corrosion en fonction de la durée d'exposition. Du fait de la présence de phénomènes de dissolution / re-précipitation en surface, cette méthode ne renseigne pas directement sur la vitesse de corrosion des alliages de titane.

Bignon a effectué des mesures d'épaisseurs de film d'oxyde continu qui ont permis, grâce au modèle de Loriers-Haycock, d'estimer des vitesses de dissolution de l'oxyde. Il estime ensuite les vitesses de corrosion du métal en les divisant par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR) du TiO_2 . Ce rapport entre les volumes molaires de l'oxyde et du métal est de 1,77 pour le rutile et de 1,96 pour l'anatase [116]. Il a été originellement établi pour estimer rapidement le degré de protection d'un oxyde (un oxyde est poreux par rapport au métal si son PBR est inférieur à 1, très protecteur s'il est entre 1 et 2, et éclate s'il est supérieur à 2), mais permet ici de convertir une quantité d'oxyde dissous en quantité de métal dissous [117].

Enfin, la vitesse de corrosion est calculable par la loi de Faraday en estimant le courant de corrosion (par extrapolation des droites de Tafel à partir d'essais voltamétriques et par mesure de la résistance de polarisation). Néanmoins, cette dernière méthode n'a pu être utilisée du fait de sa complexité de mise en œuvre en milieu primaire.

L'étude de Bignon sur le comportement en corrosion du T40, TA6V et Ti10-2-3 en milieu primaire a permis de déterminer que l'augmentation de la quantité molaire surfacique de FeTiO_3 et de la profondeur de métal corrodé dans les zones de corrosion locale étaient linéaires avec la durée d'exposition.

Ceci lui a permis, d'une part, d'estimer une borne inférieure de la vitesse de corrosion à partir de la cinétique d'évolution de la profondeur de métal corrodé. Elle est estimée entre 0,5 et 1,8 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C et entre 1,3 et 7,9 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C. D'autre part, il a proposé un modèle (éq. 4) reliant les variations de prise de masse mesurées après exposition aux différentes étapes de son mécanisme afin d'estimer la vitesse de corrosion, v , et le taux de précipitation de titane en cristallites, p , à 300 °C et à 350 °C [118]. Trois contributions participent à cette variation de masse. La première provient du gain de masse dû à l'oxygène impliqué dans la croissance de la couche d'oxyde continue, la seconde est la perte de masse due à la dissolution du titane dans le milieu et la dernière est le gain de masse dû à la précipitation des cristallites de TiO_2 et de FeTiO_3 .

$$\frac{\Delta m}{S} = \Delta e \frac{\rho_{\text{TiO}_2}}{M_{\text{TiO}_2}} M_{\text{O}_2} - v t \rho_{\text{Ti}} + v t \rho_{\text{Ti}} \left[p \frac{M_{\text{TiO}_2} + q M_{\text{FeO}}}{M_{\text{Ti}}} \right] \quad (\text{Eq. 4})$$

$\frac{\Delta m}{S}$: prise de masse globale surfacique mesurée

Δe : croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue

t : durée d'exposition

v : vitesse de corrosion inconnue

q : taux d'ilménite mesuré

p : taux de précipitation de titane inconnu

La vitesse de corrosion du T40, TA6V et Ti10-2-3 est comprise entre 1 et 8 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C et entre 5 et 54 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C selon le taux de précipitation du titane p et le rapport de Pilling-Bedworth considérés. Cette estimation suggère une forte activation thermique de la corrosion des alliages de titane en milieu primaire. L'effet de la température a aussi été observé lors d'études sur les réacteurs à eau supercritique : Kaneda *et al.* [94] ont exposé durant 500 h des alliages de titane $\{\alpha + \beta\}$, de titane β et des aciers inoxydables dans une eau pure supercritique contenant 8 ppm d'oxygène dissous à des températures comprises entre 290 °C et 550 °C. En dessous de 380 °C, le gain de masse mesuré est presque nul pour tous les matériaux exposés. En revanche, entre 380 °C et 550 °C, le gain de masse augmente avec la température et dépend du matériau [94]. En faisant le lien entre cette étude et l'équation 4 présentée par Bignon, cela signifierait que la précipitation et l'insertion d'oxygène, les deux contributions positives de l'équation, ont forcément augmenté avec la température. Ainsi, v et/ou p augmenteraient a priori.

Pour finir, notons que la vitesse de corrosion estimée à 350 °C par Bignon à partir de trois durées d'exposition (100 h, 296 h et 1 750 h) est basée sur l'hypothèse exprimée par l'auteur que les mécanismes de corrosion à 350 °C sont les mêmes qu'à 300 °C. Cela est crédible au vu de la même évolution des cinétiques de corrosion entre les deux températures d'exposition (*cf.* Chapitre IV). Il a déterminé par Spectroscopie à Décharge Luminescente les quantités de fer, de titane, d'oxygène, d'aluminium, de vanadium et d'hydrogène présentes à la surface des échantillons pour une profondeur d'environ 10 μm , mais n'a pas caractérisé la nature des oxydes formés après exposition à 350 °C.

De plus, il met en évidence grâce à des coupes transverses du T40, une couche qu'il qualifie de poreuse au-dessus de la couche d'oxyde continue de TiO_2 après 1 750 h d'exposition à 350 °C alors qu'il ne l'a pas relevée à 300 °C. Ce manque de caractérisations soulève la question du domaine de validité en température du mécanisme proposé à 300 °C. Ainsi, des caractérisations complémentaires des échantillons étudiés dans le travail de Bignon à 300 °C et à 350 °C ont été réalisées. Elles seront présentées et discutées dans le chapitre IV de cette thèse.

3.3. Influence de l'environnement sur la corrosion

3.3.1. pH

Le pH peut impacter les mécanismes de dissolution du titane et de précipitation des produits de corrosion.

3.3.1.1. *Vitesse de corrosion*

Selon la loi de vitesses de réaction de la réduction de l'eau (éq. 5) dépendant de la constante de réaction k et de l'activité des espèces y agissant ($a_{(e^-)}$ pour les électrons et la concentration pour les protons), la vitesse de la réaction cathodique devrait être

augmentée lorsque le milieu s'acidifie puisque la teneur en H^+ augmente.



Or, au potentiel libre de corrosion où le courant de corrosion global est nul par définition, le courant de la réaction cathodique est égal à celui de la réaction anodique. Ce dernier rend compte de la vitesse d'oxydation et donc de consommation du métal. Lors de l'exposition en milieu primaire, le potentiel du milieu est piloté par la chimie de la solution et influe sur le potentiel libre de corrosion. Ainsi, il se pourrait qu'une diminution du pH entraîne une augmentation de la vitesse de réaction cathodique et *in fine* de la vitesse de corrosion du métal.

Ainsi, Bayramoglu *et al.* ont étudié du titane commercialement pur exposé dans un milieu buccal simulé à 37 °C à différents pH. Le courant de corrosion du matériau exposé est légèrement plus grand à un pH de 2,4 et de 5,6 qu'à un pH de 10,8 ; il est respectivement de $1,3 \pm 0,08$, $1,2 \pm 0,08$ et de $0,8 \pm 0,07 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [119]. Un milieu neutre ou riche en protons entraînerait de plus fortes vitesses de corrosion qu'en milieu alcalin.

Par ailleurs, Bhola et Misha ont mené une étude sur du Ti-15Mo et du TA6V exposés jusqu'à 2h30 à différents pH allant de 2,5 à 11,63 à 37 °C. Le potentiel est imposé et varie de $-0,5$ à 1 V/SCE [120]. Dans ces conditions, il y a dépassivation (couche passive d'épaisseur de 3 à 4 nm) à un pH supérieur à 10,6 pour le Ti-15Mo et à 11,6 pour le TA6V. L'évolution du courant de corrosion du TA6V diminue lorsque le pH augmente jusqu'à environ 4, atteint ensuite un plateau jusqu'à un pH d'environ 10 puis augmente légèrement. Durant ce plateau, le potentiel de corrosion augmente légèrement.

L'évolution du courant de corrosion avec le pH semble cohérente avec celle de la solubilité des espèces de titane en solution à 25 °C [121] dans l'étude de Bhola et Misha, contrairement à celle de Bayramoglu *et al.*. La solubilité augmente fortement pour les valeurs extrêmes de pH que ce soit à 25 °C ou à haute température, comme le montre la Figure 15 [90]³.

Ces deux études effectuées pourtant dans des conditions proches montrent que la tendance d'évolution de la vitesse de corrosion du titane avec le pH en milieu notamment alcalin à température ambiante n'est pas toujours la même. Le phénomène responsable des variations de la vitesse de corrosion n'est pas clairement établi, mais pourrait être lié à la solubilité des espèces de titane en solution ou au potentiel de la solution.

³ Notons que la solubilité peut varier selon les différences de structure du TiO_2 considéré entre les études [121] : les diagrammes de solubilité sont tracés à partir de morceaux obtenus après avoir cassé un cristal de TiO_2 rutilé (optiquement clair donc sans défaut) passé au tamis entre 20 μm et 2 mm alors que le dioxyde de titane de l'étude de Bhola et Misha est une couche passive ayant cru sur un substrat de TA6V (rôle supplémentaire des défauts cristallins et des éléments d'alliage).

Concernant les milieux à plus haute température, la neutralité de l'eau à 300 °C est atteinte à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 5,8$ [122] donc la gamme de pH de fonctionnement possible des REP induit un milieu plutôt faiblement basique, *i.e.* $9,5 < \text{pH}_{25\text{ °C}} < 10,5$ soit $6,5 < \text{pH}_{300\text{ °C}} < 7,5$ si l'on tient compte de l'évolution de la constante d'autoprotolyse de l'eau avec la température. Comme l'a montré la Figure 15, la solubilité du rutile à 300 °C reste approximativement constante pour des $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ compris entre environ 3,5 et 7. Ainsi, cette gamme de pH se situe à la frontière où une faible augmentation de pH pourrait entraîner une augmentation importante de la solubilité à 300 °C.

En conclusion, dans la gamme de pH d'intérêt pour les REP, l'évolution de la vitesse de corrosion avec une baisse de pH est difficile à prévoir car elle résulterait de deux phénomènes antagonistes : accélération de la cinétique cathodique et diminution de la solubilité de l'oxyde. L'effet du pH sur les cinétiques de corrosion à 300 °C a été étudié à un pH inférieur à celui de l'étude de Bignon ($\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$), qui a servi de référence. Les résultats de ces essais sont présentés dans le chapitre III de ce travail.

3.3.1.2. Solubilité : dualité pH – Température

Lorsque la limite de solubilité d'une espèce, par exemple du TiO_2 est atteinte, un apport supplémentaire de titane en solution entraînera sa précipitation. Comme vu précédemment, cette limite de solubilité dépend du pH et de la température du milieu.

La littérature étant dépourvue d'études dédiées à l'effet du pH sur les phénomènes de dissolution/précipitation des oxydes de titane en milieu primaire, une analogie avec les oxydes de fer a été faite.

Lee [123] indique, dans sa thèse focalisée sur le transport des contaminations dans les REP avec une vitesse du fluide d'environ 3 m.s^{-1} , que la force motrice du transport de produits de corrosion (sous forme solubles et particulaires) est la différence de solubilité des espèces de fer en solution, induite par des variations brutales de température de l'eau entre la surface des tubes de générateurs de vapeur en Inconel et la surface des éléments du cœur en Zr. L'eau dans le cœur passe de 274 °C à 316 °C en une seconde et de 316 °C à 274 °C en 3 secondes dans les tubes. Or, les différences de solubilité peuvent aussi être induites par des variations du pH du milieu. Ainsi, il montre dans la Figure 23.a) que l'activité du ^{58}Co , indicateur de la présence de produits de corrosion au niveau du tube de générateur de vapeur augmente fortement lorsque le $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ est de 6,5 alors qu'elle est presque nulle lorsque le $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ est de 7,5. Elle est multipliée par 1,6 quand le $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ passe de 7 à 6,5.

Il relie cette tendance à l'évolution de la solubilité des espèces de fer en solution en fonction de la température aux différents pH. Comme la solubilité des espèces de fer en solution augmente avec la température à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,5$ seulement, d'après la Figure 23.b), la solubilité des espèces après le passage du milieu est plus grande à la surface des éléments du cœur qu'à celle des tubes des générateurs de vapeur. A l'inverse, la Figure 23.b) montre qu'aux $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ fixes de 6,5 et 7, la solubilité diminue lorsque la température augmente.

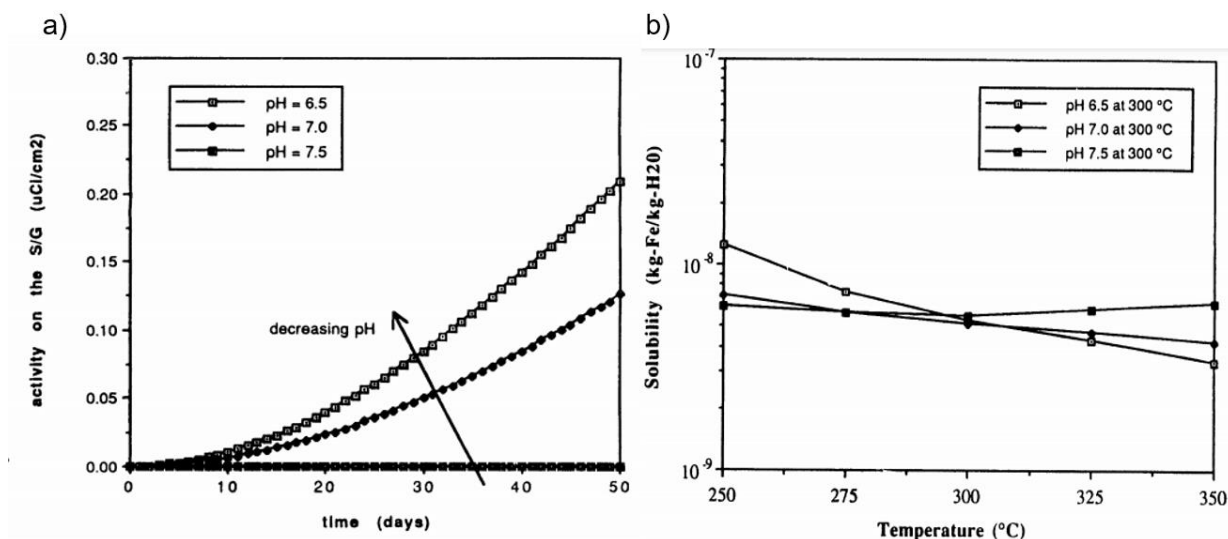


Figure 23 : a) Evolution de l'activité du ^{58}Co avec la durée d'exposition dans le tube de générateur de vapeur pour chaque milieu avec différentes teneurs en lithine et acide borique pour fixer le pH à 300°C . b) Variation de solubilité des espèces en fer en solution en fonction de la température à trois valeurs de pH fixées à 300°C (acide borique et hydroxyde de lithium) avec $25\text{ cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ d'eau de H_2 dissous [123].

A partir des écarts de solubilités entre 274°C et 316°C , il suggère qu'à $\text{pH}_{300^{\circ}\text{C}} = 7,5$, contrairement aux pH plus faibles, il n'y a pas de transport du générateur de vapeur (zone où la solubilité diminue) vers le cœur (zone où la solubilité augmente). Cette étude montre que le double effet de la température et du pH sur la solubilité peut influencer la précipitation en changeant l'état des espèces en solution (sous-saturées ou sursaturées, selon la limite de solubilité) mais aussi le transport d'espèces en présence de gradients de solubilité.

Pour résumer, la précipitation en cristallites, partie essentielle du mécanisme de corrosion proposé par Bignon et à laquelle est liée sa méthode d'estimation de la vitesse de corrosion, semble pouvoir être influencée par le pH.

Cependant, aucune étude sur l'effet d'une variation de pH dans la gamme de fonctionnement en milieu REP sur la corrosion du titane n'a été faite à ce jour pour en voir l'effet sur la dissolution du TiO_2 et sur la vitesse de corrosion du métal. La solubilité des espèces en solution et/ou le potentiel de solution sont les facteurs principaux identifiés qui dépendent du pH.

De même, l'évolution de la précipitation en ces cristallites (en TiO_2 et les produits de corrosion) dans ces conditions reste inconnue. C'est ainsi que se positionne l'étude présentée dans le chapitre III de ce travail de thèse, portant sur l'influence d'une diminution de pH de 0,8 sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du titane et de ses alliages.

3.3.2. Vitesse du fluide

3.3.2.1. *Généralités*

La vitesse du fluide dans le circuit primaire des réacteurs nucléaires peut atteindre plusieurs mètres par seconde ; elle est donc bien supérieure à celle de l'eau dans les études de Bignon et Kaneda *et al.* [5], [94]. Sous l'effet du passage d'un fluide à une telle vitesse, les matériaux peuvent se dégrader de plusieurs manières.

Des interactions mécaniques entre le flux liquide et les parois en contact ou des changements de chimie locale du milieu peuvent causer des pertes d'épaisseur. Selon la vitesse du fluide et les conditions opérationnelles, les phénomènes mis en jeu sont la corrosion, la corrosion-érosion, l'érosion, l'érosion par effet de gouttes et la cavitation [124].

En effet, lorsque la vitesse du fluide est inférieure à $0,5 \text{ m.s}^{-1}$, le régime considéré est celui de corrosion. Lorsqu'elle augmente jusque 50 m.s^{-1} , le phénomène principal devrait être de la corrosion-érosion (Flow Accelerated Corrosion – FAC). La vitesse de transport de matière sous forme ionique à travers la couche limite de diffusion perpendiculairement à l'écoulement du fluide peut être bien plus importante que la vitesse de corrosion du métal. Enfin pour des vitesses de fluide plus importantes, le régime qui s'établit est l'érosion et la cavitation. Les pertes d'épaisseurs associées sont alors bien plus importantes qu'en corrosion-érosion. En effet, les forces de cisaillement induites sont alors suffisamment fortes pour rompre ou écailler mécaniquement la couche d'oxyde, ajoutant aux effets seuls du fluide celui de particules solides en suspension (abrasion supplémentaire).

Ainsi, la distinction entre tous ces phénomènes se fait principalement par observations des faciès des surfaces exposées au fluide. Peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'effet de la vitesse du fluide sur les mécanismes et cinétique de corrosion des alliages de titane [125]. Si aucune donnée de la littérature n'a été trouvée dans les REP, certaines études de corrosion-érosion, dont les principaux résultats sont rassemblés ci-après, ont été menées sur des aciers.

3.3.2.2. *Aciers au carbone*

Dans le cas des aciers au carbone, la dissolution de la couche d'oxyde continue au contact de l'eau, formant des hydroxydes de fer, a lieu dans la couche limite de diffusion (voir Figure 24). Le transport de masse des hydroxydes en dehors de la couche limite dépend directement de la concentration en ions solubles à la surface de l'oxyde et dans la couche limite de diffusion. Elle varie aussi selon les conditions hydrodynamiques liées à l'écoulement. Une réduction de l'épaisseur de la couche limite, pouvant être due à l'accélération de la vitesse du fluide favorise la dissolution de la couche d'oxyde continue.

La vitesse de corrosion en régime de FAC est aussi égale à la vitesse de transport de matière depuis la proximité de la surface solide vers le volume du milieu et est définie

par Kain comme la vitesse d'élimination des ions de la couche limite vers le volume (voir Figure 24) [126]. Elle peut aussi être traduite en perte d'épaisseur de métal par unité de temps, due à la formation d'un film d'oxyde à la surface, sa dissolution et sa reformation. Elle dépend de la vitesse du fluide. Aux faibles vitesses, la corrosion est limitée par le transfert de masse des espèces en solution dans la couche limite de diffusion alors qu'à vitesse élevée, elle est limitée par les vitesses de dissolution et formation de la couche d'oxyde.

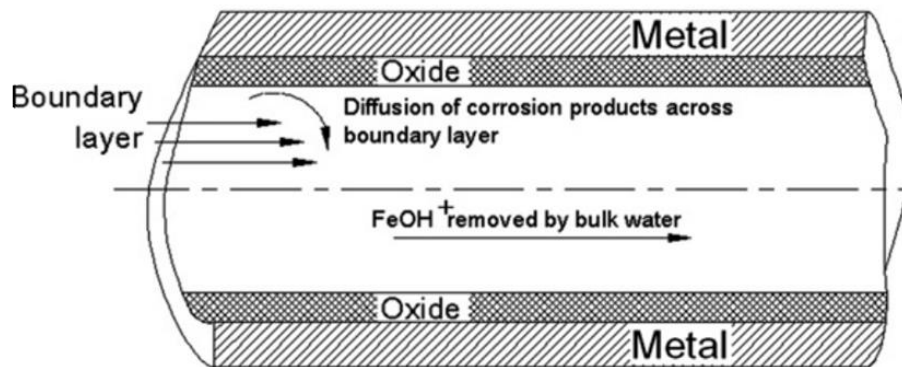


Figure 24 : représentation du mécanisme de FAC de l'acier [126]

La vitesse de FAC est proportionnelle à la solubilité de la magnétite qui dépend du pH et de la température (illustrée dans la Figure 25). Par conséquent, en-dessous d'un $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ de 9,8 (*i.e.* $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} \approx 7$, ce qui est du même ordre de grandeur que dans la Figure 23), la vitesse de FAC diminue lorsqu'on augmente la température à pH constant. La FAC est un réel problème pour les aciers au carbone présents dans le circuit secondaire des REP [126].

La morphologie des oxydes formés dans le cas des aciers (composition : 0,4 C – 0,2 Si – 1,5 Mn – 0,011 P – 0,003 S – 0,02 Mo – Fe) est affectée par la vitesse du fluide [127]. Lorsque le milieu (dans [127] – 0,5 M NaCl) est statique, quelques petites piqûres se forment et la vitesse de corrosion est estimée à $0,28 \text{ mm.an}^{-1}$. En augmentant la vitesse du fluide (sur un dispositif à électrode tournante, à une vitesse de rotation de 2000 tours par minute), les marques de corrosion sont différentes (voir Figure 26) et la vitesse de corrosion est de $2,15 \text{ mm.an}^{-1}$. Les piqûres formées, initialement de l'ordre de $40 \mu\text{m}$ de profondeur, peuvent devenir des sites de turbulences autour des zones anodiques, ce qui déstabilise le film protecteur autour de la piqûre et propage l'attaque de la surface.

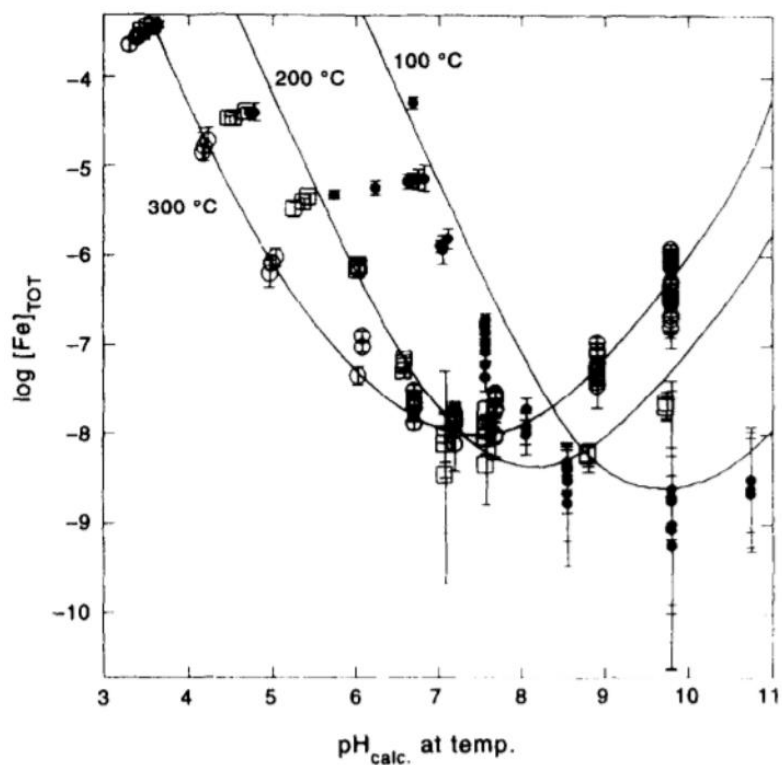


Figure 25 : évolution de la solubilité de la magnétite dans une solution aqueuse à 100 °C, 200 °C et 300 °C contenant $779 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ de $\text{H}_{2(\text{aq})}$ dissous dans l'eau et diverses teneurs de HCl et NaOH pour faire varier le pH. Les points proviennent des données expérimentales de [92]. Les lignes représentent les solubilités calculées dans [128] d'où est issue la figure.

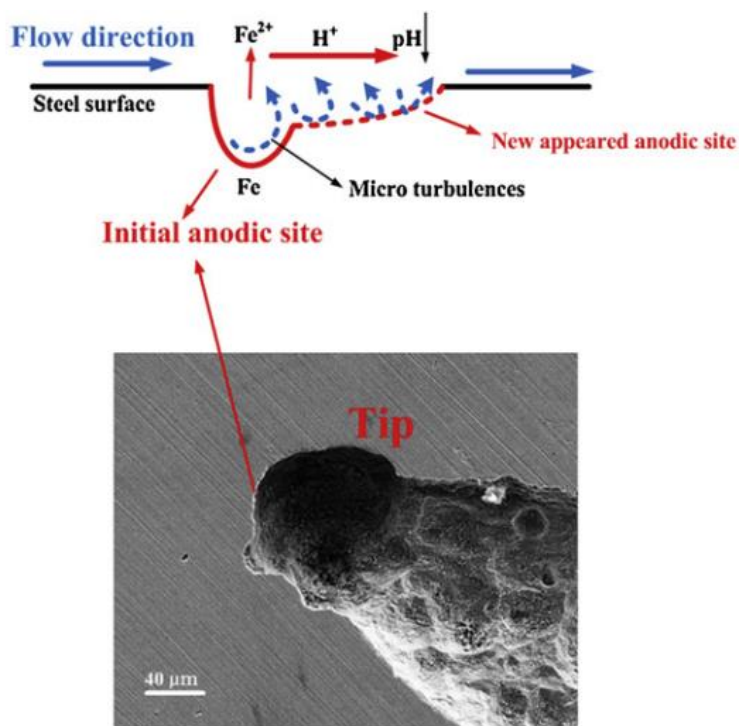


Figure 26 : schéma expliquant la morphologie de la corrosion-érosion (FAC) de l'acier observé en surface après exposition dans 0,5 M NaCl à 2000 tr.min^{-1} à température ambiante [127].

3.3.2.3. *Aciers inoxydables*

Des essais ont été effectués à 292 °C et 7,6 MPa jusqu'à 2057 h sur des échantillons de 316 L de géométries différentes : tube droit ou coude. Le flux d'exposition est composé de deux phases (26 % mass. de vapeur – eau) à des vitesses de vapeur allant de 14 à 53 m.s⁻¹ (ce qui donne des vitesses de liquide allant de 6,8 à 25,1 m.s⁻¹). La vitesse de perte d'épaisseur du métal dans les tubes, déterminée à partir de la mesure de perte de masse après avoir dissous les oxydes formés lors de l'exposition est de l'ordre de 1,2 – 1,6 µm.an⁻¹ [129]. Elle est estimée entre 1,6 et 1,9 µm.an⁻¹ dans les coudes. Aucune observation de faciès n'y ayant été effectuée, la nature du phénomène mis en œuvre (érosion ou FAC) n'a pu être clairement identifiée. Le cas le plus conservatif sera considéré : la vitesse déterminée serait une valeur basse de vitesse de corrosion-érosion (sans effet mécanique supplémentaire).

Selon Kain [126], la sensibilité à la FAC pour le 316L dans les applications nucléaires est très faible, ce qui explique le manque de littérature dans ce domaine. Cela est notamment dû à l'effet bénéfique de l'ajout de seulement quelques pourcents de chrome dans les matériaux. En effet, à p_H25 °C = 9,6, la vitesse de FAC est réduite d'environ 80 µm.an⁻¹ à 8 µm.an⁻¹ en augmentant la teneur en Cr d'un acier bas carbone (ASTM A106 grade B) de 0,3 % mas. [130].

3.3.2.4. *Considérations sur le titane et ses alliages, formulation d'hypothèses*

Aucune étude sur la corrosion-érosion du titane en milieu REP n'est disponible dans la littérature. Par contre, les comportements des aciers carbone et inoxydable décrits ci-dessus peuvent permettre d'anticiper le type de dégradation possible du titane en milieu primaire.

Dans un premier temps, à l'instar du titane et de ses alliages, les aciers inoxydables forment un film passif très stable, d'oxyde de chrome. La littérature a montré que la vitesse de FAC des aciers inoxydables est faible et liée à la teneur en chrome. L'étude de la dégradation des alliages de titane en conditions de fluide à haute vitesse dans les REP est non seulement nécessaire pour se rapprocher des conditions réelles de circulation du fluide primaire, mais aussi judicieuse pour voir si leur comportement se rapproche de celui des aciers inoxydables. En effet, ces derniers sont aussi connus pour la stabilité de leurs oxydes et leur faculté à reformer rapidement un oxyde protecteur stable.

Le mécanisme présenté dans le cas des aciers au carbone pourrait être appliqué au titane et à ses alliages sachant que leur vitesse de corrosion en régime stationnaire est pilotée par la croissance et dissolution simultanée de la couche de TiO₂ [5]. Dans l'étude de Bignon, cette vitesse de corrosion peut être limitée soit par l'étape de dissolution de la couche d'oxyde continue soit par la vitesse d'évacuation des ions du milieu local (dans la couche limite de diffusion) par précipitation en cristallites et transport de matière. Comme l'étude a été menée dans des milieux stagnant et à faible vitesse du fluide (mm.s⁻¹), l'évacuation des ions par transport de matière ne devrait pas être de

premier ordre par rapport à la précipitation. L'intérêt d'augmenter la vitesse du fluide à plusieurs m.s^{-1} serait d'étudier l'effet de la vitesse d'évacuation des ions dans la couche limite de diffusion sur la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde continue. L'augmentation de la vitesse du fluide diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Il sera intéressant d'identifier le type de régime de corrosion dans lequel le système se trouve (corrosion, corrosion-érosion, ...).

Dans un second temps, d'autres sources de dégradation provenant de la chimie du milieu ou de la présence de particules pourraient affecter la durabilité des matériaux exposés en corrosion-érosion. D'une part, les sites de turbulences autour de piqûres entraînant une rupture de passivité du film observées dans l'étude précédemment citée ne devraient pas se former lors des expositions en milieu primaire [127], la piqûration du titane n'ayant pas été observée [5]. Les seules zones anodiques locales, qui ont été observées dans les tortuosités près des cristallites, ne mesuraient que $1,5 \mu\text{m}$ de profondeur au maximum. Elles sont donc bien inférieures à la taille critique de $40 \mu\text{m}$ relevée dans [127]. De plus, Wang *et al.* ont effectué des essais sur du titane pur (grade 2) exposé à une solution contenant 3,5 % mas. de NaCl dissous et 2 % mas. de particules de silice d'une taille de 100 à 200 μm avec une vitesse variant de 0 à 19 m.s^{-1} . Ils déterminent la vitesse du fluide critique, où le film de titane pur perd sa passivité, à 14 m.s^{-1} [125]. D'autre part, l'adhérence des cristallites de FeTiO_3 de plusieurs micromètres de diamètre observées par Bignon à la surface des matériaux n'est peut-être pas suffisante lorsqu'elles sont exposées à une si haute vitesse du fluide en milieu primaire. Elles pourraient se détacher et éroder la surface des matériaux par chocs mécaniques.

Pour répondre à ces interrogations, l'effet d'une augmentation de la vitesse du fluide à plusieurs m.s^{-1} sur la corrosion du titane et de ses alliages a été investigué dans le chapitre V de cette présente étude.

3.4. Influence de l'hydrogène issu du processus de corrosion

Comme dit précédemment dans la partie 1.2.2, le milieu primaire de par sa composition et sa température, est capable d'induire des problématiques d'absorption d'hydrogène dans les matériaux. La partie 2.2 présentait les mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans la matière, les interactions avec les autres éléments comme l'oxygène et les conséquences sur les propriétés mécaniques. Cependant, pour effectivement jauger l'impact de l'hydrogène sur la durabilité des matériaux, il est nécessaire de quantifier les cinétiques de prise d'hydrogène en milieu primaire.

3.4.1. Prise d'hydrogène

3.4.1.1. *Dans le zirconium*

De nombreuses études rapportent une prise d'hydrogène du zirconium et ses alliages exposés en milieu primaire. La particularité des alliages de zirconium est que la zircone

formée ne se dissout pas dans le milieu ; son épaisseur augmente avec la durée d'exposition jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle des pores et/ou fissures altèrent la partie externe de la couche. Les cinétiques de corrosion sont donc marquées par cette transition. On qualifie de régime pré-transitoire (respectivement post-transitoire), le comportement étudié lorsque l'épaisseur de zircone est inférieure (respectivement supérieure) à l'épaisseur critique.

Tupin *et al.* estiment une prise d'hydrogène, sur du Zircaloy-4 de 0,45 mm d'épaisseur, de 12 ppm mas. en 50 jours d'exposition en régime pré-transitoire et de 30 ppm mas. en 171 jours d'exposition (dont 125 jours en régime pré-transitoire et 46 jours en régime post-transitoire) dans un milieu autoclave à 360 °C, 187 bars contenant 2 ppm mas. de Li et 1000 ppm mas. de B [131]. La vitesse de prise d'hydrogène moyenne est de $1,0 \cdot 10^{-2}$ ppm mas.h⁻¹ en régime pré-transitoire pur et de $7,3 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹ en prenant en compte le régime pré puis post-transitoire. En travaillant dans les mêmes conditions, Bisor-Melloul estime aussi la vitesse moyenne de prise d'hydrogène du Zircaloy-4 de 0,425 mm d'épaisseur à $7,3 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹ [132].

Queylat [133] remarque une soudaine accélération de ces cinétiques de prise d'hydrogène à une épaisseur inférieure à celle de l'épaisseur critique pour le M5_{Framatome}, tout comme Couet *et al.* sur les différentes nuances d'alliages de zirconium étudiées (notamment le Zircaloy-4 ; Zirlo ; Zn-2,5 Nb-0,5 Cu ; Zn-2,5 Nb) dans les mêmes conditions expérimentales [134]. Avant cette épaisseur, la vitesse de prise d'hydrogène est considérée nulle ou en tout cas, non mesurable. Cette accélération a aussi été observée pour le Zircaloy-4 et le M5_{Framatome} étudiés par Thomazet *et al.* dans des conditions opératoires proches [135]. A partir des résultats de Queylat [133], on peut estimer une vitesse de prise d'hydrogène moyenne du M5_{Framatome} d'environ $12 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹. Pour le Zr-0,2 Nb, la vitesse de prise d'hydrogène moyenne est d'environ $4 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹.

On retrouve les mêmes ordres de grandeur de vitesse moyenne de prise d'hydrogène pour toutes ces études bien que le comportement de la prise d'hydrogène ne soit pas régulier selon les régimes considérés : la prise d'hydrogène est dans certaines études bien plus importante dans le régime pré-transitoire que dans le post-transitoire et dans d'autres, accélérée à partir d'une épaisseur inférieure à celle critique.

3.4.1.2. Dans le titane

Bignon a estimé une cinétique approximativement linéaire de prise d'hydrogène des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur de T40, TA6V et Ti10-2-3 avec une vitesse comprise entre $5,7 \cdot 10^{-3}$ et $14 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹ à 300 °C en milieu purifié par des résines échangeuses d'ions circulant à une vitesse de 1,3 mm.s⁻¹ [5]. Un effet de la température a aussi été observé dans ces mêmes conditions dynamiques d'essais. La prise d'hydrogène à 350 °C est cinq, sept et dix fois plus importante que celle à 300 °C pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 respectivement, exposés à $p_{H_{25}^{\circ C}} = 10,1$. Les vitesses de prise d'hydrogène varient entre $29 \cdot 10^{-3}$ et $131 \cdot 10^{-3}$ ppm mas.h⁻¹ à 350 °C selon les nuances. Lorsqu'il a travaillé en autoclave à 300 °C dans un milieu stagnant à des durées

maximales de 11 065 h, il a estimé une cinétique de prise d'hydrogène approximativement linéaire suivi d'une stabilisation dès 7560 h à une valeur maximale de 20 ppm mas. pour le T40 (70 ppm mas. pour le TA6V et 50 ppm mas. pour le Ti10-2-3). Il attribue le ralentissement drastique de la prise d'hydrogène observé à partir de 7 560 h d'exposition à 300 °C pour les trois matériaux au recouvrement total de la surface des échantillons par des cristallites de FeTiO_3 , corrélé au ralentissement de la cinétique de corrosion, et donc de la réaction de réduction de l'eau en surface des échantillons. Les prises d'hydrogène du titane purement α sont du même ordre de grandeur que celles des alliages de zirconium. Plus la proportion de phase β augmente, plus la prise d'hydrogène est importante dans l'alliage.

Une autre étude sur le titane a été menée par Duquesnes (essais statiques – 350 °C – 210 bars – $0,4 < [\text{Li}^+] < 1,2$ ppm mas. – $12 < \text{H}_2$ dissous dans l'eau $< 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) [136]. Il a estimé une prise d'hydrogène d'un échantillon de T40 de 9 ppm mas. après 500 h d'exposition, ce qui est cohérent avec les résultats de Bignon.

3.4.2. Fraction d'hydrogène absorbé (FHA)

3.4.2.1. *Dans le zirconium*

Tous les auteurs mentionnés ci-dessus observent une corrélation entre l'évolution de l'épaisseur de zircone avec la durée d'exposition, illustrant directement les cinétiques de corrosion du métal, et celles de prise d'hydrogène. Ainsi, ils relient l'hydrogène issu du processus de corrosion (hydrogène produit par la réduction de l'eau) à celui incorporé dans le matériau par la fraction d'hydrogène absorbé (FHA). Cette grandeur résulte de la compétition entre la cinétique d'absorption des protons réduits et celle de recombinaison-désorption (sous forme de H_2 moléculaire) à la surface des matériaux. Pour le Zircaloy-4, elle est estimée entre 0,15 et 0,2 par Thomazet *et al.* et Bisor-Melloul. Par ailleurs, Couet *et al.* notent qu'elle varie avec la durée d'exposition de manière non-monotone entre chaque transitoire et augmente après chacun d'eux. Elle reste tout de même inférieure à 0,4 et varie aussi selon les matériaux étudiés et leurs éléments d'alliages.

3.4.2.2. *Dans le titane*

Bignon semble lier la vitesse de corrosion à la prise d'hydrogène du fait, d'une part de leur augmentation du même ordre de grandeur avec la température (vitesse de corrosion $\times 6$ et prise d'hydrogène $\times 5 - 10$). D'autre part, il calcule une FHA inférieure à 1 ce qui signifie que l'hydrogène absorbé est inférieur à l'hydrogène produit par la réduction de l'eau. Il penche donc aussi par une source d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau et non de l'hydrogène dissous dans l'eau. Cependant, il ne possède aucune preuve formelle que l'hydrogène dissous dans l'eau ne soit pas aussi absorbé par les matériaux.

La FHA à 300 °C est estimée entre 0 et 0,2 pour tous les matériaux. A 350 °C, il montre qu'il semble y avoir une gradation entre les matériaux selon leur proportion de phase β : elle est de $0,11 \pm 0,07$ pour le T40, monophasé α , de $0,34 \pm 0,10$ pour le TA6V, biphasé α/β avec 5 %vol. de phase β et de $0,93 \pm 0,16$ pour le Ti10-2-3 métastable avec 38 %vol. de phase β . Selon lui, la différence de prise d'hydrogène entre les matériaux s'explique par un effet de la FHA dépendant de la proportion de phase β plutôt que par une différence de vitesse de corrosion.

De plus, l'augmentation des prises d'hydrogène et FHA avec la proportion de phase β est en accord avec les données de diffusion et de solubilité de l'hydrogène selon la phase du titane de la partie 2.2. Plus précisément, il a été établi qu'il n'y a aucune différence de corrosion selon la nature de la couche d'oxyde continue formée. Ainsi, le flux d'hydrogène associé à cette corrosion est le même qu'importe la proportion de phase β . En revanche, puisque la FHA augmente avec cette proportion, cela signifie que le passage de l'hydrogène de l'oxyde vers le substrat métallique est facilité en présence de cette phase par rapport à la phase α (du fait de sa haute solubilité) : l'étape limitante de l'entrée de l'hydrogène dans le substrat métallique serait le passage de l'interface oxyde/métal.

3.4.3. Effet du pH sur la prise d'hydrogène du zirconium

Sayers *et al.* montrent qu'en augmentant le pH du milieu à $\text{pH}_{360\text{ °C}} = 8,82$ par rapport à un milieu d'eau pure $\text{pH}_{350\text{ °C}} = 6,12$ (notons aussi la différence de 10 °C entre les deux expériences), la prise d'hydrogène du Zircaloy-4 est drastiquement réduite lorsque l'épaisseur de zircone dépasse 1,5 μm [137].

Bien que la transition cinétique de l'oxydation soit atteinte 30 jours plus tard lors de l'essai en milieu à $\text{pH}_{360\text{ °C}} = 8,82$ par rapport à l'essai à $\text{pH}_{350\text{ °C}} = 6,12$, l'épaisseur critique reste la même et est d'environ 2,2 μm . Une accélération de la prise d'hydrogène, semblable à celle mentionnée ci-dessus par Queylat, est observée avant cette épaisseur critique à pH neutre. A pH basique, cette accélération est observée dès l'atteinte de l'épaisseur critique. L'auteur met en évidence un effet remarquable du pH sur la prise d'hydrogène. La vitesse de prise d'hydrogène moyenne en régime de post-accélération est quatre fois plus importante à $\text{pH}_{350\text{ °C}} = 6,12$ qu'à $\text{pH}_{360\text{ °C}} = 8,82$.

4. Conclusions et positionnement de la thèse

En premier lieu, malgré l'importante solubilité de l'oxygène dans la phase α (33 % at. pour une large gamme de températures), son faible coefficient de diffusion dans cette même phase ne permet pas de formation à 300 °C d'une couche enrichie en oxygène sous l'oxyde, délétère pour le matériau. D'un point de vue des propriétés mécaniques, l'oxygène provoque l'augmentation de la limite d'élasticité mais aussi la diminution de l'allongement à rupture. L'hydrogène est soluble dans les alliages de titane. Sa solubilité à 300 °C est de 1 000 ppm mas. dans la phase α contre 13 000 ppm mas. dans la phase β . Par ailleurs, la diffusivité de l'hydrogène est 100 fois plus élevée dans la phase β que

dans la phase α à 300 °C (le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-7} cm².s⁻¹ dans α et 10^{-5} cm².s⁻¹ dans β). L'hydrogène peut être présent sous deux formes : solution solide ou hydrures, ce qui affecte différemment les propriétés mécaniques. Les hydrures provoquent l'augmentation de la limite d'élasticité et la diminution de l'allongement à rupture alors que l'hydrogène en solution solide promeut l'émission et la mobilité des dislocations et affaiblit les liaisons atomiques. De plus, des interactions ont été observées entre l'hydrogène et l'oxygène. En effet, dans les domaines de température et de vitesse de déformation où le durcissement par l'oxygène se manifeste, l'hydrogène peut écranter les interactions entre les dislocations et l'oxygène, et donc inhiber une partie de cet effet durcissant.

En second lieu, l'exposition en milieu REP à 300 °C et 350 °C du titane (T40) et de ses alliages (TA6V et Ti10-2-3) menée par Bignon [5] a permis de s'assurer que ces matériaux n'étaient pas dépassivés dans ce milieu.

La prise d'hydrogène associée n'entraîne pas de fragilisation à 300 °C, mais conduit lors du refroidissement à la précipitation d'hydrures fragilisant les matériaux à température ambiante. Le degré de fragilisation dépend principalement du rapport surface sur volume des pièces considérées.

Par ailleurs, il a proposé un mécanisme de corrosion basé sur l'établissement d'un régime mixte de corrosion à 300 °C et à 350 °C. Les hydroxydes de titane libérés par la dissolution de la couche d'oxyde nanométrique et ceux issus de la dissolution du dispositif expérimental en acier inoxydable (co)précipitent sous forme de cristallites à la surface des matériaux. A partir de la compréhension du mécanisme et des cinétiques de corrosion, accélérées par l'augmentation de la température, il a proposé plusieurs méthodes d'estimation de vitesses de corrosion, à la fois minimales et moyennes.

La formation d'une couche continue composée de cristallites de FeTiO₃ à la surface des matériaux a notamment été mise en évidence en milieu autoclave, statique, au bout de 7 560 h à 300 °C. Elle semble protectrice face à la corrosion et à la prise d'hydrogène. En travaillant dans un milieu dynamique à 1,3 mm.s⁻¹, il montre que le recouvrement total des matériaux par cette couche n'est atteint ni au bout de 3 499 h à 300 °C ni en 1 750 h à 350 °C, et n'observe aucun ralentissement des cinétiques de corrosion.

Sa conclusion générale concernant l'utilisation du titane et de ses alliages en milieu primaire de REP est qu'il ne faut pas utiliser de composants d'épaisseur fine dans ces milieux de manière à limiter les effets de la perte de matière par corrosion ainsi que ceux de la prise d'hydrogène. Rappelons que hormis cette étude, très peu de résultats et données sont disponibles dans la littérature, à la fois concernant l'oxydation et la prise d'hydrogène des alliages de Ti en milieu représentatif du primaire REP.

Dans son travail, aucune considération de l'influence du milieu n'a été prise en compte. Les valeurs de vitesse de corrosion obtenues étaient considérées comme des valeurs intrinsèques aux matériaux. Toutefois, il ressort de l'état de l'art effectué que des paramètres environnementaux tels que le pH du milieu mais aussi la vitesse du fluide, peuvent affecter la corrosion des matériaux.

Le pH du milieu est un paramètre primordial contrôlant les mécanismes et cinétiques de corrosion des matériaux. Il peut avoir un effet à différentes échelles puisqu'il fait varier la solubilité des espèces en solution mais aussi la chimie de surface. Ainsi, il existe souvent un pH optimal pour l'utilisation désirée. Dans le nucléaire, l'ajustement du pH aurait pour but de diminuer la sensibilité des matériaux à des phénomènes délétères comme la corrosion-érosion, la précipitation des produits de corrosion et le transfert de contaminations radioactives. De plus, il semble aussi influencer la prise d'hydrogène des alliages du zirconium, voisin du titane.

Quant à l'augmentation de la vitesse du fluide, elle peut modifier les phénomènes de corrosion mis en jeu. La corrosion-érosion peut être vue comme une extension de la corrosion généralisée obtenue dans un milieu quasi-stagnant en ajoutant les effets d'un transport de matière accéléré. Le transport de matière dépend de la vitesse du fluide, de la température et du pH du milieu. Ces paramètres peuvent agir sur la solubilité des espèces et leur diffusion dans la couche limite, la corrosion du métal et la viscosité du fluide. Si un effet mécanique est ajouté, on ne parle plus de corrosion-érosion, mais d'érosion et la durabilité des matériaux est encore plus faible. Pour être protecteur, l'oxyde formé doit non seulement résister aux phénomènes de corrosion, mais doit aussi avoir de bonnes propriétés mécaniques face aux contraintes de cisaillement et aux impacts possibles.

Dans le cadre de ce présent projet ayant pour objectif final d'introduire un nouveau matériau dans un système déjà établi, la plage de pH de fonctionnement ainsi que la vitesse du fluide sont déjà imposées ($9,5 < \text{pH}_{25\text{ °C}} < 10,5$ et vitesse du fluide de quelques m.s^{-1}). Il ne s'agit pas de rechercher des paramètres optimaux de fonctionnement. En revanche, il est essentiel de comprendre d'une part, l'influence de la variation de pH permise sur les mécanismes et cinétiques de corrosion et de prise d'hydrogène du titane et de ses alliages. D'autre part, il faut déterminer si le phénomène de premier ordre lors de l'exposition du titane et de ses alliages en milieu primaire avec une vitesse du fluide plus proche de celle en milieu REP sera de la corrosion-érosion ou de l'érosion. Après avoir examiné la littérature, plusieurs questions quant au rôle des paramètres environnementaux en milieu REP restent en suspens :

- Quel est l'effet d'une diminution de pH sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du titane ainsi que de prise d'hydrogène ?
- Comment sont affectés les mécanismes et cinétiques de corrosion et la prise d'hydrogène de ces matériaux à haute vitesse du fluide ?
- Les cinétiques de corrosion entre 300 °C et 350 °C sont accélérées par l'augmentation de la température. La nature des oxydes formés durant la corrosion en est-elle aussi affectée ?
 - o Y-a-t-il eu un changement de mécanisme de corrosion ?
 - o Dans quelle mesure les résultats obtenus à 350 °C sont-ils transposables à de plus longues durées d'exposition à 300 °C, pour effectuer des extrapolations à des états inaccessibles en des durées raisonnables en laboratoire ?

CHAPITRE I

- Dans quelle mesure l'éventuelle protection des matériaux face à la corrosion par les cristallites d'ilménite est-elle possible et viable dans un milieu primaire s'approchant des conditions opérationnelles des REP (variation de pH et haute vitesse du fluide) ? Y-a-t-il perte d'adhérence des produits de corrosion et des chocs mécaniques à la surface des matériaux ?
- La mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde continue constitue-t-elle une bonne méthode d'estimation de la vitesse de corrosion comparée à des pesées ?

Cette thèse a pour but de répondre à ces questions. L'attention sera portée non seulement sur l'effet de ces paramètres sur la corrosion du titane mais aussi sur le comportement des produits de corrosion qui pourraient protéger le matériau d'intérêt. Les matériaux étudiés et les moyens expérimentaux utilisés vont être décrits dans le chapitre II.

Des études ont été menées sur du T40, TA6V et du Ti10-2-3 exposés à un $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ en milieu primaire circulant à une vitesse de $1,3\text{ mm.s}^{-1}$ à 300 °C et pressurisé à 150 bars. Le chapitre III sera dédié à l'étude des effets du pH, en utilisant la thèse de Bignon précédant celle-ci, effectuée à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ comme référence.

De plus amples caractérisations sur ces mêmes matériaux exposés à 350 °C à $\text{pH}_{350\text{ °C}} = 7,7$ à cette même vitesse du fluide durant sa thèse, ont été effectuées. Des éclaircissements sur cette étude seront apportés dans le chapitre IV afin de discuter de l'effet de la température.

Enfin, des essais ont été effectués à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ à une vitesse du fluide de $7,8\text{ m.s}^{-1}$ sur ces matériaux. Les mécanismes de corrosion du titane et de ses alliages seront étudiés et leurs cinétiques de corrosion et de prise d'hydrogène seront quantifiées dans le chapitre V. Les effets de la vitesse du fluide seront alors discutés en relation avec les réflexions présentées dans les deux chapitres précédents.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

1. Matériaux

1.1. Bilan des caractérisations préalables

Les billettes étudiées ont été fournies par TIMET Savoie. Leur caractérisation métallurgique et microstructurale a été effectuée lors de la précédente thèse [5]. Les trois billettes ont été homogénéisées dans le domaine β , laminées à chaud et traitées deux heures à 675 °C, 730 °C et 760 °C pour le T40, le TA6V et le Ti10-2-3, respectivement.

Le T40 est commercialement pur et les autres alliages étudiés sont le TA6V et le Ti10-2-3. Leur composition chimique est présentée dans le Tableau 3. Les impuretés du T40 sont inférieures à 0,053 % mas. et la teneur en oxygène est de 0,16 % mas. Le TA6V est riche en aluminium (6 % mas.) et en vanadium (4 % mas.). Le Ti10-2-3 est composé de 3 % mas. d'aluminium et de 10 % mas. de vanadium. Il est aussi riche en fer (2 % mas.).

Nuances	Composition chimique (% mas.)				
	Al	V	Fe	C	O
T40	0,01	0,01	0,03	0,003	0,16
TA6V	6,38	4,12	0,16	0,008	0,17
Ti10-2-3	2,96	9,73	2,15	0,011	0,09

Tableau 3 : récapitulatif des composition chimiques du T40, TA6V et du Ti10-2-3 déterminées lors de l'étude de Bignon [5]. Les éléments d'alliages sont écrits en gras. Les mêmes billettes sont utilisées dans cette thèse.

Les caractéristiques microstructurales de ces trois matériaux sont résumées dans la Figure 27. Le T40 est monophasé α avec des grains équiaxes de $59 \pm 27 \mu\text{m}$ de diamètre. Le TA6V est biphasé $\alpha+\beta$ avec 5 %vol. de phase β et le Ti10-2-3 est β métastable avec 38 %vol. de phase β . Leur microstructure est composée de grains α nodulaires et lamellaires de différentes tailles, correspondant à la phase α primaire formée après l'étape de laminage à chaud. Ils sont entourés de grains β . Pour le TA6V, les grains nodulaires ont un diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres. Les grains

lamellaires ont une longueur du même ordre de grandeur et une largeur allant de 2 à 4 μm . Pour le Ti10-2-3, les grains nodulaires, respectivement lamellaires ont un diamètre, respectivement une longueur de l'ordre de 2 à 6 μm . La largeur des grains lamellaires est inférieure au micromètre ; certains sont même aciculaires.

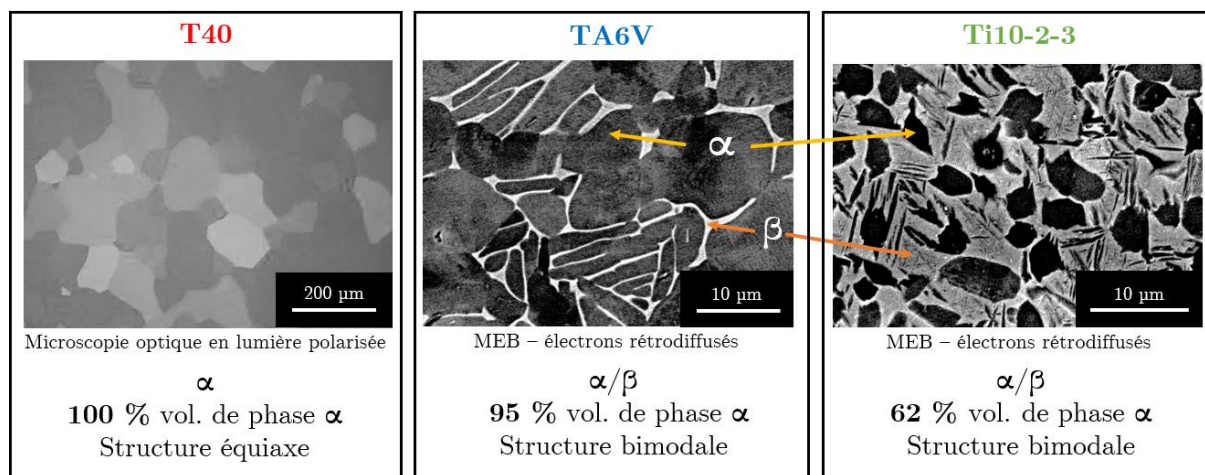


Figure 27 : récapitulatif des microstructures et des taux de phases du T40, TA6V et du Ti10-2-3 déterminées lors de l'étude de Bignon [5]. Les mêmes billettes sont utilisées dans cette thèse.

Des macrozones d'une longueur millimétrique ont été observées sur le Ti10-2-3 seulement. Ce sont, par définition dans le titane, les anciens grains β formés au-dessus du transus α/β lors de l'étape d'homogénéisation. Dans une macrozone de Ti10-2-3, la phase β présente donc une unique orientation cristallographique (Figure 28) et la quasi-totalité des grains α respectent la relation de Burgers avec ces grains β [7], comme cela a été montré dans [5]. Aucune texture morphologique n'a été relevée sur le T40 et le TA6V.

Des plaquettes de dimensions 20 x 10 x 1 mm^3 et des éprouvettes de traction plates d'épaisseur 1 mm et de longueur et largeur utiles de 8 mm et de 2 mm ont été usinées dans le plan transverse des billettes par électroérosion. La rectification des bords des éprouvettes de traction a été effectuée par fraisage. Les analyses EBSD réalisées indiquent que les axes c des mailles hexagonales des échantillons du T40 et du Ti10-2-3 sont dans le plan transverse. Les axes c des échantillons de TA6V sont majoritairement orientés suivant la direction de laminage (épaisseur de l'échantillon).

Enfin, au regard de l'état de l'art effectué sur l'éventuel transport des produits de corrosion, des plaquettes de 317 L ont aussi été exposées en milieu primaire, proche des échantillons de titane. Cela permettra d'étudier dans de futurs travaux de thèse, les produits de corrosion issus du titane et présents sur la boucle de corrosion en acier inoxydable 316 L. Notons que le 317 L, acier inoxydable austénitique, a de meilleures propriétés face à la corrosion que le 316 L du fait de sa plus grande teneur en chrome (18 – 20 % mas.), nickel (11 – 15 % mas.) et molybdène (3 – 4 % mas.) [138].

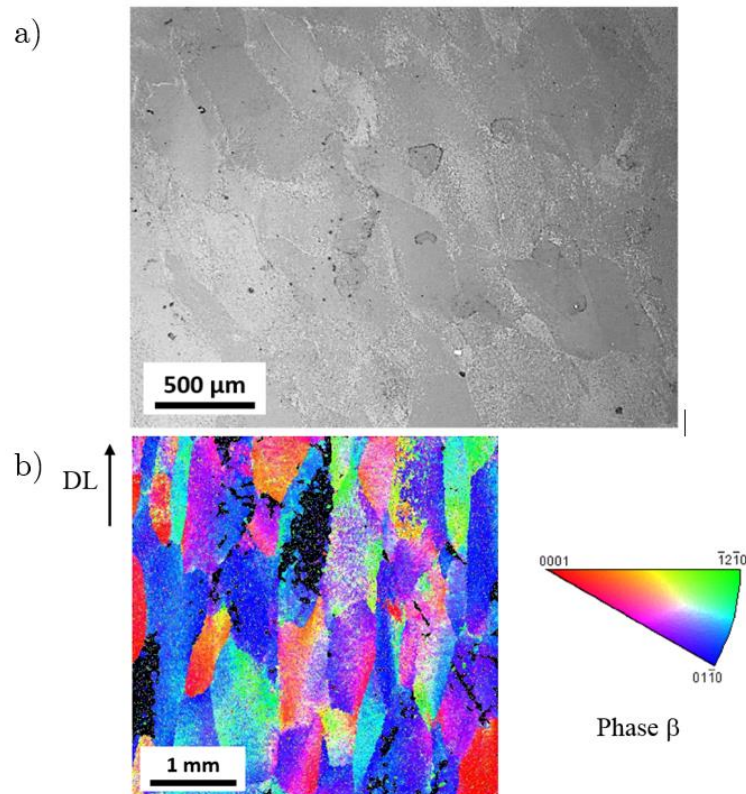


Figure 28 : (a) Observation au microscope optique du Ti10-2-3 en lumière polarisée après attaque chimique (95 ml H₂O, 3 ml HNO₃, 2 ml HF). (b) Cartographie d'orientations cristallographiques suivant l'orientation de la normale à la surface de sa phase β réalisée par EBSD [5].

1.2. Procédure de polissage

Trois plaquettes et deux éprouvettes de traction pour les trois matériaux en titane ont été polies miroir avant chaque essai d'exposition au milieu primaire à basse vitesse du fluide. Pour la campagne d'essai à haute vitesse du fluide, deux plaquettes par matériau (en titane et en 317 L) ont été polies miroir sur une face et polies seulement au grade 500 sur l'autre. La durée de polissage a été la plus courte possible de manière à limiter la prise d'hydrogène durant la préparation des échantillons.

Les tranches de toutes les plaquettes sont polies à la main au papier SiC, grade 1200. Le polissage des deux faces des échantillons a été effectué sur une polisseuse Presi Mecapol P320 P.E.R.I. dans un premier temps sous eau avec du papier SiC de grades 500, 800, 1200 puis 2400 pendant un à deux cycles d'au moins deux minutes par grade. Les échantillons sont nettoyés entre chaque changement de grade à vive eau, puis au bain à ultrason dans l'éthanol seulement avant de passer au polissage avec des suspensions diamantées sur des draps. Le polissage à 3 μm et 1 μm a été effectué sur des draps de polissage de type MD-Floc et MD-Nap pendant au moins deux cycles de 3 minutes. Pour finir, le dernier polissage est effectué sur des draps MD-Nap avec un mélange 25 % eau – 75 % OPS (de l'acronyme anglais Oxide Polishing Suspension – suspension de silice colloïdale pH = 9) pendant un cycle de 3 minutes minimum.

CHAPITRE II

Un nettoyage final est fait à l'eau chaude savonneuse plusieurs fois pour retirer l'OPS puis à l'éthanol. Un porte échantillon sur lequel sont répartis six échantillons au maximum est utilisé pour toute la procédure. La force totale appliquée est de 1,5 daN pour le T40 et de 1 daN pour le TA6V/Ti10-2-3. Le nombre de cycle de polissage au 3 μm et à l'OPS est plus important pour le T40 que pour les autres nuances. La rotation du porte échantillon et du drap de polissage se fait dans le même sens.

1.3. Mesures avant exposition

A la fin du polissage, les dimensions des échantillons en titane ont été mesurées à l'aide d'un Palmer Mitutoyo certifié précis au micromètre près en effectuant la moyenne de trois mesures prises le long de l'échantillon. Chaque plaquette (en titane et 317 L) et éprouvette de traction a été pesée à l'aide d'une balance XPE26/A Mettler Toledo (précise à 10^{-6} g).

Une languette de 10 x 3 x 1 mm^3 est découpée dans deux plaquettes sur trois et une de 6 x 3 x 1 mm^3 sur une éprouvette de traction sur deux, par matériau en titane et par durée d'exposition. La découpe est réalisée grâce à une micro-tronçonneuse Struers Minitom munie d'un disque en diamant. Les tranches sont ensuite polies pour retirer les ébarbures. Ces languettes sont destinées au dosage de l'hydrogène présent initialement dans les échantillons (voir 3.3.).

2. Dispositifs expérimentaux d'exposition au milieu primaire

Les expositions au milieu primaire ont été réalisées en milieu dynamique dans une boucle de corrosion en acier inoxydable permettant de fixer des vitesses de fluide de 1,3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et dans une autre, des vitesses de fluide de 7,8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A la fin des essais de corrosion, les échantillons ont été pesés. Deux plaquettes par matériau par durée d'exposition ont été découpées selon l'épaisseur pour observer l'échantillon en coupe transverse au microscope et doser l'hydrogène incorporé dans le matériau.

La languette par matériau destinée à l'observation microscopique a ensuite été métallisée en déposant une couche d'or de l'ordre de 10 nm grâce à un métaliseur (courant imposé de 40 mA pendant 60 s) afin d'améliorer la conductivité électrique des échantillons exposés. Le but est de pouvoir effectuer un bon dépôt protecteur et adhérent de nickel. Ce nickelage s'effectue par dépôt électrochimique dans un bain de Watts⁴ porté à 50 °C à un courant cathodique de 10 mA pendant 5 minutes puis à un courant de 100 mA pendant 10 minutes. Les échantillons sont enfin enrobés à chaud avec une enrobeuse ProntoPress-20 de Struers avec de la résine conductrice, puis polis miroir.

⁴ Composé de 300 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NiSO_4 , 7 H_2O ; 60 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NiCl_2 , 6 H_2O ; 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3BO_3 et divers additifs tels que 0,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de laurylsulfate de sodium ; 0,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de coumarine et 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de saccharine.

2.1. A basse vitesse du fluide (1,3 mm.s⁻¹)

Le dispositif expérimental utilisé pour exposer les échantillons à l'eau primaire dans des conditions dynamiques est une boucle de corrosion en acier inoxydable, comme le montre la Figure 29. Elle a été conçue au laboratoire par Frédéric Datcharry (CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA). La partie froide (à température ambiante) de la boucle est schématisée dans la Figure 29 sur le côté gauche (en bleu) et la partie régulée en température sur le côté droit (en rouge) – entre la pompe et le déverseur (régulateur de pression). Après avoir été pressurisée à 150 bars, l'eau primaire est chauffée jusqu'à 300 °C dans le préchauffeur à une vitesse de 300 °C.h⁻¹. Après le passage dans les réacteurs, le milieu est refroidi à l'ambiante à une vitesse de 60 °C.h⁻¹ puis dépressurisé avant d'être purifié par les résines échangeuses d'ions. Elles servent à capturer une partie des ions (dont les produits de corrosion) dissous dans l'eau pour la purifier. Avant tout essai, dès que le milieu est mis dans la boucle, un bullage lent de 5 jours sous argon est effectué pour retirer de l'eau l'oxygène et le CO₂ provenant de l'air. Pendant les essais, le débit d'eau est réglé à 5.10⁻³ m³.h⁻¹ ce qui conduit à une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹ (4,7 m.h⁻¹) à la surface des échantillons.

L'eau primaire du REP a été simulée en utilisant de l'eau ultrapure pressurisée à 15 MPa et chauffée à 300 °C contenant 0,146 ppm mas. de Li⁺ ajouté sous forme de LiOH et d'hydrogène dissous. La valeur du pH a été fixée par la teneur de LiOH à 9,3 à 25 °C, ce qui donne un pH de 6,4 à 300 °C. Dans l'eau pressurisée à 25 MPa, le pH d'une solution neutre a en effet été estimé à 5,56 à 300 °C [9]. Afin de limiter la variation de pH et de la concentration en lithium durant l'exposition, les résines échangeuses d'ions ont été saturées à [Li⁺] = 0,146 ppm mas. avec du LiOH avant tout essai. Cette teneur a été vérifiée par ICP-MS. La concentration d'hydrogène dans l'eau a été fixée par l'atmosphère gazeuse d'hydrogène pur de P(H₂) = 1,4 x 10⁵ Pa (loi de Henry) à l'intérieur du réservoir froid. Elle est surveillée en permanence et éventuellement ajustée tout au long de l'expérience de manière à ce que la concentration de dihydrogène dissous soit de 25 × 10⁻⁶ m³.kg⁻¹ d'eau à TPN (température et pression normales), *i.e.* 2,25 ppm mas. de H₂ dissous.

Deux réacteurs sont placés en série l'un derrière l'autre. En raison de la position des résines échangeuses d'ions dans le système, l'eau primaire qui entre dans le réacteur 1 en amont (R1) a été bien purifiée, alors qu'elle peut avoir été "contaminée" par les produits de corrosion de R1 lorsqu'elle entre dans le réacteur 2 en aval (R2). Dans chaque réacteur vertical, la différence de température entre le haut et le bas est inférieure à 4 °C pendant les transitoires thermiques et inférieure à 1 °C en conditions isothermes.

Les échantillons en titane sont suspendus au porte-échantillon en acier inoxydable grâce à des fils en zirconium oxydé, pour éviter le couplage galvanique entre ces matériaux. Un porte-échantillon contenant 15 échantillons en titane est placé dans chaque réacteur. Un système de vanne a été utilisé pour contourner le réacteur aval (R2) par une boucle de court-circuit afin que le porte-échantillon puisse être retiré de ce réacteur sans affecter le réacteur amont (R1).

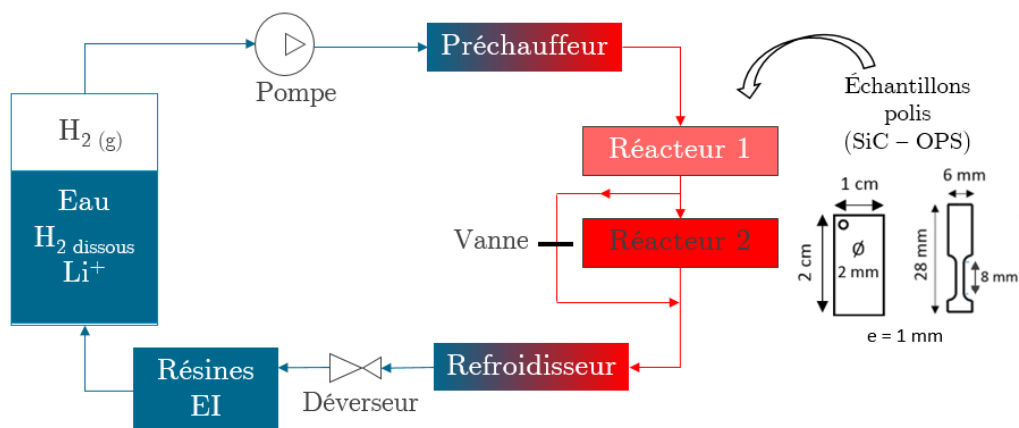


Figure 29 : représentation schématique de la boucle de corrosion avec un milieu à proximité des échantillons circulant à $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$, $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et 150 bars . Le réacteur 2 est positionné juste après le réacteur 1 dans la partie chaude. Les résines Echangeuses d'Ions (EI) sont situées dans la partie froide de la boucle. Les plaquettes et les éprouvettes de traction prélevées dans les matériaux étudiés sont exposées dans les réacteurs.

Les durées des essais étaient de 184 h, 384 h, 510 h, 862 h et 3 168 h dans le réacteur 1 en amont et de 184 h, 384 h, 510 h, 862 h, 1 587 h et 1 581 h dans le réacteur 2 en aval à $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, comme montré dans le Tableau 4. L'essai de 3 168 h dans le réacteur 1 a été mené en même temps que ceux de 1 587 h et 1 581 h dans le réacteur 2. Une fois retirés pour l'examen, les échantillons n'ont pas été de nouveau exposés au milieu : de nouveaux échantillons ont donc été introduits pour chaque durée d'exposition testée.

Durée d'exposition (en h) à $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 150 bar $\text{pH}_{300 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 6,4 - 1,3 \text{ mm.s}^{-1}$						
Réacteur 1 (R1)	184	384	510	862	3168	
Réacteur 2 (R2)	184	384	510	862	1587	1581

Tableau 4 : durées d'exposition des essais effectués à $\text{pH}_{300 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 6,4$ à $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et 150 bars dans un milieu circulant à $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$ par réacteur (1 en amont et 2 en aval).

2.2. A haute vitesse du fluide ($7,8 \text{ m.s}^{-1}$)

Ce dispositif est composé de deux parties : l'une froide permettant de contrôler la chimie du milieu (réservoir d'eau et d'hydrogène, résines échangeuses d'ions, déverseur et pompe comme le schéma de la Figure 29) et l'autre chaude avec la zone d'essai illustrée dans la Figure 30. La boucle de la partie chaude a été fabriquée par la société SPG, sur une conception assurée conjointement par SPG et par Frédéric Datcharry et Max Hélie du CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA. La boucle de la partie froide a été entièrement conçue et fabriquée par F. Datcharry.

La pompe de cette boucle est bien plus puissante que la précédente : elle permet d'obtenir un débit de $5\,000 \text{ L.h}^{-1}$ au lieu de 5 L.h^{-1} . La vitesse du fluide est augmentée d'un facteur 8 000 à proximité des échantillons, en tenant compte des dimensions des tubes (d'un diamètre intérieur de 18 mm) et du porte-échantillon (section rectangulaire

de 77 mm²). Une pompe permettant un débit de 5 L.h⁻¹ assure la jonction entre la partie froide qui a alors une faible vitesse du fluide et la partie chaude de la boucle à haute vitesse du fluide. Il en résulte que les résines échangeuses d'ions sont placées en dérivation par rapport à la zone d'essai, et qu'il n'y a que 5 L de milieu de cette zone d'essai, par heure qui peuvent être purifiés par les résines. La purification du système est donc incomplète comparée à la précédente boucle où tout le milieu passait à chaque tour dans ces résines.

Ce dispositif présente quatre zones d'essais en simultanée montrées par des flèches rouges dans la Figure 30. Un changement de porte-échantillon nécessite d'arrêter la boucle et de vider la zone d'essai de son milieu. Un bullage lent est ensuite de nouveau effectué avant de relancer la chauffe. Il y a un porte-échantillon par section. Pour éviter au maximum les turbulences à proximité de l'échantillon, les porte-échantillons ont été profilés en pointe. Le nombre de Reynolds, Re , estimé à 300 °C, à la pointe du porte-échantillon est d'environ 20 000. Il est d'environ 390 000 au niveau des échantillons. Le régime est donc turbulent.

$$Re = \frac{\rho VL_c}{\mu}$$

Avec V : vitesse du fluide en m.s⁻¹ (7,8 m.s⁻¹ au niveau des échantillons et 5,5 m.s⁻¹ au niveau de la pointe)

ρ : masse volumique de l'eau à 300 °C de 712 kg.m⁻³ [139]

L_c : longueur caractéristique, en m (7.10⁻³ m au niveau des échantillons et 5.10⁻⁴ m au niveau de la pointe) qui est la dimension du porte-échantillon faisant obstacle au fluide

μ : viscosité dynamique de l'eau à 300 °C à 25 MPa estimée à 1.10⁻⁴ Pa.s [140]

Les échantillons sont placés de part et d'autre des porte-échantillons en zirconium oxydé et maintenus par une plaque vissée sur le côté comme présenté sur la Figure 31. Il y a donc 8 échantillons au total par porte-échantillon : deux plaquettes par matériau (T40, TA6V, Ti10-2-3, et du 317 L). L'emplacement des échantillons a été relevé afin d'estimer l'influence de leur position en tête ou en queue du porte-échantillon, par rapport au flux. Seule une face polie miroir est exposée à la vitesse du fluide élevée, représentée en noir sur la Figure 31.b). L'autre face, polie au papier SiC 500 et représentée en blanc dans cette figure, est placée contre le porte-échantillon. Les tranches des plaquettes sont polies au papier SiC 1200.

Les caractéristiques de la partie froide et la teneur en hydrogène imposée sont les mêmes que celles du précédent dispositif expérimental. La température d'essai est aussi de 300 °C. En revanche, le pH du milieu désiré est de 10,1 à 25 °C et donc de 7,2 à 300 °C. Ce pH est aussi celui de l'étude de Bignon. Les résines échangeuses d'ions ont été préalablement saturées à une teneur de Li⁺ de 0,791 ppm mas. mesurée par chromatographie ionique, ce qui donne un pH à 300 °C de 7,2.

Au tout début de l'expérience, les quatre porte-échantillons sont exposés à un milieu initial pur pendant environ 9, 18, 36 et 72 jours (*i.e.* 230 h, 436 h, 840 h et 1652 h) pour les porte-échantillons 1, 2, 3 et 4 respectivement. Ces essais constituent la

séquence 1 d'exposition et sont schématisés dans la Figure 32 par les flèches hachurées de couleurs différentes selon les durées d'exposition.

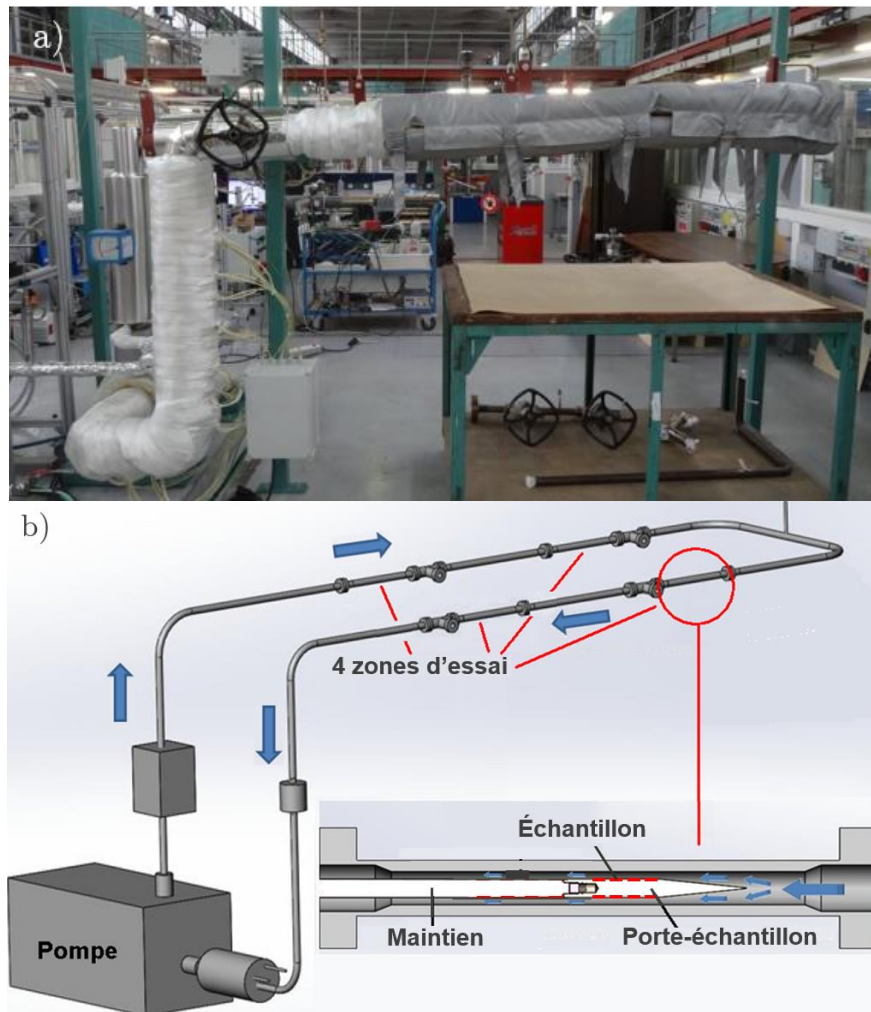


Figure 30 : (a) Photographie de la partie à haute vitesse du fluide à 300 °C et 150 bars de la boucle de corrosion. (b) Schéma de cette partie illustrant les quatre zones d'essais en rouge et une vue en coupe du porte-échantillon dans le tuyau.

Dès que la durée d'exposition prévue par porte-échantillon est atteinte, il est retiré de la boucle et les échantillons sont remplacés par de nouveaux selon la disposition montrée dans la Figure 31. Cette nouvelle exposition constitue le début de la séquence 2 d'essai (en flèche creuse sur la Figure 32) : le milieu en contact avec ces échantillons sur ce porte-échantillon est maintenant enrichi par les espèces issues de la corrosion des autres échantillons de la zone d'essai. Par exemple, les échantillons du porte-échantillon 3 (P3) sont remplacés au bout de 840 h d'exposition de la séquence 1 par de nouveaux échantillons qui seront à leur tour exposés 816 h (≈ 36 jours) durant la séquence 2. Les échantillons sont caractérisés à la fin de chacune de ces expositions selon leur séquence d'origine. Notons que l'expérience s'arrête à la fin de la durée d'exposition du porte-échantillon 4 (1652 h), qui fait partie de la séquence 1 d'exposition et n'a subi aucun remplacement d'échantillon.

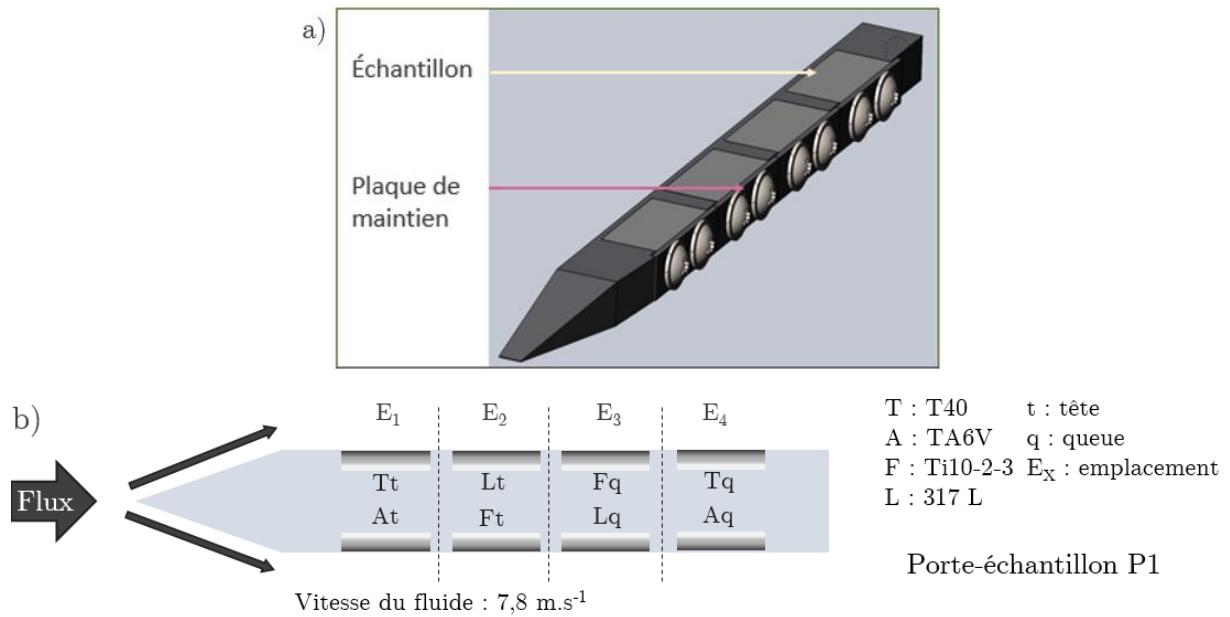


Figure 31 : (a) Schéma des plaquettes de chaque matériau maintenues sur le porte-échantillon spécifique à l'étude et positionnées comme présenté en (b) pour le T40, TA6V, Ti10-2-3 et le 317 L sur le porte-échantillon 1 pris comme exemple. Les faces exposées au fluide à haute vitesse sont en noir alors que celles contre le porte-échantillon sont en blanc.

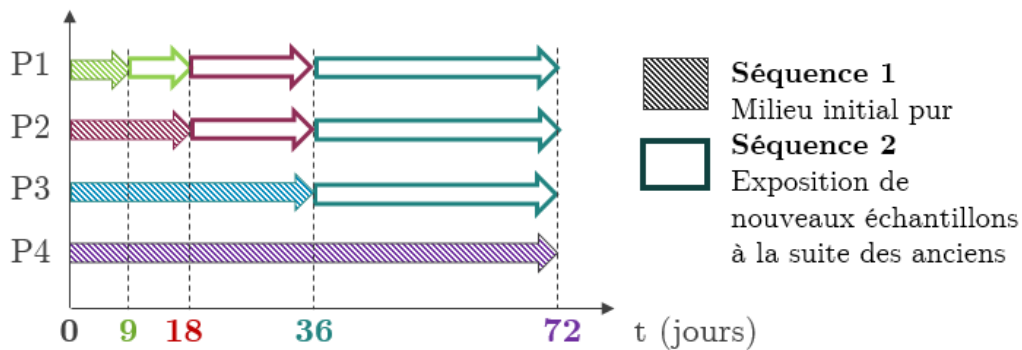


Figure 32 : plan expérimental d'exposition des échantillons allant jusqu'à 72 jours selon le porte-échantillon P et les séquences 1 et 2 d'exposition de chimie du milieu initial pur ou non dans la boucle où le fluide circule à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 °C et 150 bars.

3. Techniques expérimentales

3.1. Microscopie

3.1.1. Microscopie optique (MO)

La microstructure des matériaux et les oxydes formés sur la surface des échantillons après exposition au milieu primaire ont été observés au microscope optique. Leur morphologie et leur taux de recouvrement ont ainsi pu être étudiés grâce à des images obtenues sur un microscope Olympus GX51.

CHAPITRE II

3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations MEB ont permis d'étudier la morphologie des oxydes formés après les expositions en milieu par des observations des échantillons en coupes transverses et en vue de surface. Elles ont été effectuées à l'aide d'un microscope ULTRA 55 ZEISS équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun). Des observations en électrons rétrodiffusés (BSE, de l'acronyme anglais BackScatering Electrons) et en électrons secondaires (SE, de l'acronyme anglais Secondary Electrons) ont été réalisées respectivement avec une tension appliquée de 15 kV à une distance de travail de 5 mm, et à une tension de 5 kV à une distance de travail comprise entre 4 et 5 mm.

3.1.3. Analyse d'images

Les images obtenues au MO et au MEB ont été traitées par le logiciel ImageJTM pour quantifier les grandeurs caractéristiques des oxydes formés (taux de recouvrement, taille, densité surfacique, épaisseur équivalente d'oxyde formé) mais aussi du métal (amplitude de la tortuosité de l'interface métal/oxyde).

3.1.4. MET ASTAR

ASTAR est le nom commercial de la technologie ACOM (Automated Crystal Orientation Mapping) associée au système DigiSTAR (précession électronique), qui est un système associé au microscope électronique à transmission (MET) permettant de cartographier l'espace réciproque. ASTAR est développée par Edgar Rauch [141]. Il permet l'analyse de l'état structural des matériaux par l'indexation des clichés de diffraction acquis avec des clichés de diffraction calculés selon des conditions cinématiques [142]. Les tailles de sondes réduites disponibles avec le FEG-MET permettent d'avoir une résolution spatiale de 1 nm. La résolution angulaire est de 0,5 °. Ainsi, les cartographies d'orientation microscopiques obtenues généralement par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) en utilisant le MEB peuvent être étendues à l'échelle nanométrique. En pratique, un faisceau électronique balaie la zone d'intérêt point par point et pour chaque point, des clichés de diffraction sont acquis puis comparés avec ceux calculés. La force de cette technique réside aussi dans la précession du faisceau d'environ 1° qui permet d'obtenir des clichés de diffraction proches des conditions cinématiques. Ainsi des cartographies de phases et d'orientations peuvent être dressées avec une résolution nanométrique.

Les caractérisations MET-ASTAR et STEM-EDS ont été effectuées au laboratoire SIMaP. Gilles Renou et Laurence Latu-Romain ont mené cette étude sur un microscope électronique à transmission Jeol 2100 F à émission de champ à 200 keV. Les lames MET ont été préparées par l'entreprise SERMA Technologie grâce à un microscope double colonne FIB-SEM utilisant un faisceau d'ions gallium focalisés. Les lames MET ont une épaisseur d'environ 50 nm.

3.1.5. Profilomètre confocal interférométrique

Le profil des oxydes formés a été estimé grâce à un profilomètre optique ContourGT-K de Bruker avec interférométrie en lumière blanche couplée à un microscope optique confocal. Les images sont obtenues par interférométrie.

Cette technique est complémentaire de l'analyse d'images en coupes transverses au MEB. D'une part, elle permet d'analyser la hauteur des cristallites en trois dimensions, et non en deux comme c'était le cas lors des analyses d'images. D'autre part, l'utilisation d'un microscope optique permet d'analyser une surface plus grande.

L'interféromètre est couplé à un microscope optique et à une platine de déplacements. L'échantillon peut être déplacé dans les trois dimensions et peut être incliné. Il est possible de choisir les zones d'intérêt avant de procéder à l'analyse. La distance de travail est de 3,4 mm en travaillant avec l'objectif x 50. L'interféromètre utilise une source à lumière blanche qu'il scinde en deux faisceaux : l'un est réfléchi sur un miroir de référence et l'autre est réfléchi sur l'échantillon en un point précis. Ils sont ensuite recombinaés. Les amplitudes de ces deux ondes lumineuses (de même fréquence) vont alors s'additionner si elles sont en phase ou s'annuler si leur déphasage est de 180°. Cela induit une alternance de bandes claires et sombres : ce sont des franges d'interférence. Le positionnement de l'échantillon est donc réglé de manière à les observer. Le détecteur mesurera ensuite l'intensité lumineuse en fonction du déplacement en z de l'appareil : l'intensité maximale mesurée correspond à la position de l'échantillon. Le profil de l'échantillon sur la zone d'analyse est ensuite retracé en la balayant en tout point.

La résolution théorique en z de cette technique est très précise (donnée constructeur de Bruker : de l'ordre de 0,1 nm). En revanche, la hauteur en z du profil effectué est moyennée sur tout un pixel : elle dépend donc de la résolution latérale de la technique qui est de l'ordre de 200 nm. Ainsi, la principale source d'incertitude provient de sa faible résolution latérale. Les changements abrupts en z sont mal analysés ce qui peut laisser des zones noires qu'il faut ensuite reconstruire à l'aide de filtres. Les analyses ont été effectuées au CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECNA après la formation fournie par Nicolas Madern.

3.2. Techniques d'analyses de la nature des oxydes

3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX a été utilisée pour identifier les phases des oxydes formés après exposition au milieu primaire. Lorsqu'un cristal est exposé à un rayonnement X, des interactions constructives peuvent avoir lieu entre la matière et le rayonnement (loi de Bragg). Cette loi établit le lien entre la distance séparant les plans atomiques d'un cristal et l'angle sous lequel sont principalement diffractés les rayons X envoyés sur le cristal.

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans cristallographiques définis par les indices de Miller hkl , θ_{hkl} est l'angle d'incidence, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les analyses DRX ont été effectuées en géométrie dite Bragg-Brentano θ - 2θ et en incidence rasante afin de sonder les couches cristalline en surface. En θ - 2θ , le tube de rayons X, en l'occurrence en cuivre, est fixe et le porte-échantillon et le détecteur sont mobiles. La longueur d'onde de travail est donc la raie K_α du cuivre de 0,154 nm. Au cours de l'analyse, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon et un angle 2θ avec le détecteur. Cette configuration permet de sonder de quelques micromètres en profondeur les plans cristallins du matériau parallèles à la surface. En incidence rasante, seul le détecteur est mobile et balaie en θ la surface de l'échantillon alors que le tube de rayons X et l'échantillon sont fixes. 99 % de l'information collectée dans du titane en incidence rasante provient d'une profondeur de l'ordre de 250 nm et en θ - 2θ , de l'ordre de 2 à 22 μm .

Les analyses DRX ont été effectuées au CMTC au laboratoire SIMaP par Stéphane Coindeau et Thierry Encinas sur un diffractomètre X'Pert Pro MPD de PANalytical et un Rigaku Smartlab. L'angle du faisceau incident utilisé est de 0,8 ° en incidence rasante et la surface analysée est de 7 x 7 mm². La limite de détection est de l'ordre de 1 % volumique.

Les indexations des pics des phases détectées ont été faites grâce aux références issues de la banque de données ICDD (Centre International des Données de Diffraction) [143]. Les pics des phases α et β du substrat métallique de titane ont été indexés respectivement grâce aux références n° 00-044-1294 et n° 04-020-5929. Les pics des oxydes tels que le TiO₂ rutilé, TiO₂ anatase, FeTiO₃ ilménite, Fe₃O₄ magnétite, FeO(OH) et ceux du WC carbure de tungstène, ont été indexés respectivement grâce aux références n°00-021-1276 ; 00-021-1272 ; 04-007-2813 ; 04-015-9120 ; 00-046-1315 et 00-061-0244.

3.2.2. EDS couplé au Microscope Electronique à Balayage

Des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été menées sur un détecteur XFlash Detector 4010 Bruker avec le MEB-FEG susmentionné

et réglé avec une tension de 15 kV et à une distance de travail de 8,5 mm. La poire d'interaction est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

Des cartographies et des pointés ont été effectués sur les surfaces et en coupe transverse pour déterminer les éléments présents dans les oxydes.

3.2.3. Micro-spectroscopie Raman

Cette technique s'appuie sur le principe de la spectroscopie Raman couplée à un microscope optique de manière à pouvoir focaliser le faisceau laser localement sur des échantillons. Les propriétés du volume du matériau (environ quelques μm^3) peuvent alors être analysées. Les analyses micro-Raman ont permis d'identifier la nature des oxydes formés localement et d'associer la morphologie des oxydes microscopiques formés à leur nature en complément de l'analyse EDS.

La spectroscopie Raman [144] est basée sur la diffusion inélastique de la lumière dans un matériau et non sur son absorption contrairement à l'infrarouge, technique souvent complémentaire à la spectroscopie Raman. Lorsque des photons entrent en interaction avec de la matière, il peut y avoir un transfert d'énergie entre les particules lors de leurs collisions. A ce changement d'énergie correspond un écart entre la fréquence des photons incidents et celle des photons diffusés par la matière. Ce décalage de fréquence est appelé décalage Raman en cm^{-1} et permet d'identifier les modes vibrationnels des molécules mises en jeu. L'apport de cette technique par rapport aux autres présentées ci-après, est qu'en plus de pouvoir sonder précisément une zone, elle permet aussi de détecter des phases amorphes.

Les analyses ont été réalisées au CEA/DES/ISAS/DPC/LECBA sur un spectromètre XploRA ONE de HORIBA après formation par Benoist Muzeau. Elles ont aussi été effectuées au CEA/DRF/IRAMIS/NIMBE/LAPA sur un micro-spectromètre InVia™ de Renishaw couplé à un microscope optique LEICA DMLM après la formation conduite par Delphine Neff. Un laser Nd-YAG de longueur d'onde 532 nm avec une puissance paramétrée de 0,2 à 1 mW, (de 20 mW avec un paramètre P = 1 % et 5 %), un trou de 300 μm de diamètre et une fente de 100 μm ont été utilisés. Le faisceau laser permet d'avoir une résolution latérale de l'analyse, de l'ordre du micromètre et la limite de détection est de l'ordre de 1 % volumique. Les spectres Raman sont enregistrés avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres de références proviennent de la banque de données RRUFF™ accessible sur le site internet [145]. Les spectres de référence pour le rutile et l'anatase sont référencés respectivement par ID = R110109, fait par l'Institut Gemmologique d'Amérique et par ID = R070582, fait par Shigley. Les spectres de l'ilménite et de la magnétite utilisés se nomment respectivement ID = R130214, réalisé par Doell et ID = R080025, réalisé par Pinch.

3.2.4. Photoélectrochimie

La photoélectrochimie permet de déterminer les propriétés semi-conductrices au travers de la mesure de l'énergie de la bande interdite et du type de semiconduction. Cette

technique a permis de mesurer les énergies de bandes interdites des semi-conducteurs formés pendant l'exposition au milieu primaire pour pouvoir en déterminer la nature. Le type de semi-conduction (type n ou type p) a aussi été déterminé pour chaque semi-conducteur. Ces analyses reposent sur l'étude du comportement des interfaces semi-conducteur/électrolyte lorsqu'elles sont exposées à la lumière et polarisées de façon adéquate (effet photoélectrique).

En effet, l'éclairement d'une interface par une lumière d'énergie incidence supérieure à la largeur de bande interdite E_{gap} entraîne la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Si aucun potentiel n'est appliqué, cette paire se recombinera directement. En présence d'un champ électrique, soit dans la zone de charge d'espace, soit en imposant un potentiel en circuit fermé, ces paires vont se séparer et les électrons et les trous vont chacun migrer en direction opposée avant de se recombiner. Par ailleurs, ce processus de recombinaison peut être affecté par la qualité du semi-conducteur (présence de pièges à électrons du type dislocations, joints de grains, micro-défauts) [146]. Il y aura donc des zones d'appauvrissement/d'enrichissement en porteurs majoritaires et d'autres en porteurs minoritaires (électrons et trous respectivement pour un semi-conducteur de type n). La polarisation permettra aussi de changer les états d'énergie accessibles aux électrons dans le semi-conducteur alors que ceux dans l'électrolyte resteront fixes, ce qui entraînera une courbure des bandes. Le déplacement des porteurs majoritaires vers le cœur du semi-conducteur et des porteurs minoritaires vers l'électrolyte en circuit fermé permettra la formation d'un courant généré grâce à l'exposition sous lumière et aux propriétés optiques des semi-conducteurs. Ce courant est donc appelé photocourant. Le signe du photocourant permet de déterminer le type de semi-conduction. En effet, il affecte le sens de circulation des charges entre les états énergétiques de l'espèce redox de l'électrolyte et de ceux du semi-conducteur [147]. Pour qu'il y ait génération du photocourant, il faut réunir deux conditions : l'énergie incidente doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, et le potentiel imposé doit être supérieur au potentiel dit de bande plate, potentiel limite où aucune courbure de bande n'apparaît lorsque le semi-conducteur de type n est en contact avec l'électrolyte. S'il est de type p, le potentiel doit être inférieur à celui de bande plate.

L'étude par photoélectrochimie des couches d'oxydes formés lors de l'exposition a été faite au Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP). Un montage à trois électrodes, relié à un potentiostat, est utilisé. L'électrode de travail est composée de l'échantillon d'intérêt, l'électrode de référence est en sulfate mercurieux (MSE) et la contre-électrode est en platine. L'électrolyte est une solution de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Une lampe à xénon reliée à un monochromateur à réseau émet la lumière monochromatique. Une détection synchrone double phase et un hacheur mécanique qui permet de créer l'alternance obscurité-éclairage à une fréquence de 15 Hz, sont nécessaires pour la mesure du photocourant.

La force du montage repose sur l'utilisation d'une détection synchrone double phase qui permet d'extraire le faible signal du photocourant du bruit, permettant une sensibilité au femto ampère.

3.3. Dosage par fusion totale de l'hydrogène

La quantité d'hydrogène contenu dans les échantillons a été mesurée en les faisant fondre, via l'ajout de pastilles d'étain d'environ 500 mg pour abaisser la température de fusion en créant un eutectique, dans un doseur G8 Galileo de Bruker. L'échantillon est pesé avec une balance précise à 10^{-4} g (et avec une autre balance précise à 10^{-6} g lorsque les languettes ont été découpées en trois) avant d'être introduit dans un creuset en graphite, chauffé à 1580 °C par effet Joule entre deux électrodes. Les gaz qui ressortent de cette fusion sont entraînés par le gaz vecteur (N_2) et passent par des filtres de différents réactifs pour les purifier des polluants tels que H_2O , CO_2 et O_2 puis dirigés vers un catharomètre. Le catharomètre, thermostaté à 50 °C, est un détecteur permettant de comparer, via un montage en pont de Wheatstone, les différences de conductibilité thermique entre le gaz vecteur contenant le dihydrogène provenant de l'échantillon fondu avec celui du gaz vecteur de référence pur. A la fin de l'analyse, l'intégrale du signal du détecteur en fonction du temps mesurée, rapportée à la masse de l'échantillon et corrigée d'un facteur « machine ». Enfin, les teneurs en hydrogène en ppm mas. ont été déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement effectuée à l'aide d'étalons en titane (pour les fortes teneurs en hydrogène) et en acier inoxydable (pour les faibles) contenant des teneurs fixes et contrôlées d'hydrogène, comprises entre 1,3 ppm mas. et 290 ppm mas. d'hydrogène.

La dispersion des résultats de l'ordre de quelques ppm à quelques dizaines de ppm peut provenir de l'hétérogénéité de répartition de l'hydrogène au sein des matériaux. La contribution de la pastille d'étain ajoutée pour faciliter la fusion de l'échantillon est soustraite lors des analyses du T40 car sa teneur en hydrogène représente en général 5 % de celle du T40. En revanche, elle est négligeable pour le TA6V et le Ti10-2-3.

Les analyses ont été effectuées au CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA après la formation donnée par Frantz Martin.

3.4. Essais de traction à température ambiante

Des essais de traction ont été menés à température ambiante pour déterminer les propriétés mécaniques des matériaux (telles que la limite d'élasticité, la résistance mécanique, l'allongement réparti et l'allongement total) après exposition au milieu primaire. Avant chaque essai de traction uniaxiale, la largeur et l'épaisseur de la zone utile de chaque éprouvette de traction sont mesurées à l'aide du Palmer Mitutoyo (moyenne de trois mesures).

La machine utilisée est une INSTRON 5566 K2306 pilotée par le logiciel Bluehill 3. Les essais sont pilotés par le déplacement de la traverse à une vitesse de $8 \cdot 10^{-4}$ mm.s⁻¹. La vitesse de déformation est alors de 10^{-4} s⁻¹. Pour corriger la raideur de la machine, les courbes de traction contrainte – déformation sont ensuite corrigées à l'aide des modules d'Young utilisés par Bignon pour comparaison (117, 118 et 106 GPa pour le T40, le TA6V et le Ti10-2-3 respectivement [5]).

CHAPITRE II

Les essais de traction ont été effectués au CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA après la formation assurée par Brice Bourdilliau.

3.5. Analyse du milieu

3.5.1. Etablissement du pH du milieu

De la lithine LiOH est incorporée dans le milieu en début d'expérience. La teneur en OH⁻ associée fixe le pH du milieu. Pendant l'exposition, les variations de teneurs en ions sont limitées par l'action des résines échangeuses d'ions préalablement mises à l'équilibre avec la solution de LiOH à la teneur visée. Elle est habituellement établie en comparant la conductivité et le pH de cette solution aux valeurs d'une solution étalon à la teneur en Li⁺ visée, sans résine, les deux étant à la même température. Ces grandeurs ont été mesurées grâce à un pH-conductimètre multiparamètre HI5521. La rectification de la teneur en Li⁺ se fait par ajout de LiOH ou dilution avec de l'eau jusqu'à ce que la teneur désirée soit atteinte et stabilisée. Les résines échangeuses d'ions sont les mêmes que celles utilisées en milieu opérationnel de REP : des Amberlite™ IRN 160 : matrice de styrène divinylbenzène avec des groupes fonctionnels acide sulfonique et triméthylammonium.

Pour le milieu à haut pH, la teneur en Li⁺ cible était de 0,9 ppm mas. pour obtenir un $\text{pH}_{25\text{ °C}} = 10,1$ et donc un $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$. Elle a été vérifiée par chromatographie ionique. Pour celui à bas pH, la teneur en Li⁺ était environ dix fois plus faible. Le phénomène de carbonatation de l'eau n'était alors plus négligeable ce qui affectait les valeurs de pH et de conductivité mesurées. Ainsi, l'ajustement de la teneur en Li⁺ du milieu dans lesquelles il y avait les résines à saturer a été effectué avec des vérifications de cette teneur par chromatographie ionique. La vérification finale a été effectuée par ICP-MS.

3.5.2. Couplage Plasma Induit par haute fréquence (ICP) – Spectrométrie de Masse (MS) et Spectroscopie à Emission Atomique (AES)

L'ICP-MS et l'ICP-AES, techniques d'analyse chimique quantitatives, ont été utilisées pour doser le lithium et donc vérifier le pH du milieu primaire avant l'exposition en milieu primaire et pour doser les éléments du milieu issus de la corrosion à la fin de l'exposition.

Un générateur de courant, muni d'un oscillateur haute fréquence (de 27 ou 40 MHz) peut délivrer une puissance de 600 à 1700 W. Ce courant parcourt une spire d'induction métallique, ce qui génère un champ magnétique. De l'argon est introduit dans le champ magnétique à l'aide d'une torche à plasma. Une décharge électrique est déclenchée pour qu'il y ait ionisation. Un plasma est créé et la circulation des électrons et des ions Ar⁺ est alors entretenue par le champ magnétique. Un nébuliseur permet de transformer l'échantillon liquide en aérosol et une chambre de nébulisation permet de sélectionner les gouttelettes de diamètre inférieure à 10 µm. Elles sont ensuite injectées à l'aide de

la torche dans le plasma. Le mélange gazeux obtenu est composé des ions d'intérêt mais aussi de photons et d'atomes neutres issus du plasma.

En ICP-MS, des lentilles ioniques électrostatiques permettent de sélectionner seulement le passage des ions et de les focaliser sur le spectromètre de masse quadripolaire. Il permet de séparer les ions avant de les détecter à l'aide d'un détecteur à multiplicateur d'électrons [148]. La limite de détection de cette technique est de l'ordre de 1 ng.L⁻¹.

En ICP-AES, les atomes et ions de l'échantillon excités dans ce mélange gazeux émettent lors de leur désexcitation un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément chimique. Cette technique est moins sensible que l'ICP-MS : la limite de détection est de l'ordre de 1 µg.L⁻¹.

Les analyses du milieu primaire ont été réalisées avec Hélène Isnard au CEA/DES/ISAS/DPC/SEARS/LANIE sur un ICP-MS quadripôle Agilent Technologies 7700 Series et sur un ICP-AES par Christèle Colin au CEA/DES/ISAS/DPC/SEARS/LASE.

3.5.3. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet de quantifier la teneur en cations et anions d'une solution. Les ions du milieu d'intérêt se fixent sélectivement sur la colonne chromatographique composée de résines échangeuses d'ions où un éluant circule continuellement. Les ions sont progressivement détachés en fonction de leur taille, de leur charge et de leur degré d'hydratation. Ceci permet ainsi de séparer chaque espèce ionique en fonction de leur temps de rétention. Chaque espèce est détectée par conductimétrie en sortie de colonne. La conductivité des espèces est proportionnelle à leur concentration, ce qui permet de quantifier la teneur en ions sélectionnés dans la solution. Les nombreuses analyses ont été effectuées au laboratoire (CEA/DES/ISAS/DPC/SCCME/LECA) par Aurore Holande et Anaïs Luangxay.

CHAPITRE III : EFFET DU PH SUR LES MECANISMES ET CINETIQUES DE CORROSION ET SUR LA PRISE D'HYDROGENE

1. Introduction

Le but de cette partie est d'une part, d'estimer l'influence du pH sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés en milieu des REP à 300 °C, 150 bars avec une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹. D'autre part, il s'agit de déterminer si cette exposition affecte les propriétés mécaniques de ces matériaux.

Pour cela, les cinétiques globales telles que les variations de masse et d'hydrogène incorporé dans des échantillons exposés à un pH_{300 °C} de 6,4 seront dans un premier temps présentées. Les caractéristiques mécaniques seront extraites des essais de traction effectués à 20 °C après exposition. La morphologie et la nature des oxydes formés seront ensuite caractérisées d'un point de vue macroscopique et microscopique. Enfin, leur évolution avec la durée d'exposition sera quantifiée.

La nature des oxydes formés sera étudiée afin de pouvoir ensuite aborder la question du mécanisme de corrosion. Une estimation de la vitesse de corrosion à partir de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue sera proposée et ses limites seront discutées. La quantification précise des différents oxydes formés permettra d'estimer une vitesse de corrosion à pH_{300 °C} = 6,4 à partir des pesées des matériaux. La première méthode sera basée sur un bilan de masse et des analyses d'images alors que la seconde proviendra du modèle présenté dans l'état de l'art à pH_{300 °C} = 7,2 sous réserve que les mécanismes de corrosion soient inchangés avec le pH. En plus d'améliorer cette méthode, ce présent travail permettra de revenir sur l'étude à pH_{300 °C} = 7,2 dans le but d'estimer plus précisément la vitesse de corrosion obtenue à ce pH. Grâce à cela, l'influence du pH sur la vitesse de corrosion, la précipitation et la fraction d'hydrogène absorbé pourra être mise en lumière. Pour finir, l'effet de l'exposition sur les propriétés mécaniques sera discuté.

2. Expérience à pH_{300 °C} = 6,4

Les échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 ont été exposés sous forme de plaquettes et d'éprouvettes de traction jusqu'à 3168 h dans la boucle de corrosion en acier inoxydable

avec un milieu primaire à 300 °C, 150 bars, à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ et circulant à une vitesse de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Il est important de garder à l'esprit la disposition des réacteurs où les échantillons sont placés. Le réacteur 1 en amont n'est pas séparé du réacteur 2 en aval par des résines échangeuses d'ions qui assurent la purification du milieu. Les réactions ayant lieu dans le réacteur 1 peuvent donc affecter la composition du milieu du réacteur 2, ce qui pourrait influencer les mécanismes et cinétiques de corrosion. Pour évaluer cet effet, nommé effet « réacteur », les échantillons issus des deux réacteurs ont été caractérisés pour chaque durée d'exposition. La plus longue durée d'exposition effectuée dans le réacteur 2 est de 1 587 h, alors qu'elle est de 3 168 h dans le réacteur 1. Les échantillons exposés 1 587 h dans le réacteur 1 ont été pesés et observés au MO et MEB avant d'être exposés de nouveau pour obtenir les échantillons exposés 3168 h (qui ont été totalement caractérisés). Aucune caractérisation destructive n'a donc été réalisée après 1 587 h dans le réacteur 1.

3. Résultats

3.1. Cinétiques globales

3.1.1. Variation de masse

Chaque échantillon a été pesé avant et après exposition dans ce milieu primaire. Les variations de masse moyennes pour les cinq échantillons par matériau exposé (T40, TA6V et Ti10-2-3) sont reportées dans la Figure 33.a). Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes-type de type A avec un intervalle de confiance de 95 %⁵. Pour tous les matériaux et qu'importe le réacteur d'exposition, les cinétiques présentées sont linéaires. Les variations de masse moyennes sont les mêmes quel que soit le réacteur d'exposition considéré (1 en amont et 2 en aval). Excepté à 184 h d'exposition pour le Ti10-2-3 dans les deux réacteurs et le TA6V dans le réacteur 2 en aval qui présentent une très légère perte de masse moyenne, les variations de masse sont toutes positives.

Comme illustré dans la Figure 33, une forte dispersion des mesures est observée aux alentours de 1587 h pour les trois matériaux exposés dans le réacteur 2 aval et après 3168 h d'exposition dans le réacteur 1 amont pour le TA6V seulement. Aux alentours de 1580 h dans le réacteur 2 aval, deux essais par matériau ont été menés dans le but d'étudier plus finement cette dispersion. En effet, les échantillons de T40 exposés 1587 h dans le réacteur 2 ont une prise de masse moyenne de $3,9\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$, présentée dans la Figure 33.b), inférieure à la tendance linéaire attendue en suivant les données obtenues aux plus courtes durées d'exposition. En revanche, les échantillons de T40 exposés 1581 h durant le deuxième essai (Figure 33.b) ont une prise de masse moyenne de $6,5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ légèrement supérieure à la tendance attendue. Ainsi, il peut exister une

⁵ L'incertitude-type de répétabilité, dite de type A, se base sur l'écart-type σ d'un nombre de mesures n . L'incertitude élargie u_A est obtenue en la multipliant par le facteur d'élargissement de 2 pour un intervalle de confiance de 95 %. L'incertitude élargie de type A vaut : $u_A = \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$.

forte dispersion dans la reproductibilité des essais ($\approx 3 \text{ mg.dm}^{-2}$) pourtant effectués dans les mêmes conditions. Elle n'est cependant pas systématique puisqu'elle n'est pas aussi importante pour le TA6V et le Ti10-2-3. Ainsi, utiliser cinq échantillons par matériau et par durée est un nombre suffisant mais minimum pour bien estimer la tendance et pour montrer que les trois matériaux, dans ces conditions, ont une prise de masse similaire quel que soit le réacteur.

Notons que les géométries différentes des échantillons étudiés (2 éprouvettes de traction et 3 plaquettes) auraient pu impliquer un comportement différent de la variation de masse. C'est pourquoi une attention particulière a été portée sur la discrimination des pesées selon la géométrie d'échantillon. Or, les dispersions moyennes observées dans les prises de masse des éprouvettes de traction et dans celles observées pour les plaquettes sont de l'ordre de 1 mg.dm^{-2} . La différence de géométrie n'est donc pas responsable de la forte dispersion des mesures.

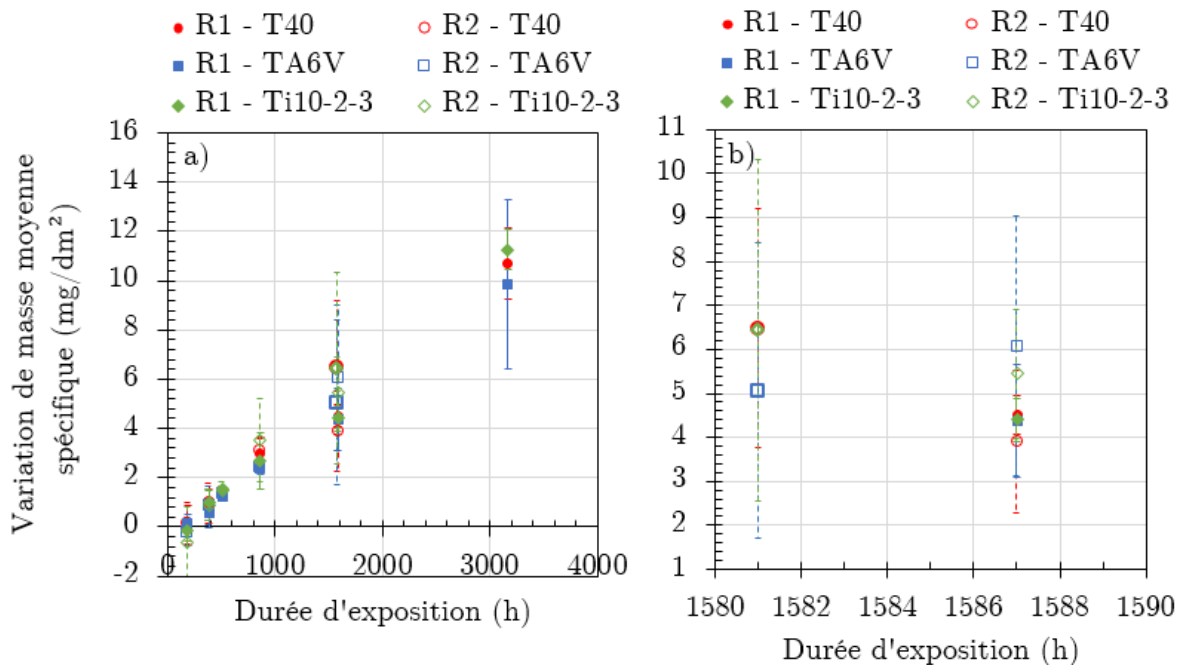


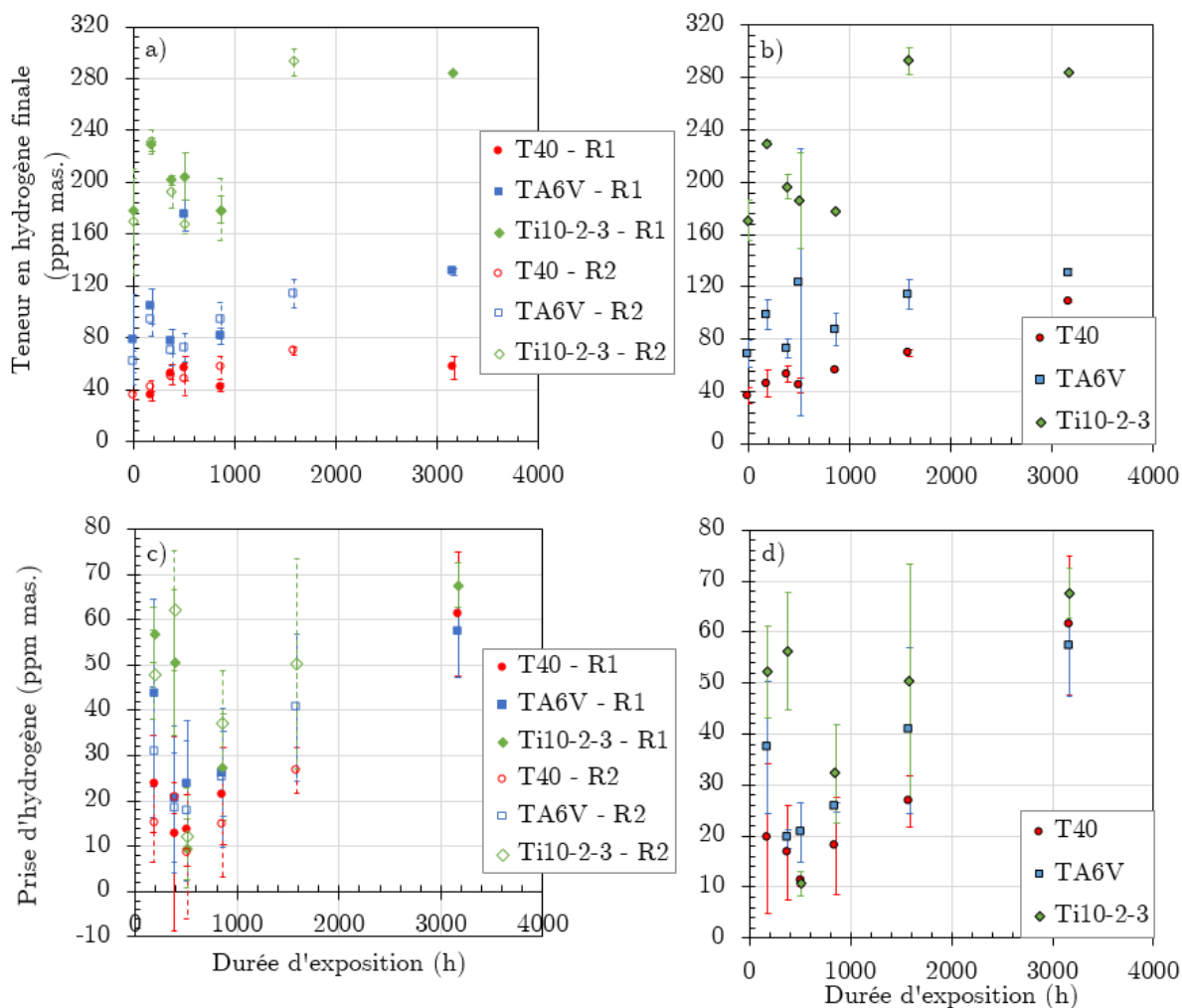
Figure 33 : variation de masse moyenne spécifique des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 après exposition à 300 °C à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$ à une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$ dans le réacteur 1 (R1) amont et réacteur 2 (R2) aval d'exposition (a) jusqu'à 3168 h. (b) Zoom entre 1580 h et 1590 h du graphe en (a) montrant les deux essais effectués aux alentours de ces durées dans le réacteur 2.

3.1.2. Hydrogène absorbé

A l'état initial, l'hydrogène incorporé provient des procédés d'élaboration, d'usinage et surtout de polissage. Les variations d'hydrogène incorporé initialement n'étant pas négligeables entre les plaquettes issues d'un même matériau, l'hydrogène absorbé durant l'exposition est quantifié en dosant l'hydrogène présent dans une languette d'environ $10 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ d'une même plaquette avant et après chaque exposition. Chaque languette est ensuite découpée en trois parties égales et chaque morceau est

dosé pour obtenir une statistique, calculée de la même manière que pour les pesées. Les teneurs moyennes initiales d'hydrogène dans le T40, TA6V et le Ti10-2-3 après polissage sont de 37, 69, 171 ppm mas. respectivement.

Les teneurs en hydrogène moyennes finales sont du même ordre de grandeur, qu'importe le réacteur d'exposition comme illustré par la Figure 34.a). Elles sont moyennées par réacteur pour chaque matériau et chaque durée d'exposition dans la Figure 34.b).



Plus la durée d'exposition augmente, plus la teneur en hydrogène incorporé au total dans chaque matériau a tendance à augmenter jusqu'à 109, 174 et 293 ppm mas. pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 respectivement. Il y a une grande différence de teneur en hydrogène selon les nuances qui peut être liée à la teneur initiale en hydrogène avant exposition et/ou à un effet matériau comme par exemple la proportion de phase β présente dans les nuances.

Les teneurs moyennes d'hydrogène absorbé avec la durée d'exposition sont présentées dans la Figure 34.c) avec leur incertitude-type associée, pour les trois matériaux exposés dans les deux réacteurs. Il n'y a pas d'effet réacteur mis en évidence. Les prises d'hydrogène ont donc été moyennées par réacteur pour chaque matériau et durée d'exposition dans la Figure 34.d). Les cinétiques de prise d'hydrogène des trois matériaux ont tendance à diminuer avant 384 h d'exposition malgré une importante dispersion des prises d'hydrogène moyennes allant de 10 ppm mas. à 62 ppm mas. au maximum. Après 510 h d'exposition, elles augmentent approximativement linéairement jusqu'à atteindre de nouveau environ 70 ppm mas. au bout de 3168 h.

3.1.3. Propriétés mécaniques

L'hydrogène contenu dans des languettes prélevées dans la tête des éprouvettes plates du T40, TA6V et du Ti10-2-3 après exposition a été dosé pour connaître sa teneur finale. Les éprouvettes de traction de T40 possèdent moins d'hydrogène que le TA6V, qui elles-mêmes en possèdent moins que le Ti10-2-3 comme observé juste ci-dessus sur les plaquettes exposées. Les teneurs en hydrogène moyennes initiales dans ces éprouvettes sont de 35, 57, 146 ppm mas. respectivement et celles finales sont de 40, 96 et 161 ppm mas. respectivement toute durée d'exposition confondue.

Des essais de traction ont été effectués à 20 °C et à une vitesse de déformation de $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sur ces éprouvettes exposées 184 h, 510 h, 862 h et 3168 h dans le réacteur 1 en amont et 1587 h dans le réacteur 2 en aval en milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$. Pour chaque matériau, les caractéristiques mécaniques telles que la limite d'élasticité (mesurée à 0,2 % de déformation plastique : $R_{p0,2}$), la résistance mécanique (R_m), l'allongement uniformément réparti (A_r) et total (A_{tot}) ont été extraites des courbes de contrainte/déformation conventionnelles obtenues. Les valeurs ont été rapportées en fonction de la durée d'exposition et de la teneur en hydrogène absorbé, respectivement dans la Figure 35 et Figure 36. Les valeurs moyennes et leurs incertitudes élargies de ces grandeurs sont rassemblées par matériau dans le Tableau 5.

Comme attendu, le comportement mécanique des trois matériaux est très différent car il dépend avant tout de leur composition et de leur microstructure. Les limites d'élasticité et les résistances mécaniques de chaque nuance sont en accord avec celles obtenues dans la littérature. La limite d'élasticité moyenne est plus basse pour le T40 que pour les deux autres matériaux : elle est de 358 MPa pour le T40 contre 883 et 957 MPa pour le TA6V et le Ti10-2-3 respectivement (Tableau 5 – 3^{ème} colonne). Le même comportement est observé sur la résistance mécanique moyenne (valant 447, 977 et 1082 MPa respectivement dans le Tableau 5 – 4^{ème} colonne). Ensuite, l'allongement du T40, qu'il soit réparti ou total, est plus élevé que celui du TA6V, qui est aussi plus élevé que celui du Ti10-2-3 (Figure 36.c et d). L'allongement réparti est en moyenne de 0,10 ; 0,08 et 0,04 respectivement et celui total est en moyenne de 0,24 ; 0,18 et 0,10 respectivement, comme le montrent les deux dernières colonnes du Tableau 5.

La Figure 35 trace l'évolution des paramètres mécaniques en fonction de la durée d'exposition tandis que la Figure 36 la trace en fonction de la teneur en hydrogène finale après l'exposition.

Concernant l'évolution de ces caractéristiques mécaniques avec la durée d'exposition, la Figure 35.c) montre que seul l'allongement réparti du Ti10-2-3 est significativement affecté par la durée d'exposition : ce dernier diminue lorsque la durée d'exposition augmente alors qu'il reste approximativement constant pour le T40 et le TA6V. La Figure 35.d) indique que la même tendance pour le TA6V et le Ti10-2-3 est observée sur l'allongement total alors qu'il a tendance à légèrement augmenter pour le T40. La limite d'élasticité et la résistance mécanique des trois matériaux ont une très faible tendance à la hausse avec la durée d'exposition (Figure 35.a et b).

La Figure 36.a et b) montre que la limite d'élasticité et la résistance mécanique augmentent légèrement pour le T40, le TA6V et le Ti10-2-3 avec la teneur en hydrogène finale. En revanche, aucune tendance ne se dégage par matériau concernant l'évolution des allongements avec la teneur en hydrogène finale (Figure 36.c et d).

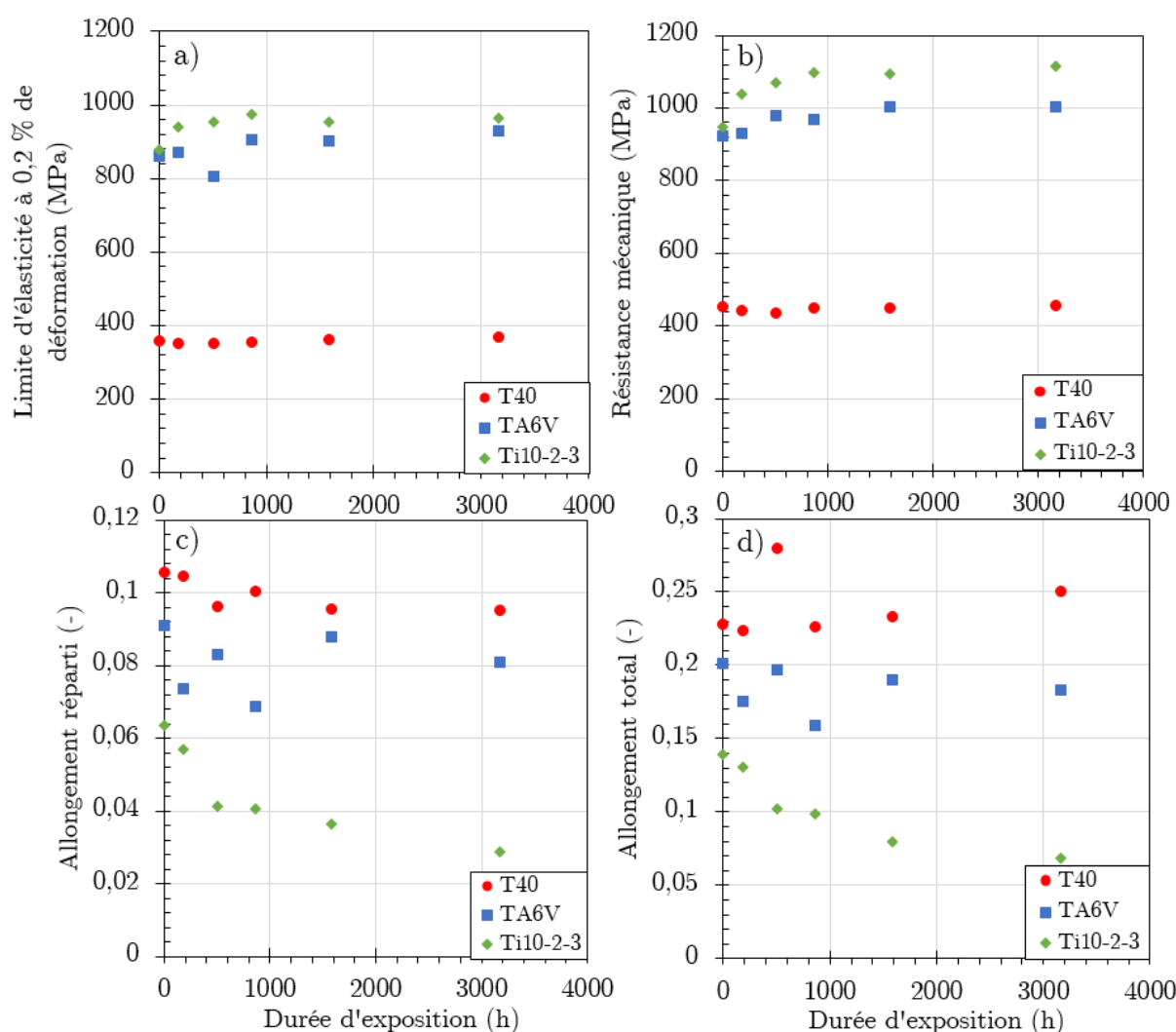


Figure 35 : évolutions des valeurs de (a) $R_{p0,2}$ (b) R_m , (c) A_r et (d) A_{tot} après essai de traction à 20 °C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ des éprouvettes de traction de T40, TA6V et Ti10-2-3 obtenues après exposition au milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$ en fonction de la durée d'exposition. Les données à $t = 0$ sont issues des essais de traction de Bignon effectués dans les mêmes conditions [5].

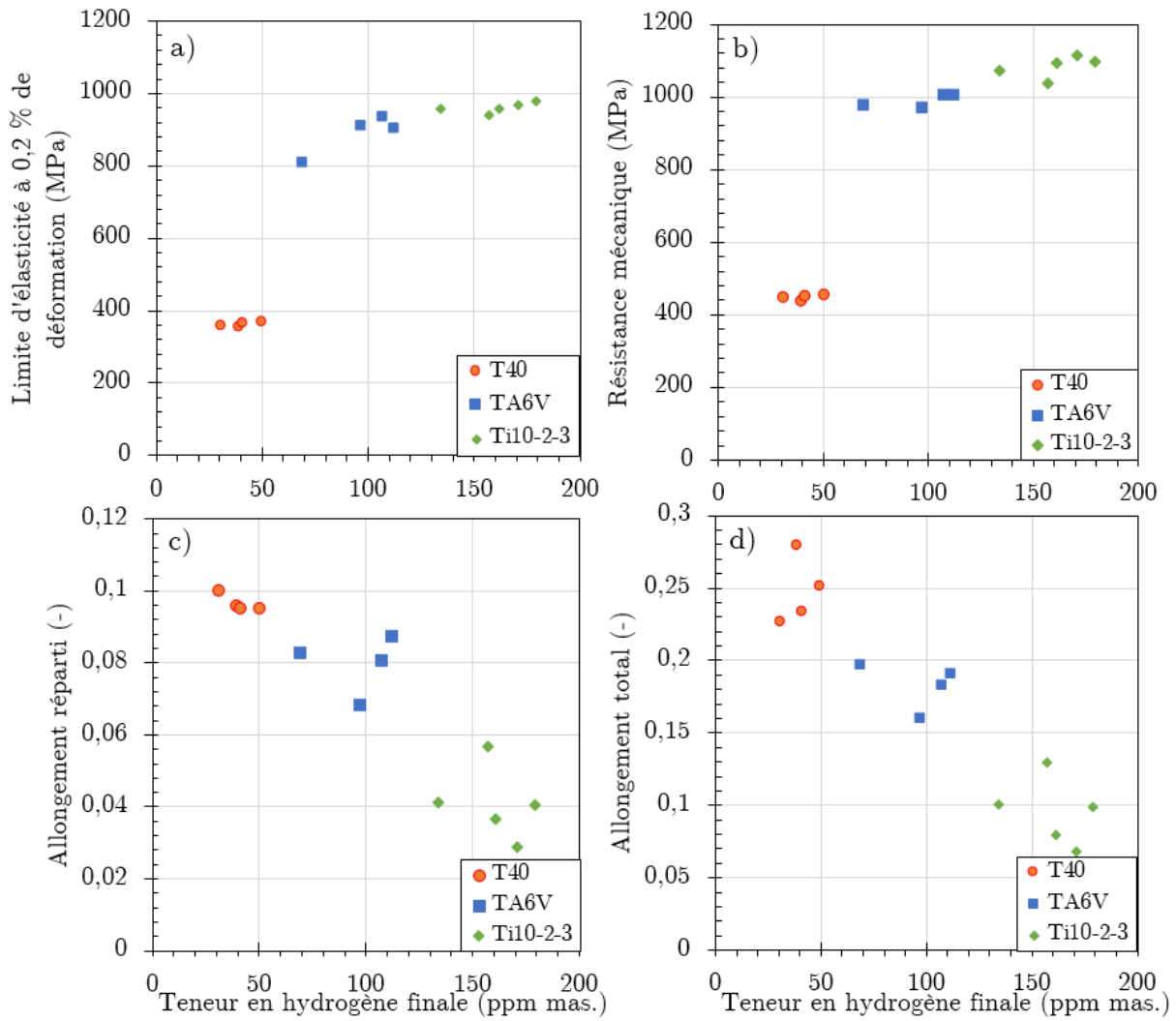


Figure 36 : évolutions des valeurs de (a) $R_{p0,2}$ (b) R_m , (c) A_r et (d) A_{tot} après essai de traction à 20 °C à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ des éprouvettes de traction de T40, TA6V et Ti10-2-3 obtenues après exposition au milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$ en fonction de la teneur en hydrogène finale.

Valeurs moyennes	$\langle [H] \rangle_{\text{finale}}$ (ppm mas.)	$\langle R_{p0,2} \rangle$ (MPa)	$\langle R_m \rangle$ (MPa)	$\langle A_r \rangle$ (-)	$\langle A_{tot} \rangle$ (-)
T40	40 ± 8	358 ± 8	447 ± 8	$0,10 \pm 0,00$	$0,24 \pm 0,02$
TA6V	96 ± 19	883 ± 43	977 ± 28	$0,08 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
Ti10-2-3	161 ± 15	957 ± 12	1082 ± 26	$0,04 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,02$

Tableau 5 : valeurs moyennes sur toutes les durées d'exposition avec incertitudes élargies associées de la teneur en hydrogène finale et des différentes grandeurs mécaniques pour chaque matériau exposé dans le milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$. Les valeurs sont obtenues après essai de traction à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 20 °C.

3.2. Caractérisation des oxydes formés

3.2.1. Morphologie des oxydes formés

3.2.1.1. *Au microscope optique (MO)*

Les plaquettes exposées à toutes les durées ont été observées au microscope optique en vue de surface. La Figure 37 montre les observations effectuées pour les trois matériaux après 862 h d'exposition dans le réacteur 1 amont (a, b, c) et 2 aval (d, e, f). Un oxyde de surface de couleur jaune-orangé, rosâtre ou bleu selon les matériaux est observé sous des cristallites micrométriques qui apparaissent grises à noires.

Les cristallites plutôt rondes sont noires alors que celles présentant une facette à leur sommet apparaissent beiges au centre du fait de la réflexion de la lumière émise par le microscope tandis que leur contour apparaît noir. La comparaison des cristallites observées selon les réacteurs montre une tendance à l'augmentation de la densité (excepté pour le Ti10-2-3 exposé 862 h) et taille des cristallites micrométriques dans le réacteur 2 en aval (Figure 37.d – f) par rapport à celles dans le réacteur 1 en amont (Figure 37.a – c). La quantification de ces cristallites micrométriques est effectuée par analyse d'images en section 3.3.3.1.

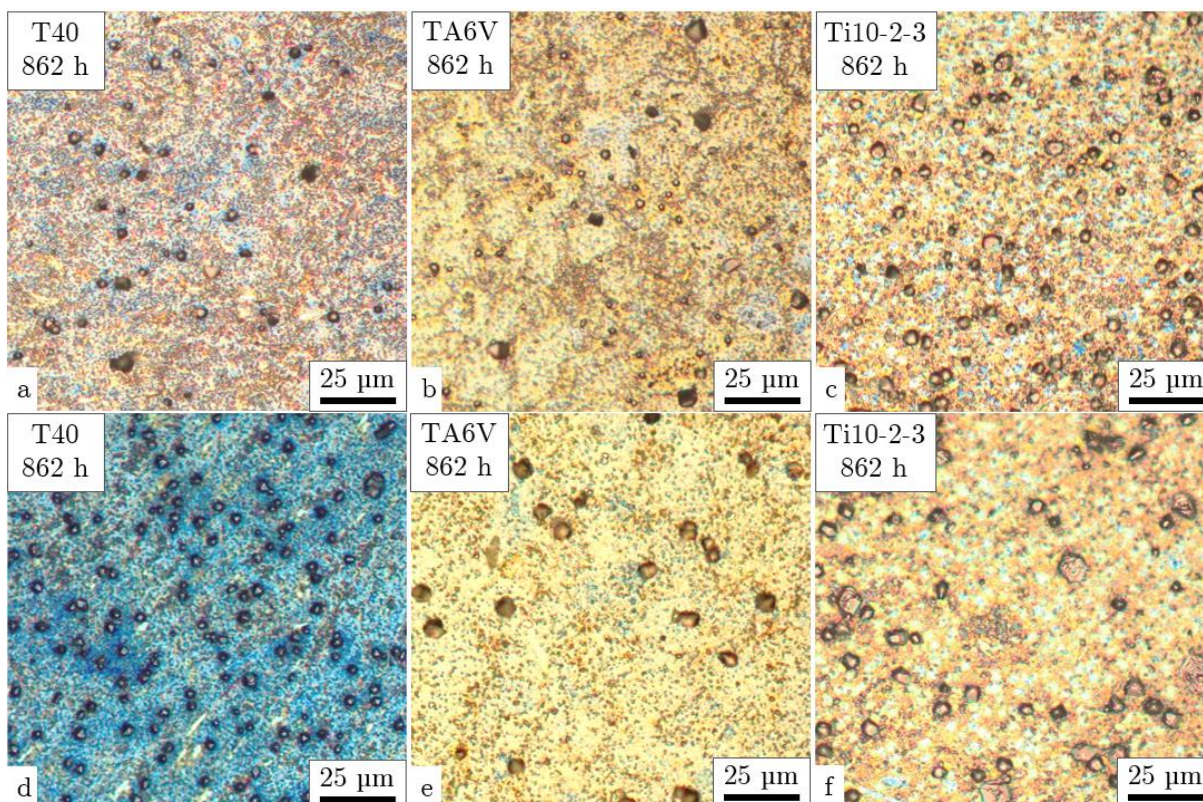


Figure 37 : observations au microscope optique (x 500) des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposées 862 h à 300 °C à $pH_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans (a – c) le réacteur 1 amont et (d – f) le réacteur 2 aval.

3.2.1.2. Au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations MEB de la surface des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 862 h en eau pressurisée à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ mettent en évidence la présence de petites cristallites sub-micrométriques sur l'oxyde de surface comme l'illustre la Figure 38 pour tous les matériaux. Les cristallites micrométriques ($< 5\ \mu\text{m}$ de diamètre) déjà observées au microscope optique ont une morphologie anguleuse et certaines, plus étalées, semblent résulter de l'union de plusieurs de ces mêmes cristallites (Figure 38.f). Elles sont moins nombreuses dans le réacteur 1 que dans le 2 comme le montrait le microscope optique. La densité des cristallites sub-micrométriques à la surface des trois matériaux semble être légèrement plus importante dans le réacteur 1 que le réacteur 2 alors que leur taille est inférieure.

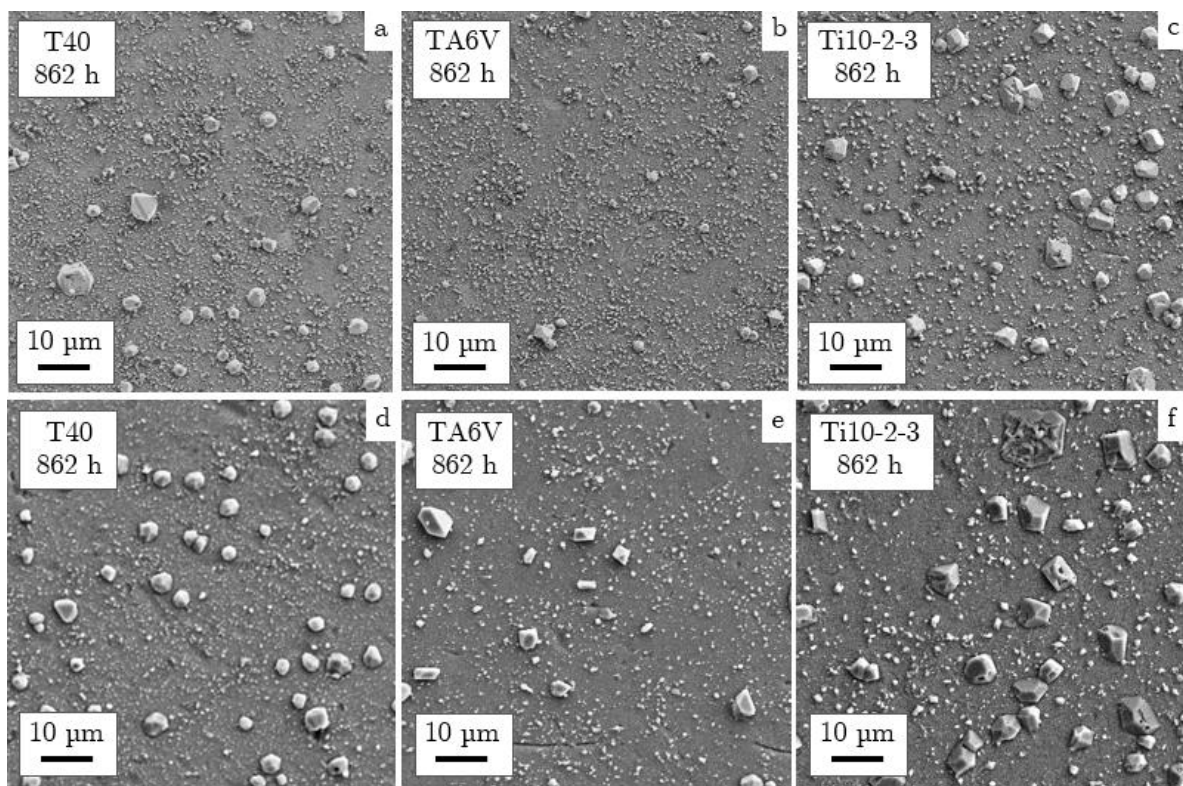


Figure 38 : observations au MEB (en électrons secondaires) des faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposées 862 h à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ à une vitesse du fluide de $1,3\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans (a, b, c) le réacteur 1 amont et (d, e, f) le réacteur 2 aval.

Les Figure 39 et Figure 40 montrent les coupes transverses des échantillons observés en vue de surface dans la Figure 38. Tous les matériaux possèdent une couche d'oxyde continue d'épaisseur inférieure à 50 nm, surlignée en trait noir dans la Figure 40, qui est un grossissement des zones encadrées en rouge dans la Figure 39. Les échantillons exposés pendant les autres durées d'exposition ont aussi été observés au microscope. La même morphologie d'oxyde a été relevée pour tous. Leur évolution avec la durée d'exposition sera traitée dans la section 3.3.

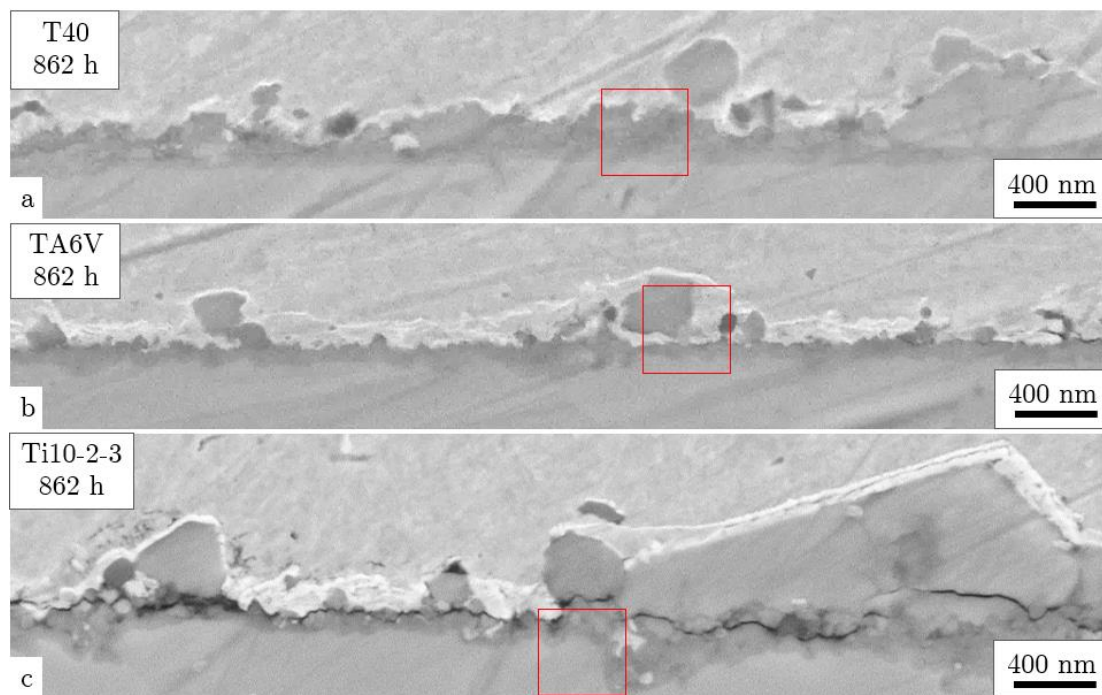


Figure 39 : observations au MEB (en électrons secondaires) des coupes transverses des échantillons de (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 exposées 862 h à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le réacteur 1 amont. La Figure 40 montre des grossissements de la zone encadrée en rouge.

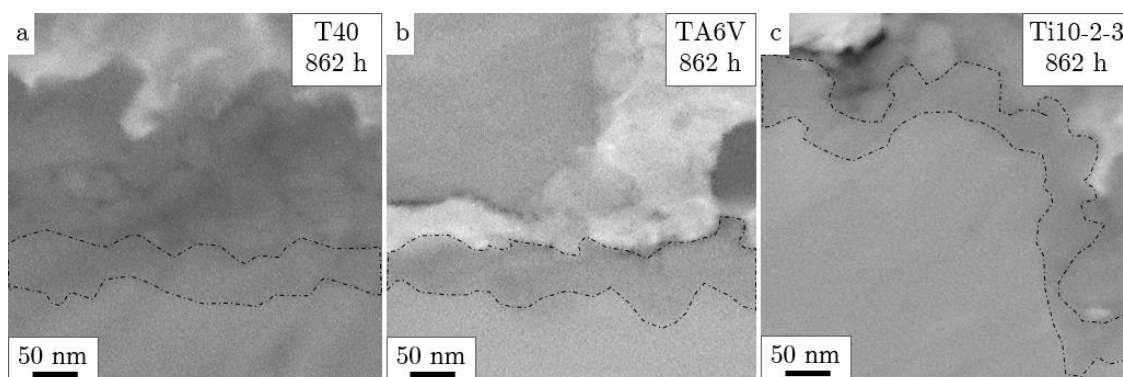


Figure 40 : observations au MEB (en électrons secondaires) des zones encadrées en rouge sur la figure 5 des coupes transverses des échantillons de (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 exposées 862 h à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le réacteur 1 amont. La couche d'oxyde continue est mise en évidence par les pointillés noirs.

3.2.2. Nature des oxydes formés

3.2.2.1. Analyses globales

3.2.2.1.1. Par Diffraction par Rayons X (DRX)

De la DRX en configuration $\theta/2\theta$ puis en incidence rasante a été réalisée en surface d'une plaquette par réacteur pour chaque matériau de T40, TA6V et Ti10-2-3, exposé 384 h et 862 h en milieu primaire à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$. Les diffractogrammes obtenus grâce

aux analyses en incidence rasante ($0,8^\circ$) après 384 h d'exposition des échantillons exposés dans les réacteurs 1 en amont et 2 en aval sont présentés dans la Figure 41.a). Ceux obtenus après 862 h d'exposition des réacteurs 1 et 2 sont rapportés dans la Figure 41.b). Seule la gamme $20^\circ - 50^\circ$ des diffractogrammes est présentée par souci de clarté : les pics des phases d'intérêt apparaissant seuls sont détectés à ces angles (*cf.* Annexe – Figure 121 montrant des diffractogrammes jusqu'à $2\theta = 90^\circ$). Chaque pic a été indexé grâce aux références issues de la banque de données ICDD [143].

Pour chaque matériau et chaque plaquette, la phase α du substrat métallique a été détectée, indiquant que tous les oxydes de surface ont bien été sondés. Pour le TA6V et le Ti10-2-3 exposés 862 h dans le réacteur 1 et exposés 384 h dans le réacteur 2, la phase β a été en plus observée. Toutes les plaquettes considérées dans la Figure 41 contiennent du TiO_2 anatase et du TiO_2 rutile comme l'atteste la présence du pic respectivement à $2\theta = 25,3^\circ$ (avec $d_{101} = 3,52 \text{ \AA}$) et à $2\theta = 27,5^\circ$ (avec $d_{110} = 3,25 \text{ \AA}$).

Les oxydes contenant du fer, détectés en DRX sont du Fe_3O_4 magnétite et du FeTiO_3 ilménite comme l'atteste l'indexation des pics à $2\theta = 30,1^\circ$ ($d_{220} = 2,87 \text{ \AA}$) et à $2\theta = 32,5^\circ$ ($d_{104} = 2,75 \text{ \AA}$) respectivement.

Les différences entre réacteurs d'exposition s'observent surtout sur la proportion de FeTiO_3 ilménite et de Fe_3O_4 magnétite selon les matériaux et la durée d'exposition. Par exemple comme le montre la Figure 41.b) au bout de 862 h d'exposition, FeTiO_3 ilménite (de structure trigonale) est l'unique oxyde à base de fer présent à la surface des échantillons exposés dans le réacteur 2 pour tout matériau. En revanche, les cristallites en surface du T40, du TA6V et du Ti10-2-3 exposés dans le réacteur 1 sont constituées respectivement d'un mélange d'ilménite et de magnétite ; de magnétite ; et d'ilménite. Pour les matériaux exposés dans le réacteur 1 (et 2) pendant 862 h (et 384 h), du $\text{FeO}(\text{OH}) - 2\theta = 28,7^\circ$ – est détecté (des traces dans le réacteur 2).

Le fait d'obtenir des cristallites à base de fer et de titane alors que les seules sources de titane en solution sont les matériaux d'études montre que les matériaux se sont partiellement dissous et que les espèces passées en solution ont ensuite précipité en cristallites. Ceci a aussi été observé à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 7,2$ dans la littérature [96].

Un effet induit par le positionnement des échantillons selon les réacteurs d'exposition sur la nature des oxydes à base de fer est révélé, en plus d'une évolution de leur nature avec la durée d'exposition. A l'inverse, il n'y a pas de changement de nature selon ces paramètres pour le TiO_2 . L'ilménite semble se former favorablement dans le réacteur 2 (aval) plutôt que dans le réacteur 1 (amont). L'étude de l'évolution de la nature de ces cristallites contenant du fer selon la durée d'exposition a été approfondie et est présentée en section 3.3.1. Dans la suite, la nature des oxydes formés sur une plaquette de Ti10-2-3 exposée 862 h dans le réacteur 1 amont et une plaquette de TA6V exposée 384 h dans le réacteur 2 en aval a été caractérisée à l'échelle locale par EDS et μ -Raman, et à l'échelle macroscopique par photoélectrochimie. Cette dernière technique va en plus compléter l'identification de la nature des oxydes par leur type de semi-conduction.

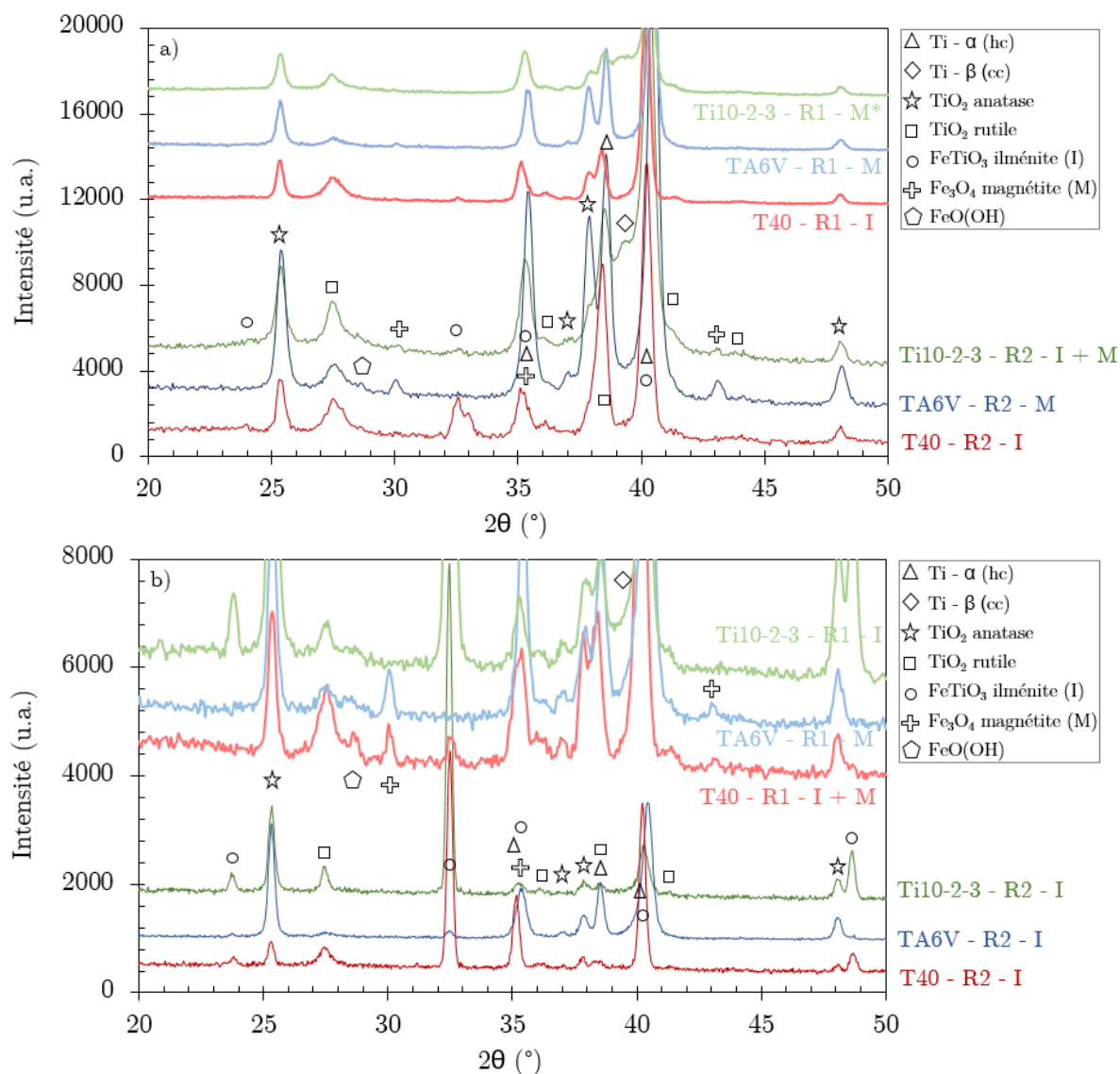


Figure 41 : diffractogrammes obtenus par DRX (en incidence rasante à $0,8^\circ$) sur les faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés dans le réacteur 1 (R1) amont et réacteur 2 (R2) aval après (a) 384 h et (b) 862 h à 300°C à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La nature des oxydes à base de fer prédominante est notée à côté des noms des matériaux et varie en fonction du réacteur et de la durée d'exposition. M* signifie que des traces de magnétite ont été détectées.

3.2.2.1.2. Par photoélectrochimie

La photoélectrochimie a permis d'estimer l'énergie de la bande interdite des oxydes formés après 384 h d'exposition dans le réacteur 2 et 862 h d'exposition dans le réacteur 1 au milieu primaire en boucle de corrosion afin d'identifier leur nature. Elle a aussi permis de déterminer leur type de semi-conduction. La démarche pour estimer l'énergie de la bande interdite E_{gap} des phases semi-conductrices est connue et sera suivie ci-dessous [149].

La Figure 42.a) montre l'évolution du photocourant (I_{ph}) en fonction de l'énergie incidente des photons (E) pour le TA6V exposé 862 dans le milieu primaire pour chaque potentiel appliqué entre -500 mV/MSE (électrode de sulfate mercureux) et

400 mV/MSE. Ce photocourant est détecté pour des énergies incidentes variant entre 3 eV et 4,6 eV. Les tendances de courbes pour tout potentiel des autres matériaux et aux autres durées d'exposition sont les mêmes que présenté dans cette figure, à la différence que le domaine de détection du photocourant varie entre environ 2,8 eV et 4,7 eV pour le T40. Ainsi, pour toute énergie incidente fixe, le photocourant augmente avec le potentiel appliqué (en suivant la flèche noire sur la Figure 42.a) de manière monotone excepté aux alentours de 0 et 100 mV/MSE seulement. Ce comportement signifie que les semi-conducteurs détectés sont tous de type n.

La Figure 42.b) illustre l'évolution de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie incidente des photons sur des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 862 h dans le milieu primaire avec les mêmes paramètres de potentiel appliqués. La phase est stable entre 3 eV et 4,7 eV pour le T40 et entre 3,2 eV et 4,7 eV pour le TA6V et le Ti10-2-3. L'évolution de l'angle de déphasage en fonction de l'énergie incidente donne des informations essentielles sur les propriétés semi-conductrices des oxydes formés. La stabilité de son évolution indique qu'il y a détection de photocourant et donc présence d'une phase semi-conductrice. Si l'angle de déphasage fluctue de moins de 180 ° pour une énergie incidente des photons donnée, correspondant généralement à son énergie de gap, cela signifie qu'il y a détection d'une autre phase de même type de semi-conduction. S'il varie de 180 °, la nouvelle phase détectée possède un type de semi-conduction différent.

Ainsi, une légère variation d'environ 10 ° est observable entre 3,0 et 3,2 eV pour le T40 seulement alors qu'une remarquable variation de l'angle de déphasage de 40 ° à 50 ° a lieu entre 3,2 et 4,0 eV pour les trois matériaux. Elle est notablement accentuée plus le potentiel appliqué est négatif (en particulier lorsqu'il varie entre - 500 mV/MSE et - 300 mV/MSE). Ce résultat sera discuté ultérieurement en section 4.1.1.2. Malgré les fluctuations importantes de l'angle de déphasage, l'absence de changement de phase de 180 ° est cohérente avec la monotonie de l'évolution du photocourant avec le potentiel appliqué quelle que soit l'énergie incidente fixée : il n'y a pas clairement d'oxyde de semi-conduction de type p. Toutes ces analyses permettent d'affirmer qu'il y a trois contributions détectées sur le T40 et deux sur le TA6V et le Ti10-2-3, toutes de type n.

La transformée mathématique indirecte $(I_{ph}.E)^{0,5}$ en fonction de l'énergie incidente des photons pour chaque potentiel appliqué (illustrée seulement pour le TA6V dans la Figure 42.c) a été tracée pour extraire E_{gap} . Ce dernier correspond à l'intersection des régressions tracées sur des gammes d'énergie autour d'une rupture de pente.

Les transformées mathématiques indirectes ont été tracées pour tous les matériaux exposés 384 h et 862 h pour chaque potentiel appliqué. Un semi-conducteur d'énergie de bande interdite en moyenne (tous potentiel et durée d'exposition confondus) d'environ 3,3 eV est détecté systématiquement. Un semi-conducteur supplémentaire d'énergie de bande interdite de 3,0 eV est détecté seulement pour le T40.

La littérature permet d'identifier la nature des semi-conducteurs : l'énergie de la bande interdite du rutile est de 2,95 eV et celle de l'anatase est de 3,20 eV [149]. La nature

de ces oxydes est cohérente avec la détermination de la semi-conduction de type n, puisque le rutile et l'anatase sont typiquement de type n [146], [150], [151].

Ces mesures indiquent donc que l'oxyde formé sur le T40 contient du rutile et de l'anatase alors que celui formé sur le TA6V et le Ti10-2-3 contiennent de l'anatase, mais pas de rutile. Ces résultats ne sont pas cohérents avec la détection de rutile par DRX pour tous les matériaux, ce qui est étonnant compte-tenu de la sensibilité de la photoélectrochimie en termes de limite de détection par rapport à la DRX (mis en évidence notamment par [4]).

La dernière phase semi-conductrice prédite à partir de l'évolution de l'angle de déphasage pour le T40 et pour le TA6V et le Ti10-2-3, devrait être une contribution haute énergie. Pour le T40 exposés 384 h et 862 h, une rupture de linéarité est discernée aux alentours de 3,7 eV. Pour le TA6V et le Ti10-2-3, un semi-conducteur avec une énergie de bande interdite de $3,9 \pm 0,1$ eV est clairement détecté (comme illustré pour le TA6V dans la Figure 42.c). Sa nature sera discutée en section 4.1.1.2.

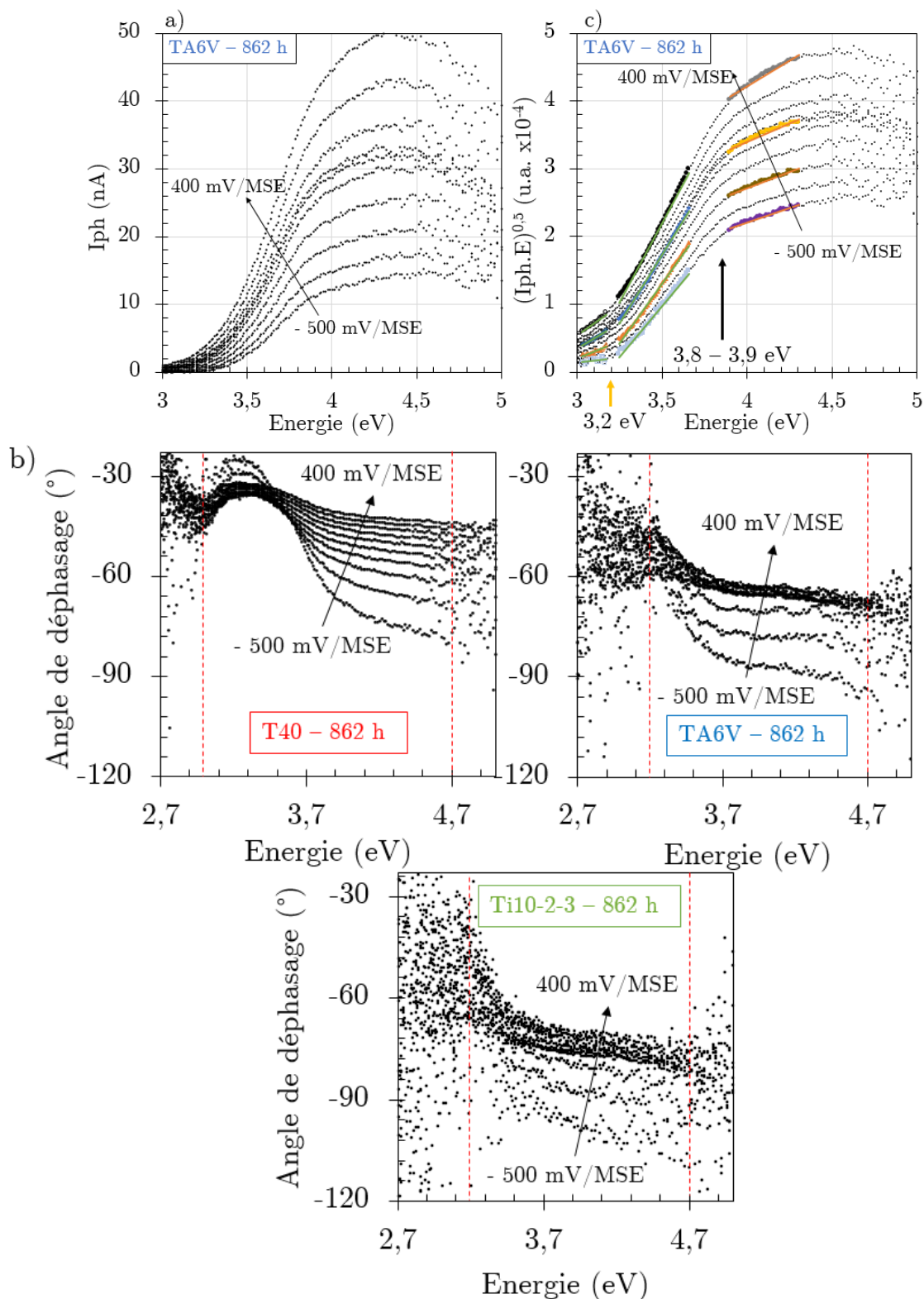


Figure 42 : (a) Évolution du photocourant I_{ph} du TA6V, (b) de l'angle de déphasage du T40, TA6V et Ti10-2-3 et (c) de la transformée linéaire du TA6V en fonction de l'énergie incidente E pour chaque potentiel appliqué (de -500 mV/MSE à +400 mV/MSE). Les matériaux ont été exposés 862 h en milieu primaire circulant à $1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\text{pH}_{300}^{\circ\text{C}} = 6,4$. Le TA6V a été pris comme exemple dans (a) et (c) pour estimer l'énergie de gap des oxydes à sa surface (flèches jaune et noire, à l'intersection des régressions tracées en couleurs). Sur (b), les traits pointillés rouges délimitent la zone de stabilité de l'angle coïncidant approximativement avec la détection de I_{ph} .

3.2.2.2. *Analyses locales*

3.2.2.2.1. Par EDS

Cette analyse permet d'identifier les éléments présents selon la morphologie des oxydes. Des cartographies EDS qualitatives ont été réalisées à la surface du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 862 h à 300 °C. Seule celle du T40 est présentée dans la Figure 43, car représentative de tous les matériaux étudiés. Les cristallites micrométriques sont majoritairement composées de fer et d'oxygène alors que les cristallites sub-micrométriques et l'oxyde de surface sont composés d'oxygène et de titane. Du titane est aussi détecté en faible proportion dans les cristallites micrométriques.

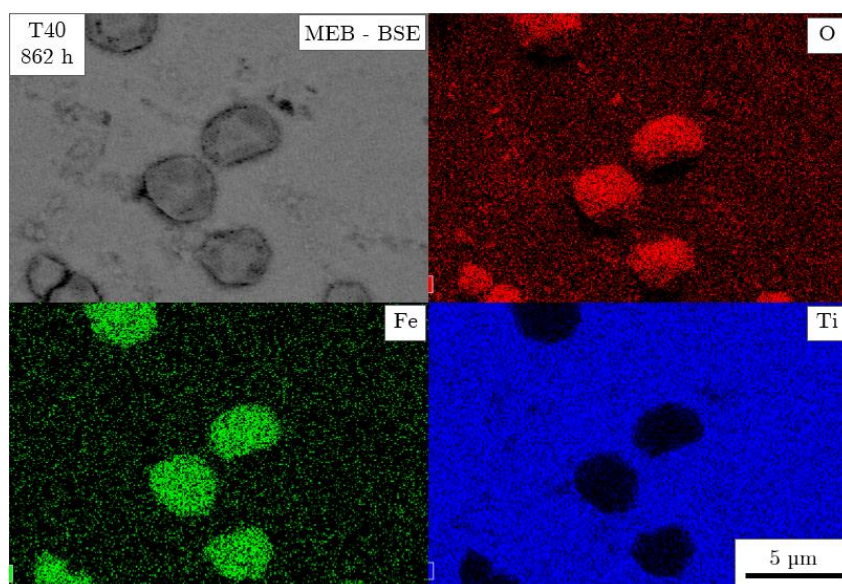


Figure 43 : en haut à gauche, image au MEB après détection des électrons rétrodiffusés et cartographies EDS (avec une tension d'accélération de 15 keV) de la surface du T40 exposé pendant 862 h à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$ dans le réacteur 2 aval montrant la détection de Ti, Fe, O à la surface des échantillons. Les mêmes résultats sont observés sur le TA6V et Ti10-2-3 et dans le réacteur 1 amont.

3.2.2.2.2. Par spectroscopie micro-Raman

Dans le but d'identifier la nature des oxydes (et leur forme allotropique pour le TiO_2) selon leur morphologie, la surface du T40, TA6V et Ti10-2-3 a été caractérisée par spectroscopie μ -Raman pour chaque durée d'exposition en milieu primaire. Contrairement aux autres techniques, elle permet de détecter d'éventuelles phases amorphes. Les résultats issus de l'analyse des échantillons exposés 184 h dans le réacteur 1 en amont sont rapportés dans la Figure 44.a et c). De plus, puisque la photoélectrochimie, contrairement à la DRX, n'a pas détecté de rutile sur les mêmes plaquettes de TA6V et de Ti10-2-3 exposées 384 h dans le réacteur 2 en aval et 862 h dans le réacteur 1 en amont respectivement, de la spectroscopie μ -Raman a été effectuée pour vérification (Figure 44.b).

Les cristallites sub-micrométriques et l'oxyde de surface sont en dioxyde de titane. Selon les résultats précédents, les cristallites micrométriques peuvent être du FeTiO_3 et/ou du Fe_3O_4 avec pour certaines plaquettes des traces de $\text{FeO}(\text{OH})$.

Le faisceau laser, permettant une résolution spatiale légèrement inférieure au μm , a été focalisé dans un premier temps sur les cristallites sub-micrométriques et l'oxyde de surface. La taille des cristallites sub-micrométriques est inférieure à la résolution spatiale de la technique donc la contribution de l'oxyde de surface est aussi collectée.

Les Figure 44.a et c) montrent l'indexation des spectres expérimentaux (en trait épais rouge – bleu – vert) avec les spectres de la littérature issus de la banque de données RRUFFTM de rutile (pointillés serrés – bleu turquoise) et d'anatase (alternance point – tiret – orange) [145]. Plusieurs zones ont été sondées par plaquette de chaque matériau. Pour tous les matériaux, la phase anatase a été systématiquement détectée dans chaque zone analysée. La phase rutile a aussi été détectée systématiquement pour le T40. En revanche, selon les zones analysées sur le TA6V et le Ti10-2-3, une contribution du rutile peut-être détectée ou non, comme l'illustrent les spectres obtenus sur ces matériaux présentés dans les Figure 44.a et b) : Figure 44.a), la phase rutile est détectée sur tous les matériaux alors qu'elle ne l'est pas, seulement sur le TA6V dans la Figure 44.b).

Le rutile est ainsi présent dans la majorité des zones analysées du TA6V et du Ti10-2-3 par spectroscopie μ -Raman, alors qu'il l'est systématiquement sur le T40. Ceci entre en contradiction avec les analyses DRX qui en détectent au niveau global sur cette même plaquette (Figure 41.a). Il existe donc des zones microscopiques sans rutile et seulement composées d'anatase pour ces deux nuances. De plus, cette figure prouve que du rutile peut être détecté par μ -Raman sur du TA6V et du Ti10-2-3 alors qu'il ne l'a pas été sur ces mêmes plaquettes par photoélectrochimie. La photoélectrochimie ne permet donc pas de détecter sans ambiguïté le rutile formé sur le TA6V et le Ti10-2-3, contrairement à la DRX et la μ -Raman : l'explication reste inconnue.

Les spectres de la Figure 44.c) ont été obtenus et indexés après avoir sondé une cristallite micrométrique de chaque matériau exposé 184 h. Entre 1 à 4 cristallites ont été sondées par matériaux à plusieurs durées d'exposition (184 h, 384 h, 862 h et 1587 h) dans le réacteur 1 en amont et 2 en aval. Les références d'ilménite sont tracées en pointillés serrés noirs et ceux de magnétite, en pointillés espacés violets. La détection d'anatase, plus importante pour le TA6V que pour le T40, signifie que des cristallites sub-micrométriques ont tout de même été sondées, contrairement au Ti10-2-3. La cristallite micrométrique sondée sur le TA6V et le Ti10-2-3 est en magnétite alors que celle du T40 est en ilménite. Aucune distinction selon leur morphologie n'a pu être faite par observation microscopique avant de lancer l'analyse μ -Raman.

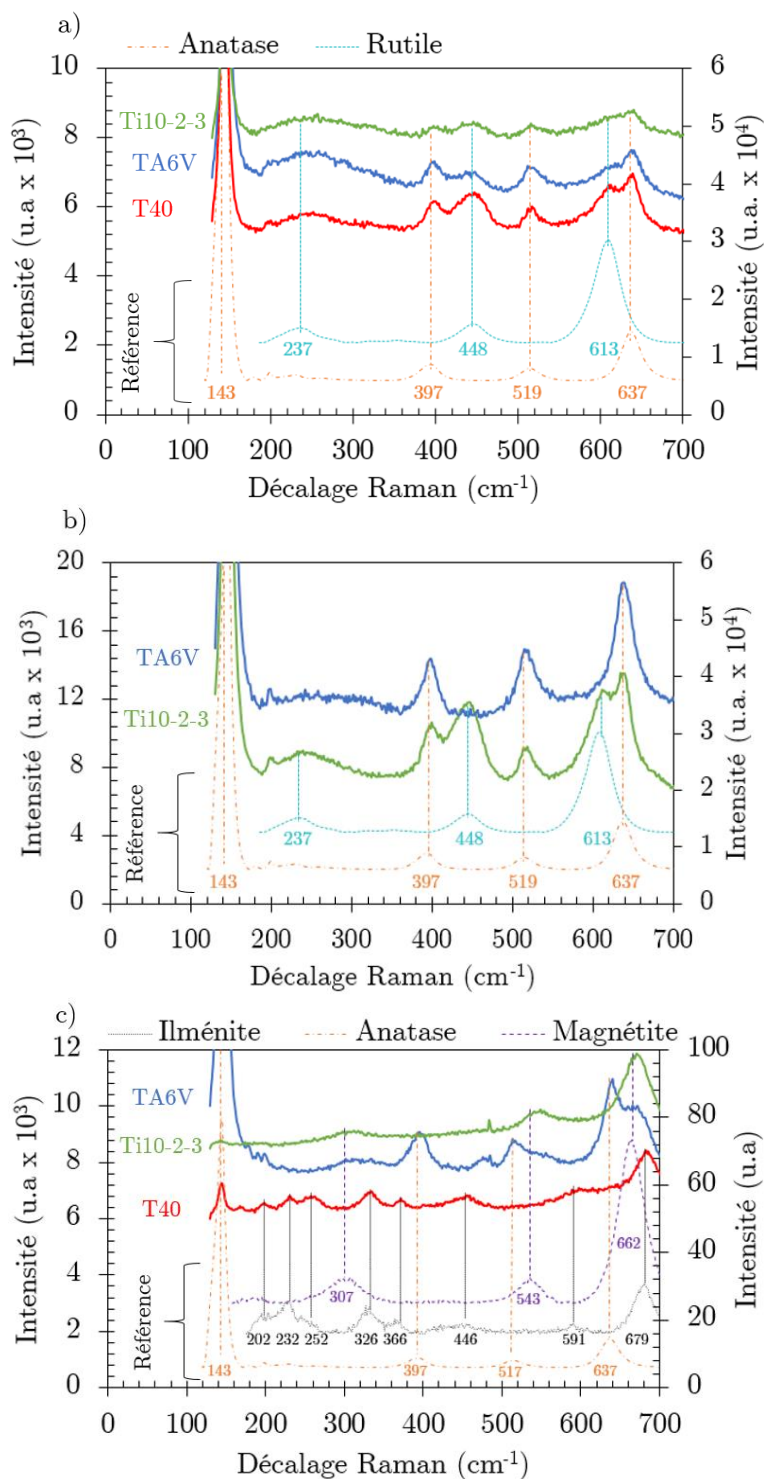


Figure 44 : spectres μ -Raman obtenus en sondant en vue de surface (a,b) l'oxyde de surface et des cristallites sub-micrométriques et (c) une cristallite micrométrique après exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹ dans le réacteur 1 amont. Pour (a,c), les trois matériaux ont été exposés 184 h alors que pour (b) le TA6V et le Ti10-2-3 étudiés en photoélectrochimie ont été exposés 384 h et 862 h respectivement. Les bandes Raman obtenues en traits pleins sont comparées avec celles de références en traits pointillés issues de [145].

Dans le but de vérifier la représentativité des tendances sur la nature des cristallites micrométriques obtenues par μ -Raman et de déterminer la part de cristallites de FeTiO_3 par rapport à celle de Fe_3O_4 à la surface des matériaux, des observations MEB couplées à des pointés EDS ont aussi été effectuées sur les coupes transverses du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 184 h, 384 h, 1587 h et 3168 h au milieu primaire. Le Tableau 6 indique le nombre de cristallites de FeTiO_3 sur le nombre total de cristallites examinées le long de 375 à 1100 μm sur la coupe transverse. Cette petite statistique, trop locale pour être fiable, confirme tout de même qu'il y a un mélange de FeTiO_3 et de Fe_3O_4 à la surface des trois matériaux et que la part de FeTiO_3 semble augmenter avec la durée d'exposition. Elle semble aussi majoritaire sur le T40 et le Ti10-2-3 par rapport au TA6V.

Durée d'exposition (h)	T40	TA6V	Ti10-2-3
184 h	10 sur 10	1 sur 6	3 sur 3
1587 h	13 sur 17	19 sur 29	14 sur 16
3168 h	14 sur 14	24 sur 24	14 sur 14

Tableau 6 : comptage de cristallites de FeTiO_3 sur le nombre total de cristallites micrométriques observées en coupe transverse du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 184 h, 1587 h et 3168 h au milieu primaire à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$.

3.2.3. *Bilan*

Pour résumer cette partie axée sur la détermination des oxydes formés après exposition en eau pressurisée à 150 bars, à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, un schéma récapitulatif est proposé dans la Figure 45 pour le T40 et le TA6V/Ti10-2-3.

Pour les trois matériaux, les cristallites micrométriques sont des oxydes à base de fer (FeTiO_3 et/ou Fe_3O_4 selon les durées d'exposition et les réacteurs d'exposition).

Les cristallites sub-micrométriques et l'oxyde de surface sont en TiO_2 rutile et anatase, la distinction étant impossible à faire plus finement sans caractérisation à l'échelle nanométrique.

Or comme le montre la Figure 45.a), la présence de rutile est systématique sur le T40 alors que pour le TA6V et le Ti10-2-3, il semblerait que certaines zones soient exemptes de rutile (Figure 45.b).

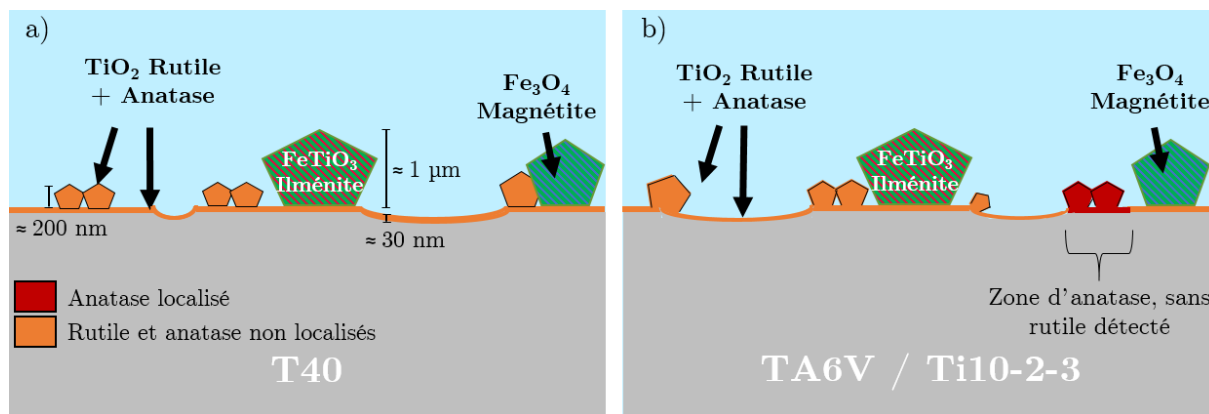


Figure 45 : schéma récapitulatif des oxydes formés après exposition du (a) T40 et (b) TA6V et du Ti10-2-3 en eau pressurisée à 150 bars, à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ à une vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.3. Evolution des oxydes avec la durée d'exposition

Comme mentionné dans l'état de l'art, la vitesse de corrosion peut être liée par l'équation (Chapitre I – équation 4 – Section 3.2) aux variations de masse correspondant aux différentes étapes du processus de corrosion.

L'objectif global de l'étude cinétique est de déterminer la vitesse de corrosion à partir de la mesure de prise de masse, de la mesure de la quantité d'oxyde formé à la surface (par précipitation et croissance de couche) et d'un bilan matière.

Pour faire cela, les cinétiques associées à chaque étape du mécanisme de corrosion doivent être quantifiées précisément. Cette partie est consacrée à l'étude de l'évolution des oxydes (*i.e.* les cristallites micrométriques d'oxydes contenant du fer, celles sub-micrométriques en TiO_2 et la couche de TiO_2 continue) au cours de l'exposition du point de vue de leur morphologie, densité surfacique et nature.

3.3.1. Nature des oxydes contenant du fer

Les diffractogrammes issus de l'analyse DRX en incidence rasante ($0,8^\circ$) sont présentés pour 2θ variant entre 20° et 50° dans la Figure 46 et montrent la nature des oxydes à différentes durées d'exposition. Ces analyses ont été effectuées sur du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 184 h, 384 h et 3168 h dans le réacteur 1 en amont, et 1587 h dans le réacteur 2. Pour tous les matériaux et pour chaque durée d'exposition (à 862 h aussi comme l'a montré la Figure 41.b), du rutile et de l'anatase sont présents.

Les lettres I et M inscrites à droite des graphiques indiquent la phase contenant du fer majoritairement détectée (à l'intensité des pics la plus forte) à la surface des échantillons pour chaque durée d'exposition. La phase majoritaire est rapportée dans le Tableau 7. Il montre qu'au fur et à mesure que l'exposition se poursuit, la phase majoritaire contenant du fer passe de la magnétite à 184 h d'exposition à de l'ilménite à 3168 h d'exposition pour les trois matériaux. La transition, passant par des durées

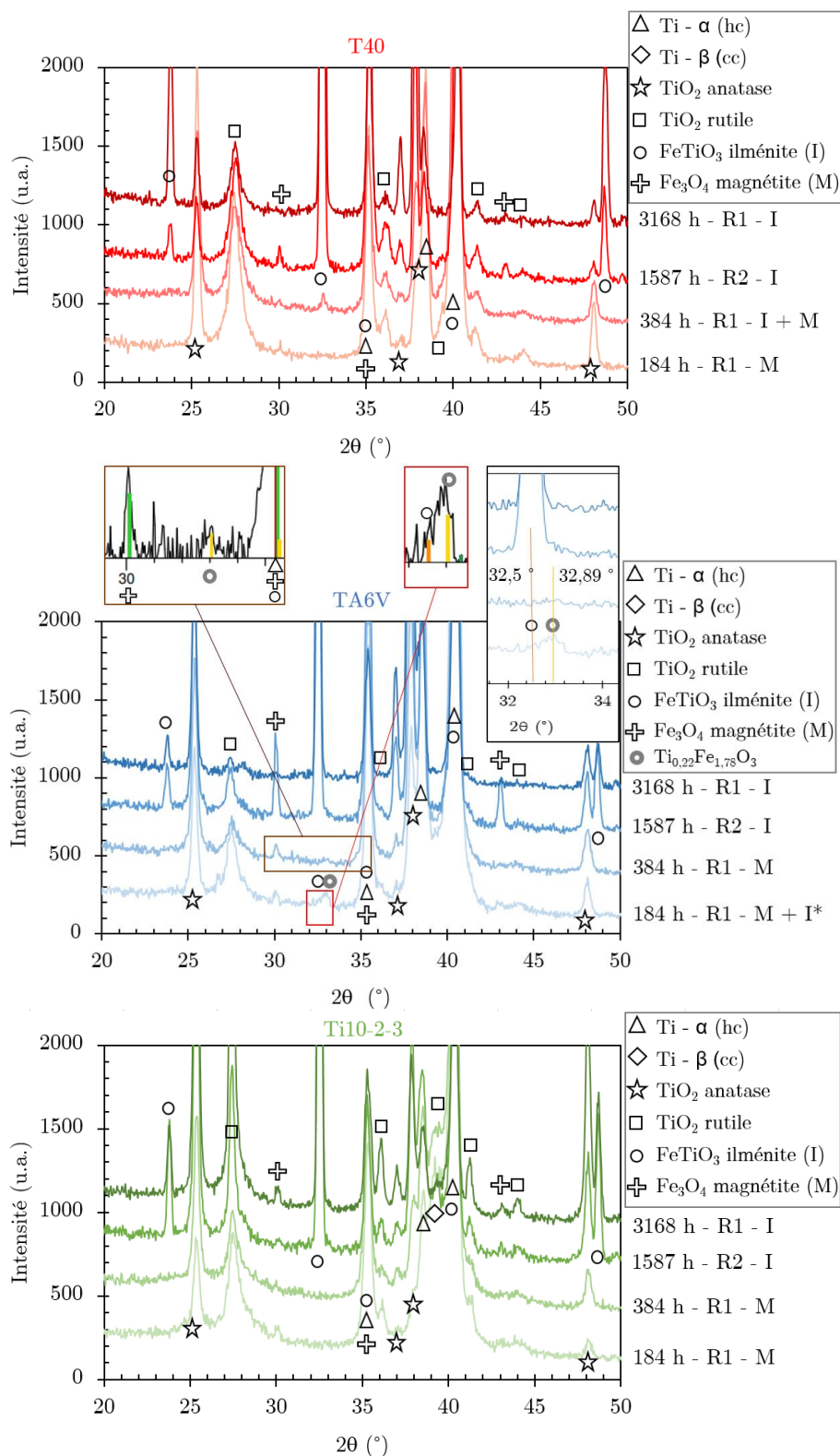


Figure 46 : évolution avec la durée d'exposition de la nature des oxydes, obtenue après DRX en incidence rasante ($0,8^\circ$) sur des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés majoritairement dans le réacteur 1 (R1) en amont en milieu primaire à 300°C et $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$. La phase majoritaire (I pour ilménite et M pour magnétite) est marquée pour chaque durée d'exposition à côté des noms des réacteurs. L'astérisque signifie qu'une très faible contribution de l'oxyde a été détectée.

d'exposition où il n'y a pas de prédominance marquée entre les deux oxydes s'effectue à des durées d'exposition différentes selon les nuances : 384 h pour le T40, 1587 h pour le TA6V et entre 184 h et 384 h pour le Ti10-2-3.

Durée d'exposition	T40	TA6V	Ti10-2-3
184 h	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
384 h	Fe ₃ O ₄ – FeTiO ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
862 h	Fe ₃ O ₄ – FeTiO ₃	Fe ₃ O ₄	FeTiO ₃
1587 h	FeTiO ₃	Fe ₃ O ₄ – FeTiO ₃	FeTiO ₃
3168 h	FeTiO ₃	FeTiO ₃	FeTiO ₃

Tableau 7 : phase d'oxyde contenant du fer majoritairement détectée par DRX en incidence rasante selon les durées d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 dans le réacteur 1 en amont à 300 °C et $p_{H_{300\text{ °C}}} = 6,4$.

Pour le TA6V exposé 184 h, il y a deux contributions très proches à $2\theta = 32,5^\circ$ et $2\theta = 32,89^\circ$ (Figure 46 – TA6V – encart rouge au centre) : de l'ilménite de groupe R-3 et du $Ti_{0,22}Fe_{1,78}O_3$ de groupe R-3C. L'écart entre le paramètre de maille du FeTiO₃ de 1,41 nm (en considérant Fe(+II), Ti(+IV)) avec celui du $Ti_{0,22}Fe_{1,78}O_3$, de 1,38 nm (en considérant Fe(+II), Ti(+IV)) est suffisant pour bien discriminer les pics [153]. Après 384 h d'exposition, seule la présence de $Ti_{0,22}Fe_{1,78}O_3$ est détectée (Figure 46 – TA6V – encart marron à gauche), mais il n'y a pas d'ilménite détectée à cette durée. Ensuite, plus la durée d'exposition augmente, comme illustré dans la Figure 46 pour le TA6V seulement, plus la contribution à $2\theta = 32,89^\circ$ de $Ti_{0,22}Fe_{1,78}O_3$ disparaît au profit de la détection d'ilménite seule.

3.3.2. Couche d'oxyde continue

L'épaisseur de la couche d'oxyde continue a été mesurée pour chaque durée d'exposition au MEB en électrons secondaires en observant les coupes transverses à fort grossissement (en moyenne 16 mesures par durée). Son évolution temporelle est illustrée dans la Figure 47. Comme expliqué dans la section 3.2.1.2 pour le TA6V et le Ti10-2-3, les zones de mesures ont été choisies de manière à bien distinguer cette couche des cristallites sub-micrométriques. L'épaisseur native avant exposition de cette couche a été déterminée par XPS à environ 4 nm dans [96] pour les mêmes matériaux. L'épaisseur moyenne de cette couche augmente rapidement pendant les premières centaines d'heures d'exposition pour les trois matériaux. Elle se stabilise ensuite après 384 h d'exposition pour le TA6V et le Ti10-2-3 contre 862 h pour le T40 vers 26 nm et 27 nm et 34 nm respectivement. Elle est du même ordre de grandeur qu'à $p_{H_{300\text{ °C}}} = 7,2$ pour les trois matériaux [96]. Ainsi l'épaisseur de la couche continue est légèrement plus épaisse pour le T40 que pour les deux autres matériaux. Les incertitudes-type de type A ont été tracées pour chaque durée d'exposition et sont de l'ordre de ± 4 nm. Notons que vu la difficulté de séparer la couche de TiO₂ des cristallites pour le TA6V et le Ti10-2-3, l'incertitude liée à l'opérateur (considération du contraste, choix de zone) s'ajoute à l'incertitude-type mais est difficilement quantifiable.

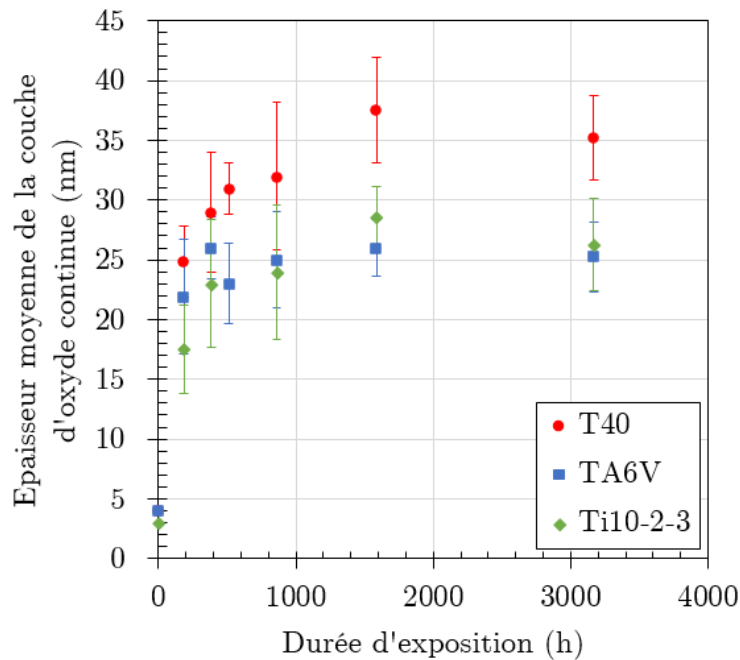


Figure 47 : évolution de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde continue du T40, TA6V et Ti10-2-3 en fonction de la durée d'exposition à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval). Les épaisseurs ont été mesurées à partir d'observations MEB en électrons secondaires en coupes transverses. L'épaisseur de la couche d'oxyde continue native a été déterminée par XPS dans [96].

3.3.3. Cristallites

L'objectif principal de cette partie est d'estimer précisément les quantités de fer, d'oxygène et éventuellement de titane présentes dans les cristallites micrométriques et celles de titane et d'oxygène dans les cristallites sub-micrométriques, après exposition des alliages de titane au milieu primaire. Cela sera effectué par analyse d'images puisque les analyses μ -Raman ont montré que la nature des cristallites (TiO_2 – oxyde contenant du fer) peut être déduite de leur taille significativement différente.

Les cristallites micrométriques, observées au MO vu leur taille, recouvrent nettement moins la surface que les cristallites sub-micrométriques. La difficulté réside donc dans l'estimation de leur géométrie en trois dimensions sachant d'une part, que chaque méthode d'observation (MO et MEB) est en deux dimensions et d'autre part, que leur morphologie varie sur un même échantillon. Dans un premier temps, le taux de recouvrement ainsi que la densité surfacique des cristallites micrométriques seront estimés. Ensuite, leurs caractéristiques géométriques telles que leur diamètre et leur hauteur seront approximées. Pour finir, en connaissant le taux de recouvrement et le volume de chaque cristallite, la quantité de matière moyenne de cristallites micrométriques à la surface des échantillons pourra être estimée. Les quantités de chaque élément constitutif de ces cristallites micrométriques pourront alors être estimées.

En revanche, les cristallites sub-micrométriques de TiO_2 , observées à l'échelle de la centaine de nm au MEB sont très nombreuses et distribuées de manière homogène à la surface des échantillons. Ainsi, la quantité de matière associée à ces cristallites a été estimée directement par seuillage lors de l'analyse d'images faites au MEB le long d'une coupe transverse.

3.3.3.1. Quantification au microscope optique des cristallites micrométriques

3.3.3.1.1. Méthode utilisée

L'évolution de la précipitation en cristallites micrométriques avec la durée d'exposition a été quantifiée grâce à l'analyse de 5 à 10 images prises au microscope optique de la surface des échantillons exposés en milieu primaire pour chaque matériau et durée d'exposition. Le logiciel utilisé est ImageJTM. La Figure 48 illustre la procédure effectuée pour chaque matériau et durée d'exposition. Comme montré en section 3.2.2, les cristallites micrométriques ne contiennent pas toutes du titane contrairement à l'étude à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ où elles étaient toutes en FeTiO_3 [96]. Vu l'incapacité de les distinguer de visu par microscopie, deux cas extrêmes seront posés : dans le premier cas, on considérera que toutes les cristallites micrométriques sont en FeTiO_3 (appelé 100 % FeTiO_3) et dans le second cas, on considérera qu'elles sont toutes en Fe_3O_4 (appelé 100 % Fe_3O_4).

Le fort grandissement ($\times 500$ au MO) et la petite taille des cristallites n'ont pas permis d'obtenir des contrastes de lumière suffisants pour permettre un seuillage automatique satisfaisant et estimer le diamètre des cristallites. Le contour des cristallites a donc été effectué à la main. Le grandissement a dû être maintenu identique quelle que soit la durée considérée pour voir les cristallites micrométriques. Cela a engendré pour les durées d'exposition courtes, typiquement 184 h où il y a moins de cristallites qu'aux durées plus longues, qu'il y avait une faible population de cristallites par images (environ 50). Les images des échantillons exposés plus longtemps présentent une population acceptable (de 100 à 800 cristallites par image) pour une statistique fiable. La surface totale observée varie entre 0,28 à 0,56 mm^2 par échantillon. Les observations microscopiques ont été menées sur les deux faces exposées des échantillons pour être plus représentatif. La forme des cristallites vues de dessus s'approche majoritairement d'une ellipse. Les cristallites de faible diamètre ($\approx 1,5\ \mu\text{m}$) sont considérées circulaires. Une distribution statistique du diamètre de Feret [154] des cristallites a été effectuée sur 120 partitions avec des diamètres allant de 0 à 12 μm ce qui permet d'obtenir un intervalle de diamètre de 0,1 μm .

Le microscope optique ne permet pas d'observer correctement des cristallites inférieures à 1 – 2 μm . L'avantage est que cette technique ne peut pas prendre en compte les cristallites sub-micrométriques de TiO_2 . Ainsi, le seuillage des images de la surface des échantillons a permis de dénombrer les cristallites micrométriques en les isolant de l'oxyde de surface et des cristallites sub-micrométriques (Figure 48).

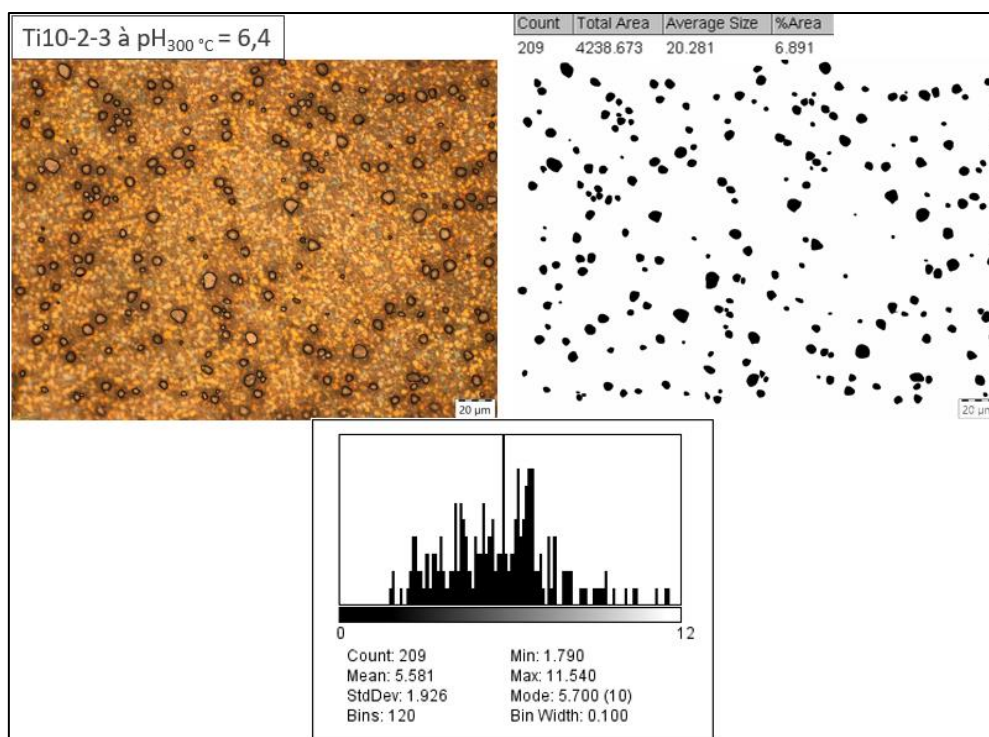


Figure 48 : exemple de seuillage avec ImageJTM des cristallites micrométriques effectué pour chaque image prise au MO, et de l'estimation du nombre de cristallites, du % de surface recouverte et de la distribution selon le diamètre de Feret de ces cristallites pour le Ti10-2-3 exposé à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 6,4$.

Il est alors possible d'estimer le taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques, leur densité et leur diamètre en fonction des durées d'exposition. L'inconvénient est que le nombre de cristallites contenant du fer de petite taille est sous-estimé pour toutes les durées d'exposition. Cette sous-estimation aurait plus d'impact aux faibles durées d'exposition, où il devrait y avoir moins de cristallites. Aux longues durées d'exposition, les petites cristallites pourraient alors devenir négligeables par rapport aux moyennes et grandes.

3.3.3.1.2. Recouvrement de la surface des échantillons par les cristallites

Le taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques a été mesuré pour chaque durée d'exposition, chaque réacteur et chaque matériau. Les résultats sont rapportés dans la Figure 49. Les incertitudes-type de type A avec un intervalle de confiance de 95 % ont été calculées pour chaque matériau et durée d'exposition. La dispersion observée est notamment liée au fait que la précipitation des cristallites micrométriques est légèrement différente selon les faces exposées.

Pour les trois matériaux et les deux réacteurs d'exposition, les cinétiques sont approximativement linéaires : des droites de tendance ont donc été tracées. Les cinétiques de recouvrement des matériaux exposés dans le réacteur 2 en aval sont supérieures à celles dans le réacteur 1 en amont d'un facteur allant de 1,5 à 2 selon les matériaux. Les taux de recouvrement mesurés restent inférieurs à 0,14 pour le T40, à 0,05 pour le TA6V et à 0,08 pour le Ti10-2-3 exposés 3168 h.

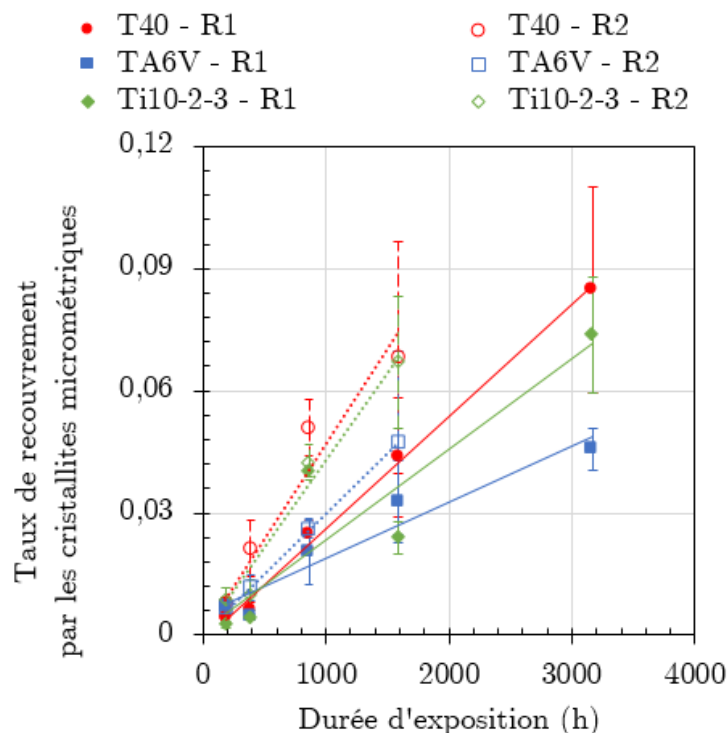


Figure 49 : évolution du taux de recouvrement par les cristallites micrométriques estimé à partir des analyses d'images prises au MO en fonction de la durée d'exposition pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés à 300 °C, $pH_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le réacteur 1 amont et dans le réacteur 2 aval.

3.3.3.1.3. Densité et diamètre des cristallites à la surface des échantillons

A partir de la distribution des diamètres de Feret estimée pour chaque durée d'exposition, des histogrammes ont été tracés pour déterminer si les cristallites de FeTiO_3 et de Fe_3O_4 pouvaient être discriminées par leur diamètre. Or, pour chaque durée d'exposition, une seule gaussienne (parfois approximative dans le cas des échantillonnages de faible nombre) a été observée : il n'y a donc pas deux populations distinguables parmi les cristallites micrométriques selon leur diamètre. Un exemple est illustré par la Figure 50 qui présente la distribution des cristallites selon leur taille, du T40 exposé 862 h et 1587 h dans le réacteur 1 en amont.

Les données des histogrammes ont été résumées dans la Figure 51 pour les trois matériaux, issus du réacteur 1 en amont en (a,c) et du réacteur 2 en aval en (b,d). La Figure 51.a,b) montre que la densité moyenne des cristallites micrométriques augmente approximativement linéairement jusqu'à atteindre environ $6000\text{ cristallites}\cdot\text{mm}^{-2}$.

L'évolution de la densité moyenne de cristallites micrométriques avec la durée d'exposition ralentit fortement dès que cette valeur seuil est atteinte. Elle semble même se stabiliser pour les trois matériaux. Cette limite est atteinte au bout de 862 h pour le Ti10-2-3 exposé dans le réacteur 1 et pour le T40 et Ti10-2-3 exposés dans le réacteur 2. Cette quantité est atteinte au bout de 1587 h pour le T40 et le TA6V exposés dans le réacteur 1.

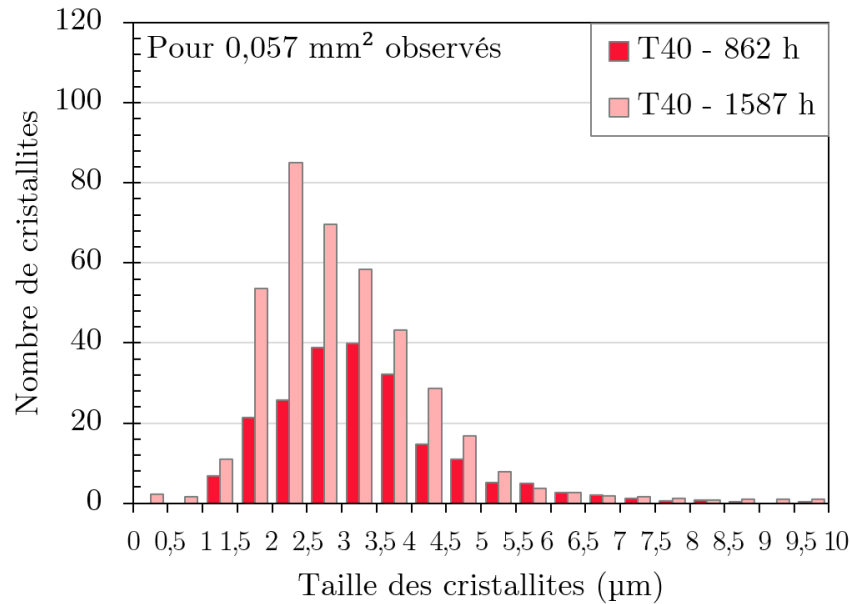


Figure 50 : distribution du nombre de cristallites en fonction de leur taille après 862 h et 1587 h d'exposition à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ à 300 °C du T40, pris comme exemple, dans le réacteur 1 en amont, analysés avec ImageJTM.

Pour finir, la Figure 51.b) montre que la densité moyenne de cristallites micrométriques du TA6V exposé dans le réacteur 2 augmente de manière linéaire et n'atteint pas cette valeur seuil dans cet essai. Les cinétiques dans le réacteur 2 semblent être plus rapides que dans le réacteur 1 excepté pour le TA6V, pour lequel elles semblent plus lentes.

La Figure 51.c,d) présente l'évolution du diamètre moyen de ces cristallites en fonction de la durée d'exposition pour les trois matériaux, selon le réacteur d'exposition. Le diamètre moyen des cristallites à la surface des trois matériaux est d'environ $3\text{ }\mu\text{m}$ au bout de seulement 184 h d'exposition. Toutefois, il est surestimé puisque rappelons que le microscope optique n'a pas permis d'observer les cristallites d'une taille inférieure à environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Ensuite, leur croissance est très lente jusqu'à atteindre environ un diamètre moyen de $4\text{ }\mu\text{m}$ au bout de 3168 h. Dans le réacteur 2 en aval, le diamètre moyen des cristallites du T40 a tendance à augmenter linéairement avec la durée d'exposition jusqu'à $4 - 5\text{ }\mu\text{m}$ à 1587 h d'exposition (Figure 51.d).

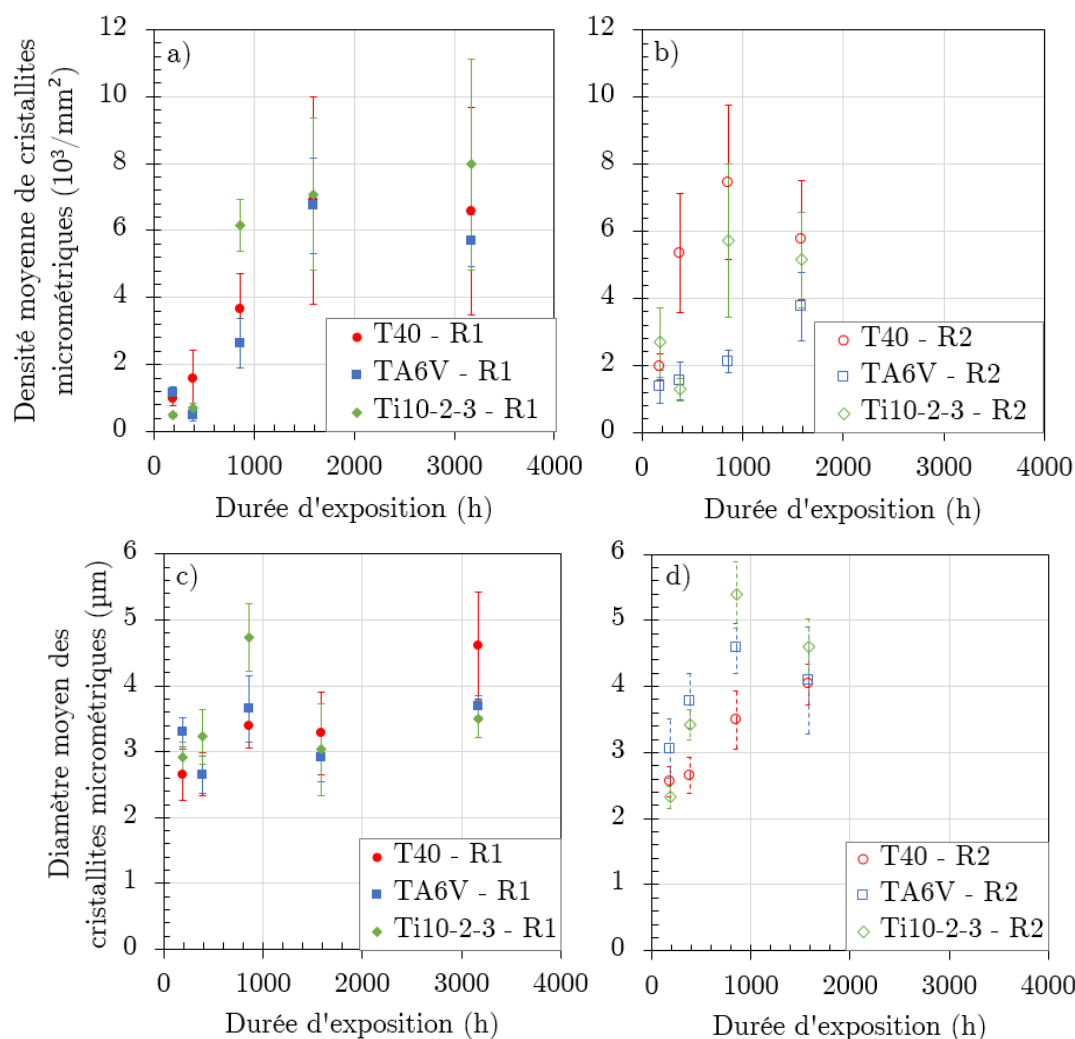


Figure 51 : (a,b) Densité moyenne et (c,d) diamètre moyen des cristallites micrométriques observées au MO sur du T40, TA6V et Ti10-2-3 pour chaque durée d'exposition à $\text{pH}_{300}^{\text{C}} = 6,4$ à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les réacteurs (a,c) 1 amont et (b,d) 2 aval.

3.3.3.1.4. Quantité de matière de cristallites à la surface des échantillons

Pour calculer les quantités de matière de chaque élément (Fe, O et Ti) dans les cristallites, il faut déterminer la géométrie d'une cristallite en trois dimensions. La plus grande source d'incertitude de ce calcul réside dans l'estimation de cette géométrie, compte-tenu de la diversité de morphologie de ces cristallites.

En vue de surface, les cristallites micrométriques sont facettées et plutôt rondes quand elles sont petites (environ $1 - 2\ \mu\text{m}$ de diamètre). Pour des tailles plus élevées, leur sommet devient relativement plan puisque aucune zone d'ombre n'apparaît sous la lumière du microscope optique comme le montre la Figure 37. A partir des observations en coupe transverse au MEB et en considérant les caractéristiques mesurables possibles, la géométrie d'une cristallite micrométrique est approximativement celle d'un demi-ellipsoïde de hauteur qu'il reste à estimer et de diamètre connu grâce aux analyses d'image. Lorsque le diamètre est inférieur à cette valeur de hauteur, la cristallite a très approximativement une forme de sphère de ce diamètre.

Estimation de la hauteur moyenne des cristallites micrométriques pour chaque durée d'exposition :

Dans un premier temps, la hauteur des cristallites a été estimée grâce aux observations au MEB de coupes transverses des échantillons exposés dans le réacteur 1. Environ 15 cristallites sont comptées par échantillon sauf à 384 h d'exposition où seulement 7 cristallites ont été observées sur la coupe transverse effectuée. La hauteur moyenne de ces cristallites pour les trois matériaux est de 1,2 μm au bout de 384 h d'exposition et 1,6 μm après 862 h et 1587 h d'exposition. Au bout de 3168 h, elle est de 2,5 μm .

Pour vérifier ces valeurs de hauteur des cristallites en trois dimensions, de la profilométrie par interférométrie a été effectuée sur des échantillons de T40 exposés 184 h, 384 h, 1587 h et 3168 h. Un filtre gaussien a été appliqué aux longues durées d'exposition pour retirer les composantes inférieures à 300 nm de hauteur dans l'oxyde de surface telles que les cristallites sub-micrométriques de TiO_2 , les tortuosités de l'interface et le bruit. Chaque sommet de cristallite est ciblé par le curseur et leur hauteur moyenne est relevée, comme l'illustre la Figure 52. Avec cette méthode, la hauteur moyenne des sommets des cristallites micrométriques de T40 exposé 184 h, 384 h, 1587 h et 3168 h est estimée à 1,5 μm , 1,4 μm , 1,6 μm et 2,4 μm respectivement. Le nombre de cristallites examinées est respectivement de 16, 42, 78 et 39.

D'après les distributions effectuées lors des analyses d'image par ImageJTM, il y a moins d'une dizaine de cristallites détectables au microscope optique qui ont un diamètre inférieur à environ 1,6 μm . Ainsi, l'écart dû à l'estimation de la géométrie des cristallites plutôt rondes plutôt qu'ellipsoïdales est négligeable. Il est possible de considérer que toutes les cristallites micrométriques sont des demi-ellipsoïdes de hauteur moyenne de 1,6 μm avant 1587 h d'exposition puis de 2,5 μm à 3168 h dans le réacteur 1. Elles ont été calculées suivant l'équation 3 :

$$V_{\text{cristallites}} = \frac{1}{2} V_{\text{ellipsoïde}} = \frac{2}{3} \pi r_{\text{moy}}^2 h_{\text{moy}} \quad (\text{Eq. 3})$$

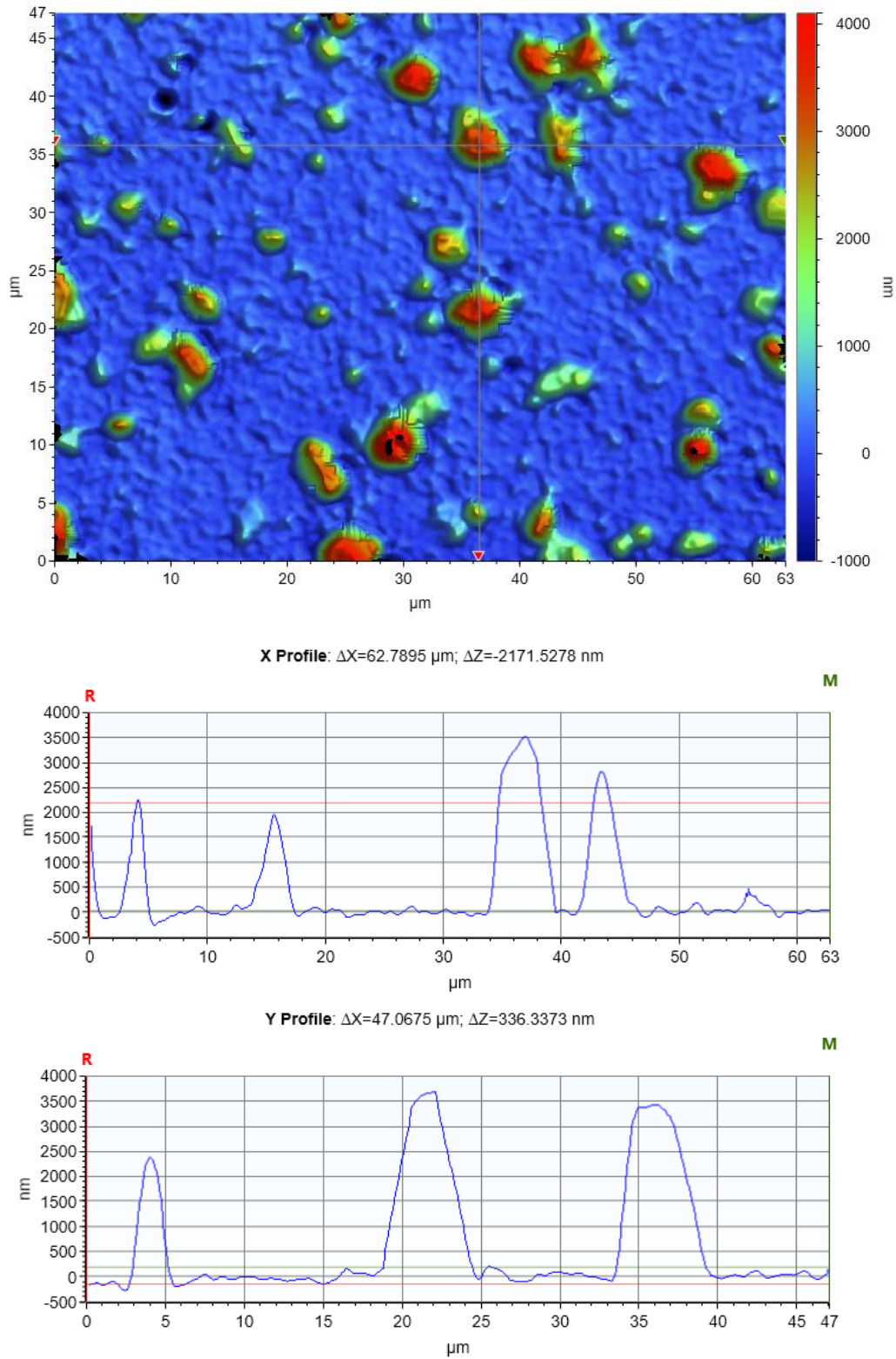


Figure 52 : cartographie obtenue par interférométrie du T40 après avoir été exposé 3168 h à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 6,4$. Le curseur pointe sur le sommet d’une cristallite. Les profils en hauteur selon X et Y suivant les traits du curseur sur la cartographie sont également présentés.

Estimation de la quantité de matière de cristallites micrométriques pour chaque durée d'exposition :

Le volume de cristallites micrométriques précipitées a été estimé sur une surface cumulée considérée de $0,28 \text{ mm}^2$ sur une même plaquette par matériau et par durée d'exposition. Les masses de Fe, de O (et aussi de Ti quand on se place dans le cas 100 % FeTiO_3) ont été estimées ainsi que la quantité de matière correspondante. Cette même plaquette a ensuite été découpée transversalement pour quantifier les cristallites sub-micrométriques de TiO_2 .

La Figure 53 montre les évolutions des quantités de matière surfacique des cristallites micrométriques selon le cas 100 % FeTiO_3 (points grisés) et 100 % Fe_3O_4 (points creux) en fonction de la durée d'exposition en milieu primaire à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$.

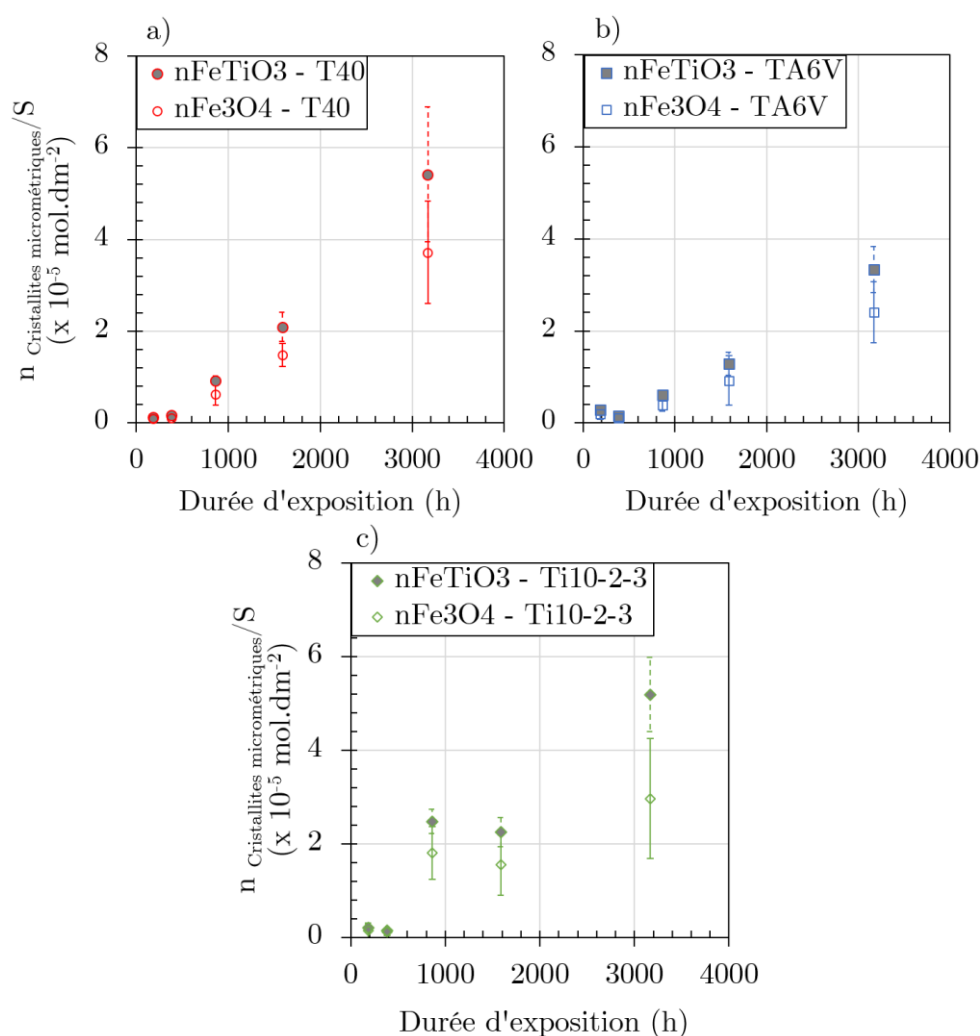


Figure 53 : évolution du nombre de moles surfacique de cristallites micrométriques en fonction de la durée d'exposition estimé à partir des analyses d'images prises au MO et au MEB et de l'interférométrie, du a) T40, b) TA6V et c) Ti10-2-3 exposés à 300°C à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval). Les cristallites micrométriques ont été considérées dans un premier cas comme des cristallites de FeTiO_3 (en points grisés) puis dans un second cas, de Fe_3O_4 (en points creux).

Les cinétiques sont approximativement linéaires pour les trois matériaux et dans les deux cas de figures. Les faibles valeurs des premières durées d'exposition peuvent être expliquées par le fait que les petites cristallites de FeTiO_3 n'ont pas pu être mesurées au MO. Du fait de la croissance des cristallites, la sous-estimation de la quantité de matière a plus d'impact sur cette cinétique aux courtes plutôt qu'aux longues durées d'exposition.

Les barres d'erreur sont des incertitudes-type de type A avec un intervalle de confiance de 95 %. Les quantités de matière des cristallites micrométriques du TA6V sont plus basses que celles du T40 et du Ti10-2-3, qui elles sont semblables.

3.3.3.2. MEB – cristallites sub-micrométriques

3.3.3.2.1. Méthode utilisée

Les quantités de matière de O et de Ti dans les cristallites sub-micrométriques de TiO_2 à la surface des échantillons ont été quantifiées par analyse de 10 images de coupes transverses obtenues par MEB. Pour cela, l'aire de TiO_2 en coupe rapportée à la longueur d'échantillon analysée au MEB a été estimée.

Cette méthode ne permet pas de différencier la couche d'oxyde continue des cristallites sub-micrométriques de TiO_2 : les grossissements effectués sont trop faibles comme le montre la Figure 54, qui est un zoom numérique d'une image effectuée à un grossissement de $\times 22\,000$. Or, leur mécanisme de formation est différent, selon l'état de l'art (voir 3.1.2. et 3.1.3 – Chapitre I). Ainsi, l'aire totale d'oxyde a été estimée puis la contribution de la couche d'oxyde continue, qui n'est pas issue de la précipitation, a été soustraite. Cette aire a été estimée en considérant une épaisseur constante sur toute la surface de l'échantillon, sous les cristallites de TiO_2 , de la couche d'oxyde continue suivant l'évolution montrée dans la Figure 47, d'après les mesures au MEB effectuées à des grossissements plus importants ($\times 100\,000$).

Le volume de TiO_2 précipité par unité de surface a été considéré égal au ratio de l'aire de TiO_2 sur la longueur de l'image. Cette donnée a été convertie en masse puis en quantité de matière, surfacique de TiO_2 .

Environ 50 μm ont été analysés pour un échantillon à une durée d'exposition donnée. Le contour des oxydes présents, visibles par leur différence de contraste entre le nickel de l'enrobage et le substrat de titane, ont été effectués à la main en grossissant au maximum les images. Le contraste, la luminosité et la netteté ont été accrus pour mieux faire ressortir l'oxyde comme le montre la Figure 54. Les images traitées ont été obtenues en électrons secondaires de manière à avoir la meilleure résolution possible. Une image en électrons rétrodiffusés a été effectuée en cas de doute sur la nature d'une cristallite de taille moyenne (1 μm).

La principale source d'incertitude de cette mesure d'aire de TiO_2 provient de la faible étude statistique effectuée. La répartition des cristallites de TiO_2 est homogène, il n'y a pas de zones locales de rassemblement de cristallites discernables lors de l'observation en vue de surface de l'échantillon au MEB. Par contre à l'échelle de ce que balaie le

faisceau d'électrons du MEB au grossissement considéré en coupe transverse (x 22 000 – longueur de l'image de 5 μm), il y a une importante dispersion de la quantité d'oxyde entre les images étudiées. Par conséquent, les barres d'erreurs calculées à partir des incertitudes-type de type A sont importantes, surtout aux longues durées d'exposition.

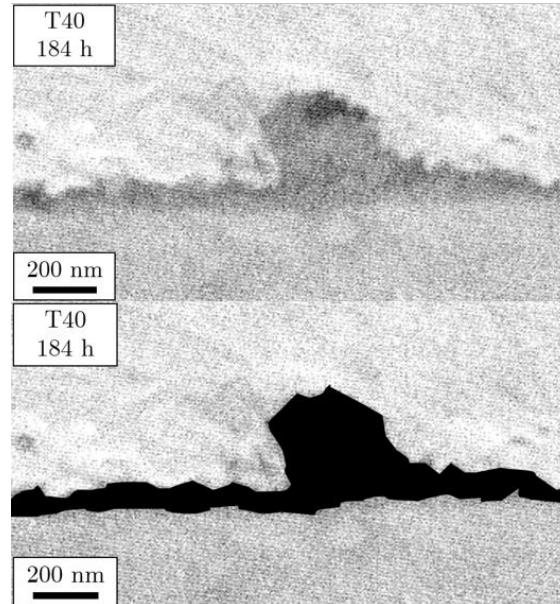


Figure 54 : portion d'une image zoomée numériquement illustrant l'aire de TiO_2 du T40 exposé 184 h à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$ (cristallites sub-micrométriques et couche d'oxyde continue) pour la colorier en noir. L'image est ensuite seuillée et l'aire noire est quantifiée par ImageJTM. Pour connaître l'aire des cristallites sub-micrométriques seules, la contribution de la couche d'oxyde continu est ensuite retirée en connaissant son épaisseur (Figure 47).

3.3.3.2.2. Evolution de la quantité de matière de cristallites sub-micrométriques avec la durée d'exposition

La Figure 55 illustre l'évolution de la quantité de matière de TiO_2 surfacique associée aux cristallites sub-micrométriques en fonction de la durée d'exposition. Elle est similaire pour les trois matériaux et augmente de manière approximativement linéaire avec la durée d'exposition après 384 h d'exposition. Les quantités de matière de TiO_2 à 184 h d'exposition sont approximativement les mêmes qu'au bout de 384 h. Il faut noter que quelle que soit la durée d'exposition considérée, la quantité de matière contenue dans ces cristallites sub-micrométriques est bien supérieure à celle contenue dans les cristallites micrométriques (Figure 53). De plus, contrairement aux cristallites micrométriques pour lesquelles la quantité de matière croît lentement aux premiers instants d'exposition, dans le cas des cristallites sub-micrométriques, elle augmente rapidement dès 184 h avant de stagner jusqu'à 384 h.

L'augmentation linéaire de ces quantités de matière sous forme de cristallites avec la durée d'exposition est cohérente avec un mécanisme de corrosion des matériaux et de précipitation en cristallites, comme décrit dans [96] à plus haut pH.

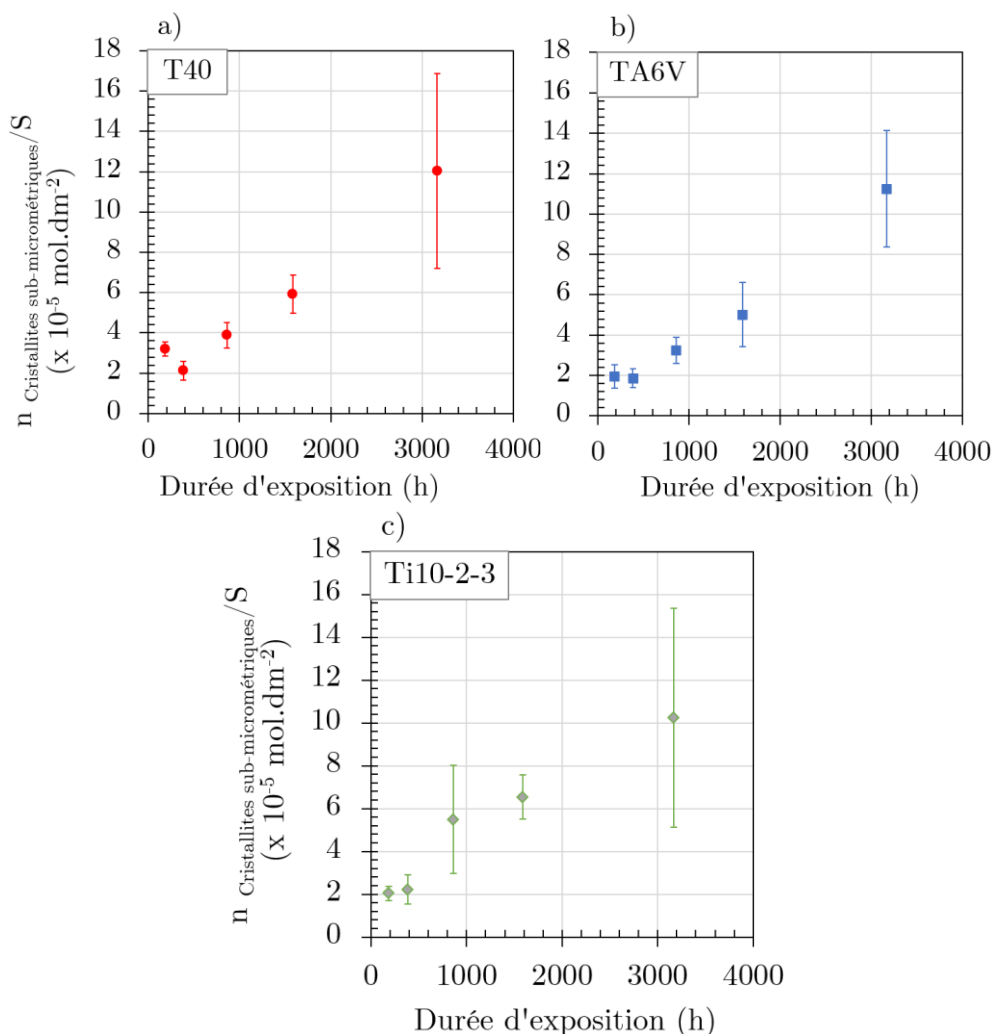


Figure 55 : évolution du nombre de moles surfacique de cristallites sub-micrométriques de TiO_2 en fonction de la durée d'exposition estimé à partir des analyses d'images prises au MEB du (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 exposés à 300°C à $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval).

3.4. Composition chimique du milieu après les essais

La composition chimique du milieu a été analysée à la fin de toute la campagne d'essai à partir de prélèvements effectués à température ambiante. Les teneurs des éléments recherchés (Li, Fe, Ti, Al et V) ont été déterminées par ICP-AES. Comme les prélèvements ont été effectués à température ambiante, les espèces (de fer et de titane) ont pu précipiter dans le dispositif expérimental à cause de la diminution de la solubilité des espèces avec la température.

La teneur en fer est de 43 ppb. à 20°C . Celle de titane, d'aluminium et de vanadium ont été détectés en très faible quantité, en limite de détection, ce qui assure que le système de purification de la boucle est performant.

La teneur en lithium a légèrement augmenté après cet essai, signe que les résines échangeuses d'ions préalablement saturées en lithium à 0,146 ppm mas. ont relâché un peu de cet élément pendant l'exposition.

Eléments	Teneurs (ppm mas.) à 20 °C
Li	0,22 ± 0,02
Fe	0,043 ± 0,014
Ti	0,004*
Al	0,008*
V	0,004*

Tableau 8 : détermination des teneurs en éléments présents dans le milieu (Li, Fe, Ti, Al, V) à la fin de l'expérience à 20 °C par ICP-AES. * signifie que la teneur obtenue est en limite de détection.

3.5. Bilan

En conclusion, à partir des résultats obtenus, il peut être affirmé que le mécanisme de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ est basé sur l'établissement d'une couche de TiO_2 continue d'épaisseur d'environ 30 nm, constante après quelques centaines d'heures d'exposition. De plus, l'augmentation linéaire de la quantité de matière surfacique de cristallites de TiO_2 avec la durée d'exposition, couplée à la constance de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue une fois le régime stationnaire atteint montrent la croissance et la dissolution simultanée de cette couche, alimentant la précipitation en cristallites. Les cristallites sub-micrométriques sont en TiO_2 et les cristallites micrométriques, des oxydes riches en fer : majoritairement Fe_3O_4 ou FeTiO_3 . Par ailleurs, peu de différence entre les échantillons des trois matériaux étudiés ou de leur position dans les réacteurs⁶ ont été mis en évidence concernant les cinétiques de corrosion étudiées, y compris sur celle de prise d'hydrogène.

Ce mécanisme est donc très proche de celui constaté à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ [96]. Malgré tout, certaines différences ont été observées concernant d'une part les formes allotropiques de TiO_2 dans la couche d'oxyde continue et les cristallites sub-micrométriques et d'autre part, la nature des cristallites micrométriques.

4. Discussion

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue avec la durée d'exposition ainsi que l'évolution de la quantité de cristallites précipitées seront discutées afin d'estimer des vitesses de corrosion à ce bas pH. Pour cela, la méthode basée sur les variations de masse sera utilisée comme à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ puisque le mécanisme reste globalement le même. Elle sera de surcroît améliorée dans ce travail grâce aux analyses

⁶ A l'exception d'une augmentation d'un facteur de 1,5 à 2 entre les cinétiques du taux de recouvrement par les cristallites micrométriques dans le réacteur 2 par rapport au réacteur 1.

d'images effectuées. Pour finir, l'influence du pH sur la formation des oxydes, sur le phénomène de précipitation et sur la vitesse de corrosion sera traitée et discutée à partir de la comparaison entre l'étude à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ et celle à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ de ce présent travail.

4.1. Nature des oxydes formés

4.1.1. Nature des cristallites sub-micrométriques et de l'oxyde de surface

Le schéma de la Figure 45 résume les résultats des caractérisations effectuées. Dans cette partie, une répartition entre les deux variétés allotropiques du TiO_2 détectées dans la couche d'oxyde continue et les cristallites sub-micrométriques sera proposée. Il est intéressant de la connaître pour estimer dans la suite si la structure du TiO_2 influence les cinétiques de corrosion et de précipitation des matériaux. Ensuite, la nature de la contribution supérieure à 3,5 eV détectée par photoélectrochimie sera discutée.

4.1.1.1. Répartition de la nature des oxydes selon leur morphologie

Il est intéressant de noter dans un premier temps que la couleur des zones observées au microscope optique dans la Figure 37 (bleu – jaune – rose) est en accord avec l'épaisseur du TiO_2 (couche continue et cristallites sub-micrométriques) variant entre 20 nm et 400 nm d'après les coupes transverses de la Figure 39. En effet, Antonczak *et al.* [155] ont illustré la dépendance de la couleur d'une couche homogène de TiO_2 en fonction de son épaisseur par la Figure 56 obtenue après les calculs effectués à partir des valeurs d'indices de réfraction du rutile de [156]. Une couche de TiO_2 est orange lorsque son épaisseur est d'environ 25 nm et vire de bleu vif à bleuté entre 35 et 80 nm puis entre 140 et 160 nm. Elle devient jaune et montre une teinte rose aux alentours de respectivement 110 nm et de 125, 225, 325 et 425 nm. Notons que ces associations couleurs/épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres sont en accord avec les couleurs observées au MO et aux épaisseurs des couches d'oxyde continue du TA6V et du Ti10-2-3 (d'environ 25 nm) et du T40 (d'environ 35 nm) : la surface du T40 a plus de teintes bleutées⁷.

Les résultats par DRX, μ -Raman et photoélectrochimie permettent de déduire que pour le T40, il y a toujours une présence homogène de rutile et d'anatase. Le comportement est semblable à ce qui est observé dans la littérature par Bignon à plus haut pH. Bien qu'aucune analyse MET-ASTAR n'ait été effectuée sur ces échantillons, il est raisonnable de supposer qu'il y a la même répartition des formes allotropiques d'oxyde de titane que dans l'étude à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ [96] : les cristallites sub-micrométriques en TiO_2 anatase surmontent la couche d'oxyde continue qui serait en TiO_2 rutile. En s'appuyant sur la littérature et sur le fait que de l'anatase a toujours été détectée avec

⁷ La surface du T40 dans la Figure 37.d est majoritairement bleue à cause des cristallites sub-micrométriques qui pourraient entraîner une épaisseur totale d'environ 150 nm.

toutes les techniques utilisées, il peut être supposé que les cristallites sub-micrométriques du TA6V et du Ti10-2-3 sont aussi en anatase.

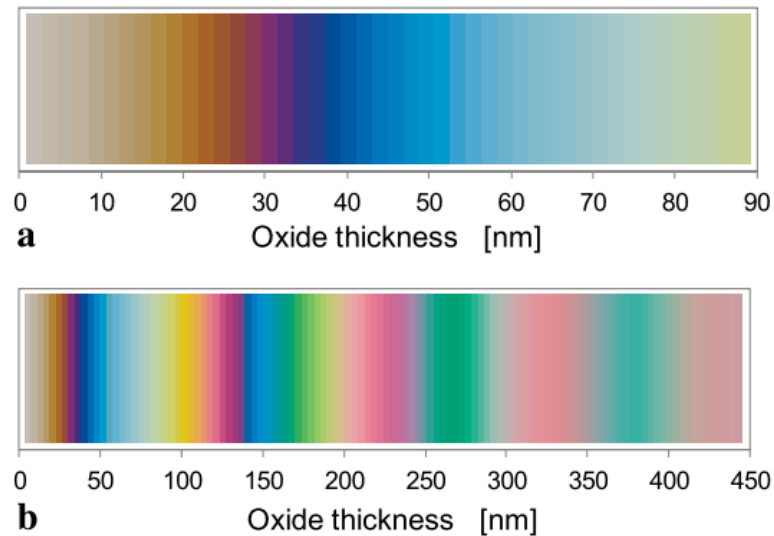


Figure 56 : illustration de la gamme de couleurs calculée en fonction de l'épaisseur du film homogène de TiO_2 (pour du rutile) variant entre (a) 0 et 90 nm et (b) 0 et 450 nm [155].

En revanche, pour ces deux matériaux, la présence de rutile, détectée à l'échelle globale par DRX, est hétérogène sur une même plaquette à l'échelle locale. La répartition entre le rutile et l'anatase reste inconnue au sein de la couche d'oxyde continue. Des analyses MET-ASTAR pourrait être effectuées en perspective de ce travail maintenant qu'il a été montré que la présence de rutile est majoritaire.

Une piste d'explication à cette formation de rutile est qu'elle pourrait être due à un phénomène extérieur au matériau. Comme expliqué en section 2.1.2.2 de l'état de l'art, l'hydrogène est supposé avoir un effet dopant favorisant la formation du rutile au détriment de celle de l'anatase. Les éléments d'alliages comme l'aluminium contrebalancent l'effet de l'hydrogène pour le TA6V et le Ti10-2-3, favorisant la formation de l'anatase dans la couche d'oxyde continue. A $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, la présence d'aluminium et de vanadium est bien détectée dans le milieu par ICP-AES après exposition à $8 \cdot 10^{-3}$ ppm mas. et $4 \cdot 10^{-3}$ ppm mas. respectivement (voir Tableau 8), ce qui signifie qu'ils ont forcément transité du matériau vers le milieu à travers les couches d'oxyde. Or comme indiqué en section 3.1.2, la prise d'hydrogène dans les alliages biphasés après exposition est très importante jusqu'à 384 h d'exposition (de l'ordre de 70 ppm mas.). Elle diminue brusquement à 510 h d'exposition puis augmente approximativement linéairement jusqu'à atteindre 70 ppm mas à 3 168 h d'exposition. Cette valeur est 3 à 4 fois plus importante que ce qui fut observé par Bignon à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$. Il pourrait donc y avoir un effet local d'une plus grande teneur en hydrogène incorporé dans l'oxyde où l'aluminium présent n'arrive pas à compenser l'effet de l'hydrogène, entraînant plutôt la formation de rutile.

4.1.1.2. *Identification de traces d'oxydes révélées par photoélectrochimie*

La détection et l'identification du rutile (seulement pour le T40) et de l'anatase (pour tous les matériaux) ont été claires. En revanche, la nature de la dernière contribution à une énergie de gap supérieure à 3,7 eV reste discutable.

Cet oxyde pourrait correspondre à des traces de NiO, d'énergie de gap variant de 3,5 à 3,9 eV d'après Marchetti *et al.* [157] (et de 3,44 à 3,7 eV d'après [158]–[161]). Le nickel proviendrait de la dissolution de la boucle de corrosion en acier inoxydable. Néanmoins, cet oxyde est généralement un semi-conducteur de type p donc sa présence devrait engendrer une variation de 180 ° de l'angle de déphasage. Or, un changement de seulement 40 à 50 ° est observé. L'hypothèse de sa présence n'est toutefois pas exclue en raison de l'exacerbation du décalage de l'angle de déphasage lorsque le potentiel appliqué est négatif, ce qui est typique d'un comportement de semi-conducteur de type p [157]. Il est possible que la présence de cet oxyde n'entraîne pas un changement aussi radical car en proportions minimales. Il ne serait alors pas détectable par DRX, qui a une sensibilité plus faible que la photoélectrochimie. Par ailleurs, une autre piste pourrait porter sur des spinelles NiCr₂O₄. Latu-Romain *et al.* suggèrent que le NiCr₂O₄ pourrait être associé à une énergie de gap de 3,8 eV (en étant de type p) et de 3,9 eV (en étant de type n) [152]. Le Tableau 9 récapitule les pistes de nature d'oxyde envisagées : aucune n'est privilégiée mais cet oxyde semble être une pollution du dispositif expérimental.

E_{gap} mesuré (eV)	E_{gap} littérature (eV) et semi-conduction	Attribution de la phase
3,7 eV (T40)	3,4 à 3,9 : type p	NiO [157] [158]–[161]
3,9 eV (TA6V/Ti10-2-3)	3,8 : type p 3,9 : type n	NiCr ₂ O ₄ [152]

Tableau 9 : proposition d'attribution de phase à partir de la comparaison entre les énergies de gap E_{gap} mesurées et issues de la littérature par photoélectrochimie.

Le gap de Fe₃O₄ est très faible, de l'ordre de 0,1 eV, et ne serait donc pas détecté. En revanche, le FeTiO₃ qui a une énergie de gap de 2,2 – 2,5 eV [153], [162], est un semi-conducteur de type p. Vu la quantité de FeTiO₃ à la surface des échantillons, il n'est pas envisageable de le considérer comme une pollution, à l'inverse du NiO : sa détection aurait dû entraîner un changement de 180 ° de l'angle de déphasage, ce qui n'est pas le cas. Il est possible qu'il ne soit pas détecté à cause du fait qu'il ne soit pas couvrant.

4.1.2. *Oxydes contenant du fer*

L'objectif de cette partie est de comprendre le changement de prédominance du Fe₃O₄ et du FeTiO₃ avec la durée d'exposition et selon les réacteurs d'exposition. La présence de magnétite est courante dans les conditions nominales REP comme le montre la littérature pour les aciers inoxydables en [163], [164]. Les ions Fe²⁺ peuvent s'oxyder

et se déprotoner pour former des hydroxydes type $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$, permettant alors la précipitation en magnétite. Il est possible qu'il n'y ait originellement que du $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en solution à l'état initial et que lorsque l'oxydation du titane débute avec relâchement de Ti^{4+} en solution, ce dernier oxyde une part du Fe^{2+} pour créer du Fe^{3+} . Ceci favoriserait la formation de magnétite. La question qui se pose au vu des résultats obtenus est l'origine de la prédominance de l'ilménite sur la magnétite à partir de presque 1000 h d'exposition en milieu primaire.

4.1.3. Hypothèse d'une substitution de la magnétite en ilménite

Les analyses DRX de la Figure 46 ont montré que la formation d'ilménite de groupe R-3 ne peut pas provenir par substitution d'atomes avec de la magnétite de groupe Fd – 3m car leur structure cristallographique est différente. En revanche, la présence de la phase $\text{Ti}_{0,22}\text{Fe}_{1,78}\text{O}_3$ de groupe R-3c pour le TA6V exposé 184 h et 384 h est une structure proche de celle de l'ilménite. Il est néanmoins possible qu'il y ait une légère substitution entre des atomes de fer de l'hématite (groupe R – 3c) avec du titane pour progressivement créer de l'ilménite. Comme l'hématite n'a jamais été détectée dans cette étude, cela signifierait que cette substitution débute dès les premiers instants d'exposition.

Ainsi, bien que les résultats montrent que la présence d'ilménite est favorisée par rapport à celle de magnétite aux longues durées d'exposition, il ne peut pas être conclu qu'il y ait une transformation des cristallites de magnétite en ilménite par substitution.

En revanche, Yu et *al.* ont effectué des revêtements de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sur des verres par projection plasma atmosphérique, à partir de poudres d'anatase et de magnétite, qu'ils ont ensuite analysés par DRX [165]. Plus l'ampérage du plasma est élevé (de 300 à 600 A), plus la teneur en anatase diminue au profit de celle de rutile et plus la proportion de FeTiO_3 augmente, au détriment de celle de Fe_3O_4 . A partir de 500 A, la magnétite n'est plus détectée par DRX. Les auteurs expliquent que la plus haute température de projection plasma permet de faire fondre toutes les particules du revêtement : les particules de Fe_3O_4 se changent alors en FeTiO_3 .

Pour revenir à l'étude en REP, il faudrait donc, par analogie, que les cristallites de magnétite se dissolvent complètement pour précipiter ensuite en cristallites de FeTiO_3 . Ceci est imaginable aux faibles durées d'exposition lorsque les cristallites micrométriques restent petites, mais il faudrait que cela se produise même à 1587 h d'exposition lorsque les cristallites font 4 μm de diamètre pour être en accord avec les observations DRX, ce qui est moins probable.

4.1.4. Hypothèse d'un changement de chimie du milieu

Une piste d'explication plus probable pourrait être que la prédominance relative de l'ilménite sur la magnétite résulte de l'évolution de la chimie du milieu avec la durée d'exposition (et avec le réacteur).

En effet, le réacteur 2 en aval serait plus riche en hydroxydes de fer et de titane que le réacteur 1 en amont. La partie 3.2.2.1 (DRX) montre que pour une même durée d'exposition, la proportion d'ilménite sur les échantillons du réacteur 2 en aval est plus importante que celle sur les échantillons du réacteur 1 en amont.

Le produit de solubilité du FeTiO_3 dépend des teneurs en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et en $\text{Ti}(\text{OH})_4$ alors que celui du Fe_3O_4 dépend des teneurs en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Une compétition pourrait donc avoir lieu au niveau de la formation des cristallites en fonction des concentrations en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et en $\text{Ti}(\text{OH})_4$ à proximité des échantillons, issus de la dissolution du dispositif expérimental en acier inoxydable et des échantillons en titane respectivement. Le fait qu'il y ait préférentiellement de l'ilménite dans le réacteur 2 montrerait que la limite de solubilité du FeTiO_3 à la surface des échantillons seulement serait atteinte plus rapidement que celle du Fe_3O_4 : l'apport d'hydroxydes de titane en solution par dissolution de la couche de TiO_2 des échantillons dans le réacteur 1 en amont serait donc plus important que celui des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ provenant de la dissolution du réacteur 1 en tant que tel, sinon il y aurait eu majoritairement de la magnétite.

Notons qu'une des conséquences de cette différence de chimie (hydroxydes de titane/hydroxydes de fer toute valence confondue) entre les réacteurs est que l'évolution du taux de recouvrement présenté dans la Figure 49, montre un taux de recouvrement légèrement plus important dans le réacteur 2 en aval que dans celui 1 en amont.

Enfin, l'augmentation progressive de la proportion $\text{Ti}(\text{OH})_4/\text{Fe}(\text{OH})_3$ en solution au cours de l'exposition pourrait expliquer l'augmentation du rapport ilménite/magnétite à la surface des échantillons. Ensuite, soit la dissolution des cristallites de Fe_3O_4 est favorisée au profit de la précipitation en FeTiO_3 , soit la précipitation en FeTiO_3 principale aux longues durées d'exposition finit par recouvrir les signaux du Fe_3O_4 devenu minoritaire par DRX.

L'étude de Bignon mettait en évidence uniquement la présence d'ilménite par DRX et Raman. Cependant, la spéciation du fer après avoir sondé en XPS les cristallites micrométriques obtenues après exposition en autoclave était de 79 % at. de Fe^{3+} . Ceci laisse soupçonner la présence de magnétite en extrême surface des cristallites micrométriques ou d'ilménite dans des proportions sous-stœchiométriques [96]. Par ailleurs, l'hypothèse d'une ilménite constituée de Ti (+III) et de Fe (+III) [153] n'est pas cohérente avec les analyses XPS (pas de Ti(+III) détecté) ni avec les résultats DRX à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ (paramètre de maille c de 1,41 nm pour l'ilménite en accord avec la présence de Ti(+IV) et non Ti(+III) qui donnerait un paramètre de maille c de 1,38 nm d'après [153]).

4.1.5. Bilan

Les cristallites sub-micrométriques sont considérées être en anatase. La couche d'oxyde continue serait en rutile pour le T40 et en anatase et rutile pour le TA6V et le Ti10-2-3. Un effet de l'hydrogène localement plus important est soupçonné pour justifier de la formation de rutile par rapport à l'anatase dans certaines zones.

La photoélectrochimie ne permet pas d'identifier la présence de rutile sur le TA6V et le Ti10-2-3, contrairement à la DRX et à la spectroscopie Raman. En revanche, cette technique permet d'identifier que la semi-conduction des oxydes formés est de type n. Cependant son étude approfondie montre qu'il y aurait aussi des tendances de comportement typiques d'un semi-conducteur de type p (présent en très faible proportion). Il y aurait des traces d'oxydes issus de la dissolution de l'acier inoxydable (NiO ou NiCr₂O₄) qui pourraient être de semi-conduction de type p ou n.

Concernant les cristallites micrométriques en FeTiO₃ ou en Fe₃O₄, il est courant de voir en milieu REP de la magnétite aux premières durées d'exposition lorsqu'il n'y a pas de titane en solution. L'ajout de titane dans le système montre que la présence de FeTiO₃ (Fe(+II) – Ti(+IV) – O(-II)) finit par prédominer celle de Fe₃O₄. Ce changement de prédominance est sans doute lié à un changement de chimie de milieu (*i.e.* du rapport Ti(OH)₄ / Fe(OH)₃ en solution). Plus la durée d'exposition augmente, plus la teneur en Ti(OH)₄ serait importante devant celle des Fe(OH)₃, favorisant la précipitation en FeTiO₃.

4.2. Mécanismes de corrosion

4.2.1. Régime mixte de corrosion et contribution des défauts ponctuels à la corrosion

Tout d'abord, deux hypothèses sont posées. La semi-conduction est de type n, donc les défauts majoritaires sont soit des cations métalliques interstitiels soit des lacunes anioniques. Or, comme aucun essai de suivi de sens de croissance de l'interface durant la corrosion n'a été effectué à pH_{300 °C} = 6,4, il est supposé que le type de croissance ne varie pas entre le pH à 300 °C de 7,2 et de 6,4. La croissance resterait donc anionique ce qui supposerait que les défauts majoritaires sont des lacunes anioniques (souvent le cas pour le TiO₂ [46], [97], [166])⁸. La seconde hypothèse est que les mécanismes de corrosion qui conduisent à dissoudre du métal sans former au préalable de l'oxyde sont négligés dans un premier temps (Section 3.1.3 de l'état de l'art).

⁸ Si la croissance était externe, les défauts ponctuels majoritaires seraient des cations de titane interstitiels, puisque la semi-conduction est de type n.

4.2.1.1. *Estimation des vitesses de croissance et de dissolution de la couche d'oxyde continue*

La Figure 47 montre l'établissement d'une épaisseur constante de la couche d'oxyde continue après un court transitoire pour chaque matériau. Cela indique la présence d'un régime de corrosion mixte, c'est-à-dire une croissance continue de la couche d'oxyde et une dissolution simultanée. Comme pour l'étude menée à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$, un modèle de type Loria-Haycock permet de modéliser l'évolution temporelle de l'épaisseur de cette couche d'oxyde continue comme le montre la Figure 47. L'épaisseur limite e_{lim} a été évaluée à 37 nm, 26 nm et 27 nm pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement exposés à 300 °C au pH de l'étude.

Dans l'optique de déterminer la vitesse de corrosion en s'appuyant sur les variations de masse, il est important de retenir que l'oxygène impliqué dans l'oxydation du titane, qui permet la croissance de la couche d'oxyde continue, contribue à la prise de masse. En conséquence, la prise de masse due à cette couche pour chaque matériau, est déterminée par la croissance de son épaisseur pendant le régime transitoire et devient constante pour toutes les expositions dès que le régime permanent est atteint.

La vitesse de corrosion du métal peut aussi être estimée à partir de l'évolution de l'épaisseur de cette couche d'oxyde selon ce modèle. Dans le régime transitoire, l'épaisseur de la couche augmente rapidement de 4 nm à l'état natif à environ 30 nm. La vitesse de croissance de l'oxyde ($\frac{k_C}{e}$) est donc environ 8 fois plus importante au début du régime transitoire que dans le stationnaire. La Figure 57 présente les valeurs moyennes et les bornes inférieures et supérieures des constantes de vitesses de dissolution et de croissance de la couche d'oxyde continue. Elles ont été calculées en fixant d'une part l'épaisseur limite $e_{lim} = \frac{k_C}{k_D}$ (minimale, moyenne, maximale) puis en ajustant les valeurs de k_D pour que les épaisseurs calculées à partir de la solution analytique correspondent aux épaisseurs expérimentales en considérant les incertitudes de chaque point.

Le Tableau 10 rapporte les valeurs moyennes et les bornes de ces constantes ainsi que de l'épaisseur limite obtenue en régime stationnaire. Elles sont comparables pour le T40 et le Ti10-2-3 et sont plus élevées pour le TA6V. Les vitesses moyennes de dissolution de la couche d'oxyde continue ont été estimées selon le modèle de Loria-Haycock (appelée méthode 1) à $0,50 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, $1,3 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $0,57 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ d'oxyde dissous pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3. Elles sont comprises entre $0,19$ et $2,2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ d'oxyde dissous dans le régime stationnaire tout matériau confondu. Notons que ces hautes valeurs sont dues aux deux épaisseurs moyennes dans le régime transitoire du TA6V, élevées par rapport aux autres matériaux.

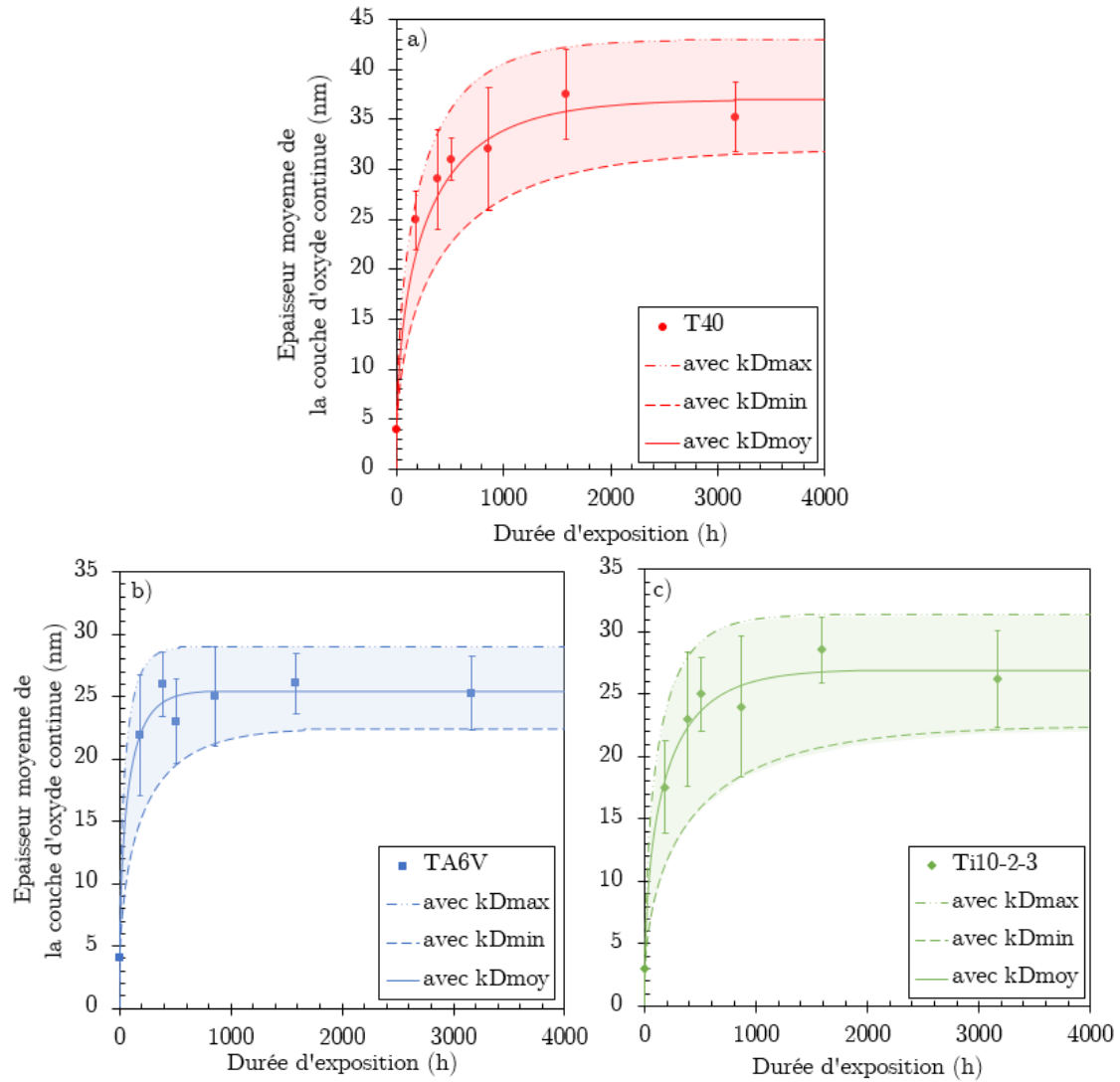


Figure 57 : estimation des valeurs moyennes et des bornes de k_D à partir de l'évolution de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde continue, selon les incertitudes statistiques, en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés à 300 °C, $pH_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval). Les informations issues de ces graphes sont rapportées par matériau dans le Tableau 10.

$e_{moy} = 37 \text{ nm} \mid k_{Dmoy} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$			$e_{moy} = 26 \text{ nm} \mid k_{Dmoy} = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$			$e_{moy} = 27 \text{ nm} \mid k_{Dmoy} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$		
$32 < e_{lim} \text{ (nm)} < 43$			$22,5 < e_{lim} \text{ (nm)} < 29$			$22,5 < e_{lim} \text{ (nm)} < 31,4$		
0,9	$< kD \text{ (} 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) <$	2,3	1,4	$< kD \text{ (} 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) <$	7,0	0,6	$< kD \text{ (} 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) <$	3,0
2,9	$< kC \text{ (} 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) <$	9,9	3,2	$< kC \text{ (} 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) <$	20	1,4	$< kC \text{ (} 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) <$	9,4

Tableau 10 : estimation des valeurs moyennes et des bornes de k_D et k_C d'oxyde pour chaque borne d'épaisseur limite considérée par matériau (T40 en rouge, TA6V en bleu et Ti10-2-3 en vert) à partir de la Figure 57.

4.2.1.2. *Estimation des vitesses de corrosion du métal*

Pour exprimer ces vitesses de dissolution en μm de métal corrodé, il faut diviser les vitesses de dissolution du Tableau 10 par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR) (voir section 3.2 – état de l’art). Le PBR moyen considéré est de 1,87 dans le cas du TA6V et du Ti10-2-3 puisqu’il y a du rutile et de l’anatase dans la couche d’oxyde continue. Pour le T40, elle est supposée uniquement composée de rutile donc ce rapport est choisi égal à 1,77.

En régime permanent, la vitesse de croissance de la couche de TiO_2 continue est considérée égale à celle de dissolution. La vitesse de dissolution de la couche en régime permanent est donc aussi la vitesse de corrosion stationnaire du titane métallique. Elle est estimée et rapportée dans le Tableau 11 pour chaque matériau.

A partir de la détermination des constantes maximales et minimales par ce modèle d’évolution de l’épaisseur de la couche d’oxyde continue, les bornes de l’épaisseur équivalente de métal consommé en fonction de la durée d’exposition peuvent être calculées selon l’équation 4. Elle est présentée dans la Figure 58.a) et prend en compte le régime transitoire et stationnaire. La première partie de l’équation correspond au calcul de l’épaisseur équivalente de métal nécessaire pour constituer la couche d’oxyde continue mesurable au MEB. La seconde partie, prépondérante par rapport à la première plus la durée d’exposition augmente, représente le calcul de l’épaisseur équivalente de métal qui a effectivement été oxydé en couche continue, mais qui s’est dissous dans le milieu :

$$e_{Ti \text{ consommé}} = \frac{e_t - e_0}{PBR} + \frac{k_D}{PBR} t \quad (\text{Eq. 4})$$

Les bornes supérieures et inférieures de cette grandeur, dépendant des valeurs minimales et maximales de k_D considérées, sont ensuite traduites en quantité de moles de titane consommé surfacique selon l’équation 5.

$$\frac{n_{Ti \text{ consommé}}}{S} = \frac{\rho_{Ti} * e_{Ti \text{ consommé}}}{M_{Ti}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Les bornes de la cinétique de la quantité de moles de titane consommé surfacique sont rapportées dans la Figure 58.b). Les cinétiques d’épaisseur équivalente et de quantité de moles de titane consommé surfacique sont linéaires pour les trois matériaux.

La vitesse de corrosion du titane métallique est estimable à partir de cette épaisseur équivalente. Elle est estimée entre 0,1 et 0,5 $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ pour le T40 et le Ti10-2-3. Pour le TA6V, elle varie entre 0,3 et 1,2 $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$. Ces vitesses de corrosion sont comparées avec celles obtenues précédemment, prenant en compte seulement le régime stationnaire, dans le Tableau 11.

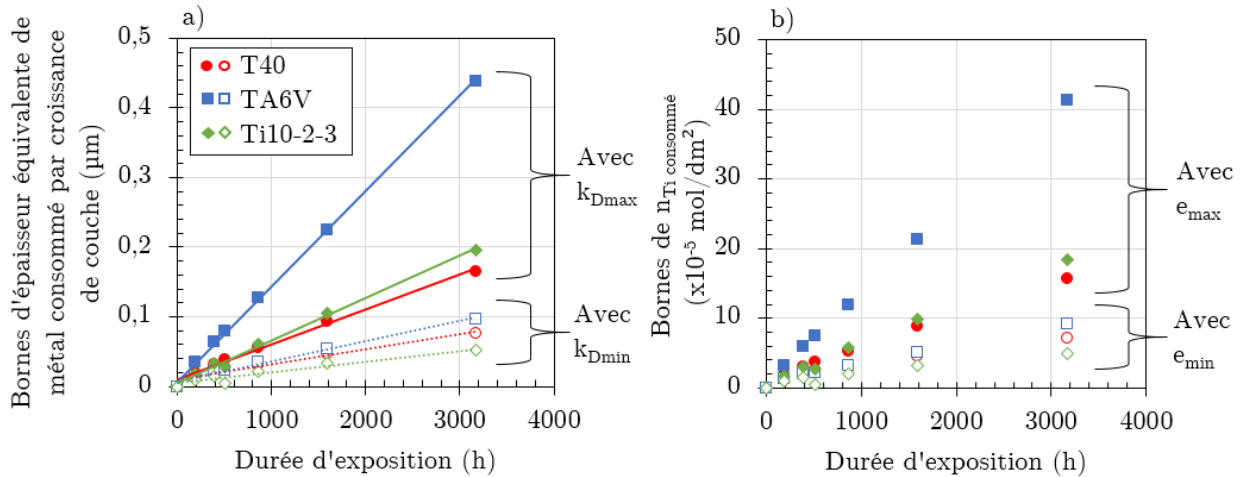


Figure 58 : bornes inférieures (en points creux) et supérieures (en points pleins) de (a) l'épaisseur équivalente de titane consommé par croissance de la couche d'oxyde continue et (b) de la quantité de moles de titane consommé en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et du Ti10-2-3 à $pH_{300} \text{ } ^\circ C = 6,4$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval).

V_{corr} moyenne ($\mu m \cdot an^{-1}$)	T40	TA6V	Ti10-2-3
A l'état stationnaire	0,28	0,71	0,30
A l'état stationnaire + transitoire	0,32	0,72	0,33

Tableau 11 : comparaison entre les vitesses de corrosion (prenant en compte le régime transitoire, ou non, en plus du régime stationnaire) du métal du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés à $pH_{300} \text{ } ^\circ C = 6,4$ estimées à partir des Figure 57 et Figure 58.

Elles sont presque égales avec une très légère tendance à une sous-estimation de la vitesse de corrosion avec la méthode qui ne prend pas en compte l'état transitoire, ce qui est cohérent avec le modèle de Loria-Haycock. L'état transitoire peut bien être négligé par rapport à l'état stationnaire lorsque les expositions sont de l'ordre de quelques milliers d'heures dans l'estimation de la vitesse de corrosion par une méthode considérant seulement les défauts anioniques prépondérant.

Enfin, la quantité de matière des cristallites précipitées de TiO_2 et de $FeTiO_3$ (cas 100 % $FeTiO_3$) par unité de surface est approximativement de $18 \cdot 10^{-5}$ mol.dm⁻² et de $15 \cdot 10^{-5}$ mol.dm⁻² pour le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 au bout de 3168 h d'après la Figure 53 et la Figure 55. Elle est comprise entre les bornes calculées de la quantité surfacique de titane libéré par la création et la dissolution de la couche d'oxyde continue illustrées dans la Figure 58.b). Le mécanisme de dissolution de la couche d'oxyde continue puis de précipitation en cristallites est donc cohérent avec ces valeurs obtenues. Néanmoins, puisque la quantité de titane libéré par corrosion peut être supérieure à celle de titane précipité, cela signifie que du titane est aussi évacué dans le milieu. Cela entraîne une perte de masse de l'échantillon à quantifier pour pouvoir estimer une vitesse de corrosion à partir d'un bilan de masse. La suite de cette partie porte sur l'estimation de la proportion de titane qui se corrode, mais qui ne précipite pas à la surface des échantillons.

4.2.2. Précipitation des oxydes

Dans ce mécanisme, la précipitation des cristallites de TiO_2 immobilise 2 O, celle des cristallites de $FeTiO_3$, 1 Fe et 3 O et celles de Fe_3O_4 3 Fe et 4 O, qui vont contribuer à une prise de masse globale des échantillons. Le titane qui se dissout reprécipite majoritairement sous forme de cristallites de TiO_2 plutôt qu'en cristallites de $FeTiO_3$, même en surestimant leur quantité dans le cas où toutes les cristallites micrométriques sont en $FeTiO_3$, comme l'illustre la comparaison entre les nombres de moles associées présentés dans les Figure 53 et Figure 55.

Cette prise de masse dépend de la proportion de titane qui reprécipite à la surface des échantillons après dissolution de la couche continue des échantillons (prise en compte par la vitesse de corrosion v), seule source de titane dans le système. Cette contribution du titane qui s'est dissous et qui a reprécipité directement ne contribue donc pas à de la prise de masse. A l'opposé, le titane qui se dissout mais qui est évacué par le milieu contribue quant à lui, à de la perte de masse. Ainsi, on peut définir le taux de précipitation de Ti appelé p qui correspond au rapport de la quantité de titane dissous puis précipité sur celle de titane dissous, par l'équation 6 :

$$p = \frac{m_{Ti \text{ précipité}}}{m_{Ti \text{ corrodé total}}} = \frac{m_{Ti \text{ précipité}}}{m_{Ti \text{ précipité}} + m_{Ti \text{ non précipité}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Son estimation est donc primordiale pour obtenir une vitesse de corrosion à partir de l'évolution de la prise de masse des échantillons. Ce raisonnement a amené à l'établissement de l'équation 4 dans l'état de l'art (à $pH_{300 \text{ °C}} = 7,2$) et reste donc applicable à $pH_{300 \text{ °C}} = 6,4$ d'après les résultats obtenus. Elle est rappelée ci-dessous dans le cas 100 % $FeTiO_3$:

$$\Delta m_{pesées} = m_{O_2 \text{ couche d'oxyde continue}} + m_{Fe \text{ et O précipités}} - m_{Ti \text{ non précipité}}$$

$$\frac{\Delta m}{S} = \Delta e \frac{\rho_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} M_{O_2} + v t \rho_{Ti} \left[p \frac{M_{TiO_2} + q M_{FeO}}{M_{Ti}} \right] - v t \rho_{Ti} \quad (\text{Eq. 4 - Chapitre I})$$

Avec :

$\frac{\Delta m}{S}$: prise de masse globale surfacique mesurée

Δe : épaisseur de la couche d'oxyde continue à l'état stationnaire

t : durée d'exposition

v : vitesse de corrosion (inconnue)

q : taux d'ilménite mesuré

p : taux de précipitation de Ti (inconnu)

Dans le cas où les cristallites micrométriques sont en FeTiO_3 , la prise de masse dépendra du taux de précipitation de Ti et de la fraction surfacique d'ilménite précipitée à la surface $q = \frac{n_{\text{ilménite}}}{n_{\text{ilménite}} + n_{\text{anatase}}}$ obtenu à l'aide des données de la Figure 53 et Figure 55 – et illustrée dans la Figure 59. Cette fraction, tracée dans le cas 100% FeTiO_3 (et 100% Fe_3O_4 à titre indicatif), évolue de manière approximativement logarithmique avec la durée d'exposition pour les trois matériaux. Elle montre que le nombre de moles d'ilménite ou de magnétite précipitées par rapport à celui de TiO_2 , augmente avec la durée d'exposition, mais d'une manière moins significative après 862 h d'exposition. Ainsi, cela signifie que l'impact des cristallites micrométriques, qu'importe leur nature, par rapport à celui des cristallites sub-micrométriques est bien moins important avant 862 h d'exposition qu'après. Cette information notable sera considérée ultérieurement pour l'estimation de la vitesse de corrosion (4.3.1).

Lorsque les cristallites micrométriques sont en Fe_3O_4 , leur contribution à la prise de masse ne dépend pas du taux de précipitation de Ti ni de la vitesse de corrosion des échantillons. Elle est estimée par la Figure 53.

Plusieurs approximations ont été effectuées dans l'équation 4 considérée lors du travail de Bignon. D'une part, la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde continue a été considérée constante et à l'état stationnaire. D'autre part, le taux de précipitation p et la vitesse de corrosion v étaient des inconnues du système, considérées constantes avec la durée d'exposition. Il avait estimé le rapport ilménite/anatase précipité à la surface des échantillons q par SDL, technique dont une des incertitudes liées aux traitements des données réside dans le choix arbitraire des interfaces d'oxyde. De plus, il n'avait pas accès à la valeur de p ni à son évolution dans le temps puisqu'il n'avait pas quantifié les oxydes précipités par analyse d'images. Une avancée importante apportée par ce présent travail a donc été de pouvoir compléter ce modèle en estimant le taux de précipitation de titane pour chaque durée d'exposition.

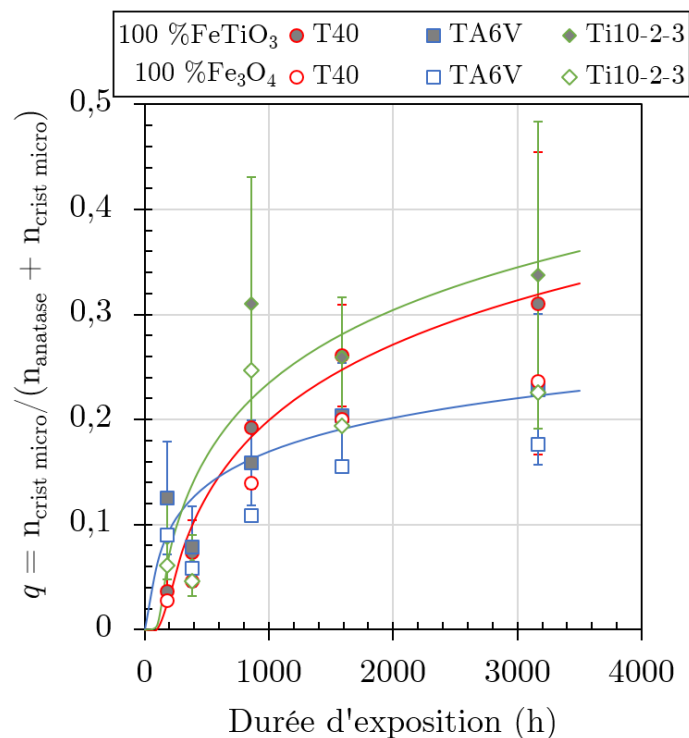


Figure 59 : estimation du ratio de cristallites micrométriques précipités à la surface du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés au milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ avec des tendances logarithmiques (Cas 100 % FeTiO_3 : en points gris avec barres d'incertitudes ; Cas 100 % Fe_3O_4 : en points creux sans barres d'incertitudes).

4.2.2.1. Estimation du taux de précipitation de titane par pesées et analyse d'images

Les pesées couplées aux analyses d'images vont permettre de connaître la masse finale des différentes espèces résultant des phénomènes de corrosion et précipitation qui ont eu lieu. Pour estimer le taux de précipitation de titane à la surface des échantillons, un bilan de masse permettra de quantifier la part de Ti qui s'est dissous dans le milieu et qui n'a pas participé à la prise de masse, *i.e.* $m_{\text{Ti non précipité}}$ dans l'équation 4. Les quantités de matières surfaciques des éléments qui précipitent en cristallites et participent à la prise de masse ($m_{\text{Fe et O précipités}}$) sont connues à partir des analyses d'images effectuées (section 3.3.3). Les quantités de matière d'oxygène incorporé pendant le processus de croissance de la couche d'oxyde continue ($m_{\text{O}_2 \text{ couche d'oxyde continue}}$) sont aussi connues grâce aux mesures d'épaisseurs au MEB (Figure 47). Par ailleurs, la prise de masse surfacique mesurée par pesée ($\Delta m_{\text{pesées}}$ dans l'équation 4) rend compte de ce phénomène de précipitation, de croissance de la couche d'oxyde continue, mais aussi de la perte de masse due à la dissolution du titane dans le milieu. Ainsi, d'après l'équation 4 sur le bilan de masse, la quantité de titane qui n'a pas précipité, $m_{\text{Ti non précipité}}$, est connue en soustrayant les contributions des espèces qui ont précipité à la prise de masse globale.

Par ailleurs, la masse du titane qui a effectivement re-précipité dans les cristallites de TiO_2 et de FeTiO_3 , $m_{\text{Ti précipité}}$, est connue grâce aux analyses d'images.

L'addition de la quantité de moles de titane oxydé par mécanisme de croissance de couche (d'environ $0,5 \text{ mg.dm}^{-2}$ donc négligeable), à celle de titane dissous non précipité et à celle de titane précipité permet de remonter à la quantité de moles de titane corrodé.

Le taux de précipitation de titane peut maintenant être estimé grâce à l'équation 6 pour chaque durée d'exposition et est présenté dans la Figure 60 pour les trois matériaux exposés dans le réacteur 1 en amont, en eau pressurisée à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 bars et à $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 6,4$.

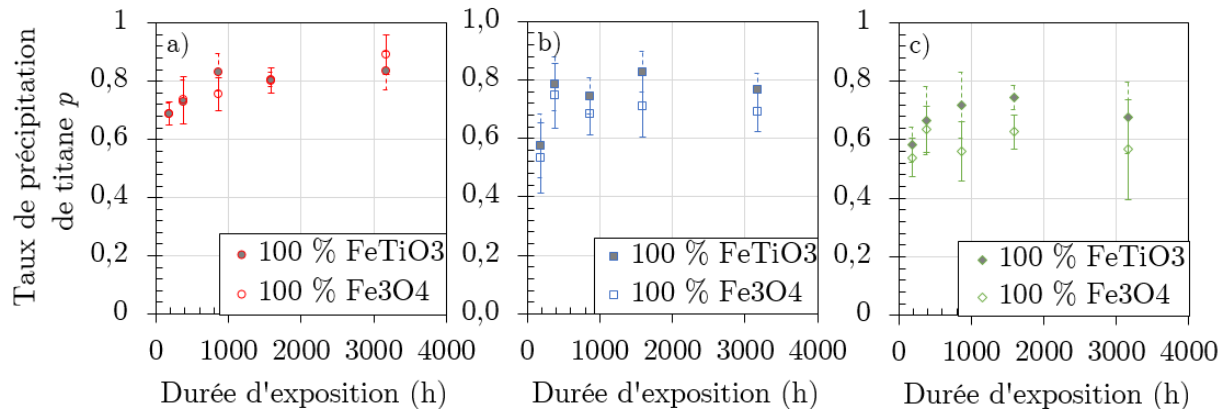


Figure 60 : évolution du taux de précipitation de Ti, p , en fonction de la durée d'exposition du (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 exposés en milieu primaire à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 6,4$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval). Les cas considérés sont d'une part lorsque toutes les cristallites sont en Fe_3O_4 (points creux) et d'autre part lorsqu'elles sont toutes en FeTiO_3 (points gris).

Il augmente légèrement entre environ 200 h et 400 h d'exposition puis est approximativement constant pour les trois matériaux⁹. Il est peu impacté par la nature des cristallites micrométriques. Cette analyse montre que considérer un taux de précipitation de titane p constant avec la durée d'exposition était une approximation valide du modèle proposé par Bignon, en particulier après quelques centaines d'heures d'exposition.

Lorsque le cas 100 % de FeTiO_3 est considéré, p se stabilise environ à 0,8 pour le T40 et le TA6V et à 0,7 pour le Ti10-2-3. Dans le cas à 100 % de Fe_3O_4 , il est d'environ 0,8 pour le T40 et 0,7 pour le TA6V et 0,6 pour le Ti10-2-3. Les incertitudes-type de type B sur la Figure 60 ont été calculées par propagation des incertitudes estimées pour chaque grandeur de l'équation 6, pour chaque matériau et chaque durée d'exposition.

L'hypothèse de considérer un cas 100 % FeTiO_3 et un cas 100 % Fe_3O_4 a un rôle négligeable sur l'estimation du taux de précipitation de titane au vu des incertitudes estimées. Ce dernier est d'environ 0,8 pour le T40, entre 0,7 et 0,8 pour le TA6V et entre 0,6 et 0,7 pour le Ti10-2-3. Le Ti10-2-3 a souvent une proportion plus importante de FeTiO_3 que de Fe_3O_4 et tendrait donc plus vers un taux de précipitation de 0,7 que

⁹ L'évolution de p peut être modélisée par une fonction de type $p = A + B(1 - \exp(-t/t_0))$, avec $A = 0,01$ et $B = 0,79$ pour T40 et TA6V et 0,69 pour Ti10-2-3.

de 0,6. Les écarts observés entre matériaux sont presque du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesure. Il semble toutefois y avoir une tendance à un taux de précipitation légèrement plus important pour le T40 que pour les deux autres matériaux.

A $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}} = 6,4$, aucune différence significative entre matériaux dans les cinétiques de prises de masse (Figure 33) et de quantité de cristallites (Figure 53 et Figure 55) n'a été mise en évidence, ce qui laisse supposer que la vitesse de dissolution reste indépendante des matériaux malgré le mélange anatase/rutile présent sur le TA6V et le Ti10-2-3 tout comme cela a été conclu dans l'étude de Bignon à $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ [5], [167]. L'apport en hydroxyde de titane dans la solution par la dissolution des échantillons ne dépendrait donc pas des matériaux et n'expliquerait pas la différence de précipitation entre matériaux. Concernant la précipitation des cristallites sub-micrométriques, Bignon a supposé qu'elles germaient sur la couche de TiO_2 rutile du T40 alors qu'un phénomène de dissolution des petits grains par rapport aux grands avaient lieu sur le TA6V/Ti10-2-3. Ces grains croissent par apport de TiO_2 anatase par précipitation [5]. Ainsi à $\text{pH}_{300\text{ }^\circ\text{C}} = 6,4$ sous réserve que cette hypothèse soit juste, la germination ayant lieu sur le T40 semblerait légèrement plus facilitée que la dissolution / croissance des cristallites ayant lieu sur le TA6V et le Ti10-2-3.

L'évolution du taux de précipitation avec la durée d'exposition pourrait tirer son origine d'un effet de géométrie et de chimie locale à proximité de la surface des échantillons. Comme il y a précipitation en cristallites, la limite de solubilité des espèces de titane en solution dans la couche limite de diffusion est bien atteinte dès 184 h d'exposition. Néanmoins, la part de titane évacuée au loin des échantillons est visiblement plus importante en début d'exposition. L'évacuation et la précipitation se poursuivent avec la dissolution de la couche continue. Un régime stationnaire finit par s'établir comme en témoigne la stabilité du paramètre p .

En regard du système considéré dans cette étude, la concentration en hydroxydes de titane pourraient donc varier en fonction du temps (pendant le transitoire) et en fonction des zones considérées : à proximité du film de TiO_2 , des cristallites de TiO_2 , des cristallites contenant du fer, et à la frontière entre la couche limite de diffusion et le volume de la solution.

4.2.2.2. *Cristallites micrométriques*

Pour rappel, des cristallites de Fe_3O_4 et FeTiO_3 ont été détectées sur les trois matériaux, avec une évolution temporelle de leurs quantités respectives en fonction du matériau. En résumé, il y a formation majoritaire de Fe_3O_4 aux courtes durées d'exposition puis après 862 h, formation favorisée de FeTiO_3 jusqu'à ce qu'elle soit prédominante au bout de 1587 h, voire 3168 h d'exposition pour le TA6V seulement. N'ayant aucune information sur les mécanismes en jeu dans cette « transition », deux cas limites ont été considérés : soit 100% de Fe_3O_4 , soit 100% de FeTiO_3 .

L'hypothèse supposant toutes les cristallites précipitées en Fe_3O_4 n'est pas valable pour les longues durées d'exposition et surtout pour le T40 et le Ti10-2-3 par rapport au TA6V. Le point important qui ressort des cinétiques de précipitation établies (du

ratio q – Figure 59) est que la prise en compte des cristallites micrométriques par rapport aux cristallites sub-micrométriques devient surtout importante aux longues durées d'exposition. A ces durées, les cristallites sont en ilménite pour tous les matériaux. Dans la suite pour l'estimation de la vitesse de corrosion, l'hypothèse 100 % de FeTiO_3 sera donc gardée.

Un effet de la disposition des réacteurs sur les cinétiques de taux de recouvrement est constaté dans la Figure 49 sur tous les matériaux exposés au milieu primaire à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$. Il y a un facteur compris entre 1,5 et 2 entre les deux réacteurs d'exposition. La précipitation est accentuée dans le réacteur 2 par rapport au réacteur 1 comme l'ont montré les analyses d'images (Figure 38) : la densité maximale des cristallites est atteinte plus rapidement dans le réacteur 2 en aval par rapport au réacteur 1 en amont, excepté pour le TA6V. Par ailleurs, le diamètre des cristallites augmente plus rapidement dans le réacteur 2 que dans le 1.

Bien qu'il y ait un effet « réacteur » sur la précipitation, il n'impacte pas les prises de masse globales des matériaux. Cela pourrait être dû au fait que malgré l'influence de la chimie du milieu du réacteur 1 sur celle du réacteur 2, le taux de recouvrement de la surface par des cristallites micrométriques est toujours très faible. L'écart de prise de masse dû à l'effet « réacteur » sur le taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques semble être négligeable dans la variation de masse globale des matériaux soumis aux processus de corrosion.

4.2.3. *Bilan*

La consommation du métal est régie par le transport de défauts ponctuels. Comme le rutile et l'anatase sont déterminés semi-conducteur de type n et supposés avoir une croissance interne à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, les lacunes d'oxygène sont majoritaires en concentration et leur rôle dans l'établissement de la couche est a priori prédominant. Dans un premier temps, les réactions qui conduisent à la consommation du métal sans participation à création de la couche continue sont négligées. L'évolution de la couche d'oxyde continue suit un modèle de type Loria-Haycock et montre que la corrosion du titane se fait selon un régime mixte (croissance et dissolution simultanées de cette couche continue). A partir de l'hypothèse posée, la vitesse de dissolution de couche (convertie en vitesse de corrosion du métal) a été estimée. Il en ressort que le régime transitoire peut être négligé par rapport au régime stationnaire lors de l'estimation de la vitesse de corrosion sur les longues durées et qu'elle est de l'ordre de $0,4\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ en moyenne pour tous les matériaux.

Les hydroxydes de titane et de fer en solution (co)précipitent en cristallites à la surface de la couche d'oxyde continue. La quantification par analyse d'images du nombre de moles des espèces précipitées a montré qu'une part du titane dissous est relâché dans le volume de la solution. Le modèle d'estimation de la vitesse de corrosion à partir de bilan de masse présenté dans le chapitre I (Section 3.2) a été rappelé. Pour pouvoir comparer les vitesses de corrosion par les deux méthodes (mesures d'épaisseurs de couche d'oxyde continue et bilan de masse), des grandeurs propres à la précipitation

telles que le taux de précipitation de titane p et le ratio q (cristallites micrométriques précipitées sur la quantité totale de cristallites) ont été estimées.

Le modèle a été amélioré, afin de prendre en compte l'évolution de p au cours de l'exposition, mise en évidence par sa mesure. En effet, ce taux augmente dans le régime transitoire puis se stabilise avec la durée d'exposition aux alentours de 0,77 pour tous les matériaux. Le ratio q estimé montre que la contribution des cristallites micrométriques devant celle des cristallites de TiO_2 augmente avec la durée d'exposition.

Le fait que la présence de FeTiO_3 devienne de plus en plus prédominante face à celle de Fe_3O_4 jusqu'à 3168 h d'exposition n'impacte pas significativement les cinétiques de précipitation. En reliant cette information à l'évolution de q , l'hypothèse que toutes les cristallites soient exclusivement en FeTiO_3 est plus juste : elle est conservée dans la suite du travail. Enfin, l'effet « réacteur » observé à ce pH est dû à la différence de chimie entre les réacteurs : le taux de recouvrement par les cristallites micrométriques augmente d'un facteur 1,5 à 2 et la formation de FeTiO_3 est favorisée devant celle de Fe_3O_4 . Cet effet n'a pas été observé à l'échelle des prises de masse car leur contribution reste minoritaire face à celle des cristallites de TiO_2 dans ces conditions.

4.3. Vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$

4.3.1. Méthode d'estimation de la vitesse de corrosion par ajustement

Maintenant que les paramètres initialement inconnus de l'équation 4 du chapitre I ont été déterminés, et qu'il a été établi que la méthode décrite dans la littérature est applicable à des $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ de 6,4 et 7,2, la vitesse de corrosion peut être estimée par ce modèle. La méthode a été améliorée en incorporant l'évolution du taux de précipitation de Ti et celle de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue avec la durée d'exposition (régime transitoire compris). Comme il est maintenant supposé que toutes les cristallites micrométriques sont seulement en FeTiO_3 , on rappelle que la part de titane qui a précipité dans ces cristallites se quantifie par le produit du taux de précipitation de titane p et du ratio d'ilménite qui a précipité à la surface des échantillons, q .

La vitesse de corrosion est alors ajustée pour obtenir égalité entre la prise de masse expérimentale et théorique comme le montre la Figure 61. Les vitesses de corrosion indiquée sur la Figure 61 correspondent aux ajustements permettant de faire coïncider tous les points, incertitudes comprises, excepté les pertes de masse du Ti10-2-3 exposés 184 h dans le réacteur 1 en amont. La vitesse de corrosion estimée avec cette méthode est donc de $0,85\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, $0,95\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et $1,2\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement.

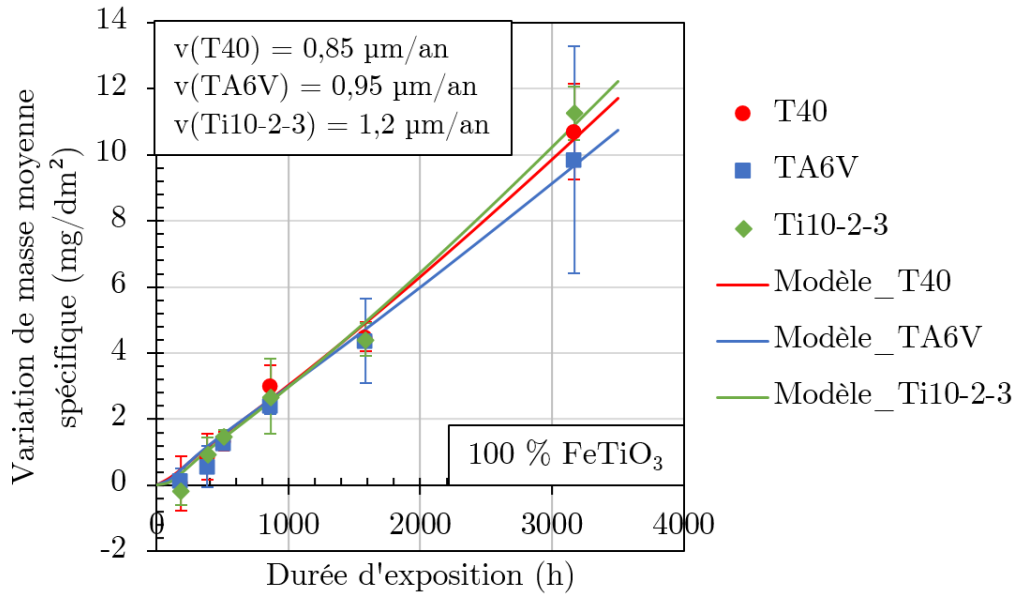


Figure 61 : estimation des vitesses de corrosion pour les trois matériaux exposés en milieu primaire à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval) par le modèle d'ajustement de la variation de masse moyenne spécifique estimée par rapport à celle mesurée.

4.3.2. Influence des défauts minoritaires sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion a été estimée selon deux méthodes basées soit sur la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue, soit sur la variation de masse et l'étude cinétique de chaque étape du mécanisme de corrosion. Dans la première méthode, les mécanismes qui engendrent une consommation du métal sans affecter la croissance de la couche d'oxyde continue sont négligés. La vitesse de corrosion du métal serait alors égale à la vitesse de croissance de l'oxyde continu (k_C/e) puis à sa vitesse de dissolution une fois le régime stationnaire atteint. La seconde, quant à elle, ne tient pas compte de cette hypothèse et considère tous les processus de consommation du métal par corrosion.

La vitesse de corrosion estimée avec la méthode 1 est plus imprécise qu'avec la méthode 2 puisqu'elle résulte de la mesure des épaisseurs (et incertitudes associées) de quelques points dans le transitoire. Toutefois, la comparaison entre les vitesses de corrosion du métal estimées via les deux méthodes permet de tester la validité de l'hypothèse.

Les valeurs de vitesse de corrosion estimées par la méthode 1, basée sur le modèle de Loria-Haycock sont rapportées dans le Tableau 11 et varient entre 0,3 et 0,7 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Par ailleurs, la méthode, dite 2, basée sur la variation de masse permet d'estimer une vitesse de corrosion stationnaire à environ 0,85 – 1,2 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ de métal consommé. Elles sont en moyenne environ trois fois plus importantes lorsqu'elles sont estimées à partir de la variation de masse globale pour le T40 et le Ti10-2-3.

Ceci signifie que les défauts ponctuels consommant le métal ne peuvent pas tous contribuer à la croissance de l'oxyde, sinon les vitesses de corrosion auraient été du

même ordre de grandeur. C'est ce que suppose le Point Defect Model en considérant les défauts cationiques minoritaires qui consomment le métal sans faire bouger les interfaces interne et externe. Selon ce modèle, la molécule d'eau adsorbé ne réagit donc qu'avec les lacunes d'oxygène : ce sont les seuls défauts qui font croître l'oxyde. Par conséquent, la vitesse de corrosion obtenue grâce aux mesures d'épaisseurs ne retranscrirait que leur contribution. Il en résulterait que le rôle des défauts minoritaires est deux fois plus important que celui des défauts anioniques lacunaires. Ainsi, il peut être conclu que le rôle des défauts minoritaires n'est pas du tout négligeable dans la corrosion des trois matériaux et que ces derniers ne contribuent pas à l'établissement de la couche d'oxyde continue en milieu aqueux.

4.3.3. Bilan

La comparaison des vitesses de corrosion du métal moyennes selon les méthodes 1 ou 2 utilisées (sections 4.2.1 et 4.3.1) est résumée dans le Tableau 12.

La méthode 1 basée sur les mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde continue sous-estime d'un facteur allant jusqu'à 4 la vitesse de corrosion car elle ne prend pas en compte la contribution des défauts minoritaires qui ne peuvent pas être négligés, contrairement à la méthode 2. Cette dernière est basée sur les variations de masse et prend en compte tous les défauts ponctuels qui consomment du métal en participant ou non à la croissance de l'oxyde.

V_{corr} moyenne ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)	T40	TA6V	Ti10-2-3
Méthode 1	0,28	0,71 ¹⁰	0,30
Méthode 2	0,85	0,95	1,2

Tableau 12 : comparaison selon les méthodes d'estimation des vitesses de corrosion moyennes du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés en milieu primaire à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval). Les valeurs de la méthode 1 sont tirées de 4.2.1 et celles de la méthode 2, de 4.3.1.

¹⁰ Valeur élevée sans doute due à l'imprécision de la méthode 1, car aucune autre observation ne va dans le sens d'une corrosion plus rapide du TA6V par rapport aux autres nuances.

4.4. Vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ [5]

Le but de cette partie est de quantifier l'effet réacteur sur les prises de masse observé à haut pH afin d'estimer le taux de précipitation et la vitesse de corrosion grâce au modèle d'ajustement de paramètres.

4.4.1. Rappel concernant l'étude à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$

Bignon avait suspecté un « effet réacteur » entre l'essai à plus longue durée d'exposition (3499 h) effectué dans le réacteur 1 amont et les autres (de 217 h à 1650 h) ayant eu lieu dans le réacteur 2 aval à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$. Il se répercutait sur les prises de masse principalement comme le montre la Figure 62 (points creux), où les prises de masse observées à 3499 h d'exposition sont inférieures à la prise de masse attendue en suivant la tendance linéaire des prises de masses à plus courtes durées d'exposition ($t \leq 1650$ h). Les incertitudes de mesure qu'il estime sont fixées à 9,8 %.

L'inconvénient est que la majorité des essais qu'il a effectué sont biaisés par cet effet réacteur, décrit par le facteur nommé $Ef_{\text{réacteur}}$:

$$\Delta m_{\text{pesée}}^{R2, \text{ haut pH}} = \Delta m_{\text{fictive}}^{R1, \text{ haut pH}} * Ef_{\text{réacteur}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$\Delta m_{\text{fictive}}^{R1, \text{ haut pH}}$ est la prise de masse fictive dans le cas où les échantillons auraient été exposés dans le réacteur 1 à chaque durée d'exposition. Elle peut être estimée en déterminant le facteur « effet réacteur » à ce pH.

$\Delta m_{\text{pesée}}^{R2, \text{ haut pH}}$ est la prise de masse mesurée par pesée des échantillons exposés dans le réacteur 2 à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ pour chaque durée d'exposition.

Seul l'essai à 3499 h d'exposition présente une prise de masse non affectée par l'effet réacteur à ce pH. Comme les prises de masse permettent d'estimer la vitesse de corrosion, la dispersion due à l'effet réacteur implique une incertitude sur la vitesse de corrosion. C'est pourquoi, la gamme de vitesse de corrosion estimée par Bignon à ce pH varie entre 1 et 8 $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ avec un taux de précipitation estimé entre 0,6 et 1 [5]¹¹.

En comparant les résultats obtenus de variations de masse (SDL et pesées) issues majoritairement du réacteur 2, il a suggéré que le taux de précipitation serait de 1. Ceci mène à une vitesse de corrosion de 2 $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ d'après son modèle.

Les valeurs suggérées doivent être vérifiées afin d'estimer au mieux l'influence du pH sur la vitesse de corrosion et sur le taux de précipitation, deux grandeurs essentielles du mécanisme.

¹¹ La borne inférieure a été posée à 0,6 car en-dessous de cette valeur, les variations de masse sont négatives : la contribution de la précipitation est trop faible pour compenser la perte de masse due à la dissolution du métal.

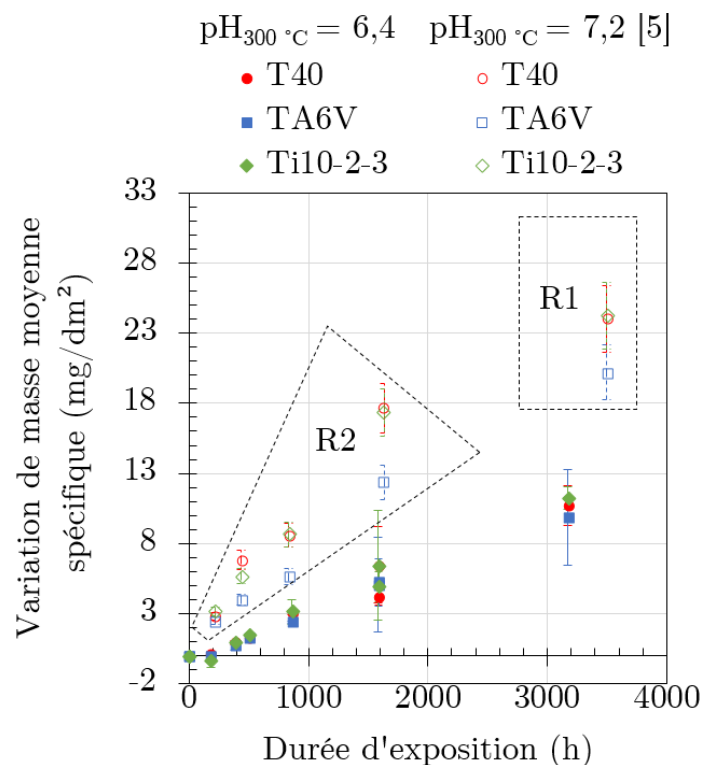


Figure 62 : variation de masse moyenne en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$ (points pleins) tout réacteur confondu et 7,2 (points creux) selon les réacteurs d'exposition.

4.4.2. Quantification de l'effet réacteur à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$ grâce aux essais à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 6,4$ dépourvu d'effet réacteur

Les échantillons de ce présent travail ont été exposés à un plus bas pH que dans l'étude de Bignon dans les deux réacteurs. Puisque aucun effet « réacteur » significatif n'a été mis en évidence à bas pH, les prises de masse sont considérées tout réacteur confondu (R1&R2) dans la Figure 62 (points pleins). Dans cette partie, la comparaison entre les deux études permet de quantifier l'effet réacteur et de le décorréler de l'effet pH.

Dans un premier temps, en comparant les prises de masse à ces deux pH, obtenues après exposition dans le réacteur 1 amont seulement ($t = 3499 \text{ h}$ à $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$), il est possible d'estimer approximativement le facteur effet pH, nommé Ef_{pH} .

$$\Delta m_{\text{pesée}}^{R1, \text{ haut pH}} = \Delta m_{\text{pesée}}^{R1\&R2, \text{ bas pH}} * Ef_{\text{pH}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Puisque les cinétiques de prises de masse sont approximativement linéaires, le rapport des coefficients directeurs des pentes à chaque pH (pour $t = 3499 \text{ h}$ à haut pH) pour chaque matériau donne les facteurs effet pH moyens rapportés dans la deuxième colonne du Tableau 13.

Dans un second temps, connaissant le facteur effet pH, la comparaison des prises de masse entre les deux pH d'exposition dans le réacteur 2 aval seulement ($t < 1650 \text{ h}$) permet d'estimer le facteur « effet réacteur » à haut pH.

Pour ces durées d'exposition, on a :

$$\Delta m_{\text{pesée}}^{R2, \text{ haut pH}} = \Delta m_{\text{fictive}}^{R1, \text{ haut pH}} * Ef_{\text{réacteur}} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\Delta m_{\text{fictive}}^{R1, \text{ haut pH}} = \Delta m_{\text{pesée}}^{R1\&R2, \text{ bas pH}} * Ef_{\text{pH}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Ainsi :

$$\Delta m_{\text{pesée}}^{R2, \text{ haut pH}} = \Delta m_{\text{pesée}}^{R1\&R2, \text{ bas pH}} * Ef_{\text{pH}} * Ef_{\text{réacteur}} \quad (\text{Eq. 12})$$

De même que ci-dessus, le rapport des coefficients directeurs des pentes pour chaque matériau aux deux pH (pour $t < 1650$ h à haut pH) est effectué. Le résultat est divisé par le facteur effet pH pour estimer le facteur effet réacteur. En prenant en compte la dispersion des résultats sur les variations de masse, l'effet réacteur du T40 varie entre 1,5 et 1,6 pour le T40 ; 1,2 et 1,4 pour le TA6V et 1,5 et 1,9 pour le Ti10-2-3. Les facteurs effet réacteur moyens sont rapportés dans la troisième colonne du Tableau 13.

Matériau	Facteur « effet pH »	Facteur « effet réacteur »
T40	2,0	1,6
TA6V	1,9	1,3
Ti10-2-3	1,7	1,7

Tableau 13 : estimation des facteurs correspondant à l'effet pH et à l'effet réacteur (à haut pH) par matériaux après comparaison entre les cinétiques de prises de masse obtenues après exposition selon les réacteurs utilisés à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 6,4$ et $7,2$.

4.4.3. Estimation de la vitesse de corrosion et du taux de précipitation à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ dans le réacteur 1

Il est maintenant possible d'estimer le taux de précipitation et la vitesse de corrosion des échantillons exposés dans le réacteur 1 en amont. La vitesse de corrosion dans le réacteur 1 est la même que dans le réacteur 2 puisque aucun effet réacteur n'a été mis en évidence sur ce paramètre.

Dans un premier temps, vérifions que l'hypothèse du taux de précipitation de 1 dans le réacteur 2 avec une vitesse de corrosion de $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ est cohérente. Pour cela, les prises de masses du seul lot d'échantillons dans le réacteur 1 ont été multipliées par ces facteurs « effet réacteur » pour chaque matériau afin de calculer les prises de masse hypothétiques qu'ils auraient eu s'ils avaient été exposés dans le réacteur 2. Le modèle a été tracé¹² dans la Figure 63.a) avec le couple $\{p = 1 ; v = 2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}\}$, déterminés grâce aux prises de masse expérimentales dans le réacteur 2.

¹² Selon la méthode de Bignon sans amélioration apportées (p constant, non prise en compte du transitoire de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue).

La Figure 63.a) montre que la prise de masse calculée pour chaque matériau à 3499 h d'exposition correspond au modèle¹³. L'hypothèse est donc cohérente. Rappelons que la validité du modèle est mieux testée aux longues durées (prédominance de la contribution des cristallites d'ilménite et évolution en t^2 du modèle). Maintenant qu'il est établi que la vitesse de corrosion dans les réacteurs est bien de $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, le taux de précipitation dans le réacteur 1 peut être estimé.

Les prises de masses du réacteur 2 ont été divisées par ces facteurs pour obtenir les hypothétiques prises de masses qu'il y aurait eu si les échantillons avaient été exposés dans le réacteur 1. L'ajustement du taux de précipitation p du modèle a ensuite été effectué avec une vitesse de corrosion conservée de $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Comme le montre la Figure 63.b), les prises de masse corrigées correspondent au modèle avec des valeurs de taux de précipitation dans le réacteur 1 estimées à 0,77 ; 0,85 et 0,79 pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement. Il est en moyenne de 0,8 tout matériau confondu avec une vitesse de corrosion de $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$.

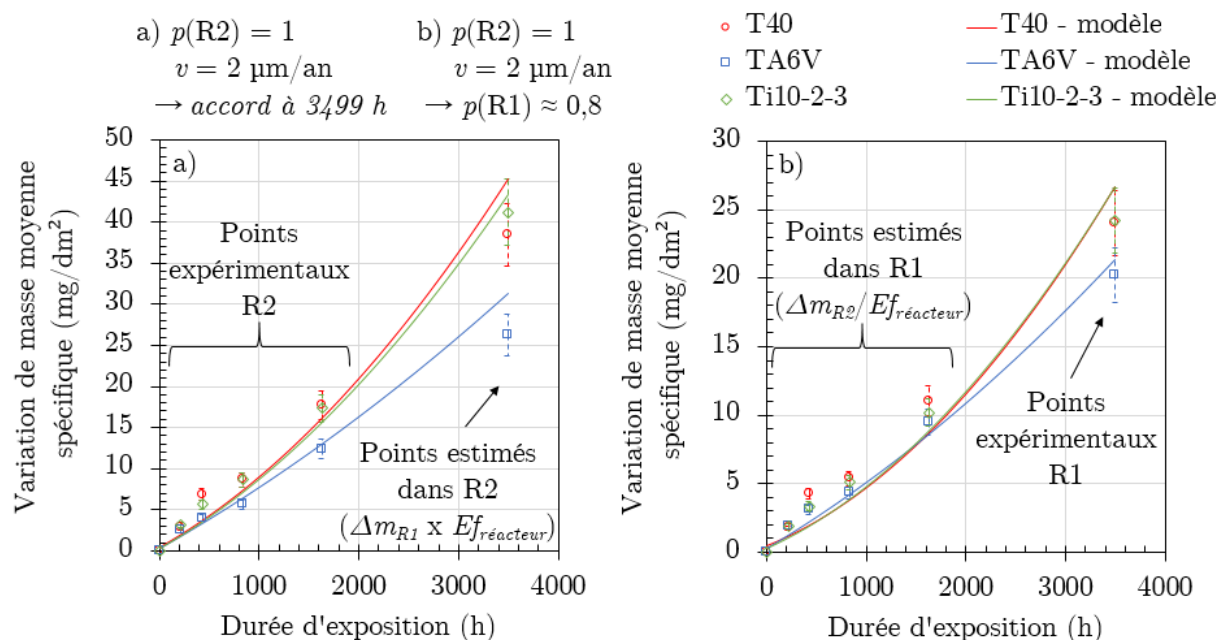


Figure 63 : estimation de la vitesse de corrosion v et du taux de précipitation p dans le réacteur 1 en amont (R1) après exposition des échantillons jusqu'à 3499 h à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$. Les variations de masse fictives (a) dans le réacteur 1 et (b) le réacteur 2 (R2) ont été estimées à partir du facteur « effet réacteur » $E_{f_{\text{réacteur}}}$ du Tableau 13 et des variations de masse pesées dans (a) le réacteur 2 et (b) le réacteur 1.

¹³ L'effet « réacteur » du T40 devrait être idéalement de 1,8 au lieu des 1,6 estimés pour qu'il y ait égalité avec le modèle considéré, de 1,5 pour le TA6V et de 1,8 pour le Ti10-2-3. Ces faibles écarts peuvent être dus à l'estimation de l'effet réacteur faite avec seulement un point par matériau dans le réacteur 1 amont à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ et à la dispersion globale des résultats.

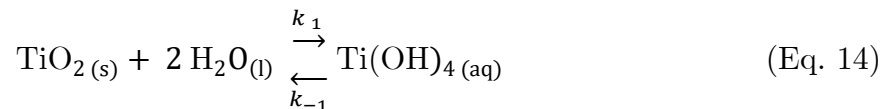
Grâce au présent travail, l'importance de l'effet réacteur à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ a pu être quantifié. Sa contribution a pu être prise en compte de manière à préciser la vitesse de corrosion et obtenir une meilleure estimation du taux de précipitation par rapport au travail de Bignon.

La vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ est ainsi estimée à $2\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour un taux de précipitation d'environ 0,8 dans le réacteur 1 (en amont) pour tous les matériaux.

4.5. Influence du pH sur les cinétiques globales

4.5.1. Vitesse de corrosion

L'étude menée à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ a permis d'estimer la vitesse de corrosion aux alentours de $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à l'aide des pesées et de $0,4\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à l'aide des mesures d'épaisseurs de couche d'oxyde continue. La vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ est de $2\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ (par pesées) et de $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ (par mesure d'épaisseurs de couche d'oxyde continue). Ainsi, la diminution de pH de 0,8 unité a entraîné une diminution de la vitesse de corrosion par un facteur 2. Cette tendance est en accord avec l'évolution de la solubilité des espèces de titane avec le pH montrée dans la Figure 13 de l'état de l'art. Cette variation de pH semble passer la frontière de prédominance des espèces : à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$, la présence des hydroxydes de titane $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ (équation 13) devient significative et s'ajoute à celle des $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (équation 14), augmentant ainsi la solubilité du titane. En effet, à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, le titane se dissout seulement suivant l'équation 14.



A $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, en considérant les sens direct et indirect de réaction (équation 14), la vitesse de dissolution du TiO_2 , v_D s'exprime selon :

$$v_D = k_1 - k_{-1} C_0 \quad (\text{Eq. 15})$$

Où C_0 , est la concentration en $\text{Ti}(\text{OH})_4$ au voisinage du film. A l'équilibre $v_D = 0$, donc la concentration d'équilibre $C_{eq} = k_1/k_{-1}$. On peut donc écrire $v_D = k_{-1} (C_{eq} - C_0)$.

Ainsi, un autre paramètre apparaissant dans cette équation et donc influençant la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde continue est la teneur en hydroxyde de titane à proximité du film et en particulier l'écart entre cette concentration et la concentration à l'équilibre (autrement dit la limite de solubilité).

Par ailleurs, un aspect intéressant concernant la couche d'oxyde continue est que son épaisseur, et particulièrement à l'état stationnaire, est indépendante du pH d'exposition. Cela signifie que le rapport $e_{lim} = \frac{k_C}{k_D}$ à bas pH est égal à celui à haut pH.

Remarquons que les constantes d'intérêt sont celles qui participent à l'établissement de la couche d'oxyde continue (rôle des lacunes d'oxygène exclusivement) et sont donc celles obtenues par le modèle de Lories-Haycock. Lorsque le pH diminue, la constante de dissolution de la couche d'oxyde continue de chaque matériau est diminuée par un facteur 3 à 4. Cela signifie que leur constante de croissance est aussi diminuée par ce facteur à l'état stationnaire. Or l'origine du lien entre ces deux vitesses est inconnue.

La diminution de pH de 0,8 aurait donc augmenté le rôle des défauts cationiques. A $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$, la vitesse de corrosion de $2\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ provient de la consommation du métal dues aux transport des lacunes d'oxygène (à $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$) et des lacunes et interstitiels de titane (à $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$). A $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, la vitesse de corrosion de $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ est le résultat de la contribution des lacunes d'oxygène estimée à $0,4\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et celle des défauts cationiques à $0,6\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. La concentration de défauts cationiques n'a pas forcément augmenté ; ils ont peut-être une diffusion plus rapide à cause d'un effet lié au pH du milieu. Ce pourrait être la raison expliquant qu'il n'y a pas eu de changement de semi-conduction.

4.5.2. Précipitation

Le taux de précipitation de titane à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ est de 0,82 dans le réacteur 1 en amont pour les trois matériaux, d'après l'estimation du modèle par ajustement. Celui à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ estimé par analyse d'images et pesées pour chaque durée d'exposition varie entre 0,7 et 0,8 selon les matériaux lorsque toutes les cristallites micrométriques sont considérées en FeTiO_3 (en moyenne de 0,77 tout matériau confondu). Puisque le taux de précipitation est globalement inchangé dans cette gamme de pH, la baisse de précipitation en cristallites observée à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ par rapport à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ s'explique avant tout par la diminution de la vitesse de corrosion par un facteur 2.

Comme les faits montrent qu'il y a coexistence de Fe_3O_4 magnétite et de FeTiO_3 ilménite à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, cela signifie que les limites de solubilité des espèces doivent être très proches, aux alentours de $2\cdot 10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'après le travail de Tremaine *et al.* [92] sur la magnétite. Le domaine de pH où la solubilité des espèces de fer à 300 °C est minimale et approximativement constante vers $5\cdot 10^{-9}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, est très restreint d'après la Figure 25 dans l'état de l'art comparé à celui des espèces de titane à une même température. Il est défini vers un $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ de 7,2. En revanche, aucune donnée sur la solubilité de l'ilménite à cette température n'a été trouvée dans la littérature. L'absence de Fe_3O_4 à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ dans un milieu toujours composé d'espèces de fer et de titane montre que le produit de solubilité du FeTiO_3 serait atteint plus rapidement que le produit de solubilité du Fe_3O_4 .

4.5.3. Prise d'hydrogène et Fraction d'Hydrogène Absorbé (FHA)

La quantité d'hydrogène libérée par la réaction de réduction de l'eau pendant le processus de corrosion a été calculée à partir de la masse de titane totale qui s'est corrodé à chaque durée d'exposition (mentionnée en section 4.2.2 de ce chapitre). En effet, dans le système considéré au potentiel libre de corrosion, la vitesse d'oxydation

du titane est égale à la vitesse de réduction de l'eau. Une mole qui s'oxyde conduit à la formation, en l'absence d'autres réactions redox, à la réduction de 2 moles de H_2O , donc potentiellement à 4 moles de H atomique. Par ailleurs, les prises d'hydrogène dans les matériaux étudiés sont connues et illustrées par la Figure 34. Les FHA peuvent donc être calculées pour toutes les durées d'exposition et sont rapportées dans la Figure 64 pour tous les matériaux.

Aux premières durées d'exposition (avant 800 heures), les FHA calculées sont supérieures à 1. Cependant, il a été mentionné en section 4.2.1.1 qu'au tout début du régime transitoire de l'établissement de la couche continue, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde continue, et donc de corrosion, était dix fois plus importante que dans le stationnaire. La masse de titane corrodé totale estimée par analyse d'image et bilan de masse est peut-être sous-estimée aux premières durées d'exposition, ce qui entraîne une sous-estimation de la quantité d'hydrogène théorique libéré par la réaction de réduction de l'eau. La FHA serait donc maximisée.

Par ailleurs, on ne peut pas exclure la possibilité d'une absorption d'une partie de l'hydrogène dissous dans l'eau à une teneur constante de $25 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ d'eau. Vu les teneurs en hydrogène mesurées et les très grandes incertitudes de mesures, il faudrait incorporer du D_2O pour mettre en évidence ou non une participation du H_2 dissous dans l'eau dans la prise d'hydrogène dans les premiers instants du processus de corrosion.

Après 862 h d'exposition, la FHA varie entre 0,6 et 1,4. Aucune tendance ne se dégage entre matériaux : la FHA est en moyenne aux alentours de 1, cohérente avec l'hypothèse d'une absorption totale de l'hydrogène produit par la réduction de l'eau.

La FHA à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ est inférieure 0,2 pour tous les matériaux (sauf pour le Ti10-2-3 exposé 434 h et 3 499 h où la FHA est de 0,6). Une gradation entre les différentes nuances semble être observée selon leur teneur en phase β comme rappelé dans l'état de l'art en section 3.4.2.2. Or à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 6,4$, la FHA est de 1 qu'importe le matériau d'étude : à ce pH, la réaction d'absorption d'hydrogène dans le métal semble donc favorisée par rapport à celle de recombinaison de surface au niveau de la couche d'oxyde continue, contrairement à ce qui a été observé à plus haut pH.

Lorsque le pH est diminué de 0,8, la prise d'hydrogène est augmentée par un facteur entre 2 et 4. Notons que les prises d'hydrogène augmentent lorsque le pH tend vers la neutralité (par rapport à un milieu légèrement plus alcalin) tout comme cela a été mis en évidence par Sayers *et al.* dans le Zircaloy-4 exposé en milieu primaire (*cf.* Chapitre I – section 3.4.3).

A haut pH, la vitesse de corrosion est plus élevée qu'à bas pH. La vitesse de réduction de l'eau suit donc la même tendance. Ainsi, à haut pH et même température, il semblerait que la réaction d'absorption d'hydrogène par l'alliage (au niveau de la couche d'oxyde) constitue une étape limitante. La FHA observée est donc faible. Cette supposition est cohérente avec le fait que des effets matériaux aient été observés et qu'ils aient d'autant été observés que la vitesse de corrosion était élevée.

A bas pH, la vitesse de production d'hydrogène est divisée par deux : il est possible qu'alors la vitesse de réaction d'absorption d'hydrogène dans le métal ne soit plus limitante à tel point que tout l'hydrogène produit aurait le temps d'être incorporé dans le matériau.

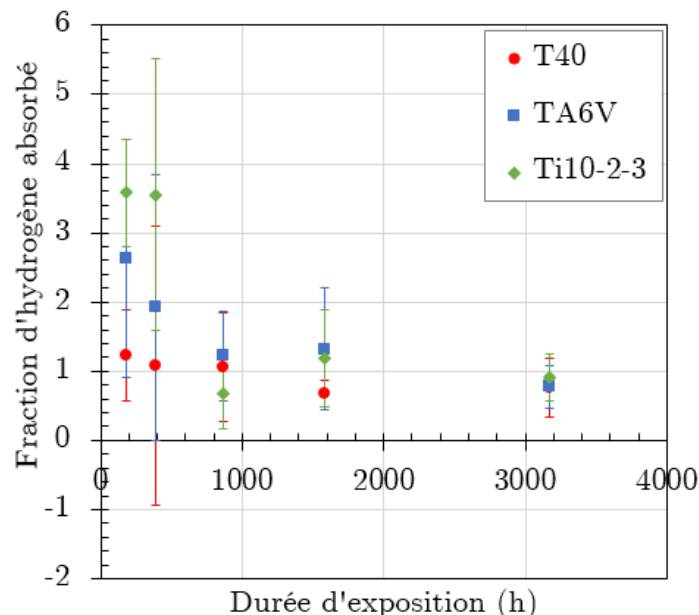


Figure 64 : évolution de la fraction d'hydrogène absorbé (FHA) en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés dans le réacteur 1 en amont pour toutes les durées d'exposition excepté 1587 h (exposés dans le réacteur 2 en aval) à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ pour une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹.

4.5.4. Effet de l'exposition au milieu primaire sur les propriétés mécaniques

Les essais de traction effectués à température ambiante après exposition des éprouvettes de T40, TA6V et Ti10-2-3 au milieu primaire à $\text{pH}_{300\text{ °C}}$ et 300 °C jusqu'à 3168 h ont montré qu'il n'y avait pas de fragilisation induite par la corrosion. Malgré la prise d'hydrogène durant l'exposition à ce bas pH, les propriétés du T40 ne sont presque pas affectées. En revanche, un sensible durcissement des alliages de titane est observé par la légère augmentation de la résistance mécanique du TA6V et du Ti10-2-3 et diminution de l'allongement du Ti10-2-3 lorsque la durée d'exposition augmente. La question est de savoir si cette baisse de ductilité provient de l'effet de l'hydrogène incorporé ou de l'exposition à haute température causant un vieillissement des matériaux.

Dans l'étude de Bignon, des éprouvettes de ces mêmes matériaux à l'état natif ont été dosées avant des essais de traction effectués dans les mêmes conditions [5]. Les teneurs en hydrogène incorporé par polissage par matériaux à l'état natif sont du même ordre de grandeur que celles incorporées par polissage et exposition à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$. Comme le montre le Tableau 14 (colonnes 2 et 3), l'exposition n'a pas eu d'effet sur l'allongement total du T40. Elle n'a eu qu'un faible effet sur celui du TA6V alors qu'il est plus conséquent sur celui du Ti10-2-3. L'effet de l'hydrogène incorporé à ces teneurs

n'est donc pas ce qui prime sur la fragilisation des matériaux durant une exposition en milieu primaire aussi courte que celle-ci.

Conditions d'essai	Etat natif [5]		pH _{300 °C} = 6,4 3168 h [Présente étude]		pH _{300 °C} = 7,2 3499 h [5]		Vieillessement thermique 80 h à 350 °C sous vide [5]	
	[H] _{finale} ppm mas.	A _{tot} (-)	[H] _{finale} ppm mas.	A _{tot} (-)	[H] _{finale} ppm mas.	A _{tot} (-)	[H] ppm mas.	A _{tot} (-)
T40	20	0,21	50	0,24	48	0,20	Non dosé	0,17
TA6V	80	0,20	107	0,18	122	0,19		
Ti10-2-3	260	0,14	171	0,07	280	0,08		

Tableau 14 : comparaison des allongements à la rupture obtenus après essais de traction d'éprouvettes plates de T40, TA6V et Ti10-2-3 natives (juste polies miroir) puis exposées dans différentes conditions d'essai : 3168 h à pH_{300 °C} = 6,4 ; 3499 h à pH_{300 °C} = 7,2 ; 80 h à 350 °C sous vide. Elles ont été préalablement dosées en hydrogène avant l'essai de traction à 20 °C et $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Pour décorréler ces deux effets, les résultats de la présente étude (prise d'hydrogène et allongement total) sont comparés à ceux du travail de Bignon (Tableau 14, colonnes 3 et 4). Selon [5], un vieillissement thermique sous vide pendant 80 h à 350 °C sur du TA6V et du Ti10-2-3 conduisait aux propriétés mécaniques les plus proches de celles observées pendant 3499 h d'exposition à pH_{300 °C} = 7,2 (colonnes 4 et 5). Ceci est aussi le cas pour l'étude à pH_{300 °C} = 6,4 : le vieillissement des matériaux, faible pour le TA6V et plus important pour le Ti10-2-3 métastable, semble être la cause de la diminution de leur ductilité dans ces conditions expérimentales.

Cependant, il déduit que ce vieillissement thermique n'était pas suffisant pour expliquer les plus fortes baisses d'allongement total du Ti10-2-3 qu'il observe dans des essais plus longs ou à plus haute température, témoignant d'une fragilisation. En effectuant des pré-chargement en hydrogène à 717 ppm mas. avant le vieillissement thermique, il a montré qu'il était nécessaire d'avoir un effet couplé de l'hydrogène et de l'évolution microstructurale pour fragiliser du Ti10-2-3.

De la fragilisation par rupture au niveau des hydrures ou niveau des interfaces α/β a été observée sur des échantillons seulement pour des teneurs de l'ordre de 1200 à 1500 ppm mas. d'hydrogène incorporé, atteintes par chargement cathodique [5]. Ainsi, en conditions opérationnelles, avec des pièces de 10 x 20 x 1 mm³ (rapport surface sur volume S/V = 2,3 mm⁻¹), il faudrait environ 10 ans et 26 ans d'exposition à pH_{300 °C} = 7,2 pour atteindre environ 1200 ppm mas. d'hydrogène incorporé dans le Ti10-2-3 et le T40/TA6V respectivement. Ces pièces perdraient environ 40 et 100 μm d'épaisseur respectivement. Dans le cas du T40/TA6V, l'épaisseur perdue représenterait 10 % de l'épaisseur de la pièce et le nouveau rapport S/V serait de 2,2 mm⁻¹. La durée pour incorporer 1200 ppm mas. sera atteinte 6 mois plus tôt.

A $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, la fragilisation par l'hydrogène peut donc être une problématique lorsque la longue durée d'exposition permettra d'incorporer au moins 1200 ppm mas. d'hydrogène. Avec une vitesse de prise d'hydrogène moyenne par matériau ($S/V = 2,3\text{ mm}^{-1}$) de $19.10^{-3}\text{ ppm mas.h}^{-1}$ à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, il faudrait un peu plus de 7 ans d'utilisation en milieu primaire pour atteindre cette valeur, caractéristique de la transition fragile-ductile (*cf.* Figure 11 de l'état de l'art). Ces pièces ne subiraient alors qu'une perte d'épaisseur de $14\text{ }\mu\text{m}$ pendant cette durée. Augmenter le rapport S/V en exploitant des pièces plus massives permettrait grandement de réduire la teneur d'hydrogène dans les matériaux : en l'augmentant par un facteur 10, 120 ppm mas. seraient incorporés en 7 ans, et il faudrait attendre 70 ans pour atteindre la transition fragile-ductile, durée de l'ordre de deux fois la durée de vie moyenne initiale autorisée des centrales nucléaires.

5. Conclusion

Les essais de ce chapitre ont permis d'étudier l'influence d'une baisse de pH de 0,8 sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du titane et de ses alliages, dans un régime où le recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques contenant du fer était très faible. La nature des oxydes formés a été caractérisée (par DRX en θ - 2θ et en incidence rasante, EDS, spectroscopie μ -Raman et photoélectrochimie) ainsi que l'évolution de leur morphologie et de leur quantité avec le temps (par MEB, MO et analyse d'images). Des mesures macroscopiques comme les cinétiques de variation de masse et de prise d'hydrogène des matériaux exposés jusqu'à 3168 h ont aussi été effectuées. A partir des résultats et discussions menées, il peut être conclu que diminuer le pH de 0,8 unité :

- Influence les cinétiques mais pas les mécanismes de corrosion. Pour les deux pH d'exposition, il existe un régime mixte de corrosion composé d'un état transitoire où l'épaisseur de la couche de TiO_2 continue d'augmenter jusqu'à atteindre une épaisseur constante de 30 nm au bout d'environ 200 h d'exposition, définissant l'entrée dans l'état stationnaire. Les hydroxydes de titane en solution issus de la corrosion du métal et ceux de fer issus de la dissolution du dispositif expérimental (co)précipitent pour former des cristallites sub-micrométriques de TiO_2 et des cristallites micrométriques contenant du fer ;
- Entraîne une diminution d'un facteur 2 de la vitesse de corrosion. En effet, la vitesse de corrosion à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ a été établie par des bilans de masse aux alentours de $1\text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ pour les trois matériaux en régime stationnaire contre $2\text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$. Ceci est cohérent avec la baisse de solubilité des espèces de titane en solution rapportée par la littérature dans cette gamme de pH. Dans ces conditions, la vitesse de corrosion semble être pilotée par l'écart à l'équilibre avec la limite de solubilité des espèces de titane en solution ;
- Au bout de 3168 h d'exposition à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, les cristallites qui recouvrent les échantillons sont presque exclusivement en FeTiO_3 . Avant 1587 h d'exposition, à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$, il y a un mélange de cristallites Fe_3O_4 et de FeTiO_3 qui résulterait d'une compétition de teneurs de Ti(OH)_4 et de Fe(OH)_3

en solution à proximité des échantillons. Le changement de nature des cristallites micrométriques n'influence pas significativement les cinétiques de corrosion et précipitation dans ces conditions ;

- Diminue d'un facteur 2 les cinétiques de recouvrement par les cristallites d'ilménite ce qui est lié à la diminution de la vitesse de corrosion ;
- Entraîne une augmentation par un facteur 2 à 4 de la vitesse de prise d'hydrogène pour le Ti10-2-3 et T40/TA6V respectivement et une augmentation de la fraction d'hydrogène absorbée (FHA) pour les trois matériaux. La FHA passe en effet d'une valeur d'environ 1 en régime stationnaire à bas pH à moins de 0,2 à haut pH.

Ainsi, lorsque le milieu primaire subit une diminution de pH dans la plage minimale permise, la vitesse de corrosion diminue ce qui est bénéfique pour la durabilité des matériaux en titane lors du fonctionnement aux alentours de 300 °C. D'un autre côté, la prise d'hydrogène augmente fortement, ce qui semble être lié à l'augmentation de la fraction d'hydrogène absorbé dû à un changement d'étape limitante. Une telle augmentation de la FHA à bas pH favoriserait ainsi la formation d'hydrures lors des phases de refroidissement du réacteur à température ambiante et pourrait entraîner la fragilisation des matériaux à long terme. Il serait tout de même envisageable d'utiliser des alliages de titane en milieu REP sur la gamme de $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$ comprise entre 6,4 et 7,2, sous réserve de bon dimensionnement de pièces du point de vue de la corrosion et de la fragilisation par l'hydrogène.

CHAPITRE IV : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES MECANISMES ET CINETIQUES DE CORROSION

1. Introduction

Le but de cette partie est dans un premier temps de déterminer la possibilité d'augmenter la température d'essai pour accélérer les cinétiques et utiliser ces données pour extrapoler le comportement à long terme des alliages de titane exposés en milieu primaire. En effet, cette procédure est couramment utilisée, notamment dans le cas du zirconium [135], [168], [169]. Pour pouvoir observer des phénomènes de corrosion du zirconium en milieu primaire à 300 °C dans un temps d'essai en laboratoire raisonnable, la température d'essai est généralement augmentée jusque 360 °C ce qui permet d'accélérer les cinétiques [170], les phénomènes en jeu dans les processus de corrosion étant généralement thermiquement activés. Pour avoir un ordre d'idée, il faut environ 365 jours pour atteindre une couche de zircone d'environ 1,5 µm d'épaisseur à 320 °C alors que seulement 50 jours suffisent à 360 °C. La question de ce présent travail est de déterminer si des modifications de comportement des alliages de titane sont observées ou non lorsque la température est augmentée, et dans quelle mesure cette approche pourrait être appliquée au cas présent.

Comme montré dans l'état de l'art, une variation de température entraîne une variation du pK_{eau} et donc du pH du milieu. Le second but de cette étude est donc de décorrélérer l'effet de la température de l'effet du pH sur la vitesse de corrosion du titane afin d'établir dans quelle mesure l'extrapolation pour de plus longues durées à plus basse température est dépendante du changement de température ou du pH.

2. Expériences

D'une part, la compréhension du mécanisme de corrosion à 350 °C sera complétée afin de le comparer à celui établi à 300 °C. Des observations au MEB des oxydes formés sur des échantillons exposés à 350 °C mais aussi à 300 °C seront réalisées. Leur morphologie et leur nature seront caractérisées aux échelles microscopiques et nanométriques. D'autre part, les cinétiques de corrosion précédemment estimées par Bignon à 350 °C et leur extrapolation seront discutées à la lumière des apports effectués dans le

mécanisme et de l'effet « réacteur » quantifié à 300 °C. En effet, le chapitre précédent a montré en section 4.4 que l'effet « réacteur » inhérent au dispositif expérimental soupçonné par Bignon est bien réel.

Les deux campagnes à 300 °C et à 350 °C avaient été effectuées dans la boucle de corrosion en acier inoxydable permettant une vitesse du fluide de 1,3 mm.s⁻¹, à pH_{25 °C} = 10,1. Les échantillons avaient été exposés pendant 100 h et 296 h dans le réacteur en aval et 1750 h dans celui en amont dans la campagne à 350 °C. Ils avaient été exposés pendant 217 h à 1632 h dans le réacteur 2 en aval et 3499 h dans le réacteur 1 en amont dans celle à 300 °C.

3. Résultats

Dans un premier temps, les échantillons utilisés dans le cadre de la thèse de Q. Bignon [5] ont été de nouveau observés afin de poursuivre l'étude de la morphologie des oxydes formés à 350 °C. La morphologie globale des échantillons est ainsi succinctement rappelée par souci de clarté en 3.1.

Dans un deuxième temps, la partie 3.2 présente les cinétiques de corrosion mesurées à l'origine par Bignon. La nouvelle analyse effectuée tient dorénavant compte du biais expérimental afin de discuter par la suite de son impact sur les cinétiques.

Ensuite, de nouvelles caractérisations ont été effectuées pour déterminer la nature des oxydes formés à 350 °C et ainsi identifier l'influence de la température sur leur formation. Elles sont présentées dans la partie 3.3.

Pour finir, dans le but de compléter la compréhension du mécanisme de corrosion du titane à 350 °C mais aussi à 300 °C à pH_{25 °C} = 10,1, l'étude approfondie de phénomènes de corrosion locaux mis en évidence par la nouvelle analyse des échantillons de la précédente thèse a été menée dans la partie 3.4.

3.1. Rappel de la morphologie des oxydes formés à 350 °C

Après 100 heures d'exposition à 350 °C dans le milieu primaire en boucle de corrosion, les surfaces des échantillons ont été observées au MEB en électrons secondaires et sont présentées dans la Figure 65. Deux populations différentes de cristallites ont été identifiées : des grandes et rares cristallites polyédriques de 1 à 5 µm de diamètre et de nombreuses petites cristallites parallélépipédiques ou prismatiques de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de long. Au bout de 1750 h d'exposition à 350 °C, les grandes cristallites ont un diamètre de l'ordre de 11 µm et les petites, de 1 µm. Elles seront appelées respectivement cristallites micrométriques et sub-micrométriques. Concernant la surface du T40, la faible couverture des cristallites sub-micrométriques à cette durée d'exposition a permis l'observation de la surface sans cristallite de l'échantillon (gris moyen sur la Figure 65.a), montrant une certaine porosité de surface ou une dissolution localisée. La dissolution du métal semble dépendre de l'orientation du cristal (voir les trois grains du métal sous-jacent sur la Figure 65.a), et elle semble

être plus prononcée autour des cristallites micrométriques, comme on peut le voir par exemple autour de la cristallite micrométrique de droite (Figure 65.a).

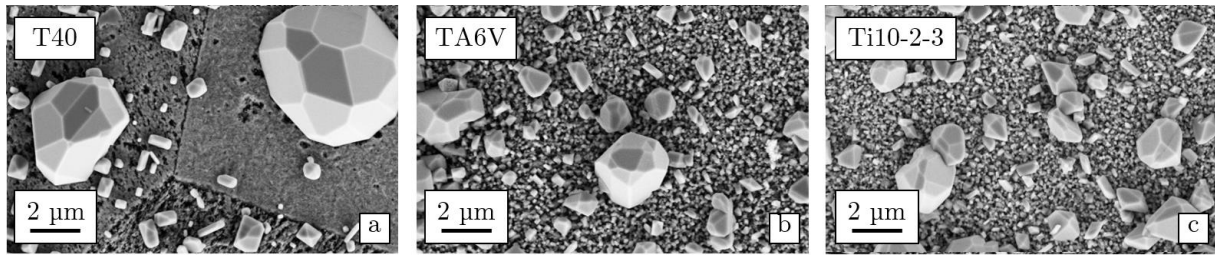


Figure 65 : observations au MEB (électrons secondaires) de la surface des cristallites formées sur du (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 après 100 h d'exposition à 350 °C en eau pressurisée [5].

Des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés pendant 100 h, 296 h et 1750 h à 350 °C en milieu primaire ont été découpés et leurs coupes transverses ont été observées au MEB en électrons secondaires. Elles sont présentées dans la Figure 66 et la Figure 67. Seule l'évolution avec la durée d'exposition de la morphologie du T40 observée en coupe transverse est présentée dans la Figure 66, montrant les cristallites sub-micrométriques et micrométriques indexées par les flèches jaune et orange respectivement dans la Figure 66.c). Elles sont situées au-dessus d'une couche d'oxyde nanométrique qui recouvre entièrement la surface du métal. La Figure 66.d) montre un grossissement de cette couche continue. Ces observations ont également été notées sur le TA6V et le Ti10-2-3 comme illustré dans la Figure 67.

A 350 °C, pour tous les matériaux, des zones locales où le métal est davantage consommé ont été mises en évidence. La présence de ces attaques locales aux alentours des cristallites micrométriques suggérées par les observations de surface dans la Figure 65, est confirmée dans la Figure 66. La relative planéité de l'interface et l'absence d'épaississement significatif sous les cristallites micrométriques laissent penser que ces cristallites protègent le métal de la corrosion. Ces comportements conduisent à une augmentation de l'amplitude de la tortuosité de l'interface métal/oxyde avec la durée d'exposition observée dans la Figure 66 et Figure 67.

On retrouve dans la Figure 66.b et c), les zones où la couche est poreuse, comme l'avait mentionné Bignon [5]. Compte-tenu de la morphologie de ces zones après 1750 h, pointées par les flèches noires dans la Figure 66.c, l'adjectif spongieux semble plus approprié que poreux. Ces zones apparaissent dès 296 h d'exposition à 350 °C aux endroits où le métal a été plus rapidement consommé. En comparant la Figure 66 avec la Figure 67, on peut dire que ce phénomène est moins visible sur le TA6V et le Ti10-2-3 que sur le T40 quelle que soit la durée d'exposition, bien que les tortuosités aient environ la même profondeur entre chaque matériau. Pour le TA6V et le Ti10-2-3, la morphologie des oxydes présents au creux des tortuosités de l'interface oxyde/métal, comme le montre la Figure 67, ressemblerait plutôt à des amas de nanocristallites plus grandes et rondes que les traces d'oxyde dans la couche spongieuse du T40.

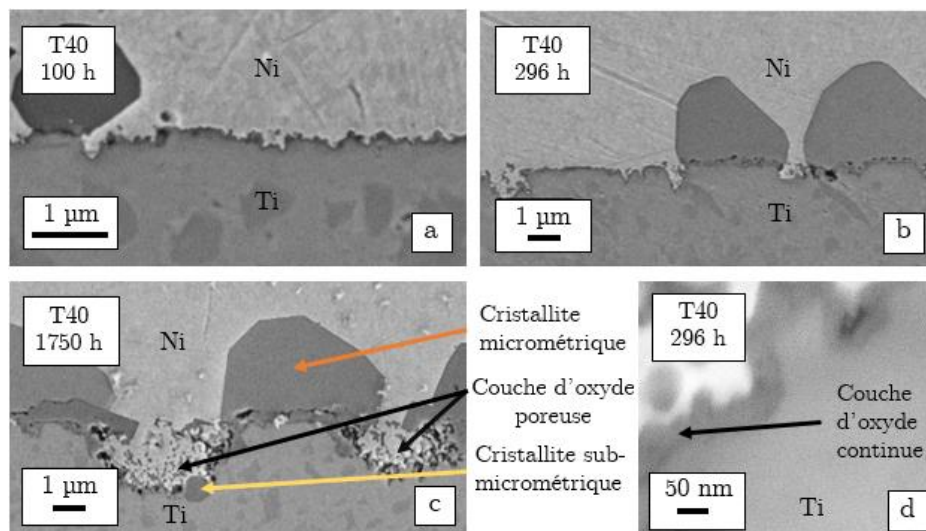


Figure 66 : observations au MEB (électrons secondaires) des coupes transverses du T40¹⁴ après (a) 100 h, (b) 296 h et (c) 1750 h d'exposition à 350 °C en eau pressurisée. Les cristallites micrométriques sont indexées par la flèche orange et les sub-micrométriques par celle jaune. Une couche d'oxyde poreuse dans les creux est pointée par les flèches noires. (d) Grossissement de la couche d'oxyde continue sur du T40 exposé 296 h à 350 °C.

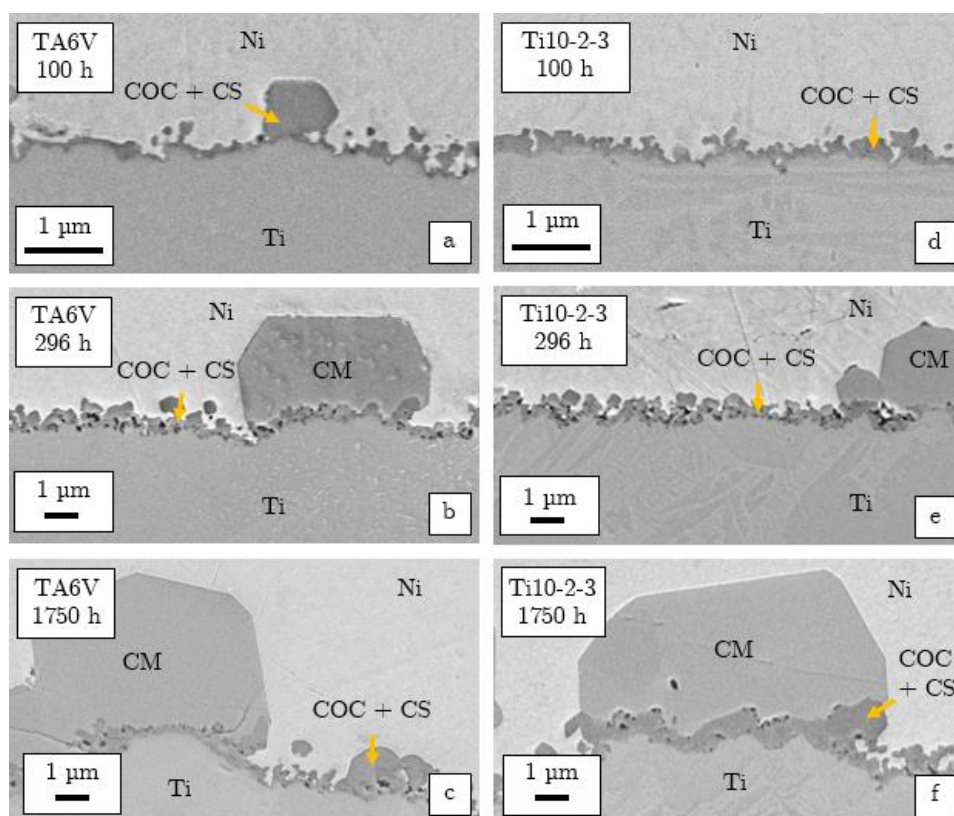


Figure 67 : observations au MEB (électrons secondaires) des coupes transverses du TA6V – (a), (b), (c) – et du Ti10-2-3 – (d), (e), (f) – après (a) et (d) 100 h, (b) et (e) 296 h et (c) et (f) 1750 h d'exposition à 350 °C en eau pressurisée. Les oxydes sont observés entre le nickel de la préparation métallographique et le substrat de titane où CM = Cristallite Micrométrique ; COC = Couche d'Oxyde Continue ; CS = Cristallite Sub-micrométrique.

¹⁴ Images prises par Bignon mais non présentées dans sa thèse.

En conclusion, les avancées obtenues après le travail de Bignon et à partir de ces nouvelles observations, en augmentant la représentativité statistique, sur les expositions du T40, TA6V et Ti10-2-3 menées à 350 °C sont les suivantes [5] :

- Les trois matériaux présentent une stratification d'oxydes semblable à 350 °C à ce qui est observé à 300 °C (Figure 16 – état de l'art) : le métal est recouvert d'une fine couche d'oxyde continue de l'ordre plusieurs dizaines de nm. Des cristallites sub-micrométriques (centaine de nanomètres – 1 µm) et des micrométriques (1 à 10 µm) surmontent cette fine couche.
- Le métal semble se corroder plus rapidement aux alentours des cristallites micrométriques qu'en-dessous d'elles, ce qui rend l'interface métal/oxyde très tortueuse. L'amplitude de la tortuosité augmente avec la durée d'exposition.
- Seul le titane commercialement pur, T40, exposé 296 h et 1750 h à 350 °C possède des zones où la couche d'oxyde située entre les cristallites micrométriques est spongieuse, d'épaisseur allant jusqu'à 1 µm au-dessus de la couche d'oxyde continue, elle-même ayant une épaisseur de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres.

3.2. Discrimination des cinétiques de corrosion à 300 °C et à 350 °C selon les réacteurs d'étude

Dans le but de déterminer précisément la vitesse de corrosion à partir des mesures de variation de masse, les contributions individuelles de chaque phénomène mis en place dans le processus de corrosion (croissance/dissolution de la couche d'oxyde continue, évolution de l'interface oxyde/métal, précipitation) ont été étudiées et estimées à 300 °C et 350 °C. Des cinétiques de corrosion ont été établies dans le travail de Bignon [5] à 300 °C et à 350 °C sans les discriminer selon les réacteurs. Or, le chapitre précédent a montré qu'à 300 °C, un effet dû à la position des réacteurs d'essais dans la boucle de corrosion en acier inoxydable était constaté sur les cinétiques de corrosion.

Le milieu qui passe par le premier réacteur, en amont, provient des résines échangeuses d'ions et est donc purifié à chaque passage de l'eau dans la boucle. En revanche, le milieu passant dans le second réacteur, en aval, provient du premier réacteur sans qu'il y ait purification du milieu : il peut donc contenir des espèces titane et fer supplémentaires en solution, issues de la corrosion se produisant dans le premier réacteur. Ceci aurait provoqué, selon Bignon, une augmentation du taux de précipitation dans le réacteur en aval sans entraîner de modification de la vitesse de corrosion dans les réacteurs. Comme la température est connue pour accélérer les cinétiques de corrosion [94], l'effet « réacteur » pourrait lui aussi être exacerbé à 350 °C ce qui permettrait de conforter cette hypothèse. Dans cette partie, les données obtenues par Bignon pour chaque durée d'exposition ont été retraitées sous un angle différent pour tenir compte de la position des réacteurs d'étude.

3.2.1. *Précipitation*

Comme vu dans la section précédente, les surfaces des échantillons sont recouvertes par des cristallites micrométriques. En analysant les images obtenues au microscope optique des surfaces des échantillons, le taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques a été quantifié pour chaque durée d'exposition.

La Figure 68 présente les cinétiques de taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques pour les trois matériaux à 300 °C et à 350 °C selon les réacteurs d'étude. Elles ont été estimées à partir de 10 images au microscope optique pour chaque durée d'exposition. Notons que l'axe des abscisses dans la Figure 68.a) s'arrête à 4000 h d'exposition à 300 °C alors que celui dans la Figure 68.b) s'arrête à 2000 h à 350 °C.

On voit que les cinétiques de recouvrement par les cristallites micrométriques sont sensiblement linéaires pour tous les matériaux exposés à 300 °C. De plus, il n'y a pas d'effet significatif de la disposition des réacteurs à 300 °C comme l'illustrent les droites tracées dans la Figure 68.a).

A 350 °C, les cinétiques sont au moins deux fois plus rapides qu'à 300 °C : un taux de recouvrement – entre 0,10 et 0,25 selon les matériaux – est atteint au bout de 1750 h à 350 °C alors qu'environ 3500 h sont nécessaires à 300 °C pour atteindre ces mêmes valeurs. En regardant plus attentivement, on remarque que l'effet « réacteur » à 350 °C est bien plus notable qu'à 300 °C. En effet, le taux de recouvrement des échantillons exposés à 350 °C dans le réacteur 1, en amont, est approximativement quatre fois plus faible que celui attendu en supposant valable une extrapolation linéaire des deux seuls jeux de données recueillies pour les échantillons exposés au milieu du réacteur 2 (en aval).

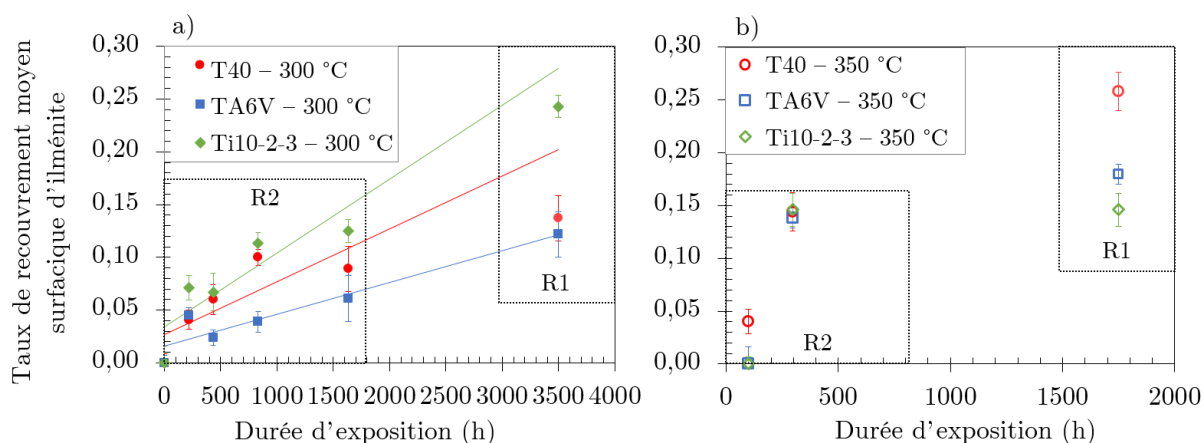


Figure 68 : évolution du taux de recouvrement moyen par les cristallites micrométriques en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 dans le réacteur 1 (R1) et réacteur 2 (R2) à (a) 300 °C et (b) 350 °C. Les mesures ont été faites à partir de 10 observations au microscope optique pour chaque durée et chaque matériau par Bignon [5].

La comparaison entre les deux températures d'exposition selon les réacteurs montre que dans le réacteur 2, les vitesses de recouvrement sont au minimum six fois plus

grandes à 350 °C qu'à 300 °C. Dans le réacteur 1, elles sont en moyenne 1,4 fois plus importantes à 350 °C qu'à 300 °C pour le Ti10-2-3, mais entre 3,4 et 3,8 fois plus élevées pour les deux autres matériaux.

3.2.2. Couche d'oxyde continue et tortuosité de l'interface

Pour les trois matériaux, Bignon a mesuré les épaisseurs de la couche d'oxyde continue pour chaque durée d'exposition à 300 °C et à 350 °C en sélectionnant majoritairement des zones sans cristallites [5].

La Figure 69 montre que son épaisseur augmente avec la durée d'exposition jusqu'à environ 200 h à 300 °C et 100 h à 350 °C. Elle se stabilise ensuite autour de 30 nm et 24 nm pour le T40 et TA6V/Ti10-2-3 respectivement à 300 °C et aux alentours de 40 nm pour le T40 et de 28 nm pour les autres à 350 °C, qu'importe le réacteur d'étude. Ce comportement est identique à celui décrit dans le chapitre précédent et est de type Loria-Haycock.

L'évolution de la profondeur de la tortuosité de l'interface présentée en Figure 66 et en Figure 67 avec la durée d'exposition couplée à la présence de cristallites micrométriques permettent d'estimer la quantité minimale de métal corrodé pour chaque durée d'exposition.

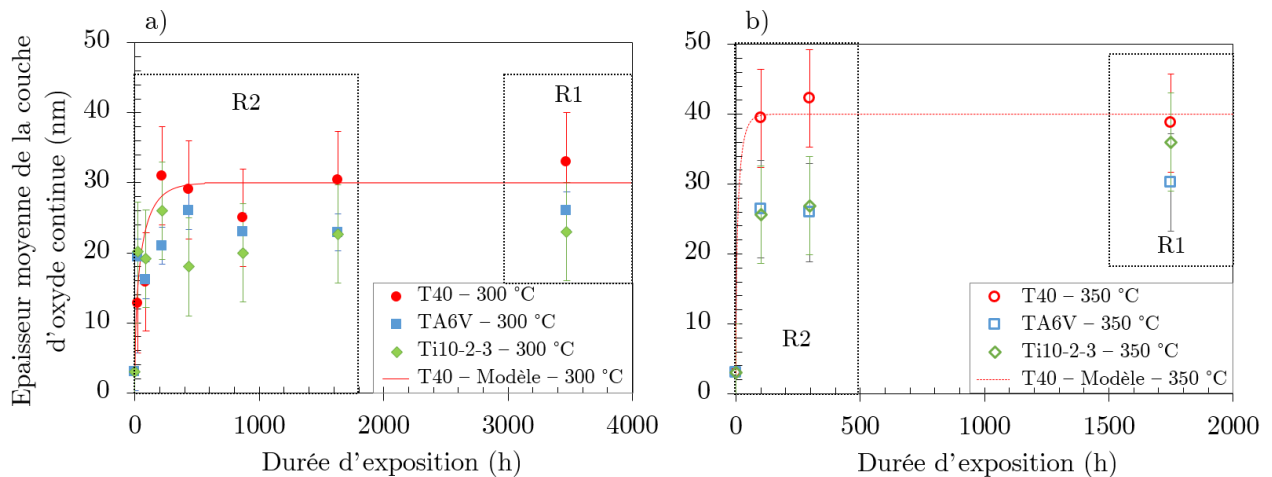


Figure 69 : évolution de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde continue en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 dans le réacteur 1 (R1) et dans le réacteur 2 (R2) à (a) 300 °C et à (b) 350 °C mesuré à partir de 20 images faites au MEB en électrons secondaires.

L'épaisseur d'oxyde continue native a été mesurée par XPS [5].

Dans l'hypothèse où les cristallites micrométriques ralentissent considérablement la corrosion sous elles et précipitent bien au cours de l'exposition, cela voudrait dire que les premières cristallites précipitées représentent un marqueur de la position de l'interface la plus proche de celle avant corrosion.

Cette ligne de référence que l'on peut tracer sur des images prises au MEB (comme illustré dans la Figure 70) sous-estime la position initiale réelle de l'interface puisqu'elle

ne prend pas en compte la corrosion uniforme qui peut avoir eu lieu avant la précipitation des cristallites.

Les creux laissés par la dissolution locale accélérée et plus généralement, les tortuosités de l'interface métal/oxyde par rapport à l'interface supposée initiale (ligne de référence) correspondent à une quantité de métal qui a été corrodée (partie hachurée de la Figure 70). Cette surface de métal corrodé divisée par la longueur de l'image effectuée au MEB correspond à la profondeur équivalente de métal corrodé.

Ces mesures ont systématiquement été effectuées à partir d'images composées d'au moins deux cristallites. La Figure 71 montre en coupe transverse la surface recouverte par une cristallite micrométrique à gauche et une surface non recouverte à droite.

Les zones locales où il y a une consommation accrue de métal et qui ne sont pas forcément situées au pied des cristallites (à droite de la Figure 71) apparaissent souvent moins profondes en coupes transverses au MEB que celles qui le sont (à gauche) puisque la surface aux alentours n'a pas bénéficié du caractère protecteur des cristallites micrométriques. La mesure de cette profondeur serait donc très sous-estimée si cette condition n'était pas respectée.

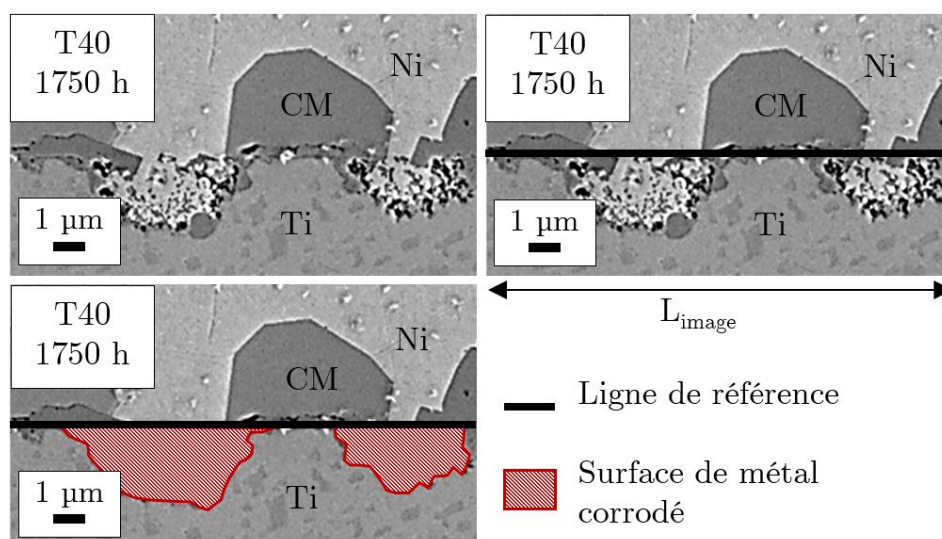


Figure 70 : illustration de la méthode utilisée pour estimer la profondeur équivalente de métal corrodé pour le T40 pris comme exemple, exposé 1750 h à 350 °C en milieu primaire. La ligne noire représente la ligne de référence, supposée marquer la position initiale de la surface de l'échantillon avant corrosion sous les cristallites micrométriques (CM). Les zones de métal corrodé (avec la couche d'oxyde continue et les cristallites sub-micrométriques) sont hachurées en rouge.

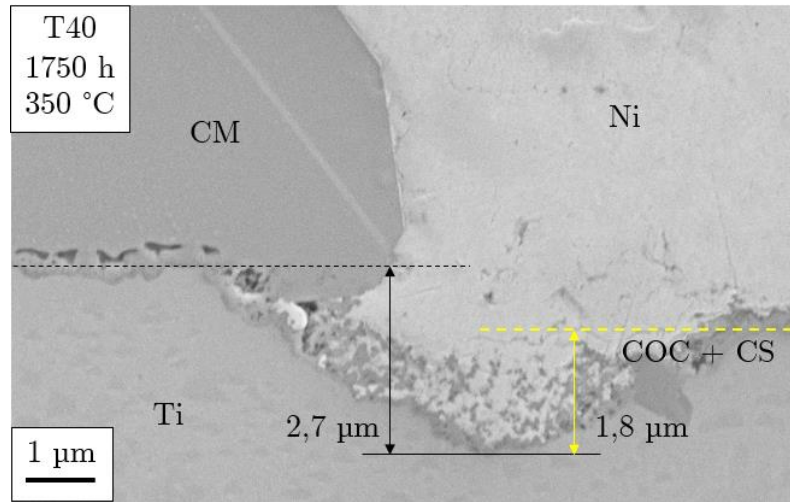


Figure 71 : sous-estimation des mesures de la profondeur équivalente de métal corrodé dans des zones sans marqueur par les cristallites micrométriques (CM) à droite, en jaune, comparé à des mesures dans des zones avec marqueur (CM à gauche). COC = Couche d'Oxyde Continue ; CS = Cristallite Sub-micrométrique.

La profondeur équivalente de métal corrodé a été estimée, pour chaque durée d'exposition, chaque matériau, à 300 °C et à 350 °C, à partir de l'analyse de 20 images MEB.

Les résultats sont présentés dans la Figure 72. Ils ne dépendent pas du réacteur d'exposition, pour les deux températures. Les cinétiques sont affines et quatre à cinq fois plus importantes à 350 °C qu'à 300 °C. Une très légère différence entre matériaux est observée à 350 °C : l'ordonnée à l'origine du TA6V et du Ti10-2-3 est supérieure à celle du T40 et le coefficient directeur de la droite du TA6V est légèrement plus faible (de 1.10^{-4}) que celle du T40 et du Ti10-2-3.

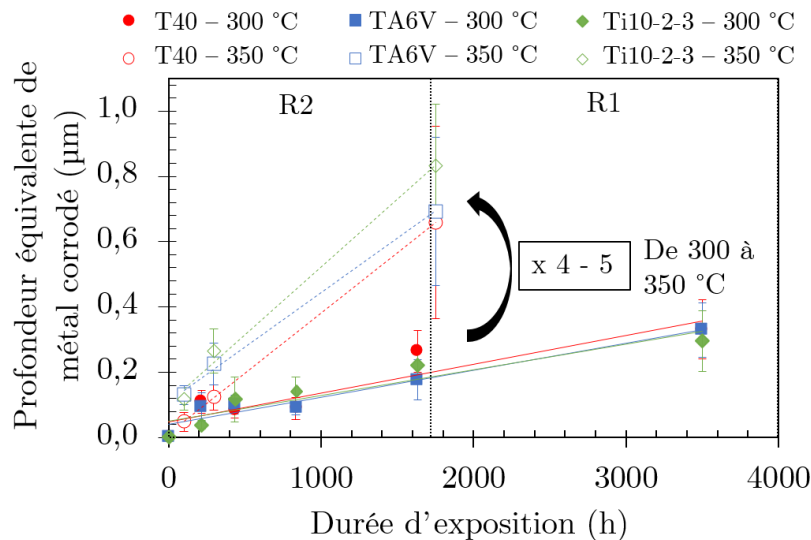


Figure 72 : évolution de la profondeur équivalente de métal corrodé en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 dans le réacteur en amont (R1) et en aval (R2) à 300 °C et à 350 °C, mesurée par [5].

3.2.3. Variation de masse

La variation de masse spécifique moyenne des échantillons des trois matériaux pour chaque durée d'exposition à 300 °C et 350 °C est présentée dans la Figure 73. Pour les trois matériaux, celle-ci est positive pour toute durée d'exposition aux deux températures. En prenant en compte les échantillons exposés seulement dans le réacteur 2, on constate que les cinétiques de prise de masse sont approximativement linéaires. Les prises de masse des échantillons discriminées par réacteur d'exposition sont environ six fois plus élevées à 350 °C qu'à 300 °C.

L'effet « réacteur » a été quantifié dans le chapitre précédent à 300 °C seulement sur les cinétiques de prise de masse. Il est d'un facteur de 1,3 à 1,6 selon les matériaux. Comme l'effet est plus prononcé à 350 °C, il devrait être supérieur à ces valeurs.

Notons que pour toutes les cinétiques présentées, le faible nombre d'essais effectués à 350 °C engendre une confiance toute relative dans les tendances proposées, surtout selon les réacteurs. On remarque néanmoins que ces tendances sont cohérentes avec celles, plus fiables, obtenues à 300 °C et qu'en plus les mêmes tendances sont observées pour trois matériaux différents à chaque fois.

Après exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 à 350 °C, les conclusions établies par Bignon étaient que les cinétiques de prise de masse, de profondeur équivalente moyenne de métal corrodé, du taux de recouvrement par les cristallites micrométriques et de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue avaient le même comportement à 300 °C et à 350 °C avec seulement un effet accélérateur de la température.

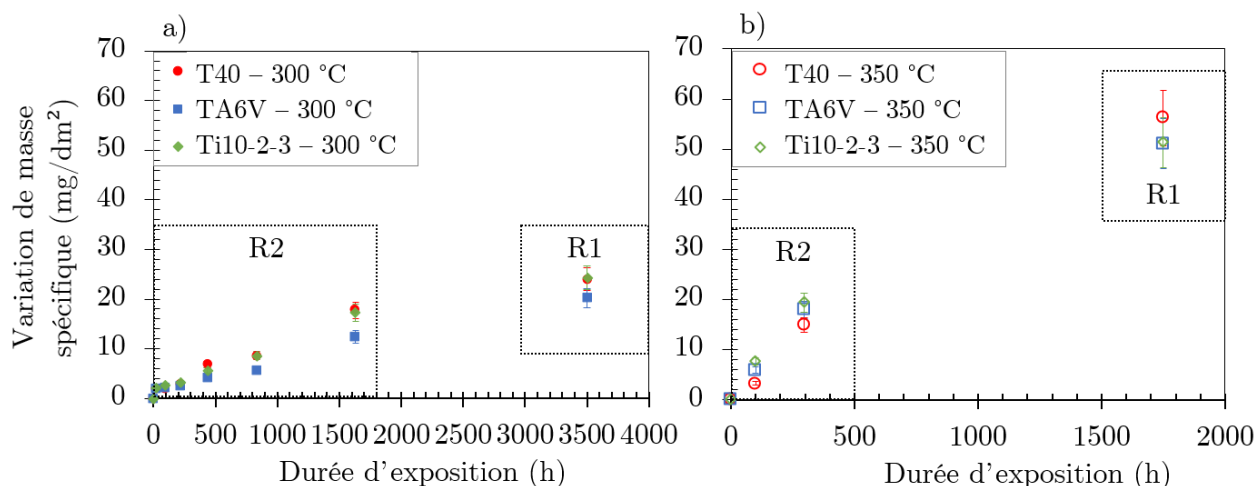


Figure 73 : évolution de la variation de masse spécifique en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 dans le réacteur 1 (R1) en amont et le réacteur 2 (R2) en aval à (a) 300 °C et à (b) 350 °C en milieu primaire, mesurée par [5].

La nouvelle analyse des résultats après la discrimination des résultats par les réacteurs d'essai réalisée dans cette section permet d'ajouter que l'effet « réacteur » :

- Est observé à 300 °C sur les cinétiques de prise de masse ;
- Est observé à 350 °C, sur les cinétiques de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques et de prise de masse ;
- N'est jamais observé sur les cinétiques de profondeur moyenne équivalente de métal consommé ni sur celles d'épaisseur de la couche d'oxyde continue.

Pour conclure cette partie dédiée à une analyse actualisée des résultats obtenus précédemment, il existe de fortes similitudes entre le comportement face à la corrosion à 300 °C et à 350 °C, tant du point de vue morphologique que cinétique.

Ces similarités ont conduit Bignon à supposer que les mêmes oxydes se formaient suivant les mêmes mécanismes de corrosion, l'autorisant à appliquer à 350 °C les mêmes méthodes d'estimation de la vitesse de corrosion qu'à 300 °C. Néanmoins, ces méthodes d'estimation de la vitesse de corrosion sont applicables uniquement si les mécanismes de corrosion sont similaires à 350 °C et à 300 °C.

Bignon n'ayant pas poussé la caractérisation des oxydes formés à 350 °C, celle-ci s'avère nécessaire afin de vérifier la transposabilité à 350 °C des méthodes développées à 300 °C. De plus, une caractérisation plus précise des zones où la couche d'oxyde est spongieuse est nécessaire.

C'est dans ce cadre que de nouvelles observations et caractérisations ont été menées.

3.3. Nature des oxydes formés à 350 °C

Des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés pendant 100 h à 350 °C en milieu primaire ont été analysés par DRX en incidence rasante (0,8 °). La profondeur analysée est inférieure au micromètre. La Figure 74 montre les diffractogrammes obtenus et l'indexation des phases selon les références issues de ICDD [143]. Pour les trois matériaux, la phase Ti- α du métal a été détectée, ce qui signifie que toute l'épaisseur des couches d'oxyde a effectivement été analysée.

Les oxydes formés à la surface des trois matériaux ont été identifiés comme étant du TiO₂ anatase à structure tétragonale et du FeTiO₃ ilménite à structure trigonale. Pour le T40 uniquement, du TiO₂ rutile à structure tétragonale a en plus été détecté (à $2\theta = 27,5^\circ$)¹⁵.

¹⁵ Pour les trois matériaux, le pic détecté à $2\theta = 43,3^\circ$ devrait correspondre à la présence d'impuretés de cuivre, de structure cubique. Elles pourraient provenir de résidus d'usinage non supprimés lors du polissage manuel des parties difficilement accessibles des échantillons (trous de 1 mm de rayon, congés d'éprouvettes de traction).

La nature des oxydes formés sur les échantillons exposés 1750 h à 350 °C a aussi été caractérisée par photoélectrochimie en estimant leur énergie de gap. La littérature permet ensuite d'associer cette énergie à la nature de l'oxyde associé.

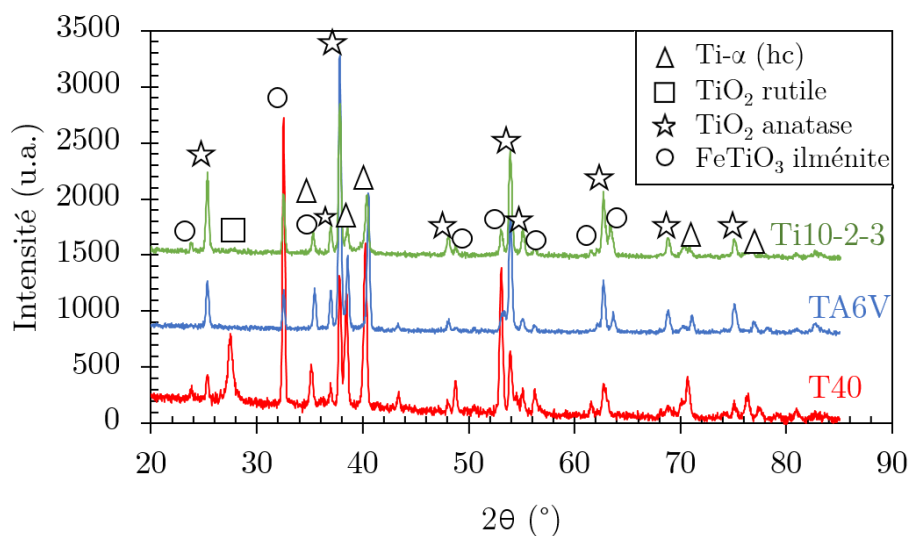


Figure 74 : diffractogrammes obtenus par DRX en incidence rasante à 0,8 ° sur du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 100 h à 350 °C en milieu primaire dans le réacteur 2.

A chaque potentiel appliqué, pour le T40, trois gaps ont été estimés à des énergies de 3,0 eV (en jaune dans la Figure 75), de 3,2 eV (en bleu) et de 3,5 eV (en noir) alors que pour le TA6V et le Ti10-2-3 seuls les gaps à 3,2 eV et à 3,4 eV ont été identifiés. Les gaps à 3,0 eV et 3,2 eV ont aussi été obtenus dans le chapitre précédent (Section 3.2.2.1.2 – Chap. III) et ont été associés à du rutile et de l'anatase respectivement. La nature du semi-conducteur avec un gap de 3,4 – 3,5 eV est plus difficile à déterminer et sera discutée ultérieurement (4.2.1).

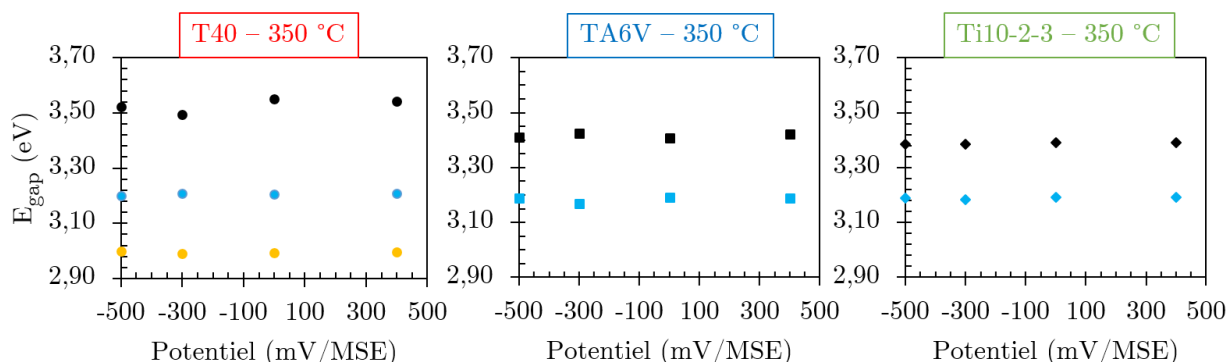


Figure 75 : évolution des énergies de gap des oxydes formés sur le T40, TA6V et le Ti10-2-3 avec le potentiel appliqué après exposition 1750 h à 350 °C en milieu primaire. Elles ont été estimées par photoélectrochimie, après analyse des ruptures de linéarité de la courbe du photocourant en fonction de l'énergie des photons incidents pour chaque potentiel appliqué.

L'analyse du photocourant en fonction du potentiel appliqué, pour une énergie fixée à 3,17 eV (qui ne prend donc en compte que la contribution de l'oxyde avec un gap de 3,0 eV), a montré qu'il augmente de manière monotone avec le potentiel imposé.

Ce comportement est caractéristique d'un semi-conducteur de type n. Le même résultat a été obtenu en fixant l'énergie des photons à 3,32 eV puis à 3,7 eV comme l'indique la Figure 76 de manière à prendre en compte les contributions de tous les oxydes détectés. Ce sont donc tous des semi-conducteurs de type n.

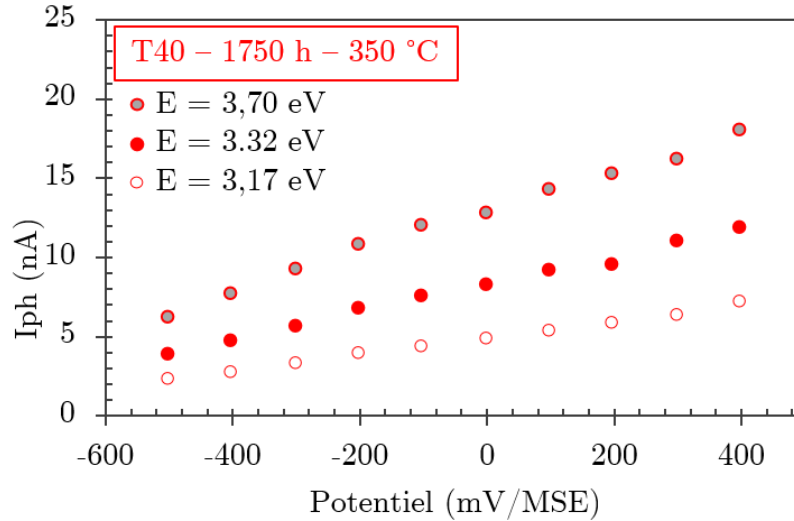


Figure 76 : évolution du photocourant en fonction du potentiel appliqué à diverses énergies des photons fixées de manière à estimer le type de semi-conduction des oxydes formés après exposition du T40 1750 h à 350 °C en milieu primaire. Les mêmes tendances ont été observées pour le TA6V et le Ti10-2-3.

La nature des cristallites micrométriques a été identifiée par spectroscopie μ -Raman sur les trois matériaux exposés en milieu primaire à 350 °C pendant 296 h et 1750 h. Cependant la résolution spatiale de la technique (environ 1 μm^3), ne permet la distinction entre les cristallites sub-micrométriques et l'oxyde continu. La Figure 77.a) montre le spectre Raman obtenu au niveau des cristallites micrométriques sur le T40 exposé pendant 1750 h à 350 °C, comparé au spectre de référence de l'ilménite [145].

Sur tous les matériaux et pour toutes les durées d'exposition étudiées, les cristallites micrométriques ont été identifiées comme étant du FeTiO_3 ilménite. Les spectres obtenus après l'analyse combinée de l'oxyde de surface et des cristallites sub-micrométriques formés après 1750 h d'exposition à 350 °C du T40 et du TA6V sont présentés dans la Figure 77.b).

Le TiO_2 rutile et le TiO_2 anatase ont été identifiés pour le T40 alors que seul le TiO_2 anatase a été identifié pour le TA6V et le Ti10-2-3 (non représenté sur la figure pour plus de clarté). Les mêmes résultats et tendances ont été observés sur les échantillons exposés 296 h à 350 °C.

Comme seule la phase anatase a été détectée dans les analyses μ -Raman et DRX effectuées sur les échantillons de TA6V et de Ti10-2-3, les cristallites de TiO_2 et la couche d'oxyde continue ont été assignés à la phase anatase. A l'inverse, pour le T40, les techniques utilisées n'étant pas suffisamment résolues dans l'espace, l'identification de la phase de la couche d'oxyde continue et celle des cristallites n'a pas pu être différenciée à ce stade.

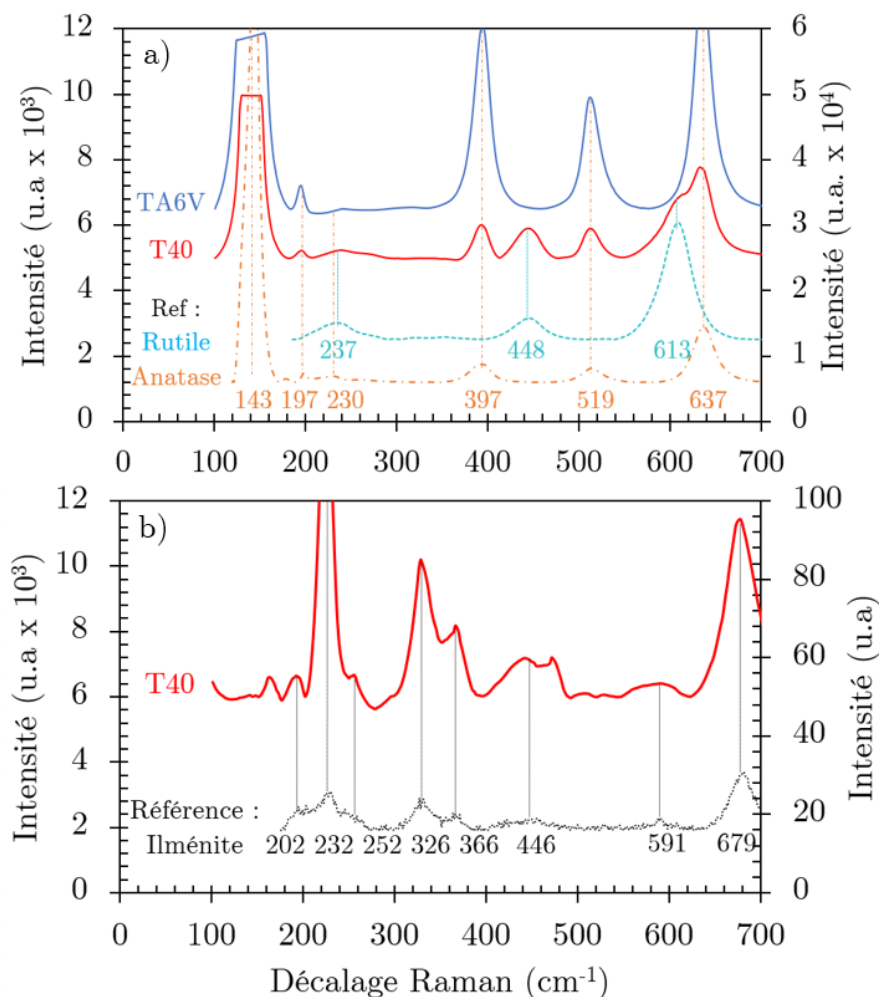


Figure 77 : spectres Raman effectués sur la surface du T40 et du TA6V après 1750 h d'exposition à 350 °C dans le but d'identifier la nature des différentes cristallites. Bandes Raman obtenues en sondant (a) des cristallites sub-micrométriques et de l'oxyde de surface du T40 et du TA6V et (b) une cristallite micrométrique du T40. Elles ont été comparées avec les spectres de référence de l'ilménite, du rutile et de l'anatase [145].

Le présent travail a permis de compléter les informations manquantes sur la nature des oxydes formés :

- Les mêmes phases ont été détectées à 300 °C et à 350 °C. L'élévation de la température de 50 °C n'a donc pas modifié la nature des phases formées.
- Les cristallites micrométriques sont en FeTiO_3 ilménite et celles sub-micrométriques en TiO_2 anatase.
- La présence de rutile est détectée seulement pour le T40 : des caractérisations à l'échelle nanométriques sont nécessaires pour déterminer la nature de la couche d'oxyde continue sur ce matériau.
- Ces caractérisations fines permettraient d'investiguer la nature des zones spongieuses mises en évidence par Bignon et observées à 350 °C.

3.4. Etude locale de la couche d'oxyde

3.4.1. Morphologie des phénomènes locaux

Dans le but de quantifier statistiquement les phénomènes locaux observés dans la couche d'oxyde, des observations supplémentaires au MEB en coupe transverse ont été effectuées sur les échantillons de T40 exposés 100 h, 296 h et 1750 h à 350 °C.

Sur les 150 µm à 200 µm d'interface analysés au MEB après exposition 1750 h et 296 h respectivement, les zones avec une couche d'oxyde spongieuse n'ont été observées que dans des creux d'une profondeur supérieure à environ 400 – 500 nm. Cette profondeur n'est pas encore atteinte à 100 h d'exposition à 350 °C où les tortuosités sont plutôt de l'ordre de 300 nm de profondeur.

Dans l'hypothèse où ce phénomène serait corrélé à la profondeur de métal corrodé, cela signifierait qu'il devrait aussi être présent à 300 °C dès que les tortuosités atteignent 400 à 500 nm de profondeur. Des mesures de profondeur de tortuosités ont donc été effectuées sur les échantillons de T40 exposés le plus longtemps à 300 °C, soit 3499 h. 300 µm d'interface ont été observés au MEB en électrons secondaires le long de la surface des échantillons. Un exemple de mesure à deux endroits différents est présenté dans la Figure 78. Il est d'ailleurs important de noter que dans ces zones, la couche d'oxyde continue de plusieurs dizaines de nanomètres est toujours observable comme le montre cette figure.

A 3499 h à 300 °C, la plupart des tortuosités sont supérieures à 500 nm et les zones de couche d'oxyde spongieuse sont observées lorsqu'il n'y a pas de cristallites d'ilménite directement en contact avec la couche d'oxyde continue.

En résumé, une couche d'oxyde spongieuse apparaît dans les creux laissés par la dissolution accélérée localement lorsqu'ils atteignent une profondeur supérieure à 400 – 500 nm seulement pour le T40, qu'il soit exposé à 300 °C ou à 350 °C. Avant cette profondeur limite, la couche d'oxyde est composée de la couche d'oxyde continue et des cristallites sub-micrométriques. Ensuite, elle est en plus composée de zones avec une couche spongieuse s'étendant jusqu'à 1 µm en profondeur qui tendent à se généraliser lorsque la durée d'exposition augmente.

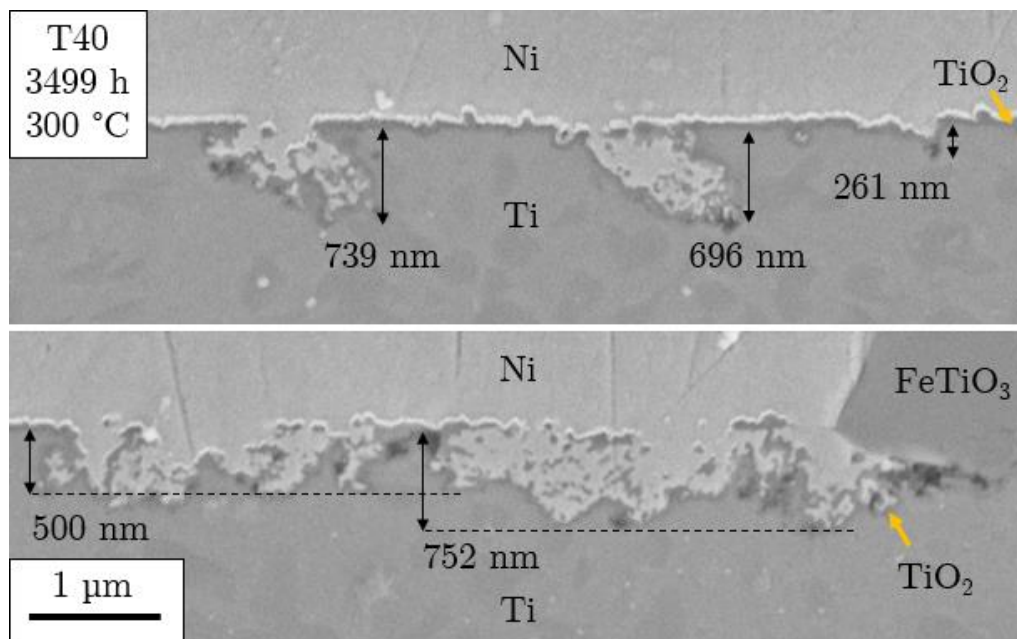


Figure 78 : exemple de profondeur des tortuosités obtenues après 3499 h d'exposition à 300 °C du T40 en milieu primaire, illustrant la présence de zones spongieuses d'oxyde au sein des creux profonds.

Un phénomène supplémentaire a été observé sur les échantillons de T40 exposés à 350 °C. Dans certaines zones même sans cristallites sub-micrométriques, un épaissement local de la couche d'oxyde de plusieurs centaines de nanomètres est constaté.

La Figure 79 illustre ces deux types de zones d'intérêt, qu'on nommera zone 1 (couche spongieuse) et zone 2 (épaissement de la couche d'oxyde), observées en coupe transverse au MEB en électrons secondaires sur du T40 exposé 296 h à 350 °C. Aucune zone 2 n'a été observée sur les échantillons exposés à 300 °C. L'étude statistique montre que sur 150 µm d'interface analysés sur les échantillons exposés 296 h et 1750 h, le taux d'occupation de la surface non recouverte par l'ilménite par la zone 2 est de 9 % à 296 h et augmente à 72 % au bout de 1750 h d'exposition à 350 °C. Ce type de zone 2 n'a jamais été clairement identifié sur le TA6V et le Ti10-2-3.

Un point marquant que l'on constate sur la Figure 79 est que la couche d'oxyde continue nanométrique est facilement visible à droite des images (dans les zones 1), mais qu'elle devient particulièrement difficile à discerner dans les zones 2, à gauche. Habituellement et seulement pour le T40, elle se distingue des cristallites sub-micrométriques issues de la précipitation par une différence de contraste observée en électrons secondaires.

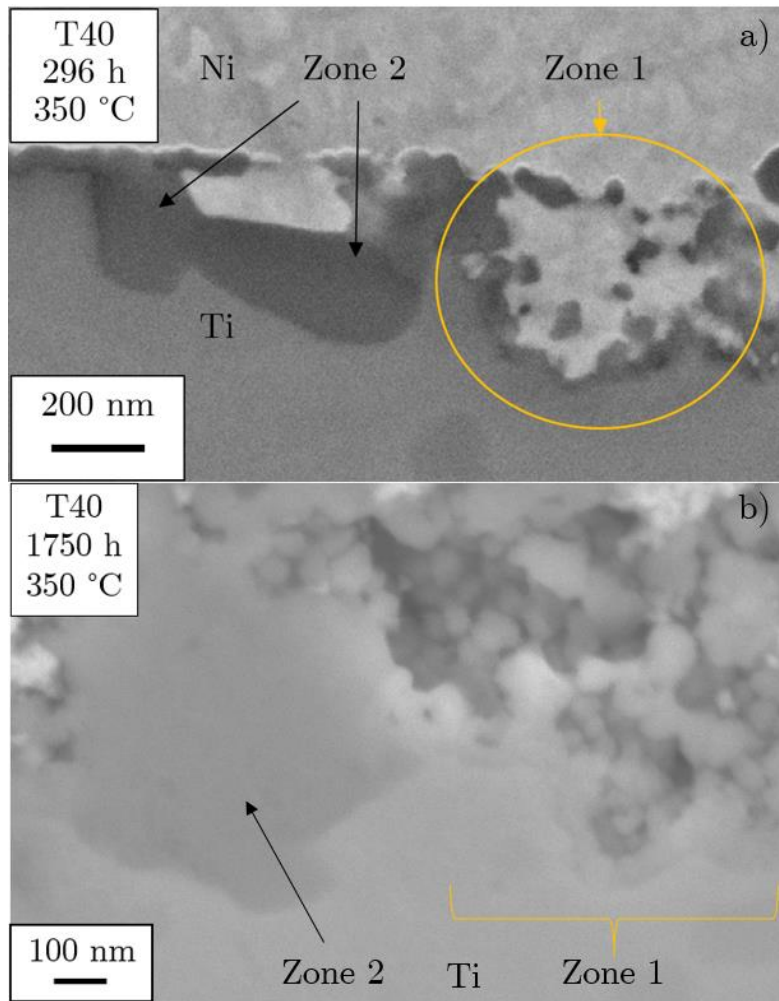


Figure 79 : observations au MEB en électrons secondaires des deux types de zones (1 indiquée en jaune et 2 pointée par des flèches noires) visibles en coupe transverse du T40 exposé à 350 °C pendant (a) 296 h et (b) 1750 h.

En conclusion, l'approfondissement des observations des échantillons en coupe au MEB a permis de montrer deux points essentiels.

D'une part, la couche spongieuse observée sur le T40 est non seulement présente à 350 °C dès 296 h d'exposition, mais aussi à 300 °C dès 3499 h d'exposition.

D'autre part, le second phénomène local observé sur le T40 est la présence de zones d'épaississement local d'oxyde où la couche d'oxyde continue devient difficilement visible au MEB. La surface occupée par ces zones d'oxyde plus épais augmente avec la durée d'exposition.

Contrairement à la couche spongieuse, cet épaississement local ne semble pas particulièrement prendre naissance dans des zones spécifiques telles que le creux de tortuosités suffisamment profondes (> 400 – 500 nm).

3.4.2. Nature des phénomènes locaux

Comme vu précédemment, des phénomènes locaux ont été observés sur le T40 à 300 °C et à 350 °C. De plus, les zones d'intérêt sont plus nombreuses et plus visibles lorsque la durée d'exposition augmente. Ces deux points justifient le choix d'échantillons de T40 exposés à 300 °C et 350 °C aux durées les plus longues, *i.e.* 3499 h et 1750 h respectivement, pour identifier la nature de ces zones particulières à l'échelle submicronique.

3.4.2.1. *DRX*

Avant d'effectuer une caractérisation à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission MET-ASTAR pour identifier la nature des oxydes formés dans ces zones dites 1 et 2, une vérification globale par DRX de la nature et de la structure cristallographique des oxydes formés est effectuée sur les échantillons de T40 exposés 3499 h à 300 °C et 1750 h à 350 °C.

Les diffractogrammes obtenus par DRX dans la Figure 80 montrent que les mêmes oxydes ont été identifiés après une exposition de 3499 h à 300 °C et de 1750 h à 350 °C. Les références des indexations sont les mêmes que celles du diffractogramme obtenu après 100 h d'exposition à 300 °C dans la section 3.3. Pour toutes ces durées d'exposition et températures, l'ilménite, l'anatase et le rutile sont détectés. Contrairement aux observations du chapitre précédent lors du travail à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ ($\text{pH}_{25\text{ °C}} = 9,1$), il n'y a pas eu de changement de nature d'oxydes avec la durée d'exposition aux deux températures à $\text{pH}_{25\text{ °C}} = 10,1$ ¹⁶.

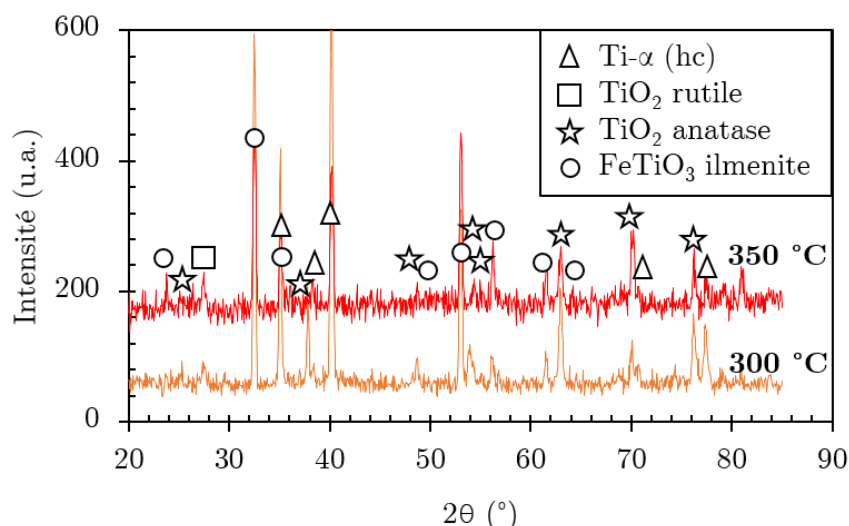


Figure 80 : diffractogrammes obtenus par DRX en incidence rasante à 5 ° sur du T40 exposé 3499 h à 300 °C (orange) et 1750 h à 350 °C (rouge) en milieu primaire.

¹⁶ De plus, le pic de cuivre n'est pas observé, ce qui est cohérent avec une pollution liée à un échantillon plutôt qu'au milieu ou au dispositif expérimental.

3.4.2.2. *MET-ASTAR*

Une lame mince a été préparée par FIB-SEM de l'échantillon de T40 exposé 1750 h à 350 °C pour étudier plus précisément à l'aide d'un MET les zones 1 et 2 décrites précédemment. A titre de comparaison, une seconde lame mince a été préparée à partir du T40 exposé 3499 h à 300 °C. Dans les deux cas, des précautions ont été apportées lors de leur prélèvement. Les zones recouvertes par des cristallites d'ilménite ont été évitées puisque les zones 1 ne sont jamais présentes sous des cristallites d'ilménite et les zones 2 le sont très rarement (une occurrence sur les centaines de micromètres observés).

Les zones d'intérêt 1 et 2 sont représentées en champ clair dans la Figure 81.a) pour la plus longue durée d'exposition à 350 °C et dans la Figure 81.c) pour celle à 300 °C. Les zones de type 1 ont été encadrées en jaune et celles de type 2, entourées en noir.

La nature de la couche d'oxyde spongieuse et de cet oxyde épaissi a été déterminée par MET-ASTAR. La Figure 81.b et d) montre que dans la zone 1 (carrés jaunes), pour les deux températures d'exposition, le rutile a été exclusivement détecté, tandis qu'un mélange de rutile et d'anatase a été détecté dans les zones 2 (entourées en noir).

La couche d'oxyde spongieuse est composée de nanograins de rutile (Figure 81.b et d) ; elle est plus compacte sur les 50 à 100 premiers nanomètres d'épaisseur environ en contact avec le métal. Les zones d'épaississement local de l'oxyde sont composées de grains de plusieurs centaines de nanomètres d'anatase, qui sont en contact direct avec le métal et recouverts d'une fine couche de nanograins de rutile¹⁷.

¹⁷ Les quelques nanograins de rutile identifiés comme tels à l'interface entre l'anatase et l'alliage dans la Figure 81.b) sont probablement des artefacts d'indexation.

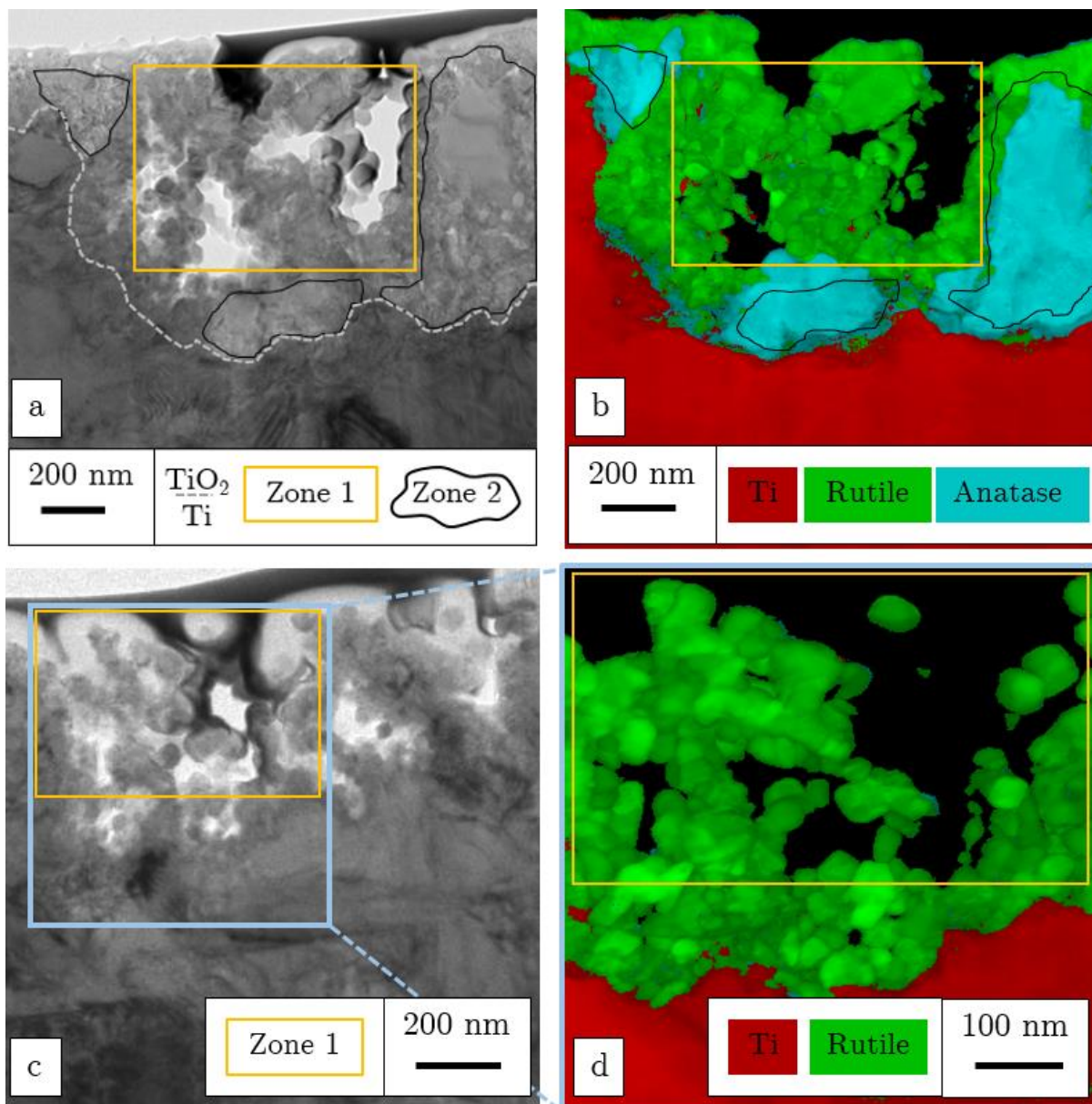


Figure 81 : observations des zones d'intérêt en coupe transverse d'une lame mince du T40 exposé (a,b) 1750 h à 350 °C et (c,d) 3499 h à 300 °C. (a,c) Images prises au MET en champ clair de la lame mince montrant la zone 1 en jaune et les zones 2 en noir. (b,d) Caractérisations par MET-ASTAR de la nature des oxydes, montrant le titane métallique en rouge, le rutile en vert et l'anatase en bleu.

3.4.2.3. Profil de concentration du titane et de l'oxygène dans le substrat

La diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique du titane est une grande problématique de fragilisation du matériau à haute température pour les domaines comme l'aéronautique (*cf.* Chap. I). Bignon a montré qu'au bout de 434 h d'exposition à 300 °C, aucune présence d'oxygène n'avait été détectée par STEM-EDX au-delà de 50 nm dans le substrat et les essais de nanoindentation ont mis en évidence qu'aucun durcissement lié à la présence d'oxygène n'était remarqué au-delà de 1 µm après 434 h d'exposition à 300 °C ni au bout de 1750 h d'exposition à 350 °C [5]. Le but de ce

paragraphe est de compléter ces informations en déterminant, si de l'oxygène est incorporé au substrat métallique et y diffuse en solution solide.

La cartographie STEM-EDX et les profils de concentration du titane et de l'oxygène ont été réalisés sur les lames MET précédemment décrites. Ils sont présentés dans la Figure 82 pour du T40 exposé 3499 h à 300 °C en a) et 1750 h à 350 °C en b). Les profils sont réalisés le long de 2,3 µm de profondeur et intégrés sur une large bande de 500 nm (représentée en bleu). Ils passent, Figure 82.a) par une zone de type 1 de l'ordre de 500 nm d'épaisseur où la couche d'oxyde est spongieuse à 300 °C, et Figure 82.b) par une zone de type 2 de l'ordre de 1 µm d'épaisseur à 350 °C. Il convient toutefois d'être particulièrement prudent lors de ce type d'analyse : il est bien connu que l'oxygène, élément léger, est mal détecté par spectroscopie EDS.

Dans la Figure 82.a), la cartographie en oxygène met bien en évidence l'alternance de zones de type 1 et d'autres où seule la couche d'oxyde de plusieurs dizaines de nanomètres est observée, même sans présence de cristallites d'ilménite. Pour les deux températures et dans les deux types de zone (Figure 82.a et b), les profils EDS montrent une forte augmentation de la concentration en oxygène près de l'interface dépôt protecteur/oxyde et une diminution franche à l'interface oxyde/métal avec une résolution de quelques nanomètres. L'intensité mesurée du signal d'oxygène dans le substrat était inférieure à la limite de sensibilité de l'EDS. Aucun gradient de signal d'oxygène n'a été détecté dans le métal à partir de l'interface oxyde/métal. La concentration en titane, quant à elle, augmente avec la profondeur et est la plus élevée dans le substrat. Notons que l'augmentation du signal de Ti dans le volume du métal observable seulement dans la Figure 82.a) est simplement due à l'augmentation de l'épaisseur de la lame mince qui a une géométrie trapézoïdale plus large à la base qu'au sommet (mise en évidence sur l'image STEM en champ clair avec la diminution de la transparence aux électrons vers le bas de l'image).

L'identification de la nature et de la morphologie des oxydes présents dans la zone de type 2 (encadrée en bleu Figure 82.b dans l'image en champ clair et présentée à droite) du T40 exposé 1750 h à 350 °C a aussi été effectuée par MET-ASTAR. La morphologie de l'interface interne métal/oxyde, particulièrement curviligne, ressemble fortement à ce qui a été observé au MEB dans la zone 2 de la Figure 79 en haut. Dans cette zone, la couche de rutile n'est pas continuellement collée aux gros grains d'anatase qu'elle recouvre, même en l'absence de zone de type 1. La Figure 81.b) ne permettait pas d'observer cela puisque les grains d'anatase, hors zone 1, semblaient collés à ceux de rutile.

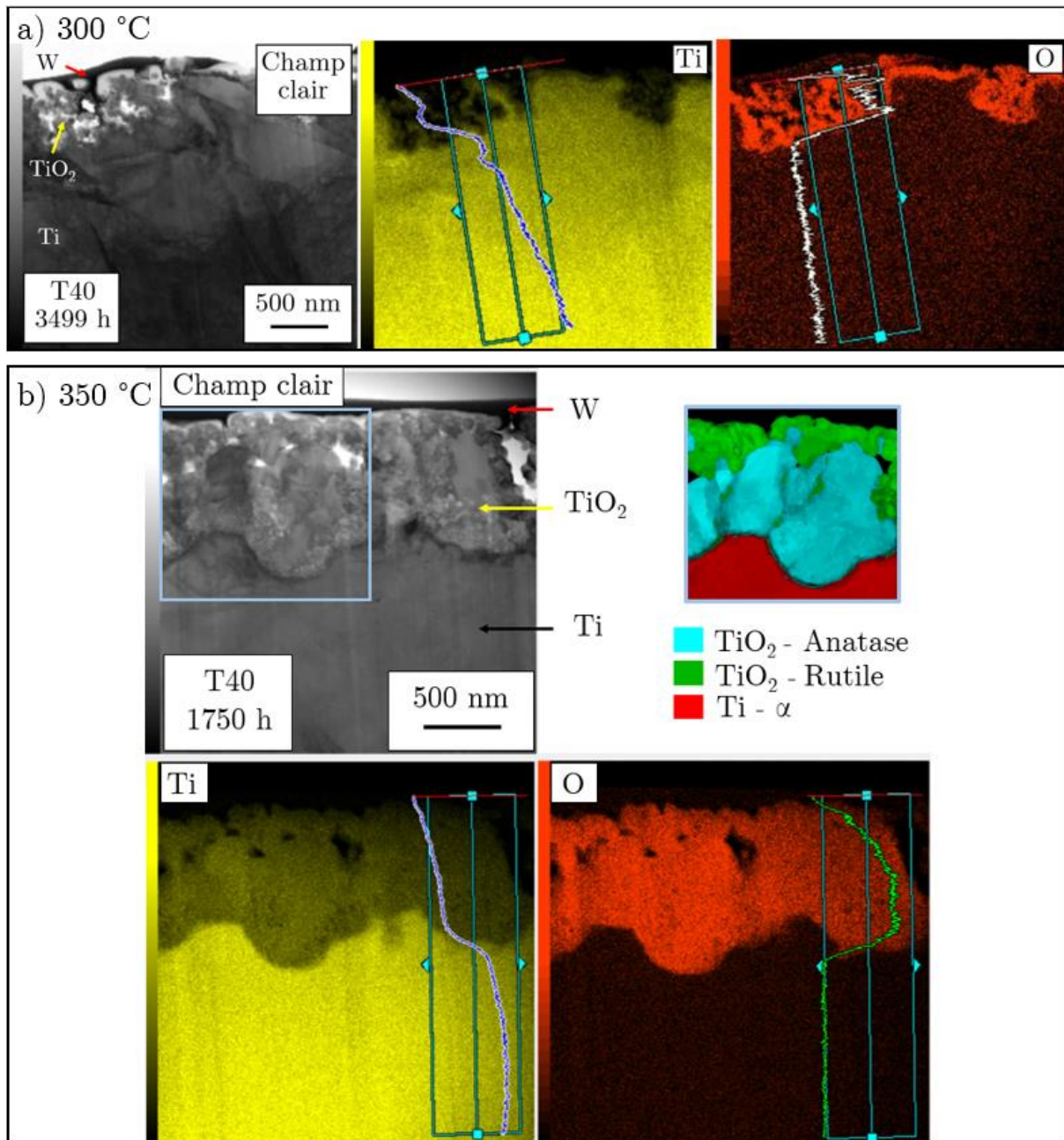


Figure 82 : image STEM à champ clair et cartographies EDS du Ti (en jaune) et O (en rouge) (raies $K\alpha$) avec profils d'intensité brute des raies $K\alpha$ du Ti et de l'O en overlay intégrés sur la zone soulignée par un rectangle bleu dans un échantillon de T40 exposé (a) 3499 h à 300 °C et (b) 1750 h à 350 °C en milieu primaire. La flèche rouge indique le dépôt protecteur en W de la lame mince. L'oxyde est indexé par la flèche jaune sur le substrat de Ti. En (b), caractérisation par MET-ASTAR de la nature des oxydes, montrant le titane métallique en rouge, le rutile en vert et l'anatase en bleu de la zone 2 encadrée en bleu dans l'image en champ clair.

En conclusion, les mêmes oxydes sont observés pour les trois matériaux à 350 °C et à 300 °C, c'est-à-dire des cristallites micrométriques de FeTiO_3 et des sub-micrométriques de TiO_2 au sommet d'une couche continue nanométrique de TiO_2 , qui recouvre le substrat.

L'interface entre le métal et l'oxyde devient d'autant plus tortueuse que la durée d'exposition et la température augmentent, et il semble qu'aucune dissolution significative ne se produise sous les cristallites de FeTiO_3 . Le taux de recouvrement par ces cristallites augmente linéairement avec la durée d'exposition aux deux températures.

Cependant, il existe quelques différences entre les matériaux, illustrées dans le schéma (Figure 83). D'une part, une remarquable couche d'oxyde spongieuse constituée de nanograins de rutile (zone de type 1) surmonte les creux laissés par la consommation locale de métal, seulement sur le T40 et au-delà de 296 h d'exposition à 350 °C, ou au-delà de 3499 h à 300 °C. D'autre part, seul le T40 présente, au-delà de 296 h d'exposition à 350 °C, des zones d'oxyde plus épaisses identifiées comme des grands grains d'anatase, qui sont recouverts d'une fine couche de rutile à grains nanométriques (zone de type 2). Le reste du matériau, hors zones 1 et zones 2, est recouvert d'une fine couche d'oxyde continue de rutile d'une épaisseur de l'ordre de 40 nm à 350 °C. La proportion de ces zones de type 1 et 2 augmente avec la durée d'exposition.

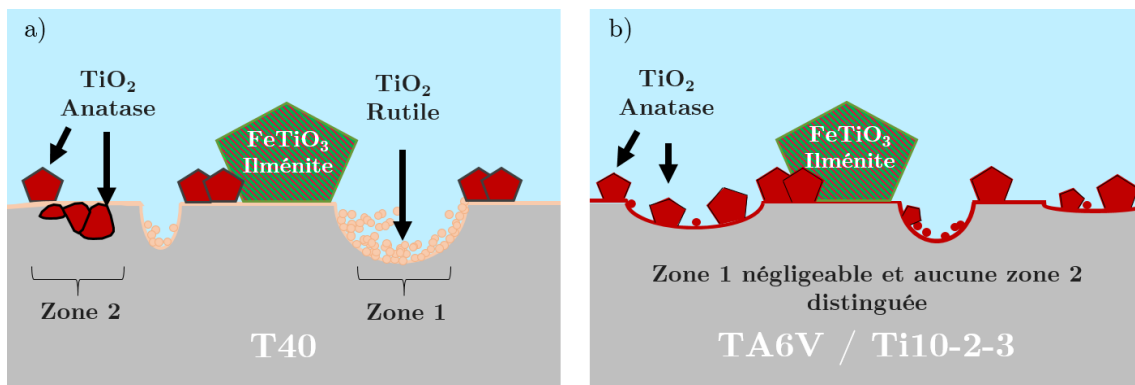


Figure 83 : schéma de la couche de produits de corrosion obtenue à 350 °C en milieu primaire sur du (a) T40 et (b) TA6V et Ti10-2-3. Dans (a), les zones de type 1 et 2 sont représentées.

Pour le TA6V et le Ti10-2-3, aucune couche spongieuse remarquable n'a été observée. La morphologie des oxydes qui y sont également observés ressemble à un amas de nanocristallites plutôt qu'à une couche spongieuse. De plus, le seul oxyde de titane détecté a été de l'anatase qu'importe la technique de caractérisation. La couche d'oxyde continue et les cristallites sub-micrométriques de ces matériaux sont donc en anatase comme à 300 °C. Aucune zone de type 2 n'a été remarquée.

En résumé, le résultat important mis en évidence par l'étude MET-ASTAR est que, pour le T40 à 350 °C, et seulement pour ce matériau à cette température, l'anatase est détecté non seulement dans les cristallites micrométriques, mais aussi sous la couche continue nanométrique de rutile.

4. Discussion

4.1. Effet de la disposition des réacteurs sur la corrosion

L'influence de la position des échantillons dans la boucle par rapport à celle des résines échangeuses d'ions, c'est-à-dire dans le réacteur R1 en amont ou R2 en aval, a été observée sur les cinétiques du taux de recouvrement de surface par les cristallites d'ilménite (Figure 68) et sur les cinétiques de prise de masse (Figure 73). Les autres caractéristiques telles que la linéarité de l'évolution avec le temps de la profondeur équivalente de métal consommé observée dans la Figure 72 et la constance de l'épaisseur limite de la couche d'oxyde continue (Figure 69) n'ont pas été affectées par la position des échantillons dans la boucle malgré la différence de chimie des milieux entre R1 et R2.

Ainsi, l'effet « réacteur » est clairement exacerbé à 350 °C sur les cinétiques liées à la précipitation (taux de recouvrement) alors qu'il n'affecte pas celles liées à la consommation du matériau (épaisseur de métal consommé, constance de l'épaisseur limite de la couche d'oxyde continue). Ce comportement est en accord avec les conclusions obtenues après l'étude à 300 °C : l'hypothèse d'un effet de la position des réacteurs, induisant une différence de concentration ionique en espèces de titane et de fer entre les réacteurs, sur le taux de précipitation mais pas sur la vitesse de corrosion semble être valide tant que le recouvrement par l'ilménite n'est pas total.

4.2. Influence de la température sur les mécanismes et cinétiques de corrosion

4.2.1. Nature des oxydes formés

Les analyses complémentaires menées dans ce travail à 350 °C grâce à l'apport de la DRX, de la photoélectrochimie et de la spectroscopie μ -Raman (section 3.3) ont permis de déterminer que la nature globale des oxydes pour les trois matériaux n'évoluait ni avec la température ni avec la durée d'exposition : il y a bien formation de cristallites sub-micrométriques de TiO₂ anatase et de cristallites micrométriques de FeTiO₃ pour toutes les durées d'exposition. La couche d'oxyde nanométrique est en TiO₂.

Les analyses en photoélectrochimie ont détecté, pour les échantillons exposés à 350 °C, un composé semi-conducteur de type n ayant une énergie de gap de 3,4 – 3,5 eV (Figure 75). En retravaillant les données de Bignon à 300 °C un composé ayant la même énergie de gap et de type n a aussi été détecté sur les échantillons exposés 3499 h. Bien que la nature de ce composé ne soit pas identifiée, il est présent à 300 °C et à 350 °C et n'est pas en quantité suffisante pour être détecté par DRX. Il pourrait s'agir d'un produit issu d'une pollution du milieu ou d'un produit de corrosion. Pour l'instant, aucun oxyde probant ne peut être proposé en accord avec l'énergie de gap, le type de semi-conduction (n) et le système acier inoxydable/alliage de titane.

4.2.2. Précipitation des cristallites de $FeTiO_3$ et lien avec la borne minimale de la vitesse de corrosion

Les observations au microscope optique à toutes les durées d'exposition ont permis de tracer les cinétiques du taux de recouvrement de la surface par les cristallites micrométriques de $FeTiO_3$ par analyse d'images.

En discriminant bien les études menées toutes deux à $pH_{25\text{ °C}} = 10,1$ selon le réacteur d'essai, la Figure 68 montre que le recouvrement à 350 °C est, certes accéléré par rapport à 300 °C, mais suit la même tendance approximativement linéaire avec la durée d'exposition qu'à 300 °C. Ainsi, quand la température augmente, les cinétiques de croissance des cristallites d'ilménite augmentent. La profondeur de métal corrodé équivalente augmente d'un facteur 4 à 5 de 300 °C à 350 °C.

La présente étude a montré que l'augmentation de la température n'a pas affecté le caractère protecteur des cristallites d'ilménite, mis en évidence par les zones localement moins corrodées. En couplant ces informations au fait que l'amplitude de la tortuosité de l'interface (représentative de la quantité de métal consommé) à 350 °C augmente avec la durée d'exposition, on peut confirmer que la méthode proposée par Bignon à 300 °C pour estimer une vitesse de corrosion minimale à partir de ces cinétiques est bien applicable à 350 °C.

Comme la cinétique de profondeur équivalente de métal consommé est affine, cela signifie qu'une vitesse de corrosion globale minimale peut être estimée. On parle de vitesse minimale puisque la profondeur équivalente de métal consommé est toujours sous-estimée (voir section 3.2.2).

Il a été établi au chapitre précédent que la vitesse de corrosion était plus importante dans le régime transitoire, court, que dans celui stationnaire : il est donc logique que l'évolution temporelle de la profondeur équivalente de métal consommé mesurable et présentée dans la Figure 72, soit affine, l'ordonnée à l'origine donnant une indication de la quantité de métal consommé avant l'établissement du régime stationnaire de croissance de film / dissolution. Dans l'étude de Bignon, elle était considérée comme étant linéaire, ce qui induit un léger changement dans l'estimation des vitesses de corrosion par rapport à lui [5].

Malgré les légères différences entre matériaux mentionnées en 3.2.2 à 350 °C, le faible nombre de points à 350 °C comme noté en 3.2.3 ne permet pas d'affirmer qu'il y ait une différence de vitesse de corrosion selon les matériaux. Ainsi, en régime stationnaire et en prenant en compte les incertitudes de mesures, la vitesse de corrosion globale minimale¹⁸ est estimée entre 0,3 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et 1 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C et entre 1 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et

¹⁸ Pour rester conservatif, la borne inférieure des vitesses de corrosion globales minimales est calculée en soustrayant la profondeur maximale (incertitude comprise et tout matériau confondu) obtenue à la durée d'exposition la plus courte par celle minimale, obtenue à la durée d'exposition la plus longue. Cette différence de profondeur est ensuite divisée par la différence de durée d'exposition. L'inverse est fait pour la borne supérieure.

5 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C pour tous les matériaux, soit une augmentation de la vitesse de corrosion globale d'un facteur 3 à 5.

Les vitesses globales moyennes sont de 0,7 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C et de 3,3 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C tout matériau confondu. Le détail par matériau est présenté dans le Tableau 15 pour les deux températures d'exposition.

Cette augmentation de la vitesse globale de corrosion impliquerait une augmentation du flux d'espèces de titane relâchées en solution (soit libres, soit précipitant) lorsque la température est accrue, en cohérence avec l'augmentation de la cinétique de précipitation des cristallites de FeTiO_3 .

Borne minimale de la vitesse de corrosion moyenne ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)		
Nuance	300 °C	350 °C
T40	0,8	3,2
TA6V	0,7	2,9
Ti10-2-3	0,7	3,7

Tableau 15 : estimation par la méthode basée sur les analyses d'images de la borne minimale de la vitesse de corrosion pour les trois matériaux exposés à 300 °C et à 350 °C à $\text{pH}_{25\text{ °C}} = 10,1$ dans un milieu circulant à 1,3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le fait que la vitesse de corrosion globale v_{globale} reste constante et en moyenne de 3,3 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, malgré l'augmentation de zones protégées par les cristallites d'ilménite avec la durée d'exposition, montrerait qu'il y a une augmentation du même ordre de la vitesse de corrosion locale v_{locale} dans les zones hors cristallites d'ilménite. En effet, la technique de mesure de la profondeur équivalente de métal consommé est rapportée à la longueur de l'image analysée. Cette dernière est composée de plusieurs zones de corrosion accrue et de cristallites.

La Figure 68.b) montre que la vitesse de recouvrement de la surface par les cristallites est constante : dans le réacteur 1 en amont à 350 °C, elle est de 0,029 $\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ pour le T40 et de 0,017 $\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3 en considérant une surface initiale S_0 d'échantillon de 200 mm^2 . La surface libre S_{libre} est la différence entre la surface initiale et la surface recouverte de cristallites micrométriques, obtenue grâce à la vitesse de recouvrement.

La vitesse de corrosion locale v_{locale} est définie selon :

$$v_{\text{locale}} = \frac{v_{\text{globale}}}{S_{\text{libre}}} * S_0$$

La Figure 84 illustre l'augmentation de cette vitesse locale alors que la surface libre normalisée diminue (en raison de l'augmentation du recouvrement de la surface par les cristallites d'ilménite) au fur et à mesure que la durée d'exposition augmente. Ce calcul permet d'extrapoler le comportement à des durées d'exposition qui n'ont pas été

étudiées. Le but est d'observer le comportement de la vitesse de corrosion une fois que le taux de recouvrement devient très important et tend vers 1.

La vitesse locale de corrosion pour les trois matériaux augmente drastiquement lorsqu'il reste 10 % de la surface de l'échantillon non recouverte par les cristallites micrométriques, comme l'illustre la ligne violette tracée sur la Figure 84 : elle passe de $25 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à $230 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Ceci a lieu au bout de 6100 et 10200 h d'exposition pour le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 respectivement. Tandis qu'à 1750 h d'exposition dans le réacteur 1 où le recouvrement de la surface est de 25 %, la vitesse de corrosion locale en dehors des cristallites d'ilménite n'est que de $4,4 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$: elle est peu augmentée par rapport à la vitesse globale.

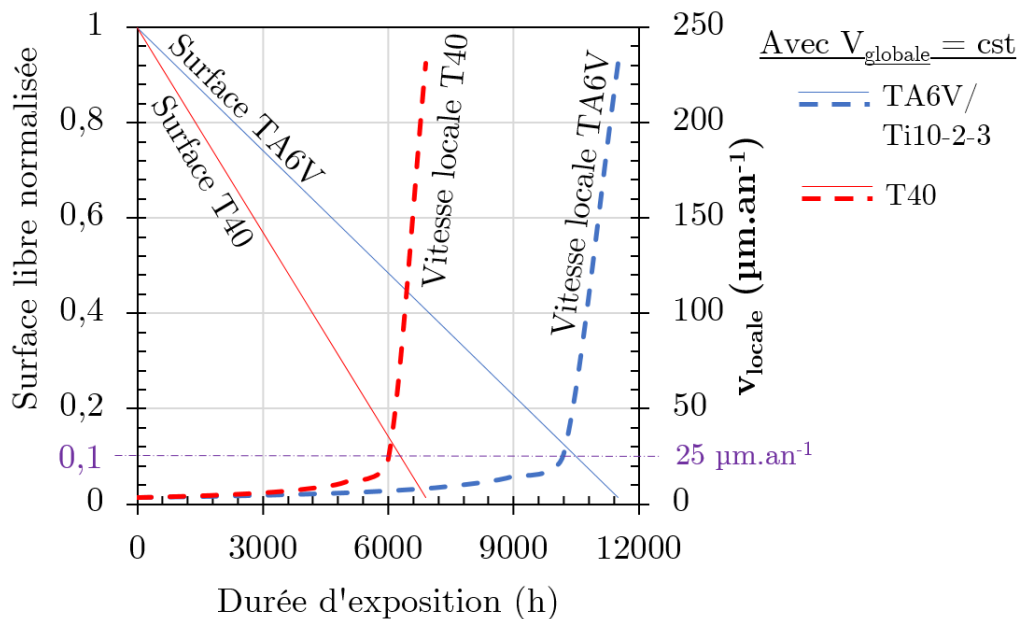


Figure 84 : estimation de la vitesse locale de corrosion plus la surface libre diminue lorsque la durée d'exposition augmente à partir de la vitesse globale de corrosion pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés dans le réacteur 1 à 350 °C.

En conclusion, les mécanismes en jeu dans la précipitation des cristallites de FeTiO_3 et de l'établissement de la tortuosité de l'interface à l'échelle microscopique restent les mêmes aux deux températures pour tous les matériaux.

Seules les cinétiques augmentent. La mesure de la vitesse de consommation du métal par l'évolution de la tortuosité de l'interface métal/oxyde, dépendant de la présence de cristallites d'ilménite, reste donc valide aux deux températures.

La méthode a été décrite et appliquée dans la section 3.2.2 : la vitesse de corrosion minimale moyenne qui en résulte est estimée à $0,7 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C et à $3,3 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C tout matériau confondu.

4.2.3. Origine des zones d'oxyde spongieuses

Lorsque les creux induits par une tortuosité importante atteignent une profondeur supérieure à environ 400 nm à 300 °C et à 350 °C, il semble que la dissolution de la couche d'oxyde continue devienne hétérogène dans ces zones, conduisant à la formation d'une couche d'oxyde spongieuse. En effet, en considérant seulement les échantillons de T40, une couche d'oxyde spongieuse de rutile a été détectée dans les creux à partir de 3499 h d'exposition à 300 °C et de 296 h d'exposition à 350 °C, selon les observations MEB et MET-ASTAR, Figure 66 et Figure 81. Ce décalage temporel de l'apparition de cette couche d'oxyde spongieuse dans les sites de consommation accrue de métal vers des temps plus courts quand la température augmente, est cohérent avec une accélération de la cinétique de corrosion avec la température. Ces zones ne sont pas observées sur le TA6V ni sur le Ti10-2-3 même lorsque les tortuosités atteignent 400 – 500 nm à 300 °C et à 350 °C. La morphologie des oxydes qui y sont également observés ressemble à un amas de nanocristallites d'anatase plutôt qu'à une couche spongieuse.

La différence d'interaction avec le milieu dans les creux de la tortuosité entre le T40 et les deux autres nuances pourrait venir d'un effet matériau (microstructures différentes, éléments d'alliages, oxydes de nature différentes). A cause du milieu confiné, la dissolution de l'oxyde du T40 pourrait être moins efficace que celle de l'oxyde des alliages de titane. En tout cas, comme aucun épaissement local des couches important n'est observé dans ces zones spongieuses, cela signifie que la vitesse de croissance de couche d'oxyde continue reste proche de celle de dissolution.

4.2.4. Définition de la couche d'oxyde nanométrique

A 300 °C, la couche d'oxyde continue d'une épaisseur constante d'environ 30 nm à $pH_{300\text{ °C}} = 10,1$ est en rutile pour le T40 et en anatase pour le TA6V et le Ti10-2-3. A cette température, sa morphologie et sa nature sont clairement établies avant 3500 h d'exposition. Dans cette partie, l'évolution de ces paramètres avec la température sera discutée. Au vu des résultats obtenus, une séparation du comportement du TA6V/Ti10-2-3 de celui du T40 est nécessaire.

4.2.4.1. *TA6V/Ti10-2-3*

La couche d'oxyde continue du TA6V et du Ti10-2-3 est de même nature que les cristallites sub-micrométriques en anatase ce qui fait qu'elles sont jointes à 300 °C, contrairement au T40. A 350 °C, les coupes transverses de ces matériaux présentées dans la Figure 67, mises en regard avec la détection d'anatase comme seul oxyde de TiO₂ (Figure 74), montrent que cette caractéristique est aussi valable à cette température. Cela a deux conséquences. D'une part, l'absence de distinction entre la couche d'oxyde continue et les cristallites pourrait remettre en question la mesure de l'évolution de son épaisseur avec la durée d'exposition aux deux températures. C'est pourquoi il est essentiel de choisir des zones exemptes de cristallites, ou du moins où la couche d'oxyde continue reste toujours décelable. D'autre part, cela induit une

difficulté supplémentaire pour ne pas confondre au MEB un amas de cristallites sub-micrométriques d'anatase issues de la précipitation, phénomène commun, avec un éventuel épaississement de la couche d'oxyde de même nature, caractéristique de la zone 2 du T40. Dans tous les cas, il serait négligeable comparé à celui observé sur le T40 car les zones portant à confusion sont rares. L'analyse n'a donc pas été approfondie au MET-ASTAR pour ces deux matériaux puisqu'elle n'aiderait ni à différencier ces deux éléments, ni à interpréter les mécanismes. Par ailleurs, aucune couche d'oxyde spongieuse n'a été repérée clairement sur ces matériaux.

Il peut donc être conclu que la morphologie et la nature de la couche d'oxyde continue nanométrique du TA6V et du Ti10-2-3 à 350 °C est la même qu'à 300 °C. Le modèle développé à 300 °C peut être appliqué à 350 °C pour ces deux alliages pour ces durées d'exposition.

4.2.4.2. *T40*

L'avantage du cas du T40 est qu'il est aisé de distinguer la couche d'oxyde continue qui est disjointe des cristallites sub-micrométriques d'anatase précipitées. En effet, la différence de nature d'oxyde est visible par contraste MEB en électrons secondaires (Figure 66).

L'analyse MET-ASTAR a été d'un grand recours pour déterminer la présence de gros grains d'anatase sous la couche nanométrique composée de petits grains équiaxes de rutile à 350 °C. Cette hétérogénéité de nature et de morphologie de la couche de TiO₂ était inattendue si l'on s'appuie sur le mécanisme de corrosion établi à 300 °C. En revanche, ces analyses certifient qu'il existe bien une couche d'oxyde continue de TiO₂ qui recouvre le métal aux deux températures, bien que différente.

La principale différence entre les deux températures réside dans la définition de cette couche d'oxyde continue du T40. Certaines zones sont composées d'un mélange de rutile (couche de moins de 50 nm) et d'anatase (grains allant jusqu'à plusieurs centaines de nm). D'autres zones sont du même type de ce qui a été observé à 300 °C et ont seulement une couche de rutile de moins de 50 nm d'épaisseur. Ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde continue n'est pas constante sur tout l'échantillon.

En conclusion, pour le TA6V et le Ti10-2-3, le comportement face à la corrosion est proche à 300 °C et à 350 °C.

Pour le T40 exposé à 350 °C, la couche de TiO₂ est continue mais de nature hétérogène dans un nombre de zones épaissies qui augmente avec la durée d'exposition. L'origine du mécanisme de cette formation de grains d'anatase sous la couche de rutile reste à déterminer.

4.3. Applicabilité du modèle de Loria-Haycock à 350 °C

Ces nouvelles informations questionnent l'application du modèle de Loria-Haycock tel que décrit dans l'état de l'art en 3.1.3. Il se base sur l'établissement d'une couche d'oxyde d'épaisseur e , constante à partir de laquelle la vitesse de croissance de la couche d'oxyde continue, k_C/e devient égale à celle de dissolution de l'oxyde, k_D . La constance de l'épaisseur de cette couche après quelques centaines d'heures d'exposition à 300 °C et à 350 °C est montrée dans la Figure 69.

Dans le cas à 300 °C exempt de zones d'épaississement d'oxyde, les mesures d'épaisseurs effectuées sont bien représentatives du comportement de l'ensemble de l'échantillon hors zones d'oxyde spongieux. A 350 °C, les mesures ont été exclusivement effectuées dans des zones sans épaississement d'oxyde, où seule la couche de rutile inférieure à 50 nm existe.

Dans les zones d'oxyde spongieux, la dissolution se poursuit de manière à conserver une couche d'oxyde continue d'épaisseur e constante : on a donc $k_{D, locale} \approx k_{C, locale}/e$. Ainsi, la présence de ces zones ne modifie pas le modèle établi à 300 °C : l'application du modèle et les extrapolations sur le long terme sont possibles vis-à-vis de cette particularité.

L'épaississement local de la couche par la présence d'anatase pourrait être issu du mécanisme de formation de cette couche par croissance anionique avec une constante de croissance de couche augmentée localement. De plus, ce phénomène se généralise avec la durée d'exposition. Si tel est le cas, alors les mesures d'épaisseurs d'oxyde dans la Figure 69.b) à 350 °C ne devraient pas être réalisées exclusivement dans les zones d'épaisseur constante. Il en résulterait que le modèle de Loria-Haycock ne pourrait pas être appliqué à 350 °C sur du T40.

Concernant le TA6V et le Ti10-2-3, aucune zone de type 2 (*i.e.* d'oxyde épaissi) probante n'a été observée pour ces durées d'exposition. Il sera donc appliqué en section 4.5.2.

4.4. Formulation d'hypothèses sur l'origine de la formation des grains d'anatase sur le T40 exposé à 350 °C

Le but de cette partie est de discuter de l'origine de l'importante augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO₂ continue observée sur le T40 exposé à 350 °C (jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres) en comparaison à celle obtenue après exposition à 300 °C (environ 30 nm).

La morphologie des grains et de l'interface métal/oxyde dans ces zones illustrées dans les Figure 79 et Figure 81 suggèrent que le mécanisme de corrosion du T40 à 350 °C diffère de celui à 300 °C. Un tel épaississement peut provenir de deux différents mécanismes : soit de la précipitation en cristallites d'anatase sous la couche de rutile, soit d'une plus grande vitesse de croissance de la couche d'oxyde continue locale comparée à sa vitesse de dissolution.

4.4.1. Grains d'anatase provenant de la précipitation

La présence de grains d'anatase précipités sous la couche de rutile serait possible sous réserve que cette couche ne soit pas entièrement continue. Cela serait cohérent avec ce qui est observé dans la Figure 81, et avec le fait que des porosités puissent être observées entre la couche de rutile et les grains d'anatase (Figure 82.b). Cependant, si ces grains proviennent du mécanisme de précipitation et empêchent la couche de rutile d'être en contact avec le substrat métallique qui l'approvisionne et lui permet de croître en même temps qu'elle se dissout, elle devrait disparaître par dissolution avec le milieu dans les zones de type 2 à 350 °C bien avant 1750 h d'exposition.

Considérer que la constante de dissolution soit fortement ralentie localement dans ces zones à l'inverse de la constante de croissance par rapport aux zones aux alentours permettrait d'expliquer la présence de cette couche de rutile. Cependant cela n'est pas en accord avec les morphologies de l'interface observées dans chacune de ces zones comme le montre la Figure 79 : à gauche de la figure du haut, l'interface oxyde/milieu est tout aussi plane qu'importe la zone.

De plus, la morphologie de l'interface métal/oxyde dans la zone de type 2 montrée dans la Figure 79 (et aussi au MET-ASTAR dans la Figure 82.b) à droite) ressemble plus à un front de corrosion interne comme cela serait attendu en s'appuyant sur le second mécanisme mentionné ci-dessus.

4.4.2. Grains d'anatase provenant de la croissance de couche

Dans ce cas, un manque de compréhension persiste concernant la raison du changement du rutile vers de l'anatase durant le processus de croissance de la couche d'oxyde continue.

Si l'effet conjoint de l'hydrogène et de l'absence d'éléments d'alliages dans le T40 sur la nature de la couche d'oxyde initiale (rutile à 350 °C) discuté en 3.1.3 dans l'état de l'art est correct, alors la transformation du rutile vers l'anatase serait impossible pour des raisons thermodynamiques. Et si la couche d'oxyde est en anatase initialement sur le T40 à 350 °C, alors une transformation anatase vers rutile serait possible mais ne serait pas en accord avec la morphologie des grains observés. En effet, Wu *et al.* ont fait croître une couche initiale de TiO₂ anatase de 20 à 30 nm d'épaisseur sur un substrat de Si(111) par des procédés hydrothermaux à 175 °C de manière à entraîner la transformation anatase vers rutile [171]. Ils ont observé des nanotiges de rutile du côté de l'interface oxyde/milieu et des nanoparticules d'anatase du côté de l'interface métal/oxyde, composantes de la couche initiale. Ainsi, lors du processus de croissance anionique de couche, les grains colonnaires sont habituellement du côté de l'interface oxyde/milieu contrairement aux grains équiaxes, positionnés à l'interface avec le métal. Dans le cas du T40 exposé à 350 °C en milieu primaire, la morphologie est opposée à ce qui est observé par Wu *et al.* comme le montre la Figure 81.

Supposons tout de même qu'une croissance de couche puisse amener à avoir les grains équiaxes du côté de l'interface oxyde/milieu pour une raison quelconque.

La présence de rutile (d'anatase) sur le T40 serait indicatrice des zones où le TiO_2 croît avec (sans) incorporation d'hydrogène, la structure allotropique étant alors favorisée par les conditions locales. Les zones de type 2 montrent que les grains d'anatase sont toujours recouverts par une couche de moins de 50 nm de rutile sans forcément que les deux formes d'oxyde soient systématiquement collées comme l'a montré la Figure 82.b). Soit, l'anatase serait en contact avec le milieu, bien que celui-ci puisse être éventuellement confiné, soit il y a agglomération de lacunes créant des pores entre les deux oxydes. Comme la croissance est interne, le rutile se créerait avant l'anatase.

Puisque la couche de rutile est toujours présente dans les zones 2, en supposant qu'il y ait transformation allotropique, l'anatase devrait donc en permanence se transformer en rutile sur seulement 50 nm de profondeur par rapport à la surface. Un changement de conditions après 50 nm de profondeur dans l'oxyde, entraînant un arrêt du passage de l'hydrogène dans la couche pourrait avoir lieu. Or, ceci induirait un ralentissement de la prise d'hydrogène plus le nombre de ces zones de type 2 augmente, soit plus la durée d'exposition augmente. Ce n'est pas observé par Bignon bien qu'il n'ait que trois durées d'exposition disponibles. Le mécanisme de croissance de couche couplé au rôle de l'hydrogène sur la transformation de l'anatase vers du rutile n'est donc pas convaincant pour expliquer cette formation.

En résumé, pour l'instant, aucune piste n'expliquerait cette double couche locale de TiO_2 de nature et morphologie différentes, mais il semble qu'elles soient issues de mécanismes différents et complexes.

En l'état des connaissances concernant le T40, utiliser des résultats obtenus à 350 °C n'est donc pas pertinent pour extrapoler précisément le comportement des matériaux face à la corrosion après des années d'exposition à 300 °C. Des approximations seront effectuées dans la suite du travail.

4.5. Application du modèle reliant les variations de masse à la vitesse de corrosion à 350 °C

D'après les mécanismes précédemment présentés à 300 °C et les cinétiques linéaires de précipitation en cristallites, la prise de masse globale vaut la somme des contributions des variations de masse liées à la dissolution du métal, la croissance continue du film d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres et la précipitation des cristallites de surface. Chacune de ces contributions dépend de la vitesse de corrosion du métal.

Cette méthode d'ajustement de la vitesse de corrosion jusqu'à avoir égalité des variations de masse estimées et expérimentales dépend de la quantification précise des cinétiques de corrosion présentées jusqu'ici.

4.5.1. Oxygène en solution solide

Comme les analyses par STEM-EDX ont montré dans la Figure 82 qu'il n'y avait pas de diffusion de l'oxygène dans le substrat à 300 °C ni à 350 °C, une éventuelle

incorporation d'oxygène en solution solide peut être négligée dans la variation de masse globale. Il n'y a donc pas de zones affectées par l'oxygène à prendre en compte dans le modèle, contrairement aux études à plus hautes températures en oxydation sèche où ces zones d'épaisseurs micrométriques sont connues pour être fragilisantes.

L'épaisseur de ces zones a été estimée dans l'étude menée par Vaché *et al.* sur la modélisation des cinétiques d'oxydation du TA6V entre 450 °C et 650 °C [172]. Leurs valeurs de coefficients de diffusion apparent de l'oxygène et d'énergie d'activation peuvent être utilisés à 350 °C en supposant que leur régression linéaire reste valable à cette température. La zone affectée par l'oxygène est alors estimée à 181 nm pour du TA6V exposé 1750 h à 350 °C dans le cas où il n'y a pas de dissolution de l'oxyde pendant la diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique. Or, dans le cadre de cette étude, et de celle de Bignon, un régime stationnaire de croissance d'oxyde / dissolution s'établit rapidement, le déplacement de l'interface oxyde/milieu (dissolution) et de l'interface métal/oxyde (oxydation) se produisant alors à vitesse constante, contrairement aux conditions de corrosion sèche. Ainsi, en 1750 h d'exposition à 350 °C, environ 200 nm de métal a été consommé au minimum, puisque la borne minimale de la vitesse de corrosion est estimée à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C (dans le cas le plus extrême avec incertitudes comprises). La diffusion de l'oxygène dans le métal est donc négligeable comparée à la consommation du métal par corrosion ce qui est cohérent avec l'absence de détection d'oxygène dans le substrat métallique, même à l'échelle nanométrique.

4.5.2. En considérant les zones d'épaississement local d'oxyde issues de la précipitation

Dans le cas où les zones d'épaississement d'oxyde du T40 sont issues de la précipitation, la vitesse de corrosion peut être estimée à 300 °C et à 350 °C par l'équation 4 rappelée dans la littérature en Chapitre I – section 3.2, pour des durées d'exposition allant jusqu'à 3500 h à 300 °C et 1750 h à 350 °C. En effet, dans ce cas, le modèle de Loriers-Haycock reste applicable car l'épaisseur de la couche d'oxyde continue du T40 est toujours constante en régime stationnaire et seulement composée de rutile. Les grains d'anatase proviennent quant à eux de la précipitation, qu'ils soient sous ou sur la couche de rutile. L'augmentation de la quantité de matière du TiO_2 avec la durée d'exposition est quantifiée par SDL indifféremment des mécanismes de formation. L'évolution du ratio d'ilménite précipité sur le total d'oxyde précipité linéaire avec la durée d'exposition q , utilisé dans l'équation reste représentative de la réalité à ces durées [5]. Cette méthode a été appliquée sans réserve pour le TA6V et le Ti10-2-3 exposés à 350 °C. Les zones d'épaississement d'oxyde sur ces matériaux n'ont en effet pas été observées au MEB pour ces durées d'exposition. Cependant, la validité de ce modèle pour estimer précisément la vitesse de corrosion à des durées d'exposition de plus de 1750 h n'est pas actée puisqu'elle dépend de la présence de ces zones.

A $\text{pH}_{25} \text{ } ^\circ\text{C} = 10,1$, la vitesse de corrosion et le taux de précipitation ont été estimés par Bignon par cette méthode. Le travail a été revu pour prendre en compte l'effet « réacteur » affectant le taux de précipitation, mais pas la vitesse de corrosion.

A $350 \text{ } ^\circ\text{C}$, le Tableau 16 recense des couples $\{v, p\}$ (vitesse de corrosion, taux de précipitation de titane) possibles en considérant une prise de masse positive dans R2 qui fixe la vitesse de corrosion, laissant varier le taux de précipitation selon R1 ou R2.

Comme le montre la Figure 73, la tendance des prises de masses expérimentales avec la durée d'exposition est en $At + Bt^2$. Lorsque $p = 0,6$ ou $0,65$, la tangente à l'origine est trop faible par rapport à l'expérience : la tendance des courbes simulées est alors en t^2 . Plus le taux de précipitation augmente, plus l'évolution des prises de masse avec la durée d'exposition se rapproche d'un comportement linéaire, avec tendance en t^2 aux longues durées d'exposition lorsque la contribution des cristallites d'ilménite augmente : ce comportement décrit par le modèle est alors plus en accord avec les observations expérimentales. Le taux de précipitation de Ti dans R2 peut ainsi varier entre 0,7 et 1.

La vitesse de corrosion est ensuite ajustée pour obtenir égalité des masses entre modèle et expérience, donnant ainsi les valeurs de la 2^{ème} colonne du Tableau 16. Enfin, la vitesse est fixée et le taux de précipitation dans R1 est à son tour ajusté (3^{ème} colonne du Tableau 16). Lorsque les valeurs de $p(\text{R1})$ sont inférieures à 0,53, les variations de masse calculées deviennent négatives aux premières durées d'exposition : la masse du titane qui se dissout prédomine la masse de cristallites précipitées. Or, puisqu'aucun essai n'a été effectué aux courtes durées d'exposition dans R1 (contrairement à R2), l'absence de perte de masse ne peut pas être prouvée.

Taux de précipitation de Ti $p(\text{R2})$ Réacteur 2 – milieu enrichi		Vitesse de corrosion moyenne v ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)	Taux de précipitation de Ti $p(\text{R1})$ Réacteur 1 – milieu purifié	
T40	TA6V/Ti10-2-3	Tous les matériaux	T40	TA6V/Ti10-2-3
0,62	0,70	43	0,48	0,5
0,72	0,80	25	0,53	0,54
0,82	0,90	17	0,58	0,58
0,92	1,00	13	0,63	0,64

Tableau 16 : estimation du couple (v, p) du T40, TA6V et Ti10-2-3 après exposition à $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ en milieu primaire selon les réacteurs d'essai pour une même vitesse de corrosion.

Toutefois, il est raisonnable de supposer que $p(\text{R2}) = 1$, d'après l'étude précédente (Section 4.4. – Chap. III) et le fait que l'effet « réacteur » soit encore plus important sur la précipitation à $350 \text{ } ^\circ\text{C}$ qu'à $300 \text{ } ^\circ\text{C}$.

La Figure 85.a) illustre l'ajustement pour le couple $\{v = 2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}; p(\text{R2}) = 1\}$ dans le réacteur 2 en aval et $\{v = 2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}; p(\text{R1}) = 0,79\}$ dans le réacteur 1 en amont à

300 °C. La Figure 85.b) illustre quant à elle, celui à 350 °C pour le couple le plus probable $\{v = 13 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}; p(\text{R2}) = 1\}$ dans le réacteur 2 en aval et $\{v = 13 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}; p(\text{R1}) = 0,64\}$ dans le réacteur 1 en amont.

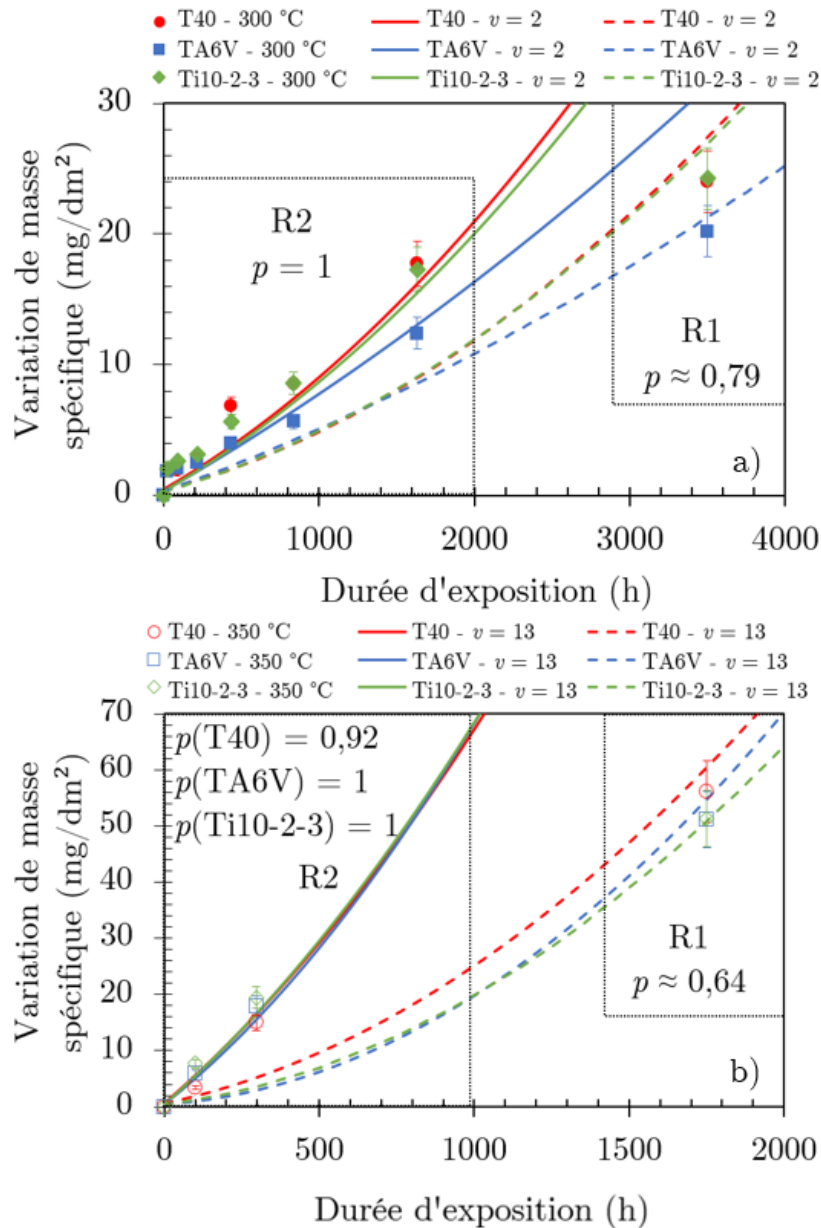


Figure 85 : estimation de la vitesse de corrosion v et du taux de précipitation p du T40, TA6V et Ti10-2-3 avec la méthode basée sur les variations de masse en considérant la différence de chimie dans le réacteur purifié 1 (R1) et dans le réacteur enrichi 2 (R2) exposés à (a) 300 °C et à (b) 350 °C.

Cette modélisation est en accord avec la plus grande valeur de vitesse de corrosion minimale estimée à partir des analyses d'images, section 3.2.2, à 350 °C qui est de $5 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 350 °C et de $1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à 300 °C.

De plus, la vitesse de corrosion globale moyenne de $13 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ est en accord avec l'estimation de la profondeur de creux limite créant de l'oxyde spongieux au bout de 296 h avec une vitesse de recouvrement fixée. Au bout de 1750 h d'exposition dans le

réacteur 1 avec la vitesse de recouvrement du T40 dans ce réacteur, la vitesse de corrosion locale entraînerait des profondeurs de métal consommé de 3,5 μm ce qui est en accord avec celles mesurées aux alentours des cristallites d'ilménite (Figure 71).

4.5.3. En considérant les zones d'épaississement local d'oxyde issues de la croissance de couche

A 350 °C, la partie 4.2.2 permet de certifier que les tendances de l'évolution des cristallites d'ilménite et de dissolution du métal avec la durée d'exposition ne sont pas influencées par le changement de température. A l'inverse, la partie 4.2.4 revient en profondeur sur le manque de connaissance concernant la couche d'oxyde épaissie par la présence d'anatase sous le rutile n'apparaissant que sur le T40 à 350 °C, qu'elle soit issue de la précipitation en cristallites ou de la croissance de la couche d'oxyde continue.

Dans le cas où les grains d'anatase proviennent de la croissance de couche, le paramètre q dépend alors de deux mécanismes distincts. Il n'est alors pas possible d'isoler la contribution du mécanisme de précipitation puisque les tendances de l'évolution précises de la quantité de matière d'anatase sur et sous la couche d'oxyde de rutile sont inconnues. A mesure que ce phénomène d'épaississement de couche prend de l'ampleur, la prise de masse due à l'oxygène incorporé dans la couche d'oxyde continue augmente à 350 °C par croissance de couche : elle ne dépend donc pas du taux de précipitation de titane p .

Ceci implique qu'une composante du mécanisme n'est pas traduite dans l'équation 4 (Chapitre I – section 3.2) et que l'utiliser entraîne une incertitude sur l'estimation de la vitesse de corrosion due à la méconnaissance des cinétiques individuelles et du mécanisme de formation de ces zones d'anatase épaissie du T40.

Cependant, les prises de masses expérimentales entre le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 sont proches (écart de moins de 5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ au bout de 1750 h d'exposition comme le montre la Figure 85.b), ce qui signifie que la prise de masse due à l'oxygène dans ces zones d'oxyde épaissie présentes seulement sur le T40 n'est pas si considérable à ces durées d'exposition. L'erreur sur la vitesse de corrosion serait en tout cas être plus faible que l'écart de 20 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ qu'il peut y avoir avec une mauvaise estimation du taux de précipitation de titane de seulement 0,1 (voir Tableau 16).

En résumé, pour des durées d'exposition de 1750 h à 350 °C, la présence de ces zones d'oxyde épaissi n'influence pas significativement les prises de masse du T40.

Bien que l'équation 4 ne retranscrive pas les mécanismes qui ont réellement lieu, elle permet d'estimer une vitesse de corrosion en négligeant ce phénomène.

Pour des durées d'exposition plus longues, la validité du modèle ne peut pas être garantie dans le cas où les zones d'oxyde épaissi deviendraient prépondérantes.

4.6. Extrapolation des cinétiques avec la température

La température permet bien d'accélérer les cinétiques de corrosion et de précipitation (profondeur de métal corrodé, taux de recouvrement, prises de masse). Cependant, pour le T40, les mécanismes au niveau de la couche de TiO_2 continue changent à 350 °C par rapport à 300 °C. La question qui en découle est d'estimer dans quelle mesure les résultats obtenus à 350 °C, sur la corrosion dans un premier temps et sur la précipitation dans un second temps, peuvent être transposables à ceux qui auraient été obtenus à 300 °C pour des durées d'exposition plus longues.

4.6.1. Vitesse de corrosion

Deux possibilités doivent être prises en compte au sujet de l'épaississement de la couche d'oxyde pour les extrapolations aux deux températures. Soit ce phénomène est propre à 350 °C seulement, soit il a été mis en évidence à 350 °C par l'effet accélérateur de la température sur les cinétiques et représente le futur de la couche d'oxyde continue à 300 °C.

4.6.2. Épaississement de zones induit par la hausse de température

Si cet épaississement n'apparaît jamais à 300 °C, il n'y aura pas de changement de mécanisme au cours de l'exposition à 300 °C. L'extrapolation des vitesses de corrosion entre 350 °C et 300 °C peut être effectuée par l'équation 4 établie à 300 °C pour toute durée d'exposition et le modèle de Loria-Haycock reste applicable.

En effet, comme discuté précédemment pour les durées d'exposition étudiées à 350 °C, l'influence des zones d'épaississement d'oxyde n'est pas significative sur les cinétiques globales de corrosion. Pour estimer si l'équation du modèle défini à 300 °C permet de transposer les données obtenues au bout de 1750 h à 350 °C à celles à 300 °C, la vitesse de corrosion a été ajustée pour obtenir égalité entre les prises de masses expérimentales à 350 °C et celles estimées à partir du modèle à 300 °C.

En fixant $p(\text{R}2)_{300\text{ °C}} = p(\text{R}2)_{350\text{ °C}} = 1$, et $p(\text{R}1)_{300\text{ °C}} \approx p(\text{R}1)_{350\text{ °C}} = 0,75$, les vitesses de corrosion estimées sont de 13 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40 et le Ti10-2-3 et de 17 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le TA6V. Cette vitesse estimée avec les paramètres calculés à 300 °C pour atteindre les prises de masse expérimentales obtenues à 350 °C est proche de la vitesse de corrosion estimée avec les paramètres calculés à 350 °C. Cela signifie que les données issues des cinétiques de précipitation du modèle (le ratio d'ilménite précipité q , et le taux de précipitation p) sont donc transposables aux deux températures pour obtenir un ordre de grandeur de la vitesse de corrosion.

Pour toutes durées d'exposition, l'extrapolation est possible puisqu'aucune zone d'oxyde continu épaissi n'est observée sur le TA6V et le Ti10-2-3 et que les prises de masses entre le T40 et les deux autres nuances sont proches à ces durées d'exposition à 350 °C : le changement de mécanisme à 350 °C a donc eu une influence négligeable par rapport au comportement à 300 °C.

4.6.3. Épaississement de zones possible à 300 °C

S'il y a apparition de zones d'oxyde épaisses significatives à 300 °C pour une durée d'exposition équivalente à au moins 1750 h d'exposition à 350 °C, d'une part, les prises de masse du T40 dues à l'oxygène incorporé dans la couche d'oxyde continue pourraient devenir plus conséquentes comparées à celles issues de la précipitation et d'autre part, ce phénomène pourrait apparaître sur le TA6V et le Ti10-2-3.

L'extrapolation de la vitesse de corrosion minimale à partir des mesures des épaisseurs de couche continue avec la température n'est pas possible si les zones d'épaississement d'oxyde proviennent d'un mécanisme de croissance de couche. Comme les zones épaissies d'oxyde se généralisent avec la durée d'exposition à 350 °C, les constantes de dissolution et de croissance de cette couche dépendent des zones du matériau et de la durée d'exposition. Elles ne peuvent pas être transposées d'une température à l'autre et encore moins à très long terme. En outre, cela signifie aussi que la vitesse de corrosion ne pourrait plus être considérée constante dans le temps.

De plus, l'extrapolation du paramètre q à des durées d'exposition plus importantes que celles connues à 350 °C n'est pas assurée. Il pourrait évoluer selon une tendance non linéaire si le nombre de moles de TiO_2 augmentait plus que celui de FeTiO_3 à cause d'une éventuelle prépondérance des zones d'oxyde épaissies.

Puisque des zones de type 2 ont été aperçues dès 296 h d'exposition à 350 °C alors qu'elles ne l'ont pas été après 3499 h d'exposition, l'apparition de ces zones est au moins arrivée 12 fois plus tôt à 350 °C qu'à 300 °C. La durée équivalente à 1750 h à 350 °C serait donc au minimum de 21000 h d'exposition à 300 °C (soit 2 ans et 5 mois). Après cette durée, il faudra être prudent avec l'extrapolation par le modèle de l'équation 4 : vérifier si les zones de type 2 sont présentes sur le TA6V et le Ti10-2-3 et si leur contribution sur tous les matériaux sera prépondérante sur celle des cristallites d'anatase sur la couche de rutile et sur les prises de masse.

L'estimation de la profondeur de métal consommé avec la durée d'exposition à partir de la tortuosité d'une interface oxyde/métal peut être extrapolée, sous réserve que l'épaississement des oxydes soit toujours négligeable ($< 1 \mu\text{m}$ d'après cette étude).

L'évolution temporelle du taux de recouvrement par les cristallites d'ilménite n'est pas influencée par la présence de ces zones tant que la dissolution de la couche d'oxyde continue reste suffisante pour libérer assez d'hydroxydes de titane dans le milieu. Comme la piste d'une constante de dissolution de la couche non affectée par ce phénomène est privilégiée, l'extrapolation de ce paramètre avec la température reste pertinente.

4.6.4. Taux de recouvrement

Même si le taux de précipitation de Ti en cristallites de TiO_2 et de FeTiO_3 est supérieur dans le réacteur 2 à celui du réacteur 1 aux deux températures, aucune influence « réacteur » n'a été constatée sur la linéarité de la profondeur équivalente de métal consommé (Figure 72), et donc par extension sur la vitesse de corrosion minimale

globale. Par ailleurs, dans l'état de l'art selon Bignon, la plus grande valeur obtenue du taux de recouvrement par les cristallites de FeTiO_3 d'environ 0,25 à ces deux températures (Figure 68), n'entraîne pas de diminution de la vitesse de corrosion en milieu dynamique. Il montre, en milieu statique, qu'une diminution drastique de la vitesse de corrosion n'est atteinte que lorsque le recouvrement par les cristallites d'ilménite est total (Chapitre I – Figure 17 – section 3.1.1.2). Ainsi, à l'aide des analyses actuelles et en considérant que les cinétiques de taux de recouvrement sont linéaires, il est possible d'estimer le temps d'exposition t_{lim} au bout duquel le taux de recouvrement sera de 1. Dès que ce stade sera atteint, le mécanisme de corrosion sera probablement modifié et la cinétique de corrosion sera probablement fortement ralentie comme en autoclave. L'extrapolation des données de la Figure 68 mène à des valeurs de durées rapportées dans le Tableau 17. Ainsi, la durée nécessaire pour atteindre le recouvrement complet de la surface par des cristallites d'ilménite serait comprise entre 14000 h et 33000 h à 300 °C et entre 2000 h et 12000 h à 350 °C selon le matériau étudié et la position du réacteur dans la boucle de corrosion.

La tendance dégagée dans ce tableau est que globalement, l'effet accélérant de la température sur la vitesse de recouvrement est remarquable : excepté pour le Ti10-2-3¹⁹, augmenter la température de 50 °C triple la vitesse de recouvrement dans le réacteur 1. Si l'on ajoute en plus l'effet « réacteur » à l'effet de la température, elle augmente d'un facteur 7 à 15 pour le Ti10-2-3 et le T40/TA6V respectivement. L'avantage d'obtenir en seulement trois mois (2000 h) le recouvrement total au lieu d'en un peu plus de 3 ans (29 000 h) permet d'étudier des stades plus avancés de la corrosion du titane couplée à celle du dispositif en acier inoxydable comme par exemple les conditions de stabilité des cristallites de FeTiO_3 dans ce milieu. Ce point est central pour extrapoler le comportement à long terme des alliages de titane face à la corrosion en milieu primaire des REP.

	Durée d'exposition t_{lim} à 300 °C (10^3 h)		Durée d'exposition t_{lim} à 350 °C (10^3 h)	
	R1	R2	R1 ²⁰	R2
T40	26	19	7	2
TA6V	29	33	10	2
Ti10-2-3	14	14	12	2

Tableau 17 : estimation de la durée d'exposition nécessaire t_{lim} pour atteindre le recouvrement total de la surface par de l'ilménite à partir de l'extrapolation des droites dans la Figure 68 selon les matériaux, la température et la position du réacteur dans la boucle de corrosion.

¹⁹ Le chapitre précédent a montré la dispersion des mesures possible : il ne semble donc pas judicieux d'identifier ici une potentielle particularité du Ti10-2-3 par rapport aux autres matériaux alors qu'il n'y a qu'une seule plaquette et qu'un temps considéré par matériau.

²⁰ Ces durées présentées dans ce réacteur sont basées sur la mesure du taux de recouvrement moyen pour une seule durée d'exposition par matériau.

4.6.5. Influence du pH

L'augmentation de la température entraîne aussi une variation du pH. En effet, lorsque la température augmente, la constante d'ionisation de l'eau augmente jusqu'à 250 °C et diminue ensuite provoquant une diminution puis une augmentation de son pH de neutralité [122]. Cela induit une modification du pH avec la température sans changer la teneur d'hydroxydes en solution. Dans le système étudié, du LiOH seul a été initialement mis pour fixer le pH du milieu. Ainsi, augmenter la température entre 300 °C et 350 °C entraîne une augmentation de pH de 0,5. Le but de cette partie est de tenter de décorrélérer les effets température et pH.

Dans le chapitre précédent, il a été conclu qu'une diminution de pH de 0,8 entre 7,2 et 6,4 menait à une diminution de la vitesse de corrosion par un facteur 2 et que les mécanismes de corrosion étaient fondamentalement les mêmes. Cette diminution semble suivre l'évolution de la solubilité du TiO₂ avec le pH. En s'appuyant sur l'évolution de la solubilité mesurée et calculée par Knauss *et al.* à 300 °C dans ces gammes de pH, une augmentation de pH 6,4 à 6,9 et de 6,9 à 7,4, devrait entraîner une augmentation de la vitesse d'un facteur 1,4 et 1,6 respectivement [90]. Une augmentation de 7,2 à 7,7, entraînerait une augmentation de la vitesse de corrosion d'un facteur 2,1.

Comme la vitesse de corrosion moyenne a quant à elle été augmentée par un facteur 6 en augmentant la température de 50 °C et le pH de 7,2 à 7,7, l'augmentation de la température seule devrait entraîner une augmentation de la vitesse de corrosion par au moins un facteur 2,9.

L'effet principal est donc l'activation thermique, mais l'effet du pH reste conséquent.

4.6.6. Bilan

En résumé, l'augmentation de la température de 300 °C à 350 °C a entraîné un changement de mécanisme visible au niveau de la couche de TiO₂ continue pour le T40 uniquement. La vitesse de corrosion minimale obtenue par analyse d'images en s'appuyant sur la tortuosité de l'interface métal/oxyde peut tout de même être estimée pour toute température et toute durée d'exposition, puisque la méthode est toujours valable. De plus, pour des durées d'exposition longues où la surface serait totalement recouverte par les cristallites d'ilménite, un éventuel ralentissement de la corrosion pourrait aussi être mis en évidence par cette méthode : dans ce cas-là, la tortuosité de l'interface n'évoluerait plus.

Les analyses n'ont pas permis de déterminer si le phénomène d'épaississement d'oxyde était propre à une exposition à 350 °C ou pouvait aussi survenir après 3 499 h d'exposition à 300 °C. Elles ont toutefois montré que les zones d'oxyde spongieux sont communes aux deux températures dès que la tortuosité de l'interface atteint au moins 400 nm de profondeur. Cela impacte les extrapolations possibles pour des expositions inaccessibles à 300 °C à cause de leur longueur à partir d'essais accélérés à 350 °C.

En effet, l'équation du modèle basé sur les variations de masse n'est pas affectée par la présence de zones d'oxyde spongieux à 300 °C et à 350 °C. Cependant elle ne prend pas en compte le phénomène d'épaississement des zones d'oxydes. Pour ces durées d'exposition, elle reste juste si ce phénomène est issu de la précipitation mais ne traduit plus les mécanismes prenant place s'il est issu de la croissance de couche. Qu'elle qu'en soit son origine, l'équation reste valable tant que ce phénomène est négligeable, ce qui est le cas avant 1 750 h d'exposition à 350 °C (équivalent estimé à 2 ans et 4 mois d'exposition à 300 °C) pour le T40. La vitesse de corrosion estimée à 350 °C varie alors entre 13 à 43 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ selon le taux de précipitation de titane considéré. Pour des expositions plus longues, si le phénomène d'épaississement de la couche continue n'est plus négligeable, il faudra adapter la méthode d'estimation de la vitesse de corrosion en se basant sur une meilleure compréhension du mécanisme de formation des zones d'épaississement d'oxydes et une quantification de la cinétique de leur développement.

Ainsi, en supposant que les mécanismes de corrosion changent à 300 °C au cours de la durée d'exposition, la difficulté de l'extrapolation à très long terme (supérieure à 2 ans et 5 mois à 300 °C) réside dans l'estimation de la durée d'exposition à partir de laquelle les zones d'oxyde épaissi influenceront significativement les prises de masse du T40 (et du TA6V et le Ti10-2-3 si jamais elles apparaissent aussi sur ces matériaux).

Concernant le TA6V et le Ti10-2-3, il n'y a pas de changement de mécanisme de corrosion et les cinétiques de corrosion et de précipitation sont accélérées. Ainsi, une perspective intéressante serait d'augmenter la température à 350 °C pour atteindre plus rapidement le recouvrement total par les cristallites d'ilménite et de comparer les résultats aux essais longues durées effectués en autoclave à 300 °C. Vue la dépendance de la cinétique de recouvrement au système de contrôle de la chimie du milieu (entre les deux réacteurs), il semble que ce paramètre soit clé.

Ainsi, l'augmentation de la température comme méthode pour accélérer les cinétiques et extrapoler des comportements à long terme doit être effectuée suivant certaines précautions. Bien que le mécanisme de corrosion ayant lieu sur le T40 spécifiquement change à cause de l'augmentation de la température, cette augmentation n'affecte pas le mécanisme de précipitation en cristallites et permet d'obtenir des informations sur les cinétiques de recouvrement de la surface par l'ilménite, inaccessibles à 300 °C. Dans notre cas d'étude, il faudrait faire un essai en augmentant la durée des essais ou la température²¹ pour obtenir un recouvrement total.

5. Conclusion

- Pour les alliages biphasés TA6V et Ti10-2-3, aucun effet de la température entre 300 °C et 350 °C n'a été remarqué sur la nature et la morphologie des oxydes formés. Ils ont été caractérisés par une couche continue de TiO_2 en anatase, surmontée de cristallites sub-micrométriques d'anatase et de cristallites micrométriques d'ilménite.

²¹ Bien que pour rester en milieu liquide et ne pas passer en supercritique ($T_{\text{critique}} = 374,14$ °C et $P_{\text{critique}} = 22,09$ MPa) ou vapeur, il ne soit pas possible d'augmenter fortement la température.

CHAPITRE IV

Après 1750 h à 350 °C, les diamètres moyens des cristallites étaient respectivement d'environ 1 µm et 11 µm.

- Pour le titane commercialement pur T40, aucun effet de la température n'est constaté sur la nature globale des cristallites formés. Cependant, la morphologie de la couche d'oxyde continue est devenue hétérogène à 350 °C. Dès 296 h d'exposition à 350 °C, alors que la majorité de la couche d'oxyde continue est constituée de rutile avec une épaisseur de 40 nm, certaines zones de cette couche s'épaississent jusqu'à des centaines de nanomètres. De plus, elles sont composées de rutile et d'anatase. Ce phénomène, non observé à 300 °C, s'étend entre 296 h et 1750 h d'exposition à 350 °C.

- Pour tous les matériaux, qu'il y ait ou non des zones d'épaississement de la couche d'oxyde continue, la morphologie des interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu est cohérente avec un régime mixte de croissance et de dissolution de la couche d'oxyde continue. En outre, les mécanismes de précipitation à l'interface oxyde/milieu n'ont pas été influencés par la température.

- D'après la mesure de la profondeur moyenne du métal corrodé, la vitesse de corrosion est approximativement constante pendant l'exposition. Pour les trois matériaux, elle est en moyenne supérieure à 3 µm.an⁻¹ à 350 °C et supérieure à 0,7 µm.an⁻¹ à 300 °C. Les cinétiques de prise de masse et de recouvrement de la surface par les cristallites d'ilménite sont également environ deux à quatre fois plus rapides à 350 °C qu'à 300 °C. Les cristallites d'ilménite n'ont pas recouvert toute la surface des matériaux et aucune diminution de la vitesse de consommation de métal n'a été observée avec l'augmentation de la durée d'exposition sur les durées investiguées.

- A partir du modèle d'ajustement de paramètres, la vitesse de corrosion moyenne peut être estimée de 13 µm.an⁻¹ avec un taux de précipitation de titane de 1 dans le réacteur 2 et d'environ 0,6 dans le réacteur 1. Le facteur d'accélération par l'augmentation de 50 °C sur la vitesse de corrosion serait donc de 6. Dans ce facteur, la part estimée du rôle de l'augmentation du pH est d'environ un tiers.

- En comparant les vitesses minimale et moyenne de corrosion estimées par les deux méthodes différentes, il peut être déduit que la corrosion uniforme ayant lieu avant que la surface soit marquée par les cristallites de FeTiO₃ est fortement sous-estimée. Cela amène à la sous-estimation de la vitesse de corrosion d'un facteur presque 3 à 300 °C et d'au moins un facteur 4 à 350 °C.

- Soit l'accélération des cinétiques de corrosion du T40 à 350 °C a permis de mettre en lumière un changement de mécanisme au niveau de la couche d'oxyde continue à 300 °C à de plus longues durées d'exposition. Soit l'élévation de la température à 350 °C a modifié ce mécanisme. L'origine de l'épaississement de l'oxyde engendré à 350 °C n'est pour l'instant pas comprise. Ainsi, pour l'étude de la couche de TiO₂ du T40, il n'est pas préconisé d'appliquer la même méthode que ce qui est fait pour le zirconium en

milieu REP. Pour le TA6V et le Ti10-2-3, cette méthode paraît au contraire valide au moins jusqu'à 1750 h à 350 °C (ou à une durée équivalente à 300 °C estimée à un peu plus de 2 ans) de manière à être sûr de ne pas former de zones d'épaississement d'oxyde. A ce moment, l'estimation précise de la vitesse de corrosion du TA6V et du Ti10-2-3 à 350 °C par l'équation établie à 300 °C peut être effectuée. De plus, le comportement des cristallites de FeTiO_3 avec le milieu et leur effet qualitatif sur la vitesse de corrosion minimale du titane et de ses alliages peuvent être étudiés en augmentant la température pour atteindre plus rapidement des états inaccessibles lors des études en laboratoire à 300 °C.

CHAPITRE V : EFFET DE LA VITESSE DU FLUIDE SUR LES CINÉTIQUES ET MECANISMES DE CORROSION

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'influence de la vitesse du fluide sur les mécanismes et cinétiques de corrosion du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés en milieu des REP à 300 °C et 150 bars sera étudiée. Le dispositif expérimental utilisé permet de fixer une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹. Dans celui-ci, seule une face des plaquettes est exposée à cette vitesse : l'autre étant placée contre le porte-échantillon. De plus, l'exposition des échantillons a été séquencée en deux lots de manière à étudier l'influence de l'état initial du milieu sur les mécanismes et cinétiques de corrosion.

Dans un premier temps, la morphologie et la nature des oxydes formés seront caractérisés sur la face des plaquettes exposée à haute vitesse du fluide durant les séquences. Ensuite, l'évolution de ces oxydes avec la durée d'exposition sera quantifiée. Les mêmes études seront effectuées sur l'autre face afin de comprendre l'influence de cette exposition différente sur la morphologie des oxydes formés. Les cinétiques globales de variation de masse et d'hydrogène seront par la suite mesurées. La chimie du milieu en fin d'expérience sera enfin déterminée.

Dans un second temps, les différences entre les faces et les lots exposés vis-à-vis de la précipitation des oxydes seront discutées. L'éventuel effet protecteur des oxydes formés face à la corrosion des matériaux en titane, point central de cette étude, sera ensuite traité. La vitesse de corrosion minimale de ces matériaux exposés à une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹ sera estimée à l'aide des analyses d'images.

A partir de toutes les informations recueillies, le mécanisme de corrosion de ces matériaux dans ce dispositif expérimental sera proposé et permettra d'établir un bilan de masse. A partir de ce dernier et des pesées effectuées, la vitesse de corrosion de ces matériaux dans ces conditions pourra être estimée. Cela permettra également de quantifier approximativement le taux de précipitation de titane dans ce système.

Pour finir, l'influence de l'augmentation de la vitesse du fluide de 0 à 1,3.10⁻³ m.s⁻¹ à 7,8 m.s⁻¹ sur les mécanismes et les cinétiques de corrosion et de précipitation du titane

et de ses alliages sera abordée en regard des essais de ce chapitre, des chapitres précédents et des essais réalisés par Bignon [5].

2. Expérience

Dans cette étude (voir section 2.2 du chapitre II), deux plaquettes par nuances de T40, TA6V, Ti10-2-3 et de 317 L ont été installées dans quatre porte-échantillons mis en série dans la boucle de corrosion en acier inoxydable pendant 230 h, 436 h, 840 h et 1656 h. Chaque porte-échantillon correspond à une de ces durées d'exposition. L'eau qui circule à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ près des échantillons dans la boucle contient initialement 0,8 ppm mas. de Li^+ et n'a jamais été en contact avec des échantillons en titane. Par la suite, l'exposition de ces quatre porte-échantillons sera appelée séquence 1.

Au bout de la durée d'exposition définie par la séquence 1 (230 h, 436 h et 840 h), le porte-échantillon associé est retiré de la boucle : les échantillons exposés sont remplacés par de nouveaux échantillons et la boucle est relancée pour 206 h, 404 h et 816 h (Figure 86).

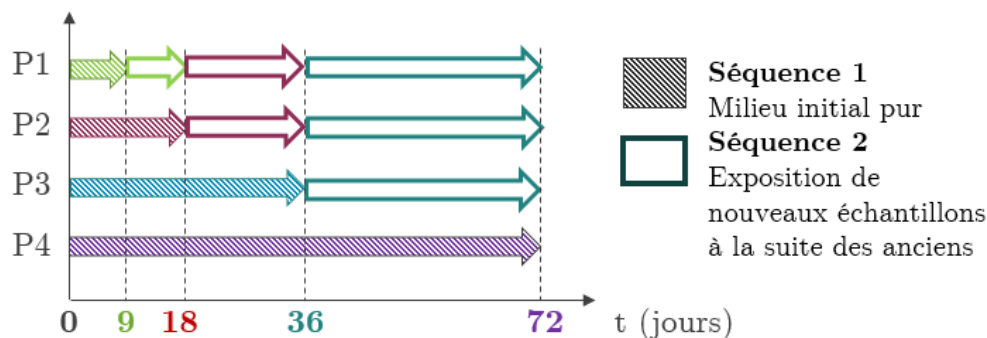


Figure 86 : plan expérimental d'exposition des échantillons allant jusqu'à 72 jours selon le porte-échantillon P et les séquences 1 et 2 d'exposition de chimie du milieu initiale pur ou non dans la boucle où le fluide circule à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 °C et 150 bars.

Ce remplacement est effectué pour chaque porte-échantillon tant que l'essai de 1656 h de la séquence 1 n'est pas fini. Au total, un porte-échantillon a été exposé 206 h, deux ont été exposés 404 h et trois, 816 h. Les échantillons issus de ces porte-échantillons constituent la séquence 2 d'exposition. Les durées d'exposition sont donc approximativement de 9, 18, 36 et 72 jours pour les deux séquences. Contrairement à l'état initial de la séquence 1, l'eau en contact avec les nouveaux échantillons de titane de la séquence 2 a une chimie dépendante des produits de corrosion des autres échantillons de la boucle et de son système de purification.

De plus, l'autre particularité de cette étude est qu'une face des plaquettes a été exposée à un fluide circulant à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à un $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$ alors que l'autre face l'a été à un fluide confiné entre elle-même et le porte-échantillon entraînant une exposition à de l'eau, plus ou moins stagnante.

Les différences de morphologie d'oxydes entre les deux séquences d'exposition, qui constituent un décalage temporel dans les conditions d'exposition seront d'abord soulignées, avant de s'intéresser à la comparaison entre les deux faces des échantillons.

3. Résultats

3.1. Etude de la face exposée à un fluide circulant à 7,8 m.s⁻¹

3.1.1. Caractérisation des oxydes formés

Dans cette partie, la morphologie et la nature des oxydes formés après exposition à 300 °C en eau pressurisée à 150 bars pendant 230 h durant la séquence 1 et pendant 206 h (et 816 h pour l'étude DRX) durant la séquence 2 seront étudiées.

3.1.1.1. *Morphologie des oxydes formés*

3.1.1.1.1. Observation de la surface des échantillons

Pour chaque matériau exposé durant la séquence 1, de grandes cristallites grises sont observées au microscope optique sur une surface oxydée de couleur jaune-orangé. Ces cristallites sont moins nombreuses à la surface du T40 que sur celle du TA6V et du Ti10-2-3 comme l'illustre la Figure 87.a-c).

La surface oxydée a été observée au MEB à plus fort grossissement afin de déterminer sa morphologie. La Figure 87.d-f) montre que les phases du substrat métallique du TA6V et du Ti10-2-3 sont visibles entre les grandes cristallites et qu'il n'y a pas de recouvrement total de cette surface par de petites cristallites. En revanche, de petites particules de quelques centaines de nanomètres de diamètre surmontent l'oxyde de surface et les grandes cristallites qui ont, quant à elles, une taille de l'ordre de 3 à 5 µm de diamètre. Les observations en électrons rétrodiffusés de la Figure 87.g-i) indiquent un fort contraste entre ces petites particules qui ressortent blanches, et les autres oxydes (oxyde de surface et cristallites micrométriques en gris). Il y a aussi un contraste entre l'oxyde de surface et les cristallites micrométriques qui apparaissent plus foncées.

En recoupant le fait que les phases du substrat métallique soient visibles au MEB (en électrons secondaires et rétrodiffusés) avec la couleur des oxydes connue au MO, cela signifie que l'oxyde de couleur jaune-orangé est un oxyde de surface très fin.

Les surfaces du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés durant la séquence 2, illustrées par la Figure 88.a-c) sont recouvertes par des cristallites qui ressortent en gris-vert au microscope optique. Pour le T40, ce recouvrement est homogène sur toute la surface de l'échantillon. En revanche, pour les deux autres matériaux exposés durant la séquence 2, les zones de cristallites grises entourent des zones jaunes remarquables (Figure 88.b et c) de l'ordre d'une dizaine de micromètres pour le TA6V et de quelques micromètres pour le Ti10-2-3. Ces zones jaunes ont été recherchées au MEB pour voir si elles correspondaient aussi à de l'oxyde de surface. La Figure 88.d-f) montre que la surface

des trois matériaux est en réalité entièrement recouverte des cristallites d'une taille de plusieurs centaines de nanomètres.

Pour le T40, le sommet des cristallites apparaît très anguleux comme le montre la Figure 88.d). Pour le TA6V et le Ti10-2-3, certaines zones de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres sont constituées de cristallites au sommet aplati. Ceci est illustré dans la Figure 88.e) avec une zone de 10 μm pour le TA6V et dans la Figure 88.f) pour le Ti10-2-3 où la majorité de l'image possède des zones de cristallites aplaties. Elles sont entourées par des zones de cristallites anguleuses (petite zone en haut à droite pour le Ti10-2-3 de la Figure 88.f).

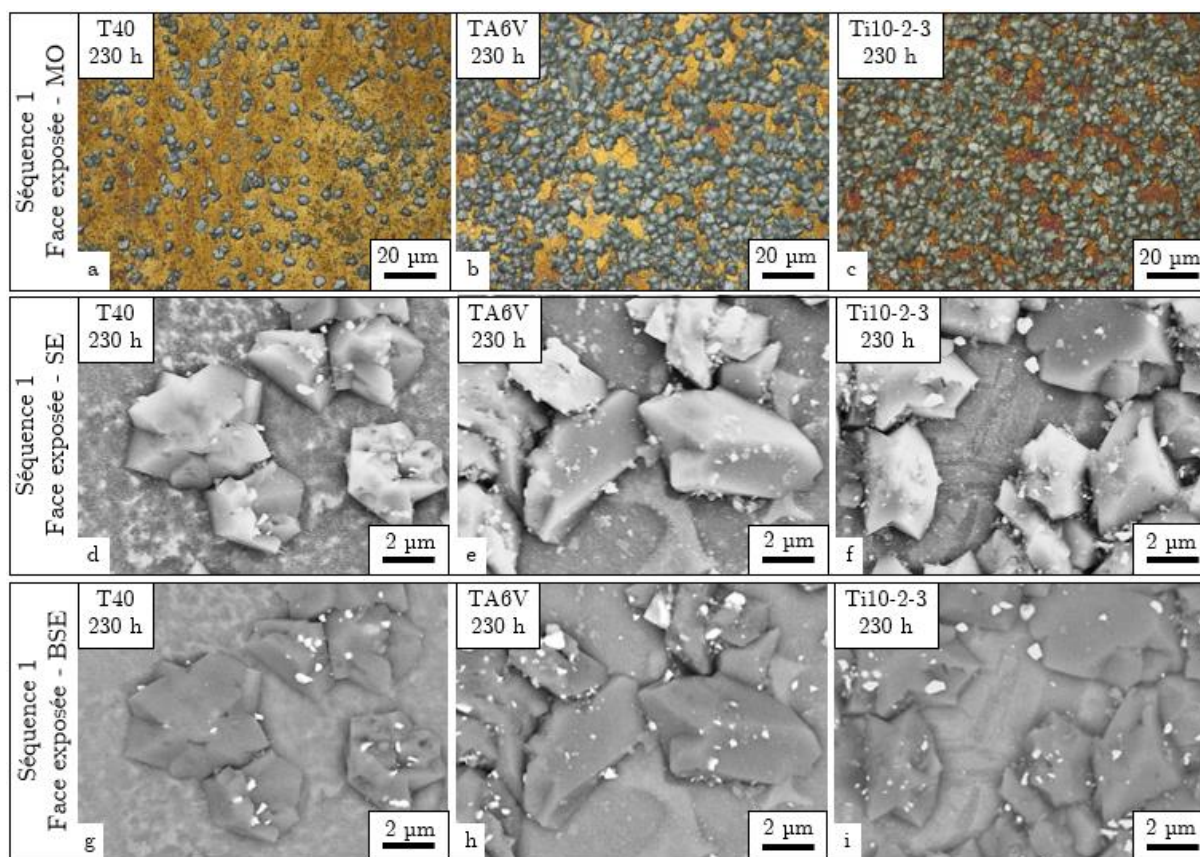


Figure 87 : observations des faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés pendant 230 h durant la séquence 1 à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ (a, b, c) en microscopie optique (x 1000), et en microscopie électronique à balayage (d, e, f) en électrons secondaires (SE) et (g, h, i) en électrons rétrodiffusés (BSE).

La taille des zones de cristallites aplaties correspond à celles des zones jaunes observées au microscope optique pour le TA6V et le Ti10-2-3 exposés durant la séquence 2. L'absence de ces zones (jaune au MO et cristallites aplaties au MEB) sur le T40 est également cohérente avec cette association.

En outre, la comparaison de la Figure 87.a-c) avec la Figure 88.a-c) montre que la taille des cristallites à la surface de chaque matériau est plus grande pour les échantillons exposés durant la séquence 1 que pour ceux exposés durant la séquence 2. Pour cette

dernière séquence, les cristallites sont légèrement plus grandes sur le T40 que sur le TA6V et le Ti10-2-3.

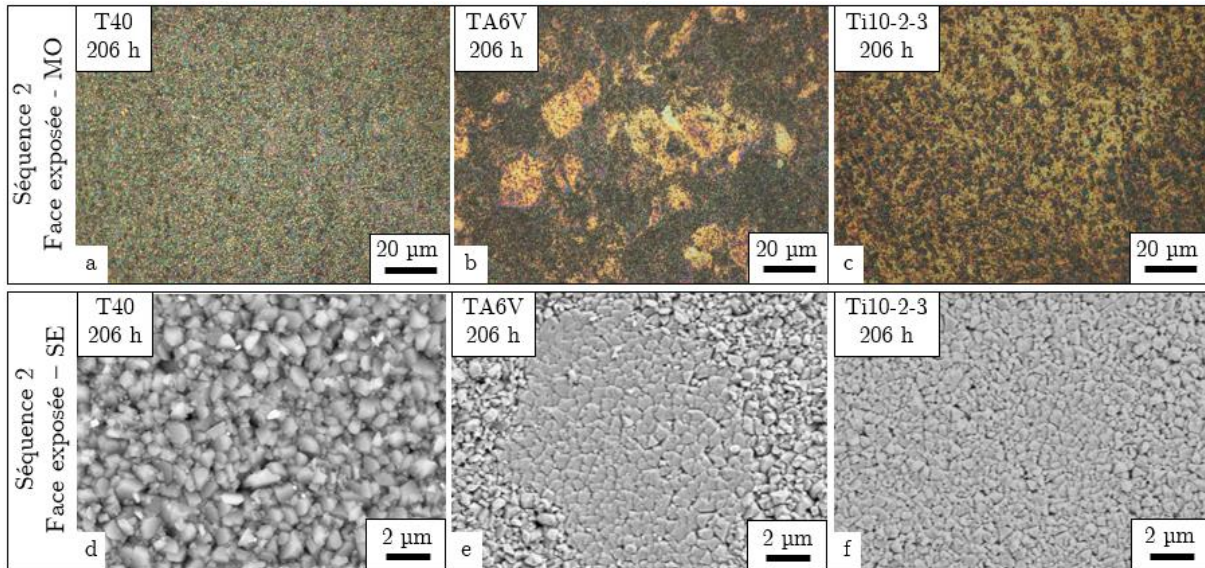


Figure 88 : observations des faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés pendant 206 h durant la séquence 2 à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 °C et $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$ (a, b, c) en microscopie optique ($\times 1000$) et (d, e, f) en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires (SE).

3.1.1.1.2. Observations au MEB en coupes transverses des échantillons

Les observations en coupes transverses au MEB en électrons secondaires du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés durant la séquence 1 d'exposition sont présentées dans la Figure 89.

Les cristallites, d'une hauteur moyenne de 1 µm , surmontent une couche d'oxyde continue d'épaisseur nanométrique de l'ordre de la trentaine de nanomètres en moyenne. Cette dernière peut être directement en contact avec le milieu. L'interface métal/oxyde est tortueuse et l'amplitude de la tortuosité est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres comme l'illustre la Figure 89.

De plus, les cristallites qualifiées de sub-micrométriques dans les chapitres précédents, caractérisées par leur taille, leur forme et le fait qu'elles soient parfois difficilement distinguables de la couche d'oxyde continue, n'ont pas été observées sur le TA6V et le Ti10-2-3 exposés durant la séquence 1. Pour le T40, quelques petites cristallites ont été observées comme le montre la Figure 89.a), mais leurs quantité et fréquence d'apparition sont faibles.

Les observations en coupes transverses effectuées au MEB en électrons secondaires ont montré que pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés durant la séquence 2, ces cristallites recouvrant la surface ont un diamètre de quelques centaines de nanomètres et une hauteur moyenne de 300 nm . Par ailleurs, ils recouvrent une couche d'oxyde continue de l'ordre de 30 nm d'épaisseur (Figure 90 pour le T40 et le TA6V). Le comportement

du Ti10-2-3 est le même que celui du TA6V sur tous les points abordés par la suite. La tortuosité entre l'interface métal/oxyde des trois matériaux est plus importante que celle obtenue durant la séquence 1 (Figure 89). En revanche, l'amplitude de cette tortuosité est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres comme observé durant la séquence 1.

La Figure 90 montre que, pour le T40, les cristallites s'empilent les unes sur les autres au-dessus de la couche d'oxyde continue, contrairement au TA6V dans cette zone observée. Certaines cristallites semblent s'être jointes, notamment pour le TA6V à droite de la figure.

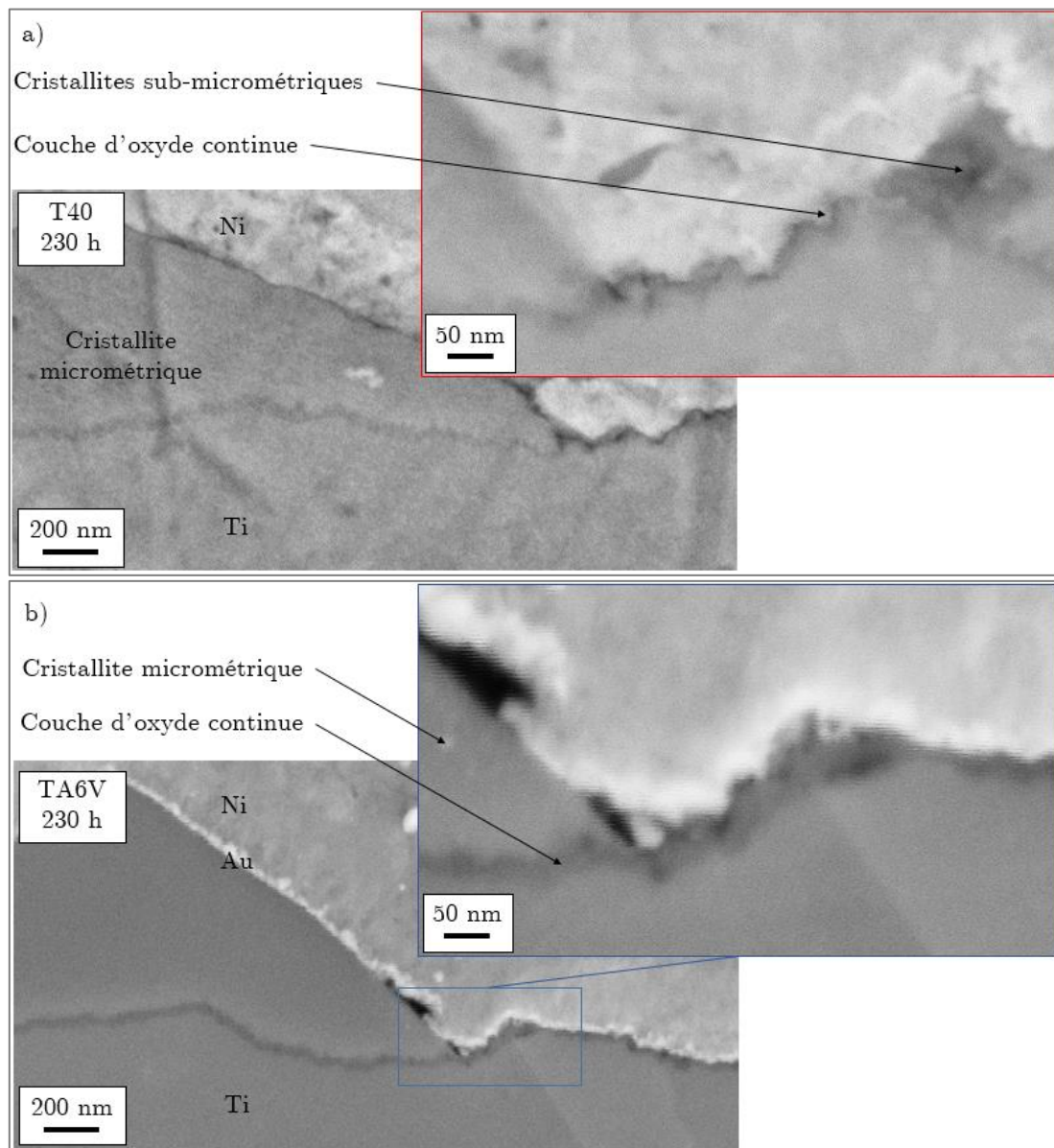


Figure 89 : observations au MEB (en électrons secondaires) des coupes transverses des faces des échantillons de (a) T40 (l'image de droite provient d'une autre zone que l'image de gauche) et (b) TA6V (l'image de droite est un grossissement d'une zone de l'image de gauche) exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ pendant 230 h durant la séquence 1 à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$.

La morphologie des échantillons en Ti10-2-3 est la même que celle des échantillons en TA6V.

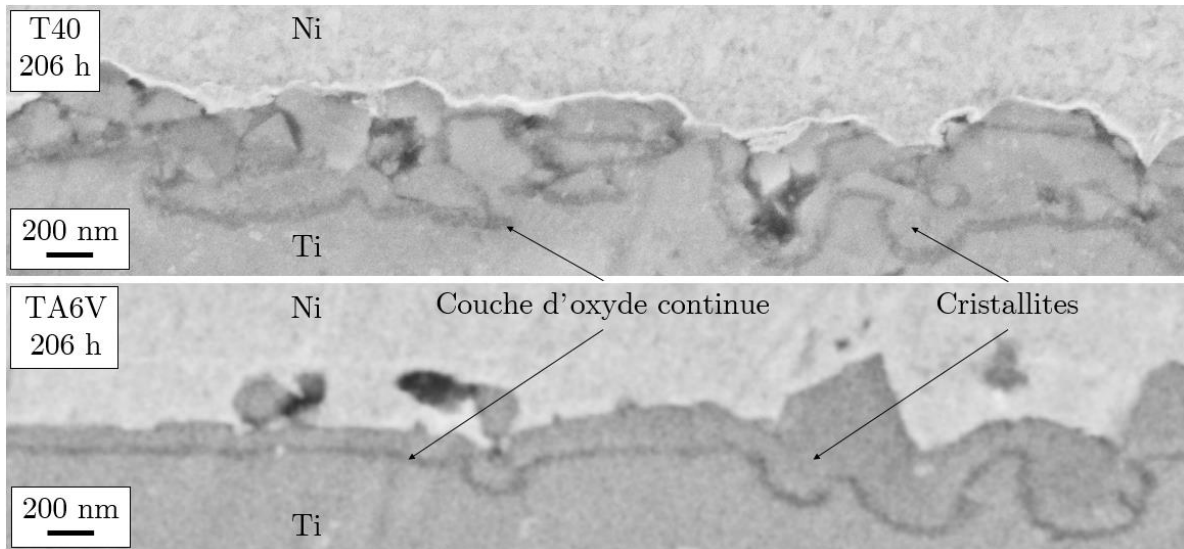


Figure 90 : observations au MEB (en électrons secondaires) des coupes transverses des faces des échantillons de T40 et TA6V exposés à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ pendant 206 h durant la séquence 2 à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$. La morphologie du Ti10-2-3 est la même que celle du TA6V.

3.1.1.1.3. Etude des petites particules

Les petites particules observées en vue de surface, blanches en électrons rétrodiffusés, sont riches en W comme le montre la cartographie EDS de la Figure 91. L'analyse par DRX menée sur les échantillons de la séquence 1 présentés dans la Figure 87 a détecté un pic de carbure de tungstène à $2\theta = 31,5^\circ$ (Figure 92 présentée dans la section suivante). Lors de l'étude des coupes transverses, aucune particule de WC de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre n'a été observée entre les cristallites micrométriques et la couche d'oxyde continue. Ces particules n'entrent donc sans doute pas en jeu lors des processus de formation des produits de corrosion. Elles sembleraient être des pollutions provenant des pâles de la pompe qui se déposent à la surface des échantillons à la fin de essais.

Leur masse a été estimée à partir d'analyse d'images en vue de surface comme celle de la Figure 91 en électrons rétrodiffusés, en approximant leur forme à des sphères. L'analyse a été faite pour les trois matériaux exposés 230 h et 1656 h durant la séquence 1. Leur masse varie entre $0,15$ et $1,9 \text{ mg.dm}^{-2}$, sans tendance remarquable en fonction de la durée ou du matériau.

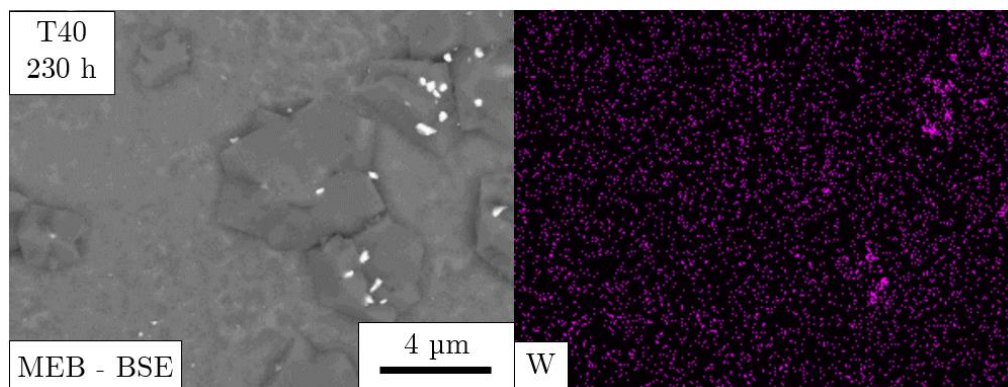


Figure 91 : à gauche, image au MEB obtenue par détection des électrons rétrodiffusés et à droite, cartographie EDS de la face exposée du T40 à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ pendant 230 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ montrant la détection de W à la surface des échantillons. Les mêmes résultats sont observés sur le TA6V et Ti10-2-3.

3.1.1.2. Bilan

Durant la séquence 1 d'exposition, le recouvrement de la surface exposée au fluide à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ par des cristallites de l'ordre de 3 à 5 μm de diamètre et de 1 μm de hauteur en moyenne n'est pas total en 230 h d'exposition. Il est plus important pour le TA6V et le Ti10-2-3 que pour le T40.

Durant la séquence 2 d'exposition, le recouvrement de la surface exposée au fluide à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ par des cristallites de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et de 300 nm de hauteur en moyenne est total dès 206 h d'exposition pour les trois matériaux. Leur diamètre est légèrement plus petit pour le TA6V et le Ti10-2-3 que pour le T40. Les cristallites sont toujours anguleuses pour le T40 alors que pour le TA6V et le Ti10-2-3, des zones de cristallites plus aplaties entourées de zones de cristallites anguleuses ont été observées.

Les faces exposées, que ce soit durant la séquence 1 ou la séquence 2, sont toutes recouvertes par une couche d'oxyde continue nanométrique de l'ordre de 30 nm d'épaisseur. En revanche le recouvrement par les cristallites diffère d'une séquence à l'autre, de par leur taille, taux de recouvrement et distribution. L'interface métal/oxyde est aussi plus tortueuse pour la séquence 2 que pour la séquence 1.

3.1.1.3. Nature des oxydes formés

3.1.1.3.1. Diffraction par Rayons X (DRX)

La nature des oxydes formés durant la séquence 1 et la séquence 2 a été caractérisée par DRX après 230 h et 816 h d'exposition respectivement.

Les diffractogrammes présentés dans la Figure 92, où chaque pic a été indexé, montrent que le substrat métallique (phase α pour le T40 et $\alpha - \beta$ pour les autres matériaux) a bien été détecté, ce qui certifie que l'épaisseur totale d'oxyde a été analysée pour les

trois matériaux et les deux séquences d'exposition. Pour tous les matériaux et les séquences d'exposition, le seul oxyde riche en fer détecté est du FeTiO_3 ilménite ($2\theta = 32,5^\circ$ avec $d_{104} = 2,75 \text{ \AA}$).

En ce qui concerne les oxydes de titane, il y a seulement du TiO_2 rutile ($2\theta = 27,5^\circ$ avec $d_{110} = 3,25 \text{ \AA}$) pour le T40 qu'importe la séquence d'exposition. Pour les deux autres matériaux, du TiO_2 anatase ($2\theta = 25,3^\circ$ avec $d_{101} = 3,52 \text{ \AA}$) est clairement détecté après exposition durant la séquence 2. En revanche, après exposition durant la séquence 1, la phase anatase est faiblement détectée pour le TA6V seulement.

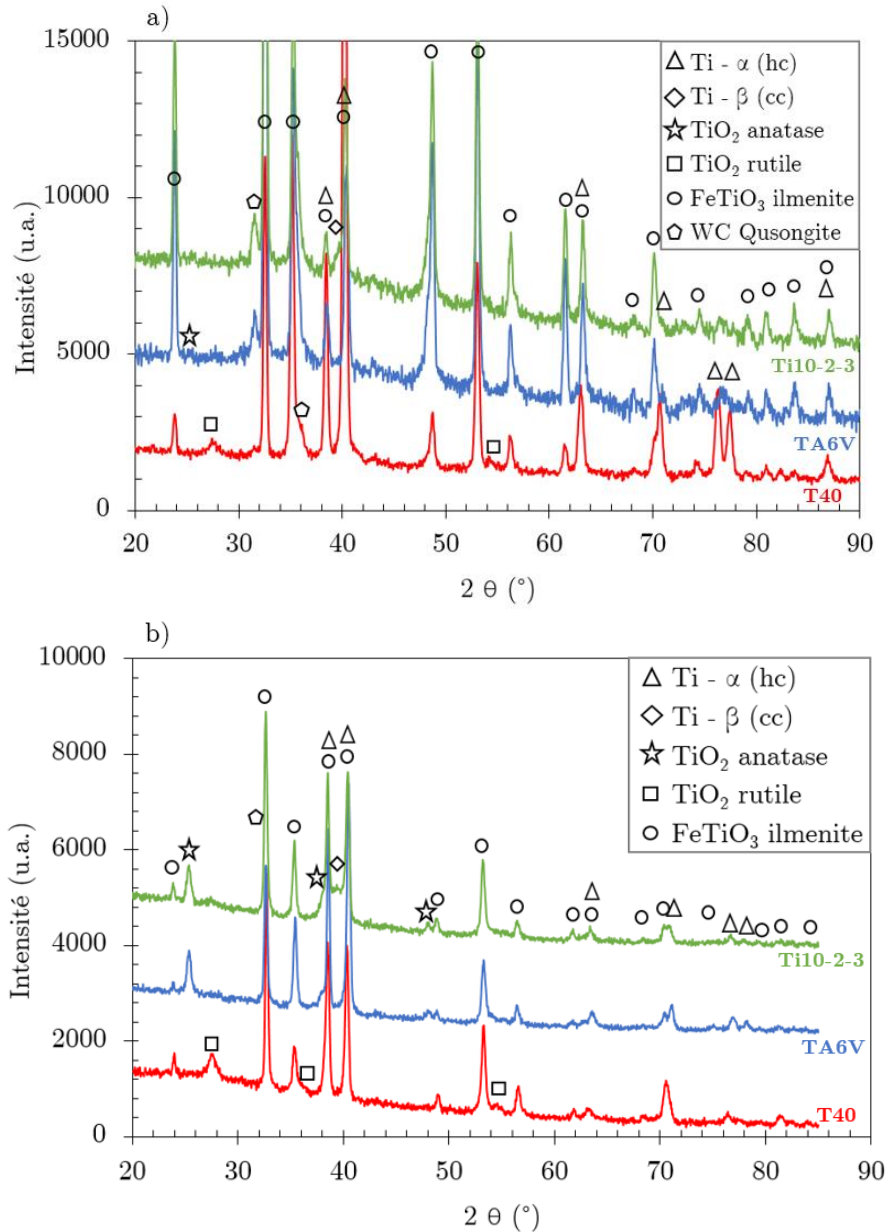


Figure 92 : diffractogrammes obtenus par DRX (en incidence rasante à $0,8^\circ$) sur les faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3, exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ (a) après 230 h durant la séquence 1 et (b) 816 h durant la séquence 2 d'exposition en milieu primaire à 300°C et $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 7,2$.

3.1.1.3.2. EDS

Des cartographies EDS ont été effectuées sur la face exposée à haute vitesse du fluide des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 230 h durant la séquence 1 à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$. La Figure 93 montre la répartition des éléments Ti – O – Fe en fonction de la morphologie des oxydes observés en vue de surface du T40.

L'oxyde de surface est riche en titane et en oxygène alors que les cristallites micrométriques sont riches en fer et en oxygène. Compte-tenu des intensités relatives en DRX, les cristallites de surface sont certainement de l'ilménite.

Les petites zones à fort contraste sur l'image MEB – BSE sont les particules riches en tungstène mentionnées plus haut (Figure 91). Les analyses effectuées sur le TA6V et le Ti10-2-3 (non présentées) indiquent une répartition similaire des espèces chimiques dans les éléments microstructuraux observés.

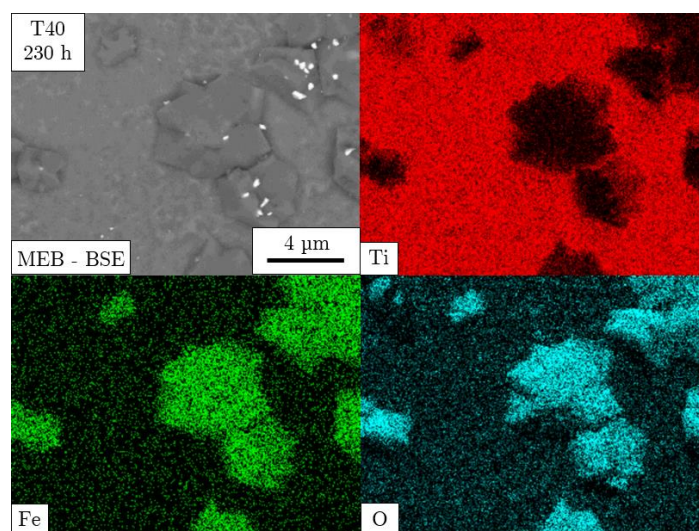


Figure 93 : en haut à gauche, image obtenue au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés et cartographies EDS de la face exposée du T40 à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ pendant 230 h à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ montrant la détection de Ti, Fe et O à la surface des échantillons. Les mêmes résultats sont observés sur le TA6V et Ti10-2-3.

3.1.1.3.3. Spectroscopie micro-Raman

L'oxyde continu et les cristallites micrométriques des faces du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposées 230 h à haute vitesse du fluide durant la séquence 1 ont été sondées par spectroscopie μ -Raman pour pouvoir déterminer leur nature. Les spectres obtenus après avoir sondé l'oxyde continu et une cristallite micrométrique sont rapportés dans la Figure 94.a) et b) respectivement. Ils ont ensuite été comparés aux spectres de références des oxydes préalablement détectés par DRX [145].

Concernant la nature de l'oxyde continu, seul du rutile est détecté sur le T40 alors que seule de l'anatase est détectée sur le TA6V et le Ti10-2-3 comme l'illustre la Figure 94.a). La Figure 94.b) montre que les quelques cristallites micrométriques sondées pour les trois matériaux sont en FeTiO_3 ilménite.

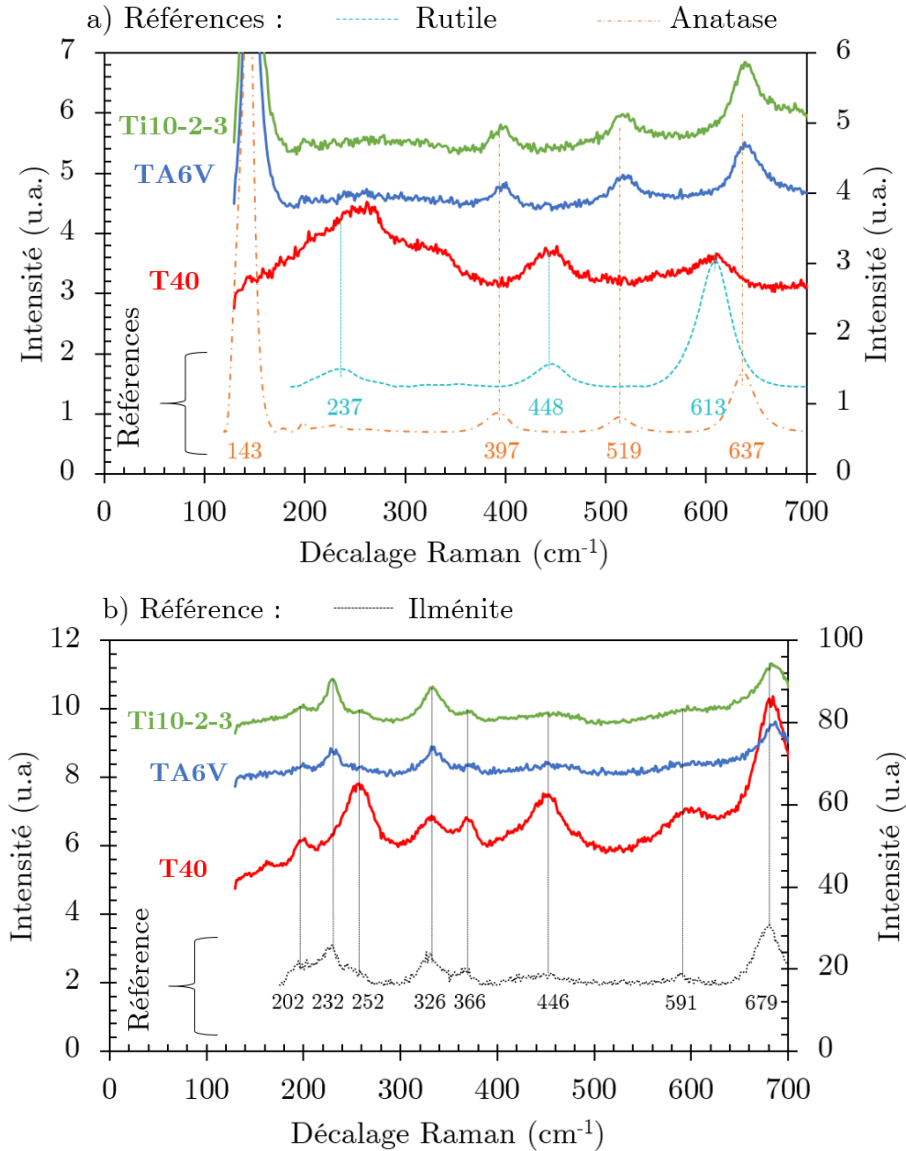


Figure 94 : spectres Raman obtenus après analyse des faces du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposées 230 h durant la séquence 1 à une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹ à 300 °C et pH_{300 °C} = 7,2 permettant d'identifier la nature de (a) la couche d'oxyde continue et (b) des cristallites micrométriques. Les bandes Raman obtenues en points pleins sont comparées avec celles de références en points creux issues de [145].

3.1.1.4. Bilan

Les oxydes formés sur les trois matériaux contiennent du TiO₂ détectable en DRX selon la séquence d'exposition. Grâce à la spectroscopie Raman, il a été conclu que la couche d'oxyde continue était faite de rutile sur le T40 et d'anatase sur le TA6V et le Ti10-2-3.

Les cristallites micrométriques à la surface des trois matériaux sont en FeTiO₃.

3.1.2. Evolution des oxydes avec la durée d'exposition

3.1.2.1. *Recouvrement de la surface des échantillons par les cristallites d'ilménite*

3.1.2.1.1. Au cours de la séquence 1

Les échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 ont été observés au microscope optique puis au électronique à balayage en vue de surface.

La Figure 95 montre l'évolution du recouvrement de la surface du T40 et du TA6V respectivement exposées au fluide à haute vitesse par les cristallites micrométriques en fonction de la durée d'exposition (séquence 1). Au bout de seulement 436 h d'exposition, le recouvrement est quasi-total. Il est total après 840 h (Figure 95.c). Concernant le TA6V, il est total dès 436 h d'exposition comme l'illustre la Figure 95.f). Ce même comportement est observé pour le Ti10-2-3.

Ainsi, la durée pour laquelle le recouvrement devient total pour le T40 est entre 436 h et 840 h alors qu'elle est entre 230 h et 436 h pour le TA6V et le Ti10-2-3. De plus, à même durée d'exposition, la densité de cristallites est plus faible pour le T40 que pour le TA6V/Ti10-2-3.

Les observations ont aussi été effectuées en vue de surface au MEB en électrons secondaires et sont rapportées dans la Figure 96 pour le T40 et le TA6V. Le Ti10-2-3 se comporte en tous points comme le TA6V. Bien qu'aucune différence de diamètre de cristallites n'ait été observée au bout de 230 h d'exposition, lorsque la durée d'exposition augmente, celui-ci devient plus grand pour le T40 (environ 10 μm) que pour le TA6V/Ti10-2-3 (environ 4 μm). La topologie des cristallites montre qu'elles ont une forme plus pyramidale et sont plus étalées pour le T40 que pour les autres matériaux. Les cristallites, toujours plus nombreuses sur le TA6V/Ti10-2-3 que sur le T40 semblent se joindre. Quelques particules rondes sont visibles à la surface de ces cristallites comme observé dans la Figure 87, ainsi que des particules informes supplémentaires principalement sur le TA6V et le Ti10-2-3.

Ces échantillons ont ensuite été observés en coupe transverse au MEB en électrons secondaires pour chaque durée d'exposition. La morphologie des oxydes formés sur le T40 et le TA6V est présentée dans la Figure 97.

La couche de TiO_2 continue, au-dessus de l'interface métal/ TiO_2 soulignée en pointillés noirs et recouverte par les cristallites, a toujours une épaisseur de l'ordre de la trentaine de nanomètres qu'importe la durée d'exposition. L'amplitude de la tortuosité de l'interface métal/oxyde augmente aux premiers temps d'exposition comme l'illustre bien le TA6V sur la Figure 97. Elle atteint jusqu'à 500 nm de profondeur dès 436 h d'exposition. Elle est plus faible pour le T40 que pour les deux autres nuances. La profondeur moyenne équivalente de métal consommé associée sera quantifiée par analyse d'images par la suite pour les trois matériaux.

Enfin, les cristallites ont une hauteur variant entre 500 nm et 1 μm pour les trois matériaux. Elles semblent tout de même plus hautes pour le T40 que pour le TA6V et

le Ti10-2-3. Elles sont très étalées ce qui est en accord avec l'observation en vue de surface de la Figure 96 et ont tendance à avoir une plus faible hauteur dans les creux des tortuosités.

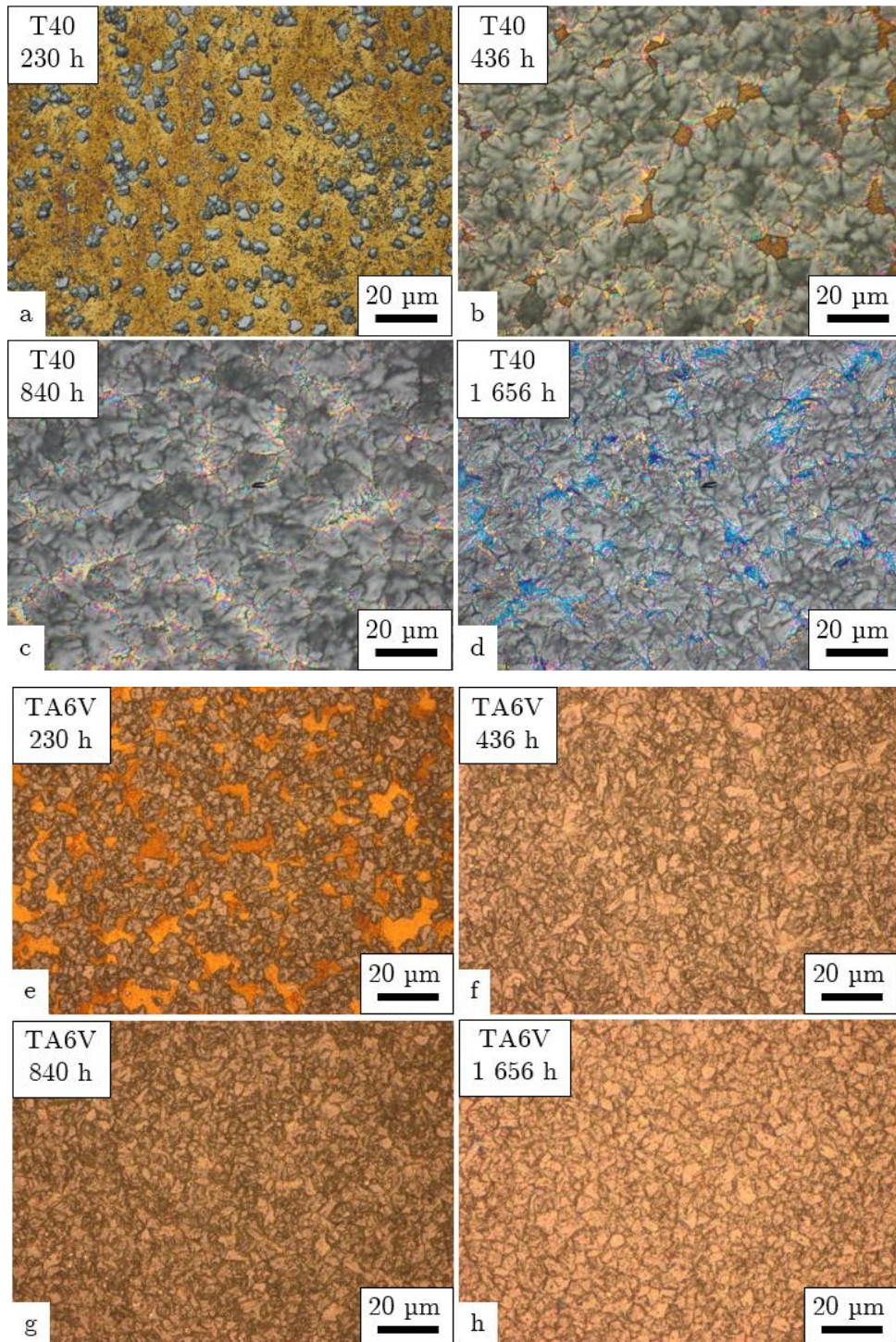


Figure 95 : observations au microscope optique (x 1000) de la face des échantillons de (a – d) T40 et de (e – h) TA6V exposée à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant (a et e) 230 h, (b et f) 436 h, (c et g) 840 h et (d et h) 1656 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ suivant la séquence 1 montrant le recouvrement de la surface par les cristallites de FeTiO_3 . Le Ti10-2-3 a le même comportement que le TA6V.

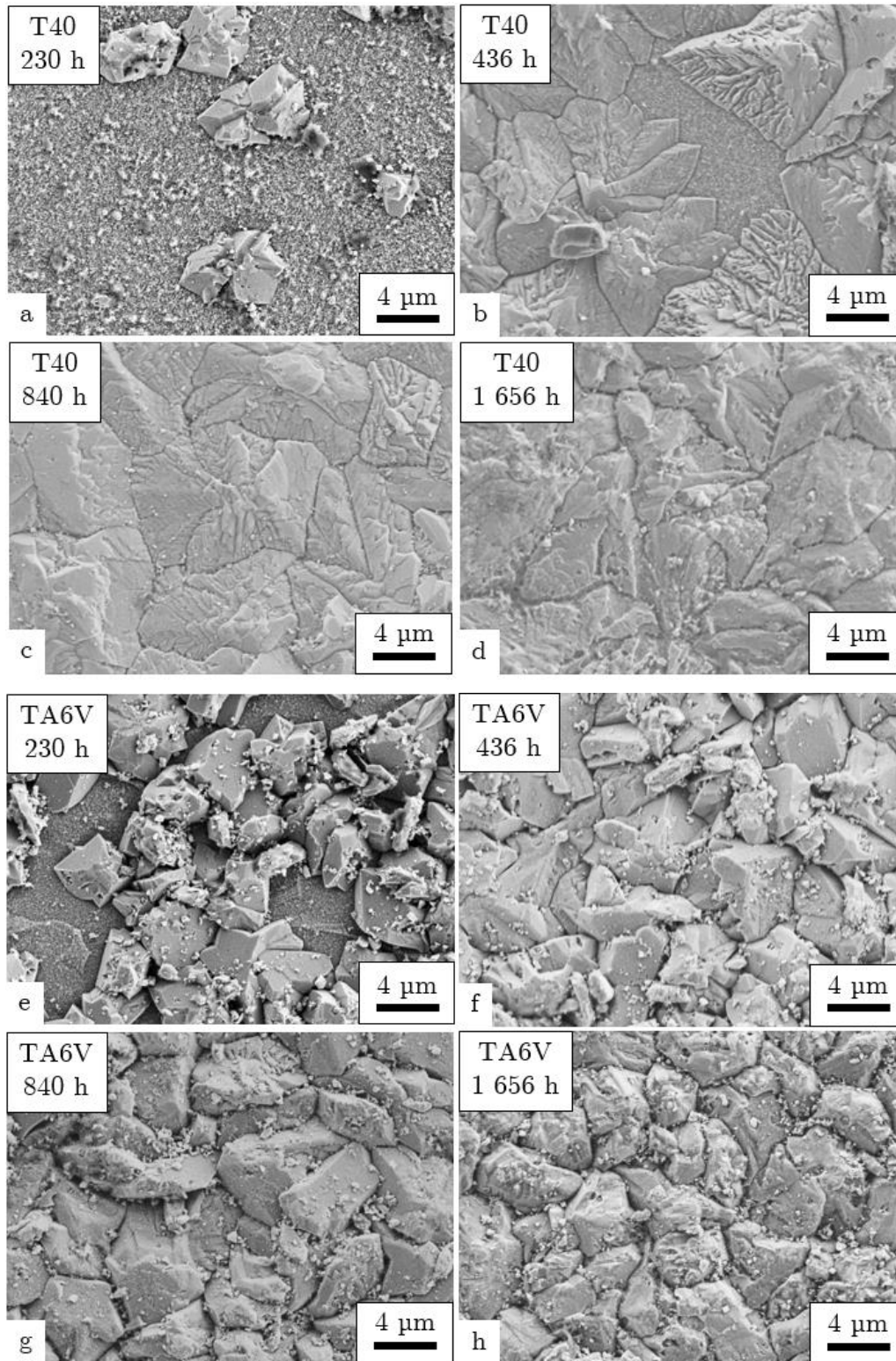


Figure 96 : observations au MEB en électrons secondaires de la face des échantillons de (a – d) T40 et de (e – h) TA6V exposée à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant (a et e) 230 h, (b et f) 436 h, (c et g) 840 h et (d et h) 1656 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ suivant la séquence 1 montrant le recouvrement de la surface par les cristallites de FeTiO_3 . Le Ti10-2-3 a le même comportement que le TA6V.

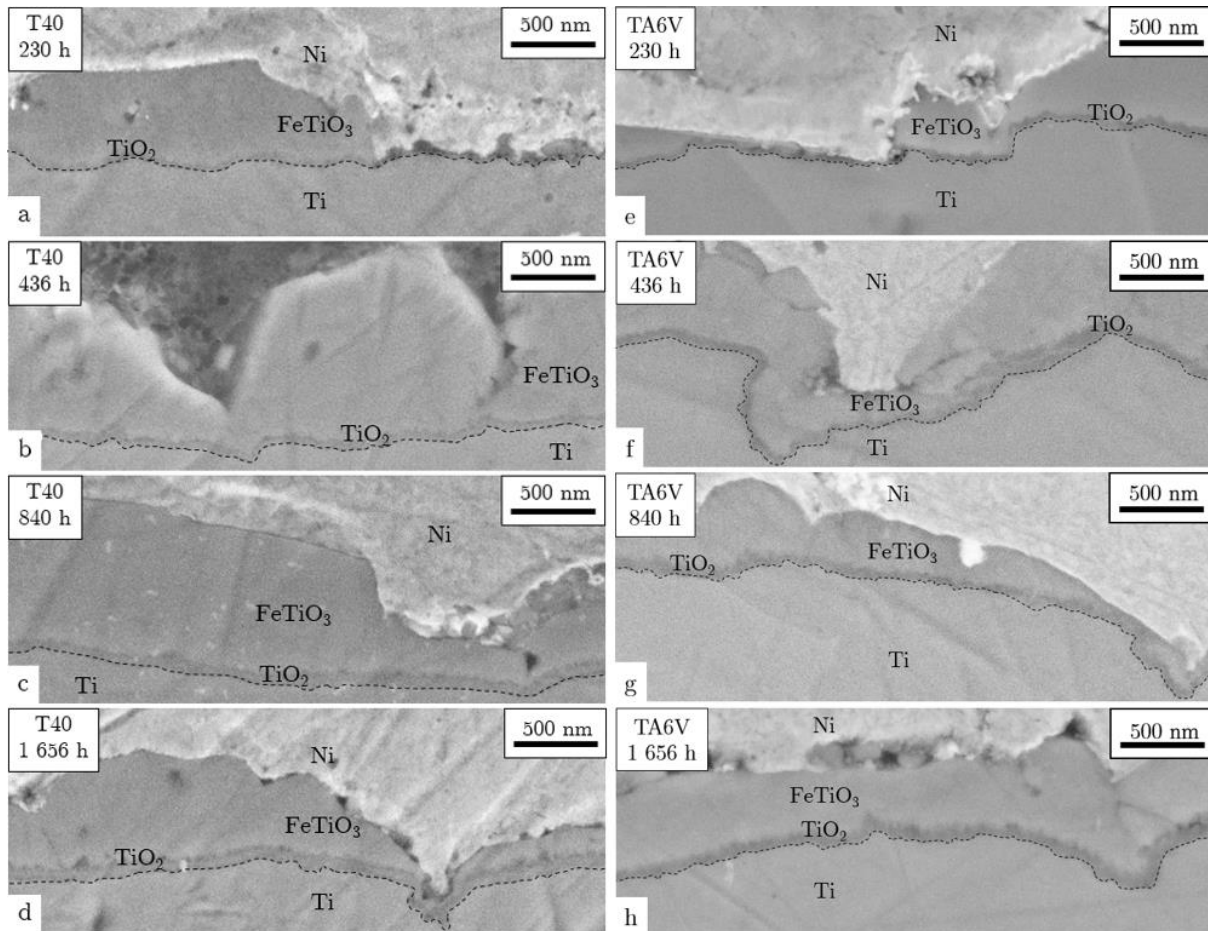


Figure 97 : observations au MEB (en électrons secondaires) des coupes transverses des faces des échantillons de (a – d) T40 et (e – h) TA6V exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant la séquence 1 pendant (a et e) 230 h, (b et f) 436 h, (c et g) 840 h et (d et h) 1656 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$. L'interface métal/ TiO_2 est soulignée en pointillé noir. Le même comportement est observé sur le Ti10-2-3.

3.1.2.1.2. Au cours de la séquence 2

Les faces exposées à haute vitesse du fluide durant la séquence 2 ont aussi été observées au microscope optique pour chaque durée d'exposition pour les trois matériaux comme le montre la Figure 98. Les observations sont effectuées à plus faible grandissement que celles de la Figure 88.

On se focalise dans un premier temps sur les matériaux après 206 h d'exposition. Le recouvrement de la surface par les cristallites de FeTiO_3 du T40 est relativement homogène (teinte jaune-orangée sur toute la surface observée), contrairement à l'état de surface constaté après la même durée d'exposition au cours de la séquence 1. Sur le TA6V, on observe un mouchetis de zones jaunes et brun sombre. Les zones claires (jaunes), après analyse à plus fort grandissement (voir en annexe Figure 122), sont approximativement aussi nombreuses que les zones sombres et mesurent quelques dizaines de μm de diamètre. Sur le Ti10-2-3, le contraste en niveaux de jaune – brun révèle une microstructure avec des zones homogènes de tailles comprises entre 200 et 800 μm , dont les dimensions rappellent celles des anciens grains β . Les analyses de la

séquence 1 ont montré que le contraste clair (jaune) était associé à des zones dans lesquelles les cristallites de surface étaient aplaties, tandis que dans les zones plus sombres (grises), leur sommet était anguleux.

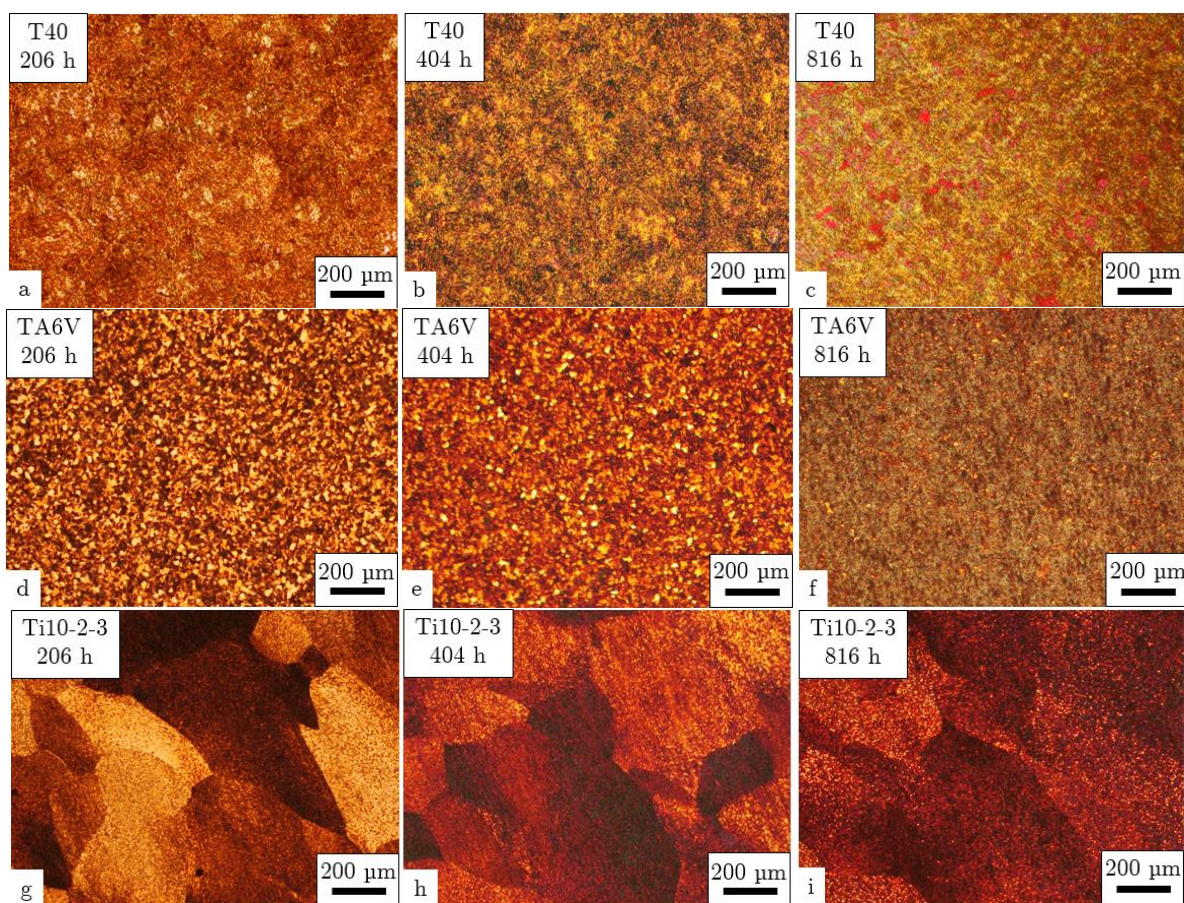


Figure 98 : observations au microscope optique (x 50) de la face des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposée à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ durant (a) 206 h, (b) 404 h et (c) 816 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ suivant la séquence 2 montrant l'absence d'évolution visible du recouvrement de la surface par les cristallites.

Le recouvrement total de la surface des trois matériaux par les cristallites est donc atteint dès 206 h d'exposition. Néanmoins, la surface semble légèrement évoluer ensuite lorsque la durée d'exposition augmente. Par exemple, pour le TA6V, le nombre d'îlots clairs semble diminuer entre 206 et 404 h pour devenir négligeable après 816 h d'exposition. Le contraste des images réalisées sur le Ti10-2-3 vire au cours du temps vers le brun-gris. La diminution des zones claires indique soit un changement de morphologie de la distribution des cristallites en surface, soit de leur épaisseur. Pour le T40 la surface est aléatoirement composée de zones claires et sombres jusqu'à 404 h d'exposition. A 816 h d'exposition, des zones violettes de quelques micromètres de rayon apparaissent localement.

Pour déterminer l'origine de cette évolution des cristallites de surface observée en microscopie optique, des observations MEB en vue de surface (Figure 99), pour le T40

et le Ti-10-2-3 (même comportement que le TA6V non présenté ici), et en coupe transverse (Figure 100), pour le T40, ont été effectuées pour chaque durée d'exposition.

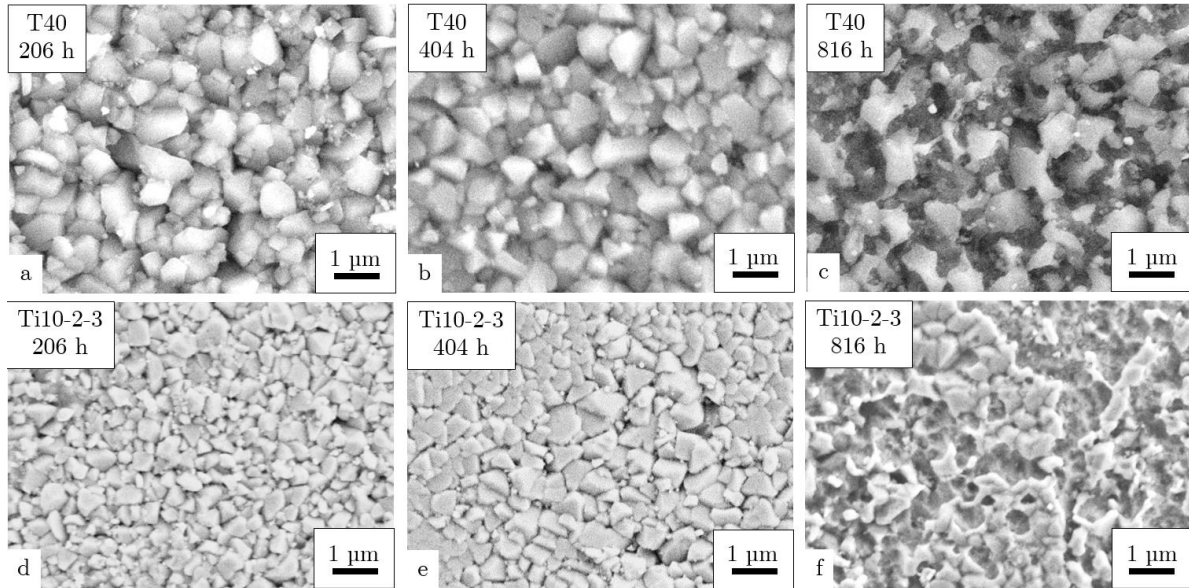


Figure 99 : observations au MEB (en électrons secondaires) des faces des échantillons de (a,b,c) T40 et (d,e,f) du Ti10-2-3 exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant la séquence 2 pendant 206 h, 404 h et 816 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$. Le comportement du Ti10-2-3 est le même pour les échantillons de TA6V (non illustré).

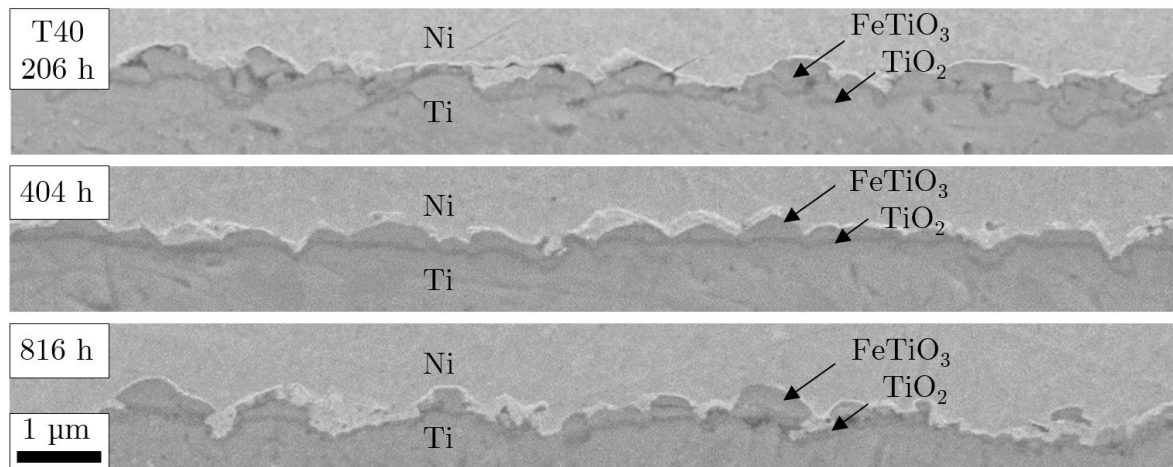


Figure 100 : observations au MEB (en électrons secondaires) des coupes transverses des faces des échantillons de T40 exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ selon la séquence 2 pendant 206 h, 404 h, et 816 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$. Le même comportement est observé pour le TA6V et le Ti10-2-3.

En surface (Figure 99), on remarque que la morphologie et la topologie de la surface évolue peu entre 206 h et 404 h, pour les deux matériaux. En revanche, au bout de 816 h d'exposition (Figure 99.c et f), une diminution de la densité surfacique de cristallites est observée pour tous les matériaux, avec une morphologie évoquant une attaque / dissolution partielle des cristallites (visible surtout Figure 99.f). Cette observation est confirmée dans la Figure 100 présentant le T40 en coupes transverses :

des zones de la couche d'oxyde continue de TiO_2 se retrouvent de nouveau exposées au fluide après 816 h d'exposition, alors qu'un recouvrement total de la surface par les cristallites d'ilménite était observé avant cette durée.

La surface des trois matériaux exposée au fluide à haute vitesse est homogène quelle que soit la séquence et la durée d'exposition. Elle se recouvre de cristallites d'ilménite dont la vitesse de recouvrement dépend du matériau et de la séquence d'exposition.

Un recouvrement total de la surface par l'ilménite est atteint en 436 h pour le TA6V et le Ti10-2-3 et en moins de 840 h pour T40, lors de la séquence 1. Lors de la séquence 2, le recouvrement total de la surface est atteint, pour tous les matériaux, en moins de 206 h. Ensuite, la surface continue à évoluer au cours du temps : après 816 h d'exposition et pour les trois matériaux, les cristallites de FeTiO_3 ne recouvrent plus toute la couche de TiO_2 continue pour les trois matériaux. Cette dernière se retrouve alors de nouveau exposée au milieu par endroits.

3.1.2.2. *Quantité de matière de cristallites à la surface des échantillons*

La quantité de matière de cristallites a été estimée pour chaque durée d'exposition à partir de la méthode d'analyses d'images décrite dans le chapitre III en section 3.3.3.2. pour les cristallites de TiO_2 et appliquée ici pour les cristallites de FeTiO_3 . Cette analyse a été effectuée sur des images en coupes transverses des échantillons exposés durant les deux séquences à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées sur 9 à 15 (avec une moyenne à 10) images d'une longueur de $22 \mu\text{m}$ chacune pour chaque durée d'exposition et matériaux exposés durant la séquence 1 à la haute vitesse du fluide, et sur 5 – 6 images d'une longueur de $11 \mu\text{m}$ chacune par matériau et durée d'exposition sur les faces exposées au fluide à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant la séquence 2.

L'évolution de l'épaisseur moyenne équivalente de cristallites de FeTiO_3 avec la durée d'exposition, selon la séquence, est présentée en Figure 101.a) et en Figure 101.c). Cette épaisseur a été convertie en quantité de moles de FeTiO_3 pour chaque durée d'exposition selon chaque séquence (Figure 101.b et d).

Durant la séquence 1 d'exposition des trois matériaux, l'épaisseur équivalente d'ilménite augmente jusqu'à atteindre un palier à 436 h. L'épaisseur ainsi atteinte n'évolue plus jusqu'à 1656 h d'exposition. L'épaisseur limite formée après 436 h est de $0,4 \mu\text{m}$ pour le T40 et d'environ $0,65 \mu\text{m}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3. La quantité de moles de FeTiO_3 associée est d'environ $12.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-2}$ pour le T40 et de $18.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-2}$ pour le TA6V et Ti10-2-3.

Dans la séquence 2, pour les faces exposées des trois matériaux, l'épaisseur équivalente de cristallites moyenne n'évolue pas (pour le T40) ou diminue très légèrement (pour le TA6V/Ti10-2-3) jusqu'à 404 h puis diminue fortement entre 404 h et 816 h d'exposition. L'épaisseur moyenne formée avant 404 h est de $0,14 \mu\text{m}$ puis diminue autour de $0,07 \mu\text{m}$, pour tout matériau confondu, à 816 h. Le nombre moyen de moles

de FeTiO_3 associé est d'environ $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2}$ puis diminue à $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-2}$ environ.

On constate ainsi qu'au-delà de l'évolution différente des couches d'ilménite dans les deux séquences, l'épaisseur équivalente (pour un recouvrement total de la surface) en ilménite est 3 à 5 fois plus faible (selon le matériau considéré) au début de la séquence 2 qu'à la fin de la séquence 1.

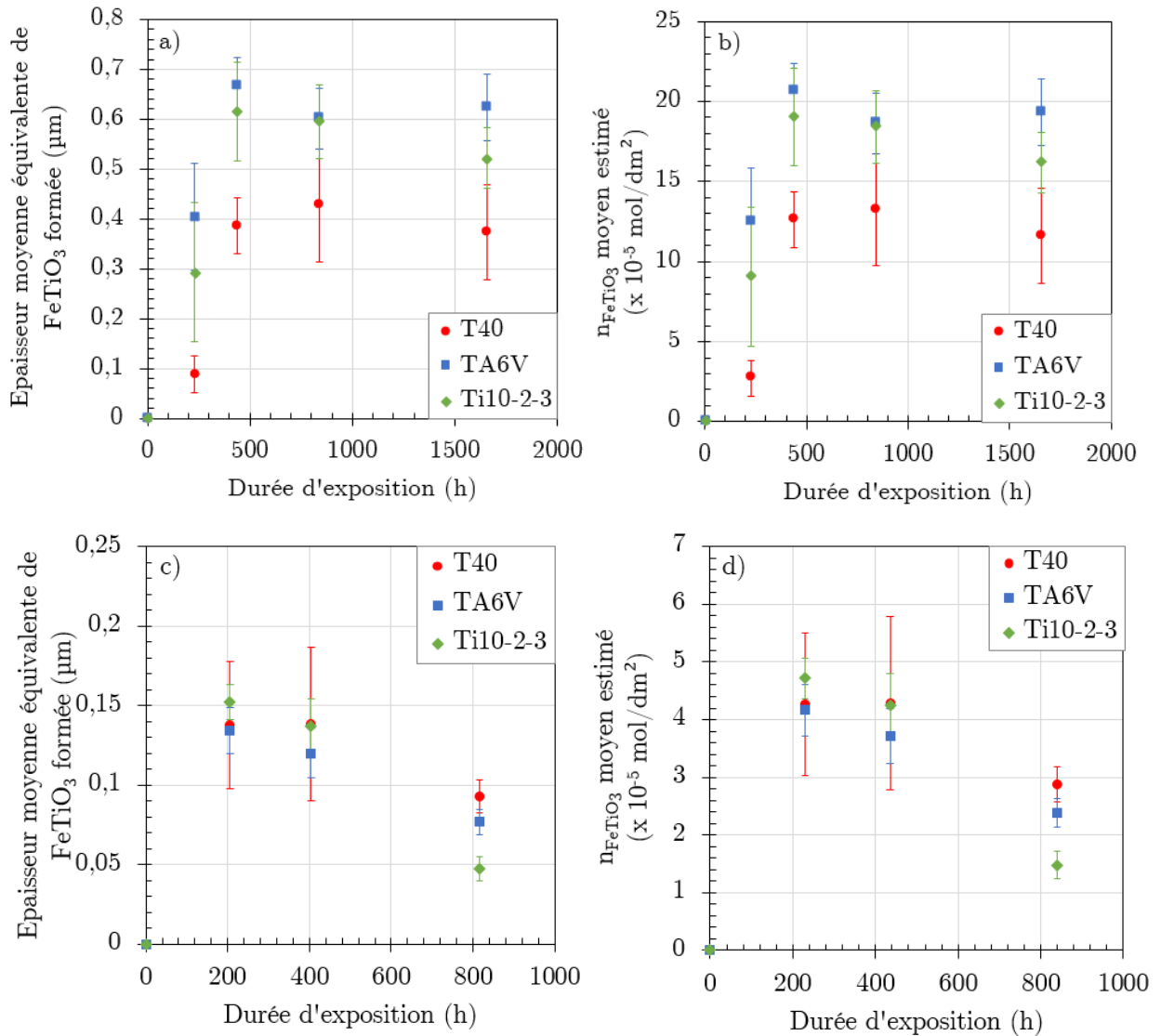


Figure 101 : évolution de l'épaisseur équivalente moyenne de cristallites de FeTiO_3 en fonction de la durée d'exposition à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ estimée à partir de coupes transverses au MEB en électrons secondaires des faces exposées durant la (a) séquence 1 et (c) séquence 2 du T40, TA6V et Ti10-2-3. Évolution du nombre de moles moyen de FeTiO_3 en fonction de la durée d'exposition dans les mêmes conditions durant la (b) séquence 1 et (d) séquence 2. Il est calculé à partir de l'estimation de l'épaisseur équivalente de ces cristallites.

3.1.2.3. *Etude de la couche d'oxyde continue*

L'épaisseur de la couche d'oxyde continue a été mesurée à partir des images MEB en coupe transverse. L'épaisseur native d'oxyde renseignée est celle tirée de [5]. Pour les trois matériaux, l'épaisseur de la couche d'oxyde continue augmente avec la durée d'exposition, puis se stabilise aux alentours de 35 nm dès 840 h d'exposition pour le T40 et 436 h pour le TA6V et le Ti10-2-3, comme l'illustre la Figure 102.

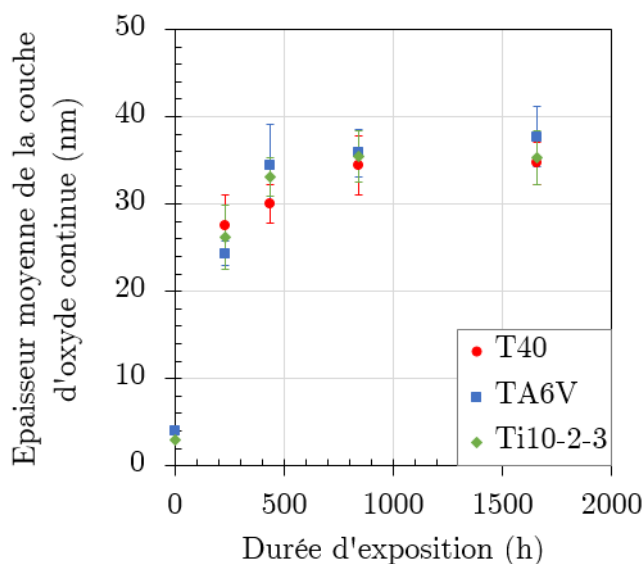


Figure 102 : évolution de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde continue du T40, TA6V et Ti10-2-3 en fonction de la durée d'exposition à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ mesurée à partir d'observations MEB en électrons secondaires en coupes transverses de la face exposée à une vitesse du fluide de $7,8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ durant la séquence 1. L'épaisseur de la couche d'oxyde continue native a été déterminée par XPS dans [5].

3.1.2.4. *Quantification de la profondeur moyenne de métal consommé*

Grâce à la présence des cristallites de FeTiO_3 qui recouvrent la surface des matériaux et marquent bien l'interface milieu/oxyde, la même technique s'appuyant sur le caractère tortueux de l'interface et décrite dans le chapitre IV est appliquée ici.

L'évolution de la profondeur équivalente moyenne de métal consommé en fonction de la durée d'exposition a été estimée pour les faces exposées à la haute vitesse du fluide durant les séquences 1 (voir Figure 103.a) et 2 d'exposition (voir Figure 103.b). Pour chaque matériau et durée d'exposition, 9 à 12 images d'une longueur de $22\text{ }\mu\text{m}$ chacune pour la séquence 1 et de $11\text{ }\mu\text{m}$ chacune pour la séquence 2 ont été analysées : vu la dimension des tortuosités un grossissement deux fois plus important a été utilisé pour la séquence 2.

Pour les trois matériaux exposés durant la séquence 1, la profondeur moyenne équivalente de métal consommé depuis le début de l'exposition augmente jusqu'à 436 h. Au-delà de cette durée et jusqu'à 1656 h, elle se stabilise à environ $0,5\text{ }\mu\text{m}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3 et autour de $0,34\text{ }\mu\text{m}$ pour le T40, suggérant un changement

(diminution drastique ou arrêt) de la cinétique de corrosion. Concernant les échantillons exposés durant la séquence 2, cette profondeur augmente rapidement au cours des 206 premières heures et se stabilise autour de $0,2 \mu\text{m}$ pour le T40, de $0,13 \mu\text{m}$ pour le TA6V et de $0,15 \mu\text{m}$ pour le Ti10-2-3. Ensuite, entre 404 h et 816h, elle a tendance à augmenter légèrement pour les trois matériaux.

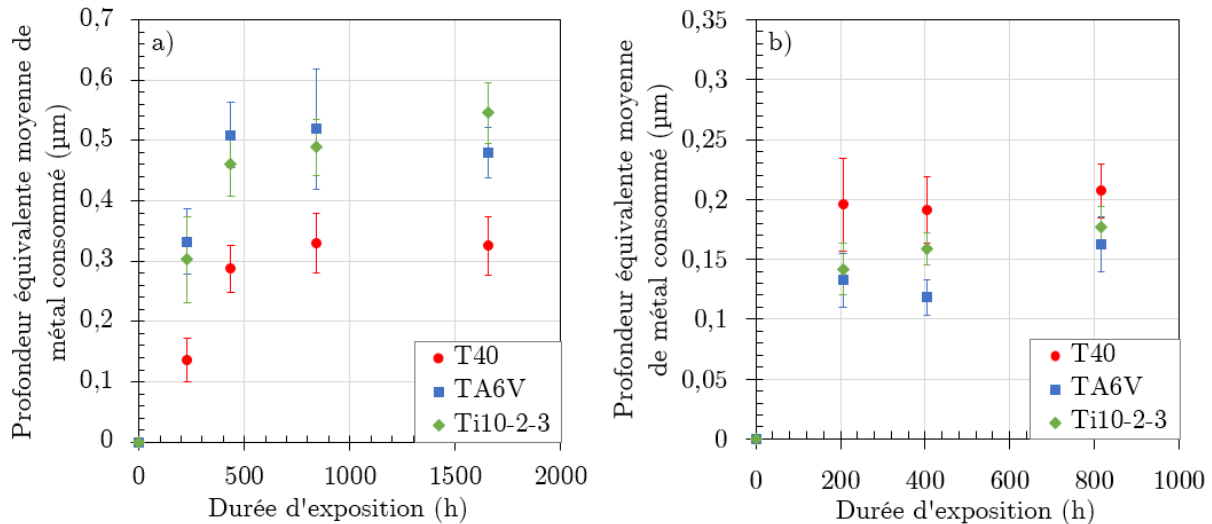


Figure 103 : évolution de la profondeur équivalente moyenne de métal consommé en fonction de la durée d'exposition estimée sur les faces exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ du T40, TA6V et Ti10-2-3 à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ après (a) la séquence 1 et (b) la séquence 2 d'exposition.

3.2. Etude de la face exposée au fluide confiné

Les faces des plaquettes ayant été exposées au fluide situé entre les plaquettes et le porte-échantillon seront appelées « faces exposées au fluide confiné » pour plus de commodité. La vitesse du fluide en contact avec cette face est supposée quasi-statique en comparaison à celle sur l'autre face, de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$.

3.2.1. *Morphologie des oxydes formés*

3.2.1.1. *A environ 200 h d'exposition*

L'observation au microscope optique de la face des plaquettes exposée au fluide confiné est présentée²² dans la Figure 104.a – f) pour les échantillons exposés pendant 230 h dans la séquence 1 et dans la Figure 104.g – l) pour ceux exposés ensuite dans la séquence 2 pendant 206 h.

²² Notons que les rayures dues à un polissage grossier au grade 500 sont très visibles sur la Figure 104. Le polissage miroir de cette face des échantillons n'a pas été fait car ces faces n'étaient pas censées être étudiées initialement.

Pour les trois matériaux et les deux séquences d'exposition, le recouvrement de la surface des matériaux par ces cristallites n'est généralement pas homogène à l'échelle de la plaquette (Figure 104.a et g – i). Ainsi, bien que la densité surfacique de cristallites sur les échantillons exposés au fluide confiné semble plus élevée dans la séquence 1 que dans la 2 d'après la Figure 104.d – f et j – l), cela n'est pas représentatif à l'échelle de la plaquette. En revanche, les zones de recouvrement par des cristallites sont plus nombreuses et plus grandes pour le TA6V et le Ti10-2-3 que pour le T40.

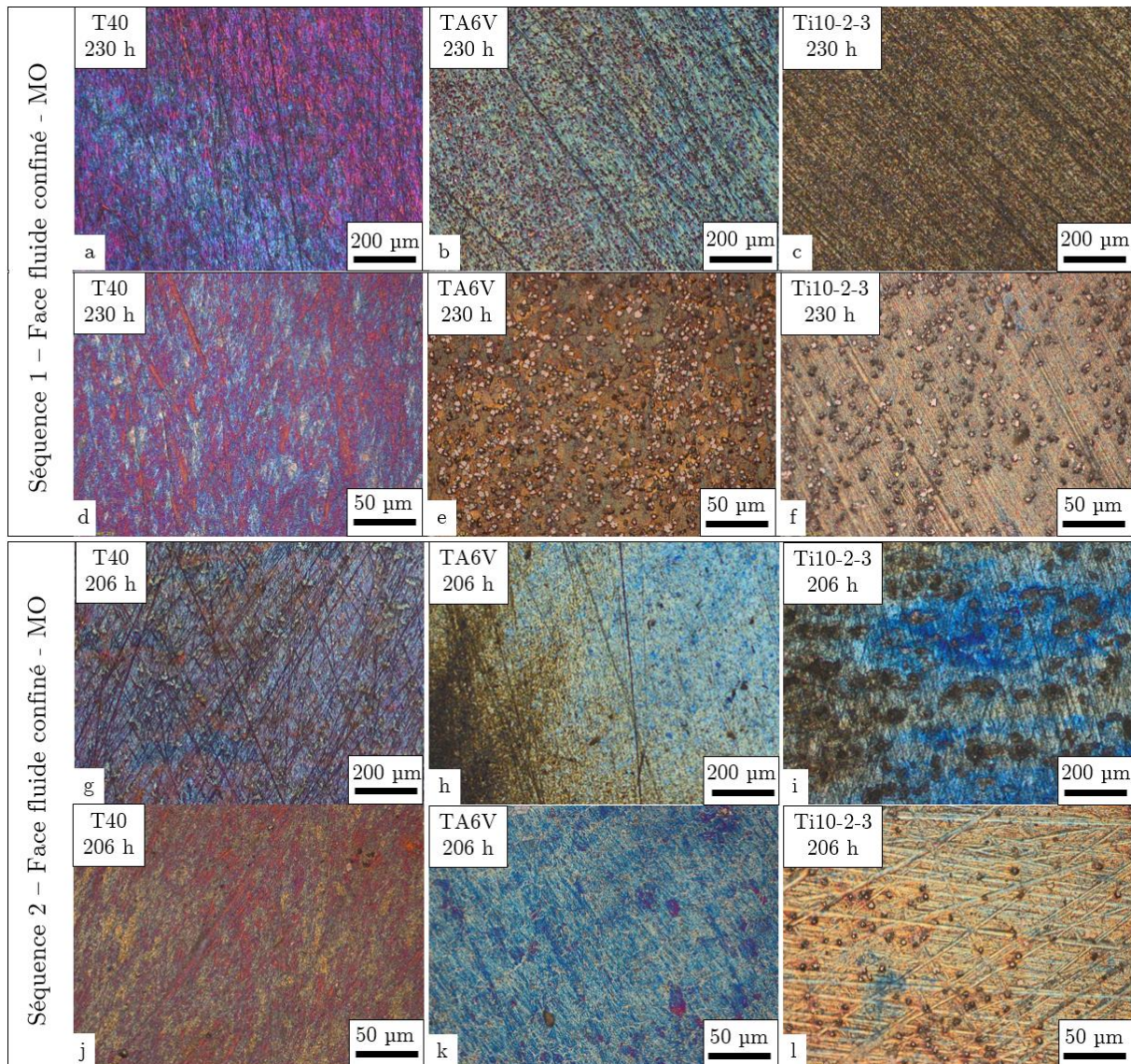


Figure 104 : observations au microscope optique des faces des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés au fluide confiné durant (a – f) la séquence 1 pendant 230 h et (g – l) la séquence 2 pendant 206 h à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$, au grossissement (a – c ; g – i) x 50 et (d – f ; j – l) x 500.

Les coupes transverses des échantillons exposés ont été observées au MEB et sont présentées dans la Figure 105 pour le TA6V pris comme exemple pour la séquence 1 et le Ti10-2-3 pour la séquence 2. Le diamètre des cristallites est de l'ordre du micromètre, qu'importe la séquence, et reste plus petit que celui des cristallites observées dans la

séquence 1 sur les faces exposées au fluide à haute vitesse. Ces cristallites ont une hauteur de 2 μm en moyenne et recouvrent aussi une couche d'oxyde continue d'une épaisseur d'environ 30 nm pour tous les matériaux. Pour le T40 seulement, de petites cristallites ont été observées de manière similaire à la face exposée à haute vitesse du fluide, mais aucune cristallite micrométrique n'a été observée à ces durées.

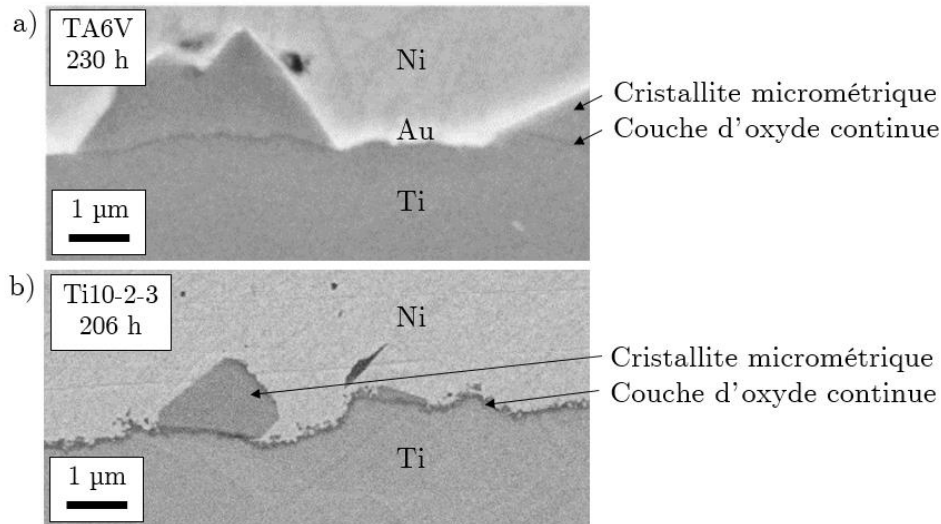


Figure 105 : observations au MEB (en électrons secondaires) de la coupe transverse des faces des échantillons exposés à un fluide confiné à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ pour le (a) TA6V pendant 230 h durant la séquence 1 et le (b) Ti10-2-3 pendant 206 h durant la séquence 2. Pour le T40, aucune cristallite micrométrique n'a été observée sur les parties exploitables de la coupe transverse à ces durées.

3.2.1.2. Evolution du recouvrement de la surface avec la durée d'exposition

L'évolution du recouvrement de la surface avec la durée d'exposition a été étudiée, bien que le recouvrement soit hétérogène sur cette face, ce qui rend son étude fastidieuse. En effet, la quantification des cristallites la plus précise possible est essentielle pour permettre par la suite d'établir un bilan de masse et estimer une vitesse de corrosion à partir des mesures gravimétriques.

3.2.1.2.1. Au cours de la séquence 1

L'évolution du recouvrement de la surface du T40, TA6V et Ti10-2-3 par les cristallites micrométriques en fonction de la durée d'exposition a été observée sur les faces exposées au fluide confiné durant la séquence 1. Elle est illustrée dans les Figure 106 pour le T40 et le TA6V à faible grossissement (et en annexe Figure 123 pour le T40 et le TA6V à plus fort grossissement). Le comportement du Ti10-2-3 est semblable à celui du TA6V.

La densité (*cf.* Figure 106) et la taille moyennes des cristallites (*cf.* Annexe Figure 123 pour les plus forts grossissements au microscope optique) augmentent avec la durée d'exposition pour les trois matériaux. A durée d'exposition comparable, elles restent néanmoins inférieures à celles déterminées sur les faces exposées à haute vitesse du

fluide ; elles sont aussi plus faibles pour le T40 que pour le TA6V et le Ti10-2-3 (dont les résultats ne sont pas présentés mais sont similaires à ceux du TA6V).

La distribution des cristallites à la surface de cette face est très hétérogène à l'échelle de la plaquette : certaines zones de l'ordre de quelques centaines de micromètres de longueur ont une densité de cristallites très importante dès 840 h d'exposition comme le montre la Figure 106.c et g). Le pourcentage de la surface recouverte d'une forte densité de cristallites à l'échelle de la plaquette a été estimé approximativement et est rapporté dans le Tableau 18 pour chaque durée d'exposition.

Dans ces zones à forte densité de cristallites, le taux de recouvrement local a été estimé par analyse d'images (avec ImageJTM) obtenues en microscopie optique à plus forts grossissements. Les images en annexe Figure 123 montrent en effet que la surface n'est pas toujours totalement recouverte par les cristallites dans ces zones à forte densité. Les valeurs locales de recouvrement sont rapportées dans le Tableau 19.

Ainsi, en prenant comme exemple le T40 exposé 840 h, la précipitation a eu lieu majoritairement sur 83 % de la surface exposée au fluide confiné, mais seulement 32 % de ces zones sont effectivement recouvertes par des cristallites. La faible précipitation ayant eu lieu dans les 17 % de surface restante sera négligée par la suite.

Le taux de recouvrement global de cette surface peut donc être défini par le produit du taux de recouvrement dans les zones à forte précipitation par la fraction surfacique de ces zones. Il a été calculé pour toutes les durées d'exposition et les matériaux dans la Figure 107. Comme attendu, il a tendance à augmenter avec la durée d'exposition et est plus important pour le TA6V et le Ti10-2-3 que pour le T40. Il devient même supérieur à 0,8 seulement pour les alliages de titane alors que la plus grande valeur atteinte pour le T40 est de 0,2.

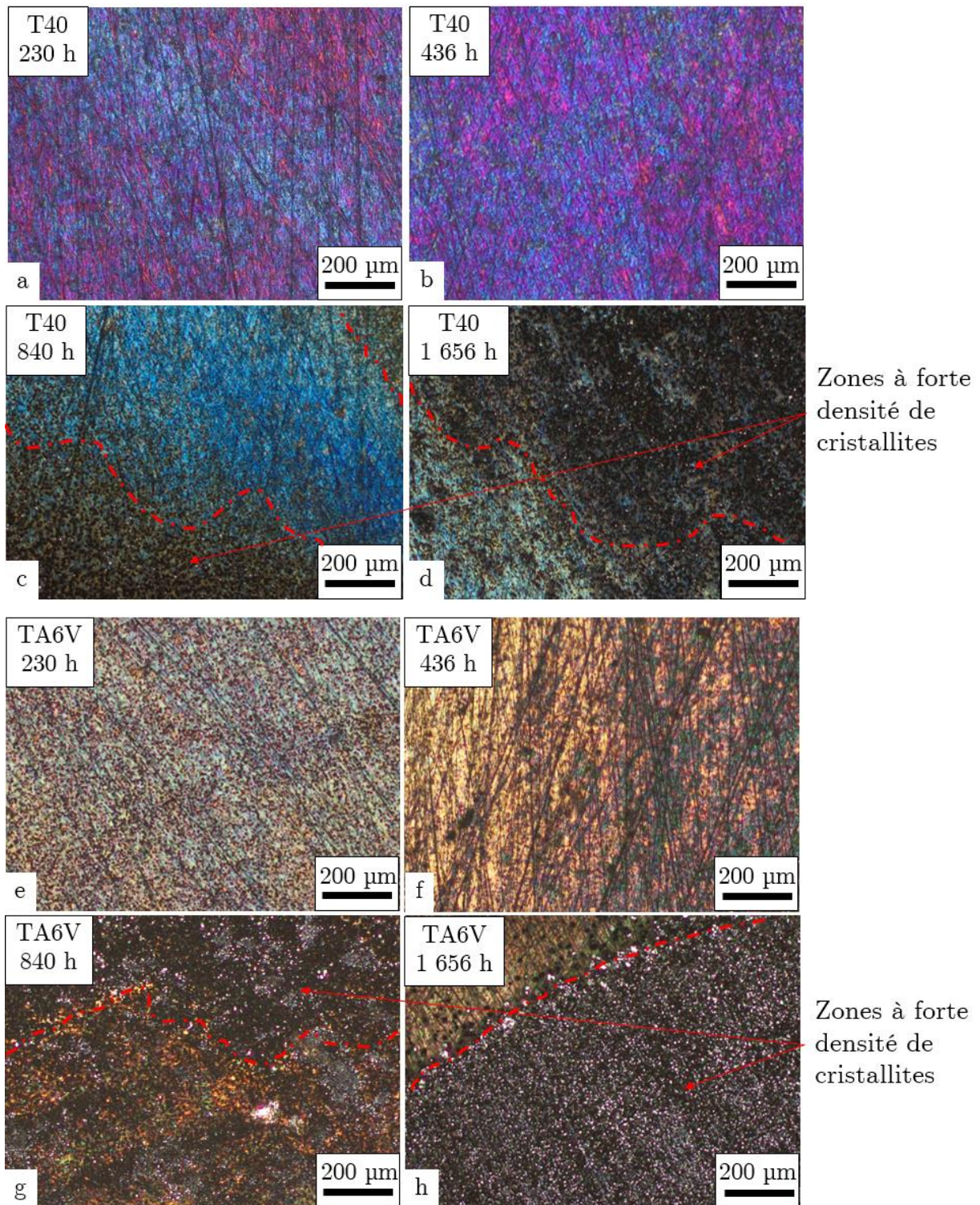


Figure 106 : observations au microscope optique (x 50) de la face des échantillons de T40 et de TA6V exposée au fluide confiné durant (a et e) 230 h, (b et f) 436 h, (c et g) 840 h et (d et h) 1656 h à 300 °C et pH_{300 °C} = 7,2 suivant la séquence 1 montrant le recouvrement hétérogène de la surface par les grandes cristallites.

Macroscopique – loupe binoculaire (x 0,6)	Surface des matériaux correspondant aux zones à forte densité de cristallites (%)		
	Durée (h)	T40	TA6V
230	0	78	67
436	10	41	100
840	83	79	100
1656	50	77	90

Tableau 18 : estimation du pourcentage de la surface exposées au fluide confiné, recouverte par les cristallites à l'échelle de la plaquette par observation à la loupe binoculaire pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés jusqu'à 1656 h durant la séquence 1 d'exposition.

Microscopique – MO	Surface des matériaux recouverte par les cristallites dans les zones à forte densité (%)		
	Durée (h)	T40	TA6V
230	≈ 0	38	49
436	Négligeable	53	47
840	32	76	96
1656	39	100	100

Tableau 19 : estimation du pourcentage de la surface exposées au fluide confiné, effectivement recouverte par les cristallites dans les zones à forte densité de cristallites par observation au microscope optique pour le T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés jusqu'à 1656 h durant la séquence 1 d'exposition.

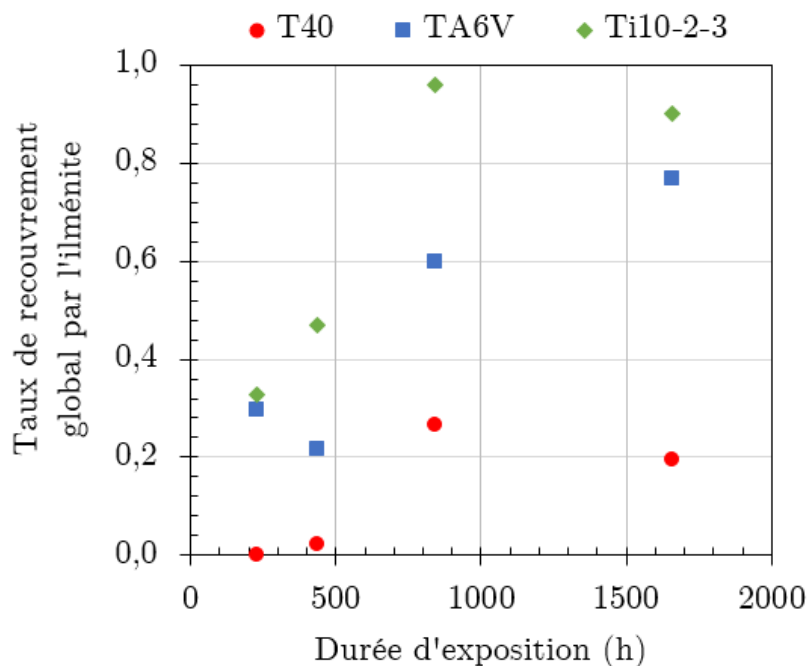


Figure 107 : taux de recouvrement global de la surface exposées au fluide confiné par les grandes cristallites, du T40, TA6V et du Ti10-2-3 en fonction de la durée d'exposition jusqu'à 1656 h durant la séquence 1.

3.2.1.2.2. Au cours de la séquence 2

Les mêmes observations ont été effectuées au microscope optique pour les échantillons exposés au fluide confiné durant la séquence 2 et sont rapportées à faible grandissement dans la Figure 108. Le recouvrement est aussi hétérogène que lors de la séquence 1. Les cristallites formées sont semblables à celles formées dans la première séquence. Le recouvrement total de la surface n'est pas observé à l'échelle de la plaquette non plus.

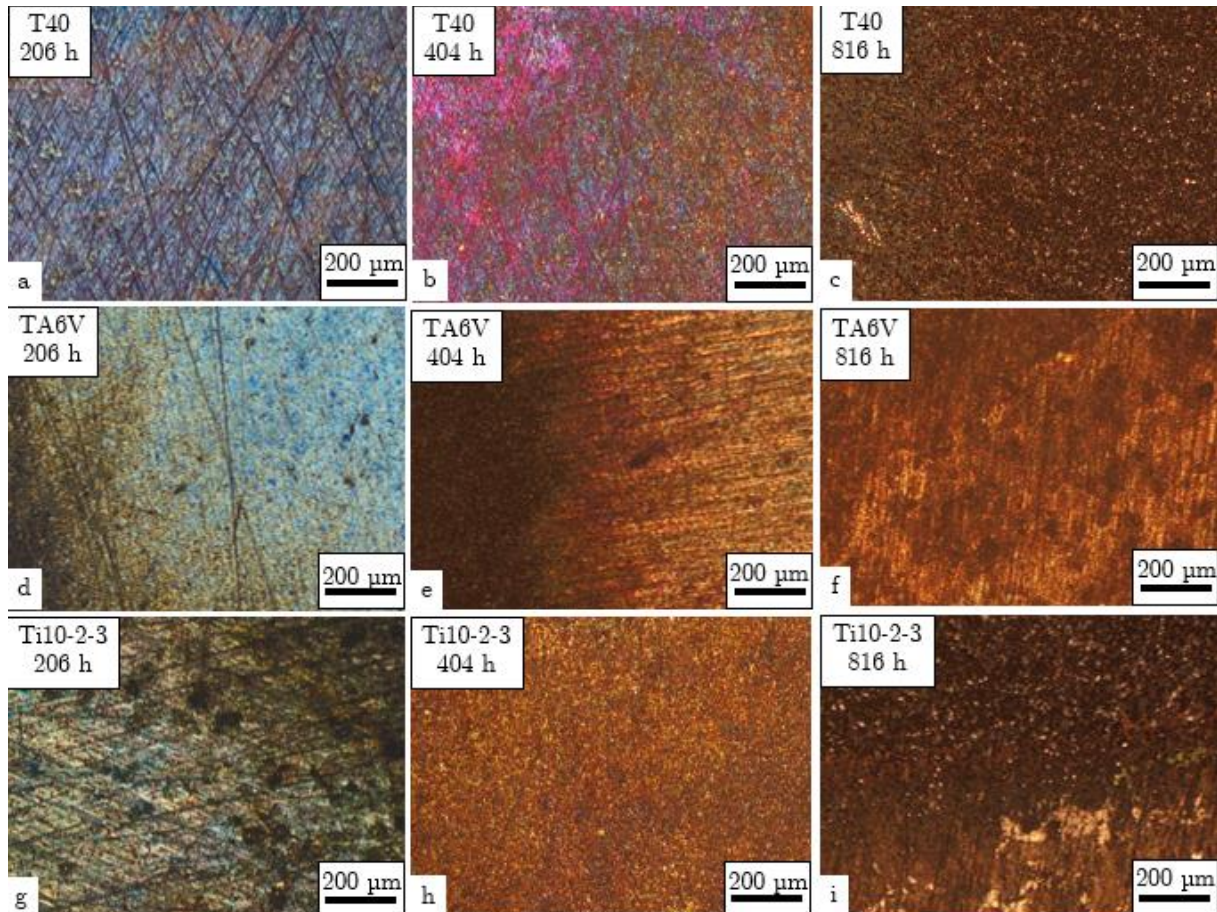


Figure 108 : observations au microscope optique (x 50) de la face des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposée au fluide confiné durant (a, d, g) 206 h, (b, e, h) 404 h et (c, f, i) 816 h à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ suivant la séquence 2 montrant l'absence d'évolution visible du recouvrement de la surface par les cristallites.

3.2.2. Quantification des oxydes formés durant la séquence 1

Pour les faces exposées au milieu confiné, 4 à 8 images de 22 μm de longueur ont été analysées par MEB en coupes transverses pour chaque durée d'exposition et matériaux seulement durant la séquence 1 d'exposition.

Des pointés EDS ont été effectués et ont montré que les cristallites micrométriques étaient composées de fer. Par analogie avec le comportement de l'autre face et les résultats obtenus par Bignon à ce même pH d'étude, elles sont considérées être en FeTiO_3 .

Dans le but d'estimer la quantité de FeTiO_3 précipitée sur la face confinée, la hauteur moyenne des cristallites a été estimée par des analyses d'images en coupes transverses au MEB. L'aire des cristallites d'ilménite a été divisée par la longueur de l'interface effectivement recouverte par elles pour chaque durée et matériau. Pour le T40 exposé 230 h et 436 h, l'estimation a été effectuée hors des zones à forte densité. Très peu de cristallites ont été observées au MEB à 230 h.

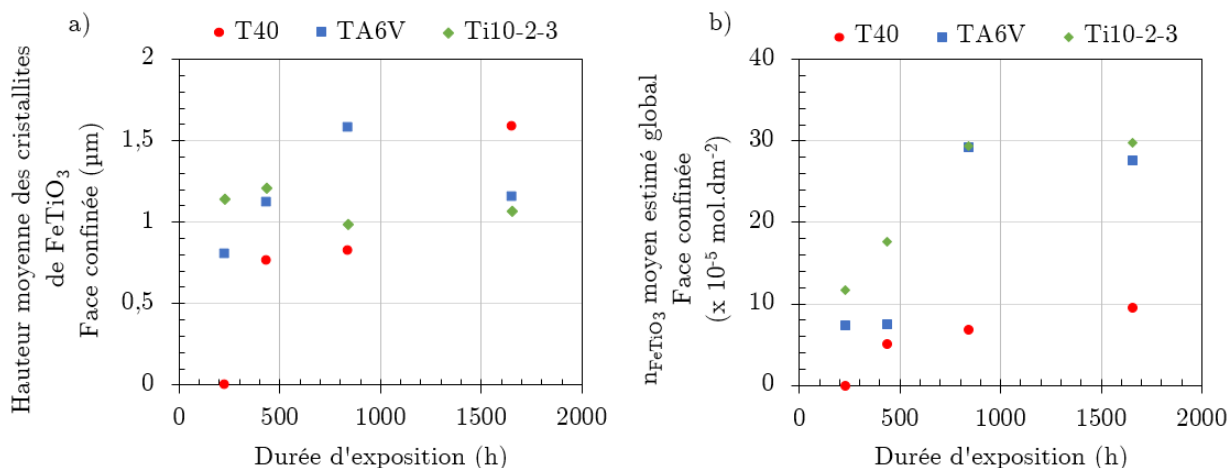


Figure 109 : évolution (a) de la hauteur équivalente moyenne de cristallites de FeTiO_3 et (b) du nombre de moles moyen de FeTiO_3 global en fonction de la durée d'exposition durant la séquence 1 au fluide confiné à $300\text{ }^\circ\text{C}$ estimée à partir de coupes transverses au MEB en électrons secondaires du T40, TA6V et du Ti10-2-3 et en plus pour (b), du taux de recouvrement hétérogène de cristallites à l'échelle macroscopique.

La hauteur moyenne des cristallites de FeTiO_3 a donc été déterminée par analyse d'images en coupes transverses – Figure 109.a), à l'échelle du MEB. Le pourcentage de surface recouverte à l'échelle du MO en vue de surface est connu (Tableau 19). L'épaisseur moyenne équivalente de cristallites précipitées à l'échelle du MO peut donc être estimée. Enfin, pour la connaître à l'échelle de la plaquette, il suffit de la multiplier par le pourcentage de surface recouvert à l'échelle de la loupe binoculaire (Tableau 18). Elle a ensuite été convertie en nombre molaire pour chaque durée d'exposition et matériau et est présentée dans la Figure 109.b).

Lorsque le recouvrement de la surface par l'ilménite devient majoritaire ($> 60\%$, donc seulement pour le TA6V et le Ti10-2-3), cette quantité de matière dépasse celle précipitée sur la face exposée au fluide à vitesse rapide (voir Figure 101.b).

3.2.3. Bilan

Les faces exposées au fluide confiné présentent toutes une couche d'oxyde continue nanométrique et une interface métal/oxyde est très tortueuse.

Au bout d'environ 200 h, la distribution de cristallites d'ilménite sur les faces exposées au fluide confiné est hétérogène à l'échelle de l'échantillon et le recouvrement est relativement faible. La densité surfacique de cristallites est plus faible sur le T40 que sur le TA6V et le Ti10-2-3.

La vitesse de recouvrement par les cristallites et leur morphologie est similaire pour les échantillons des deux séquences.

La quantité molaire de cristallites de FeTiO_3 à la surface des échantillons de la séquence 1 a été estimée par analyse d'images pour chaque durée d'exposition.

3.3. Cinétiques globales

3.3.1. Variation de masse

Les échantillons ont été pesés avant et après exposition et les variations de masse obtenues ont été relevées pour chaque durée d'exposition. Elles sont présentées dans la Figure 110 pour les échantillons exposés durant la séquence 1 et dans la Figure 111 pour ceux exposés durant la séquence 2.

La Figure 110 montre que les variations de masse des échantillons exposés en tête du porte-échantillon sont semblables à celles des échantillons exposés en queue. Ainsi, la position des échantillons sur chaque porte-échantillon n'influence pas les cinétiques globales de variations de masse. Elles augmentent jusqu'à 8 mg.dm^{-2} pour le T40 et environ 20 mg.dm^{-2} pour le TA6V et le Ti10-2-3, valeurs atteintes au bout de 840 h d'exposition. Ensuite, elles diminuent d'environ 5 mg.dm^{-2} entre 840 h et 1656 h pour le T40 et le TA6V. Sur cette dernière phase, le Ti10-2-3 subit une très légère perte de masse (environ 2 mg.dm^{-2}). Seul le T40 subit une perte de masse pendant les 230 premières heures d'exposition.

Notons que les particules de tungstène dont la prise de masse était associée à moins de 2 mg.dm^{-2} doivent être prise en compte, notamment pour les premières durées d'exposition et pour le T40 de la séquence 1.

Concernant les échantillons exposés durant la séquence 2, il y a une forte dispersion entre les différents échantillons. Cependant aucune tendance n'a pu être dégagée par rapport à la position des échantillons en tête ou en queue ou d'un porte-échantillon à un autre. Ainsi, dans la Figure 111, les variations de masse des échantillons, toutes positives, ont été moyennées. Les prises de masses ont tendance à augmenter jusqu'à 404 h d'exposition puis à diminuer dès 816 h d'exposition, plus remarquablement pour le T40 et le Ti10-2-3 (chute de 3 mg.dm^{-2}) que pour le TA6V.

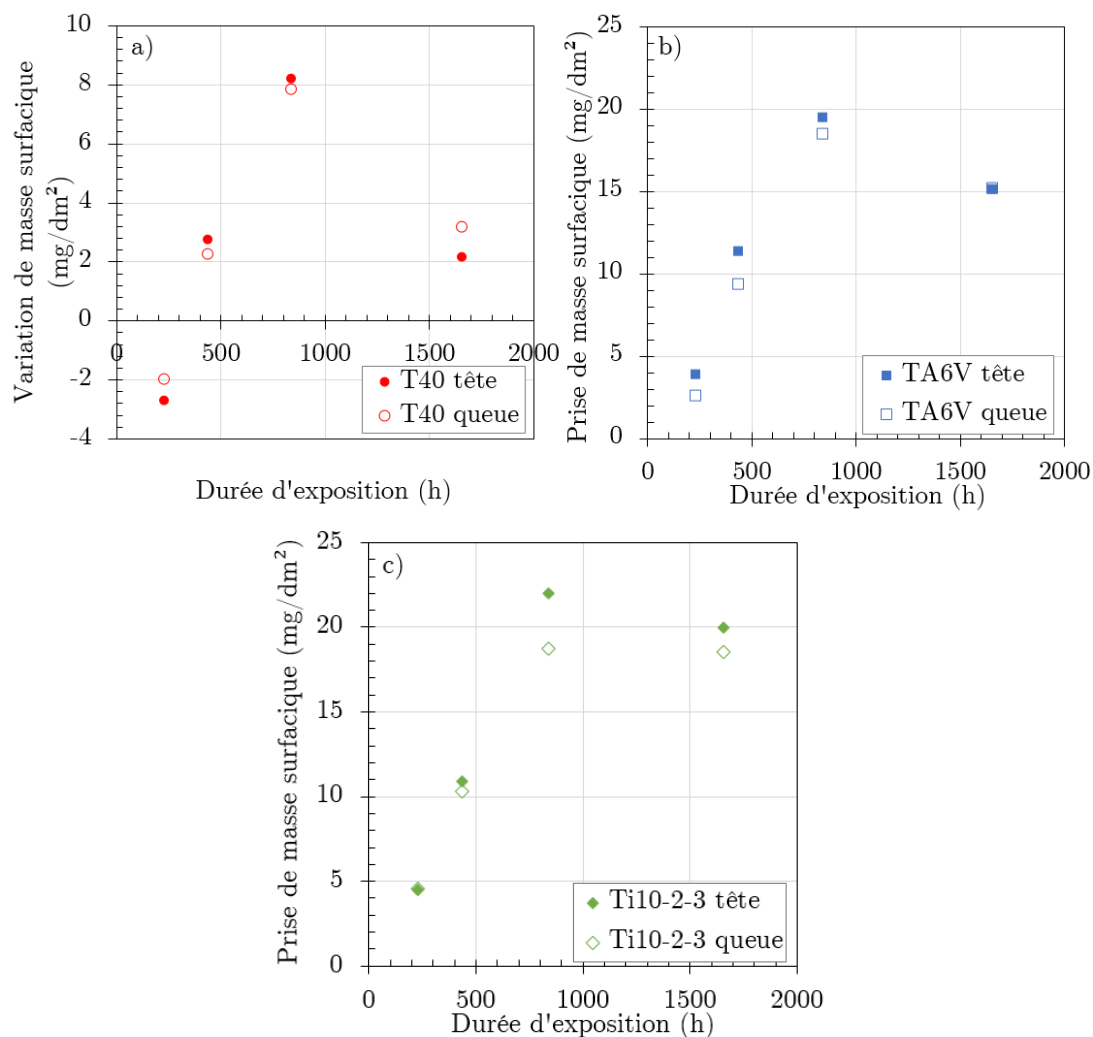


Figure 110 : variation de masse surfacique des échantillons de (a) T40, (b) TA6V et (c) Ti10-2-3 placés en tête et en queue des porte-échantillons après exposition durant la séquence 1 allant de 230 h à 1656 h à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ à une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹.

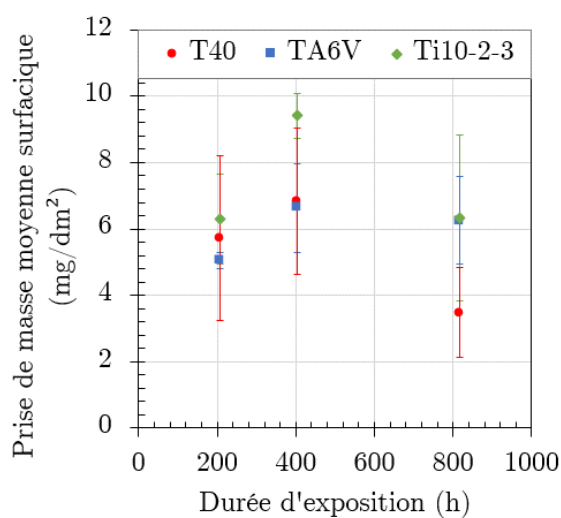


Figure 111 : variation de masse moyenne surfacique des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 toute position des échantillons au sein du porte-échantillon et emplacement du porte-échantillon confondus après exposition allant de 206 h à 816 h durant la séquence 2 à 300 °C et $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ à une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹.

3.3.2. Hydrogène total absorbé

L'hydrogène a été dosé après exposition durant la séquence 1 pour chaque matériau et durée d'exposition. Il n'a pas été dosé avant exposition. La teneur initiale en hydrogène considérée est la moyenne de celle mesurée pour les plaquettes après la procédure de polissage habituellement effectuée et décrite dans les chapitres précédents. Elles sont de 37, 69, 171 ppm mas. pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement. La Figure 112 montre en a) la teneur finale en hydrogène absorbé en fonction de la durée d'exposition du T40, TA6V et Ti10-2-3 et en b) la prise d'hydrogène moyenne pour chaque durée d'exposition de ces matériaux.

La prise d'hydrogène moyenne des trois matériaux augmente avec la durée d'exposition et ralentit après 840 h d'exposition sans atteindre de plateau. L'augmentation de l'hydrogène absorbé pourrait être due à la corrosion de la face confinée. En effet, alors que la corrosion de la face exposée à la vitesse du fluide s'arrête après environ 400 h d'exposition, celle de la face confinée se poursuit puisque le recouvrement total de la surface par l'ilménite n'est pas atteint. Des mesures de teneur en hydrogène sur des échantillons dont les deux faces seraient exposées homogènement seraient nécessaires pour conclure sur la tendance, en plus de mesures sur différentes plaquettes et sur celles avant exposition. La gradation de la prise d'hydrogène selon les nuances, observée à basse vitesse du fluide, est de nouveau identifiée (Ti10-2-3 > TA6V > T40) [5]. Les teneurs maximales de prises d'hydrogène sont atteintes au bout de 1656 h et sont d'environ 220 ppm mas., 360 ppm mas. et 510 ppm mas. pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement comme l'illustre la Figure 112.b). Les teneurs finales maximales sont de 255 ppm mas., 425 ppm mas. et 685 ppm mas. pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement (voir Figure 112.a).

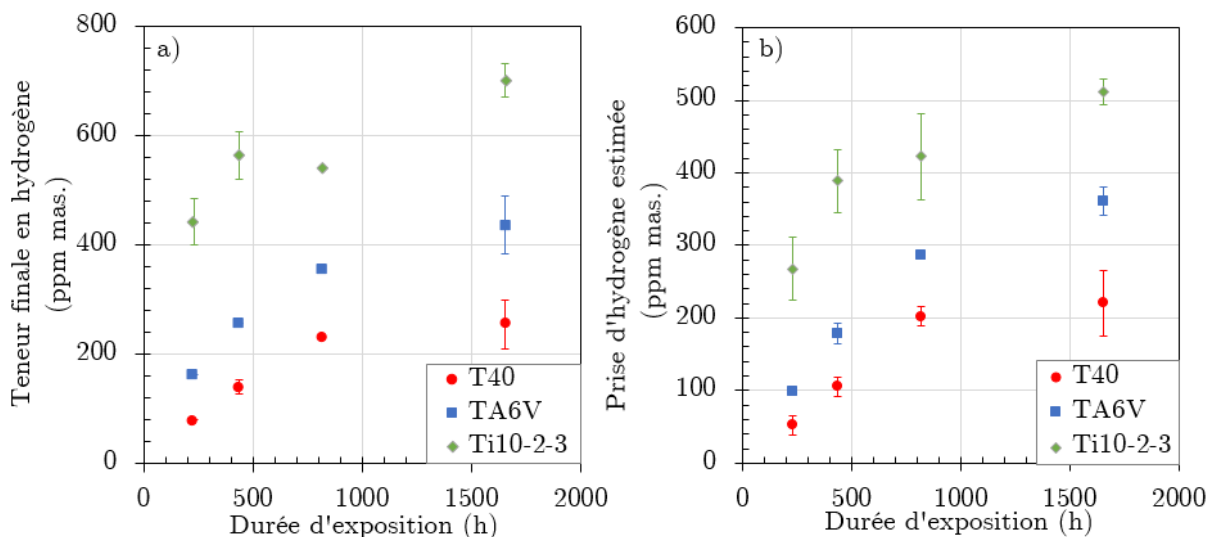


Figure 112 : évolution de (a) la concentration finale d'hydrogène et (b) la prise d'hydrogène estimée du T40, TA6V et Ti10-2-3 après exposition durant la séquence 1 de 230 h à 1656 h à 300 °C et $pH_{300\text{ °C}} = 7,2$ à une vitesse du fluide de $7,8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.4. Composition chimique du milieu à la fin de l'expérience

Des prélèvements du milieu ont été réalisés à l'aide de capsules en acier inoxydables d'un volume de 20 mL. Afin d'évaluer la précipitation de matière au cours du refroidissement, deux capsules de prélèvement ont été utilisées, l'une contenant 1 mL d'acide nitrique ultra pur (HNO_3 à 68 %) et l'autre non. L'acide limite la précipitation de certaines espèces lors du refroidissement, mais peut également dissoudre l'acier inoxydable de la capsule, libérant des ions fer en solution.

Les capsules ont été mises sous vide avant de les raccorder au dispositif expérimental et de les remplir. Les prélèvements ont été effectués dans la boucle en aval des résines échangeuses d'ions dans la partie à 300 °C quelques jours avant le prélèvement final (1656 h d'exposition).

Le milieu de chaque capsule a ensuite été analysé par ICP-AES. Les éléments recherchés ont été le lithium, le titane et ses éléments d'alliages tels que l'aluminium, le vanadium et le fer (qui est sans doute principalement issu du dispositif expérimental et des capsules), ainsi que la pollution de tungstène. Leur teneur (en ppm mas.) est rapportée dans le Tableau 20.

A la toute fin de l'expérience, le milieu ne contient presque pas de titane, la teneur de titane détectée étant proche de la limite de détection en ICP-AES. En revanche, des éléments d'alliages (V et Al) issus de la dissolution des échantillons sont présents dans le milieu à 300 °C.

Eléments	Teneur (ppm mas.)	
	avec acide	sans acide
Li	$0,87 \pm 0,09$	$0,91 \pm 0,09$
Fe	$9,1 \pm 0,9$	$7,9 \pm 0,8$
Ti	0,004*	0,004*
Al	$0,29 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,01$
V	$0,013 \pm 0,009$	0,004*
W	$0,31 \pm 0,06$	$0,009 \pm 0,002$

Tableau 20 : détermination des teneurs en éléments présents dans le milieu (Li, Fe, Ti, Al, V, W) à la fin de l'expérience entre le système de purification et l'entrée des zones d'essai dans la boucle de corrosion à vitesse du fluide de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec ou sans ajout de HNO_3 ultra pur concentré par ICP-AES. * indique que la teneur obtenue est en limite de détection.

Les teneurs en tungstène sont presque nulles sans acide (car les particules se seraient déposées avant l'analyse ICP-AES) alors qu'elles sont élevées avec acide, ce qui est cohérent avec la pollution observée à la surface des échantillons.

Les teneurs en fer obtenues sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux limites de solubilités à 300 °C issues de la littérature, y compris dans le prélèvement sans acide. Cela résulterait d'une pollution du prélèvement par la capsule sans doute liée à des produits de corrosion de l'acier la constituant.

Mise à part pour le fer, la composition chimique ainsi estimée est considérée représentative du milieu circulant dans le dispositif, mais elle peut être différente de celle du milieu situé dans la zone confinée entre les plaquettes et le porte-échantillon.

4. Discussion

4.1. Nature et morphologie des oxydes selon les séquences d'exposition

4.1.1. Nature des oxydes formés

Pour les deux séquences d'exposition, seules des cristallites de FeTiO_3 identifiées par DRX, EDS et spectroscopie Raman, précipitent à la surface des matériaux.

Les coupes transverses du TA6V et du Ti10-2-3 montrent que, contrairement aux échantillons exposés à basse vitesse du fluide, il n'y a pas de cristallites sub-micrométriques d'anatase pour les deux séquences d'exposition. Seule une couche d'oxyde continue est observée sur la face exposée à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$, souvent recouverte par les cristallites micrométriques. La seule contribution spectrale correspondant à de l'anatase (DRX et micro-Raman) a été attribuée à la couche d'oxyde continue sur le TA6V et le Ti10-2-3.

Les différences d'intensité de signal d'anatase observées sur les diffractogrammes obtenus par DRX en incidence rasante de ces deux nuances entre les séquences d'exposition dans la Figure 92 sont certainement dues à la contribution de FeTiO_3 . Elle est prédominante par le recouvrement de la surface et l'épaisseur des cristallites durant la séquence 1 d'exposition (Figure 87.a-c et Figure 101.a) et couvrirait le signal de l'anatase, à l'inverse de la séquence 2.

Concernant le T40, quelques cristallites sub-micrométriques ont été observées au bout de 230 h d'exposition suivant la séquence 1 (Figure 89). Elles sont néanmoins négligées : si elles sont issues de la précipitation et donc en TiO_2 anatase, leur contribution reste inférieure à la limite de détection de la DRX (1 % vol.). Or, cela ne peut pas être dû à la prédominance du signal d'ilménite comme pour le TA6V et le Ti10-2-3 puisque le recouvrement par les cristallites d'ilménite est plus faible pour le T40 dans la séquence 1, de même que leur épaisseur (Figure 87.a-c et Figure 101.a) et que la contribution de rutile a bien été détectée. De plus, l'anatase n'a pas été détectée en spectroscopie Raman lors de l'analyse de l'oxyde de surface (Figure 94.a).

4.1.2. Différences de recouvrement de la surface par l'ilménite selon les séquences d'exposition

La différence flagrante entre les faces exposées à haute vitesse du fluide durant les deux séquences réside dans la taille et dans la densité surfacique des cristallites de FeTiO_3 comme l'a montré la comparaison entre la Figure 87 et la Figure 88. Ces cristallites sont 10 fois plus petites et plus nombreuses après la séquence 2 d'exposition par rapport

à celles obtenues après la séquence 1 d'exposition. Leur germination est donc fortement favorisée durant la séquence 2 d'exposition.

Lors de la séquence 1, les échantillons sont exposés à un milieu pur. Leur corrosion entraîne un relâchement d'hydroxydes de titane qui peuvent précipiter sur les échantillons, mais aussi enrichir le milieu et impacter la corrosion des autres échantillons de la boucle comme cela a été montré dans les chapitres précédents avec l'effet réacteur. Par analogie avec cet effet, le milieu initial de la séquence 2 a été affecté par les produits de corrosion créés lors du processus de corrosion de la séquence 1. La couche d'oxyde continue de TiO_2 native des échantillons exposés dans la séquence 2 est alors en contact direct avec un milieu riche en hydroxyde de titane et de fer (voire aussi en nanoparticules), ce qui expliquerait que la germination soit favorisée.

En conséquence, le temps nécessaire pour atteindre le recouvrement total est au moins deux fois plus court dans la séquence 2 que dans la séquence 1 (recouvrement en environ 200 h au lieu de 400 h) et ce, avec une quantité de matière (et donc une épaisseur équivalente) de FeTiO_3 qui est trois à quatre fois plus faible durant la séquence 2 que durant la séquence 1. La Figure 101.b et d) montre que l'épaisseur équivalente est de 0,15 μm dans la séquence 2 contre 0,4 μm pour le T40 et 0,6 μm pour les autres nuances dans la séquence 1.

4.1.3. Différences d'agencement des cristallites durant la séquence 2 d'exposition

La question de l'agencement différent des cristallites sur le TA6V et le Ti10-2-3 par rapport au T40 est abordée dans cette partie. Dans les zones où les sommets des cristallites sont majoritairement anguleux, la couleur observée au MO, à cette échelle, est sombre. Dans les zones où ils sont majoritairement aplatis, elle est claire (Figure 88.a-c). À l'opposé des cristallites aux sommets anguleux, cette configuration plane permettrait une bonne réflexion de la lumière au MO, les laissant apparaître claires (donc jaunes ici).

Les zones majoritairement claires et sombres observées seulement durant la séquence 2 du Ti10-2-3 ont chacune une taille de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Cette taille correspond à celles des macrozones caractérisées par Bignon dans sa thèse [5] et rappelées dans la section 1.1 du chapitre II. Des études en EBSD sur coupe permettraient certainement de déterminer s'il y a bien un lien entre l'agencement des cristallites et les macrozones sous-jacentes aux cristallites. Si le lien est établi, étant donné la présence de la couche d'oxyde entre les deux, des études en MET ASTAR seront peut-être nécessaires par la suite pour bien en saisir l'origine.

Pour le TA6V, les zones claires et sombres font quelques dizaines de micromètres et sont donc plutôt de la taille des grains α . Cela renforce l'hypothèse d'un lien entre la forme des cristallites et l'orientation des grains de l'alliage sous-jacent. À l'inverse du TA6V et du Ti10-2-3, ces zones de cristallites aplaties n'ont jamais été observées sur le T40. Des essais sur des échantillons prélevés dans différentes orientations par rapport aux billettes permettraient sans doute de déterminer si cette différence est liée à la texture ou à la présence de phase β .

4.2. Effet protecteur des cristallites de FeTiO_3 face à la corrosion

4.2.1. Etude de la séquence 1 d'exposition avant le recouvrement total de la surface par les cristallites d'ilménite

D'une part, le recouvrement de la surface par l'ilménite observé en vue de surface au microscope optique augmente avec la durée d'exposition pour les trois matériaux et devient total dès 436 h d'exposition pour le TA6V et le Ti10-2-3. A cette durée, l'ilménite recouvre presque toute la surface du T40. Il est total pour les trois matériaux entre 840 h et 1656 h d'exposition.

D'autre part, les analyses d'images en coupes transverses des trois matériaux ont montré que l'épaisseur équivalente de FeTiO_3 formée durant la séquence 1 augmente au cours de l'exposition jusqu'à se stabiliser aussi vers 436 h d'exposition (Figure 101). Il n'y a donc pas de croissance de cristallites en hauteur, une fois que le recouvrement total de la surface est observé.

La surface du TA6V et du Ti10-2-3 est recouverte à 70 % par l'ilménite à 230 h, après analyse par ImageJTM. Celle du T40 est recouverte à 20 % et à 95 % en 230 h et en 436 h d'exposition. En considérant une augmentation linéaire du taux de recouvrement avec le temps, il serait total au bout de 329 h d'exposition pour le TA6V et le Ti10-2-3 et de 458 h d'exposition pour le T40.

L'évolution de la profondeur moyenne de métal consommé (Figure 103) a été tracée avec celle du taux de recouvrement par les cristallites d'ilménite (taux estimé au microscope dans la séquence 1 : Figure 95), toutes deux en fonction de la durée d'exposition. La Figure 113 présente ces évolutions avec le temps pour le TA6V (même tendance pour les deux autres nuances). Il peut être déduit que la profondeur de métal consommé augmente tant que le recouvrement de la surface n'est pas total. Une fois qu'il est atteint, avant 436 h d'exposition d'après l'expérience et au bout de 329 h d'après l'évolution supposée linéaire (Figure 113), la profondeur de métal consommé ainsi que l'épaisseur équivalente de FeTiO_3 précipité, ne varient plus. Lorsque le recouvrement total de la surface est atteint, la corrosion est arrêtée ainsi que la formation d'ilménite. Ainsi, dans un sens, la source de titane est bloquée et ne permet donc plus de former de l'ilménite et dans l'autre sens, l'ilménite protège le titane vis-à-vis de la corrosion.

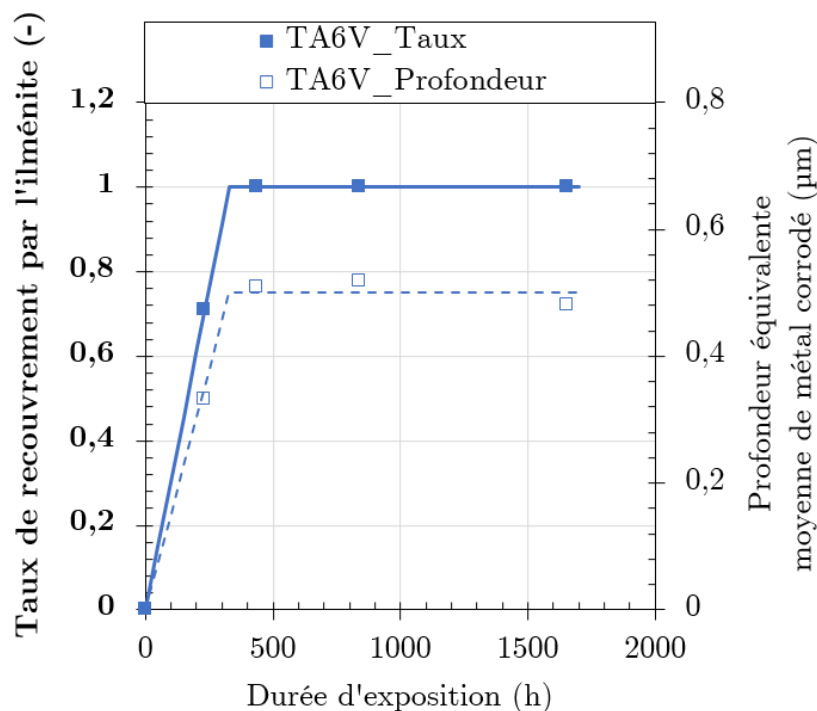


Figure 113 : évolutions de la profondeur équivalente moyenne de métal corrodé en parallèle du taux de recouvrement par l'ilménite en fonction de la durée d'exposition estimée sur les faces exposées à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ du TA6V à 300 °C et $\text{pH}_{300 \text{ °C}} = 7,2$ selon la séquence 1. Les comportements du T40 et du Ti10-2-3 sont similaires.

4.2.2. Etude de la séquence 2 d'exposition après le recouvrement total de la surface par les cristallites de FeTiO_3

4.2.2.1. *Stabilité des cristallites de FeTiO_3*

Le recouvrement effectif total des échantillons exposés durant la séquence 2 est atteint avant 206 h puisqu'il est observé dès cette durée au microscope optique (voir Figure 99) et électronique pour les trois matériaux.

Dans la séquence 2, après 816 h pour les trois matériaux, les observations MEB (coupes transverses de la Figure 100) montrent que certaines zones de la surface, auparavant entièrement recouverte de cristallites d'ilménite, sont dépourvues de cristallites et la couche continue de TiO_2 est en contact direct avec le milieu. Ces observations sont cohérentes avec la légère diminution du nombre de moles de cristallites de FeTiO_3 estimée. De plus, les mesures de profondeur de métal consommé (Figure 101.c et Figure 103.b) montrent que celle-ci augmente légèrement à 816 h, suggérant que la corrosion du titane reprend : la protection de la surface n'est plus assurée par la couche continue de cristallites. Toutes ces informations sont cohérentes avec les observations MEB en surface à 816 h d'exposition (Figure 99.c et f) : un phénomène de dissolution des cristallites de FeTiO_3 en contact avec le milieu est constaté.

4.2.2.2. *Origine de la dissolution des cristallites de $FeTiO_3$*

Cette dissolution qui a lieu entre 404 et 816 h d'exposition provient sans doute d'un changement de chimie du milieu lié au blocage par l'ilménite de la source d'hydroxydes de titane en solution et à la purification continue du milieu par les résines échangeuses d'ions. La conjonction de ces deux facteurs conduirait à une diminution de la concentration en hydroxydes de titane au voisinage des échantillons qui causerait la dissolution de l'ilménite.

En effet, selon le plan expérimental exécuté rappelé dans la Figure 114, lors de ce dernier essai dans la boucle, il y a trois porte-échantillons attribués à la séquence 2 d'exposition. Le 4^{ème} porte-échantillon de la boucle est celui exposé 1650 h durant la séquence 1. Les changements d'échantillons sur les porte-échantillons P1 à P4 ont été mis en évidence par des traits pointillés sur cette figure : les porte-échantillons à remplacer sont ceux dont la pointe de la flèche atteint le trait.

Les échantillons de la séquence 2 d'exposition (flèches avec un contour orange de la Figure 114) sont tous complètement recouverts d'ilménite en maximum 206 h d'exposition (≈ 9 jours). Pour ceux exposés durant la séquence 1 (flèches en pointillés violets de la Figure 114), le recouvrement total est atteint au maximum en environ 458 h (≈ 19 jours), durée fixée par le comportement du T40 qui a la vitesse de recouvrement la plus faible. A partir de ces estimations et en prenant en compte le renouvellement des échantillons, le temps approximatif nécessaire pour atteindre le recouvrement total et général (RTG) de toutes les faces exposées au fluide circulant à haute vitesse des échantillons de la boucle est connu. Les durées à partir desquelles il est atteint sont marquées par un trait plein et indiquées en gras. Le degré de recouvrement des échantillons du système est schématisé par un dégradé vers le marron foncé, couleur représentant le recouvrement total des échantillons d'un porte-échantillon.

Le premier RTG des faces exposées au fluide à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ serait arrivé au bout de 27 jours depuis le lancement de l'expérience, soit à la moitié des essais durant 404 h (séquence 2) et peu avant de finir celui durant 840 h (séquence 1). Or, aucun signe de dissolution des cristallites n'est observé sur les échantillons sortis de la boucle à ces durées. Le second RTG aurait été atteint au bout de 45 jours durant la séquence 1 d'exposition, soit 9 jours après avoir remplacé les échantillons des porte-échantillons 1 à 3 durant la séquence 2 d'exposition. Ce recouvrement a justement lieu lors du dernier essai de la boucle, qui est celui ayant mis en évidence la dissolution des cristallites observée au MEB. Cette dissolution est évidente pour la séquence 2 (Figure 99). Pour la séquence 1, on note sur la Figure 96.d) que les cristallites issues de 1656 h d'exposition sur le porte-échantillon 4 présentent quelques trous, signes d'une dissolution.

Il est probable que la dissolution n'ait pas eu lieu durant le premier recouvrement (27 jours depuis le lancement de l'expérience) à cause de la corrosion de la face exposée au fluide confiné qui se poursuivait : cela enrichissait sans doute suffisamment le milieu en hydroxyde de titane à proximité des échantillons. A ces durées, la face confinée n'est en effet pas majoritairement recouverte durant les séquences 1 et 2 confondues : le RTG

des deux faces des échantillons de titane n'est pas encore atteint. En revanche lors du dernier essai effectué (816 h – séquence 2 et 1656 h – séquence 1), un recouvrement de la surface confinée suffisamment important pour limiter la libération d'hydroxydes de titane semblerait avoir été atteint.

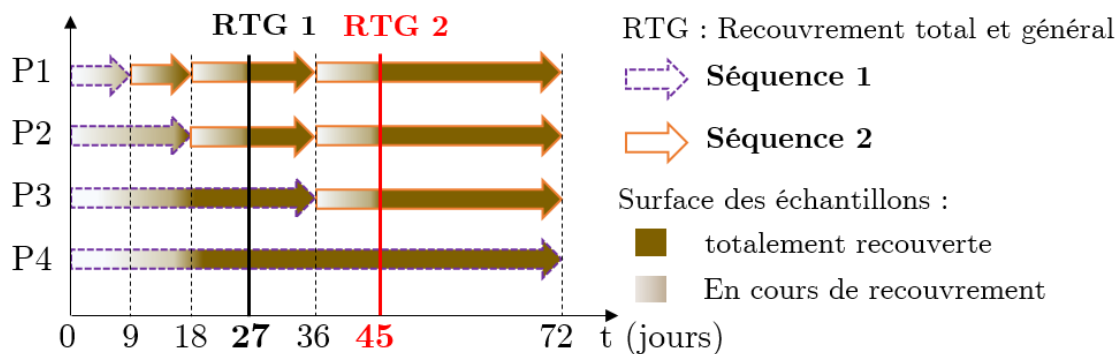


Figure 114 : plan expérimental exécuté pour chaque porte-échantillon P durant la séquence 1 (représentée par des flèches en pointillés violets) puis durant la séquence 2 (flèches orange). Le dégradé vers le marron foncé illustre le recouvrement progressif de la surface des échantillons dans chaque porte-échantillon. Les lignes verticales pleines marquent le temps à partir duquel le recouvrement total et général (RTG), est supposé atteint pour tous les matériaux installés dans la boucle, en noir avant la dernière introduction des échantillons de la séquence 2 et en rouge, le dernier avant la fin de l'expérience. Les traits en pointillés en fin de flèche représentent la fin de l'essai du porte-échantillon concerné.

Le RTG des deux faces des nouveaux échantillons de la séquence 2 est atteint après 9 jours d'exposition pour la face exposée au fluide à haute vitesse et au moins 18 jours pour l'autre face. Ainsi qu'importe la séquence d'exposition, l'apport en hydroxyde de titane depuis la couche continue de TiO_2 est alors bloqué par les cristallites de FeTiO_3 alors que la purification du milieu par les résines échangeuses d'ions a lieu constamment. Le milieu est rapidement purifié, supposé en quelques heures, en hydroxydes de titane. Comme l'ont montré les analyses du milieu vers la fin de l'expérience dans le Tableau 20, la teneur en hydroxydes de titane dans le volume de la solution avant la section d'essai est de l'ordre de 4 ppb mas.

D'après la Figure 111 et l'écart entre les épaisseurs équivalentes de FeTiO_3 estimé entre 404 h et 816 h d'exposition pour la séquence 2, la vitesse de dissolution des cristallites peut être estimée entre 0,9 et 1,8 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Cette perte de matière est associée à une perte de masse entre 2 et 4 $\text{mg}\cdot\text{dm}^2$. Ces valeurs sont cohérentes avec les diminutions de prises de masse lors de la plus longue durée d'exposition des deux séquences d'exposition observées dans la Figure 110 et la Figure 111. La dissolution des cristallites de FeTiO_3 expliquerait donc l'évolution des prises de masse après recouvrement total de la surface.

4.2.3. Bilan

En résumé, la séquence 1 d'exposition permet d'étudier le couplage cristallites/corrosion jusqu'au recouvrement total de la surface des matériaux. Ce recouvrement de la face exposée au fluide à haute vitesse est estimé total au bout de 458 h pour le T40 et 410 h pour le TA6V/Ti10-2-3. La corrosion s'est arrêtée à ces durées-là. Des signes de dissolution de cristallites d'ilménite sont perçus après 1656 h d'exposition.

La séquence 2 permet d'étudier le couplage entre les cristallites et la corrosion après recouvrement total. Durant cette séquence, au bout de 816 h d'exposition, des cristallites de FeTiO_3 ont été en partie dissoutes, laissant réapparaître par endroits la couche d'oxyde continue. La corrosion du titane et de ses alliages a alors repris sur la face exposée au fluide à haute vitesse.

En étudiant le plan expérimental, il a été suspecté que lors de l'essai de 816 h, les autres échantillons qui étaient en même temps dans le système présentent une face exposée au fluide à haute vitesse totalement recouverte par des cristallites de FeTiO_3 . La seule source de titane restante dans le milieu est la face exposée au fluide confiné.

Son recouvrement est considéré assez conséquent 9 jours après le recouvrement total de l'autre face pour négliger cet apport en hydroxydes de titane. La concentration en ces hydroxydes dans le milieu, purifié par le système, est alors insuffisante pour empêcher la dissolution des cristallites de FeTiO_3 d'avoir lieu. La vitesse de dissolution estimée est entre 1 et 2 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Une telle vitesse explique la perte de masse observée entre 404 h et 816 h d'exposition, qui serait donc dû à la dissolution des cristallites de FeTiO_3 .

4.3. Mécanisme de corrosion et estimation de la vitesse de corrosion du titane et de ses alliages

La séquence 1 d'exposition permet de comprendre le comportement du titane à l'état initial en présence d'éléments en acier inoxydable, avec un milieu initial constitué d'eau pure. La séquence 2 permet quant à elle, d'étudier d'une part son comportement une fois que le milieu est enrichi en hydroxydes de fer (et de titane).

La combinaison des résultats morphologiques des oxydes formés et des cinétiques de corrosion et de précipitation issus des deux séquences d'exposition permet ainsi de proposer un mécanisme de corrosion du titane et de ses alliages exposés à un milieu primaire partiellement purifié circulant à une vitesse de l'ordre de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ dans un système en acier inoxydable. Comme aucun effet de dégradation par effet mécanique n'a été observé à la surface des échantillons (voir état de l'art – section 3.3.2.1), le mécanisme se base sur ce qui a aussi été observé dans la FAC des aciers [124], [126], [173].

Ensuite, à partir de ce mécanisme et de l'estimation des cinétiques de corrosion et de précipitation effectuée par analyse d'images sur chacune des faces d'exposition, les

variations de masse dues à ces phénomènes pourront être calculées. La vitesse de corrosion du titane et de ses alliages sera déterminée par ajustement entre variations de masse calculées et mesurées.

4.3.1. Mécanismes de corrosion

Les étapes du mécanisme de corrosion ont été décomposées dans les figures allant de 115 et 116 grâce à l'étude de la séquence 1 d'exposition et dans la Figure 117 grâce à celle de la séquence 2. Les teneurs en hydroxydes de titane et de fer à proximité des échantillons et à l'interface couche limite / volume de solution sont des paramètres essentiels à considérer dans la dissolution de la couche de TiO_2 et la précipitation en ilménite. Leur distribution qualitative à l'état stationnaire est donc tracée selon chaque étape du mécanisme.

4.3.1.1. *Aux premiers instants du processus de corrosion*

La représentation schématique de la Figure 115 décrit les premiers instants d'exposition des matériaux en milieu primaire, à deux durées d'intérêt I) et II). Ces chiffres ne désignent pas les séquences d'exposition.

Aux tous premiers instants du processus de corrosion, la précipitation de cristallites d'ilménite en surface n'a pas encore été considérée dans les étapes décrites ci-dessous : les conditions sont telles que $[\text{Ti}(\text{OH})_4][\text{Fe}(\text{OH})_2] < K_s$ (voir état de l'art).

En bas des schémas sont représentées la croissance et dissolution simultanée de la couche de TiO_2 continue, en rutile pour le T40 et en anatase pour le TA6V/Ti10-2-3. Ceci contribue à la libération d'hydroxydes de titane dans le milieu (suivant ① – Figure 115). Ils peuvent soit être évacués dans le volume de solution à travers la couche limite de diffusion, soit précipiter en cristallites lorsque la limite ou le produit de solubilité sont atteints.

La concentration en espèces titane en solution est schématisée par le trait rouge dans cette figure et diminue de $C_{0-\text{Ti}}$ à l'interface oxyde/couche limite à $C_{\text{S}-\text{Ti}}$ à l'interface couche limite/volume de solution (nulle à l'état initial dans la séquence 1). Avant au moins 400 h d'exposition, le terme de croissance de couche d'oxyde continue est plus important que celui de dissolution, entraînant une augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO_2 continue suivant le modèle de Loria-Haycock (entre les étapes I et II de la Figure 115). La teneur en espèces de fer en solution, schématisée par le trait vert dans la figure est constante de l'interface couche limite/volume de solution ($C_{\text{S}-\text{Fe}}$) vers l'interface oxyde/couche limite ($C_{\text{F}-\text{Fe}}$) puisqu'il n'y a pas encore de consommation de ces espèces par précipitation.

Puisque la purification du milieu n'est pas complète à chaque cycle dans la boucle, une partie des hydroxydes de titane libérés dans la solution et de fer relâchés par dissolution du dispositif expérimental restent dans le volume de solution et s'y accumulent. Cette purification insuffisante entraînerait une augmentation de la concentration en hydroxydes de titane et de fer à l'interface couche limite / volume de solution $C_{\text{S}-\text{Ti}}$ et

C_{S-Fe} (entre les étapes I et II de la Figure 115). Dans la Figure 115, le stade II représente le stade juste avant que le produit de solubilité de l'ilménite K_s soit atteint et que la précipitation en cristallites d'ilménite ait lieu. Le flux de matière de titane diminue ainsi au cours du temps, ralentissant *de facto* l'évacuation des hydroxydes de titane dans la solution.

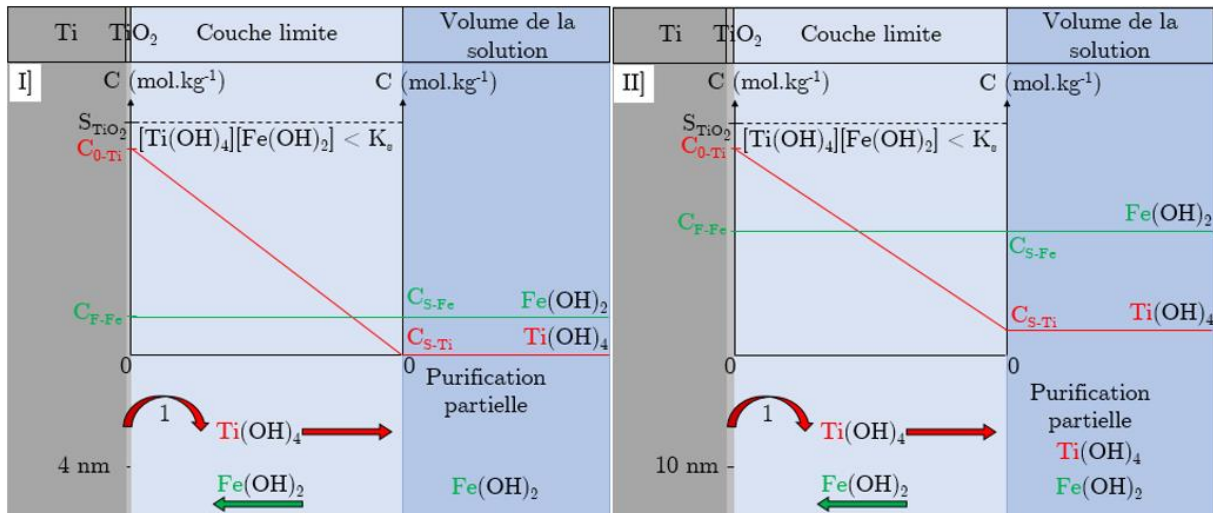


Figure 115 : représentation schématique du mécanisme de corrosion du titane et de ses alliages exposés en milieu primaire à 300 °C, $pH_{300\text{ °C}} = 7,2$ circulant à $7,8\text{ m.s}^{-1}$ aux premiers instants (stades I puis II). L'évolution qualitative des teneurs en hydroxydes de fer et de titane est tracée en parallèle.

D'après les résultats obtenus, les hydroxydes de titane ne précipitent pas directement en TiO₂ à la surface des matériaux, la limite de solubilité du TiO₂ de $1.10^{-8}\text{ mol.kg}^{-1}$ d'eau n'y est donc jamais atteinte : $C_{0-Ti} < S_{TiO_2}$ dans les Figure 115 à Figure 117 (les quelques cristallites sub-micrométriques du T40 sont négligées).

En outre, les résultats montrent que les hydroxydes de fer en solution ne précipitent pas en oxyde de fer pur, même à la surface des cristallites de FeTiO₃ une fois le recouvrement total atteint. Il peut être déduit que la limite de solubilité des espèces telles que Fe₃O₄ ($S_{Fe_3O_4}$) n'a jamais été atteinte à cette interface, même lorsque l'apport en espèce de titane a cessé. La concentration en espèces de fer à 300 °C et $pH_{300\text{ °C}} = 7,2$ à proximité de la surface (couche d'oxyde continue ou cristallites d'ilménite) devrait toujours être inférieure à $5.10^{-9}\text{ mol.kg}^{-1}$ d'eau [92], [123].

4.3.1.2. Dès l'apparition des premiers précipités d'ilménite

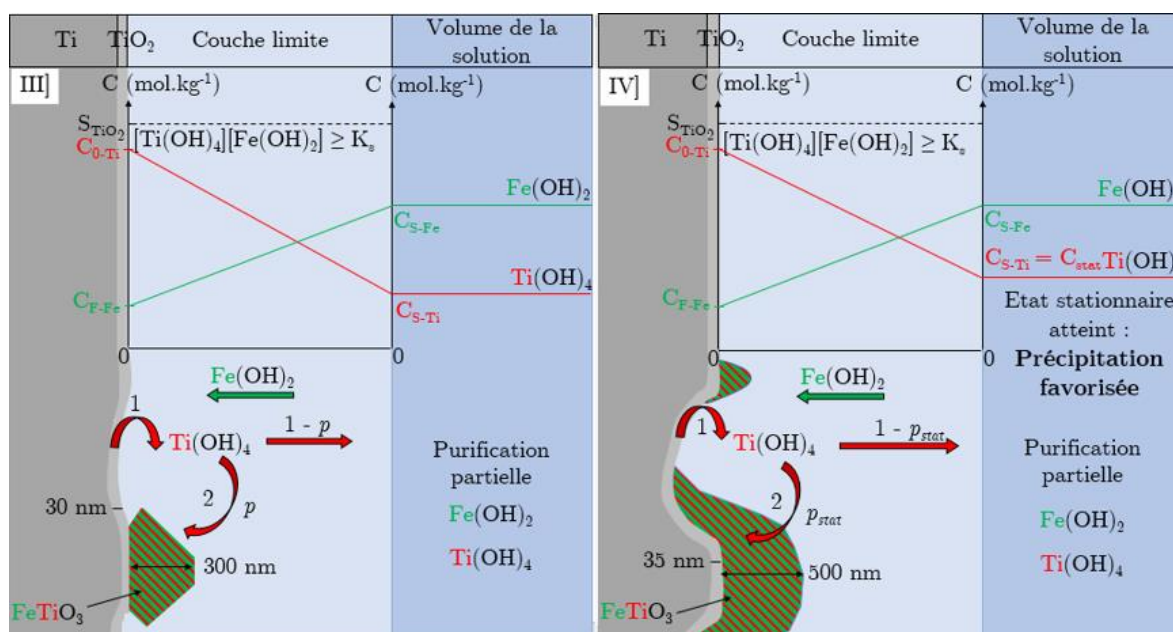
La précipitation des espèces titane issues de la corrosion du métal est quantifiée par le taux de précipitation de titane p (point ② de la Figure 116). La part de titane évacuée dans volume du milieu par rapport à celle corrodée est quantifiable par le facteur $(1 - p)$. Rappelons que le milieu est ensuite purifié par les résines échangeuse d'ions à un débit de 5 L.h^{-1} . La précipitation exclusive en cristallites de FeTiO₃ signifie que dans ces conditions, la cinétique de réaction de précipitation en FeTiO₃ est plus rapide que

celle de précipitation en TiO_2 mais aussi que les teneurs en hydroxydes en solution respectent la condition $[Fe(OH)_2][Ti(OH)_4] \geq K_s$ à proximité des échantillons de titane.

Au cours de l'exposition, une partie des espèces titane ne participant pas à l'élaboration des cristallites d'ilménite est relâchée dans le milieu, qui s'enrichit au cours du temps (C_{S-Ti} augmente). Un état stationnaire serait alors atteint avec une concentration d'hydroxydes de titane notée $C_{S-Ti} = C_{stat}$ dans l'étape IV de la Figure 116. Le gradient d'hydroxydes de titane dans la couche limite de diffusion diminue donc jusqu'à l'atteinte de cet état stationnaire comme l'illustre les différences de pentes rouges entre l'étape III et IV de la Figure 116. L'évacuation des espèces est ralentie, et la précipitation en cristallites de $FeTiO_3$ est favorisée jusqu'à atteindre un taux de précipitation p_{stat} traduisant ce régime stationnaire.

Dans la séquence 2, la solution est déjà enrichie en hydroxydes de fer et de titane, ce qui favorise la formation de cristallites d'ilménite et un recouvrement plus rapide de la surface. L'état initial dans la séquence 2 correspondrait au stade IV de la Figure 116. La concentration en surface en ces espèces permettant de précipiter sous forme d'ilménite (donc leur produit serait supérieur ou égal à K_s) est ainsi atteinte plus rapidement. Cela se traduirait par un taux de germination plus important sur la surface.

Lorsque la surface est entièrement recouverte de cristallites d'ilménite, la vitesse de corrosion est considérée comme nulle. L'interface d'intérêt devient celle entre les cristallites de $FeTiO_3$ et le milieu. La chimie du milieu dépend alors de la qualité de son système de purification et des différentes sources d'apports en hydroxydes.



4.3.1.3. *Après recouvrement total de la surface par les cristallites d'ilménite*

Une fois le recouvrement total atteint illustré dans l'étape V de la Figure 117 par l'épaisseur équivalente de FeTiO_3 (0,5 μm en moyenne pour la séquence 1), la teneur en hydroxydes de titane restant dans le volume de solution diminue fortement du fait de la continuelle purification par les résines échangeuses d'ions. Dans le cas des hydroxydes de fer, leur teneur dans le milieu devrait être peu influencée par l'arrêt de la corrosion des alliages de titane, la dissolution du dispositif expérimental se poursuivant. En première approximation, compte tenu de la dérivation partielle du milieu vers les résines et son débit, tout le milieu est passé par ces résines en deux heures. Cependant, aucune information sur l'efficacité des résines échangeuses d'ions dans ces conditions de fonctionnement n'est disponible, et il est probable que le temps nécessaire à capter tous les hydroxydes de titane soit plus long que les deux heures théoriques : pour une efficacité de 10 %, il faudrait 20 heures, durée faible à l'échelle des essais. Il peut ainsi être considéré que dès que le recouvrement par les cristallites d'ilménite est total, la concentration en hydroxydes de titane dans le milieu circulant est nulle. Cependant, une concentration résiduelle aux abords de la surface des cristallites peut subsister, et diminuer au cours du temps en fonction de la diffusivité de ces espèces dans la couche limite. Ce point est illustré par le faible gradient de concentration d'espèces titane dans la couche limite de la Figure 117 (étape V).

Une autre source de titane restant alors est produite par la corrosion de la face confinée. Plus le recouvrement de sa surface augmente, plus la libération des hydroxydes de titane diminue par un éventuel encombrement entre les cristallites d'ilménite et le milieu déjà relativement confiné. Quoi qu'il en soit, au bout d'une certaine durée, la concentration en hydroxydes de titane dans le volume du milieu est considérée comme nulle. Elle diminue et devient très faible à proximité de la surface des cristallites d'ilménite.

Il a été constaté que ces cristallites de FeTiO_3 finissent par se dissoudre : les conditions redeviennent telles que $[\text{Ti}(\text{OH})_4][\text{Fe}(\text{OH})_2] < K_s$. La concentration locale au voisinage des cristallites en espèces hydroxydes de titane et/ou fer devient donc inférieure à la limite de solubilité, promouvant la réaction de dissolution. Les cristallites de FeTiO_3 se dissolvent jusqu'à découvrir la couche d'oxyde continue comme illustré suivant le point ③ de l'étape V de la Figure 117, et l'épaisseur équivalente d'ilménite diminuant à 0,4 μm , laissant apparaître partiellement la couche d'oxyde continue où les cristallites étaient les plus fines. Ceci induit le relâchement d'hydroxydes de titane et fer à leur proximité en créant un gradient de concentration dans la couche limite. Encore une fois, compte tenu de la teneur en espèces fer dans la solution, cette quantité en excès n'impacte pas la réaction de dissolution ; seule la concentration locale en espèces titane est déterminante dans le processus. Tant que cette concentration sera inférieure à la limite de solubilité, la dissolution se produira. Tant que le recouvrement de la surface par les cristallites d'ilménite est effectif, la dissolution sera contrôlée par le gradient de concentration dans la couche limite, donc l'efficacité du captage par les résines échangeuses d'ions.

Dès que, par endroits, les cristallites se dissolvant laisseront apparaître la surface de la couche d'oxyde continue, le phénomène de corrosion par croissance / dissolution pourra reprendre, générant un flux supplémentaire d'hydroxydes de titane dans la couche de diffusion, comme illustré par l'étape ① du stade VI schématisée en Figure 117. Le système atteindra sans doute un nouvel état stationnaire pour lequel la surface découverte de TiO_2 sera telle que le flux de création d'hydroxydes de titane sera égal à celui de consommation.

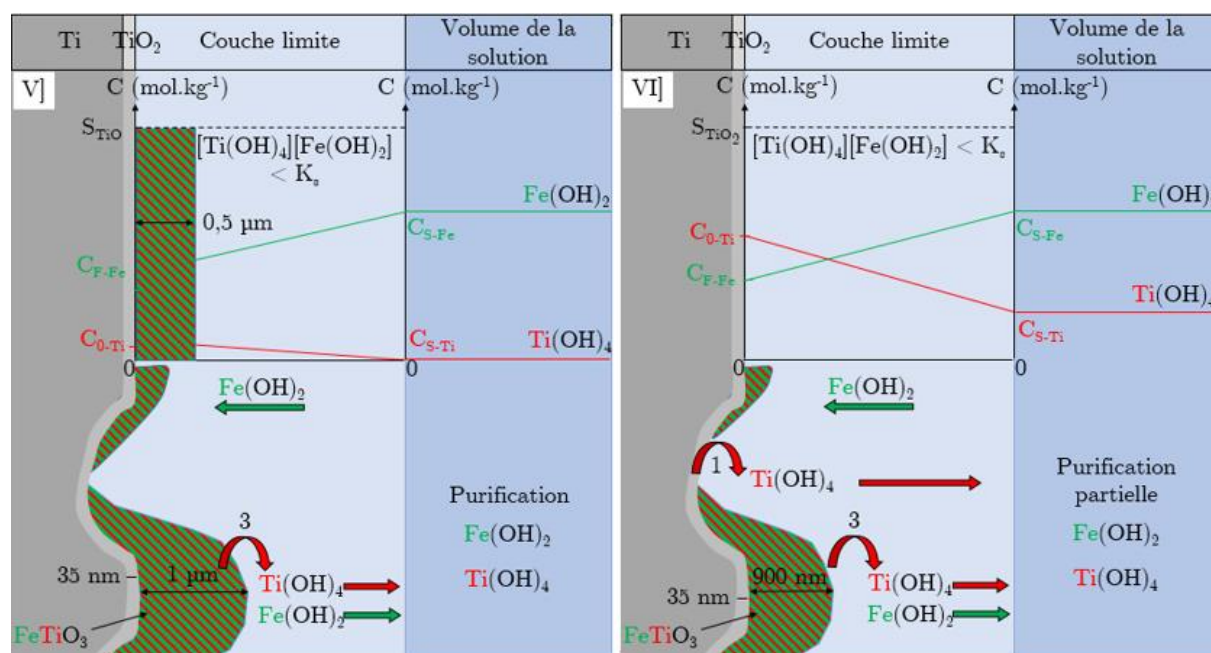


Figure 117 : représentation schématique du mécanisme de corrosion du titane et de ses alliages exposés en milieu primaire à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ circulant à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ dès l'atteinte du recouvrement total de la surface par les cristallites de FeTiO_3 . L'évolution qualitative des teneurs en hydroxydes de fer et de titane est tracée en parallèle. L'épaisseur équivalente de FeTiO_3 formée est schématisée à l'interface oxyde/couche limite.

Notons que l'absence de purification dans l'autoclave dans l'essai de Bignon a empêché la teneur en hydroxydes de titane en solution de diminuer. La dissolution des cristallites d'ilménite n'a donc pas été observée, entraînant une variation de masse nulle dès 7560 h d'exposition. Dans le dispositif en boucle de corrosion à haute vitesse du fluide, la purification est certes insuffisante comparé à celle du dispositif en boucle de corrosion à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, mais permet néanmoins d'éliminer les hydroxydes de titane en solution dès que la corrosion du titane s'est arrêtée. La dissolution des cristallites d'ilménite a alors lieu à une vitesse estimée de $1 \text{ à } 2 \mu\text{m.an}^{-1}$ (section 4.2.2.2).

Une fois que la corrosion du titane peut reprendre par une nouvelle exposition de la couche d'oxyde continue au milieu, la teneur en hydroxydes de titane en solution devrait augmenter jusqu'à atteindre de nouveau l'état stationnaire susmentionné. La vitesse de dissolution de l'ilménite est alors pilotée par la purification et l'apport en ions titane qui finissent par se compenser. La faible vitesse de corrosion du titane en

régime permanent serait intéressante à quantifier en fonction de l'efficacité de la purification dans de futurs travaux.

4.3.2. Estimation de la vitesse de corrosion minimale

La vitesse minimale de corrosion peut être estimée à partir des points précédant le palier observé pour chaque matériau et chaque séquence dans la Figure 103. Elles sont rapportées dans le Tableau 21. La vitesse de corrosion globale minimale est estimée à $6 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40 et à $11 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3 exposés durant la séquence 1. Rappelons qu'à basse vitesse du fluide à ce pH, la vitesse de corrosion est de $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les trois matériaux. Ainsi, l'apparition claire d'un effet matériau sur la vitesse de corrosion est observée pour la première fois dans ce travail de thèse, dans des conditions où la vitesse du fluide est élevée et où ce fluide initial est non enrichi en hydroxydes. Ceci sera approfondi dans la section 4.4.2.1.2.

$V_{\text{COR}_{\text{minimale}}}$ ($\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$)	T40	TA6V	Ti10-2-3
Séquence 1	6	11	11
Séquence 2	> 8	> 6	> 6

Tableau 21 : vitesses de corrosion minimales du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés en milieu primaire circulant à une vitesse de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ durant les séquences 1 et 2 d'exposition.

Durant la séquence 2, le recouvrement total ayant été constaté après 206 h d'exposition, seul ce point a servi dans l'estimation de la vitesse de corrosion, et donne une valeur minimale compte tenu de l'incertitude sur la durée effective au bout de laquelle le recouvrement total a été atteint : elle est au minimum de 8 et $6 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40, et le TA6V/Ti10-2-3 respectivement.

4.3.3. Estimation d'une vitesse de corrosion maximale

Le but de cette partie est d'estimer une vitesse de corrosion maximale du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés au fluide circulant à $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$. A cause du comportement hétérogène entre les faces d'exposition d'un même matériau, l'estimation de la vitesse de corrosion à partir d'un bilan de masse nécessite des approximations : les principales inconnues sont la vitesse de corrosion et le taux de précipitation de titane p de chacune des faces des matériaux (notée face exposée et face confinée).

Pour réduire les inconnues du système, une manière d'estimer la vitesse de corrosion de la face confinée est de considérer que tout le titane qui a précipité (quantité de moles de titane dans les cristallites d'ilménite, extraite de la Figure 109.b) provient forcément de la corrosion de cette face du titane. Autrement dit, le taux de précipitation de titane p serait supposé dans un premier temps égal à 1.

La vitesse estimée dans cette condition représente la vitesse de corrosion minimale de la face confinée. Plus elle est faible, plus la vitesse de corrosion sur la face exposée au fluide à haute vitesse sera maximisée, ce qui est le but pour proposer un encadrement de la vitesse de corrosion à haute vitesse du fluide.

Comme expliqué en profondeur dans les chapitres précédents, les variations de masse sont reliées aux contributions de chaque étape du mécanisme de corrosion. Rappelons dans un premier temps que les prises de masse de la face exposée sont dues à la précipitation du fer et de l'oxygène (en vert et en rouge dans le code couleur de la Figure 118) dans les cristallites de FeTiO_3 , ainsi que du tungstène et du carbone en particules de WC (pollution représentée en cercle blanc dans la Figure 118). Elle est aussi due à la prise d'oxygène dans la couche d'oxyde continue, qui est néanmoins négligeable. Les pertes de masses sont dues à la part du titane corrodé évacuée dans le milieu, nommée $m_{\text{Ti évacué}}$ (en code couleur gris dans la Figure 118 et quantifiable par le facteur $1 - p$). Elle résulte de la soustraction de la part totale de titane corrodé $m_{\text{Ti corrodé}}$ (dépendante de la vitesse de corrosion, seule inconnue du système en bleu dans l'équation) par celle qui a précipité en FeTiO_3 $m_{\text{Ti précipité dans FeTiO}_3}$.

Concernant la face confinée, les prises de masse proviennent de la précipitation du fer et de l'oxygène et de l'oxygène de la couche d'oxyde continue, quantifiée macroscopiquement dans la Figure 109.b). Comme le taux de précipitation est considéré de 1, il n'y a pas de perte de masse du système : la vitesse de corrosion du titane de cette face ne modifie pas le bilan de masse.

Les masses de chaque élément précipité ont été quantifiées précédemment par les analyses d'images pour chaque durée d'exposition.

La masse de titane corrodé sur la face exposée au fluide à haute vitesse, est calculée pour 230 h, 436 h, 840 h et 1656 h en considérant une vitesse de corrosion constante pour chaque durée jusqu'à ce qu'il y ait recouvrement total de la surface par l'ilménite. Ensuite, cette vitesse de corrosion est nulle, donc la masse de titane corrodé considérée après recouvrement par l'ilménite est égale à celle calculée dès que ce recouvrement total est atteint pour chaque face. La durée nécessaire pour atteindre le recouvrement total et arrêter la corrosion est estimée à 458 h pour le T40 et 329 h pour le TA6V et le Ti10-2-3. Ainsi, après ces durées, les variations de masse seront considérées comme induites par le comportement face à la corrosion de la face exposée au fluide confiné seulement, avant la phase de dissolution.

La valeur de la vitesse de corrosion de la face exposée est ensuite ajustée pour égaler au mieux possible les prises de masse expérimentales mesurées à chaque durée, comme illustré dans la Figure 119.a). La vitesse de corrosion maximale du T40 est alors estimée à $9 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Elle est de $22 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3.

$$\Delta m_{\text{expérimentale}} = + m_{\text{O}_2 \text{ dans TiO}_2} + m_{\text{Fe et O}_3 \text{ dans FeTiO}_3} + m_{\text{WC}} \quad (\text{Face exposée})$$

$$- \underbrace{m_{\text{Ti évacué}}}_{(= m_{\text{Ti corrodé}} - m_{\text{Ti précipité dans FeTiO}_3})}$$

$$+ m_{\text{O}_2 \text{ dans TiO}_2} + m_{\text{Fe et O}_3 \text{ dans FeTiO}_3 \text{ corrigé}} \quad (\text{Face confinée})$$

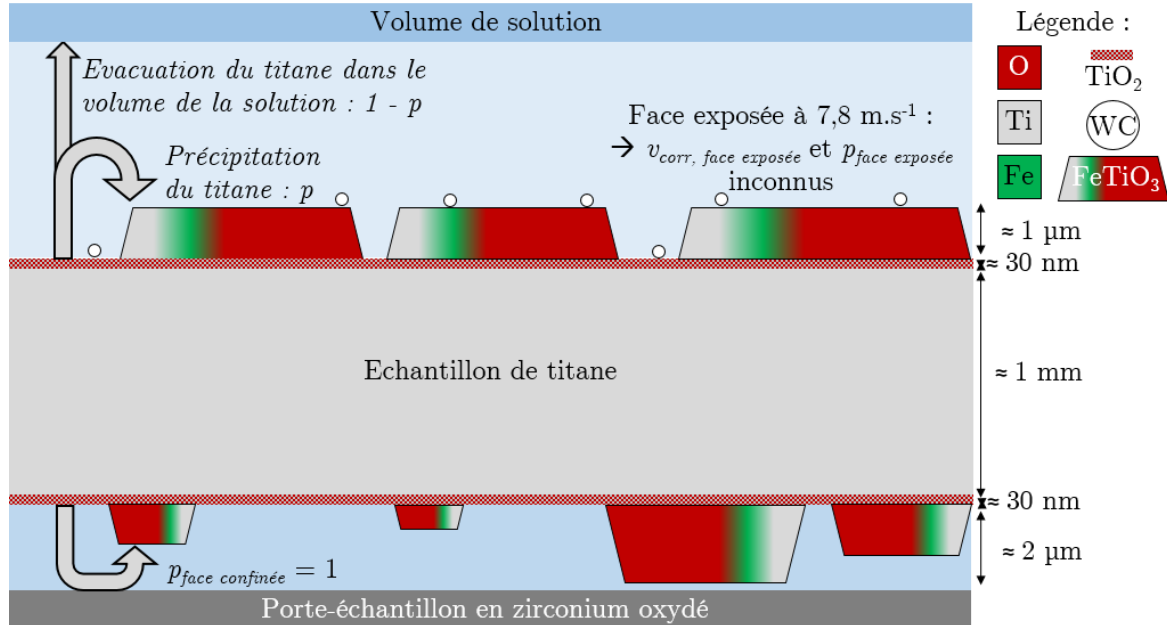


Figure 118 : équation du bilan de masse et représentation schématiques des oxydes formés sur les échantillons exposés dans la boucle de corrosion avec une vitesse circulant à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ prenant en compte la face exposée au fluide à haute vitesse et celle confinée. Le cas illustré considère un taux de précipitation de titane de la face confinée de 1. Un code couleur par élément a été utilisé (oxygène – titane – fer – carbures de tungstène : rouge – gris – vert – blanc).

Une deuxième estimation de la vitesse de corrosion maximale de la face exposée a été effectuée en supposant le taux de précipitation de la face confinée égal à 0,5. Il faut alors tenir compte de la vitesse de corrosion de la face confinée. Sa valeur est obtenue à partir de la quantité d'ilménite et du taux de précipitation. Elle est en moyenne de 2, 6 et $9 \mu\text{m.an}^{-1}$ pour le T40, TA6V et le Ti10-2-3 respectivement. Le recouvrement total de la surface est quasiment atteint à l'échelle macroscopique pour le Ti10-2-3 après 840 h d'exposition (Figure 107). Il n'a pas lieu avant 1656 h d'exposition pour le TA6V et le T40 : la corrosion de la face confinée se poursuit. La vitesse de corrosion de la face exposée du T40 est alors estimée à $8 \mu\text{m.an}^{-1}$ et celle du TA6V et du Ti10-2-3 à $16 \mu\text{m.an}^{-1}$, comme le montre la Figure 119.b).

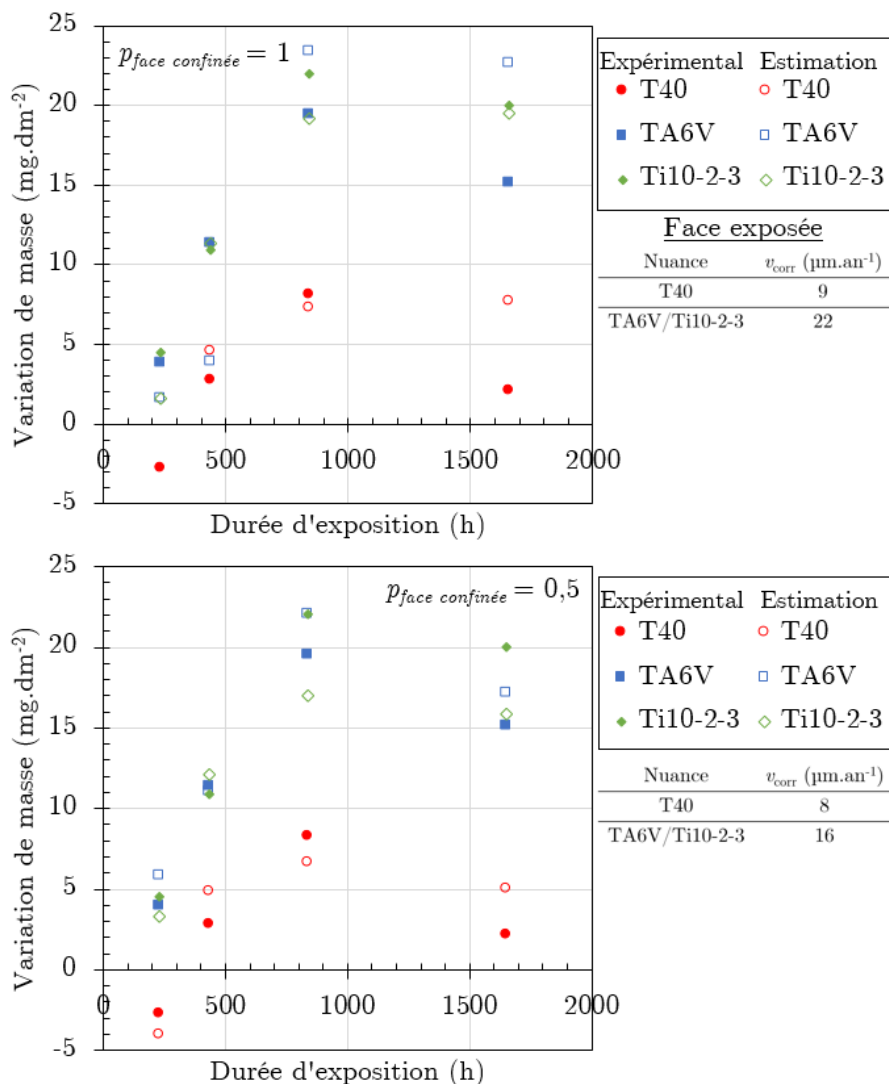


Figure 119 : ajustement de la vitesse de corrosion du T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés au fluide à une vitesse de 7,8 m.s⁻¹ à 300 °C et pH_{300 °C} = 7,2 durant la séquence 1 pour faire correspondre les variations de masse expérimentales et estimées, (a) dans le cas $p_{face\ confinée} = 1$ et (b) $p_{face\ confinée} = 0,5$.

Les vitesses de corrosion estimées par le bilan de masse respectent bien les bornes minimales de vitesses de corrosion de 6 $\mu\text{m.an}^{-1}$ pour le T40 et de 11 $\mu\text{m.an}^{-1}$, estimées par l'étude de la profondeur moyenne de métal consommé à toute durée d'exposition. Ces deux vitesses de corrosion sont proches, ce qui conforte l'approche suivie.

Pour finir, le taux de précipitation de titane de la face exposée au fluide à haute vitesse obtenu avec les vitesses de corrosion estimées lorsque le taux de précipitation de titane sur la face confinée est supposé de 1, a été relevé avant l'atteinte du recouvrement total. Les valeurs sont rapportées dans le Tableau 22 : il est inférieur à 0,3 et plus faible pour le T40 que pour les autres nuances à 230 h.

La densité de cristallites plus faible sur le T40 que sur les autres nuances (Figure 95), résulte donc non seulement d'une vitesse de corrosion plus faible, mais aussi d'un taux de précipitation de titane plus faible. La germination de l'ilménite est donc moins favorable sur la couche d'oxyde continue en rutile que sur celle en anatase.

Durée d'exposition (h)	Taux de précipitation de titane p par nuances		
	T40	TA6V	Ti10-2-3
230	0,1	0,2	0,2
436	0,3	0,3	0,3

Tableau 22 : estimation du taux de précipitation p du T40, TA6V et du Ti10-2-3 à des durées avant recouvrement total de la surface exposée au fluide circulant à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ durant la séquence 1 d'exposition avec une vitesse de corrosion du T40 de $9 \mu\text{m.an}^{-1}$ et du TA6V/Ti10-2-3 de $22 \mu\text{m.an}^{-1}$.

4.4. Effet de la vitesse du fluide sur le mécanisme et les cinétiques de corrosion

Ce travail de thèse et celui de Bignon ont permis d'étudier la corrosion du titane avec trois vitesses de fluide différentes à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$: en autoclave (milieu stagnant avec une convection naturelle) et en boucle de corrosion avec une vitesse du fluide à proximité des échantillons de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ et de $7,8 \text{ m.s}^{-1}$.

4.4.1. Mécanismes de corrosion

Dans les trois cas étudiés, une couche de TiO_2 continue de l'ordre de la trentaine de nanomètres d'épaisseur a été observée en contact direct avec le métal et en-dessous de cristallites. Lors de l'essai à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, il a été montré que l'évolution temporelle de l'épaisseur de cette couche suivait un régime mixte de corrosion impliquant croissance et dissolution simultanées. L'étude à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 6,4$ à cette même vitesse du fluide en chapitre III, a montré que les défauts minoritaires en concentration participaient aussi significativement à la consommation de métal et conduisaient à la complexation de cations de titane en milieu aqueux.

Suite à l'apport d'hydroxydes de titane en solution, un phénomène de précipitation sous forme de cristallites (d'oxyde de fer, d'oxyde de titane et/ou à base des deux espèces) a été observé pour toutes les vitesses de fluide étudiées.

Leur nature dépend de la chimie du milieu : dans des milieux riches en fer, la formation de FeTiO_3 est privilégiée face à celle de TiO_2 . La formation de TiO_2 est même considérée inexistante à haute vitesse du fluide. A l'inverse, lorsque le milieu est purifié et que la teneur en hydroxydes de fer est faible, la formation de cristallites d'anatase est majoritaire face à celle de FeTiO_3 (leur contribution devient importante face à celle d'anatase seulement aux longues durées d'exposition). Notons que la chimie du milieu, et donc la nature des oxydes formés, peut dépendre des cinétiques de corrosion et donc des conditions hydrodynamiques du milieu.

4.4.2. Cinétiques4.4.2.1. *Cinétiques de corrosion*

Rappelons que la vitesse de corrosion en milieu stagnant et à basse vitesse du fluide est estimée à $2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ alors qu'à la vitesse de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, elle est estimée entre 6 et $9 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40 et entre 11 et $22 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le TA6V et le Ti10-2-3. Ces bornes ont été estimées grâce à des bilans de masse pour la valeur maximale et par l'étude de la profondeur équivalente moyenne de métal corrodé pour la valeur minimale ; ces méthodes prennent donc en compte tous les défauts ponctuels.

La vitesse de corrosion globale moyenne est donc multipliée par un facteur compris entre 3 et 4,5 pour le T40 et entre 5,5 et 11 pour le TA6V et le Ti10-2-3 lorsque la vitesse du fluide est multipliée par 8000, mettant en évidence un effet matériau qui était globalement invisible à basse vitesse du fluide. Un tel effet matériau pourrait être dû à un changement d'étape limitante lors de l'augmentation de la vitesse du fluide.

4.4.2.1.1. Effet de l'augmentation du transport de matière sur les cinétiques de corrosion

Comme dans le cas de la corrosion-érosion (flow accelerated corrosion) des aciers (voir état de l'art – section 3.3.2), une trop faible vitesse du fluide limiterait le transfert de matière vers le volume de la solution, ce qui engendrerait une forte concentration en hydroxydes au voisinage de la couche continue et en limiterait ainsi la vitesse de dissolution. A plus forte vitesse du fluide, la limitation cinétique par le transfert de matière serait moins forte et la cinétique de dissolution serait plus élevée et plus proche de la vitesse de dissolution intrinsèque de la couche continue. Les paragraphes suivants basés sur le travail de Sanchez Caldera [173] décrivent cette transition. Pour simplifier, les réactions de précipitation des cristallites n'ont pas été prises en compte.

La vitesse de dissolution v_D est pilotée par l'écart à l'équilibre avec la limite de solubilité de TiO_2 comme le montre l'équation 16, tirée de l'équation 15 du chapitre III à l'équilibre ($v_D = 0$).

$$v_D = k_{-1} (C_{eq} - C_\theta) \quad (\text{Eq. 16})$$

C_θ , est la concentration en $\text{Ti}(\text{OH})_4$ au voisinage du film et à l'équilibre, $C_{eq} = k_1/k_{-1}$ est la limite de solubilité.

Cette limite de solubilité (dans le cas simple du TiO_2) change avec le pH et la température : lorsque la solubilité diminue, la vitesse de corrosion diminue (*cf.* Chapitre III) et lorsqu'elle augmente, la vitesse de corrosion augmente (*cf.* Chapitre IV). Elle ne varie pas avec la vitesse du fluide. En revanche, la concentration en hydroxydes de titane au voisinage du film C_θ , elle, peut varier avec la vitesse du fluide car celle-ci affecte l'épaisseur de la couche limite.

L'augmentation de la vitesse de dissolution observée dans ce travail de thèse avec l'augmentation de la vitesse du fluide est donc due aux changements de concentration en hydroxydes de titane à l'interface oxyde/milieu.

Le schéma de la Figure 120.a) illustre le cas à basse vitesse du fluide (ou en milieu stagnant) où la couche limite de diffusion est considérée très grande (300 μm).

A l'état stationnaire, le flux de matière d'hydroxydes de titane, $\Phi_{\text{transport de matière}}$ (flèche rouge sur le schéma) depuis la surface de l'échantillon vers le volume de solution est proportionnel (par le coefficient de transfert h_1) au gradient de concentration entre la surface et la solution ($C_0 - C_s$).

Il peut être exprimé, avec les notations ci-dessus, selon :

$$\Phi_{\text{Transport de matière}} = h_1 (C_0 - C_s) \quad (\text{Eq. 17})$$

En régime permanent, le flux de transport de matière doit être égal au flux de création d'espèce, *i.e.* la vitesse de dissolution de l'oxyde.

On a donc :

$$k_{-1} (C_{eq} - C_0) = h_1 (C_0 - C_s) \quad \text{soit}$$

$$C_0 = \frac{C_{eq} + h_1 C_s}{h_1 + k_{-1}} \quad (\text{Eq. 18})$$

A haute vitesse du fluide, l'épaisseur de la couche limite de diffusion est très faible par rapport aux essais en boucle classique à basse vitesse du fluide. Elle passe d'environ 350 μm à 150 μm l'ambiante lorsque la vitesse du fluide passe de l'ordre de quelques mm.s^{-1} à quelques cm.s^{-1} mais son évolution n'est pas linéaire [174]. Avec une augmentation de la vitesse du fluide par un facteur 1000, elle sera considérée de 10 μm comme illustré dans la Figure 120.b). Le flux de matière augmente lorsque la couche limite diminue. Par conservation de la matière, comme le montre l'équation 18, si le coefficient de transfert h augmente (de h_1 en h_2 avec $h_2 > h_1$), ce qui signifie que l'évacuation des espèces est favorisée, alors la concentration en hydroxydes de titane au voisinage du film C_0 doit diminuer (Figure 120.b).

En résumé, du côté de la solution, l'augmentation de la vitesse du fluide a diminué l'épaisseur de la couche limite, favorisant le transport de matière. La concentration en hydroxydes de titane au voisinage du film a donc diminuée.

Du côté du matériau, revenons sur la réaction de dissolution de l'oxyde de l'équation 16. La diminution de la teneur en hydroxydes C_0 permettra une augmentation de la vitesse de dissolution.

Ainsi, à basse vitesse du fluide, la vitesse de dissolution de la réaction est limitée par la vitesse de transport de matière : la vitesse de corrosion mesurée n'est donc pas intrinsèque au matériau. A haute vitesse du fluide, cette limite est moindre et les effets propres au matériau vis-à-vis de la dissolution peuvent être observés comme dans la Figure 103.a) (séquence 1 d'exposition).

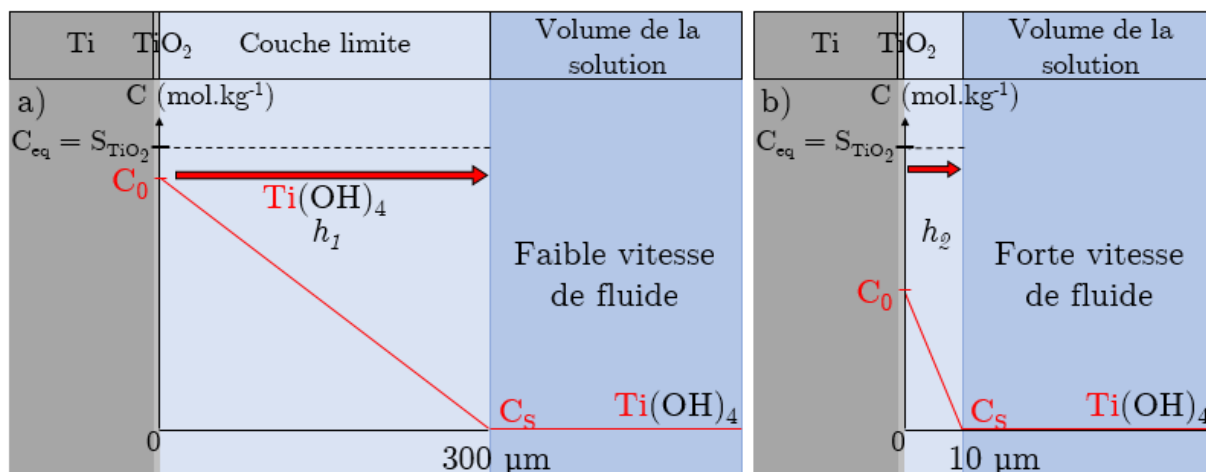


Figure 120 : représentation schématique du comportement de la concentration en hydroxydes de titane C_0 au voisinage du film suite à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entre (a) et (b) en augmentant la vitesse du fluide. Les hydroxydes de fer en solution ne sont pas considérés.

4.4.2.1.2. Discussion sur l'effet matériaux à basse vitesse du fluide

Avant recouvrement total de la surface lors de l'essai à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$, le T40 présente une plus faible vitesse de corrosion que les deux autres nuances alors que leur couche d'oxyde continue reste du même ordre de grandeur à cette durée (Figure 102).

Il est possible que les constantes de croissance et de dissolution du T40 soient plus faibles que celles du TA6V et du Ti10-2-3. La faible dissolution du rutile par rapport à l'anatase avait déjà été soupçonnée dans les précédentes études à vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$. Elle aurait lieu dans une bien moindre mesure qu'à haute vitesse du fluide puisque les effets matériaux sont alors masqués par la limitation cinétique due au transfert de matière dans la couche de diffusion. Cette plus faible vitesse de dissolution pourrait en effet expliquer l'écart de 10 nm d'épaisseur de couche d'oxyde continue entre T40 et TA6V/Ti10-2-3 observé lors de tous les essais effectués à une vitesse du fluide de $1,3 \text{ mm.s}^{-1}$, lorsque les surfaces ne sont pas complètement recouvertes par les cristallites d'ilménite.

Considérer une dissolution du rutile dans l'eau défavorisée par rapport à celle de l'anatase pourrait aussi expliquer la création de zones d'oxyde spongieux (avec des traces d'oxydes de l'ordre de la dizaine de nm) seulement sur le T40 et pas sur les autres nuances. A basse vitesse du fluide, plus la tortuosité de l'interface augmente ($> 400 \text{ nm}$), plus le milieu serait confiné par rapport à une zone non tortueuse. A ce moment-là, la teneur en hydroxydes de titane serait légèrement supérieure localement, réduisant la vitesse de corrosion très localement : la dissolution du rutile, encore plus ralentie, perdrait en efficacité par rapport à celle de l'anatase, laissant un oxyde spongieux.

4.4.2.2. *Cinétique de recouvrement de l'ilménite*

L'examen des deux séquences d'exposition à haute vitesse du fluide a montré que la teneur en hydroxydes à l'interface oxyde/milieu aux premiers instants d'exposition influençait la germination des cristallites de FeTiO_3 , amenant à un recouvrement total au moins deux fois plus rapidement lorsque le milieu initial est enrichi en hydroxydes.

De plus, comme expliqué ci-dessus, la chimie de la solution à cette interface est influencée par les conditions hydrodynamiques. En effet, l'augmentation de la vitesse du fluide entraîne non seulement une augmentation du flux d'hydroxydes de titane de l'interface oxyde/milieu vers l'interface milieu/volume de solution, mais aussi dans l'autre sens une augmentation de l'apport en hydroxydes de fer vers l'interface oxyde/milieu. Ces deux paramètres sont à l'origine du fait que le recouvrement total n'ait été atteint qu'en 7560 h en autoclave contre 450 h dans la boucle à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ (séquence 1). Le recouvrement est atteint 17 fois plus rapidement à haute vitesse du fluide. Ce facteur résulte d'une combinaison entre l'accélération de la corrosion et de l'importante teneur en hydroxydes de fer dans la boucle à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ par rapport à l'autoclave, favorisant la germination en FeTiO_3 .

En effet, la surface en acier inoxydable en contact avec le milieu est 5 fois plus importante dans la boucle à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ que dans la boucle à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (composée de deux réacteurs) et 10 fois plus importante que dans un autoclave. De plus, la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable à $\text{pH}_{300} \text{ } ^\circ\text{C} = 7,2$ est sans doute augmentée lorsque la vitesse du fluide est augmentée.

4.4.2.3. *Cinétique de prise d'hydrogène*

A haute vitesse du fluide, la prise d'hydrogène semble corrélée à la cinétique de corrosion et de recouvrement de la surface. L'augmentation de la vitesse du fluide a entraîné une augmentation de la prise d'hydrogène estimée par un facteur entre 5 et 10 au minimum. La vitesse de corrosion a aussi été augmentée par ce même ordre de grandeur. Cependant, la Fraction d'Hydrogène Absorbé (FHA) à haute vitesse du fluide ne peut pas être estimée précisément à partir des essais réalisés : il y a trop d'incertitudes sur la vitesse de corrosion de la face confinée et la prise d'hydrogène associée. De plus, l'état de surface initial entre les deux faces n'est pas le même (polissage miroir contre polissage au grade 500) ce qui pourrait influencer la pénétration d'hydrogène. Il est cependant important de relever que la prise d'hydrogène à haute vitesse du fluide est importante et peut poser des problématiques de durabilité pour les composants avec des rapports surface/volume élevés.

5. Conclusion

Les essais dans le dispositif à une vitesse du fluide allant jusqu'à $7,8 \text{ m.s}^{-1}$ ont permis d'accéder au comportement vis-à-vis de la corrosion non seulement du titane, mais aussi des cristallites de FeTiO_3 , en se plaçant dans des conditions plus réalistes par

rapport au fonctionnement en centrale. Dans ces conditions, seule une partie du milieu passe par les résines échangeuse d'ion à chaque cycle et la surface des circuits en aciers inoxydables en contact avec le milieu est bien plus importante que celle des pièces en titane. L'effet de l'état initial du milieu en contact avec les matériaux a été étudié : un lot d'échantillon a été exposé avec un milieu initial pur (appelé séquence 1) alors qu'un deuxième lot d'échantillon a été introduit à la fin des essais du premier lot, de telle sorte que l'état initial de ce deuxième lot (appelé séquence 2) soit un milieu riche en hydroxydes de fer et de titane.

Dans ce régime, le recouvrement total de la surface des matériaux par les cristallites de FeTiO_3 est atteint rapidement : en seulement 400 à 500 h d'exposition pour la séquence 1 et 200 h d'exposition pour la séquence 2. Ainsi, le comportement du titane avant et après être totalement recouvert par les cristallites de FeTiO_3 , leur cinétique de recouvrement et leur stabilité dans le temps ont pu être étudiés.

La nature des oxydes formés a été déterminée (par DRX en $\theta/2\theta$ et en incidence rasante, EDS et spectroscopie μ -Raman) ainsi que l'évolution de leur morphologie et de leur quantité de matière avec la durée d'exposition (par MO, MEB et analyse d'images). Les cinétiques globales des échantillons (variation de masse, teneur finale d'hydrogène absorbé) et des bilans de masse ont été établis. La combinaison de ces résultats ont permis de proposer un mécanisme de corrosion et d'estimer des vitesses de corrosion, du titane et de ses alliages dans ce dispositif d'exposition au milieu primaire à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ circulant à 7,8 m.s⁻¹.

Il peut ainsi être conclu que :

- Augmenter la vitesse du fluide permet de favoriser l'évacuation des hydroxydes de titane à travers la couche limite de diffusion. La teneur en hydroxydes de titane au voisinage du film diminue tout comme le taux de précipitation p (passant de 0,75 à 1 à basse vitesse du fluide à 0,3 à haute vitesse du fluide). A haute vitesse du fluide, le transport de matière est moins limitant : la vitesse de corrosion estimée se rapproche de la vitesse de corrosion intrinsèque aux matériaux ;
- La corrosion du T40 est plus lente que celle du TA6V et du Ti10-2-3 sans doute en lien avec une dissolution du rutile plus lente que celle de l'anatase. Elle est estimée à entre 6 et 9 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40 et entre 11 et 22 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les deux autres nuances avant que le recouvrement total par les cristallites des surfaces ne soit atteint. La corrosion est donc augmentée au maximum par un facteur entre 3 et 4,5 pour le T40 et entre 5,5 et 11 pour le TA6V/Ti10-2-3 en augmentant la vitesse du fluide par un facteur d'environ 8000 ;
- Une des conséquences de l'augmentation de la vitesse du fluide dans ce dispositif expérimental est que la teneur en fer au voisinage du film est en excès. Cela favorise la formation en cristallites de FeTiO_3 : aucune cristallite de TiO_2 n'est détectée contrairement à ce qui est observé à une vitesse du fluide de

1,3 mm.s⁻¹. Cela est dû à la dissolution du dispositif expérimental accélérée à haute vitesse, la purification incomplète du milieu et la surface efficace en acier inoxydable supérieure dans ce système comparé à celle en milieu quasi-stagnant. La vitesse de recouvrement par les cristallites de FeTiO₃ est augmentée par un facteur 17 dans un milieu initial pur ;

- A haute vitesse du fluide, le mécanisme de corrosion est *in fine* piloté par l'atteinte du produit de solubilité de FeTiO₃ car ces cristallites bloquent la corrosion du titane en recouvrant complètement sa surface. L'apport en titane dans le milieu devient nul et sa teneur dans le volume de solution diminue au cours du temps à cause de la purification du milieu. Les cristallites de FeTiO₃ se dissolvent une fois que la teneur en hydroxydes de titane devient trop faible par rapport à celle des hydroxydes de fer, ne permettant plus d'égaliser leur produit de solubilité. Leur vitesse de dissolution dans les conditions de l'étude est estimée entre environ 1 et 2 μm.an⁻¹.
- La taille des cristallites d'ilménite est donc très importante puisqu'elles constituent une barrière face à la corrosion. Le contrôle de leur germination, dépendant de la chimie du milieu et des matériaux sous-jacent, est donc essentiel :
 - o La germination des cristallites de FeTiO₃ est favorisée sur la couche d'oxyde continue du TA6V et du Ti10-2-3 en anatase plutôt que sur celle du T40 en rutile par l'atteinte plus rapide du produit de solubilité de FeTiO₃. Leur vitesse de corrosion est plus importante, libérant plus d'hydroxydes de titane à un temps donné ;
 - o De même, les cristallites qui se forment dans un milieu initial riche en hydroxydes de fer et de titane recouvrent plus rapidement les matériaux en titane. En contrepartie, elles sont 10 fois plus petites que celles formées dans un milieu initialement exempt de fer et de titane et se dissolvent donc plus rapidement ;
 - o Certaines orientations de grains β influencent l'agencement des cristallites de FeTiO₃ : des cristallites aplaties de faible épaisseur ne constitueront pas une bonne barrière face à la corrosion.
- Augmenter la vitesse du fluide de 0 à 7,8 m.s⁻¹ augmente la prise d'hydrogène au minimum par un facteur entre 5 et 10, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la vitesse de corrosion. La cinétique est fortement ralentie au bout de 36 jours d'exposition, après le recouvrement total de la surface exposée au fluide à haute vitesse par les cristallites de FeTiO₃.

Ainsi, l'augmentation de la vitesse du fluide augmente dans un premier temps la vitesse de corrosion du titane et permet de former une protection rapide par les cristallites de FeTiO₃ qui diminue alors drastiquement la vitesse de corrosion et la prise d'hydrogène associée.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'effet de différents paramètres d'intérêt a été étudié pour identifier ou préciser les mécanismes et cinétiques de corrosion en milieu primaire REP, à la fois dans des conditions plus représentatives du fonctionnement ($\text{pH} = 7,2$, haute vitesse du fluide) et de conditions potentiellement atteintes ponctuellement (abaissement de pH , hausse de la température). L'ensemble des résultats obtenus, via des dispositifs expérimentaux dédiés, a permis de consolider et affiner certains résultats établis au cours de travaux précédents, mais aussi de dresser un panorama plus général des mécanismes de corrosion dans le milieu primaire. Plusieurs stades d'avancement de la corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire ont été atteints grâce à ces divers dispositifs, majoritairement en acier inoxydable et permettant divers niveaux de purification du milieu. En outre, deux autres questionnements ont été soulevés :

- Est-il viable d'effectuer des essais à plus haute température pour accélérer la corrosion et extrapoler les observations des phénomènes qu'il y aurait eu à 300 °C sur le long terme ?
- Est-il possible d'estimer la vitesse de corrosion du titane et de ses alliages à 300 °C par des méthodes faciles et rapides, telles que des mesures de variation de masse ? Si non, comment peut-on procéder ?

L'association titane/acier inoxydable est bénéfique dans un milieu primaire dans le sens où l'ilménite protège effectivement le titane. La précipitation en cristallites de FeTiO_3 et leur stabilité dans le milieu qui jouent un rôle central sur la durabilité du titane et de ses alliages en milieu primaire, ont été mieux comprises. De plus, les méthodes d'estimation de la vitesse de corrosion basées sur les particularités des mécanismes et cinétiques de corrosion ont été appliquées et certaines, améliorées.

1. Conclusions

1.1. Vers l'établissement d'un mécanisme global de corrosion à 300 °C

1.1.1. Consommation du métal

- La croissance anionique et la dissolution simultanée de la couche de TiO_2 continue, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, sont responsables d'une partie de la corrosion uniforme du titane à 300 °C . La croissance de couche, et donc

Conclusion générale et perspectives

la corrosion du titane, est due au transport des défauts anioniques lacunaires (majoritaires en concentration). Les espèces de titane (ou élément d'alliage) oxydées ne contribuent pas en totalité à l'établissement de cette couche continue : une quantité non négligeable, qui peut même devenir la contribution majoritaire par rapport à celle des défauts anioniques lacunaires, est relâchée dans le milieu via les défauts cationiques.

Les vitesses de corrosion et de prise d'hydrogène diminuent très fortement une fois que le recouvrement total de la surface par les cristallites d'ilménite est atteint.

- Il a été montré que cette couche protectrice n'est pas immuable et qu'elle peut se dissoudre partiellement en milieu continuellement purifié.
- La corrosion du titane et de ses alliages reprend une fois que la couche continue de TiO_2 est remise (localement) en contact avec le milieu purifié.
- La teneur en hydroxydes en solution augmente jusqu'à l'atteinte d'un régime permanent défini par l'égalité entre les flux d'apport et de perte d'hydroxydes de titane, respectivement par la corrosion des matériaux et par la purification du milieu. La vitesse de dissolution de l'ilménite est alors égale à celle de précipitation.

1.1.2. *Effet des espèces en solution*

- La corrosion du titane et de ses alliages relâchant en solution des hydroxydes de titane est pilotée par la solubilité des espèces de titane en solution et par la concentration locale à la surface en hydroxydes de titane.
- Les hydroxydes de fer (provenant de la dissolution du dispositif expérimental) et de titane précipitent sous la forme de cristallites de TiO_2 , Fe_3O_4 et FeTiO_3 lorsque la limite de solubilité des espèces de titane, de fer, et le produit de solubilité de FeTiO_3 , respectivement, sont atteints localement. La nature des précipités dépend du ratio hydroxydes de fer/hydroxydes de titane et du ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en solution.
- La concentration initiale en hydroxydes de fer dans le milieu impacte le taux de germination des cristallites d'ilménite : plus elle est importante, plus la densité de germes augmente et plus la surface sera recouverte rapidement par les cristallites d'ilménite. En revanche, leur épaisseur sera d'autant plus faible : si les conditions deviennent favorables à un processus de dissolution de l'ilménite, cette couche sera donc protectrice moins longtemps.
- En considérant tout le titane corrodé passé en solution sous forme d'hydroxydes de titane (donc celui provenant de la dissolution de la couche continue et celui transporté via les défauts cationiques), la part du titane qui précipite à la surface des matériaux (sous forme de TiO_2 et FeTiO_3) est quantifiée par p , le taux de

précipitation. Celle du titane évacué dans le volume de la solution est quantifiée par le facteur $(1 - p)$. Ce paramètre est un indicateur des vitesses relatives de transport des hydroxydes au sein de la couche limite par rapport à la vitesse de précipitation.

- Un régime stationnaire s'établit une fois que la concentration d'équilibre entre alimentation permanente en hydroxydes de titane et de fer, précipitation et évacuation dans le milieu est atteinte. La corrosion se poursuit et le taux de précipitation de titane p_{stat} est alors constant, tant que la surface n'est pas entièrement recouverte de cristallites d'ilménite. Typiquement, en milieu stagnant ou à faible vitesse du fluide, p_{stat} s'approche de l'unité, tandis qu'il décroît fortement lorsque la couche limite est diminuée par circulation rapide du milieu au voisinage de la surface.

1.2. Estimation de la vitesse de corrosion connaissant les mécanismes de corrosion

Du fait du mécanisme de croissance/dissolution et précipitation d'oxydes induisant des pertes et gains de masse, la vitesse de corrosion ne peut pas être estimée seulement par des pesées. Des mesures, souvent destructives, sont nécessaires pour quantifier l'évolution temporelle des oxydes formés (après avoir identifié leur nature selon leur morphologie) et leur contribution massique. Les méthodes d'estimation de la vitesse de corrosion peuvent être basées sur :

- La réalisation d'un bilan de masse nécessitant une connaissance approfondie des mécanismes de corrosion et une excellente caractérisation des matériaux. Ils permettent d'accéder à des vitesses moyennes de corrosion (Chapitre III – Section 4.3.1).
- La mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde continue. Cette méthode est bien plus facile d'exécution que celle basée sur les variations de masse. Toutefois, elle peut mener à une sous-estimation de la vitesse de corrosion pouvant aller jusqu'à un facteur 4 (Chapitre III – Section 4.3.3).
- La mesure de l'amplitude de la tortuosité de l'interface métal/oxyde (traduisant la profondeur de métal corrodé équivalente) devenant de plus en plus élevée avec la durée d'exposition grâce à l'existence de zones protégées de la corrosion par les cristallites d'ilménite. Elle entraîne une sous-estimation d'un facteur d'environ 3 à 300 °C et de 4 à 350 °C (Chapitre IV – Section 4.2.2).

Pour finir, le chapitre V a montré que la connaissance du flux des espèces depuis et vers la surface des échantillons ainsi que celle, à la fois des valeurs de solubilité, des produits de solubilité de l'ilménite et de la concentration en espèces critiques dans le milieu circulant (donc sa vitesse, sa viscosité, la qualité de sa purification) sont des paramètres primordiaux pour permettre éventuellement une modélisation du système, voire l'établissement d'un modèle prédictif.

1.3. Paramètres environnementaux clés

1.3.1. pH

- La couche d'oxyde continue nanométrique est en rutile pour le T40 aux deux pH considérés. Elle est constituée d'un mélange de rutile et d'anatase pour le TA6V et le Ti10-2-3 à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ alors qu'elle est en anatase à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$. Cette différence serait due à des teneurs en hydrogène absorbé différentes. Des cristallites sub-micrométriques de TiO_2 anatase et des micrométriques de FeTiO_3 aux deux pH (avec aussi des cristallites de Fe_3O_4 à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ uniquement) surmontent cette couche.
- La vitesse de corrosion du T40, TA6V et du Ti10-2-3 en milieu primaire à 300 °C est d'environ $1\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ et de $2\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$ pour un taux de précipitation de titane $p_{\text{stat}} \approx 0,8$. Aucune différence significative n'a été observée entre les matériaux. La diminution de pH de 0,8 entraîne une baisse de la vitesse de corrosion par un facteur 2. La diminution de la solubilité des espèces de titane dans cette gamme de pH suit la même tendance.
- A ces deux pH, le taux de précipitation de titane est élevé, le transport de matière à travers la couche limite est limitant dans ces conditions hydrodynamiques. A l'interface oxyde/milieu, l'évacuation des hydroxydes de titane et l'apport d'hydroxydes de fer provenant du volume de solution sont faibles.
- Le ratio hydroxydes de titane/hydroxydes de fer est élevé, favorisant la formation de TiO_2 face à celles d'oxyde de fer. Les hydroxydes de fer précipitent en Fe_3O_4 puis en FeTiO_3 lorsque les teneurs en hydroxydes atteignent ce produit de solubilité. L'apport en fer serait légèrement plus grand à bas pH du fait de la hausse de solubilité de la magnétite à plus bas pH. A cause de la diminution de l'apport en hydroxydes de titane à taux de précipitation constant en diminuant le pH, il y a moins de cristallites de TiO_2 et de cristallites d'oxyde riche en fer à un temps donné à bas pH qu'à haut pH.
- La vitesse de prise d'hydrogène est augmentée par un facteur 2 à 4 lorsque le pH est diminué de 0,8. Cela est dû à une augmentation de la fraction d'hydrogène absorbé de 0,2 à 1 lors de cette diminution de pH. Il faudrait attendre 7 ans d'exploitation des trois matériaux avec un rapport surface/volume de $2,3\ \text{mm}^{-1}$ à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ contre 10 ans et 26 ans d'exploitation de matériaux de Ti10-2-3 et de T40/TA6V respectivement à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$, pour atteindre les teneurs en hydrogène permettant de former suffisamment d'hydrures lors du refroidissement pour fragiliser les matériaux à température ambiante.

1.3.2. Vitesse du fluide

- A haute vitesse du fluide, la teneur en hydroxydes de fer est en excès dans la solution : le ratio hydroxydes de titane/hydroxydes de fer devient faible. La germination en cristallites de FeTiO_3 est favorisée au sens où leur densité surfacique augmente. L'absence de cristallites de TiO_2 indique que le produit de solubilité du FeTiO_3 est atteint avant la limite de solubilité des espèces de titane.
- La hausse de la teneur en hydroxydes de fer s'explique par la hausse de la vitesse de corrosion du dispositif en acier inoxydable et du transport de matière avec la vitesse du fluide, le changement de dispositif expérimental avec une surface d'acier inoxydable en contact avec le milieu 5 fois plus importante que le précédent, et la purification du milieu moins performante.
- La vitesse de recouvrement dépend de la teneur en hydroxydes de fer et de titane au voisinage du film. Le recouvrement total de la surface est ainsi atteint 17 fois plus rapidement en présence d'un milieu primaire circulant à grande vitesse qu'en autoclave et au moins 32 fois plus rapidement qu'en boucle de corrosion à faible vitesse du fluide avec purification performante du milieu. Il est ainsi atteint en seulement 458 h et 410 h d'exposition pour le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 respectivement, exposés initialement dans un milieu pur.
- Avant ce recouvrement arrêtant la corrosion et la prise d'hydrogène, le T40 et le TA6V/Ti10-2-3 se corrodent à une vitesse globale entre 6 et 9 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ et entre 11 et 22 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement. Le facteur accélérateur de la vitesse de corrosion lorsque la vitesse du fluide est multipliée par 8000 est au maximum de 4,5 et de 11 respectivement. Le taux de précipitation d'élément titane à l'état stationnaire p_{stat} a été estimé à partir de ces vitesses de corrosion à haute vitesse du fluide. Il est de 0,3 alors qu'il était de 0,8 à basse vitesse du fluide : l'évacuation des hydroxydes de titane dans la couche limite de diffusion est favorisée ce qui accélère la corrosion du titane et de ses alliages.
- Dans ce régime, une différence de vitesse de corrosion a été observée entre le T40 d'une part et le TA6V et Ti10-2-3 d'autre part. Cela est sans doute en lien avec la différence de forme allotropique de leur couche continue de TiO_2 (rutile pour T40, anatase pour les autres) et/ou la présence d'éléments d'alliages dans cette couche.
- La vitesse de prise d'hydrogène est drastiquement augmentée avec l'augmentation de la vitesse du fluide puis fortement ralentie lorsque le recouvrement est total, en accord avec la vitesse de corrosion. De meilleures estimations de cette prise d'hydrogène restent à faire.

1.3.3. Température

- La cinétique de formation de cristallites de FeTiO_3 est accélérée en augmentant la température de 50 °C, rendant l'étude de leur stabilité accessible en quelques mois d'exposition en augmentant la température.
- Pour le TA6V et le Ti10-2-3 exposés jusqu'à 1750 h à 350 °C, le mécanisme de corrosion identifié est identique à celui proposé à 300 °C à $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 7,2$.
- En revanche, ces mécanismes de corrosion sont partiellement modifiés pour le T40. Dès 296 h d'exposition à 350 °C, l'épaisseur de la couche d'oxyde nanométrique n'est pas homogène sur tout le matériau : dans certaines zones, elle atteint plusieurs centaines de nanomètres. La couche de quelques dizaines de nanomètres est en rutile et les zones épaissies sont composées de grains d'anatase, dont la formation n'a pu être expliquée. Plus l'exposition au milieu se poursuit, plus ces zones sont nombreuses. L'origine et les tendances d'évolution à long terme de ce phénomène sont inconnues. Néanmoins, les prises de masse à l'échelle de l'échantillon ne sont pas impactées par ce phénomène jusqu'à 1750 h d'exposition à 350 °C, il reste donc négligeable.
- Les vitesses de corrosion, similaires pour les trois matériaux, sont estimées à $13\ \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ avec un taux de précipitation de titane de 0,6. Le facteur accélérateur dû à une hausse de 50 °C de la température est compris entre 2 et 6 selon les cinétiques concernées.
- Lorsque la température est augmentée de 300 °C à 350 °C, le pH est aussi augmenté de 0,5. La corrosion du titane et de ses alliages serait trois fois plus rapide à pH constant en prenant en compte seulement l'effet de la hausse de 50 °C que lorsque les deux effets sont couplés.

1.4. Parallèle : étude au laboratoire – conditions nominales de fonctionnement – extrapolations long terme

- Il existe de nombreuses interactions entre la chimie du milieu et la corrosion des échantillons et du dispositif. Dans un sens, le milieu a influencé la corrosion puisqu'une importante teneur en fer peut amener rapidement à totalement recouvrir la surface des matériaux ce qui bloque leur corrosion. Dans l'autre, la corrosion des matériaux modifie la chimie du milieu ce qui influence ensuite la précipitation de cristallites sur de nouveaux matériaux introduits.
- L'atteinte rapide du recouvrement total par l'ilménite est possible en conditions plus représentatives de la réalité des REP. Son effet protecteur dépend de la purification du milieu.

- La transposabilité des résultats de 350 °C à 300 °C du TA6V et du Ti10-2-3 est possible tant que le phénomène d'épaississement d'oxyde n'apparaît pas sur ces matériaux ou reste négligeable comme il l'est au bout de 1750 h d'exposition sur le T40 à 350 °C. D'après les facteurs accélérateurs de cinétiques estimés entre 300 °C et 350 °C, ce phénomène resterait négligeable pour une durée correspondant à environ 2 ans et 4 mois d'exposition à 300 °C. Pour des extrapolations à plus long terme, il faudrait quantifier et comprendre ce phénomène s'il a lieu, son mécanisme et son évolution.
- Le mécanisme de corrosion du titane et de ses alliages est la corrosion-érosion (Flow Accelerated Corrosion en anglais) à 300 °C et une vitesse du fluide de 7,8 m.s⁻¹. Bien que des investigations sur de plus longues durées restent à mener, il semblerait que le mécanisme de FAC du titane puisse être assimilable à celui bien connu pour les aciers au carbone : la vitesse de FAC est définie par la vitesse de formation et de dissolution du film d'oxyde à la surface des échantillons, qui se traduit en perte de masse.
- Cette vitesse, importante pour l'étude du comportement du titane et de ses alliages sur du long terme, ne devrait pas être significativement différente entre ces matériaux. En revanche, le T40 présente une résistance mécanique deux fois plus faible que le TA6V et le Ti10-2-3. Il est aussi plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène que les alliages. Le T40 pourrait donc être préférentiellement conseillé pour des pièces massives peu sollicitées mécaniquement en fonctionnement. Dès que les pièces doivent avoir une bonne tenue mécanique, le Ti10-2-3 n'est pas conseillé par rapport au TA6V puisqu'à même résistance face à la corrosion, il est sujet au vieillissement thermique lors des expositions à 300 °C. Le TA6V est donc préférable.

2. Perspectives

Plusieurs aspects issus de ce travail mériteraient un approfondissement, notamment l'identification du mécanisme particulier de corrosion du T40 à 350 °C, la caractérisation plus précise des conditions expérimentales en solution (concentrations en espèces, constantes de solubilité, gradients de concentration et effet de l'hydrodynamique), et l'évaluation sur le long terme du comportement observé à grande vitesse du fluide.

- Il faudrait améliorer la compréhension du mécanisme de corrosion du T40 à 350 °C conduisant à former des zones épaisses d'anatase au niveau du film d'oxyde continu. Par ailleurs, il conviendrait de vérifier que ce phénomène n'apparaît pas sur le TA6V et le Ti10-2-3 à plus long terme. Le modèle de variation de masse devra alors être mis à jour pour prendre en compte ce nouveau phénomène, à quantifier. Une première étape consisterait à effectuer de nouveaux essais de corrosion à 350 °C dans ce dispositif expérimental avec de plus nombreuses durées d'exposition entre 100 h et 1 750 h. Cela permettrait

d'estimer la tendance d'évolution de la présence de ces zones mais aussi de quantifier la tendance d'évolution de l'épaisseur équivalente d'oxyde épaissi créé.

- Une des perspectives centrales de ce travail est d'étudier les cinétiques de corrosion et prise d'hydrogène pour des durées longues. En effet, les mesures réalisées montrent une tendance à la reprise de corrosion et d'hydrogène concomitante avec une observation de la dissolution partielle de la couche d'ilménite. Une estimation la plus pertinente possible sur le long terme est de prime importance, notamment pour les prises d'hydrogène, dans le cadre de l'établissement de marges de sécurité vis-à-vis du risque de fragilisation par l'hydrogène. Il faudrait donc étudier si, dans les conditions d'essai, un régime stationnaire (corrosion / précipitation / dissolution) est atteint comme dans le cas de la FAC des aciers. La vitesse de dissolution et de restauration du film de FeTiO_3 lors de l'exposition en milieu primaire devrait être estimée correctement en menant de nombreux essais de courtes durées.
- La détermination précise des teneurs en hydroxydes en volume de solution, et au voisinage de la surface (de l'alliage, de la couche continue, des cristallites d'ilménite par exemple) permettrait, en combinant ces données avec des calculs d'hydrodynamique ou de diffusion – réaction (simulation par éléments finis, avec le logiciel ComSol par exemple), de modéliser les phénomènes de dissolution – précipitation ayant lieu dans la couche de diffusion. De tels calculs permettraient d'estimer plus finement les cinétiques de corrosion globales (voire locales) sur le long terme en fonction de paramètres, comme le pH, la vitesse du fluide, la purification du milieu, la température, etc. Cette détermination des teneurs en hydroxydes s'avère complexe car elles varient selon les endroits de la boucle : à la sortie des résines échangeuses d'ions, au début et à la fin de la section d'essai et au voisinage des échantillons. Il faudrait instrumenter la boucle de corrosion de manière à mesurer les teneurs des espèces en solution pour effectuer des bilans de masse.
- Le lien entre les constantes de croissance et de dissolution de couche d'oxyde continue et plus généralement de toutes les constantes des réactions à l'interface métal/oxyde avec celles des réactions à l'interface oxyde/milieu nécessite d'être investigué. Il varie avec la température mais pas avec le pH et la vitesse du fluide. Des essais en instrumentant le dispositif expérimental pour effectuer des mesures de potentiels de corrosion et à des pH différents seraient intéressants pour établir les tendances des constantes selon le potentiel de corrosion et l'évolution de la proportion des défauts minoritaires et des défauts majoritaires qui contribuent à la corrosion.

A ces pistes d'investigation issues directement de cette thèse, d'autres directions pourraient être prises afin de compléter la compréhension des mécanismes de dégradation des alliages de titane en milieu primaire. Ainsi :

- l'étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte et ses mécanismes ;
- l'influence d'un revêtement de surface (de nitrure de titane, par exemple) potentiellement utilisé pour améliorer les propriétés des alliages de titane vis-à-vis de la tribo-corrosion ;
- la tenue mécanique des alliages de titane lors de cyclages thermiques simulant fonctionnement nominal et arrêts de tranche, associés à la durée d'exposition au milieu en lien avec la teneur locale en hydrogène.

Ces problématiques pourront être développées dans de futurs travaux de thèse.

ANNEXE I

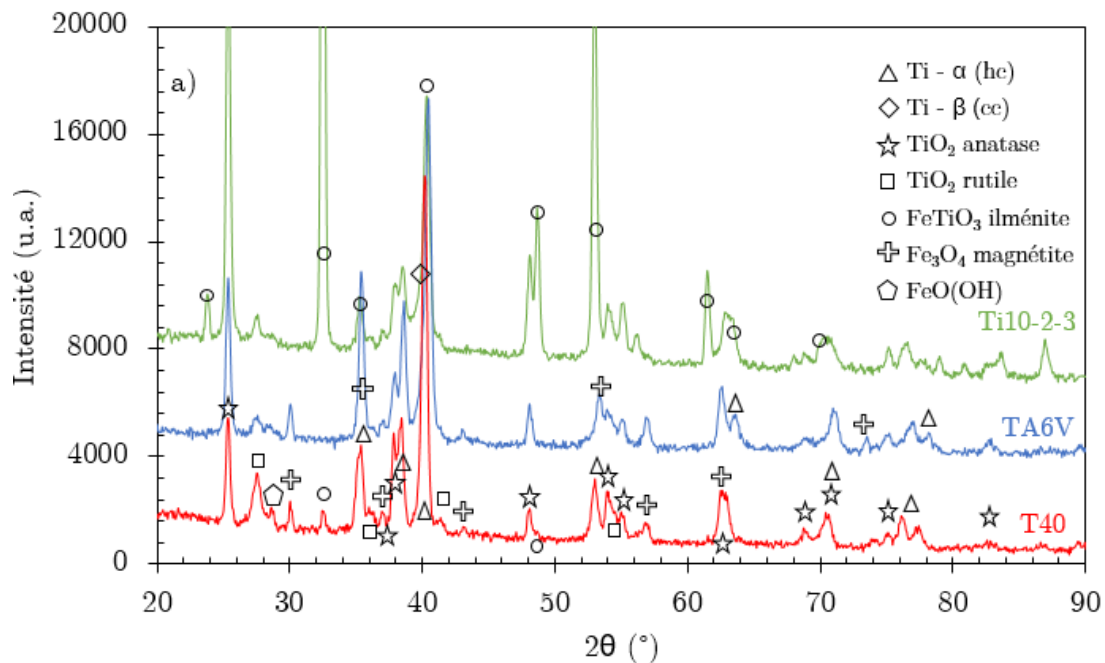


Figure 121 : Diffractogramme entier obtenu après DRX sur des échantillons de T40, TA6V et Ti10-2-3 exposés 862 h dans le réacteur 1 en amont à 300 °C, $\text{pH}_{300\text{ °C}} = 6,4$ et vitesse du fluide de $1,3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Aucune nouvelle phase détectée entre 50 ° et 90 °.

ANNEXE II

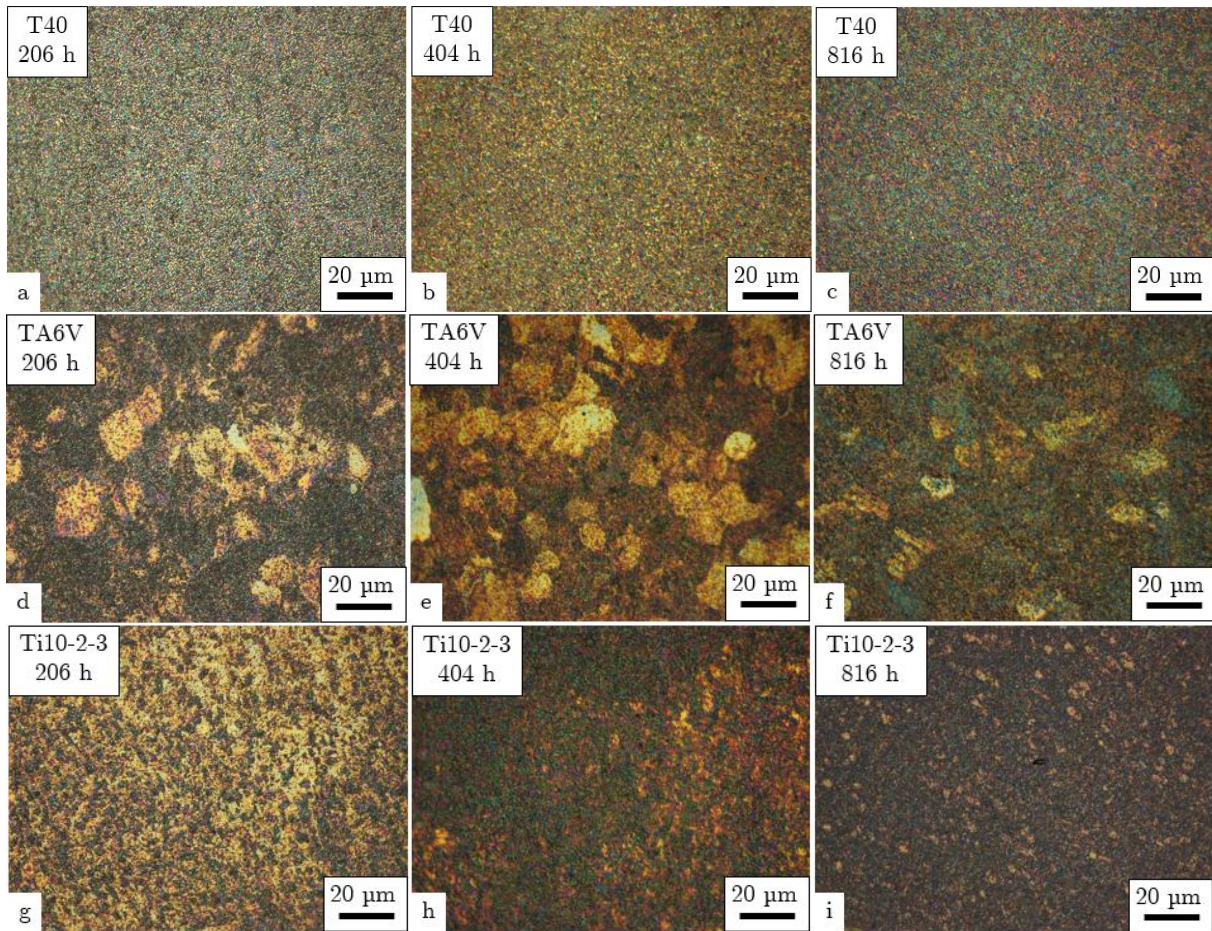


Figure 122 : Observations au microscope optique (x 1000) de la face des échantillons de T40, TA6V et de Ti10-2-3 exposée à une vitesse du fluide de $7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ durant (a, d, g) 206 h, (b, e, h) 404 h et (c, f, i) 816 h à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}_{300 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,2$ suivant la séquence 2 montrant une légère évolution du recouvrement de la surface par les cristallites.

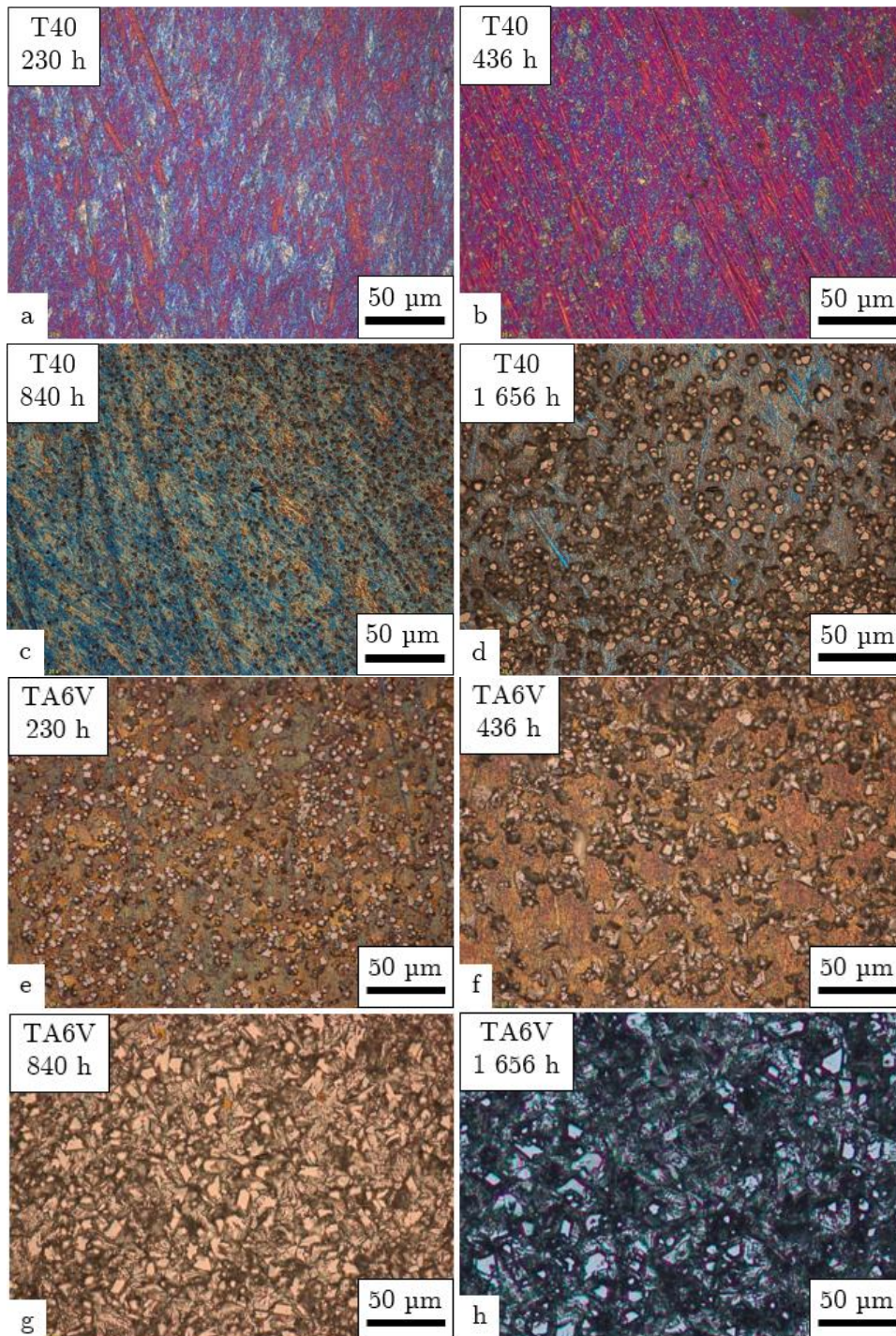


Figure 123 : Observations au microscope optique (x 500) de la face des échantillons du T40 et du TA6V exposée au fluide confiné durant (a, e) 230 h, (b, f) 436 h, (c, g) 840 h et (d, h) 1656 h à 300 °C et $pH_{300\text{ °C}} = 7,2$ suivant la séquence 1 montrant le recouvrement progressif de la surface par les grandes cristallites.

REFERENCES

- [1] « Le parc des réacteurs nucléaires français en exploitation », Février 2017. https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/0-sommaire-parc-reacteurs-nucleaires-France.aspx#.YV7WNdpByUk (consulté le oct. 07, 2021).
- [2] F. Cattant, D. Crusset, et D. Féron, « Corrosion issues in nuclear industry today », *Materials Today*, vol. 11, n° 10, p. 32-37, oct. 2008, doi: 10.1016/S1369-7021(08)70205-0.
- [3] D. Féron, C. Richet, et B. Bonin, *Corrosion et altération des matériaux du nucléaire*. CEA Saclay: Le Moniteur, 2010.
- [4] M. Zucchetti, D. Boerman, et G. Piatti, « Characterisation of a titanium alloy for nuclear fusion applications », p. 17.
- [5] Q. Bignon, « Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée: mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique », Thèse, Grenoble Alpes, 2018.
- [6] G. Lütjering et J. C. Williams, *Fundamental aspects in Titanium*, 2nd éd. Germany: Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] W. G. Burgers, « On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium », *Physica*, vol. 1, n° 7, p. 561-586, mai 1934, doi: 10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [8] Y. Combres, « Traitements thermiques des alliages de titane », *Tech. Ing. Trait. Therm. Aciers Alliages Fontes*, vol. Ref: TIP553WEB, mars 2013. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42364210-traitements-thermiques-des-aciers-des-alliages-et-des-fontes/download/m1335/traitements-thermiques-des-alliages-de-titane.html>
- [9] M. J. Donachie, *Titanium: a technical guide*, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2000.
- [10] « PX Group ». <https://www.pxgroup.com/fr> (consulté le nov. 21, 2019).
- [11] RMI Titanium Co., « Titanium Alloy Guide », 2000, Consulté le: nov. 21, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bloomberg.com/profile/company/0058660D:US>
- [12] S. Ankem et H. Margolin, « Modeling Deformation in Two-Phase Alloys », *JOM*, vol. 38, n° 4, p. 25-29, avr. 1986, doi: 10.1007/BF03257865.
- [13] B. Barkia, « Viscoplasticité à l'ambiante du titane en relation avec ses teneurs en oxygène et hydrogène », Thèse, Ecole Polytechnique, 2014.
- [14] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, et L. P. Kubin, « The low-temperature plastic deformation of α -titanium and the core structure of a-type screw dislocations », *Philosophical Magazine A*, vol. 57, n° 5, p. 717-740, mai 1988, doi: 10.1080/01418618808209916.
- [15] Doggo3, *English: Ashby diagram of strength versus maximum service temperature. Taken from CES EduPack Material and Process Selection Charts.*

2016. Consulté le: sept. 28, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ASHBY_D.png
- [16] P. Kofstad, « High-temperature oxidation of titanium », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 12, n° 6, p. 449-464, juin 1967, doi: 10.1016/0022-5088(67)90017-3.
- [17] Z. Nong, Y. Lei, et J. Zhu, « Effect of α phase on evolution of oxygen-rich layer on titanium alloys », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, n° 3, p. 534-545, mars 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)64962-9.
- [18] D. Poquillon, C. Armand, et J. Huez, « Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti-6Al-4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample », *Oxid Met*, vol. 79, n° 3, p. 249-259, avr. 2013, doi: 10.1007/s11085-013-9360-8.
- [19] J. J. Bodner, « Dissolution of titanium in hydrochloric acid. », Thèse, University of Windsor, 1964.
- [20] A. S. Mogoda, Y. H. Ahmad, et W. A. Badawy, « Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy in Concentrated Hydrochloric and Sulphuric Acids », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, n° 9, p. 873-878, sept. 2004, doi: 10.1023/B:JACH.0000040447.26482.bd.
- [21] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell, et C. B. Breslin, « Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials », *Biomaterials*, vol. 22, n° 12, p. 1531-1539, juin 2001, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00309-4.
- [22] N. Schiff, B. Grosogeat, M. Lissac, et F. Dalard, « Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys », *Biomaterials*, vol. 23, n° 9, p. 1995-2002, mai 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00328-3.
- [23] C. J. Rosa, « Oxygen Diffusion in Alpha and Beta Titanium in the Temperature Range of 932 °C to 1142 °C », *Metallurgical Transactions*, p. 6.
- [24] M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, et A. J. Griffin, « Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium », *International Materials Reviews*, vol. 41, n° 1, p. 1-12, juill. 2013.
- [25] J. L. Murray et H. A. Wriedt, « The O-Ti (Oxygen-Titanium) system », *JPE*, vol. 8, n° 2, p. 148-165, avr. 1987, doi: 10.1007/BF02873201.
- [26] J. W. Rogers, K. L. Erickson, D. N. Belton, R. W. Springer, T. N. Taylor, et J. G. Beery, « Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films », *Applied Surface Science*, vol. 35, n° 1, p. 137-152, oct. 1988, doi: 10.1016/0169-4332(88)90043-8.
- [27] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield, « Energetics of nanocrystalline TiO₂ », *PNAS*, vol. 99, n° suppl 2, p. 6476-6481, avr. 2002, doi: 10.1073/pnas.251534898.
- [28] H. Zhang et J. F. Banfield, « Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation », *Journal of Materials Research*, vol. 15, n° 2, p. 437-448, févr. 2000, doi: 10.1557/JMR.2000.0067.

- [29] H. Zhang et J. F. Banfield, « Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania », *J. Mater. Chem.*, vol. 8, n° 9, p. 2073-2076, janv. 1998, doi: 10.1039/A802619J.
- [30] D. J. Reidy, J. D. Holmes, et M. A. Morris, « The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂ », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, n° 9, p. 1527-1534, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.246.
- [31] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 15, p. 3481-3487, avr. 2000, doi: 10.1021/jp000499j.
- [32] D. A. H. Hanaor et C. C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *Journal of Materials Science*, vol. 46, n° 4, p. 855-874, févr. 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [33] R. R. Bacsa et J. Kiwi, « Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, n° 1, p. 19-29, mars 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00058-1.
- [34] A. Beltrán, L. Gracia, et J. Andrés, « Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 46, p. 23417-23423, nov. 2006, doi: 10.1021/jp0643000.
- [35] J. Muscat, V. Swamy, et N. M. Harrison, « First-principles calculations of the phase stability of TiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 22, p. 224112, juin 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.224112.
- [36] A. Matthews, « The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions », *American Mineralogist*, vol. 61, n° 5-6, p. 419-424, juin 1976.
- [37] A. Sarkar et G. G. Khan, « The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures », *Nanoscale*, vol. 11, n° 8, p. 3414-3444, févr. 2019, doi: 10.1039/C8NR09666J.
- [38] M. Batzill, E. H. Morales, et U. Diebold, « Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 2, p. 026103, janv. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.026103.
- [39] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, et B. F. Woodfield, « High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 24, p. 8659-8666, juin 2005, doi: 10.1021/ja050517g.
- [40] F. C. Gennari et D. M. Pasquevich, « Kinetics of the anatase–rutile transformation in TiO₂ in the presence of Fe₂O₃ », *Journal of Materials Science*, vol. 33, n° 6, p. 1571-1578, mars 1998, doi: 10.1023/A:1017515804370.
- [41] R. D. Shannon, « Phase Transformation Studies in TiO₂ Supporting Different Defect Mechanisms in Vacuum-Reduced and Hydrogen-Reduced Rutile »,

- Journal of Applied Physics*, vol. 35, n° 11, p. 3414-3416, nov. 1964, doi: 10.1063/1.1713231.
- [42] N. Khatun, Anita, et P. Rajput, « Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO₂: A structural, vibrational and optoelectronic study », *Ceramics International*, vol. 43, n° 16, p. 14128-14134, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.153.
- [43] G. C. Vásquez, M.A. Peche-Herrero, D. Maestre, B. Alemán, J. Ramirez-Castellanos, A. Cremades, J.M. González-Calbet, J. Piqueras « Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO₂ nanoparticles », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 48, p. 10377-10385, nov. 2014, doi: 10.1039/C4TC02099E
- [44] R. D. Shannon et J. A. Pask, « Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, n° 8, p. 391-398, 1965, doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14774.x.
- [45] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, « Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 3026-3033, juill. 2011, doi: 10.1021/nl201766h.
- [46] F. Teng, M. Li, C. Gao, G. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, L. Chen, E. Xie, « Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, p. 339-343, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.11.015
- [47] F. L. Bregolin, M. Behar, et F. Dymont, « Diffusion study of ¹⁸O implanted into α -Ti using the nuclear resonance technique », *Applied Physics A*, vol. 86, n° 4, p. 481-484, janv. 2007, doi: 10.1007/s00339-006-3782-y.
- [48] A. V. Bakulin, T. I. Spiridonova, S. E. Kulkova, S. Hocker, et S. Schmauder, « Hydrogen diffusion in doped and undoped α -Ti: An ab-initio investigation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 21, p. 9108-9116, juin 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.192.
- [49] D. David, E. A. Garcia, et G. Beranger, « Mesure du coefficient de diffusion de l'oxygene dans le titane α entre 460 et 750°C par utilisation de la reaction nucleaire ¹⁶O(d,p)¹⁷Osup(x) », *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences*, France, p. 945-948, 1982.
- [50] Z. Liu et G. Welsch, « Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile », *MTA*, vol. 19, n° 4, p. 1121-1125, avr. 1988, doi: 10.1007/BF02628396.
- [51] M. Song, S. Han, D. Min, G. Choi, et J. Park, « Diffusion of oxygen in β -titanium », *Scripta Materialia*, vol. 59, n° 6, p. 623-626, sept. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.05.037.
- [52] M. Gobel, V. A. C. Haanappel, et M. F. Stroosnijder, « On the Determination of Diffusion Coefficients of Oxygen in One-Phase Ti (α -Ti) and Two-Phase Ti-4Nb (α - and β -Ti) by Micro-Hardness Measurements », p. 15.

- [53] Rodney P. Elliott, « Diffusion in titanium and titanium alloys », Aeronautical Systems Division Air Force Systems Command, Virginia, NO. ASD-TDR-62-561, oct. 1962.
- [54] A. Casadebaigt, J. Hugues, et D. Monceau, « High temperature oxidation and embrittlement at 500–600 °C of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Laser and Electron Beam Melting », *Corrosion Science*, vol. 175, p. 108875, oct. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108875.
- [55] E. de Paula et J. Com-Kougue, « The relation between strain ageing of alpha-zirconium and the anisotropic short distance diffusion of oxygen », p. 17.
- [56] H. Conrad, « Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium », *Progress in Materials Science*, vol. 26, n° 2, p. 123-403, janv. 1981, doi: 10.1016/0079-6425(81)90001-3.
- [57] A. T. Churchman et T. E. Allibone, « The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 226, n° 1165, p. 216-226, nov. 1954, doi: 10.1098/rspa.1954.0250.
- [58] S. Farenc, D. Caillard, et A. Couret, « An in situ study of prismatic glide in α titanium at low temperatures », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 41, n° 9, p. 2701-2709, sept. 1993, doi: 10.1016/0956-7151(93)90139-J.
- [59] D. S. Shih, I. M. Robertson, et H. K. Birnbaum, « Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ TEM studies », *Acta Metall*, vol. 36, n° 1, p. 111-124, 1988.
- [60] E. Conforto, I. Guillot, et X. Feaugas, « Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys: a review and some recent advances », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 375, n° 2098, p. 20160417, juill. 2017, doi: 10.1098/rsta.2016.0417
- [61] A. San-Martin et F. D. Manchester, « The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, n° 1, p. 30-42, févr. 1987, doi: 10.1007/BF02868888.
- [62] R. Khoda-Bakhsh et D. K. Ross, « Determination of the hydrogen site occupation in the alpha phase of zirconium hydride and in the alpha and beta phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering », *J. Phys. F: Met. Phys.*, vol. 12, n° 1, p. 15-24, janv. 1982, doi: 10.1088/0305-4608/12/1/003.
- [63] F. H. Beck, « Effect of hydrogen on the mechanical properties of titanium and its alloys », Ohio State University, NASA CR-134796, juin 1975. Consulté le: oct. 29, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19750018024>
- [64] A. Poloni, « Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture », p. 253.
- [65] J. Huez, X. Feaugas, A. L. Helbert, I. Guillot, et M. Clavel, « Damage Process in Commercially Pure alpha -Titanium Alloy without (Ti40) and with (Ti40-H) Hydrides », *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 14.

- [66] G. W. Wille et J. W. Davis, « Hydrogen in titanium alloys », McDonnell Douglas Astronautics Company-ST. Louis Division, Saint Louis, Missouri, NO. DE-AC02-77ET 52039, avr. 1981
- [67] R. S. Vitt et K. Ono, « Hydrogen solubility in alpha titanium », *Metall Mater Trans B*, vol. 2, n° 2, p. 608-609, févr. 1971, doi: 10.1007/BF02663358.
- [68] Y. Millet, « Corrosion du titane et de ses alliages », p. 20, 2012.
- [69] J. Huez, « Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du titane alpha et d'un alliage de titane biphasé alpha/bêta », thèse de doctorat, Compiègne, 1996. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1996COMP950>
- [70] D. Hardie et S. Ouyang, « Effect of hydrogen and strain rate upon the ductility of mill-annealed Ti6Al4V », *Corrosion Science*, vol. 41, n° 1, p. 155-177, janv. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00109-7.
- [71] C. Q. Chen, S. X. Li, H. Zheng, L. B. Wang, et K. Lu, « An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents », *Acta Materialia*, vol. 52, n° 12, p. 3697-3706, juill. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.04.024.
- [72] S.-C. Li, Z. Zhang, D. Sheppard, B.D. Kay, J.M. White, Y. Du, I. Lyubinetzky, G. Henkelman, Z. Dohnálek, « Intrinsic Diffusion of Hydrogen on Rutile TiO₂(110) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 28, p. 9080-9088, juill. 2008, doi: 10.1021/ja8012825.
- [73] M. M. Islam, M. Calatayud, et G. Pacchioni, « Hydrogen Adsorption and Diffusion on the Anatase TiO₂(101) Surface: A First-Principles Investigation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 14, p. 6809-6814, avr. 2011, doi: 10.1021/jp200408v.
- [74] H. Pan, Y.-W. Zhang, V. B. Shenoy, et H. Gao, « Effects of H-, N-, and (H, N)-Doping on the Photocatalytic Activity of TiO₂ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 24, p. 12224-12231, juin 2011, doi: 10.1021/jp202385q.
- [75] R. J. Smith et D. A. Otterson, *Tensile Properties of Titanium Electrolytically Charged with Hydrogen*, vol. 6515. National Aeronautics and Space Administration, 1971.
- [76] H.-J. Christ, M. Decker, et S. Zeitler, « Hydrogen diffusion coefficients in the titanium alloys IMI 834, Ti 10-2-3, Ti 21 S, and alloy C », *Metall and Mat Trans A*, vol. 31, n° 6, p. 1507-1517, juin 2000, doi: 10.1007/s11661-000-0161-8.
- [77] Y. Hirohata, T. Nakamura, Y. Aihara, et T. Hino, « Dependence of surface oxidation on hydrogen absorption and desorption behaviors of Ti-6Al-4V alloy », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 266-269, p. 831-836, mars 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00607-2.
- [78] T. P. Papazoglou et M. T. Hepworth, « The diffusion of hydrogen in titanium », *Trans Met Soc AIME*, vol. 242, n° 4, 1968.
- [79] E. H. Sevilla et R. M. Cotts, « Tracer diffusion coefficients of hydrogen at high concentration in b.c.c. host metal lattices », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 129, p. 223-228, févr. 1987, doi: 10.1016/0022-5088(87)90055-5.

- [80] R. J. Wasilewski et G. L. Kehl, « Diffusion of hydrogen in titanium », *Metallurgia (England) Published August 1971 - December 1977 as Metall. Met. Form.*, vol. Vol: 50, nov. 1954. Disponible sur: <https://www.osti.gov/biblio/4398780>
- [81] I. I. Phillips, P. Poole, et L. L. Shreir, « Hydride formation during cathodic polarization of Ti—II. Effect of temperature and pH of solution on hydride growth », *Corrosion Science*, vol. 14, n° 9, p. 533-542, janv. 1974, doi: 10.1016/S0010-938X(74)80063-6.
- [82] D. L. Johnson et H. G. Nelson, « Determination of hydrogen permeation parameters in alpha titanium using the mass spectrometer », *Metall. Trans.*, vol. 4, n° 2, p. 569-573, 1973.
- [83] G. Y. Gao et S. C. Dexter, « Effect of hydrogen on creep behavior of Ti-6Al-4V alloy at room temperature », *Metallurgical Transactions A*, vol. 18, n° 13, p. 1125-1130, 1987.
- [84] D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, et S. Yamanaka, « Characteristics of titanium–hydrogen solid solution », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 385, n° 1, p. 156-159, déc. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.04.132.
- [85] G. A. Lenning, J. W. Spretnak, et R. I. Jaffee, « Effect of Hydrogen on Alpha Titanium Alloy », *JOM*, vol. 8, n° 10, p. 1235-1240, oct. 1956, doi: 10.1007/BF03377857.
- [86] M. Gerland, P. Lefranc, V. Doquet, et C. Sarrazin-Baudoux, « Deformation and damage mechanisms in an α/β 6242 Ti alloy in fatigue, dwell-fatigue and creep at room temperature. Influence of internal hydrogen », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 507, n° 1, p. 132-143, mai 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.11.045.
- [87] X. Feaugas et M. Clavel, « Cyclic deformation behaviour of an α/β titanium alloy -I. Micromechanisms of plasticity under various loading paths », *Acta Materialia*, vol. 45, n° 7, p. 2685-2701, juill. 1997, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00406-5.
- [88] O. N. Senkov et J. J. Jonas, « Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium-hydrogen alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, n° 7, p. 1869-1876, 1996.
- [89] W. G. Cook et R. P. Olive, « Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions », *Corrosion Science*, vol. 58, p. 291-298, mai 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.02.002.
- [90] K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier, et H. F. Shaw, « Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300°C », *Applied Geochemistry*, vol. 16, n° 9-10, p. 1115-1128, juill. 2001, doi: 10.1016/S0883-2927(00)00081-0.
- [91] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, et K. Fukuya, « Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen— », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 45, n° 10, p. 975-984, oct. 2008, doi: 10.1080/18811248.2008.9711883.

- [92] P. R. Tremaine et J. C. LeBlanc, « The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe²⁺ in water to 300°C | SpringerLink », *Journal of Solution Chemistry*, vol. 9, n° 6, p. 415-442, juin 1980.
- [93] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, et D. Owen, « X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, n° 5, p. 750-760, janv. 1979, doi: 10.1149/1.2129132.
- [94] J. Kaneda, S. Kasahara, J. Kuniya, K. Moriya, F. Kano, N. Saito, A. Shioiri, T. Shibayama, H. Takahashi, « General corrosion properties of titanium based alloys for the fuel claddings in the supercritical water-cooled reactor », *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System—Water Reactors in The Minerals, Metals & Materials Society*, p. 1409-1418, 2005.
- [95] P. Sarrazin, F. Motte, J. Besson, et C. Coddet, « Mechanism of the oxidation of titanium and the alloy TA6V4 by water vapour », *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 59, n° 2, p. 111-117, 1978.
- [96] Q. Bignon, Q. Auzoux, F. Martin, A. Raynal, F. Miserque, M. Tabarant, L. Latu-Romain, Y. Wouters, « Oxide formation on titanium alloys in primary water of nuclear pressurised water reactor », *Corrosion Science*, vol. 150, p. 32-41, avr. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.01.020.
- [97] B. Roh et D. D. Macdonald, « Passivity of titanium: part II, the defect structure of the anodic oxide film », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 23, n° 7, p. 1967-1979, juill. 2019, doi: 10.1007/s10008-019-04254-0.
- [98] C. Lohn, W. J. Geerts, C.B. O'Brien, J. Dou, P. Padmini, R.K. Pandey, R. Schad, A. Vaseashta, I.N. Mihailescu, « IV and CV Characteristics of Multifunctional Ilmenite-Hematite 0.67FeTiO₃-0.33Fe₂O₃ », in *Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems*, Dordrecht, 2008, p. 419-424. doi: 10.1007/978-1-4020-8903-9_42.
- [99] Y. Ishikawa, « Electrical Properties of FeTiO₃-Fe₂O₃ Solid Solution Series », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 13, n° 1, p. 37-42, 1958, doi: 10.1143/JPSJ.13.37.
- [100] D. D. Macdonald et T. E. Rummery, « The growth of iron oxide films on carbon steel and platinum surfaces in LiOH and NaOH solutions at 285°C », *Corrosion Science*, vol. 15, n° 6, p. 521-527, janv. 1975, doi: 10.1016/0010-938X(75)90017-7.
- [101] G. Sraïki, « Développement par voie Sol-Gel de méthodes d'assemblage de cristaux à optique non linéaire pour applications laser », Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2015.
- [102] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, et P. C. Searson, « The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 8, p. 1734-1738, févr. 2003, doi: 10.1021/jp021237f.
- [103] Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun, et Y. Xia, « Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Exposed {001} Facets », *Nano Letters*, vol. 9, n° 6, p. 2455-2459, juin 2009, doi: 10.1021/nl901181n.

- [104] B. A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, et R. Gómez, « Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases », *Journal of Materials Research*, vol. 10, n° 11, p. 2788-2796, nov. 1995, doi: 10.1557/JMR.1995.2788.
- [105] C. Hu, S. Duo, R. Zhang, M. Li, J. Xiang, et W. Li, « Nanocrystalline anatase TiO₂ prepared via a facile low temperature route », *Materials Letters*, vol. 64, n° 19, p. 2040-2042, oct. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.06.059.
- [106] J.-P. Jolivet et M. Henry, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde*. EDP Sciences, 2012.
- [107] H. Zhang et J. F. Banfield, « Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania », *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 10, p. 4145-4154, oct. 2002, doi: 10.1021/cm020072k.
- [108] E. W. Haycock, « Transitions from Parabolic to Linear Kinetics in Scaling of Metals », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, n° 9, p. 771-775, janv. 1959, doi: 10.1149/1.2427495.
- [109] J. Loriers, « Loi d'oxydation du cérium métallique. Généralisation à d'autres métaux. », *Académie des Sciences*, vol. 231, p. 522-524, sept. 1950.
- [110] T. Bak et J. Nowotny, « Reactivity of Rutile with Oxygen and Hydrogen and Related Charge Transfer », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 31, p. 15345-15354, août 2011, doi: 10.1021/jp201166p.
- [111] F. A. Kröger et H. J. Vink, « Relations between the concentrations of imperfections in solids », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, n° 3, p. 208-223, mai 1958, doi: 10.1016/0022-3697(58)90069-6.
- [112] D. D. Macdonald, « The Point Defect Model for the Passive State », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, n° 12, p. 3434, 1992, doi: 10.1149/1.2069096.
- [113] I. Sekine, H. Sato, Y. Imatamari, N. Mukaida, M. Yuasa, L. Silaot, S. Ono, M. Haginuma, « Corrosion Behavior of SUS 304 Stainless Steel in High Temperature and High Pressure Water Adding Metal Ions », *Zairyo-to-Kankyo*, vol. 47, n° 4, p. 275-279, 1998, doi: 10.3323/jcorr1991.47.275.
- [114] A. Machet, « Study of the initial stages of oxidation of stainless steels in high temperature water », Theses, Chimie ParisTech, 2004. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001039>
- [115] S.-W. Kim, D.-J. Kim, et H.-P. Kim, « Evaluation of galvanic corrosion behaviour of SA-508 low alloy steel and type 309 L stainless steel cladding of reactor pressure vessel under simulated primary water environment », *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 44, n° 7, p. 773-780, 2012, doi: 10.5516/NET.07.2011.054.
- [116] K. Ueno, S.-I. Pyun, et M. Seo, « Stresses of a Titanium Thin-Film Electrode Generated during Anodic Oxidation by a Beam-Bending Method », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 12, p. 4519-4523, janv. 2000, doi: 10.1149/1.1394095.

- [117] N. B. Pilling et R. E. Bedworth, « Mechanism of Metallic Oxidation at High Temperatures », *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 68, p. 618-624, 1923.
- [118] Q. Bignon, Q. Auzoux, F. Martin, A. Raynal, F. Miserque, M. Tabarant, L. Latu-Romain, Y. Wouters, « Corrosion of titanium alloys in pressurized water at 300 °C and 15 MPa », *MATEC Web Conf.*, vol. 321, p. 06006, 2020, doi: 10.1051/mateconf/202032106006.
- [119] G. Bayramoğlu, T. Alemdaroğlu, S. Kedici, et A. A. Aksüt, « The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys », *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 27, n° 7, p. 563-575, 2000, doi: 10.1046/j.1365-2842.2000.00549.x.
- [120] S. M. Bhola et B. Mishra, « Effect of pH on the Electrochemical Properties of Oxides formed over β - Ti-15Mo and Mixed Ti-6Al-4V Alloys », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, p. 13, 2013.
- [121] E. V. Shkol'nikov, « Thermodynamics of the dissolution of amorphous and polymorphic TiO₂ modifications in acid and alkaline media », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 3, p. 567-571, mars 2016, doi: 10.1134/S0036024416030286.
- [122] A. V. Bandura et S. N. Lvov, « The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, n° 1, p. 15-30, mars 2006, doi: 10.1063/1.1928231.
- [123] C. B. Lee, « Modeling of corrosion product transport in PWR primary coolant », PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1990.
- [124] S. Trevin, « Flow accelerated corrosion (FAC) in nuclear power plant components », in *Nuclear Corrosion Science and Engineering*, Elsevier, 2012, p. 186-229. doi: 10.1533/9780857095343.2.186.
- [125] Z. B. Wang, Y. G. Zheng, et J. Z. Yi, « The role of surface film on the critical flow velocity for erosion-corrosion of pure titanium », *Tribology International*, vol. 133, p. 67-72, mai 2019, doi: 10.1016/j.triboint.2019.01.006.
- [126] V. Kain, « Flow Accelerated Corrosion: Forms, Mechanisms and Case Studies », *Procedia Engineering*, vol. 86, p. 576-588, janv. 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.083.
- [127] Y. Xu et M. Y. Tan, « Probing the initiation and propagation processes of flow accelerated corrosion and erosion corrosion under simulated turbulent flow conditions », *Corrosion Science*, vol. 151, p. 163-174, mai 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.01.028.
- [128] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C », *Corrosion Science*, vol. 38, n° 12, p. 2121-2135, déc. 1996, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00067-4.
- [129] M. H. Koike, « Erosion–corrosion of stainless steel pipes under two-phase flow with steam quality 26% », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 342, n° 1, p. 125-130, juin 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.03.021.
- [130] J.-F. Coste et A. Rousvoal, « Flow-assisted corrosion of high pressure feed water heat exchangers low carbon steel tubes », p. 10, 2018.
- [131] M. Tupin, F. Martin, C. Bisor, R. Verlet, P. Bossis, J. Chene, F. Jomard, P. Berger, S. Pascal, N. Nuns, « Hydrogen diffusion process in the oxides formed on

- zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions », *Corrosion Science*, vol. 116, p. 1-13, févr. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2016.10.027.
- [132] C. Bisor, « Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP : impact des hydrures sur la corrosion du Zircaloy-4 », thèse de doctorat, Evry-Val d'Essonne, 2010. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010EVRY0004>
- [133] B. Queylat, « Compréhension de l'évolution de la fraction d'hydrogène absorbée par les gaines en alliages de zirconium », p. 236.
- [134] A. Couet, A. T. Motta, et R. J. Comstock, « Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 451, n° 1-3, p. 1-13, août 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.03.001.
- [135] J. Thomazet, A. Dalmais, P. Bossis, J. Godlewski, M. Blat, et A. Miquet, « The corrosion of the alloy M5: an overview », in *IAEA Technical Committee Meeting on Behavior of High Corrosion Resistance Zr-based Alloys*, 2005, p. 24-28.
- [136] V. Duquesnes, « De l'hydruration du titane et ses alliages : impact des paramètres de mise en forme du matériau et conséquences sur sa durabilité en milieu corrosif », thèse, Dijon, 2016. Disponible sur : <http://www.theses.fr/2016DIJOS054>
- [137] J. Sayers, S. Ortner, K. Li, et S. Lozano-Perez, « Effect of pH on Hydrogen Pick-Up and Corrosion in Zircaloy-4 », in *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, J. H. Jackson, D. Paraventi, et M. Wright, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 1169-1180. doi: 10.1007/978-3-030-04639-2_74.
- [138] « 317L Stainless Steel Plate – UNS S31703 – LM / LMN ». <https://www.upmet.com/products/stainless-steel/317llmlmn> (consulté le oct. 03, 2021).
- [139] E. Schmidt, *Properties of water and steam in SI-units 4 enlarged ed.* Germany: Springer, 1989.
- [140] S. Deguchi, S. K. Ghosh, R. G. Alargova, et K. Tsujii, « Viscosity Measurements of Water at High Temperatures and Pressures Using Dynamic Light Scattering », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 37, p. 18358-18362, sept. 2006, doi: 10.1021/jp062045d.
- [141] E. F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, et P. Moeck, « Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction », *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 225, n° 2-3, p. 103-109, mars 2010, doi: 10.1524/zkri.2010.1205.
- [142] E. F. Rauch et M. Véron, « Automated crystal orientation and phase mapping in TEM », *Materials Characterization*, vol. 98, p. 1-9, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.010.
- [143] « The International Centre for Diffraction Data », *ICDD*. <https://www.icdd.com/>.

- [144] C. V. Raman et K. S. Krishnan, « A New Type of Secondary Radiation », *Nature*, vol. 201, p. 501-502, mars 1928.
- [145] « Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals ». <https://rruff.info/>.
- [146] Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, et J.-P. Petit, « Photoelectrochemical imaging of metal-scale decohesion on titanium thermally oxidised in oxygen », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 4, p. 1122-1131, avr. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.11.010.
- [147] U. Stimming, « Photoelectrochemical studies of passive films », *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 4, p. 415-429, avr. 1986, doi: 10.1016/0013-4686(86)80104-9.
- [148] H. Paucot et M. Potin-Gautier, « ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse », *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, vol. base documentaire : TIB390DUO., n° ref. article : p2720. Editions T.I., 2010. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/icp-ms-couplage-plasma-induit-par-haute-frequence-spectrometrie-de-masse-p2720/>
- [149] Y. Wouters, A. Galerie, et J.-P. Petit, « Photoelectrochemical Study of Oxides Thermally Grown on Titanium in Oxygen or Water Vapor Atmospheres », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 10, p. C587, 2007, doi: 10.1149/1.2768299.
- [150] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, et F. Lévy, « High mobility n -type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO_2) », *Journal of Applied Physics*, vol. 75, n° 1, p. 633-635, janv. 1994, doi: 10.1063/1.355801.
- [151] B. J. Morgan et G. W. Watson, « Intrinsic n -type Defect Formation in TiO_2 : A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 5, p. 2321-2328, févr. 2010, doi: 10.1021/jp9088047.
- [152] L. Latu-Romain, Y. Madi, S. Mathieu, F. Robaut, J.-P. Petit, et Y. Wouters, « Advanced STEM/EDX investigation on an oxide scale thermally grown on a high-chromium iron–nickel alloy under very low oxygen partial pressure », *Corrosion Science*, vol. 101, p. 193-200, déc. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.09.021.
- [153] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, et N. M. Harrison, « Structure and properties of ilmenite from first principles », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 7, p. 075202, févr. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.075202.
- [154] C. Igathinathane, L. O. Pordesimo, E. P. Columbus, W. D. Batchelor, et S. R. Methuku, « Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ », *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 63, n° 2, p. 168-182, oct. 2008, doi: 10.1016/j.compag.2008.02.007.
- [155] A. J. Antończak, B. Stepak, P. E. Koziół, et K. M. Abramski, « The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium », *Appl. Phys. A*, vol. 115, n° 3, p. 1003-1013, juin 2014, doi: 10.1007/s00339-013-7932-8.

- [156] J. R. DeVore, « Refractive Indices of Rutile and Sphalerite », *J. Opt. Soc. Am.*, *JOSA*, vol. 41, n° 6, p. 416-419, juin 1951, doi: 10.1364/JOSA.41.000416.
- [157] L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, et M. Pijolat, « Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 19, p. 5384-5392, juill. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.063.
- [158] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C », *Corrosion Science*, vol. 39, n° 5, p. 969-980, mai 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00002-4.
- [159] A. A. Al-Ghamdi, W. E. Mahmoud, S. J. Yaghmour, et F. M. Al-Marzouki, « Structure and optical properties of nanocrystalline NiO thin film synthesized by sol-gel spin-coating method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 486, n° 1, p. 9-13, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.139.
- [160] K. Anandan et V. Rajendran, « Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 14, n° 1, p. 43-47, mars 2011, doi: 10.1016/j.mssp.2011.01.001.
- [161] F. Vera, R. Schrebler, E. Munoz, C. Suarez, P. Cury, H. Gomez, R. Cordova, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, « Preparation and characterization of Eosin B- and Erythrosin J-sensitized nanostructured NiO thin film photocathodes », *Thin Solid Films*, vol. 490, n° 2, p. 182-188, nov. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.04.052.
- [162] D. S. Ginley et M. A. Butler, « The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, n° 5, p. 2019-2021, mai 1977, doi: 10.1063/1.323911.
- [163] Z. Shen, D. Du, L. Zhang, et S. Lozano-Perez, « An insight into PWR primary water SCC mechanisms by comparing surface and crack oxidation », *Corrosion Science*, vol. 148, p. 213-227, mars 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.12.020.
- [164] R. Soulas, M. Cheynet, E. Rauch, T. Neisius, L. Legras, C. Domain, Y. Brechet, « TEM investigations of the oxide layers formed on a 316L alloy in simulated PWR environment », *J Mater Sci*, vol. 48, n° 7, p. 2861-2871, avr. 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6975-0.
- [165] Yu Qinghe, Zhou Chungen, et Xin Wang, « Influence of plasma spraying parameter on microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂-Fe₃O₄ coating », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 283, n° 1-2, p. 23-28, mars 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.12.011.
- [166] H. Li, Y. Guo, et J. Robertson, « Calculation of TiO₂ Surface and Subsurface Oxygen Vacancy by the Screened Exchange Functional », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 32, p. 18160-18166, août 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02430.
- [167] S. Selva, Q. Bignon, A. Raynal, F. Martin, Q. Auzoux, G. Renou, M. Tabarant, F. Miserque, L. Latu-Romain, Y. Wouters, « Corrosion of titanium alloys in pressurised water at 300 °C: Kinetics and modelling », *Corrosion Science*, vol. 190, p. 109646, sept. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109646.
- [168] E. Hillner, « Corrosion of Zirconium-Base Alloys—An Overview », *Zirconium in the Nuclear Industry*, p. 211-235, janv. 1977, doi: 10.1520/STP35573S.

- [169] R. Verlet, M. Tupin, G. Baldacchino, K. Wolski, S. Miro, D. Gosset, K. Colas, M. Jublot, F. Jomard, « Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4 », *Corrosion Science*, vol. 98, p. 327-338, sept. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.05.045.
- [170] V. Bouineau, A. Ambard, G. Bénier, D. Pêcheur, J. Godlewski, L. Fayette, T. Duverneix, M. Limback, B. Kammenzind, S.W. Dean, « A New Model to Predict the Oxidation Kinetics of Zirconium Alloys in a Pressurized Water Reactor », *Journal of ASTM International*, vol. 5, n° 5, p. 1-1-23, mai 2008, doi: 10.1520/JAI101312.
- [171] J. Wu, S. Lo, K. Song, B. K. Vijayan, W. Li, K. A. Gray, V. P. Dravid, « Growth of rutile TiO₂ nanorods on anatase TiO₂ thin films on Si-based substrates », *Journal of Materials Research*, vol. 26, n° 13, p. 1646-1652, juill. 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.190.
- [172] N. Vaché, Y. Cadoret, B. Dod, et D. Monceau, « Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, method and application to Ti-64 and Ti-6242s alloys », *Corrosion Science*, vol. 178, p. 109041, janv. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109041.
- [173] L. E. Sanchez-Caldera, P. Griffith, et E. Rabinowicz, « The Mechanism of Corrosion–Erosion in Steam Extraction Lines of Power Stations », *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 110, n° 2, p. 180-184, avr. 1988, doi: 10.1115/1.3240099.
- [174] S. Pawlowski, « Mass transfer in reverse electrodialysis_ Flow entrance effects and diffusion boundary layer thickness », *Journal of Membrane Science*, p. 12, 2014.

Summary:

For their good mechanical properties, corrosion resistance and low neutron activation, titanium alloys are good candidates for the manufacture of some structural components of the primary circuits of Pressurised Water Reactors (PWR). Nevertheless, very few studies have been devoted to their durability under these conditions. The objective of this work was to identify and quantify the effect of environmental parameters on the corrosion mechanisms and kinetics of commercially pure titanium (CP Ti) and two titanium alloys (alpha + beta – Ti64 and metastable beta – Ti10-2-3). The effect of variations in pH (between 7.2 and 6.4) and in the velocity of the medium in the vicinity of the samples (up to 7.8 m.s⁻¹) were studied at 300 °C. The applicability of experiments conducted at 350 °C to accelerate the kinetics and extrapolate the long-term behaviour of the samples was also investigated. Multiscale characterisations were carried out to propose a corrosion mechanism and to quantify the dissolution and precipitation kinetics of the corrosion products in each condition. They consisted in optical and electronic microscopic observations, associated with image analysis, EDS and Raman spectroscopic analysis, X-ray diffraction and photoelectrochemistry. The estimation of hydrogen contents permitted to quantify the kinetics of absorption by the metal of some of the hydrogen produced by the reduction of water. The oxidation of titanium leads to the formation of a continuous TiO₂ layer (rutile and/or anatase depending on the material and conditions) topped by crystallites (in anatase TiO₂ and/or magnetite Fe₃O₄ and/or ilmenite FeTiO₃ depending on the conditions). The transport of point defects through the continuous oxide layer contributes to the oxidation of the metal and releases titanium hydroxides in solution. In aqueous media, only oxygen vacancies contribute to the formation of the continuous oxide layer. However, the contribution of other defects to the corrosion process should not be neglected. The rate of corrosion is controlled by the rate of dissolution of the oxide and complexation of the titanium species, which depends on the deviation from the solubility limit and thus on the rate of species transport in the solution. The precipitation of ilmenite on the surface of the samples protects them from corrosion. The rate of corrosion and hydrogen uptake becomes negligible once the surface is fully covered with ilmenite. At 300 °C, this full coverage occurs within about 3500 h in an autoclave and only 200 h of exposure with a fluid velocity of 7.8 m.s⁻¹. In the case of a system with continuous purification of the medium, this layer can nevertheless partially dissolve, due to the maintenance of the deficit of titanium hydroxides in solution. At low fluid velocity, the corrosion rate of the three studied materials was estimated at 1 µm.year⁻¹ at pH_{300°C} = 6.4, 2 µm year⁻¹ at pH_{300°C} = 7.2 and 13 µm year⁻¹ at pH_{350°C} = 7.7. It decreases as the pH decreases while the rate of hydrogen uptake increases. One way to limit the risk of hydrogen embrittlement at room temperature is to increase the surface-to-volume ratio of the parts used. The 50°C increase accelerated the kinetics by at least a factor of four but resulted in the appearance of an unexplained oxide thickening phenomenon for CP Ti. If this thickening becomes consistent over time, high temperature acquired data may not be easily extrapolated to lower temperatures. The decorrelation between the effect of pH and temperature was made.

The increase in fluid velocity accelerated the transport of material in solution and increased the corrosion rate before full coverage by ilmenite. This was estimated between 6 and 9 µm.year⁻¹ for CP Ti and between 11 and 22 µm.year⁻¹ for Ti64/Ti10-2-3 at pH_{300 °C} = 7.2. In this regime, the hydrogen uptake increases with the fluid velocity by the same order of magnitude as the corrosion rate.

Résumé :

Du fait de leurs propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion et leur faible activation neutronique, les alliages de titane sont de bons candidats pour la fabrication de certains composants de structure des circuits primaires de Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (REP). Néanmoins, très peu d'études ont été consacrées à leur durabilité dans ces conditions. L'objectif de ce travail a été d'identifier et de quantifier l'effet des paramètres environnementaux sur les mécanismes et les cinétiques de corrosion du titane commercialement pur (T40) et de deux alliages de titane ($\alpha + \beta$ – TA6V et β métastable – Ti10-2-3). L'effet de variations de pH (entre 7,2 et 6,4) et de la vitesse du milieu au voisinage des échantillons (jusqu'à 7,8 m.s⁻¹) ont été étudiés à 300 °C. L'applicabilité d'expériences menées à 350 °C pour accélérer les cinétiques et extrapoler le comportement à long terme des échantillons a également été investiguée. Des caractérisations multi-échelles, associées à des analyses d'images, des analyses spectroscopiques EDS et Raman, de la diffraction des rayons X, de la photoélectrochimie et des dosages d'hydrogène ont permis de proposer un mécanisme de corrosion et de quantifier les cinétiques de dissolution et de précipitation des produits de corrosion ainsi que l'absorption par le métal d'une partie de l'hydrogène issu de la réduction de l'eau. L'oxydation du titane conduit à la formation d'une couche de TiO₂ continue (rutile et/ou anatase suivant les matériaux et les conditions) surmontées de cristallites (en TiO₂ anatase et/ou Fe₃O₄ magnétite et/ou FeTiO₃ ilménite selon les conditions). Le transport des défauts ponctuels à travers la couche d'oxyde continue permet l'oxydation du métal et libère des hydroxydes de titane en solution. En milieu aqueux, seules les lacunes d'oxygène contribuent à la formation de la couche d'oxyde continue. La contribution des autres défauts dans le processus de corrosion ne doit néanmoins pas être négligée. La vitesse de corrosion est limitée par celle des réactions de dissolution de l'oxyde et de complexation des espèces de titane, qui dépendent de l'écart à la limite de solubilité et donc de la vitesse de transport des ions dans la solution. La précipitation de l'ilménite à la surface des échantillons les protège de la corrosion. Les vitesses de corrosion et de prise d'hydrogène deviennent négligeables une fois la surface totalement recouverte d'ilménite. A 300 °C, ce recouvrement total intervient en environ 3500 h en autoclave et en 200 h d'exposition avec une vitesse du fluide à 7,8 m.s⁻¹. Dans le cas d'un système avec purification continue du milieu, cette couche peut néanmoins se dissoudre partiellement, du fait de l'entretien du déficit d'hydroxydes de titane en solution. A basse vitesse du fluide, la vitesse de corrosion des trois matériaux étudiés a été estimée à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à pH_{300 °C} = 6,4, à 2 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à pH_{300 °C} = 7,2 et à 13 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à pH_{350 °C} = 7,7. Elle diminue lorsque le pH diminue alors que la vitesse de prise d'hydrogène augmente. Une façon de limiter le risque de fragilisation par l'hydrogène à température ambiante est d'augmenter le rapport surface/volume des pièces utilisées. L'élévation de 50 °C a accéléré les cinétiques par au moins un facteur quatre mais a entraîné l'apparition d'un phénomène inexpliqué d'épaississement d'oxyde pour le T40. S'il devient conséquent, les données acquises à haute température ne seront pas facilement extrapolables à plus basse température. La décorrélation entre l'effet du pH et de la température a été effectuée. L'augmentation de la vitesse du fluide a accéléré le transport de matière en solution et augmenté la vitesse de corrosion avant recouvrement total par l'ilménite. Celle-ci a été estimée entre 6 et 9 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le T40 et entre 11 et 22 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le TA6V/Ti10-2-3 à pH_{300 °C} = 7,2. Dans ce régime, la prise d'hydrogène augmente avec la vitesse du fluide du même ordre de grandeur que la vitesse de corrosion.