HAL
open science

Study of the initial satges of oxidation of stainless steels in high temperature water

Alexandre Machet

To cite this version:

Alexandre Machet. Study of the initial satges of oxidation of stainless steels in high temperature water. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2004. English. NNT : . pastel-00001039

HAL Id: pastel-00001039

https://pastel.hal.science/pastel-00001039

Submitted on 16 Feb 2005

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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI

Spécialité :
MÉTALLURGIE ET MATÉRIAUX

École doctorale 388 :
CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE

Présentée par :
ALEXANDRE MACHET

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

ÉTUDE DES PREMIERS STADES D'OXYDATION D'ALLIAGES INOXYDABLES DANS L'EAU À HAUTE TEMPÉRATURE

Soutenue le mardi 1er juin 2004 devant le jury composé de :

M. Didier DEVILLIERS	Professeur à l'UPMC Paris VI	Président
M. Eric ANDRIEU	Professeur à l'INP Toulouse	Rapporteur
M. Dieter LANDOLT	Professeur à l'EPF Lausanne	Rapporteur
M. Pierre COMBRADE	Expert principal FRAMATOME ANP	Examinateur
Mme Anouk GALTAYRIES	Maître de conférence à l'ENSCP	Examinateur
M. Philippe MARCUS	Directeur de recherche ENSCP	Directeur de thèse
M. Peter SCOTT	Expert principal FRAMATOME ANP	Examinateur
M. Patrick JOLIVET	Ingénieur FRAMATOME ANP	Invité

à Sonia pour sa patience, son calme
et son soutien sans faille

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (directeur du laboratoire P. Marcus) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ainsi qu'au Département Chimie Corrosion (chef de département P. Combrade) du Centre Technique de Framatome ANP au Creusot. Cette thèse a été cofinancée par les départements Matériaux et Technologie (NFEMT, chef de département Y. Meyzaud) et GV, Échangeurs et Génie Chimique (NFEMGC, chef de département F. Y. Guena) de Framatome ANP, avec le concours de l'ARNT, à travers une bourse Cifre.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Marcus, directeur de recherche CNRS et directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et pour avoir assuré la direction de ma thèse. Je remercie également Framatome ANP, et en particulier Messieurs Christian Brun (section Génie Chimique) et Patrick Jolivet du département NFEMGC et Monsieur Peter Scott, expert international, du département NFEMT.

Je tiens à remercier Monsieur Didier Devilliers, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de thèse.

Je remercie Monsieur Éric Andrieu, professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, et Monsieur Dieter Landolt, professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Anouk Galtayries, maître de conférence au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, qui m'a suivi tout au long de cette thèse, et qui a su consacrer une grande partie de son temps à l'achèvement de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je voudrais aussi exprimer tous mes remerciements au Département Technique de Framatome ANP au Creusot, et tout d'abord à Messieurs Pierre Combrade, Marc Foucault du département TFCC pour m'avoir permis de réaliser toutes ces expériences, pour les nombreuses discussions mais aussi pour l'enthousiasme dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse. Je tiens à remercier également Monsieur Jean-Marc Cloué pour les nombreux conseils avertis concernant l'utilisation du MEB. Je remercie également toutes les personnes du Centre Technique Framatome ANP du Creusot qui m'ont apporté leur aide, je pense notamment à Messieurs Hubert Pages, Daniel Contini, Jean-Marc Lejeune et Jean Pierre Lecomte.

Je remercie également les équipes du Groupe de Physique du Solide (GPS) à Jussieu pour les mesures réalisées avec l'accélérateur Van de Graaff, principalement à Messieurs Ian Vickridge, Camille Cohen et Didier Schmaus.

Je remercie vivement Monsieur Jean Le Coze, directeur du laboratoire PECM de l'École Nationale des Mines de Saint Etienne, pour m'avoir fourni le monocristal d'alliage 600.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, notamment M'ame Christine et Monsieur Berthier mais aussi Madame Sandrine Zanna pour sa ténacité face aux problèmes que je lui ai soumis ainsi que Monsieur Vincent Maurice et Madame Lorena Klein pour leurs conseils lors des mesures STM et enfin Luis Fernandez pour sa bonne humeur quotidienne.

Je souhaite saluer et féliciter les énormes efforts, qu'ont du fournir Isabelle Louis-Rose, Céline Rubio, Bruno Lefèvre, Nicolas Frémy et Loig Rivoaland pour supporter mes humeurs et mes remarques. J'ai trouvé en eux des personnes sincères et amicales. Je n'oublierai pas non plus de remercier Antoine Seyeux, Guillaume Despert, Anne-Gaelle Noumet et Elisabeth Briand, pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Je souhaite enfin exprimer ma profonde gratitude à la "Meuh Team", Val, Djo, Chacha, Damien, Caro, Pascal, Karine, Sophie et Lionel pour leur présence quasi hebdomadaire et pour l'amitié qui nous unit.

Enfin, je remercie mes parents et l'ensemble de ma famille qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **13**

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE **17**

A. Généralités **17**

B. Description des couches d'oxyde formées **18**
1. Corrosion électrochimique 18
2. Oxydation thermique 18
3. Corrosion dans l'eau à haute température et à haute pression 20

C. Modèle de mécanismes de corrosion **23**
1. Théorie de Wagner : croissance à l'état solide 23
2. Modèle des défauts ponctuels de Macdonald 25
3. Modèle des nanopores et de leur blocage 27
4. Modèle de Robertson : diffusion à travers les joints de grains de l'oxyde 28
5. Modèle de Lister 29
6. Synthèse des modèles proposée par Gardey 30
7. Rôle des phénomènes de Croissance/Dissolution selon Carrette 32

D. Effets Paramétriques **34**
1. Alliage 34
2. Milieu "oxydant" 35

E. Phénomène de déplétion **37**

F. Rappel sur la structure atomique de l'oxyde Cr_2O_3 **38**

G. Conclusions et Objectifs **39**

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES **43**

A. Matériaux étudiés **43**
1. Chrome et Nickel 43
2. Alliage Fe-17Cr-7Fe (type alliage 600) monocristallin (111) 43
3. Alliage 600 44
4. Alliage 690 45
5. Alliage 800 46
6. Préparation des échantillons 47

B. Oxydations dans l'eau à haute température et à haute pression : moyens et conditions d'essai **50**
1. Conception, réalisation et utilisation du Micro-Autoclave 50
2. Essais en Autoclave statique : Autoclavette 59

C. Techniques de caractérisation **62**
1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X : XPS 62
2. Analyse par réaction nucléaire : NRA 72
3. Microscopie à effet tunnel : STM 73
4. Microscopie à force atomique : AFM 75

III. STADES INITIAUX DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES 79

A. Présentation des résultats 79
1. Types de spectres enregistrés 79
2. Décomposition des spectres XPS 84
3. Position relative des composés de surface 95

B. Modèle de surface des alliages oxydés 98
1. Présentation du modèle 98
2. Modèle de calcul 98

C. Nickel pur 101

D. Chrome pur 104

E. Alliage 600 107

F. Alliage 690 115

G. Alliage 800 119

H. Monocristal d'alliage 600 : Ni-19Cr-7Fe 122
1. Caractérisation chimique : résultats XPS 123
2. Caractérisation morphologique et structurale : résultats STM 126
3. Conclusions 130

I. Discussion et conclusions 131
1. Nickel pur 131
2. Chrome pur 131
3. Alliages 600 et 690 134
4. Alliage 800 144
5. Conclusions 145

IV. CARACTÉRISATION ET ÉVOLUTION DES COUCHES D'OXYDES 149

A. Présentation des essais 149

B. Obtention des profils de décapage XPS 153
1. Mesure de l'aire totale 153
2. Décomposition élémentaire 154
3. Utilisation de la fonction NLLSF 154

C. Étalonnage de la vitesse d'abrasion ionique 156
1. Épaisseur équivalente de la couche d'oxyde par dosage de l'oxygène en NRA 156
2. Définition d'interface sur les profils XPS 157
3. Corrélation NRA / XPS 157

D. Chrome pur 159
1. Caractérisation morphologique par MEB 159
2. Analyse de l'oxygène par NRA 159
3. Caractérisation chimique par XPS 160
4. Récapitulatif des résultats obtenus sur le chrome pur 164

E. Alliage 600 166
1. Caractérisation morphologique par MEB 166
2. Analyse de l'oxygène par NRA 167
3. Caractérisation chimique par XPS 168
4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 600 172

F. Alliage 690 **174**
1. Caractérisation morphologique par MEB 174
2. Analyse de l'oxygène par NRA 177
3. Caractérisation chimique par XPS 177
4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 690 183

G. Alliage 800 **184**
1. Caractérisation morphologique par MEB 184
2. Dosage de l'oxygène par NRA 189
3. Caractérisation chimique par XPS 189
4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 800 195

H. Discussion et conclusions **196**
1. Chrome pur et alliages 600 et 690 198
2. Alliage 800 203
3. Conclusions 203

V. SYNTHÈSE ET COMPARAISON ENTRE LES STADES INITIAUX ET LES TEMPS LONGS 207

A. Objectifs de ce chapitre **207**

B. Rappels des résultats obtenus **207**

C. Extrapolation à temps longs des cinétiques d'oxydation observées dans les stades initiaux **209**

D. Conclusions **213**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 217

LISTE DES FIGURES 221

LISTE DES TABLEAUX 225

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 227

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La corrosion sous contrainte (CSC) est l'un des modes de dégradation rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) des centrales nucléaires. Elle affecte en particulier les tubes de générateur de vapeur (GV) (Figure 1), tant du côté primaire (milieu au contact de la réaction nucléaire) que du côté secondaire (milieu au contact des turbines). Les faisceaux tubulaires qui composent les GV représentent 65 à 75 % de la surface totale exposée au fluide primaire (un GV représente 0,7 hectare réparti sur 5300 tubes cintrés en U pour une longueur totale de 115 km).

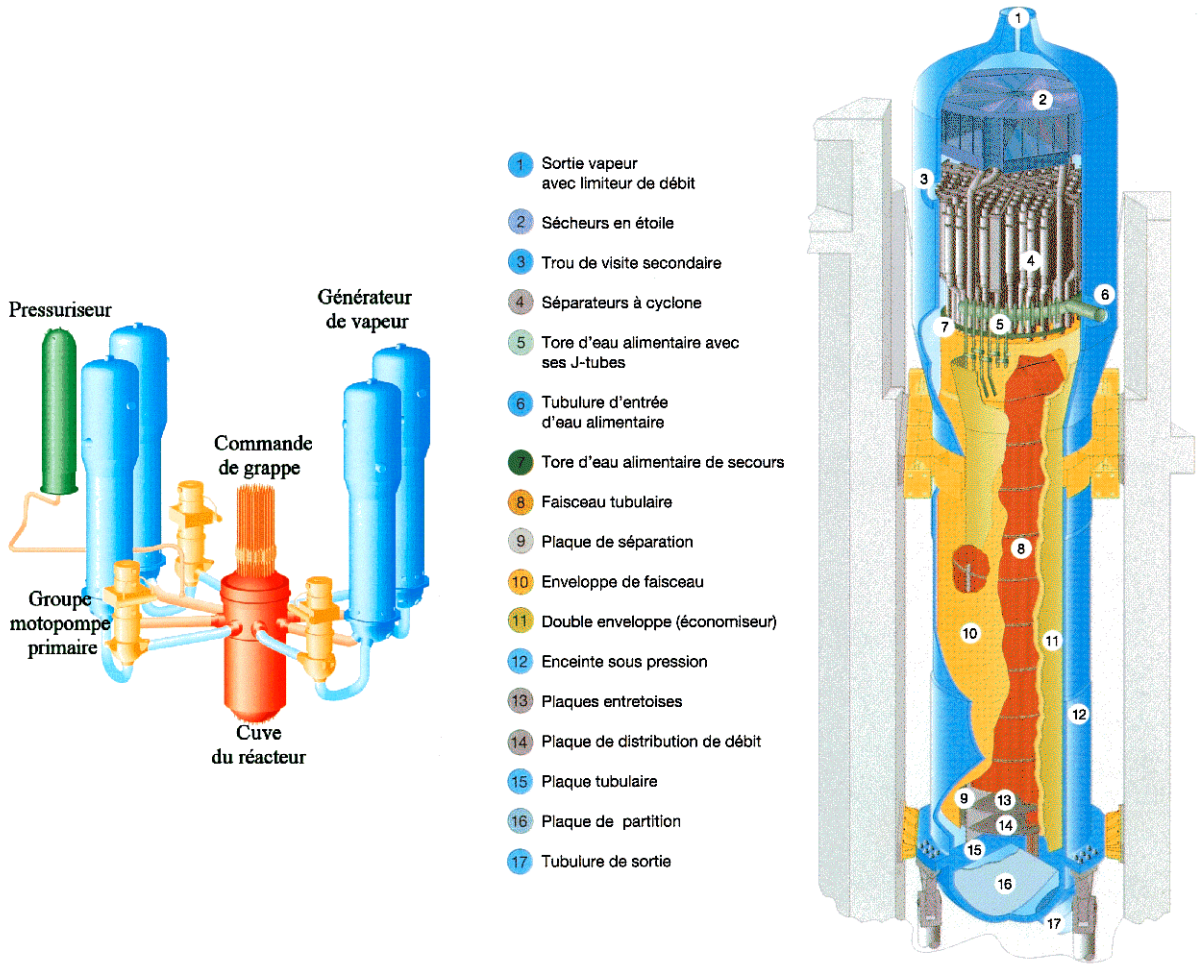


Figure 1 : Schéma général d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP) et d'un générateur de vapeur (GV), document Framatome ANP.

Dans les conditions de service des générateurs de vapeur, la surface des tubes est à l'état passif, mais des cations provenant de ces tubes sont relâchés dans le milieu, augmentant ainsi l'activité présente dans le cœur du réacteur, par activation neutronique de ^{58}Ni et ^{59}Co en ^{58}Co et ^{60}Co. Cela peut entraîner la formation de produits radioactifs, même si la corrosion n'affecte pas plus d'1 µm sur l'épaisseur des tubes. La déposition (Figure 2) de ces espèces

radioactives sur les surfaces, ou leur incorporation dans les couches superficielles, sont à l'origine d'un risque accru pour le personnel de maintenance.

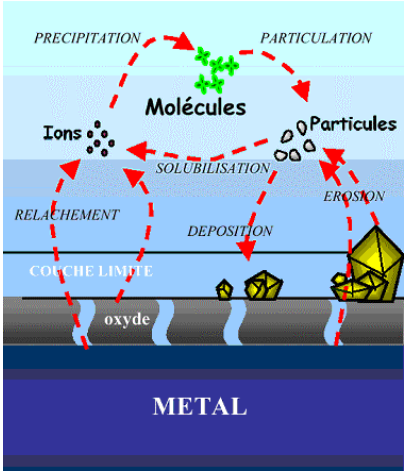


Figure 2 : Phénomènes chimiques entre une surface et le milieu oxydant, document Framatome ANP.

Dans ce contexte, il est donc important de connaître les mécanismes, à l'échelle nanométrique, qui entrent en jeu dans ce type de corrosion et en particulier de caractériser les couches d'oxydes qui se forment à la surface de ces alliages. Les études traitant de ce sujet portent généralement sur des oxydations d'une durée comprise entre quelques jours et plusieurs années. Le chapitre I présente une synthèse bibliographique de ces essais et des paramètres qui ont été suivis, ainsi qu'un résumé des différents mécanismes qui ont été proposés.

L'objectif de ce travail est de compléter cette base de connaissances en s'intéressant aux premiers stades de croissance du ou des oxyde(s) qui se forme(nt) à la surface des alliages inoxydables à 325°C dans l'eau sous pression, afin de pouvoir modéliser cette étape et la maîtriser le mieux possible. Pour cette étude, un nouveau réacteur d'oxydation dans l'eau à haute température sous pression a été développé pour permettre des expositions très courtes, quelques dizaines de secondes à quelques minutes, au milieu simulant le milieu primaire. Les protocoles expérimentaux (matériaux, conditions d'essai et techniques d'analyse) sont décrits dans le chapitre II.

Les résultats des caractérisations et des mesures de cinétiques de corrosion des différents alliages considérés ainsi que des métaux purs sont regroupés en deux parties consacrées aux deux échelles de durée d'oxydation, 30 s à 10 minutes (chapitre III), et 1 à 400 heures (chapitre IV).

Enfin dans le chapitre V nous comparerons et discuterons les résultats obtenus sur les deux échelles de durée d'oxydation.

CHAPITRE I :

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie, nous nous efforçons de présenter plusieurs cas de corrosion, d'oxydation et de passivation sur les matériaux étudiés au cours de cette étude (alliage 600, alliage 690 et alliage 800). Outre ces matériaux, ont été considérés d'autres matériaux tout aussi usuels comme les aciers inoxydables de type 304 et 316 ainsi que les métaux purs (Cr, Ni…) Les compositions moyennes massiques des alliages cités dans ce chapitre sont données dans le Tableau I-1.

Alliage	Cr	Fe	Ni	Mo
AISI 304	18	71	10	-
AISI 316	17	69	12	2
Inconel 600	16	9	74	-
Inconel 690	30	9	60	-
Incoloy 800	21	46	32	-

Tableau I-1 : Composition chimique moyenne des alliages (% massique).

A. Généralités

Quand un métal est soumis à un milieu oxydant (aqueux ou gazeux), il a tendance à évoluer vers sa forme la plus stable thermodynamiquement : la forme oxydée. En milieu aqueux, l'oxydation se traduit par la réaction anodique suivante :

(1) $$M \rightarrow M^{n+} + n\,e^-$$

ainsi que la réaction cathodique associée qui, en milieu acide, est :

(2) $$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2$$

La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'autres composés oxydés dont la stœchiométrie est plus ou moins complexe. Ils sont adhérents ou non aux surfaces corrodées. Dans la majorité des cas, les métaux et alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (appelée couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau. C'est le cas rencontré, dans des conditions de corrosivité moyenne, avec les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, les alliages de titane…

Ainsi, une couche passive est protectrice si elle répond aux caractéristiques et propriétés suivantes :

- ✓ elle doit être une barrière effective entre le métal et l'environnement oxydant,
- ✓ elle doit être d'une composition la plus proche possible de la stœchiométrie pour que la diffusion de l'oxygène et des cations à travers le réseau soit la plus lente,
- ✓ elle ne doit pas être fissurée, elle ne doit pas contenir de pores ou de défauts qui pourraient faciliter le transport rapide des éléments à travers la couche,
- ✓ elle doit présenter une bonne résistance à l'écaillage pour ne pas se détacher de l'alliage,

- ✓ elle doit être le moins possible soumise à des contraintes résiduelles,
- ✓ l'oxyde qui la compose ne doit pas réagir avec l'environnement oxydant pour former une espèce volatile ou soluble,
- ✓ elle doit avoir une bonne résistance aux contraintes engendrées lors de cycles thermiques.

Pour des milieux oxydants plus corrosifs, il convient d'utiliser des matériaux plus appropriés en termes de résistance à la corrosion. Ces matériaux sont aussi choisis pour leurs excellentes caractéristiques mécaniques. C'est ainsi que sont apparus les superalliages (base nickel, base cobalt…) et en particulier les Inconel (alliages commerciaux de l'International Nickel Company) qui utilisent le nickel pour sa ductilité et le chrome pour sa résistance à la corrosion. L'introduction du fer, en substitution partielle du nickel dans ces matériaux, permet de réduire les coûts sans pour autant modifier les propriétés mécaniques et chimiques.

B. Description des couches d'oxyde formées

D'une manière générale, l'oxydation des aciers inoxydables et des alliages à base nickel (Tableau I-1) conduit, quel que soit le milieu oxydant, et en particulier en milieu aqueux à haute température, à la formation d'une couche interne d'oxyde riche en chrome, adhérente et compacte, et d'une couche externe. Cette dernière peut être poreuse, composée de cristaux inhomogènes répartis aléatoirement, ou simplement composée d'une couche d'hydroxyde. Nous reprenons, dans ce paragraphe, la description plus précise des modèles de couches en fonction du type de corrosion étudié : la corrosion électrochimique, l'oxydation thermique et la corrosion en milieu aqueux à haute température et à haute pression. Ces deux premiers domaines correspondent à la décomposition élémentaire des situations rencontrées lors de l'étude de l'oxydation en milieu primaire. En effet, ce type de milieu réactionnel allie une phase aqueuse comportant une chimie spécifique, donnant lieu à des réactions de nature électrochimique, à un facteur activant : la température. Dans cette revue, il ne sera pas abordé l'influence des contraintes mécaniques appliquées dans les systèmes réels et donc de la corrosion sous contrainte, qui apporte un facteur supplémentaire à l'étude.

1. Corrosion électrochimique

Lorsque les alliages inoxydables (Tableau I-2) sont soumis à une oxydation électrochimique aqueuse à température ambiante [1-10], les produits de corrosion observés comportent toujours une couche d'oxyde interne riche en chrome III, quasi stœchiométrique (Cr_2O_3), et une couche externe composée principalement d'hydroxydes (de chrome III et/ou de nickel II). C'est le cas en particulier pour les monocristaux d'alliage base nickel de type Inconel 600 [8,10,11], d'acier inoxydable de type AISI 304 [11,12] et d'alliage Fe22Cr [9].

2. Oxydation thermique

Pour des oxydations en phase gazeuse, quelle que soit la température, ou la teneur en oxygène dans l'atmosphère oxydante, un oxyde dont la morphologie est duplex se forme en surface sur les alliages base nickel ou base fer [13-19]. Le Tableau I-3 présente quelques résultats obtenus sur des alliages à base nickel [13] et à base fer [15].

Matériaux	Conditions d'oxydation	Technique d'analyse	Composition et épaisseur de la couche de corrosion	Réf.
Monocristal Alliage 600 (100)	0,5 M H_2SO_4	XPS	Domaine passif (+300mV/SHE) : oxyde de chrome 1,1 nm Domaine actif (+80mV/SHE) : Cr^{3+} sous forme d'oxyde et d'hydroxyde	[10]
Monocristal Alliage AISI 304 (100)	0,5 M H_2SO_4	XPS STM	Domaine passif (+500mV/SHE) : couche externe : $Cr(OH)_3$ 1,3 nm couche interne : oxyde de chrome et fer (majoritairement Cr) 1 nm	[9]
Monocristal Alliage Fe22Cr (110)	0,5 M H_2SO_4	XPS STM	Domaine passif (+500mV/SHE) : couche externe 0,2 nm couche interne Fe_2O_3 (20%) et Cr_2O_3 (80%) 1,2 nm	[5]

Tableau I-2 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés par voie électrochimique.

Matériaux	Conditions d'oxydation	Technique d'analyse	Composition et épaisseur de la couche de corrosion	Réf.
Cr	O_2	AES	Cr_2O_3 *épaisseur totale : 10 nm*	[20]
Fe-24Cr	O_2	AES	Couche externe : oxyde de fer Couche interne : Cr_2O_3 *épaisseur totale : 20 nm*	[20]
AISI 304	Ar haute pureté 1000°C 2 min	Spectr. RAMAN DRX	couche externe : $MnCr_2O_4$ couche interne : $FeCr_2O_4$ *épaisseur totale : 70 nm*	[15]
AISI 304	Ar/O_2 (0,5 %) 1000°C 2 min	Spectr. RAMAN DRX	couche externe : $NiCr_2O_3$ couche interne : Cr_2O_3 *épaisseur totale : 500 nm*	[15]
AISI 304	Air 425°C 2 min	Spectr. RAMAN DRX	couche externe Fe_2O_3 couche interne $FeCr_2O_4$ *épaisseur totale : 30 nm*	[15]
Alliage 600	Ar/O_2 (0,05 et 5 %) 168 heures	XPS	*à 100°C* couche externe : NiO couche interne : Cr_2O_3 *épaisseur totale : 1,5 nm* *de 280 à 700°C* couche externe : $NiFe_2O_3$ couche interne : Cr_2O_3 *épaisseur totale : 9 à 60 nm*	[13]
Alliage 600 et Alliage 800	O_2 10^{-1} Pa 530°C 30 min	XPS	couche externe : Fe_3O_4 couche interne : oxyde de chrome	[16]

Tableau I-3 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés en phase gazeuse.

3. Corrosion dans l'eau à haute température et à haute pression

Concernant le domaine de la corrosion en milieu aqueux à haute température, il est nécessaire de distinguer plusieurs comportements en fonction du milieu "oxydant" : milieu primaire à eau pressurisée (REP), milieu primaire à eau bouillante (REB), milieu secondaire. Nous allons nous restreindre au cas du milieu primaire REP, puisqu'il correspond au milieu choisi dans cette étude.

C'est Potter et Mann [21] qui ont décrit la première fois une structure en double couche, en 1961, sur des aciers au carbone oxydés à 360°C, en capsule, d'après les observations par microscopie optique et analyse en perte de masse. Cette double couche est formée, dans sa partie interne, de petits cristaux de magnétite Fe_3O_4, et dans sa partie interne, de gros cristaux de Fe_3O_4 (Figure I-1-a).

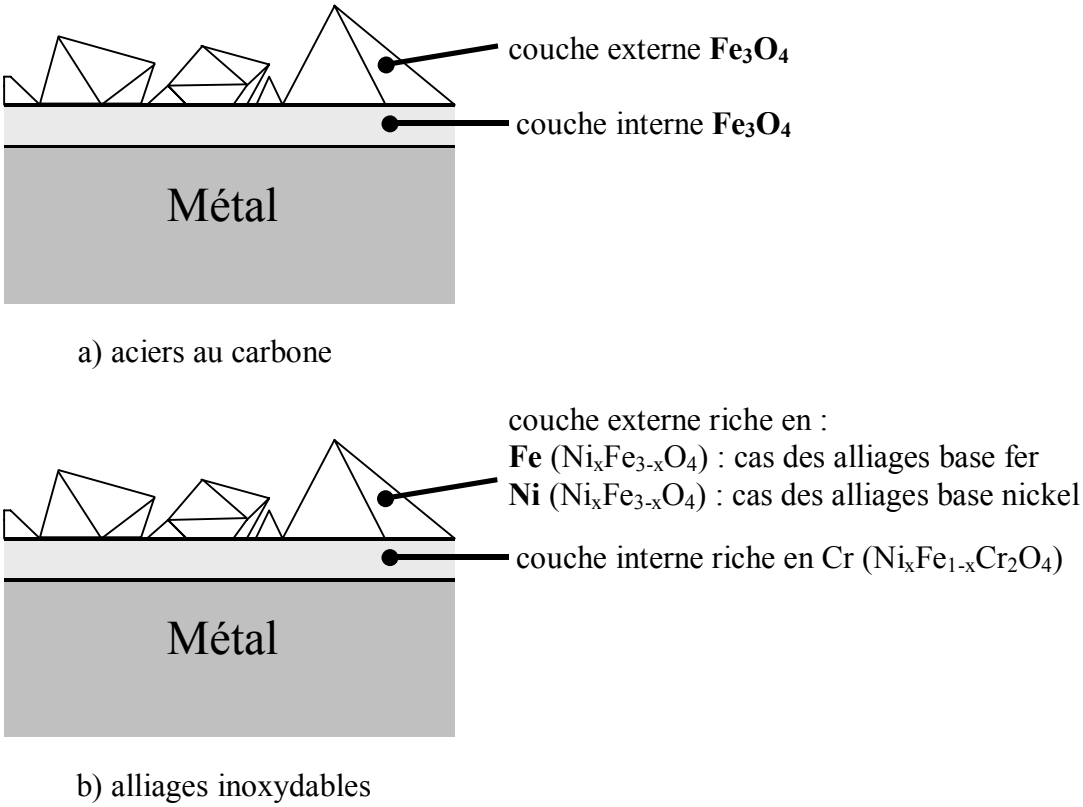


Figure I-1 : Représentation schématique des couches d'oxydes formées sur les différents matériaux considérés en milieu aqueux à haute température, d'après [21-23].

Plus tard, d'autres travaux se sont intéressés aux alliages à base fer tels que 304L [15,16,24-27], 316L [28-32] et Incoloy 800 [16,33-37] et à base nickel (Inconel 600 et 690) [8,28,32-34,37-54] et à leur mécanisme de croissance. L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à dire que les oxydes formés sur des alliages inoxydables sont répartis selon deux "couches" (couche duplex). En revanche, la composition de chaque couche varie en fonction de la nature de l'alliage considéré ainsi que de la température, la pression, la chimie du milieu… La couche interne est composée majoritairement d'oxyde de chrome avec plus ou moins d'oxyde de nickel et de fer pour former une spinelle du type $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ ou des oxydes simples tels que NiO, Cr_2O_3, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4... Concernant la couche

externe, elle se résume à des cristaux riches en fer (cas des aciers) et nickel (cas des Inconel) souvent caractérisés par un mélange d'hydroxyde, d'oxyhydroxyde et de ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (Figure I-1-b).

Les Tableau I-4 et Tableau I-5 reprennent une synthèse non-exhaustive des principaux résultats obtenus dans les données publiées.

Matériaux	**Conditions d'oxydation**	**Technique d'analyse**	**Composition et épaisseur de la couche d'oxyde si calculée**	**Réf.**
AISI 304	Milieu primaire statique 300°C	XPS AES NRA	couche externe : $NiFe_2O_4$ couche interne : riche en chrome – oxyde amorphe	[24]
AISI304	Milieu primaire dynamique 270°C 1080 heures	XPS AES	couche externe : cristaux riche en fer couche interne : spinelles M_3O_4 (avec M=Fe, Cr, Ni)	[26]
AISI 304	Milieu saturé en éléments dissous à 280°C 166 heures	AES MEB	couche externe : $Ni_xFe_{3-x}O_4/FeCr_2O_4$ (ou $(Fe,Cr)_3O_4$ couche interne : $NiCr_2O_4$ *épaisseur totale : 13,7 nm*	[25]
AISI 304	Milieu non saturé à 280°C 166 heures	AES MEB	couche unique : $(Fe,Ni)Cr_2O_4$ *épaisseur totale 9 nm*	[25]
Alliage 600	Eau + LiOH 280°C pH=10 168 heures	XPS	couche externe : $Ni(OH)_2$ couche interne : oxyde de chrome *épaisseur totale : ~20 nm*	[41]
Alliage 600	Eau + LiOH + B 290°C	SDL XPS	<u>t < 1000 heures</u> couche externe : oxyde fer couche interne : M_3O_4 riche en chrome *épaisseur totale < 100 nm (t<1000 heures)* <u>t > 1000 heures</u> *M_3O_4, MO et M_2O_3*	[40]

Tableau I-4 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression.

Matériaux	Conditions d'oxydation	Technique d'analyse	Composition et épaisseur de la couche d'oxyde si calculée	Réf.
Alliage 600 et 690	Milieu primaire 350°C 2000 heures	SDL	couche externe : oxyde fer et nickel couche interne : oxyde de chrome *épaisseur totale : 70 nm*	[28]
Alliage 690	Milieu primaire dynamique 1000 et 2000 heures	SDL	couche externe : cristaux enrichis en fer (32%) et chrome (58%) couche interne : poreuse, riche en chrome (37%) *épaisseur totale 200 à 300 nm*	[33]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire dynamique 325 °C et 350°C	MEB/EDS SDL XPS	couche externe : $NiFe_2O_4$ (325°C) ou de $Ni(OH)_2$ (350°C) couche interne : riche en chrome	[55]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire statique et dynamique 325°C	XPS SIMS MET	couche externe : riche en chrome et nickel pour milieu dynamique et chrome fer milieu statique couche interne : riche en chrome	[50] [53] [56]
Alliage 600 et 690	Milieu primaire statique 360°C 300 heures	MET MEB SIMS	*Oxyde triple :* couche externe : spinelle $NiFe_2O_4$ couche interne : spinelle mixte $Ni(Fe,Cr)_2O_4$ couche à l'interface métal/oxyde interne : oxyde de chrome (*5 nm*)	[51] [57]
Alliage 800	Eau désaérée pH=10 24 à 5000 heures	AES Perte de masse	couche externe : magnétite ou spinelle fer-nickel sous forme d'octaèdres couche interne : spinelle riche en chrome *épaisseur totale : 200 à 300 nm*	[35]

Tableau I-5 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression.

Pour certains auteurs [21-23,58,59], l'interface initiale entre le métal et la solution serait la même que celle entre la couche externe et la couche interne.

Les mécanismes de formation de la couche d'oxyde interne considèrent une croissance issue de l'interface matériau/oxyde vers l'intérieur de la matrice, selon un processus de diffusion à l'état solide. Cette diffusion serait l'étape limitante du processus de croissance de la couche si on considère comme instantanées les vitesses de réactions chimiques. Selon cette hypothèse le volume initial de métal ayant engendré l'ensemble de la couche d'oxyde duplex correspond au même volume que celui de la couche d'oxyde interne. Le coefficient défini par Pilling et Bedworth [60] (rapport du volume d'oxyde formé sur le volume de métal consommé, Tableau I-6), a, pour la plupart des oxydes, une valeur proche de 2. Le volume total de la couche d'oxyde sera alors égal à deux fois le volume du métal consommé. Ces auteurs en déduisent donc que les épaisseurs des couches interne et externe auront la même valeur, à la condition *sine qua non* qu'il n'y ait pas de perte de matière lors de la croissance de

la couche d'oxyde externe. Ceci correspondra alors à un relâchement nul des espèces en solution [23,58].

Oxyde	Coefficient de Pilling-Bedworth
Cr_2O_3	2,07
NiO	1,65
Fe_3O_4	2,10
Fe_2O_3	2,45
$Cr(OH)_3$	4,90
$Ni(OH)_2$	3,38

Tableau I-6 : Coefficient de Pilling-Bedworth de différents oxydes (20°C).

Mais de plus en plus, les travaux publiés s'accordent à dire que l'oxyde externe est le résultat d'un équilibre mettant en compétition plusieurs phénomènes : la croissance à partir du métal, la dissolution et l'abrasion de ce ou ces oxyde(s) dans le milieu réactionnel et la re-précipitation à partir des espèces dissoutes et relâchées en solution. Ces équilibres interdépendants rendent le système d'étude très complexe. Pour décrire l'ensemble des phénomènes qui interviennent lors de la formation en surface des couches d'oxydes, plusieurs théories existent. Elles s'intéressent toutes aux processus limitant et tentent d'expliquer les mécanismes mis en présence lors de la diffusion des espèces chimiques à travers le matériau (oxyde, nanopores, joints de grains…). Nous allons en faire l'inventaire dans le paragraphe suivant.

C. Modèle de mécanismes de corrosion

Pour comprendre les mécanismes de corrosion, plusieurs types de diffusion sont envisagés. Ils prennent comme étape limitante de la croissance de la couche :

- la diffusion à l'état solide, à travers la couche d'oxyde,
- la diffusion à travers des défauts (joints de grains…),
- la diffusion à l'état liquide (pores…).

1. Théorie de Wagner : croissance à l'état solide

La théorie de Wagner [61] considère la diffusion à travers un solide, c'est-à-dire, dans le cas d'un monocristal, un solide sans défaut de joint de grain. Cette théorie propose d'expliquer les cinétiques paraboliques observées expérimentalement :

(3) $$x^2 = k_c \cdot t$$

Avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde, k_c la constante de vitesse parabolique et t le temps. La force motrice de la croissance est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche formée :

(4) $$\frac{dx}{dt} = \frac{k_c}{2x}$$

Les hypothèses du modèle de Wagner sont :

- ✓ une couche compacte et adhérente,
- ✓ une croissance assurée par la diffusion des ions,
- ✓ des réactions aux interfaces instantanées (par rapport à la vitesse de diffusion),
- ✓ des migrations des ions et des électrons indépendantes,
- ✓ de faibles déviations stœchiométriques,
- ✓ un équilibre thermodynamique assuré dans la couche et à l'interface,
- ✓ pas de pénétration d'oxygène moléculaire considéré.

Les espèces ayant une charge q (positive ou négative), l'expression de leur flux est donnée par le gradient du potentiel électrochimique (Figure I-2). Ainsi pour chaque espèce i, le flux J_i est donné à la température T par l'équation de Nernst-Planck :

(5)
$$J_i = -\frac{D_i C_i}{kT} \cdot \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right)$$

C_i	concentration de l'espèce i
D_i	coefficient de diffusion
z_i	valence de l'espèce i
F	constante de Faraday
$\frac{d\mu_i}{dx}$	gradient de potentiel chimique
$\frac{d\varphi}{dx}$	gradient de potentiel électrique

Wagner fait l'hypothèse que la couche est dans un état stationnaire et que les conditions aux limites sont constantes au cours du temps. Dans le cas particulier où aucun courant global ne traverse l'oxyde, les densités de courants ionique et électronique sont égales au signe près.

Ces simplifications permettent de donner une expression de k_c en fonction des paramètres électriques de l'oxyde.

(6)
$$k_c = \frac{RT}{4e^2 z N_o} \int_{a(O_2)_I}^{a(O_2)_{II}} t_e t_i \sigma \, d\left(\ln a(O_2)\right)$$

e	charge de l'électron
N_O	nombre de moles d'oxyde par unité de volume d'oxyde
σ	conductivité électrique totale de l'oxyde
t_e	nombre de transport des électrons
t_i	nombre de transport des ions
R	constante des gaz parfaits
T	température
z	valence de l'oxyde

Les bornes d'intégration correspondent aux activités en oxygène aux interfaces ($\boldsymbol{\varepsilon_I}$) : métal(M)/oxyde(MO) et ($\boldsymbol{\varepsilon_{II}}$) : oxyde(MO)/gaz($O_2$).

Dans le cas ou la conductivité ionique est beaucoup plus faible que la conductivité électronique, l'équation ci-dessus peut être mise sous la forme :

(7)
$$k_c = \int_{a(O_2)_I}^{a(O_2)_{II}} \left[\frac{z}{2} D_M + D_O \right] d\left(\ln a(O_2)\right)$$

Cette expression montre comment l'évolution des cinétiques permet de quantifier les propriétés de diffusion ionique au sein de la couche d'oxyde grâce à des paramètres plus facilement accessibles (comme les coefficients de diffusion dans l'oxyde de l'oxygène : D_O et du métal : D_M).

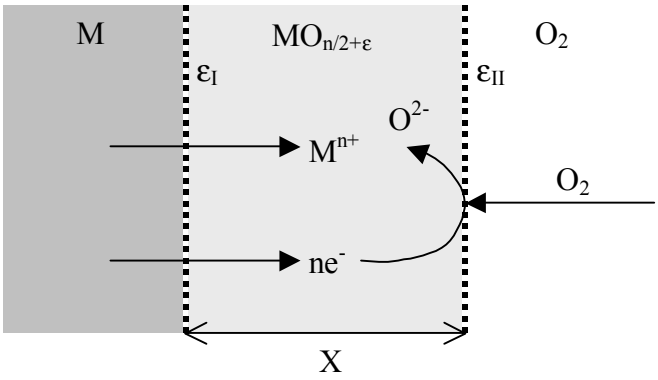


Figure I-2 : Transport des ions et des électrons dans la couche d'oxyde lors de la corrosion sèche sous oxygène à haute température.

Cette théorie peut être approfondie en considérant plus en détail les défauts ponctuels existant dans le réseau cristallin (écarts à la stœchiométrie, lacunes…). Cela a été effectué notamment pour l'application à la passivation électrochimique dont nous parlons au paragraphe suivant.

2. Modèle des défauts ponctuels de Macdonald

Le modèle de Macdonald [62,63] traite de la passivation électrochimique. Il permet d'introduire la notion de défauts à l'intérieur de la couche passive, en tenant compte d'une grande concentration de lacunes (V) cationiques V_M^{n+} et anioniques $V_O^{\bullet\bullet}$ (Figure I-3). Conformément aux notations de Kröger, M_M et O_O correspondent respectivement aux atomes métallique et oxygène sur leurs sites normaux du réseau. Ce modèle suppose que :

- ✓ les interfaces métal/oxyde et oxyde/solution sont en équilibre électrochimique,
- ✓ le potentiel électrique à travers l'interface oxyde/solution est une fonction linéaire de la tension appliquée et du pH de la solution,
- ✓ l'intensité du champ électrique est constante et indépendante de l'épaisseur du film d'oxyde.

Comme dans le modèle de Wagner, le flux des espèces (lacunes et ions) est décrit par l'équation 5. Les réactions ①, ③ et ④ correspondent à des créations ou des disparitions de lacunes qui ne modifient pas le réseau atomique car elles n'entraînent pas un mouvement de l'interface de la couche d'oxyde alors que la réaction ② entraîne la croissance du film d'oxyde et la réaction ⑤ la dissolution de celui-ci.

Selon ce modèle, la cinétique de croissance de la couche passive est essentiellement due à la migration des lacunes anioniques ($V_O^{\bullet\bullet}$). D'autre part, la migration des lacunes métaliques ($V_M^{n'}$) entraîne la dissolution du métal.

Macdonald [64] a montré expérimentalement que, dans le cas du nickel passivé électrochimiquement dans une solution d'acide phosphorique, la conduction à travers le film passif était cationique et l'éjection d'ions nickel dans la solution, irréversible (pas de reprécipitation en surface).

Ce modèle conduit à une loi de croissance de la couche d'oxyde dont l'intégration est de la forme :

(8) $$\exp(2 \cdot K \cdot L) - 2 \cdot K \cdot L - 1 = 2 \cdot K \cdot A \cdot (B - 1) \cdot t$$

L	épaisseur du film d'oxyde
t	durée d'oxydation
K	F/(RT)
A et B	constantes
F	constante de Faraday
R	constante des gaz parfaits
T	température

Selon ce modèle, la loi de croissance du film passif en fonction du temps se réduit à une expession du type logarithmique pour les films d'oxyde épais (>0,5nm) alors que pour les films très fins (<0,5 nm) l'épaisseur varie avec la racine carrée du temps (loi parabolique).

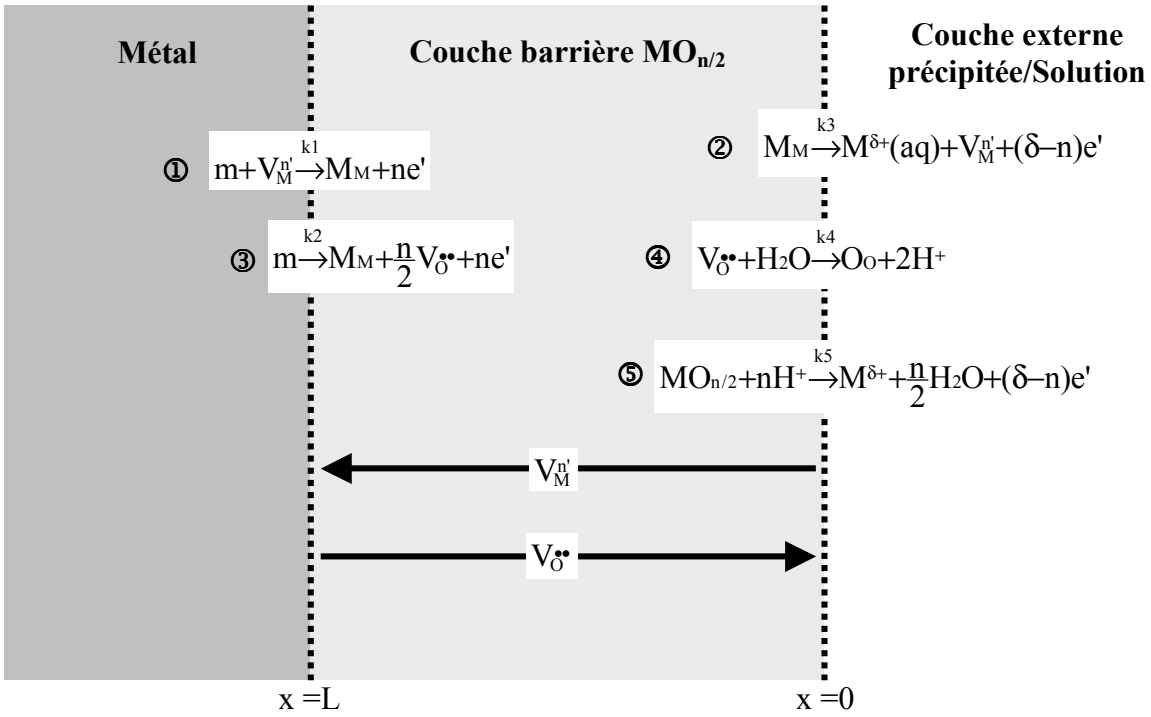


Figure I-3 : Mécanismes schématiques des transports et réactions d'espèces au sein de la couche d'oxyde, d'après Macdonald [62].

Néanmoins, si le modèle tient compte des défauts ponctuels, il ne prend pas en compte les défauts de type court-circuits de diffusion, tels que des nanopores à travers les grains d'oxyde. C'est pourquoi, nous présentons au paragraphe suivant le modèle de Castle et Masterson.

3. Modèle des nanopores et de leur blocage

Dans un premier temps, le modèle développé par Castle et Masterson [58] considère une couche duplex mais en prenant en compte une porosité de la couche d'oxyde, autorisant ainsi une interconnexion entre la surface métallique et la solution oxydante. Cette porosité justifie que les processus de diffusion à l'état solide soient beaucoup plus lents que les vitesses d'oxydation observées. Le modèle est basé sur une étude réalisée sur des échantillons d'aciers oxydés en milieu alcalin ou en milieu acide à 300°C. Les couches d'oxyde formées en surface sont du même type que celles de Potter et Mann [21] (voir § I.B.3 page 20).

La cinétique de corrosion est fonction du flux de diffusion des espèces à travers le milieu aqueux contenu dans les pores. Pour l'exprimer, Castle et Masterson considèrent que la couche d'oxyde se répartit en deux parties égales, la couche interne correspondant à la moitié du volume initialement occupé par le métal de base non corrodé. Le flux d'ions métalliques qui participent à la croissance de la couche d'oxyde interne est donc égal à la moitié du flux total d'ions métalliques. Ce flux est donné par la première loi de Fick :

(9)
$$J_i = D_i \frac{(C_{M/O} - C_{S/O})}{X}$$

J_i	flux des ions à travers la couche d'oxyde dans la direction de l'oxyde
$C_{M/O}$	concentration d'ions métalliques à l'interface métal/oxyde
$C_{S/O}$	concentration d'ions métalliques à l'interface solution/oxyde
D_i	coefficient de diffusion de l'ion métallique dans l'oxyde
X	profondeur de diffusion

La vitesse à laquelle les ions fer sont introduits dans la couche d'oxyde interne à l'interface métal/oxyde est proportionnelle au flux de diffusion J_i :

(10)
$$\frac{dx}{dt} = \frac{M_{ox}}{M_i \cdot \rho_{ox}} \cdot J_i$$

ρ_{OX}	densité de l'oxyde
M_i	masse molaire des ions métalliques dans l'oxyde
M_{OX}	masse molaire de l'oxyde

Ce qui conduit à une cinétique de corrosion de type parabolique :

(11)
$$m_M^2 = k_p \cdot t$$

(12)
$$k_p = 4 \cdot \left(\frac{\rho_{OX} \cdot Mi}{M_{OX}} \right) \cdot D_i \cdot \nu \cdot (C_{M/O} - C_{S/O})$$

m_M	perte de masse (par unité de surface)
t	durée d'oxydation
k_p	constante de vitesse de croissance parabolique
ν	taux de porosité dans l'oxyde

Une question se pose alors concernant la solubilité du fer à l'intérieur de ces pores et donc la précipitation d'espèces à l'intérieur des pores. Plusieurs réponses ont été proposées,

notamment par Bignold [65], qui propose un gradient dans la stœchiométrie de l'oxyde, maintenant l'équilibre de solubilité, ce qui empêche la précipitation au fond des pores. Il établit aussi une équation de vitesse parabolique, en accord avec les travaux de Castle et Masterson [58]. Berge [66], quant à lui, propose une corrélation entre le pH, la concentration en hydrogène dissous et la solubilité du fer en fond de pores.

D'autre part, il est quand même envisageable que ces pores se trouvent bloqués et c'est ce que les travaux d'Evans [67] et d'Harrison [68] montrent. En effet, il y a un blocage progressif des pores au cours du temps d'oxydation. Evans propose alors un modèle basé sur le contrôle cinétique dû à la diffusion à travers les pores, avec une diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps, caractérisant l'obturation progressive des pores. Ce modèle justifie le ralentissement de la corrosion de ces alliages avec le temps.

Ainsi, selon Evans, la cinétique de corrosion repose sur deux étapes limitantes. La première est le transport en phase liquide des espèces, c'est-à-dire à travers les pores et la seconde est le blocage progressif des pores. La prise en compte de ces deux phénomènes conduit à une loi cinétique de type exponentielle-asymptotique :

(13) $$m_M = \frac{n_0}{k_2^E} \cdot \left(1 - \exp\left(-k_1^E \cdot k_2^E \cdot t\right)\right)$$

m_M	perte de masse (par unité de surface)
t	durée d'oxydation
k_1^E	constante caractéristique du transport à travers les pores
k_2^E	constante caractérisant l'obturation des pores
n_0	densité initiale de pores dans l'oxyde

Toutefois les pores et *a fortiori* leur blocage n'ont jamais pu être mis en évidence.

Une autre théorie, s'appuyant sur les mécanismes de court-circuits diffusionnels, considère les joints de grains entre les grains d'oxyde : le modèle de Robertson.

4. Modèle de Robertson : diffusion à travers les joints de grains de l'oxyde

Le modèle de Castle et Masterson [58] fut longtemps considéré comme décrivant le mieux les phénomènes de corrosion opérant dans l'eau à haute température et à haute pression. Cependant Robertson [22,23] évoque dans ses travaux trois problèmes dans ce modèle :

- ✓ la quantité de nanopores est beaucoup trop faible par rapport au flux de diffusion d'ions fer nécessaires pour assurer la croissance de la couche d'oxyde,
- ✓ il n'y a pas de prise en compte de la similitude des résultats entre les oxydations en eau pure désaérée et celles réalisées en phase vapeur, où le phénomène de transport en solution n'est pas possible,
- ✓ il y a incompatibilité entre la vitesse de croissance de la couche d'oxyde et le coefficient de diffusion du fer en solution.

Robertson [22,23] a alors proposé de reconsidérer le modèle, en remplaçant les nanopores par un autre court-circuit de diffusion : les joints de grains. Ce nouveau modèle considère toujours une double couche d'oxydes, mais dont la couche interne n'est pas compacte et est constituée de petits grains non jointifs formant des nanopores dont le diamètre ne peut pas excéder 1 nm (Figure I-4). Cette hypothèse permet d'envisager la diffusion à travers ces courts-circuits des espèces métalliques et de l'oxygène (contenu dans les molécules d'eau) car la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le seul réseau cristallin de

l'oxyde est trop faible pour justifier la vitesse de croissance de l'oxyde [58]. Dans ce modèle, les molécules d'eau diffusent le long des joints de grains pour oxyder le métal. Environ la moitié des ions métalliques participent à la croissance de la couche d'oxyde interne alors que la seconde moitié diffuse vers la surface pour former la couche externe ou être relâchée en solution. La conservation de la charge nécessite que le courant associé au flux de cations à travers la couche d'oxyde entraîne la compensation du courrant électrique induit. Cette compensation peut être obtenue soit par diffusion d'électrons ou de protons, soit par un circuit externe dans le cas de la corrosion aqueuse.

La couche interne joue alors le rôle d'une barrière de diffusion. L'épaisseur de cette couche croît en fonction du temps selon la relation (3). Dans ce cas, la constante d'oxydation parabolique k_p est fonction de la diffusion des ions D_i à travers ces nanopores selon :

(14) $$k_p = 2 \cdot D_i$$

La couche d'oxyde interne croît en permanence suivant une loi parabolique, dont la constante est fonction du coefficient de diffusion des ions à travers les joints de grains.

La couche externe est composée des espèces métalliques qui n'ont pas participé à la croissance de la couche interne (Figure I-4).

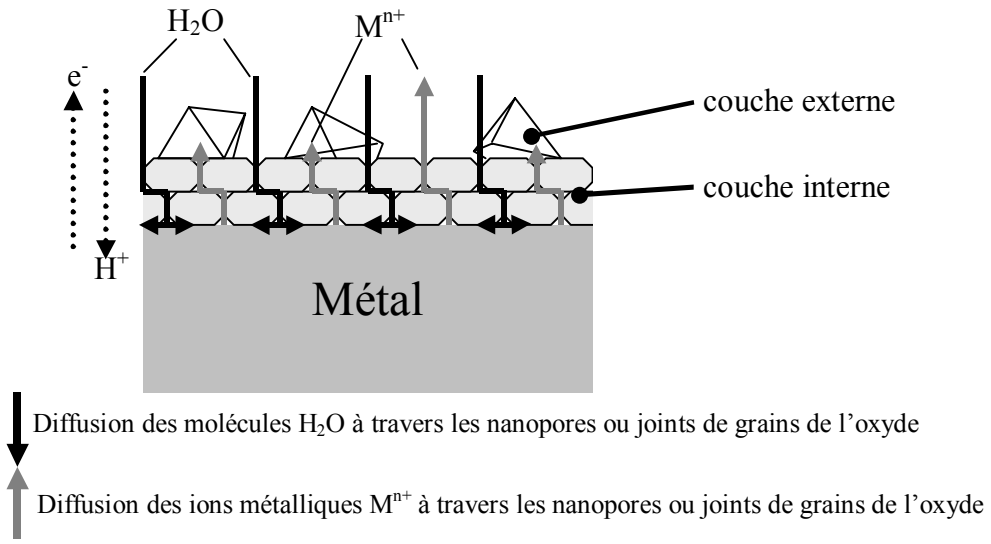


Figure I-4 : Phénomènes de transport d'espèces aux joints de grain durant l'oxydation dans l'eau à haute température [22].

5. Modèle de Lister

Le modèle de Lister [25] propose une explication concernant le relâchement des espèces dans le milieu aqueux. A partir d'expériences utilisant des radiotraceurs sur des aciers inoxydables de type 304 L, dans une boucle à recirculation, il montre les effets de la saturation en espèces métalliques en solution sur la croissance de la couche externe et du relâchement. La croissance d'une couche externe nécessite deux conditions : le matériau ne doit pas posséder préalablement avant l'oxydation une couche barrière d'oxyde de chrome et le milieu oxydant doit contenir des espèces en solution. Ainsi dans le cas de surfaces exposées à un milieu saturé (Figure I-5), un oxyde duplex se développe en surface (cas a), alors que dans le cas d'une exposition en milieu non saturé, l'oxyde interne de chrome est uniquement présent (cas c).

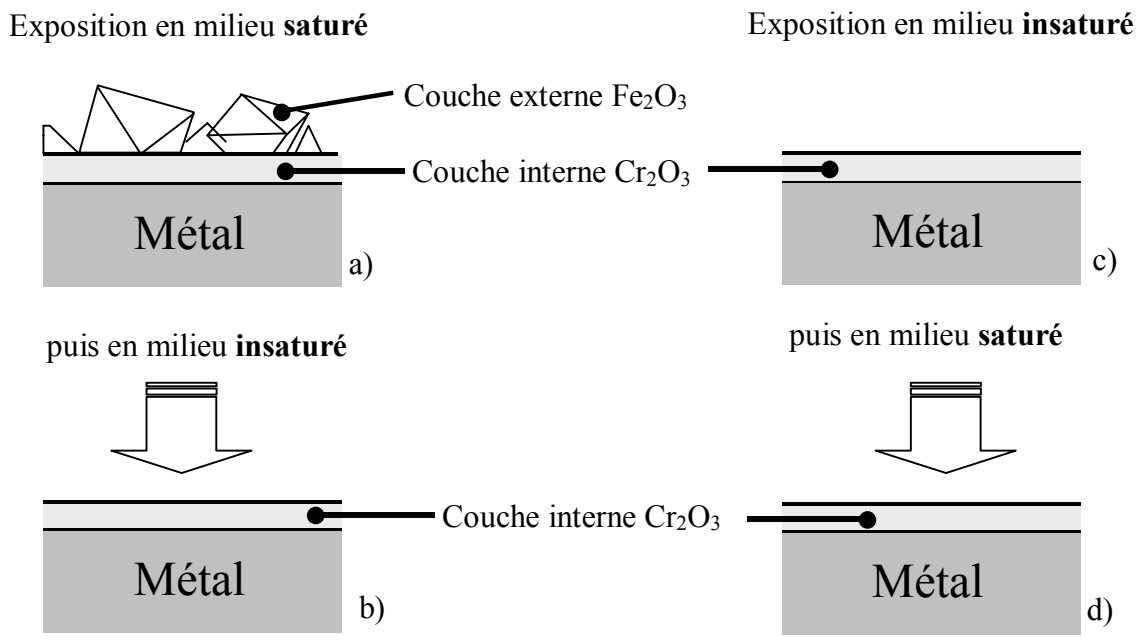


Figure I-5 : Modèle de croissance des couches d'oxydes formées sur des aciers inoxydables dans l'eau à haute température exposés a) en milieu saturé, puis b) en milieu insaturé et exposés c) en milieu insaturé, puis d) en milieu saturé, d'après Lister [25].

Lorsque ces surfaces sont ensuite exposées dans le milieu contraire (saturé ⇔ insaturé), il y a dissolution des cristaux de la couche externe (cas b) dans le premier cas, et il n'y a pas de précipitation dans le second cas (cas d).

Ainsi la croissance de la couche externe n'est pas uniquement due aux espèces présentes en solution mais aussi au contrôle de la diffusion des espèces à travers la couche interne. Lister [25] suppose que toutes les espèces métalliques qui traversent la couche d'oxyde interne ne participent pas entièrement à la formation de la couche externe et sont relâchées. La présence des cristaux externes est donc le produit de deux mécanismes différents : la précipitation d'ions ayant été relâchés auparavant et la diffusion à travers la couche. De plus elle requiert la présence de germes de cristaux de nature différente de ceux de la couche interne.

6. Synthèse des modèles proposée par Gardey

La modélisation proposée par Gardey [55] s'inspire des modèles proposés par Robertson [22,23], Evans [67] et Lister [25]. Il propose un mécanisme en six étapes réparties en fonction du temps d'oxydation (Figure I-6). Ce modèle a été mis au point à partir d'expériences sur des échantillons électropolis.

Le stade 1, correspondant à l'électropolissage, conduit à la formation en surface d'un oxyde riche en chrome et en espèces hydroxydes (nickel et chrome). L'épaisseur de ce film (X_0) est de 2,8 nm. Entre les stades 1 et 2, la loi de croissance est de type parabolique (Figure I-7), caractérisant le régime diffusionnel à travers la couche d'oxyde. A partir du stade 3, la cinétique devient asymptotique-exponentielle : elle démarre par un régime linéaire, traduisant l'augmentation du flux de diffusion. Ceci est expliqué par la création au sein de la couche d'oxyde de défauts structuraux et morphologiques (joints de grains, lacunes…). Puis il y a croissance de la couche interne (phase 4) et externe (phase 5 cas A). Cette dernière phase conduit à la structure en double couche de l'oxyde duplex.

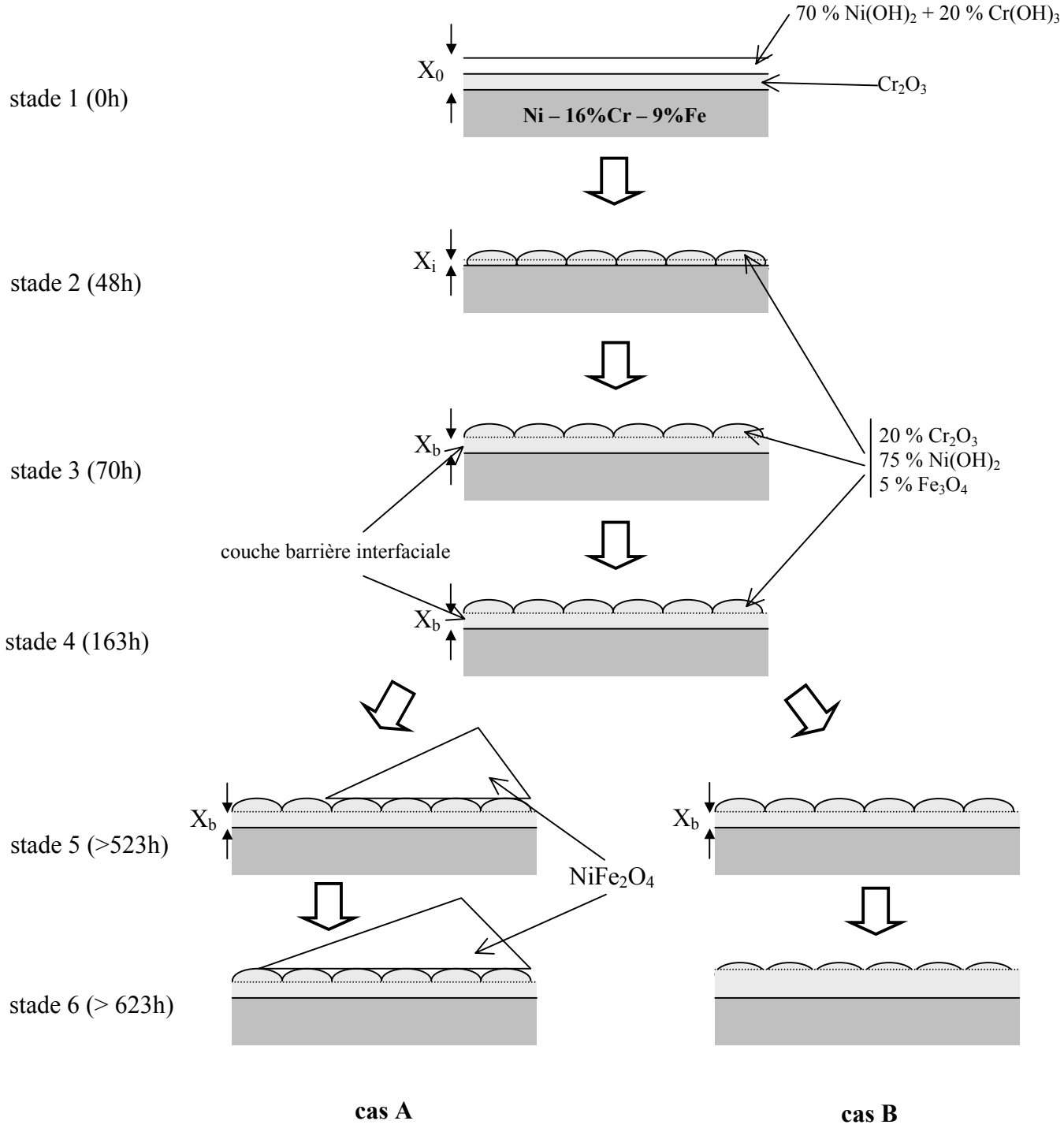


Figure I-6 : Modèle représentant les différents stades de croissance des couches d'oxyde sur des tubes électropolis en alliage 600, oxydé en milieu primaire à 325°C, d'après Gardey [55].

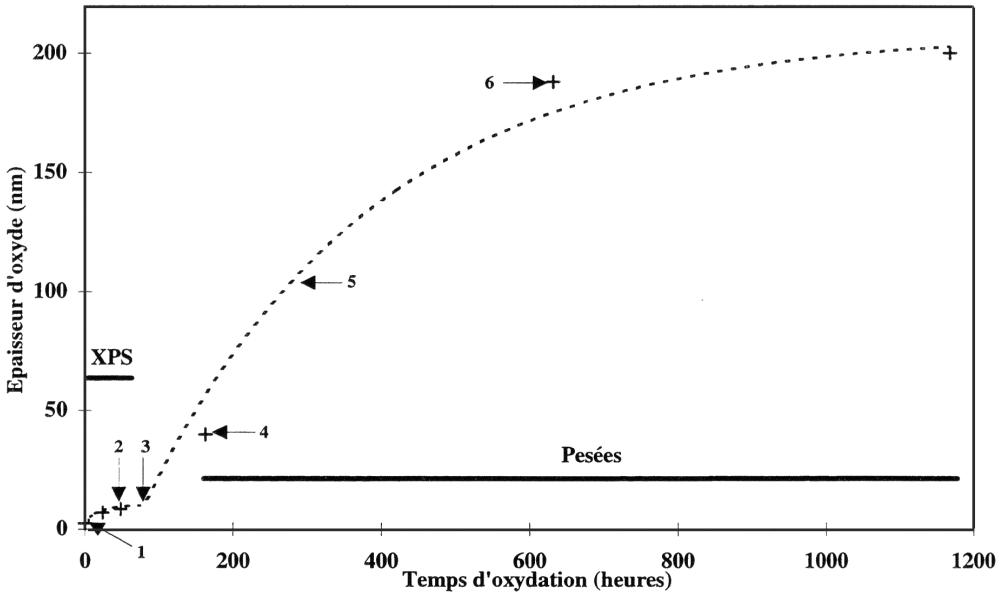


Figure I-7 : Cinétique de croissance des couches d'oxyde sur des surfaces électropolies d'alliage 600, oxydées en milieu primaire à 325°C. Les différents stades du modèle sont repérés de 1 à 6, d'après Gardey [55].

Les différences de structures observées sont dues, d'après Gardey, à une sursaturation élevée au voisinage de la couche externe favorisant la précipitation sur la surface de l'oxyde externe. Au-delà du stade 5, il y a un ralentissement de la croissance qui serait causée par une saturation progressive des pores. Mais, Gardey n'exclut pas non plus la possibilité que le blocage des pores intervienne avant que la couche externe ne puisse se former (stade 5 cas B). Dans ce cas, les grains d'oxydes coalescent latéralement pour bloquer la diffusion par les court-circuits (pores).

Selon Gardey, ce modèle resterait valable dans le cas des échantillons non électropolis en supprimant les deux premiers stades.

Toutefois, ce modèle pourrait être discuté car la cinétique exponentielle asymptotique ne repose que sur très peu de points expérimentaux.

7. Rôle des phénomènes de Croissance/Dissolution selon Carrette

Le modèle proposé par Carrette [53] prend en compte les phénomènes de croissance et de dissolution, se basant pour cela sur plusieurs hypothèses :

- ✓ la cinétique de croissance de la couche de corrosion est gouvernée par la diffusion,
- ✓ la vitesse de dissolution de cette couche est constante au cours du temps,
- ✓ les cinétiques de croissance et de dissolution sont supposées en série.

L'équation de vitesse découlant de ces hypothèses est la suivante :

(15) $$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_c}{\xi^n} - k_d$$

ξ	épaisseur de la couche de produit de corrosion
k_c	constante de vitesse de croissance par diffusion de cette couche
k_d	constante de vitesse de la dissolution de cette couche
n	facteur puissance

L'équation de vitesse indique que l'épaisseur de la couche de corrosion tend vers une limite ξ_{lim} pour laquelle la croissance est égale à la dissolution :

(16) $$\xi_{lim} = \left(\frac{k_c}{k_d}\right)^{1/n}$$

Ainsi, en considérant la variable $x = \frac{\xi}{\xi_{lim}}$, l'intégration de l'équation (15) donne, pour différents ordres n et avec pour condition initiale $\xi = 0$ à $t = 0$:

(17) $$\frac{x^n}{1-x^n}dx = \frac{k_c}{\xi_{lim}^{n+1}}dt$$

(18) pour n=1 $$\frac{k_c}{\xi_{lim}^2}t = -x - \ln(1-x)$$

(19) pour n=2 $$\frac{k_c}{\xi_{lim}^3}t = -x + \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x}$$

(20) pour n=3 $$\frac{k_c}{\xi_{lim}^4}t = -x - \frac{1}{6}\ln\left(\frac{(1-x)^3}{1-x^3}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\arctan\left(\frac{2x+1}{\sqrt{3}}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

(21) pour n=4 $$\frac{k_c}{\xi_{lim}^5}t = -x + \frac{1}{4}\ln\frac{1+x}{1-x} + \frac{1}{2}\arctan(x)$$

La comparaison avec des essais sur boucle permet la détermination de k_d par la mesure du relâchement, ξ_{lim} par SIMS ou MET et de k_c par l'équation (16). Une bonne corrélation existe pour des valeurs de $n=2$ ou $n=3$ (Figure I-8), montrant qu'il ne faut pas seulement prendre en compte les phénomènes de diffusion à l'état solide, mais aussi des court-circuits de diffusion.

Concernant la croissance de la couche d'oxyde, l'utilisation d'eau deutérée D_2O montre que la couche croît à l'interface métal/oxyde par diffusion anionique (présence de deutérium dans la couche d'oxyde et absence dans le métal sous-jacent). Les essais réalisés avec un

traceur (Xénon) montrent que la croissance s'effectue majoritairement vers le substrat et minoritairement vers la solution.

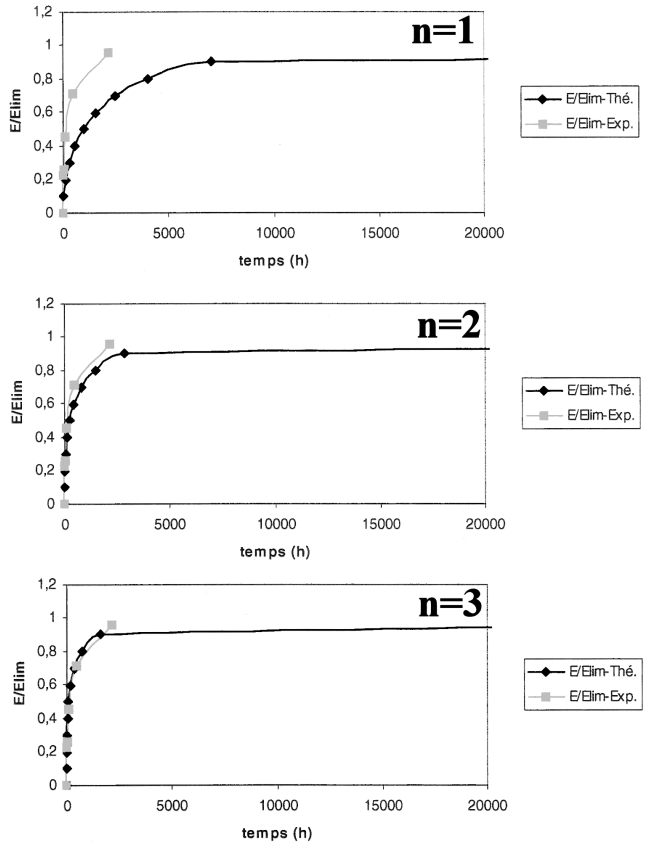


Figure I-8 : Corrélation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux pour l'alliage 690, d'après Carrette [53].

Le modèle proposé par Carrette suppose la dissolution de la couche interne d'oxyde, donc le relâchement de chrome en solution, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement.

La synthèse, non exhaustive, de ces modèles montre la complexité système étudié. Celui-ci est fortement dépendant des conditions opératoires et met en jeu une grande quantité de paramètres expérimentaux. Le paragraphe suivant présente quelques influences de ces paramètres.

D. Effets Paramétriques

1. Alliage

a) Composition chimique

Le chrome est bien connu pour accroître l'aptitude à la passivation d'un matériau. Néanmoins, les travaux d'Angeliu et Was [39] sur des alliages base nickel montrent qu'une augmentation de la teneur en chrome de 5 à 17 % modifie la nature du film d'oxyde : l'hydroxyde de nickel présent en surface est progressivement remplacé par de l'oxyde de

chrome Cr_2O_3, plus protecteur. En revanche, selon ces auteurs, l'augmentation de la teneur en chrome de 17 à 30 % ne modifie plus la composition du film d'oxyde. Selon ces auteurs, il existerait donc bien une teneur critique en chrome (13 %) au-delà de laquelle le film passif est majoritairement de l'oxyde de chrome.

b) État de surface

L'état de surface initial (état de réception, poli, électropoli…) du matériau avant oxydation joue un rôle très important dans le développement et la croissance de la couche d'oxyde. Ainsi, d'une part Kerrec et Gardey [33] montrent que dans le cas d'une surface polie mécaniquement, pour laquelle l'écrouissage est important, il existe une grande quantité de défauts au sein des premières couches atomiques du métal (lacunes…) qui peuvent même, selon McIntyre [13], favoriser la diffusion d'espèces telles que le fer par exemple. D'autre part, l'électropolissage permet non seulement de diminuer la zone écrouie, mais aussi d'augmenter la résistance à la corrosion par la création d'une couche barrière enrichie en chrome [13,24,33,42]. Cette couche apparaît comme protectrice, dimensionellement stable et compacte dans les conditions physico-chimiques du milieu primaire. D'autre part les travaux de Carrette [53] montrent l'influence néfaste d'une zone à petits grains sous la couche d'oxyde. Toutefois, selon le modèle de Carrette, une fois la couche à petit grain oxydée, l'oxydation devrait s'arrêter ou devenir négligeable, ce qui n'est pas le cas du modèle qui prévoit un relâchement asymptotique.

c) Structure cristallographique

La couche externe formée sur les aciers est souvent en relation d'épitaxie [12] par rapport au substrat. Ainsi, sa vitesse de croissance et sa morphologie dépendent de l'orientation des grains de la matrice. L'influence de l'orientation cristallographique du substrat a été mise en évidence par Gardey [55] montrant différentes zones de croissance en fonction du grain considéré. Selon l'auteur, plusieurs phénomènes sont possibles mais c'est principalement l'anisotropie des coefficients de diffusion qui est envisagée. Il existe alors un effet de la cristallographie soit sur la germination des cristaux de la couche externe soit sur la vitesse d'oxydation, soit sur les deux.

2. Milieu "oxydant"

a) Température

Les essais d'oxydation réalisés par Gardey [55] à 325°C et 350°C, dont le suivi expérimental a été fait par l'enregistrement de la perte de masse, montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue lorsque la température augmente, dans le cas des alliages 600 et 690, alors que le phénomène inverse se produit dans le cas de l'alliage 800 (oxydation thermiquement activé). Cette observation de Gardey est unique et mériterait d'être confirmée.

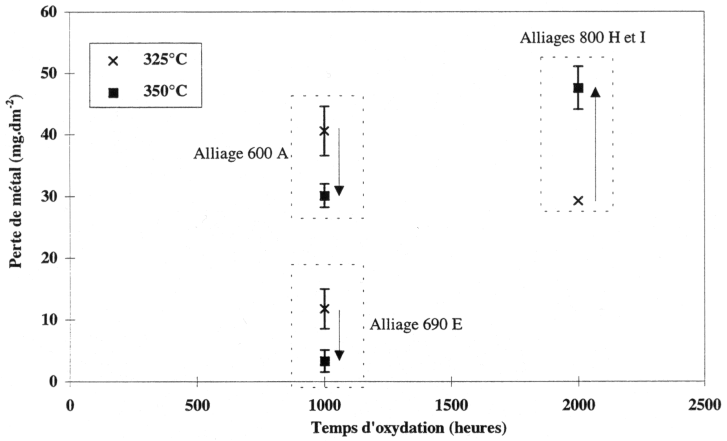


Figure I-9 : Influence de la température du milieu oxydant sur la perte de masse d'alliages inoxydables (Inconel 600, Inconel 690 et Incoloy 800), d'après [55].

En ce qui concerne la diffusion des espèces chimiques (processus thermiquement activé) à travers le réseau cristallin, les joints de grain ou les nanopores, celle-ci ne présente pas une variation significative dans l'intervalle de température considéré. Il est d'ailleurs difficile d'estimer les valeurs de coefficients de diffusion, car ils sont en général mesurés à des températures élevées puis extrapolés à températures plus basses.

b) Composition chimique

En milieu primaire, l'acide borique est injecté pour absorber les neutrons et contrôler, réduire ou stopper la réaction en chaîne et ainsi la criticité du combustible. Un ajout d'acide borique est nécessaire pour rester proche des conditions réelles du milieu primaire en centrale.

L'hydroxyde de lithium est ajouté pour atteindre le $pH_{300°C}$ correspondant à un minimum de solubilité des matériaux du circuit primaire REP.

c) pH

Grâce à son modèle prenant en compte le transport et l'activité des espèces (ions et lacunes), Robertson [22,23] observe que la vitesse de corrosion exprimée à travers la constante parabolique k_p passe par un minimum pour une gamme de pH légèrement alcalins. Dans ce domaine, les concentrations de lacunes et d'ions interstitiels sont très faibles, réduisant ainsi le flux des espèces.

D'après les travaux de Dupin [32], quand le pH diminue, la solubilité et donc la concentration en solution du chrome diminuent alors qu'elles augmentent dans le cas du fer et du nickel. Selon McIntyre [41], l'augmentation du pH favorise la formation en surface d'une couche d'hydroxydes par un mécanisme de dissolution/précipitation locale, et cela à cause de la diminution de la solubilité de l'oxyde NiO avec un pH plus élevé. De plus, la solubilité de l'hydroxyde de nickel est plus élevée à fort pH. Pour qu'il y ait précipitation en surface, il faut que cette teneur limite dictée par la solubilité soit atteinte. Cette valeur étant plus élevée, elle sera atteinte moins rapidement à pH faible qu'à pH élevé. Ceci expliquerait la période d'incubation avant l'apparition de la couche externe reprécipitée (apparition immédiate à pH 10 au lieu de 3-4 heures de latence à pH 7).

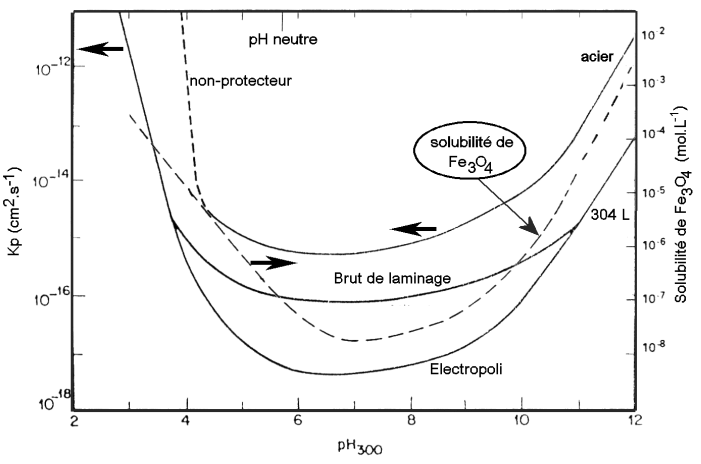


Figure I-10 : Comparaison de l'évolution en fonction du pH de la constante d'oxydation k_p pour un acier et un acier inoxydable 304L et la limite de solubilité de Fe_3O_4, d'après [22,23].

d) Pression partielle d'hydrogène

L'hydrogène introduit en milieu primaire des centrales permet d'être dans des conditions thermodynamiques moins oxydantes du point de vue de l'oxydation dans l'eau à haute température sous pression du milieu primaire et sous irradiation (radiolyse de l'eau). Cet hydrogène est ajouté en solution mais provient aussi en plus faible quantité de la réaction d'oxydation du métal et la réduction de l'eau.

Selon Garbett [69], il existe une teneur minimale de 15 $cm^{-3}.kg^{-1}$ en deçà de laquelle il ne faut pas se situer. Cette concentration critique en hydrogène (CCH) diminue quand la température augmente et augmente quand la concentration en acide borique augmente. Dans les travaux de McIntyre [41], avec une surpression de 10^7 Pa (100 bar) d'hydrogène, la quantité de nickel oxydé présente sur la surface d'un échantillon d'Inconel 600 oxydé est minimale. Cette observation a été mise en évidence par la suite par Soustelle [70] qui montre aussi qu'au voisinage de la pression de 0,3 bar d'hydrogène l'épaisseur de la couche d'oxyde est maximale. Cette pression partielle conduit à un potentiel électrochimique proche de l'équilibre de stabilité entre Ni/NiO. Par ailleurs Rummery [71] a montré que l'oxyde de nickel NiO est moins stable thermodynamiquement que le nickel métallique pour des pressions inférieures à 10^5 Pa (1 bar). Toutefois, même si le rôle de l'hydrogène est bénéfique, il peut induire une fragilisation du matériau.

E. Phénomène de déplétion

La déplétion traduit le fait que la concentration d'un élément contenu dans l'alliage soit en deçà de sa teneur nominale. La formation en surface d'une couche d'oxyde majoritairement composée de chrome provoque sous la couche une modification chimique de la teneur en éléments composant la matrice de l'alliage (nickel, fer, chrome). Ainsi, Marcus [12] observe un déficit en chrome (enrichissement en nickel) sous la couche, dans les premiers plans atomiques, dans le cas d'un monocristal de FeCrNi passivé à température ambiante. Ce phénomène a été examiné par de nombreux auteurs [72-76] et observé par Soustelle [54] et Panter [51].

Hakiki [75] propose de faire le lien entre l'enrichissement en chrome dans la couche d'oxyde et l'oxydation préférentielle du chrome. Cette aptitude du chrome à s'oxyder plus

facilement que les autres éléments entraîne un gradient de concentration sous la couche d'oxyde et donc une augmentation de sa ségrégation en surface.

F. Rappel sur la structure atomique de l'oxyde Cr_2O_3

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 a une masse volumique de 5,21 $g.cm^{-3}$ et une masse molaire de 151,99 $g.mol^{-1}$. Sa température de fusion est de 2266 ± 25°C et sa température d'ébullition est de 4000°C. Dans ce composé, le chrome est sous forme Cr^{3+}. L'oxyde de chrome cristallise dans deux systèmes cristallins différents :

- dans un système rhomboédrique : α-Cr_2O_3
- dans un système cubique à face centrée : γ-Cr_2O_3 .

La forme α est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et les couches passives [5,6,9,77-80], alors que la forme γ est considérée comme instable [81,82].

La maille cristallographique de α-Cr_2O_3 contient deux molécules de Cr_2O_3. Les paramètres cristallins de la structure rhomboédrique sont a=0,538 nm et α=54°30'. Cette structure peut être décrite par une maille multiple hexagonale contenant six molécules de Cr_2O_3, dont les paramètres sont a=0,495 nm et c=1,358 nm.

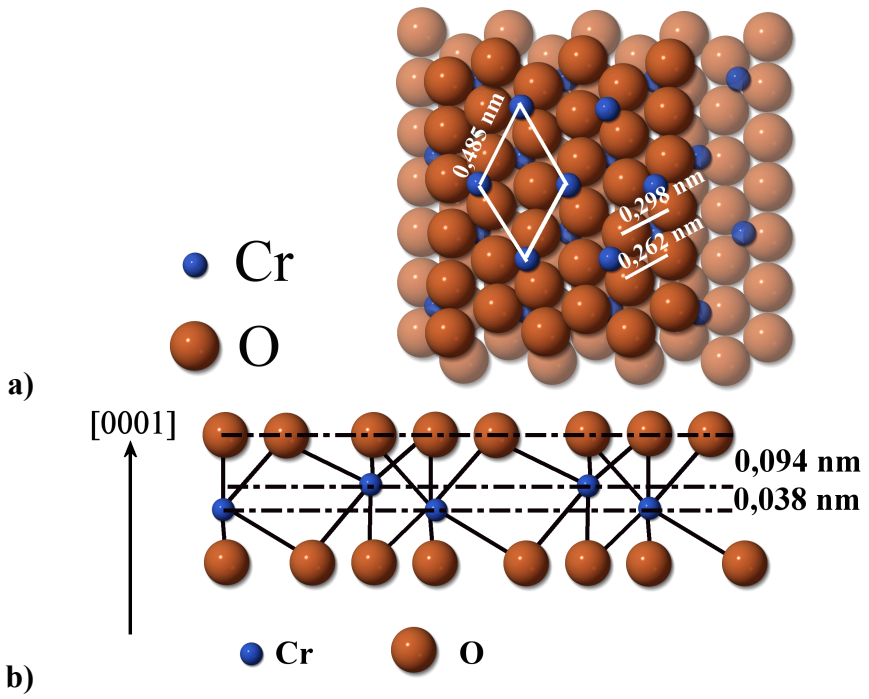


Figure I-11 : a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome α-Cr_2O_3 (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].

Dans cet arrangement fréquemment observé, selon la direction [0001], il y a alternance d'un plan d'oxygène et de deux plans de chrome (Figure I-11-b). La distance entre le plan d'oxygène et celui de chrome est de 0,094 nm. La distance entre les deux plans de chrome successifs est de 0,038 nm et celle entre deux plans d'oxygène est de 0,226 nm. Selon le plan (0001) représenté sur la Figure I-11-a, la structure du plan d'oxygène est pseudo hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,298 nm et 0,262 nm (soit 0,280 nm de

moyenne). Pour le plan de chrome, la structure est hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,485 nm (Figure I-11-a).

G. Conclusions et Objectifs

A travers la multitude des essais réalisés sur des alliages inoxydables en milieu aqueux à haute température et à haute pression, on voit que beaucoup de paramètres peuvent influer sur les mécanismes de corrosion et de relâchement. Ainsi il est établi qu'en fonction de l'état de surface initial (état de surface industriel du matériau, surface polie, surface électropolie, surface pré-oxydée…), la couche de corrosion qui se développe sur le matériau va avoir une nature et une cinétique de croissance différentes.

On peut faire apparaître quelques points convergents : du point de vue morphologique, la couche d'oxyde est composée d'une partie interne, à l'interface avec le métal, enrichie en chrome, dont la stœchiométrie va varier, selon les conditions expérimentales et la nature de l'alliage. Lorsqu'on parle de couche enrichie en chrome, on considère, selon les auteurs, soit un oxyde de chrome soit une spinelle chrome nickel fer.

En dépit de la grande quantité d'études sur l'oxydation des alliages inoxydables dans l'eau, à haute température et sous pression, il n'existe pas, à notre connaissance, de données publiées concernant la caractérisation des toutes premières étapes de la formation de la couche d'oxyde. Les temps les plus courts étudiés dans les travaux publiés à ce jour concernent déjà des durées d'oxydation de plusieurs heures, ne prenant le plus souvent pas en compte le temps de mise en température et de refroidissement de l'autoclave (ou de la boucle) d'oxydation. Dans le cas d'autoclaves classiques ou dans le cas de boucles à recirculation, les cinétiques de montée et de descente en température sont longues et peuvent prendre plusieurs heures à elles seules, en raison de l'inertie thermique des dispositifs utilisés. Pourtant les premiers stades d'oxydation sont très importants pour la compréhension globale des mécanismes d'oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression des alliages utilisés en centrales. Pour atteindre ces temps d'oxydation très courts, il faut concevoir une technologie adaptée, c'est-à-dire un réacteur de traitement, permettant de limiter considérablement les temps de chauffage et de refroidissement. Il est à noter que cela ne peut être fait, dans un premier temps, que dans un réacteur simulant les conditions chimiques du milieu primaire (ou secondaire). Nous avons considéré qu'il était nécessaire de concevoir et de construire un appareillage expérimental adapté à l'enjeu de l'élucidation de ces mécanismes, dont la compréhension doit ensuite permettre un meilleur contrôle du relâchement des produits de corrosion, et de la corrosion sous contrainte. C'est l'objectif de ce travail dont la mise en œuvre ainsi que les résultats sont développés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. Matériaux étudiés

Les matériaux choisis pour l'étude des premiers stades d'oxydation sont les trois alliages Ni-Cr-Fe industriels utilisés en centrale dans les générateurs de vapeur (GV) : alliage 600, alliage 690 et alliage 800. En France, les alliages utilisés sont les alliages 600 et 690. L'alliage 690, du fait de sa meilleure résistance à la corrosion sous contrainte, remplace progressivement les alliages 600 pour les nouvelles tranches et lors du renouvellement des GV. L'alliage 800, quant à lui, est déjà utilisé dans les réacteurs allemands et canadiens, et est envisagé en solution de remplacement des alliages base nickel en France. Les échantillons d'alliages utilisés proviennent de tubes neufs actuellement utilisés dans les générateurs de vapeur. Les métaux purs chrome et nickel ont été étudiés comme référence ainsi qu'un monocristal Fe-17Cr-7Fe pour les mesures en microscopie à champ proche.

1. Chrome et Nickel

Les échantillons de chrome et de nickel purs sont des matériaux commerciaux provenant de GoodFellow. Ils ont une pureté de 99,99%.

2. Alliage Fe-17Cr-7Fe (type alliage 600) monocristallin (111)

Le monocristal utilisé au cours de cette étude a été élaboré par le laboratoire de Plasticité, Endommagement, et Corrosion des Matériaux (PECM), au département des Métaux et alliages de Haute Pureté (MHP) de l'École des Mines de Saint-Étienne. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau II-1. Le paramètre de maille, mesuré par diffraction de rayons X est de 0,205 nm. La désorientation de la surface est inférieure à 50 minutes (diffraction des rayons X, méthode de Laue).

	Ni	Cr	Fe	Si
% mass.	balance	17,0 – 17,2	6,8 – 6,9	0,65

Tableau II-1 : Composition chimique du monocristal de type "alliage 600", en % massique.

3. Alliage 600

L'alliage 600 est issu de la coulée WF 422. Il est fourni sous forme de tube dont le diamètre extérieur est de 22,2 mm et l'épaisseur de 1,27 mm. Ces dimensions sont standards pour les réacteurs de 900 MWe (MégaWatt électrique). Le dernier traitement thermique effectué sur cette coulée consiste en un recuit à 985°C pendant 4 minutes puis un refroidissement en moufle sous atmosphère protectrice d'H_2. La composition chimique de cet alliage est donnée dans le Tableau II-2.

Cet alliage comporte aussi de l'azote (0,0153% massique), piégé lors de la précipitation de nitrure de titane dans la matrice. La microstructure présente une taille de grains comprise entre 10 et 20 µm.

% mass.	**Ni**	**Cr**	**Fe**	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ti	Al	Co
WF422	**73,80**	**16,07**	**8,39**	0,034	0,83	0,26	<0,001	0,011	0,02	0,25	0,23	0,018

Tableau II-2 : Composition chimique de l'alliage 600, coulée WF 422, en % massique.

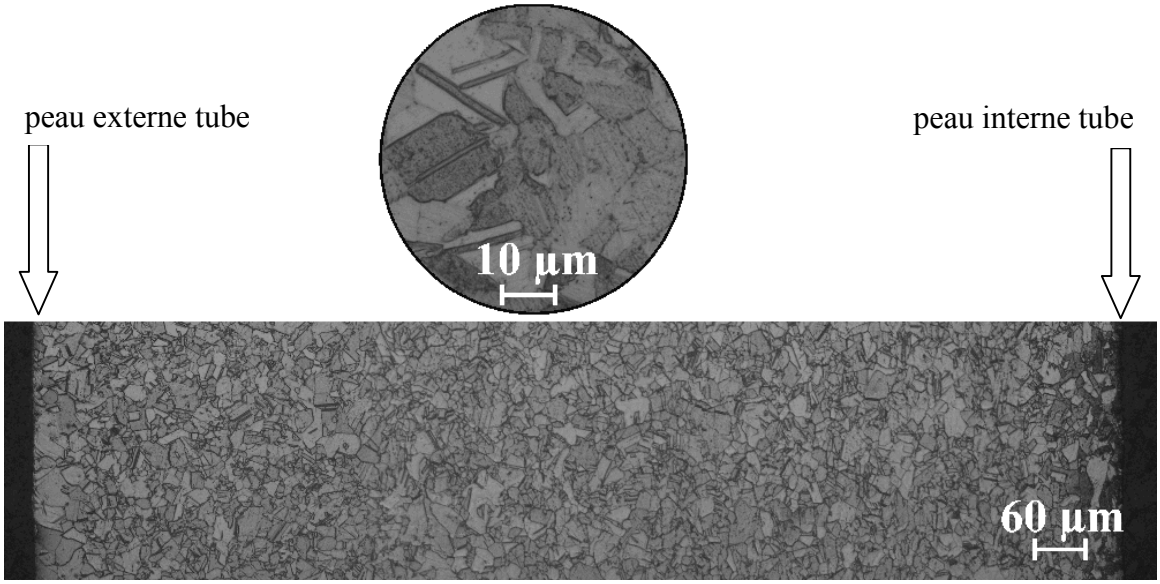


Figure II-1 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 600, coulée WF 422, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%).

4. Alliage 690

Les échantillons en alliage 690 sont issus de la coulée WH 714. Les caractéristiques dimensionnelles sont identiques à celles de l'alliage 600 : diamètre extérieur des tubes de 22,2 mm et épaisseur 1,27 mm. Les derniers traitements thermiques effectués sur les tubes sont un recuit à 1070°C pendant 3 minutes avec refroidissement en moufle sous atmosphère protectrice d'H_2 suivi d'un recuit de détentionnement à 715°C pendant 5 heures (dont 2 heures de maintien) puis d'un refroidissement sous argon. La microstructure, Figure II-2, présente une taille de grains plus grande que celle observée sur l'alliage 600. Elle est comprise entre 30 et 40 µm.

Deux autres alliages ont été utilisés pour des comparaisons ponctuelles. La coulée WH 799 qui se présente sous forme de tube de diamètre extérieur 22,2 mm et d'épaisseur 1,27 mm (recuit à 1060°C + recuit à 700°C pendant 6 heures) avec une taille de grain de 30 à 40 µm ainsi que la coulée WF 887, sous forme de barre (recuit à 1000°C pendant 5 minutes puis refroidissement à l'air) dont la taille de grain est de 5 à 10 µm. Cette dernière est qualifiée de "barre à bouchon". Les compositions chimiques sont données dans le Tableau II-3.

% mass.	**Ni**	**Cr**	**Fe**	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ti	Al	Co
WH714	**59,18**	**28,92**	**10,46**	0,018	0,30	0,27	<0,001	0,007	0,01	0,31	0,22	0,007
WH799	**59,04**	**29,12**	**10,85**	0,018	0,30	0,26	0,005	0,008	0,006	0,26	0,12	0,011
WF887	**59,54**	**29,14**	**10,32**	0,023	0,28	<0,5	0,001	0,011	0,014	0,28	0,11	0,012

Tableau II-3 : Composition chimique de l'alliage 690, coulée WH 474, en % massique.

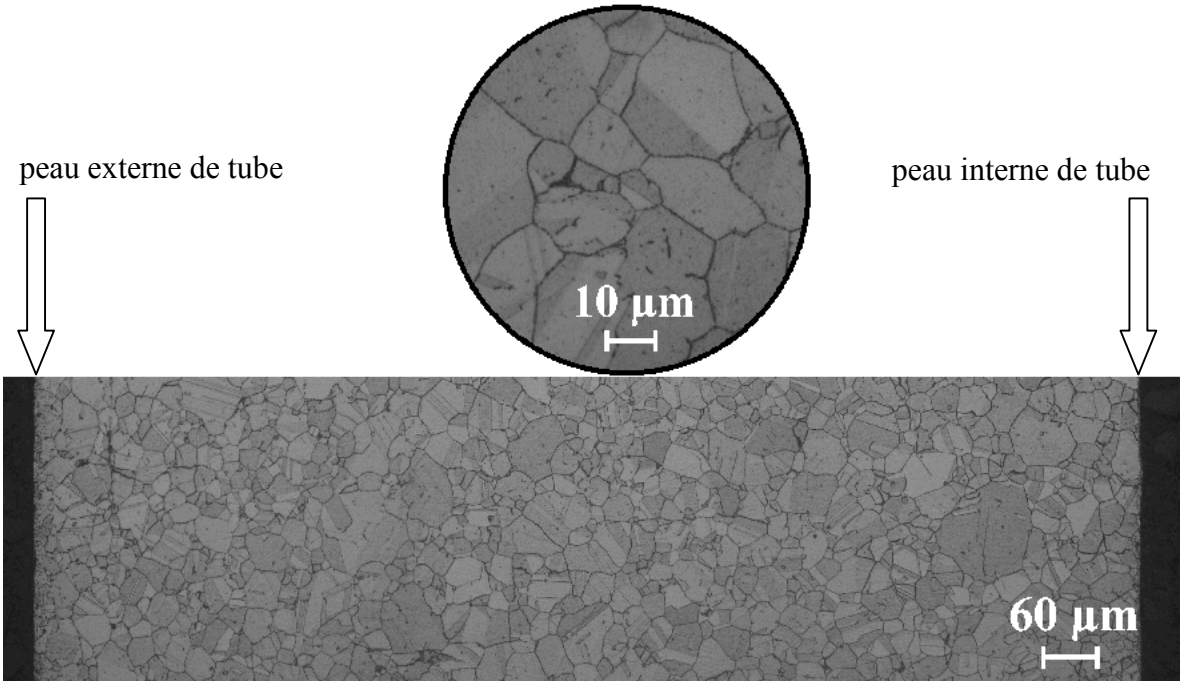


Figure II-2 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 690, coulée WH 714, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%).

5. Alliage 800

L'alliage utilisé dans le cadre de l'étude est issu de la coulée RC 545. Le diamètre extérieur des tubes est de 19,05 mm et l'épaisseur de 1,09 mm. Ces dimensions correspondent aux réacteurs de 1300 MWe. Le dernier traitement thermique effectué sur les tubes est un recuit à 1090°C pendant 3 minutes avec refroidissement en moufle sous atmosphère protectrice d'H_2.

La composition chimique est donnée dans le Tableau II-4. La microstructure présente une taille de grain comprise entre 50 et 100 µm (G=1).

% mass.	**Ni**	**Cr**	**Fe**	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ti	Al	Co
RC545	**32,5**	**21,30**	**43,90**	0,016	0,70	0,60	<0,0005	0,010	0,02	0,46	0,28	0,014

Tableau II-4 : Composition chimique de l'alliage 800, coulée RC 545, en % massique.

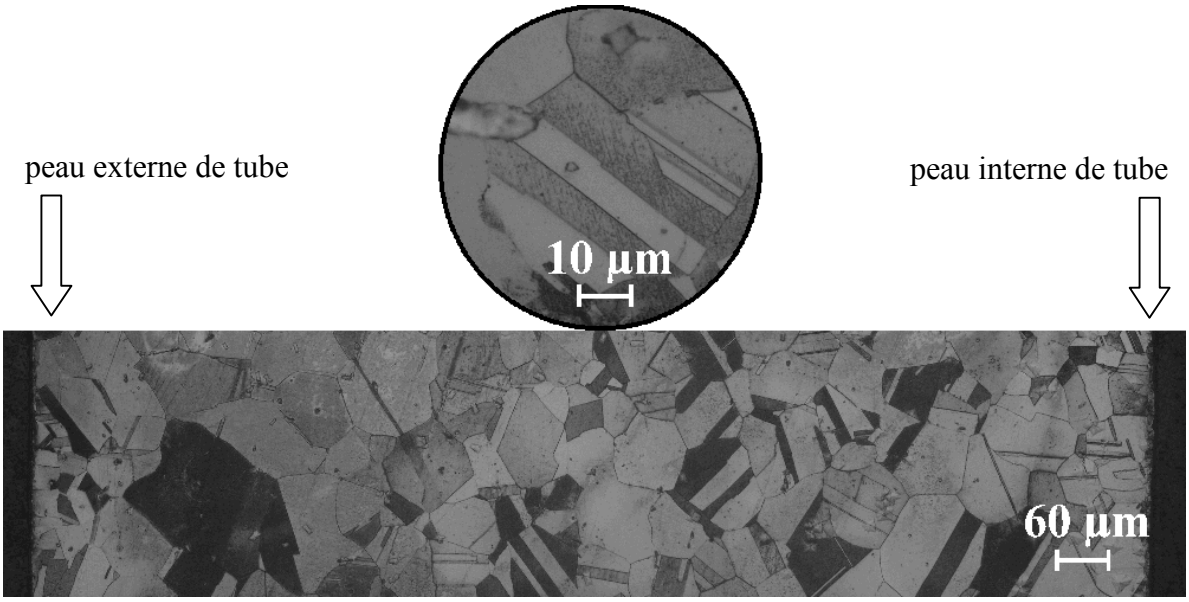


Figure II-3 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 800, coulée RC 545, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%).

6. Préparation des échantillons

a) Obtention des plaquettes d'alliages et métaux purs

Toutes les expériences ont été réalisées sur des surfaces polies miroir. En effet, la technique d'analyse principale (la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) peut être exploitée de façon plus approfondie si les surfaces analysées sont lisses et homogène. Les échantillons d'alliages sont obtenus à partir de tronçons de tube, découpés et aplatis sous presse hydraulique, de manière à obtenir des feuillets qui sont ensuite découpés en disques de 15 mm de diamètre ou en rectangles de 15 x 10 mm de section. Ces échantillons sont polis sur la surface de la peau interne sur au moins 150 µm de manière à ne pas avoir d'effet de la microstructure de surface (Figure II-4). Les métaux purs sont fournis en feuilles de 1,5 mm d'épaisseur qui sont alors découpées en disques de 15 mm de diamètre ou en rectangle de 15 x 10 mm de section suivant les besoins.

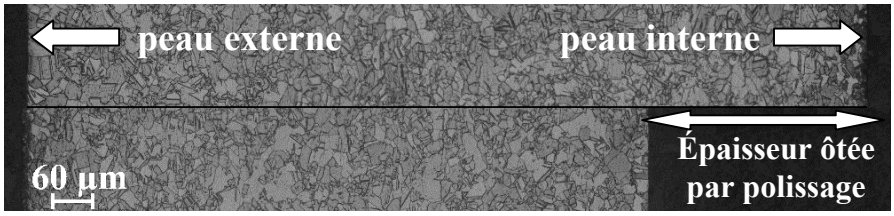


Figure II-4 : Micrographie optique d'un alliage 600 avant et après polissage mécanique.

b) Polissage

Les échantillons sont polis de manière systématique sur polisseuse automatique avec application d'une force constante. Dans un premier temps sur papiers abrasifs, à base de carbure de silicium, qui ont successivement une rugosité décroissante de grade 320, 600, 800 et 1200. Puis, dans un second temps, les échantillons sont polis sur feutres diamantés de 6 µm, 3 µm puis 1 µm. Les échantillons sont ensuite dégraissés par des passages successifs dans des bains à ultrasons d'acétone, d'éthanol, et d'eau déminéralisée puis ils sont séchés à l'air comprimé filtré.

c) Décapage ionique

Dans le cas des essais à temps très courts, la surface des échantillons est bombardée sous ultravide par un faisceau d'ions argon à 4kV sous une intensité de 0,9 µA pendant 60 minutes.

d) Cas particulier du monocristal d'alliage 600

Une attention toute particulière est portée sur la préparation de la surface des échantillons monocristallins de composition proche de celle de l'alliage 600 qui seront utilisés pour les caractérisations en microscopie à champ proche. Chacune des étapes de préparation a été suivie par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie à effet tunnel (STM).

L'échantillon est poli manuellement sur papiers abrasifs de grade 320, 600, 800 et 1200, puis sur feutres diamantés de 6, 3, 1 et ¼ µm. Entre deux polissages, l'échantillon est nettoyé dans une solution d'eau déminéralisée sous ultrasons pendant 5 minutes. Après le dernier polissage, l'échantillon est dégraissé successivement dans des bains sous ultrasons contenant des solutions d'acétone ultrapur, éthanol ultrapur et eau ultrapure. La surface est alors observée par AFM (Figure II-5).

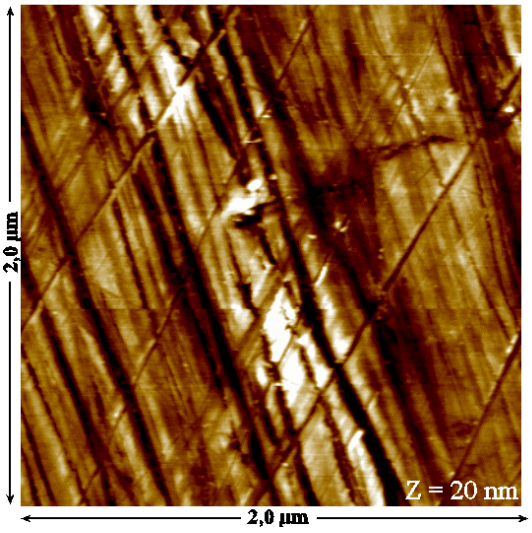


Figure II-5 : Image topographique AFM de la surface du monocristal d'alliage 600 après polissage mécanique.

L'échantillon est ensuite poli électrolytiquement dans une solution contenant en volume : 10% d'acide perchlorique et 90% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol (Figure II-6). Cette opération a pour but de retirer la couche écrouie en surface, induite par le polissage mécanique. L'électrolyte contenu dans le bécher est maintenu entre 0 et 3°C dans un cristallisoir rempli d'eau et de glace pilée. L'électrode cylindrique utilisée est composée d'acier inoxydable de type 316 L. L'échantillon est suspendu par un fil d'acier inoxydable en 316 L isolé électriquement de l'électrolyte, pour diminuer la surface exposée à l'électropolissage. Le moteur fournit à l'échantillon, placé sur la nacelle, un mouvement de rotation circulaire. Plusieurs dizaines d'essais ont été nécessaires pour déterminer les meilleurs paramètres expérimentaux. Une vitesse de rotation trop élevée entraîne la formation de traces en travers de l'échantillon, due à la viscosité du milieu. En revanche, en l'absence de rotation circulaire, on observe une attaque préférentielle de la zone de l'échantillon la plus proche de l'électrode.

Le meilleur compromis entre le courant et la tension à appliquer est d'imposer une tension de 12 V entre l'échantillon (+) et l'électrode (-), sans limite de courant. Celui-ci vaut 0,13 A au début, diminue et se stabilise à 0,03 A. Plusieurs essais en fonction du temps de polissage sont présentés dans la Figure II-7. La durée de polissage retenue est de 25 minutes car pour cette durée, on observe une structure beaucoup plus fine et homogène de la surface de l'alliage.

L'échantillon est ensuite recuit sous flux d'hydrogène ultrapur à 1020°C pendant 24 heures de manière à reconstruire la surface. La surface, observée par STM Figure II-8 présente une succession de marches et terrasses dont la longueur moyenne est de 30 nm et la hauteur des marches est de 0,250 nm. Cette valeur est compatible avec le paramètre de maille donné dans le II.A.2 page 43.

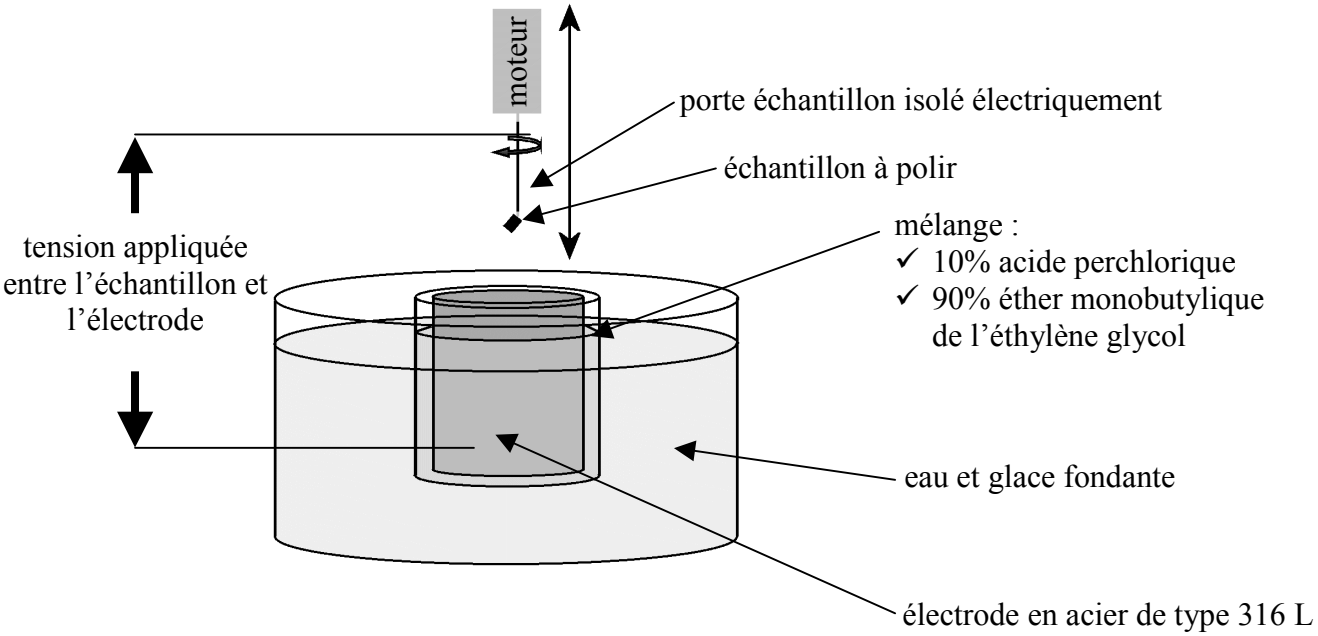


Figure II-6 : Dispositif de polissage électrolytique des monocristaux d'alliage 600.

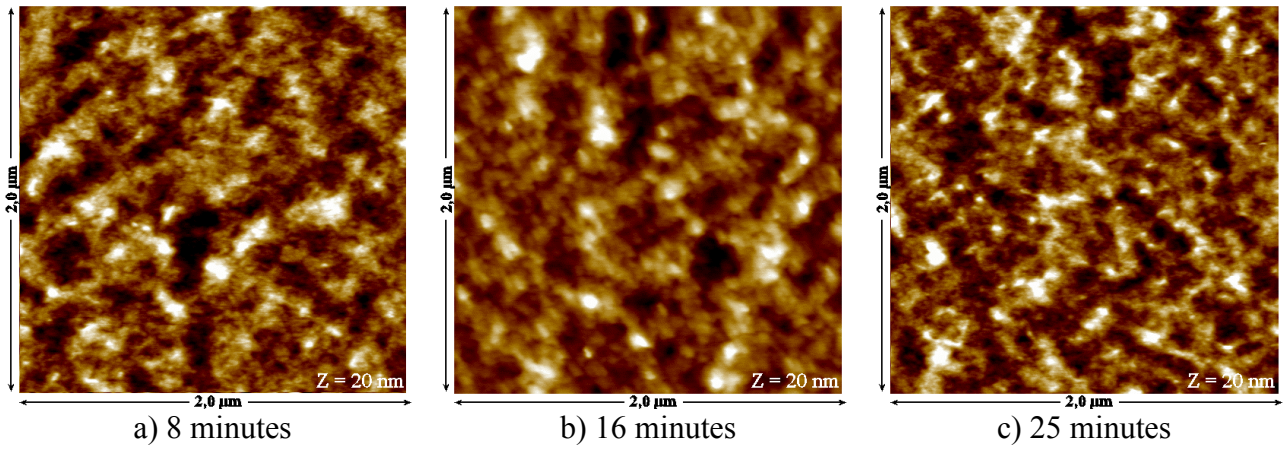


Figure II-7 : Image topographique AFM de la surface du monocristal après polissage électrolytique de a) 8 minutes, b) 16 minutes et c) 25 minutes.

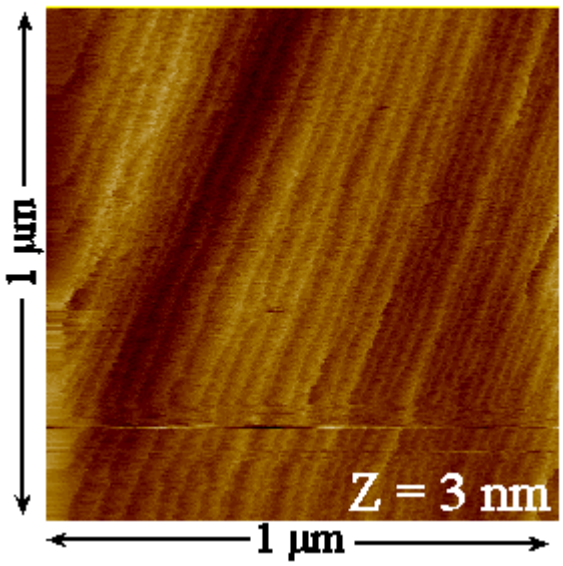


Figure II-8 : Image topographique STM de la surface du monocristal après recuit sous hydrogène.

B. Oxydations dans l'eau à haute température et à haute pression : moyens et conditions d'essai

Les autoclaves classiques ne permettent par d'atteindre des durées d'oxydation très courtes, à cause de leur inertie thermique. Ainsi, pour les premiers stades d'oxydation, un nouveau système, le micro-autoclave, a dû être conçu pour pouvoir réaliser des oxydations pendant des durées très faibles (ordre de grandeur : la minute) comparées à l'échelle de temps d'une oxydation en autoclave (ordre de grandeur : l'heure). Pour les essais plus longs un autoclave statique a été utilisé. Les conditions des essais sont décrites dans le Tableau II-5.

Température	325°C
Pression totale	155.10^5 Pa (155 bar)
Pression partielle d'hydrogène	$0,3.10^5$ Pa (0,3 bar)
Lithium (LiOH)	2 $mg.L^{-1}$
Bore (H_3BO_3)	1200 $mg.L^{-1}$

Tableau II-5 : Conditions opératoires des essais d'oxydation.

1. Conception, réalisation et utilisation du Micro-Autoclave

Le nouvel outil qu'est le micro-autoclave est basé sur un concept qui permet de concilier l'oxydation à haute température et à haute pression avec des temps très courts de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. En outre, nous avons agencé le système pour ajouter une bouteille de transfert des échantillons, à l'abri de l'air, sous atmosphère inerte, compatible avec les analyses ultérieures sous ultravide.

Pour la réalisation des essais, cette nouvelle méthode d'oxydation s'appuie sur l'utilisation conjointe d'un autoclave statique qui fait office de réserve de fluide, à

température, pression et composition chimique données et d'une cellule contenant l'échantillon à oxyder. Le fluide contenu dans l'autoclave va pouvoir se déverser dans la cellule, sur la surface de l'échantillon à oxyder. Par ce nouveau système, les régimes transitoires de préparation du couple autoclave/solution, chauffage et refroidissement n'ont aucune influence sur la surface de l'échantillon.

La phase de chauffage (montée en température) dure moins de 30 secondes pour atteindre l'équilibre et 2 minutes sont nécessaires après le palier isotherme pour descendre à la température de 50°C. Les durées d'oxydation peuvent ainsi considérablement être diminuées et être comprises entre quelques dizaines de secondes et quelques minutes.

Afin de minimiser les effets possibles dus aux matériaux constituant l'autoclave, le micro-autoclave, ainsi que l'ensemble des parties le constituant (vannes, tubes…), est construit en titane. Le titane, au contact du milieu liquide, ne réagit pas ou peu, et on évite notamment le relâchement des ions métalliques (nickel, chrome, fer) dans la solution, qui peuvent avoir une influence sur l'oxydation de la surface de l'échantillon étudié. De par sa conception, le système de transfert (bouteille) permet de maintenir une atmosphère contrôlée autour de l'échantillon. En effet, l'échantillon est d'abord préparé sous ultravide (décapages ioniques), puis transféré dans sa bouteille de transfert jusqu'au micro-autoclave. Après oxydation dans les conditions contrôlées, décrites ci-dessus, il est re-transféré sous atmosphère inerte jusqu'au bâti ultravide.

Le micro-autoclave est constitué de trois parties (Figure II-9) :

- ✓ le porte-échantillon,
- ✓ la cellule d'oxydation,
- ✓ la bouteille de transfert (non représentée).

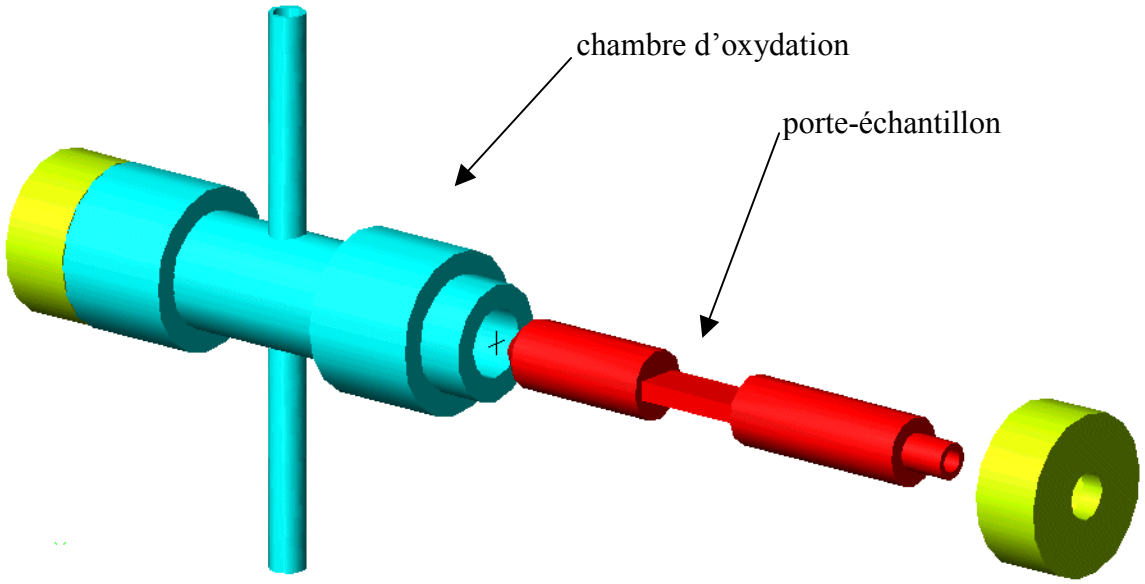


Figure II-9 : Schéma du micro-autoclave.

a) Le porte-échantillon

Le porte-échantillon (Figure II-10)est réalisé en titane. Il permet de fixer un échantillon sur sa partie centrale à l'aide de fils de platine. Il est percé sur la moitié de sa longueur axiale pour permettre le passage d'un thermocouple qui vient se loger juste à l'aplomb de l'échantillon, et qui permet mesurer sa température. Deux joints toriques assurent l'étanchéité

du système. Ces joints ne résistant pas à une température élevée (>120 °C), il est nécessaire de les refroidir par l'extérieur à l'aide de refroidisseurs intégrés (boîtes à eau) sur la chambre d'oxydation et placés en regard des joints considérés. Le volume de l'espace entre le porte-échantillon et la cellule d'oxydation est de 3,4 cm^3.

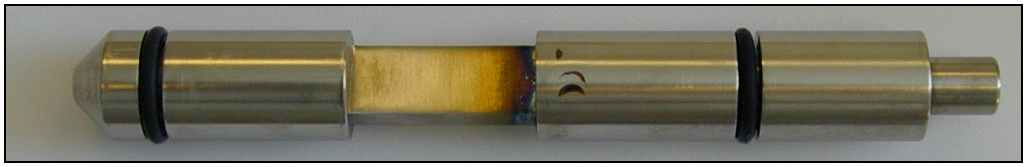


Figure II-10 : Porte-échantillon du micro-autoclave (taille réelle).

b) La cellule d'oxydation

La cellule d'oxydation est réalisée en titane. Elle reçoit le porte-échantillon pour l'oxydation. Pour compléter l'étanchéité lors des phases de transfert et de désaération du système, une butée vient se placer à l'extrémité du porte-échantillon (au bout de la partie conique). Deux bouchons en laiton ferment le système en maintenant la butée et le porte-échantillon en place lorsque l'ensemble est sous pression. Le laiton n'est en contact ni avec le milieu réactionnel, ni avec l'échantillon et a été choisi pour éviter les grippages lors des ouvertures et fermetures.

La Figure II-11 montre le dispositif lorsque le porte-échantillon est placé dans la chambre d'oxydation, le thermocouple de mesure de la température de l'échantillon étant en place.

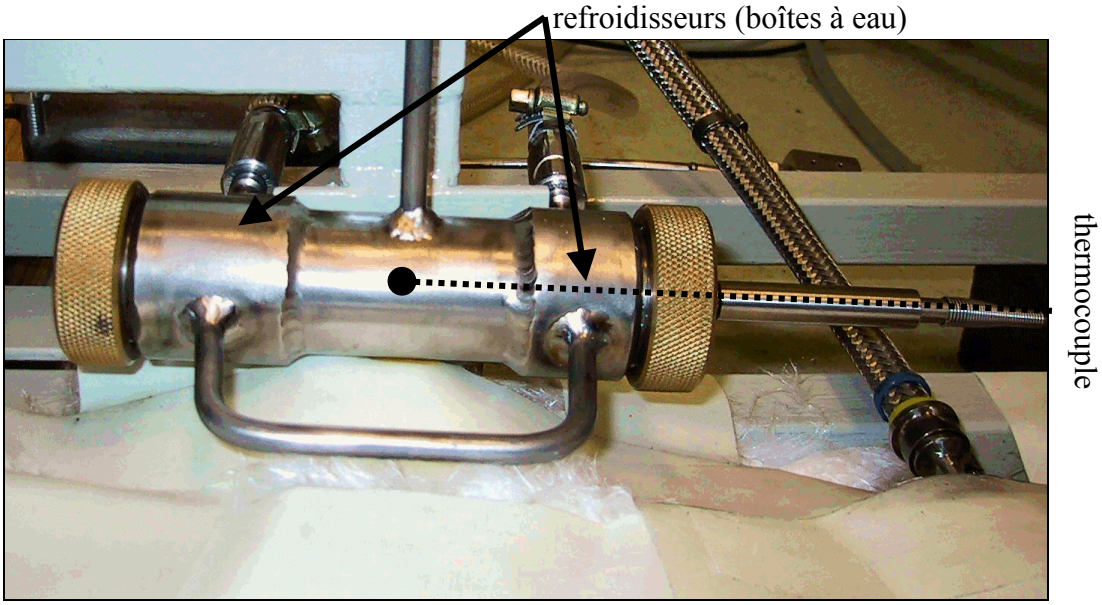


Figure II-11 : Chambre d'oxydation avec porte-échantillon mis en place.

c) La bouteille de transfert et de transport

La bouteille de transport (Figure II-12) permet de transférer le porte-échantillon sous une atmosphère contrôlée (vide ou surpression de gaz neutre) entre l'oxydation en micro-

autoclave et l'analyse de la surface sous ultravide. Elle est réalisée en PMMA (plexiglas). Ce dispositif vient se visser sur la cellule d'oxydation. A l'aide d'une tige, le porte-échantillon peut être mis en place ou retiré de la cellule d'oxydation, par coulissement, tout en conservant l'étanchéité entre le milieu extérieur et l'échantillon (Figure II-13).

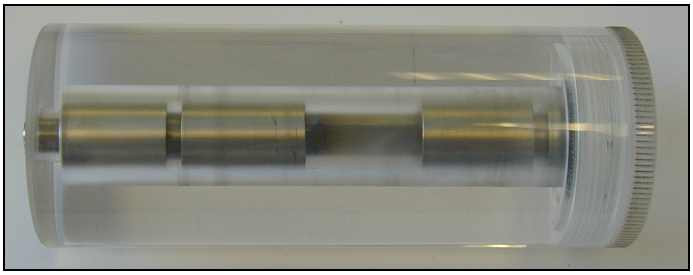


Figure II-12 : Bouteille de transport du porte-échantillon (joints toriques non présents).

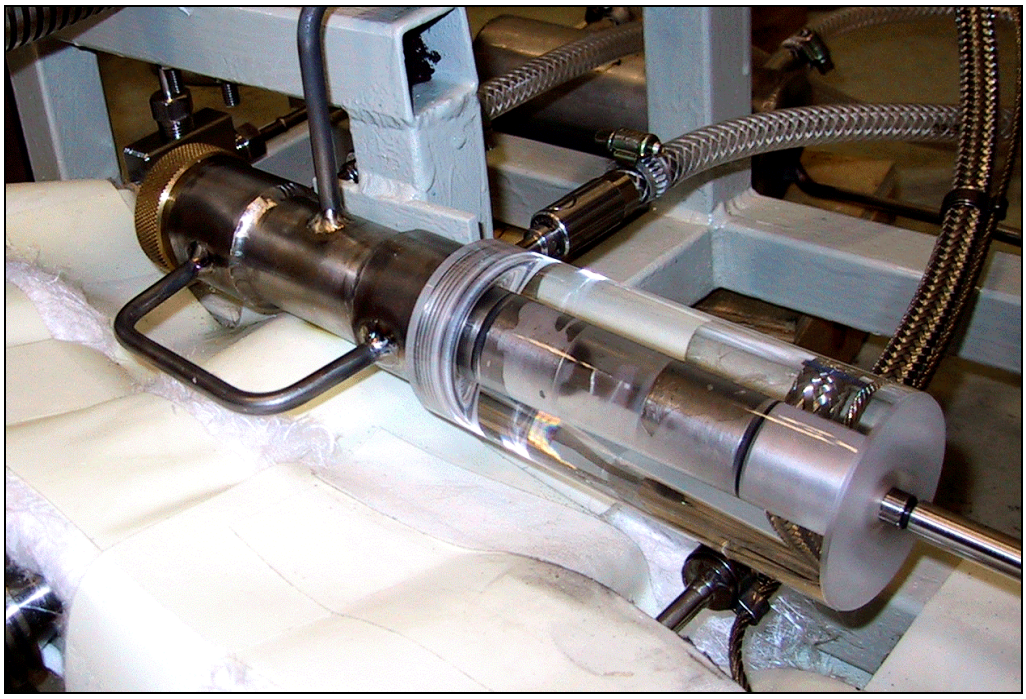


Figure II-13 : Bouteille de transport mise en place lors de l'insertion ou du retrait du porte-échantillon de la chambre d'oxydation.

d) Description schématique d'une phase de transfert

La Figure II-14 montre, schématiquement, comment l'étanchéité est réalisée au cours du transfert entre la bouteille de transport et la cellule d'oxydation : a) avant transfert, b) pendant le transfert et c) après le transfert. A chacune des étapes, la partie isolée, dans laquelle se trouve l'échantillon, est représentée entre les deux traits en pointillés. L'étanchéité est maintenue grâce :

- ✓ aux vannes d'introduction et d'évacuation du fluide (haut et bas sur la figure),
- ✓ aux joints présents sur le porte-échantillon,
- ✓ au joint placé entre la bouteille de transport et la cellule d'oxydation,
- ✓ au joint sur la butée conique.

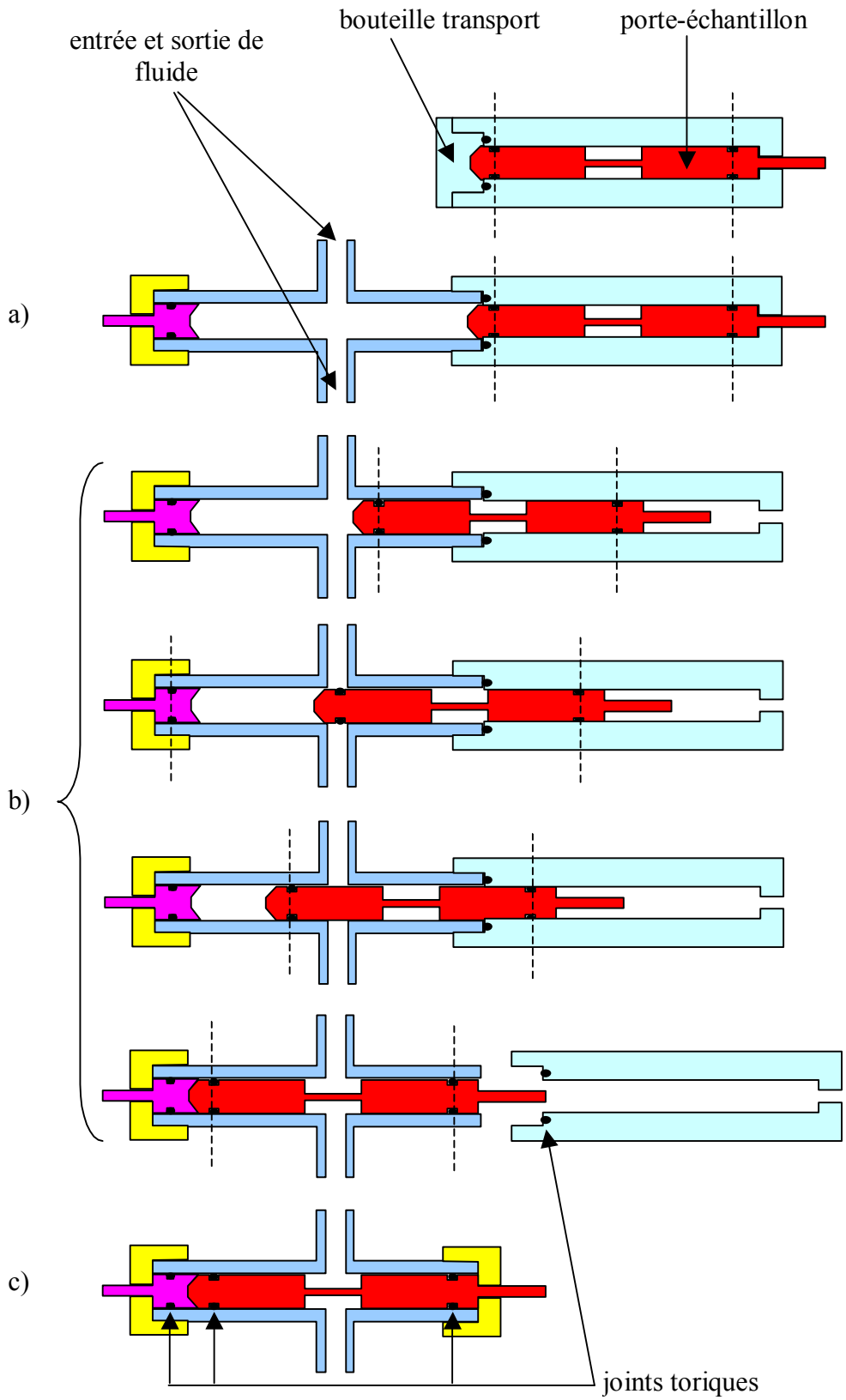


Figure II-14 : Schématisation d'un transfert du porte-échantillon de la bouteille de transport vers la chambre d'oxydation.

e) Préparation de l'oxydation d'un échantillon

Avant de réaliser une oxydation, il est nécessaire de préparer un autoclave statique qui va servir de réservoir de solution. Il comprend plusieurs sondes de température disposées à différentes hauteurs (bas, milieu, et haut) permettant de contrôler la bonne homogénéité thermique du milieu, ne créant pas de flux de solution à l'intérieur de l'autoclave. L'autoclave dispose aussi de plusieurs capteurs de pression : mesure de la pression totale et mesure de la pression partielle d'H_2. Ce dernier est branché sur la sonde à hydrogène qui est constituée d'une membrane en argent/palladium ne laissant diffuser que l'hydrogène moléculaire.

La mise en œuvre de la préparation d'un autoclave suit une procédure systématique :

- ✓ vérification de l'étalonnage de l'ensemble des appareils de mesures utilisés (capteurs de pression totale et de sonde à hydrogène, thermocouples),
- ✓ rinçage de l'autoclave par circulation d'eau déminéralisée jusqu'à ce que la résistivité atteigne au moins 2 MΩ.cm,
- ✓ test d'étanchéité par introduction d'au moins 180.10^5 Pa (180 bar) d'argon pendant au moins 4 heures et surveillance de l'évolution de la pression du système,
- ✓ vidange de l'autoclave et introduction de la solution d'essai,
- ✓ désaération de la solution par bullage d'argon pendant au moins 12 heures,
- ✓ montée en température à 120 °C et analyse de la teneur en oxygène résiduel, qui doit être inférieure à 10 $\mu g.L^{-1}$,
- ✓ injection d'un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène (Noxal) à 20% d'hydrogène permettant d'obtenir, à la température désirée, une pression partielle de $0{,}3.10^5$ Pa (0,3 bar) d'hydrogène. Cette surpression ajoutée est fonction du volume de l'autoclave utilisé et de la température finale atteinte par l'autoclave (360°C),
- ✓ reprise de la montée en température,
- ✓ maintien et contrôle des pressions et températures de l'autoclave.

f) Réalisation d'une oxydation

La dernière étape de préparation des échantillons étant un bombardement d'ions argon dans le cas des alliages et métaux polycristallins, ou un recuit sous hydrogène dans le cas des monocristaux, la surface est exempte d'oxyde et doit donc être transférée à l'abri de l'air. L'échantillon est sorti du bâti ultravide dans une boîte à gants en surpression de gaz neutre, directement connectée au bâti. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon, fixé par des fils de platine, puis le porte-échantillon est inséré dans la bouteille de transport. De la même manière, pour les échantillons monocristallins, le tube de recuit est placé dans la boîte à gants et après une circulation de gaz neutre dans celle-ci, le tube est ouvert pour récupérer l'échantillon, et le placer sur le porte-échantillon. L'ensemble bouteille/porte-échantillon peut être transporté vers le Centre Technique de Framatome ANP au Creusot pour réaliser l'oxydation.

Le porte-échantillon est transféré dans la chambre d'oxydation préalablement purgée par le balayage d'un flux de gaz neutre.

Ces différentes opérations sont résumées dans le Tableau II-6, avec les références aux différentes parties composant le montage expérimental décrit dans la Figure II-15.

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-16.

Un exemple de courbe de paramètres comportant les évolutions de la température mesurée sous l'échantillon ainsi que la pression totale est présenté sur la Figure II-17. Cette figure met en évidence les performances obtenues par ce nouveau système d'oxydation qui permet d'atteindre la température fixée de 325°C en 40 secondes et de refroidir l'échantillon en 2 minutes. Le seul paramètre difficilement contrôlable est la pression totale du micro-autoclave. Ce paramètre est fonction de la pression de la solution dans l'autoclave de réserve. La pression de vapeur de l'eau à 360°C est de 186.10^5 Pa (186 bar). L'autoclave doit donc avoir au moins cette pression pour ne pas avoir de phase vapeur. Donc la pression dans le micro-autoclave sera dépendant de cette pression initiale. Toutefois, la pression de vapeur à 325°C étant de 120.10^5 Pa (120 bar), l'oxydation s'effectue en milieu aqueux à haute température tant que la pression est supérieur à cette valeur. Dans l'ensemble des essais, la pression varie entre 155.10^5 et 190.10^5 Pa (155 à 190 bar).

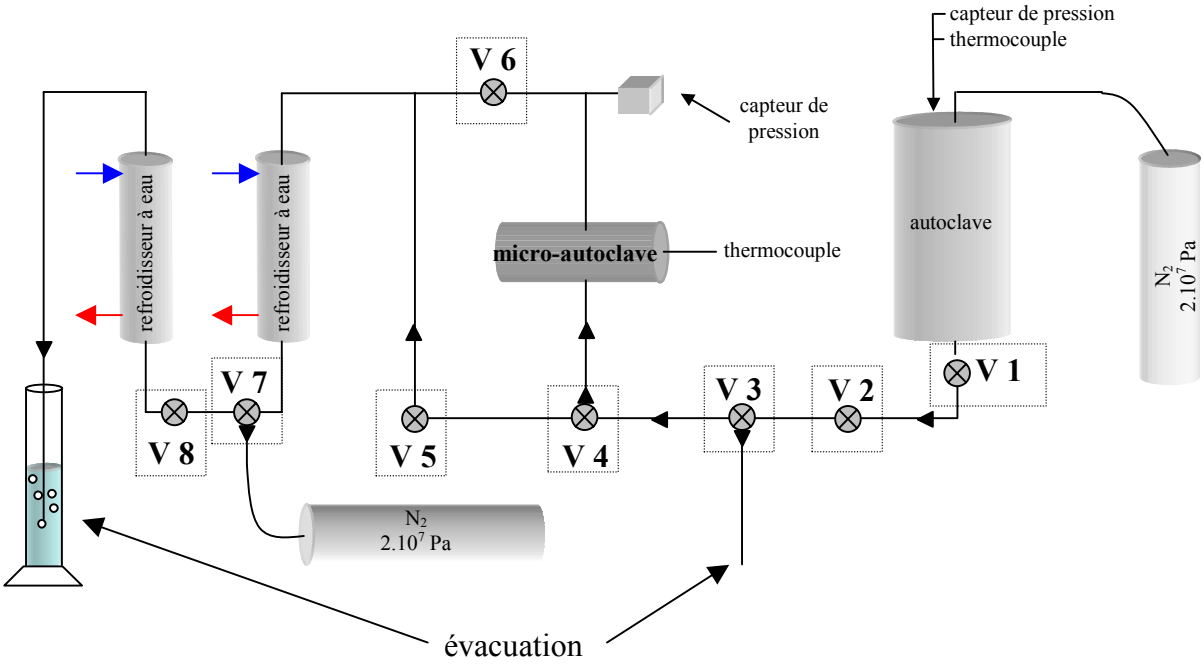


Figure II-15 : Dispositif expérimental.

	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7	V 8	Actions
1	F	O	O	O	O	O	O	F	Une bouteille d'azote est branchée en V 7, la bouteille, contenant le porte-échantillon, est mise en place sur la chambre d'oxydation. Circulation d'argon pendant 30 minutes avec une évacuation dans un bulleur anti-retour en V 3.
2	F	O	O	F	O	F	O	F	Isolation du Micro-Autoclave, introduction du porte-échantillon et mise en place du bouchon en laiton.
3	F	O	F	O	O	O	O	F	Mise sous pression du système à une pression inférieure de 10^6 Pa (10 bar) à celle de l'autoclave.
4	O	O	F	F	O	F	F	O	Circulation de la solution dans la dérivation parallèle pour préchauffer l'ensemble du système.
5	O	O	F	O	F	O	F	O	Oxydation de l'échantillon avec contrôle de la température par la vanne V 6.
6	F	F	O	O	F	O	O	F	Refroidissement de la cellule avec circulation de gaz neutre.
7	F	F	F	F	F	F	F	F	Isolation de la cellule avec surpression de 2.10^5 Pa (2 bar) de gaz neutre et retrait du porte-échantillon.

Tableau II-6 : Chronologie d'un essai en micro-autoclave présentant les actions réalisées ainsi que l'état des vannes (O : ouverte, F : fermée).

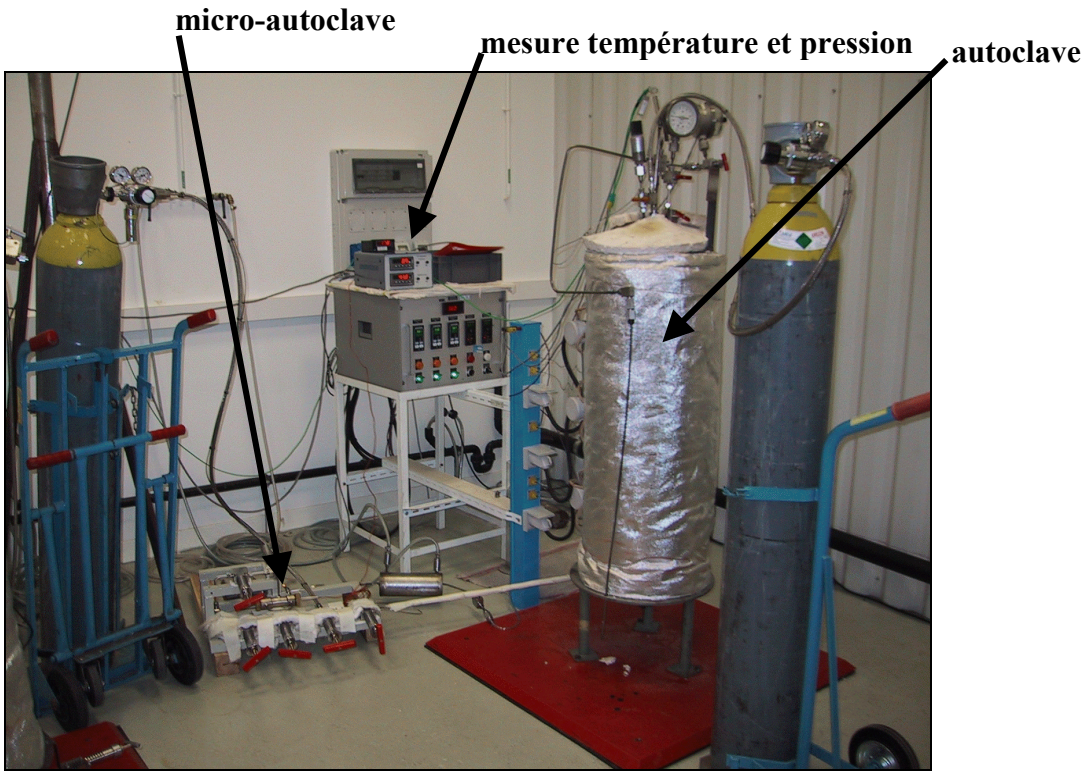


Figure II-16 : Montage expérimental.

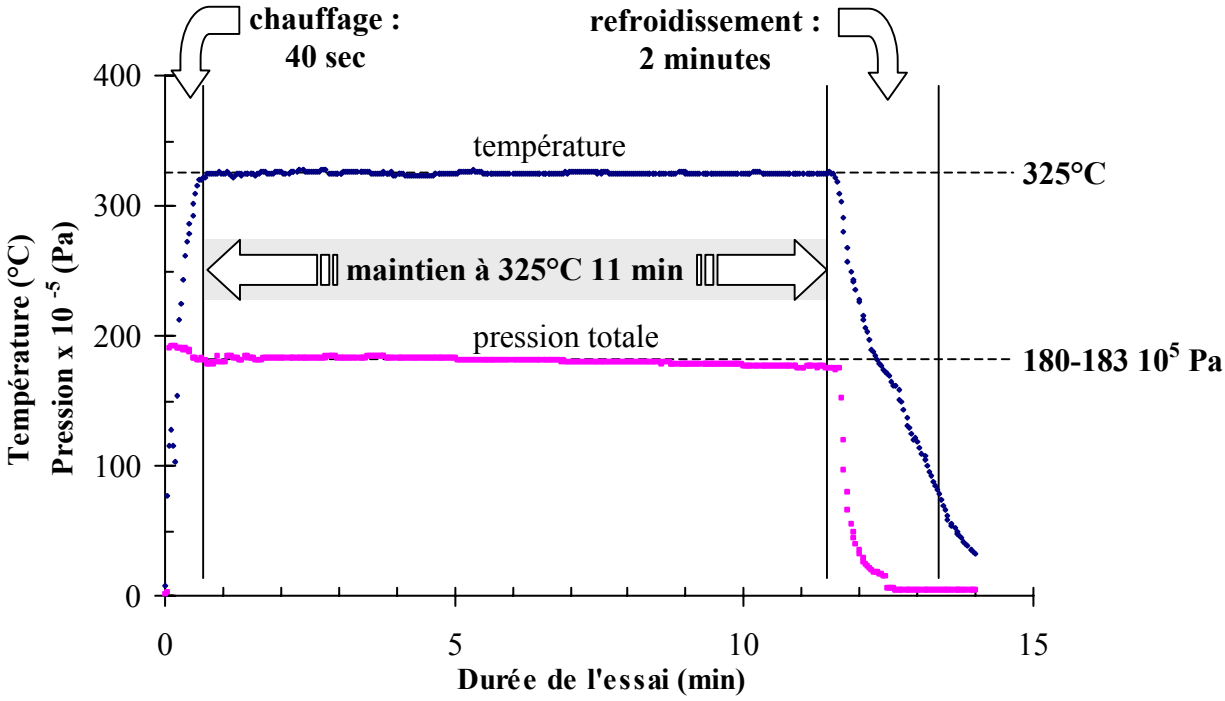


Figure II-17 : Exemple de courbes de température et de pression obtenues lors d'un essai en micro-autoclave.

2. Essais en Autoclave statique : Autoclavette

Pour réaliser des essais d'oxydation ayant des durées plus longues, un second dispositif a été utilisé. Ce dispositif est un autoclave d'essai, en alliage 690 (corps) et 304L (tapes), conçu et réalisé au Centre Technique de Framatome ANP au Creusot. Les dimensions de cet appareil permettent de réaliser des essais d'oxydation à haute température et à haute pression en diminuant les durées de chauffage et de refroidissement ; le volume utile du corps de l'autoclave est de 800 mL d'où son appellation "autoclavette". Cet autoclave fonctionne en hydraulique, c'est-à-dire qu'à la température d'oxydation considérée, l'ensemble du volume de l'autoclave est rempli de liquide, il n'y a plus de phase gazeuse. Ceci permet de s'affranchir d'une zone, dans la partie haute de l'autoclave, où il y a coexistence de gaz et de liquide. Celle-ci, d'une part, perturbe l'équilibre de dissolution de l'hydrogène dans l'eau et d'autre part, provoque un gradient de température entre le haut et le bas du volume utilisé. Pour être sûr d'avoir atteint des conditions hydrauliques, et pour assurer la sécurité du système, un "accumulateur" est relié à l'autoclave. Nous avons conçu, à ce stade, un nouvel accumulateur pour remplacer l'accumulateur initial, très difficile à nettoyer et précédemment pollué par des traces de zinc. L'ensemble des parties composant cet accumulateur a été réalisé en acier inoxydable 316 L et est conçu de manière à pouvoir être complètement démonté et nettoyé. Le principe de fonctionnement consiste en un piston mobile muni d'un joint torique dans une chambre cylindrique, séparant celle-ci en deux parties étanches (Figure II-18). La partie supérieure est "gonflée" avec une surpression d'environ 10^7 Pa (100 bar). Lors de la montée en température de l'autoclavette, la pression augmente, en raison de l'expansion volumique de la solution, et lorsque celle-ci dépasse les 10^7 Pa (100 bar), le piston va se déplacer de manière à équilibrer la pression de part et d'autre du cylindre et à accueillir l'excès de solution de l'autoclavette.

Les différentes parties composant le dispositif expérimental de l'autoclavette sont présentées dans la Figure II-19.

L'autoclavette permet de suivre et d'enregistrer tout au long de l'essai, trois températures (bas, milieu et haut), la pression totale ainsi que la pression partielle en hydrogène (à travers une membrane argent/palladium).

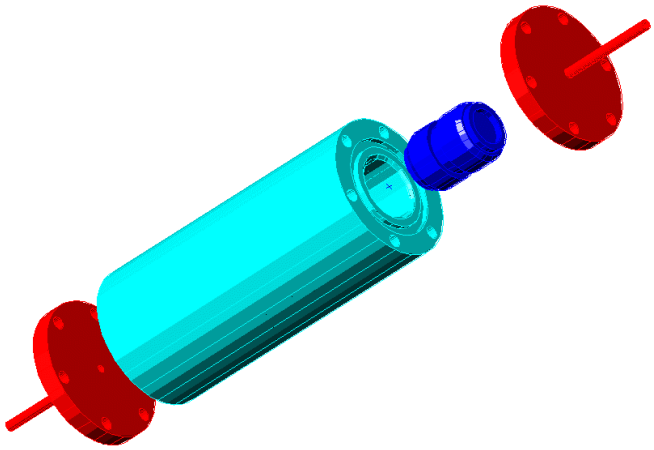


Figure II-18 : Schéma du nouvel accumulateur conçu pour l'autoclavette.

Entre deux essais, l'ensemble du matériel subit un nettoyage à l'acétone, à l'éthanol puis à l'eau déminéralisée. Comme pour la préparation d'un essai en autoclave, la mise en œuvre d'un essai obéit a une procédure très stricte :

- ✓ vérification de l'étalonnage de l'ensemble des appareils de mesures utilisés (capteurs de pression totale et de sonde à hydrogène, thermocouples),
- ✓ rinçage de l'autoclave par circulation d'eau déminéralisée jusqu'à ce que la résistivité atteigne au moins 2 MΩ.cm,
- ✓ introduction de la solution d'essai,
- ✓ test d'étanchéité par introduction d'au moins 180.10^5 Pa (150 bar) d'argon pendant au moins 4 heures et surveillance de l'évolution de la pression du système,
- ✓ désaération de la solution par bullage d'argon pendant au moins 12 heures, puis
- ✓ montée en température à 120°C, et analyse de la teneur en oxygène résiduel, qui doit être inférieure à 10 $\mu g.L^{-1}$,
- ✓ injection d'hydrogène pur permettant d'obtenir une pression partielle de $0,3.10^5$ Pa (0,3 bar) d'hydrogène à la température désirée. En effet, la pression est fonction du volume de l'autoclave utilisé et de la température finale atteinte (325°C),
- ✓ reprise de la montée en température,
- ✓ maintien et contrôle régulier des pressions et températures de l'autoclave,
- ✓ refroidissement.

Chacune des durées des essais d'oxydation a été effectuée individuellement et non pas de manière cumulative.

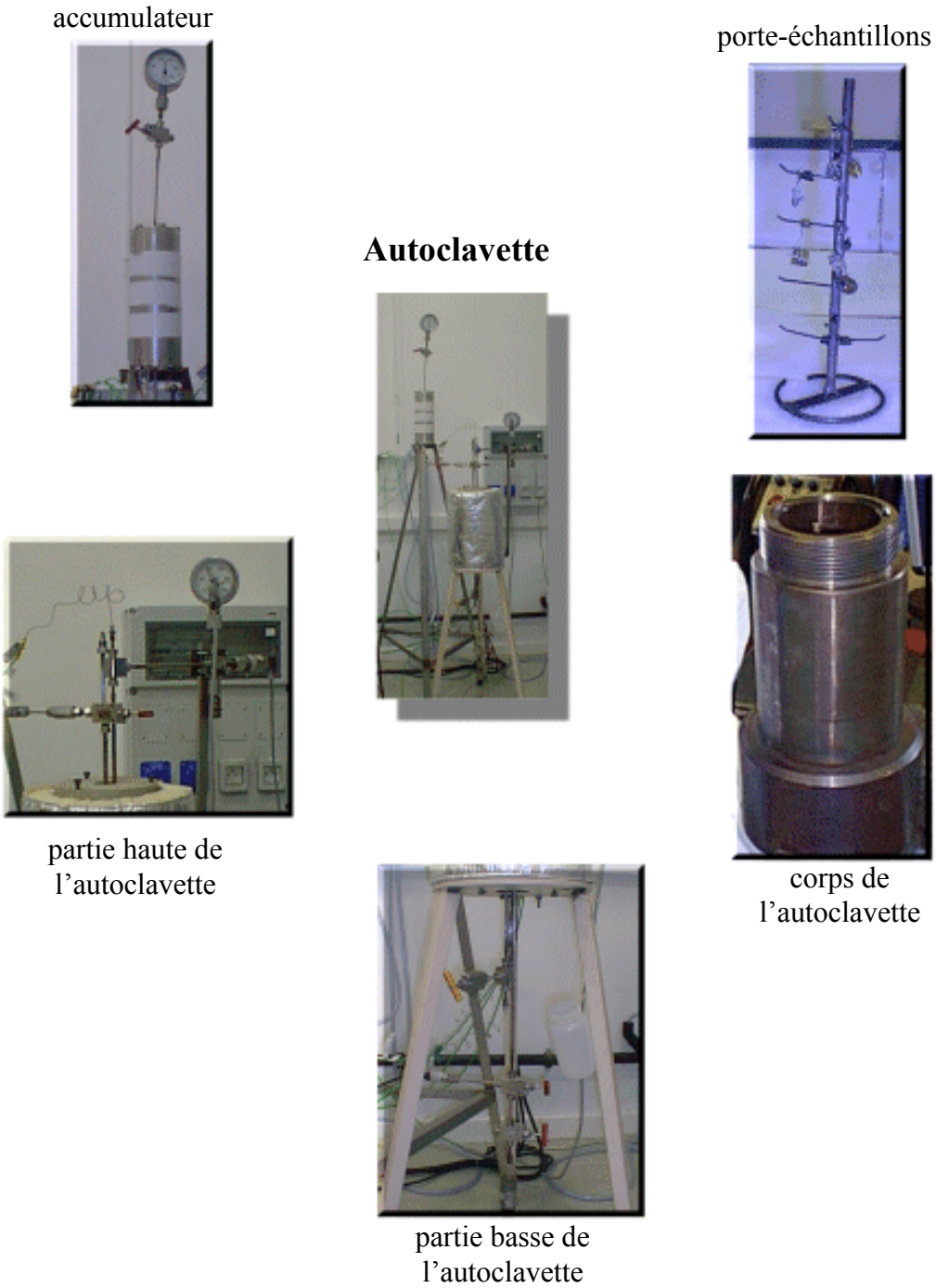


Figure II-19 : Montage de l'autoclavette.

C. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous présentons les principales techniques d'analyse de surface utilisées au cours de la thèse :

- ✓ la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis),
- ✓ l'analyse par réaction nucléaire (NRA pour Nuclear Reaction Analysis),
- ✓ la microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy),
- ✓ la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy).

D'autres techniques plus usuelles ont été utilisées et ne seront pas détaillées dans ce chapitre, en particulier de la microscopie électronique à balayage, équipée d'un canon à émission de champ (FEG) de type Léo 1530 et d'un micro-analyseur EDS Oxford.

1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X : XPS

a) Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur, émis par effet photoélectrique sous irradiation par un rayonnement X (Figure II-20-a). Ces énergies de liaison varient en fonction de l'environnement chimique des éléments photoionisés et de leur degré d'oxydation. La grande sensibilité à la surface de cette technique découle des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans la matière (0,5 à 2,5 nm), ainsi, cette spectroscopie ne caractérise que les premières couches atomiques du matériau. Le libre parcours moyen définit la profondeur d'échappement des photoélectrons. Le principe de l'XPS est le suivant (Figure II-20-b) : sous l'effet d'une radiation incidente $h\nu$ du domaine des rayons X (ou UV), un atome est ionisé et émet un électron appelé photoélectron.

Le spectre XPS reporte un nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie. Les sources de photons de laboratoire les plus couramment utilisées sont les raies non monochromatisées Kα émises soit par des cibles d'aluminium ou de magnésium (d'énergies respectives 1253,6 eV et 1486,6 eV). L'XPS recueille principalement les électrons provenant des niveaux de cœur, dont la section efficace de photoionisation, ou probabilité de photoémission, est la plus élevée. La section efficace de photoionisation [83], qui varie avec l'énergie de liaison, est beaucoup plus faible pour l'enregistrement des électrons de valence.

L'énergie de liaison (Figure II-21) du photoélectron est déduite de l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre à partir de la relation suivante :

(22) $$h\nu = E_c + E_l^F + \phi_{spectro}$$

$h\nu$	énergie des photons incidents
E_c	énergie cinétique du photoélectron éjecté
E_l^F	énergie de liaison de l'électron éjecté, définie par rapport au niveau de Fermi, pour un solide
$\phi_{spectro}$	travail de sortie du spectromètre

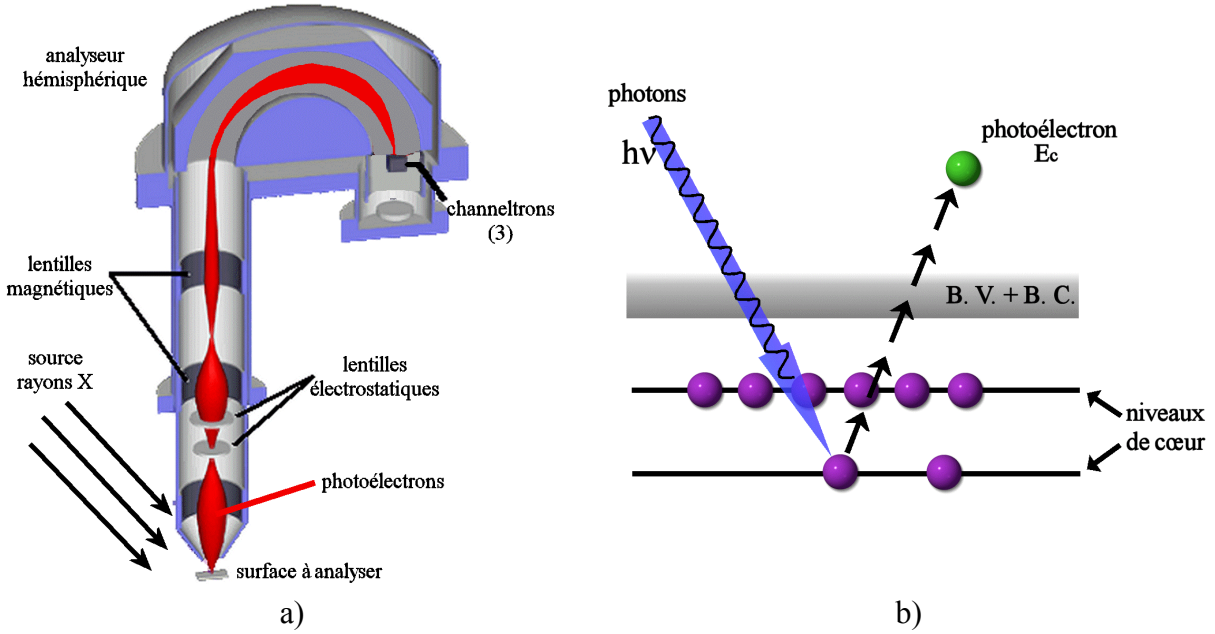


Figure II-20 : Principe de la photoémission :a) schéma du spectromètre (d'après Thermo VG Scientific), b) schéma de principe de la photoémission. (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction).

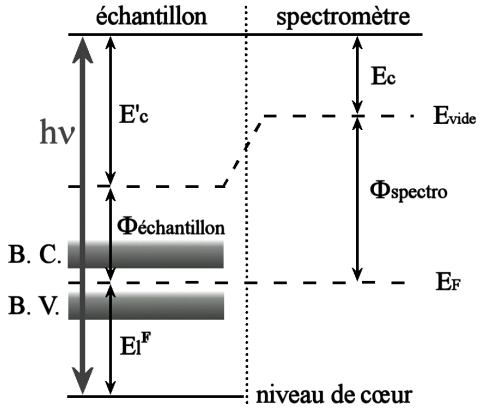


Figure II-21 : Schéma de répartition des énergies dans l'échantillon et dans le spectromètre, l'énergie de liaison étant référencée par rapport au niveau de Fermi. (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction).

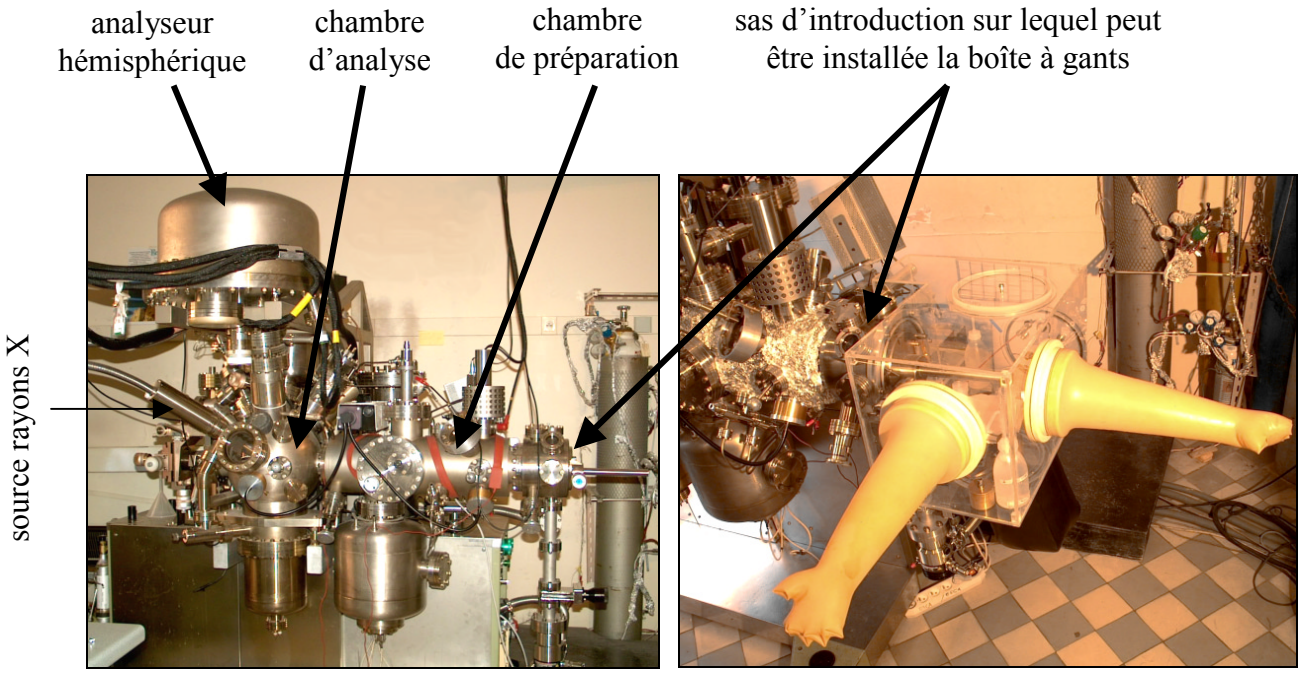
La relation (22) permet de déterminer l'énergie de liaison d'une orbitale relative au niveau de Fermi du solide analysé. La valeur du travail d'extraction du spectromètre utilisé est déterminée par l'utilisation de solides de référence : l'or avec Au $4f_{7/2}$ à 84,0 eV , l'argent avec Ag $3d_{5/2}$ à 368,3 eV et le cuivre à Cu $2p_{3/2}$ à 932,8 eV. Dans le cas du spectromètre utilisé, le travail de sortie est de 4,2 eV. L'énergie de liaison, en première approche, est caractéristique de la nature de l'atome dont provient le photoélectron.

Cette spectroscopie nous renseigne également sur l'état chimique des éléments. Lorsqu'un atome participe à une liaison, les niveaux d'énergies de ses électrons de valence sont perturbés par cette liaison (électrons mis en commun). Les interactions coulombiennes entre les différentes couches font que ces perturbations se propagent vers les électrons des

niveaux de cœur, ce qui se répercute sur leur énergie de liaison. Ainsi, un déplacement de la position du pic de cœur est observé en fonction des différents états et environnements chimiques des éléments engagés dans une liaison chimique. La variation du déplacement chimique dépend de la charge locale portée par l'atome dont le photoélectron est émis. Si l'élément est oxydé, il porte une charge locale positive et l'énergie de liaison des électrons de cœur de cet élément sera plus élevée.

b) Appareillage XPS

L'appareil utilisé est un spectromètre VG ESCALAB Mark II (Figure II-22). Il comporte trois chambres : un sas d'introduction rapide, une chambre de préparation et une chambre d'analyse. En complément, une boîte à gants peut être mise en place sur le sas d'introduction, permettant des entrées ou sorties d'échantillons à l'abri de l'air. Toutes les chambres peuvent être isolées l'une de l'autre par des vannes manuelles. Les régions des niveaux de cœur sont enregistrées avec une énergie de passage (CAE) de 20 eV, un incrément de mesure (step size) de 100 meV et une durée de comptage (channel time) de 100 ms. Le nombre de balayages varie de 10 pour les spectres enregistrés avec la source de rayons X Al Kα à 100 pour la source Mg Kα. La taille de la fenêtre d'analyse est de 3 x 5 mm en surface de l'échantillon à analyser pour un angle d'émergence de 90°. Les analyses XPS peuvent être effectuées sur plusieurs angles d'émergence des photoélectrons pour mettre en exergue les espèces présentes les plus en surface. Les analyses peuvent être couplées à des séquences d'abrasion ionique, par bombardement d'ions argon de manière à obtenir un profil des espèces en surface. Cette dernière méthode est utilisée dans le cas de couche dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur de résolution de l'XPS.



Bâti XPS ultravide **Boîte à gants**

Figure II-22 : Bâti XPS ultravide et boîte à gant permettant le transfert sous atmosphère inerte.

c) Traitement des données XPS

L'observation simple d'un spectre XPS permet d'obtenir des informations uniquement qualitatives. Pour obtenir des informations quantitatives précises, il est nécessaire de procéder à la décomposition d'un spectre XPS en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un état chimique de l'élément considéré. La difficulté de la décomposition des spectres est que plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et viennent ainsi perturber le spectre en lui ajoutant une structure secondaire. Elle peut être engendrée par les phénomènes suivants :

- ✓ les raies provenant des électrons de désexcitation Auger. Elles sont indépendantes du rayonnement incident et possèdent une énergie cinétique propre,
- ✓ les satellites dus à la non-monochromaticité du rayonnement X. Ces structures satellites sont aisément identifiables et peuvent être supprimées du spectre par une soustraction mathématique,
- ✓ les électrons affectés par des pertes inélastiques d'énergie à la sortie de l'échantillon analysé qui donnent lieu au fond continu et aux satellites de type shake-up et shake-off,
- ✓ les électrons émis par la radiation de Bremmstrahlung qui contribuent au fond continu : lorsqu'un électron passe au voisinage du noyau, il subit une accélération qui peut causer l'émission d'un photon, c'est le rayonnement de freinage.

Le fond continu peut être soustrait du spectre expérimental par un traitement mathématique spécial. Il est généralement basé sur la méthode proposée par Shirley et Bishop [84-86] qui établit un lien entre l'intensité du fond continu et l'aire contenue sous le(s) pics(s). Néanmoins, cette soustraction doit être effectuée avec précaution, car selon les paramètres entrés dans le modèle de calcul, les résultats peuvent être légèrement différents. Pour que ceci ne soit pas sujet à controverse, il est nécessaire de fixer une procédure qui sera identique pour l'ensemble des spectres traités afin que les erreurs éventuelles soient systématiques (10 itérations et convergence limite de 0,001).

Le spectre peut alors être décomposé en une série de pics élémentaires (fonction mathématique composée de gaussienne et de lorentzienne) de manière à ce que la somme des contributions ainsi proposée reproduise le spectre expérimental.

Ces pics sont caractérisés par les paramètres suivant : $\mathbf{E_l}$ pour l'énergie de liaison (eV), **FWHM** pour la largeur à mi hauteur (Full Width Half Maximum) et **G/L** le taux de mélange entre un pic complètement Gaussien et complètement Lorentzien.

Des paramètres supplémentaires permettent de donner une asymétrie du pic mathématique vers les hautes énergies de liaison. Deux paramètres sont utilisés :

- ➢ **T/Hgt** définit le taux de queue constant, c'est-à-dire la hauteur finale de la queue vers les hautes énergies de liaison. Ce paramètre varie de 0 à 100% de la hauteur maximal du pic.
- ➢ **T/ Exp** traduit la forme exponentielle de la queue. Ce paramètre est défini de 0 à 100%.

Un troisième paramètre, **T/Mix**, définit le taux de mélange entre ces deux paramètres (100 % correspond uniquement à l'influence de **T/Hgt** et 0% correspond uniquement à l'influence de **T/Exp**).

d) Intensité des signaux

Le spectre XPS une fois décomposé en ses contributions élémentaires (au sens chimique) peut être traité quantitativement. L'intensité de chaque pic (proportionnelle à l'aire contenue sous chacun d'entre eux) est reliée à la quantité d'éléments émetteurs en surface.

L'intensité des photoélectrons émis par un élément *N* dans une matrice *M* est décrite par l'équation suivante :

(23) $$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot \int D_N^M(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M . \sin\beta}\right) dz$$

k	constante caractéristique du spectromètre ne dépendant pas de l'élément considéré,
β	angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence),
$A(\beta)$	aire de l'échantillon analysée (cm^2), $A(\beta)=A'/\sin\beta$, A' étant l'aire analysée avec un angle d'émission des photoélectrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon,
F	flux de photons ($s^{-1}.cm^{-2}$),
$T(E_c)$	facteur de transmission de l'analyseur (cette valeur dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé),
$D_N^M(z)$	densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur z ($at.cm^{-3}$),
σ_N	section efficace de photoionisation (cm^2) pour un élément N et un niveau de cœur donné [83],
z	variable caractéristique de la profondeur analysée du matériau,
λ_N^M	libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de N dans la matrice M (cm).

A partir de cette équation, il est possible d'envisager plusieurs configurations :

Cas d'un matériau homogène

$D_N^M(z)$ est alors constante dans toute l'épaisseur et celle-ci est infinie (par rapport au libre parcours moyen inélastique des électrons), l'équation (23) peut s'intégrer de *0* à l'*infini* pour donner l'**intensité de *N* émise par la matrice *M*** :

(24) $$I_N^{M,\infty} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \cdot \int_0^\infty \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin\beta}\right) \cdot dz$$

soit en intégrant :

(25) $$I_N^{M,\infty} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \sin\beta$$

(26) $$I_N^{M,\infty} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M$$

✘ Cas d'un matériau sous forme d'une couche d'épaisseur *d* de composition homogène

$D_N^M(z)$ est constante dans toute l'épaisseur *d*, la formule précédente peut s'intégrer de *0* à *d* pour donner l'**intensité de *N* émise par la couche *M*** d'épaisseur d:

(27) $$I_N^{M,d} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \cdot \sin\beta}\right) \cdot dz$$

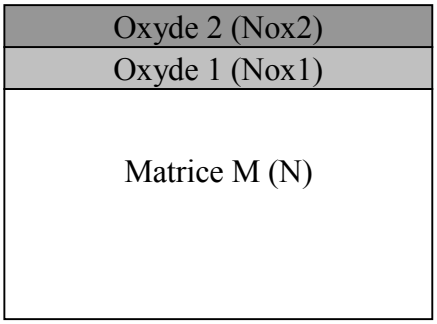
soit en intégrant :

(28) $$I_N^{M,d} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \sin\beta \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^M \cdot \sin\beta}\right)\right)$$

(29) $$I_N^{M,d} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot \sigma \cdot D_N^M \cdot \lambda_N^M \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_N^M \cdot \sin\beta}\right)\right)$$

✘ Cas d'un système comportant deux couches d'oxydes (Oxyde 1 et Oxyde 2) sur une matrice infinie M

Dans cet exemple, les trois composés considérés sont la matrice *M* constituée de *N*, l'oxyde 1 constitué de *Nox1* (forme oxydée de *N*) et l'oxyde 2 constitué de *Nox2* (forme oxydée de *N*). Les épaisseurs respectives des couches d'oxyde sont d_{ox1} et d_{ox2}.



L'**intensité de *N* émise par la matrice *M*** est donnée par :

(30)

$$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^M \cdot \sigma_N \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \int_{d_{ox1}+d_{ox2}}^{\infty} \exp\left(\frac{-(z-(d_{ox1}+d_{ox2}))}{\lambda_N^M \cdot \sin\beta}\right) \cdot dz$$

soit en intégrant :

(31) $$I_N^M = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^M \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^M \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \sin\beta$$

(32) $$I_N^M = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^M \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^M \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right)$$

L'**intensité de *N* émise par l'oxyde 1** est donnée par :

(33) $$I_N^{Nox1} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox1} \cdot \sigma_N \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \int_{d_{ox2}}^{d_{ox1}+d_{ox2}} \exp\left(\frac{-(z-d_{ox2})}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right) \cdot dz$$

soit en intégrant :

(34)
$$I_N^{Nox1} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox1} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{Nox1} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \sin\beta$$

(35) $$I_N^{Nox1} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox1} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{Nox1} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

L'**intensité de N émise par l'oxyde 2** est donnée par :

(36) $$I_N^{Nox2} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox2} \cdot \sigma_N \cdot \int_0^{d_{ox2}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot dz$$

soit en intégrant :

(37) $$I_N^{Nox2} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox2} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{Nox2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \sin\beta$$

(38) $$I_N^{Nox2} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox2} \cdot \sigma_N \cdot \lambda_N^{Nox2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_N^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

En appliquant les mêmes formules à l'oxygène, l'**intensité de O émise par l'oxyde 1** est donnée par :

(39)
$$I_O^{Nox1} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_O^{Nox1} \cdot \sigma_O \cdot \lambda_O^{Nox1} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_O^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_O^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \sin\beta$$

(40) $$I_O^{Nox1} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_O^{Nox1} \cdot \sigma_O \cdot \lambda_O^{Nox1} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_O^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_O^{Nox1} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

L'**intensité de O émise par l'oxyde 2** est donnée par :

(41) $$I_N^{Nox2} = k \cdot A(\beta) \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox2} \cdot \sigma_O \cdot \lambda_O^{Nox2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_O^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \sin\beta$$

(42) $$I_N^{Nox2} = k \cdot A' \cdot F \cdot T(E_c) \cdot D_N^{Nox2} \cdot \sigma_O \cdot \lambda_O^{Nox2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox2}}{\lambda_O^{Nox2} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

Dans le cas particulier du spectromètre utilisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, le facteur de transmission est donné par la relation de Deroubaix et Marcus [87] :

(43) $$T = k \cdot (E_c)^{0,54}$$

Or le libre parcours moyen, défini par Seah et Dench [88,89] varie en $E_c^{0,5}$ dans le cas des énergies cinétiques supérieures à 150 eV. Donc dans le suite de ce travail le rapport λT sera considéré comme constant, quel que soit l'élément étudié.

Ainsi en effectuant le rapport des équations (32) et (35), l'**épaisseur équivalente de l'oxyde 1** est donnée par :

(44) $$d_{ox1} = \lambda_N^{Nox1} \cdot \sin(\beta) \cdot \ln\left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{Nox1}} \cdot \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{Nox1}} \cdot \frac{I_N^{Nox1}}{I_N^M}\right)$$

Et de même pour les équations (32) et (38) , l'**épaisseur équivalente de l'oxyde 2** est donnée par :

(45) $$d_{ox2} = \lambda_N^{Nox2} \cdot \sin(\beta) \cdot \ln\left(1 + \frac{D_N^M}{D_N^{Nox2}} \cdot \frac{\lambda_N^M}{\lambda_N^{Nox2}} \cdot \frac{I_N^{Nox2}}{I_N^M} \cdot \exp\left(\frac{-d_{ox1}}{\lambda_N^{Nox1} \cdot \sin(\beta)}\right)\right)$$

Le libre parcours moyen inélastique d'un photoélectron, émis par un élément *N* dans une matrice *M* est calculé à partir de la formule empirique de Seah et Dench [88,89] :

(46) $$\lambda_N^M = \frac{A}{E_c^2} + B \cdot E_c^{1/2}$$

E_c énergie cinétique du niveau de cœur de l'élément considéré.

Pour des énergies de cinétiques supérieures à 150 eV, le terme $\frac{A}{E_c^2}$ est négligeable. Ainsi, Seah et Dench [88,89] ont publié la relation suivante :

(47) $$\lambda_N^M = a \cdot K \cdot \sqrt{a \cdot E_c}$$

a épaisseur d'une monocouche atomique de métal, ou d'oxyde (nm),
K pour les éléments inorganiques (métaux, alliages…) : K =0,41,
pour les composés inorganiques (oxydes…) : K=0,55.

La valeur de *a* peut être calculée à l'aide de la formule suivante, qui ne rend pas compte des caractéristiques structurales du matériau (isotropie) :

(48) $$a=\sqrt[3]{\frac{A\cdot 10^{21}}{\rho\cdot n\cdot N}} \text{ (nm)}$$

A	masse molaire de l'élément ou du composé ($g.mol^{-1}$),
ρ	masse volumique de l'élément ou du composé ($g.cm^{-3}$),
n	nombre d'atomes dans la molécule,
N	nombre d'Avogadro ($=6,022.10^{23}$).

Dans le cas d'un alliage monocristallin, les calculs des libres parcours moyens doivent tenir compte de la structure cristallographique du matériau (ou de l'oxyde). Les valeurs des monocouches atomiques *a* utilisées dans l'équation (47) sont alors les valeurs des distances réticulaires (pour le monocristal d'Inconel 600 : $a_{(111)}$= 0,205 nm et pour l'oxyde de chrome α-Cr_2O_3 $a_{(0001)}$= 0,226 nm). L'ensemble des données physiques utilisées pour calculer les épaisseurs de monocouches *a* est rassemblé dans le Tableau II-7. En connaissant les énergies cinétiques :

- ✓ du nickel Ni $2p_{3/2}$ (avec Al Kα 633,6 eV et avec Mg Kα 400,6 eV),
- ✓ du chrome Cr $2p_{3/2}$ (avec Al Kα 912,6 eV et avec Mg Kα 679,6 eV),
- ✓ du fer Fe $2p_{3/2}$ (avec Al Kα 779,6 eV et avec Mg Kα 546,6 eV),
- ✓ de l'oxygène O 1s (avec Al Kα 955,6 eV et avec Mg Kα 722,6 eV),

les calculs des libres parcours inélastiques moyens sont présentés dans les Tableau II-8 et Tableau II-9.

Élément ou composé	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ($g.cm^3$)	K utilisé dans (47)
Ni	58,69	8,92	0,41
Cr	52,00	7,17	0,41
Fe	55,85	8,80	0,41
Alliage 600	57,24	8,56	0,41
Alliage 690	56,26	8,42	0,41
Alliage 800	55,84	8,20	0,41
NiO	74,69	6,67	0,55
$Ni(OH)_2$	92,69	4,17	0,55
Cr_2O_3	151,99	5,27	0,55
$Cr(OH)_3$	103,00	2,90	0,55
Fe_2O_3	159,69	4,59	0,55
Fe_3O_4	231,54	5,24	0,55
B_2O_3	69,92	2,46	0,55

Tableau II-7 : Données physiques utilisées lors des calculs des épaisseurs de monocouche atomique.

Al Kα		Matrice												
		Ni	Cr	Fe	All600	All690	All800	NiO	$Ni(OH)_2$	Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	B_2O_3
Élément	Ni $2p_{3/2}$	1,08	1,13	1,06	1,09	1,09	1,10	1,33	1,19	1,35	1,27	1,49	1,42	1,35
	Cr $2p_{3/2}$	1,29	1,36	1,27	1,31	1,30	1,32	1,60	1,43	1,63	1,53	1,79	1,70	1,61
	Fe $2p_{3/2}$	1,20	1,26	1,18	1,21	1,21	1,22	1,48	1,32	1,50	1,41	1,65	1,57	1,49
	O 1s	1,32	1,39	1,30	1,34	1,34	1,35	1,64	1,46	1,66	1,56	1,83	1,74	1,65

Mg Kα		Matrice												
		Ni	Cr	Fe	All600	All690	All800	NiO	$Ni(OH)_2$	Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	B_2O_3
Élément	Ni $2p_{3/2}$	0,86	0,90	0,84	0,86	0,86	0,87	1,06	0,95	1,08	1,01	1,18	1,13	1,07
	Cr $2p_{3/2}$	1,12	1,17	1,10	1,13	1,13	1,14	1,38	1,23	1,40	1,32	1,54	1,47	1,39
	Fe $2p_{3/2}$	1,00	1,05	0,98	1,01	1,01	1,02	1,24	1,10	1,26	1,18	1,38	1,32	1,25
	O 1s	1,15	1,21	1,13	1,16	1,16	1,17	1,43	1,27	1,45	1,36	1,59	1,51	1,44

Tableau II-8 : Libres parcours moyens inélastiques en nm sans considérations structurales pour les niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ et de O 1s dans différents environnements (matrice) lors de l'utilisation d'une source Al Kα (1486,6 eV) ou Mg Kα (1253,6 eV).

Al Kα		Matrice	
		Monocristal (111)	*Cr_2O_3 (0001)*
Élément	Ni $2p_{3/2}$	0,96	1,28
	Cr $2p_{3/2}$	1,15	1,79
	Fe $2p_{3/2}$	1,06	1,65
	O 1s	1,18	1,83

Mg Kα		Matrice	
		Monocristal (111)	*Cr_2O_3 (0001)*
Élément	Ni $2p_{3/2}$	0,76	1,18
	Cr $2p_{3/2}$	0,99	1,54
	Fe $2p_{3/2}$	0,89	1,38
	O 1s	1,02	1,59

Tableau II-9 : Libres parcours moyens inélastiques en nm avec considérations structurales pour les niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ et de O 1s dans différents environnements (matrice) lors de l'utilisation d'une source de rayons X Al Kα (1486,6 eV) ou Mg Kα (1253,6 eV).

2. Analyse par réaction nucléaire : NRA

Les analyses par réaction nucléaire ont été effectuées au Groupe de Physique des Solides (GPS) des Universités Paris VI et Paris VII.

a) Principe

L'analyse nucléaire par faisceau d'ions se base sur l'interaction particule chargée/matière. Ces particules peuvent être de différente nature (O, H, He…). Lorsqu'une particule d'énergie E_0 et de masse m_i vient frapper la surface d'un matériau, elle ralentit puis s'implante à une profondeur appelée parcours. Au-delà de cette distance, qui est fonction de la particule incidente, de E_0, et du milieu, la particule a totalement perdu son énergie.

Un matériau est dit mince quand son épaisseur est inférieure au parcours (respectivement épais quand son épaisseur est supérieure au parcours).

Les particules incidentes interagissent de trois manières avec la matière :

- ✓ ionisation et excitation des atomes du matériau,
- ✓ diffusion élastique avec les noyaux,
- ✓ réaction nucléaire.

C'est cette dernière interaction qui est utilisée dans le cas de l'analyse par réaction nucléaire.

b) Description

La production de particules chargées est réalisée à l'aide d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff (Figure II-23) : les peignes P, situés à la partie inférieure de la courroie, et portés à quelques keV créent des charges électrostatiques positives, qui sont transportées par la courroie isolante C et récupérées par les peignes de décharge dans la tête haute tension P. Ces charges sont alors acheminées vers la chaîne de résistances pour créer un champ électrique linéaire. A la tête de ce champ, un gaz est ionisé et les particules produites vont pouvoir être accélérées à l'aide du champ électrique linéaire. A la sortie, le faisceau d'ions est dévié grâce à un électroaimant hémisphérique pour le diriger dans la chambre de collision désirée. Cet électroaimant permet aussi de sélectionner les particules en fonction de leur énergie.

Dans le cas de l'analyse par réaction nucléaire, les particules incidentes passent la barrière coulombienne pour réagir avec les atomes. La chaleur de la réaction est nulle. Pour le dosage de l'oxygène, le faisceau utilisé est constitué de deutérons dont l'énergie (E_o) est comprise entre 850 et 900 keV, sa taille est de 1 mm² de diamètre (Figure II-24). La réaction nucléaire considérée est ${}^{16}_{8}O(d,p){}^{17}_{8}O$ qui produit un proton p^+ d'énergie E_p. Ces protons sont détectés à un angle de 150° par un détecteur placé à 5 cm de la cible (échantillon) et dont la surface de capture est de 3 cm².

Le principe du dosage de l'oxygène consiste à comptabiliser le nombre de protons provenant de la réaction nucléaire et à le comparer à celui obtenu sur un échantillon de référence (oxyde de tantale, dont la quantité d'oxygène est connue). Cette méthode d'analyse permet une mesure précise de la quantité d'oxygène. La résolution en profondeur est de 1 à 2 µm. L'incertitude sur la mesure est de l'ordre de 0,015 %. En connaissant le nombre d'atomes d'oxygène, la composition chimique, la densité et la masse molaire, il est possible d'obtenir l'épaisseur de la couche d'oxyde présente sur l'échantillon analysé.

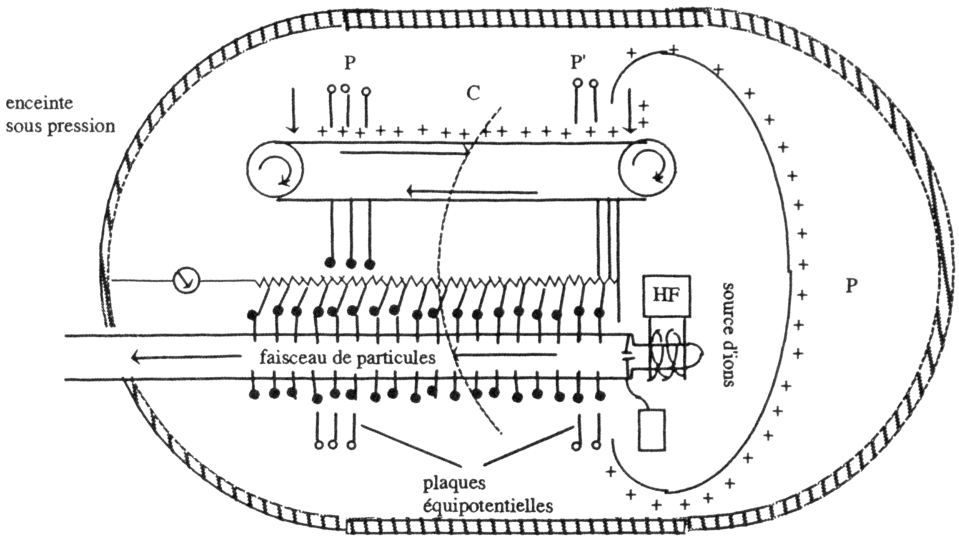


Figure II-23 : Les principaux constituants d'un accélérateur de type Van de Graaff.

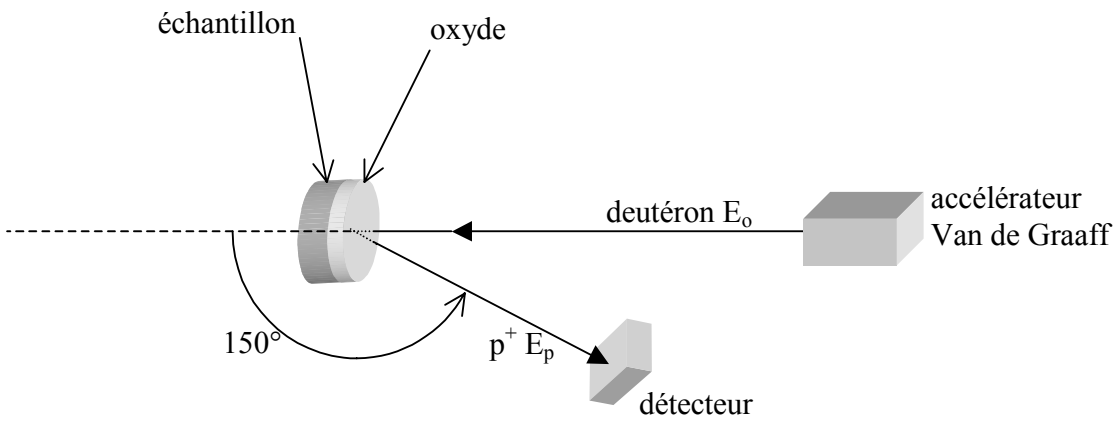


Figure II-24 : Représentation schématique du dosage de l'oxygène lors de l'analyse par réaction nucléaire.

3. Microscopie à effet tunnel : STM

La microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) est une technique mise au point par Binnig et Rohrer [90] en 1982. Cette technique permet de mesurer la topographie de la surface d'un matériau conducteur. Le grand intérêt de la microscopie STM provient de la possibilité d'observer la surface de manière locale avec une très haute résolution latérale, c'est-à-dire à l'échelle atomique. L'appareil utilisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces est un Molecular Imaging contrôlé par un Nanoscope E (Digital Instrument).

a) Principe

L'effet tunnel est un phénomène physique prévu par la mécanique quantique. Il est une conséquence de la dualité onde-corpuscule et se manifeste lorsqu'une particule traverse une barrière de potentiel d'énergie supérieure à l'énergie de la particule. La particule peut traverser par effet tunnel cette région interdite si la fonction d'onde qui lui est associée s'étend dans un domaine de dimension comparable à celui de la barrière à franchir. Dans le cas du STM, cet effet va se manifester par le passage d'un courant à travers l'espace vide entre deux électrodes portées à des potentiels différents et séparées par une distance de quelques dixièmes de nanomètres. La fonction d'onde des électrons dans un solide conducteur, solution de l'équation de Schrödinger, ne s'annule pas brusquement à la surface. La probabilité de présence d'un électron en dehors du solide n'est pas nulle et s'écrit pour une distance z et pour un électron d'énergie inférieure à $e\phi$:

(49) $$\psi = A \cdot \exp\left(-2 \cdot \pi \cdot z \frac{\sqrt{2 \cdot m_o \cdot e\phi}}{h}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot \pi \cdot z}{\lambda}\right)$$

A	constante,
z	distance de l'électron à la surface,
m_o	masse de l'électron,
$e\phi$	travail de sortie,
λ	longueur d'onde associée à l'électron d'énergie $e\phi$.

L'intensité du courant tunnel est donné par :

(50) $$I = f(V) \cdot \exp\left(\frac{-4 \cdot \pi \sqrt{2 \cdot m_o \cdot e\phi}}{h} s\right)$$

$f(V)$	fonction de la densité d'état dans les deux électrodes,
s	distance entre pointe et surface.

L'équation (50) peut s'écrire en première approximation, $I = f(V) \cdot \exp\left(-s \cdot \sqrt{e\phi}\right)$ avec ϕ et V en Volt et s en Å. Elle permet, sous cette forme, de comprendre le principe de fonctionnement du microscope. Cependant l'expression exacte du courant tunnel doit tenir compte de la densité des états électroniques au niveau de Fermi par unité de volume de la pointe [91,92].

b) Description du microscope à effet tunnel

La Figure II-25 représente le schéma de fonctionnement d'un microscope. Une pointe sonde, montée sur une cale piézo-électrique composée d'un trièdre de tubes piézo-électriques, est approchée suivant la normale à la surface de l'échantillon. Lorsque la distance s entre la pointe et l'échantillon est suffisamment faible, les électrons appartenant à la cathode, situés dans les états énergétiques proches du niveau de Fermi vont passer par effet tunnel vers des états inoccupés de l'anode. Les deux solides n'étant pas en contact, les électrons concernés doivent impérativement traverser une barrière de potentiel. Le courant tunnel mesuré est inférieur à 10 nA. Comme l'indique l'équation (50), il existe une dépendance exponentielle du courant avec la distance entre la pointe et l'échantillon. Une boucle d'asservissement

permet, par l'intermédiaire d'un tube piézo-électrique disposé suivant la normale à la surface, de contrôler la position de la pointe et de stabiliser la distance de manière à maintenir le courant tunnel constant. Deux autres tubes piézo-électriques disposés latéralement à la surface permettront de balayer celle-ci. La mesure du courant est enregistrée à chaque incrément du déplacement latéral et la position de la pointe ajustée au courant de référence imposé par l'utilisateur. La Figure II-26 donne une représentation schématique du mode d'acquisition à courant constant. Le système informatique (ordinateur et interface) permet de piloter, d'acquérir, de visualiser et de traiter les données. Un autre mode d'acquisition est aussi possible, il consiste à balayer la surface à une distance fixe entre la pointe et l'échantillon et à mesurer le courant tunnel.

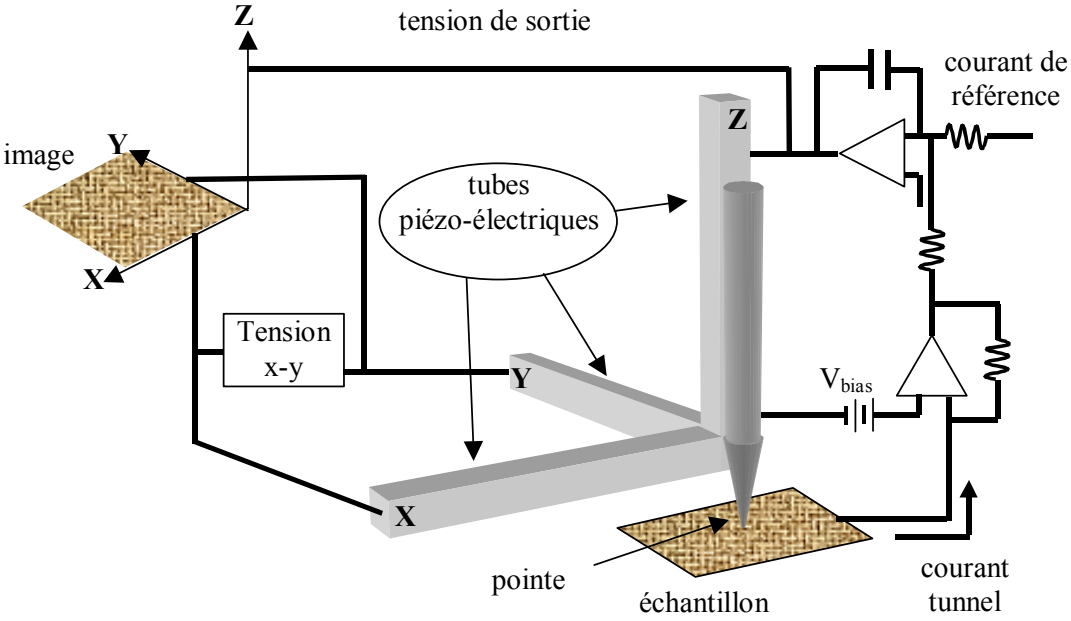


Figure II-25 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel.

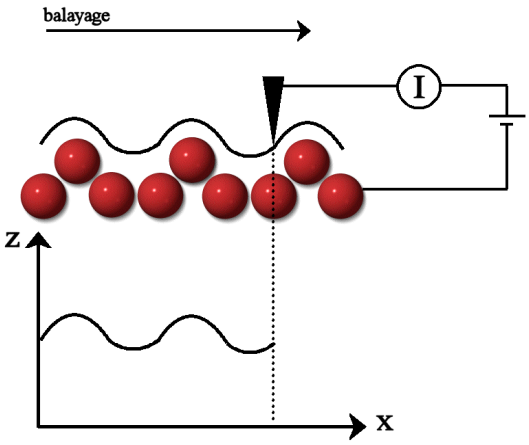


Figure II-26 : Représentation schématique du fonctionnement du STM en mode courant constant.

4. Microscopie à force atomique : AFM

La microscopie à force atomique est une technique d'imagerie à haute résolution qui permet d'obtenir des images topographiques de la surface d'un échantillon conducteur ou

isolant (contrairement au microscope à effet tunnel) avec une grande résolution latérale de 1 à 10 nm. Il peut être utilisé dans divers milieu tels que air, liquide, vide…

a) Principe

La microscopie à force atomique utilise le principe des forces d'interactions de van der Waals. Lorsqu'une pointe est placée au voisinage d'une surface, l'interaction est dans un premier temps attractive et varie en $1/d^2$ avec d la distance entre la pointe et la surface, puis lorsque celle-ci diminue jusqu'à être de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les forces de répulsions ioniques deviennent prédominantes.

b) Description du microscope à force atomique

La Figure II-27 représente le fonctionnement d'un microscope à force atomique. Une pointe (cantilever) est approchée de la surface. Les forces d'interaction vont faire courber le levier d'une manière proportionnelle à la force d'interaction. Pour la mesurer, un laser vient se réfléchir sur les bras de levier du cantilever, permettant, à l'aide d'une photodiode, de mesurer la déviation du laser par rapport à la position initiale (sans force en présence) et donc de mesurer la force mise en jeu entre la surface et la pointe. Ces forces sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} N. Dans le cas de l'appareillage utilisé, l'échantillon est placé sur la cale piézo-électrique. Une boucle d'asservissement placée entre la photodiode et le tube piézoélectrique Z va permettre de maintenir constante la force entre la pointe et la surface lors du balayage sur la surface. C'est le mode d'acquisition à force constante. Il existe, de la même manière que pour le STM, un mode d'acquisition à distance constante, dans lequel seule la force est mesurée.

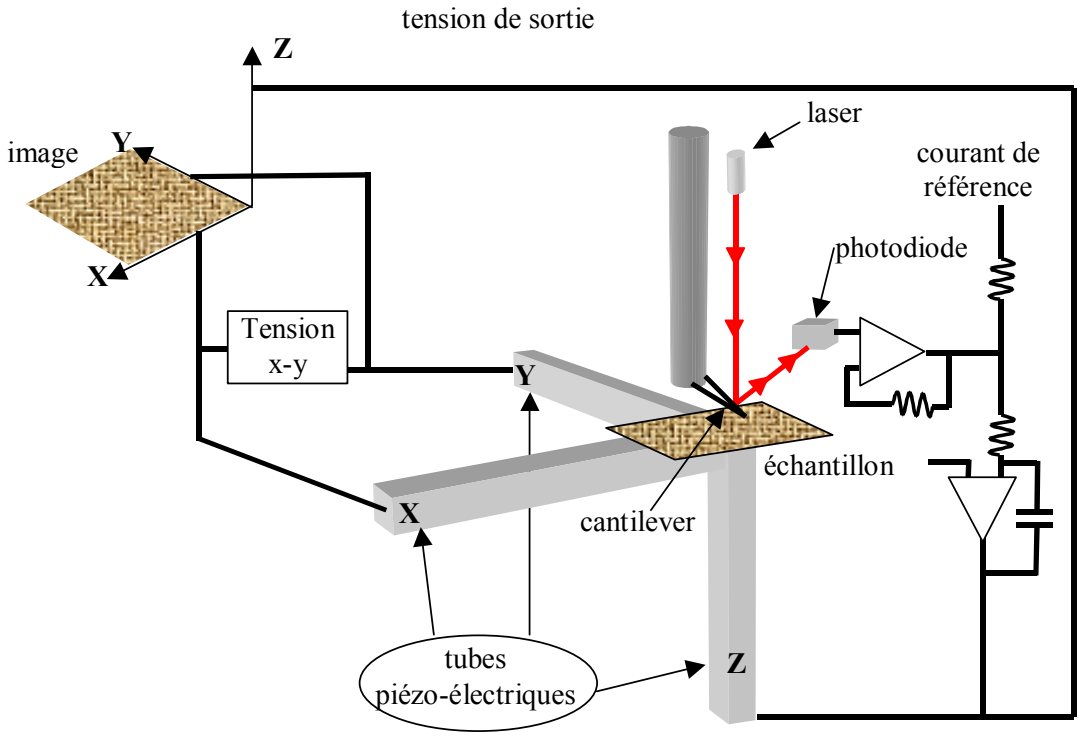


Figure II-27 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

CHAPITRE III :

STADES INITIAUX DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES

III. STADES INITIAUX DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences d'oxydation menées à temps courts, sur des alliages inoxydables et des métaux purs, en milieu liquide à haute température et à haute pression, simulant les conditions du milieu primaire des générateurs de vapeur des centrales nucléaires à eau pressurisée (REP/PWR). Dans un premier temps, nous présentons globalement les informations issues des analyses XPS, puis nous développons la méthodologie utilisée pour le traitement des mesures XPS sur les échantillons, dans nos conditions expérimentales. Ce modèle est ensuite validé par l'excellent accord entre les données expérimentales (spectres bruts XPS des niveaux de cœur) et la recomposition des spectres, en tenant compte, par le calcul, des épaisseurs équivalentes des différentes sous-couches ainsi que de leur composition atomique précise.

A. Présentation des résultats

L'ensemble des essais réalisés en oxydation dans le micro-autoclave est présenté dans le Tableau III-1. Ce tableau reprend les différents matériaux utilisés ainsi que les conditions opératoires de chaque essai.

1. Types de spectres enregistrés

Les résultats obtenus par analyse XPS sur les échantillons de métaux purs apportent une information essentielle : l'oxyde formé dans le micro-autoclave est ultramince, de l'ordre du nanomètre. En effet, la spectroscopie XPS étant une analyse d'extrême surface (§II.C.1.a) page 62), la coexistence, sur un même spectre, d'un des éléments métalliques, d'une contribution oxydée et d'une contribution métallique traduit le caractère ultramince de la couche. Sur l'échantillon de chrome, Figure III-1 a), et sur l'échantillon de nickel, Figure III-1 b), le pic du niveau de cœur enregistré présente deux contributions : à basse énergie de liaison, les photoélectrons issus de la matrice métallique et, à haute énergie, les photoélectrons provenant de la couche d'oxyde et/ou d'hydroxyde.

Les alliages Inconel (600 et 690) oxydés dans le micro-autoclave présentent, quant à eux, des résultats XPS, en terme d'espèces, comparables à ceux enregistrés sur les métaux purs. Dans un premier temps le spectre « général », Figure III-2, balayant l'ensemble des énergies de liaison, met en évidence la nature de toutes les espèces présentes en surface, grâce à leurs pics de niveaux de cœur. Ces principaux éléments sont les éléments métalliques constitutifs de l'alliage (nickel, chrome et fer). Aux pics majoritaires correspondant aux niveaux de cœur s'ajoutent ceux provenant de la désexcitation Auger (Auger du nickel).

Matériau	Réf / Coulée	$[H_3BO_3]$ ($mg.L^{-1}$)	[LiOH] ($mg.L^{-1}$)	$P(H_2)$ x 10^{-5} (Pa)	Température (°C)	Durée (min)
Cr	GoodFellow	1200	2	0,3	325	0,3
		1200	2	0,3	325	0,9
		1200	2	0,3	325	1,4
		1200	2	0,3	325	3,9
		1200	2	0,3	325	7
Ni	GoodFellow	1200	2	0,3	325	2,2
		1200	2	0,3	325	4,8
		1200	2	0,3	325	10,6
Inconel 600	WF422	1200	2	0,3	325	0,4
		1200	2	0,3	325	1,2
		1200	2	0,3	325	5,6
		1200	2	0,3	325	6,5
		1200	2	0,3	325	8,2
		1200	2	0,3	309	4,4
		1200	2	0,3	316	1,8
		1200	2	0	325	1,7
Inconel 690	WH714	1200	2	0,3	325	0,2
		1200	2	0,3	325	0,9
		1200	2	0,3	325	2,6
		1200	2	0,3	325	7,9
		1200	2	0,3	305	0,5
		1200	2	0	325	1,3
	WF 887 (massique)	1200	2	0,3	325	0,8
	WH 799 (tube)	1200	2	0,3	325	2,2
Incoloy 800	RC545	1200	2	0,3	325	1,2
		1200	2	0,3	325	1,8
		1200	2	0,3	325	8
		1200	2	0,3	305	0,5
Monocristal type Inconel 600	ENSMSE	1200	2	0,3	325	1
		1200	2	0,3	325	1,7
		1200	2	0,3	325	3

Tableau III-1 : Liste des essais réalisés dans le micro-autoclave.

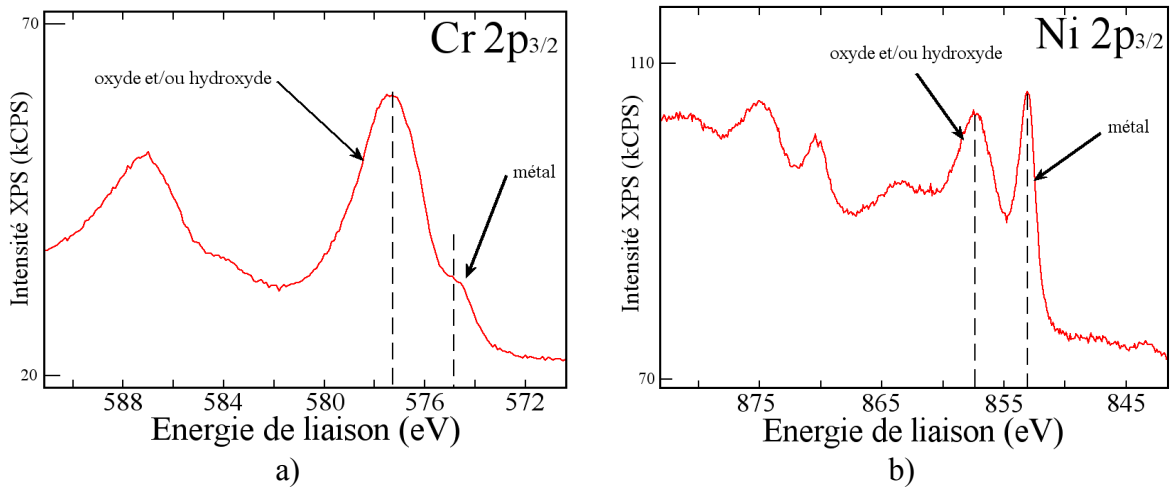


Figure III-1 : Spectres XPS enregistrés sur : a) le niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ d'un échantillon de chrome oxydé pendant 3,9 minutes dans le micro-autoclave et b) le niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ d'un échantillon de nickel pur oxydé pendant 4,8 minutes dans le micro-autoclave. Source de rayons X Al Kα.

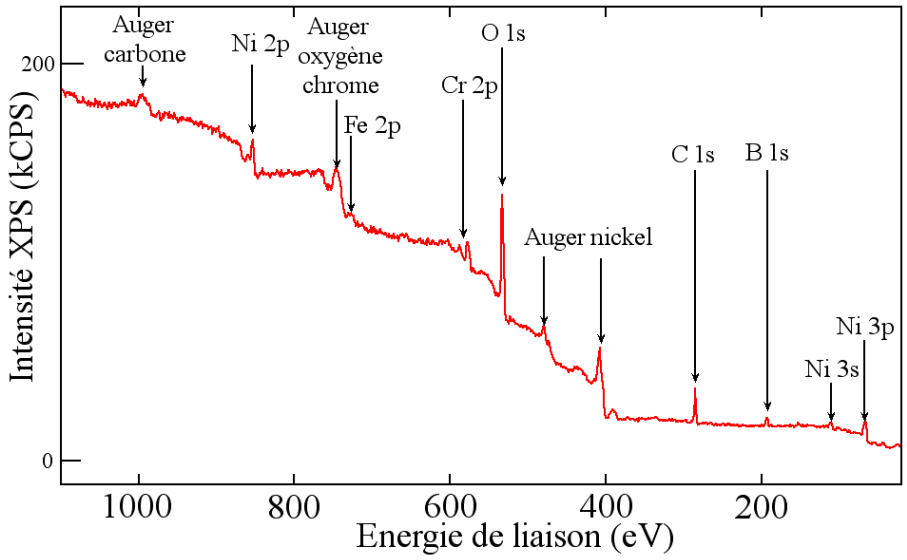


Figure III-2 : Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 oxydé pendant 1,2 minutes dans le micro-autoclave. Source de rayons X Mg Kα.

D'autres éléments sont aussi visibles tels que l'oxygène, le carbone et le bore. Les spectres de niveaux de cœur (Figure III-3) des éléments métalliques semblent similaires (pour le nickel et le chrome) à ceux enregistrés sur les surfaces de métaux purs : deux contributions principales, correspondant aux états métallique et oxydé sont visibles. Ceci traduit, comme précédemment, le caractère ultramince de la couche d'oxyde. Le signal provenant du fer est très peu intense, en conséquence, le rapport signal sur bruit est faible. La teneur nominale de cet élément dans la matrice étant bien inférieure à celle des autres éléments, son signal s'en trouve affecté. Néanmoins, comme pour le nickel et le chrome, les deux contributions précédemment observées (métallique et oxydé) sont aussi visibles. Les spectres enregistrés sur les autres éléments montrent la présence de carbone de contamination (type hydrocarbures aliphatiques) pouvant provenir du système de pompage à diffusion de l'enceinte ultravide. La solution utilisée lors des oxydations dans le micro-autoclave contient de l'acide borique et de l'hydroxyde de lithium. Ainsi la région du bore B 1s présente un pic traduisant la présence de bore en surface. En revanche, le lithium n'a jamais été détecté en surface. Ceci s'explique par plusieurs raisons : la faible quantité présente dans la solution d'oxydation (2 $mg.L^{-1}$) mais aussi par la faible section efficace de photoionisation (le facteur de Scofield [83] est de 0,06 avec la source Mg Kα) du niveau Li 1s, seul niveau à pouvoir être enregistré. Ainsi la présence de lithium ne peut pas être complètement exclue. Concernant la région de l'oxygène, son étude sera plus approfondie par la suite.

Comme nous le verrons par la suite, l'analyse du niveau de cœur du fer, avec la source de rayons X Al, présente des superpositions de pics Auger (du nickel) sur le niveau Fe $2p_{3/2}$, alors que la source de rayons X Mg entraîne la superposition de pics Auger (du chrome) sur le niveau de cœur Fe $2p_{1/2}$. Ainsi, pour les alliages contenant du fer, les analyses ont été effectuées en utilisant la source de rayons X dont l'anode est en magnésium (Mg Kα) pour les alliages (600, 690 et 800) et le monocristal, alors que pour les métaux purs les deux sources Al et Mg ont été utilisées. La source Mg (300 W) est plus faible en puissance que Al (600 W). Dans la suite du développement, la source de rayons X sera précisée uniquement si elle correspond à l'Al Kα, dans le cas contraire, il sera implicite que la source était Mg Kα.

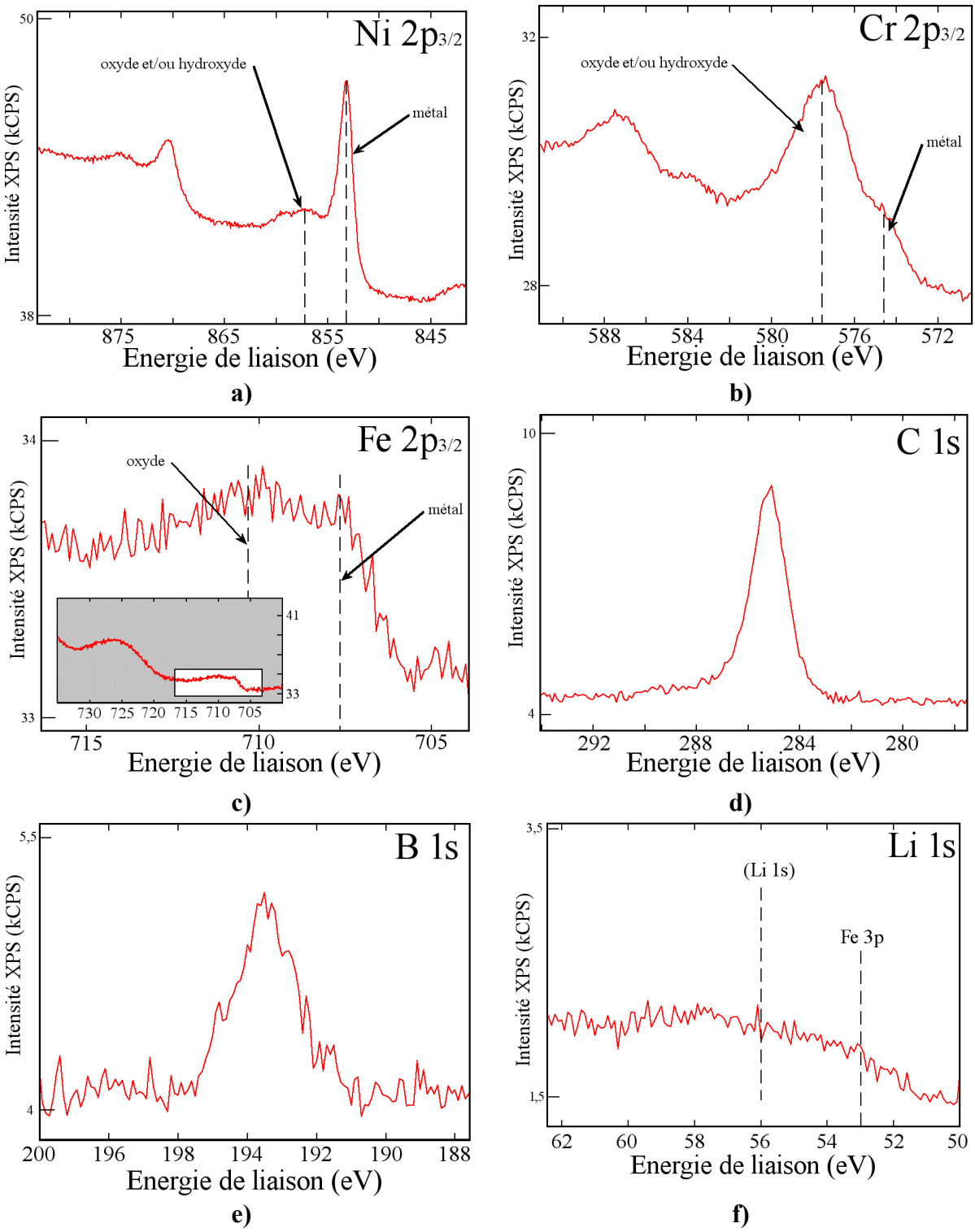


Figure III-3 : Spectres XPS des niveaux de cœur du a) nickel 2p, b) chrome 2p, c) fer 2p, d) carbone 1s, e) bore 1s et f) lithium 1s pour un échantillon d'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. Source de rayons X Mg Kα.

2. Décomposition des spectres XPS

Nous nous sommes intéressés aux spectres enregistrés sur les régions correspondant aux niveaux de cœur les plus intenses des éléments clés : Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, O 1s, C 1s et B 1s, à la fois pour les alliages mais aussi pour les métaux purs, nickel et chrome.

Pour l'ensemble des décompositions le fond continu Shirley [84-86] a été utilisé, avec les paramètres suivants : 10 itérations et convergence limite de 0,001.

Une méthode itérative a été mise en place pour décomposer les spectres et, ainsi, obtenir les meilleurs paramètres de décomposition de chacun des états chimiques présents dans les niveaux de cœur enregistrés : énergie de liaison, largeur à mi-hauteur, rapport Gaussien sur Lorentzien et éventuellement paramètres d'asymétrie dans le cas du Ni°, Cr° et Fe° (les niveaux de cœur des états métalliques non-oxydés présentent une asymétrie du pic du coté des plus grandes énergies de liaison). Pour un composé chimique donné, il correspond au moins un pic dans chacun des niveaux de cœur des éléments constitutifs de ce composé. Ainsi dans l'exemple de l'oxyde de chrome Cr_2O_3, une contribution apparaîtra dans le niveau de cœur O 1s et dans le niveau de cœur Cr 2p. Les intensités de ces pics sont liées entre elles par la stœchiométrie du composé, ou rapport atomique des éléments dans le composé. Nous avons systématiquement tenu compte de la stœchiométrie dans l'intensité des contributions. Pour tenir compte d'éventuels effets de charge induisant un déplacement de l'énergie de liaison par rapport aux données publiées, nous avons considéré que l'écart entre les énergies de liaison des éléments constitutifs d'un même composé devait être constant, quel que soit l'alliage ou le traitement d'oxydation. De manière itérative pour chacune des tentatives de décomposition des contributions élémentaires issues des autres niveaux de cœur (Ni oxydé, Cr oxydé et hydroxydé…), nous avons recomposé quantitativement le spectre de l'oxygène jusqu'à ce que la meilleure cohérence globale entre toutes les décompositions soit obtenue. Ainsi l'énergie de liaison de l'oxygène contenu dans un composé chimique (oxyde par exemple) sera donnée de manière relative par rapport à une autre énergie de liaison : par exemple, l'énergie de liaison de l'oxygène 1s dans Cr_2O_3 est égale à l'énergie de liaison du chrome $2p_{3/2}$ dans Cr_2O_3 moins la valeur de 46,1 eV d'après les données publiées. Les valeurs expérimentales obtenues et utilisées seront résumées et discutées dans les paragraphes suivants.

a) Nickel $2p_{3/2}$

La décomposition des spectres des niveaux de cœur du nickel $2p_{3/2}$ est une partie complexe de l'exploitation des résultats XPS. Une des particularités, en spectroscopie XPS, du niveau de cœur 2p du nickel est d'avoir un certain nombre de pics dits "satellites" de type shake-up (Figure III-4). Lors de la photoémission d'un électron de cœur, il y a réorganisation (relaxation) des électrons restant pour écranter le trou formé sur le niveau de cœur. Pour les cations des éléments de transition (métaux…), cette relaxation peut prendre la forme d'un transfert d'électrons issus des orbitales des ligands vers les orbitales de valence. Ce transfert de charge est essentiellement responsable des satellites intenses de type shake-up observés. Ces pics s'ajoutent alors à la structure primaire du spectre XPS formée par les niveaux de cœur.

Sur la Figure III-4, l'observation de la région du niveau de cœur du nickel $2p_{3/2}$ présente deux pics apparents aux énergies de liaison de 853,2 et 857,4 eV correspondant respectivement aux espèces : Ni° et Ni^{2+}.

Cette dernière espèce a été attribuée à l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$, dont l'énergie de liaison est légèrement décalée vers les hautes énergies.

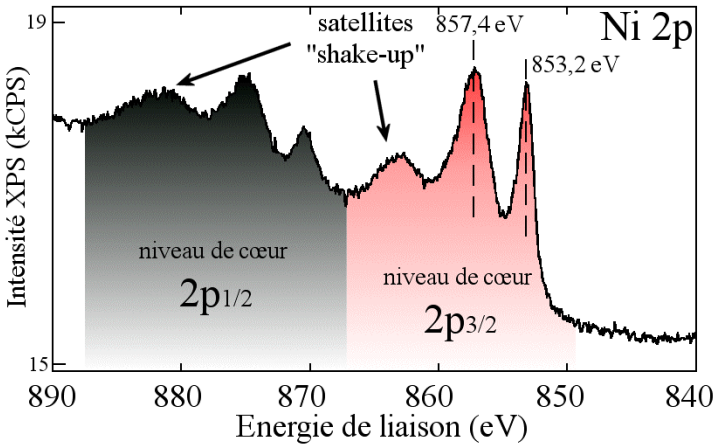


Figure III-4 : Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p pour un échantillon en Inconel 600 oxydé pendant 8,2 minutes dans l'eau à haute température et à haute pression.

Pour justifier ce choix, les différentes espèces envisageables ont été prises en compte et il a été retenu celle qui répondait au mieux à la méthode énoncée précédemment de recomposition globale. Ainsi nous avons considéré plusieurs espèces de nickel :

- ✓ spinelle mixte de type $(Ni, Fe)(Cr,Fe)_2O_4$,
- ✓ complexe mixte de nickel et bore,
- ✓ oxyde de nickel NiO,
- ✓ oxyde de nickel Ni_2O_3,
- ✓ hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$.

L'hypothèse de l'oxyde de type spinelle mixte a pu être éliminée par l'analyse XPS d'un échantillon de nickel pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression. Le spectre du Ni $2p_{3/2}$ (Figure III-5) présente deux contributions :

- ➢ métallique à 853,0 eV,
- ➢ oxydée à 857,7 eV.

Les autres régions d'analyse, chrome et fer, ne présentent pas de signaux qui auraient pu traduire une contamination de la surface de nickel par le micro-autoclave. La surface est donc uniquement composée de nickel +II. La comparaison entre deux analyses XPS d'angles d'émergence différents (90° et 45°) permet de mettre en évidence le composé le plus en surface, ici la forme oxydée du nickel. La faible intensité des signaux observés traduit soit une grande contamination de la surface (par le carbone ou par le bore par exemple) soit de mauvaises conditions expérimentales (problèmes liés au comptage des photoélectrons ou au mauvais positionnement de l'échantillon).

Nous pouvons également éliminer l'hypothèse d'un composé mixte de bore et de nickel en surface. En effet, l'analyse XPS (Figure III-6) d'un échantillon en alliage 600, oxydé à haute température et à haute pression mais dans l'eau pure (sans bore ni lithium) présente la même espèce de nickel oxydé à haute énergie de liaison.

Pour pouvoir statuer entre les composés NiO, Ni_2O_3 et $Ni(OH)_2$, des échantillons ont été oxydés de façon contrôlée et analysés par XPS. Les surfaces ainsi obtenues ont été considérées comme des références, nécessaires pour obtenir les paramètres de décomposition spectrale du Ni $2p_{3/2}$ dans différents environnements bien définis. Ainsi des échantillons de

nickel pur et d'alliage 600 ont subi une préparation de surface par polissage jusqu'à un grade d'1/4 de µm puis un décapage par bombardement d'ions argon sous ultravide jusqu'à la disparition du signal provenant du niveau de cœur de l'oxygène 1s. Par la suite, sur ces échantillons, deux types de traitements ont été réalisés :

- ✓ une oxydation *in situ* par exposition sous ultravide à une pression de 10^{-4} Pa (soit 10^{-6} mbar) d'oxygène moléculaire à température ambiante pendant 25 minutes,
- ✓ une oxydation *ex situ* par exposition à l'air du laboratoire sous pression atmosphérique, et à température ambiante pendant 24 heures.

Pour chacun des échantillons de référence, une analyse XPS a été réalisée et les régions du nickel $2p_{3/2}$ ont été enregistrées (Figure III-7). Sur cette figure, sont comparés les spectres XPS d'échantillons de nickel pur et d'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave.

Les spectres correspondant aux oxydations *in situ* du nickel pur et de l'alliage montrent qu'un épaulement vers les hautes énergies de liaison est visible. Cet épaulement est caractéristique de l'espèce oxydée NiO, composée d'un triplet de pics dont les énergies de liaison sont de 854,3 eV, 856,3 eV et 861,3 eV.

Lors d'une exposition de ces matériaux à l'air du laboratoire, à pression atmosphérique et température ambiante (*ex situ*), après bombardement ionique, une troisième composante à 857,4 eV, identique à celle observée à haute température et à haute pression, apparaît sur les spectres des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$.

Les recompositions réalisées sur les spectres de l'oxygène 1s ont permises de valider les espèces observées dans les spectres du nickel $2p_{3/2}$ sans jamais qu'il soit possible d'y inclure ou d'y subtituer un composé par Ni_2O_3.

Le Tableau III-2 résume l'ensemble des paramètres expérimentaux obtenus lors de cet étalonnage. Les énergies de liaison du nickel métallique et du nickel oxydé sont constantes, tout au long de notre étude, quel que soit le matériau (nickel ou alliage) ou l'oxydation, à 853,1 ± 0,1 eV et 854,3 ± 0,1 eV (pics principaux). Ces valeurs sont en accord avec les données issues de la litérature : à 852,8 ± 0,3 eV pour l'état métallique et 854,4 ± 0,4 eV pour l'oxyde [1,6,10,12,38,80,93-97].

En ce qui concerne l'hydroxyde de nickel, une énorme disparité est observée concernant son énergie de liaison. D'après ce tableau, pour l'hydroxyde de nickel formé sur le nickel pur, les énergies de liaison sont comprises entre 856,1 eV et 857,8 eV et, pour l'hydroxyde de nickel formé sur les alliages inoxydables, entre 855,6 et 857,2 eV. L'étude du niveau de cœur de l'oxygène (voir paragraphe sur l'oxygène) indique que le pic lié à l'hydroxyde de nickel se déplace dans le même sens et de la même quantité que celui du nickel hydroxydé. Nous pouvons donc conclure qu'un effet de charge est à considérer sur ce composé hydroxyde de nickel, lorsqu'il est présent en faible quantité en surface. La valeur de l'écart entre les deux pics des niveaux de cœur O 1s et Ni $2p_{3/2}$, obtenue expérimentalement dans le cas de l'hydroxyde de nickel, est de 324,6 ± 0,1 eV. Cette valeur est en accord avec les données obtenues précédemment dans le laboratoire de 324,8 ± 0,1 eV [1,6,96]. Aucune relation directe n'a pu être établie entre l'effet de charge mesuré sur les énergies de liaison et la quantité de nickel hydroxydé présent en surface, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde ou la quantité de bore en surface ou même la présence d'une bi-couche (oxyde et hydroxyde).

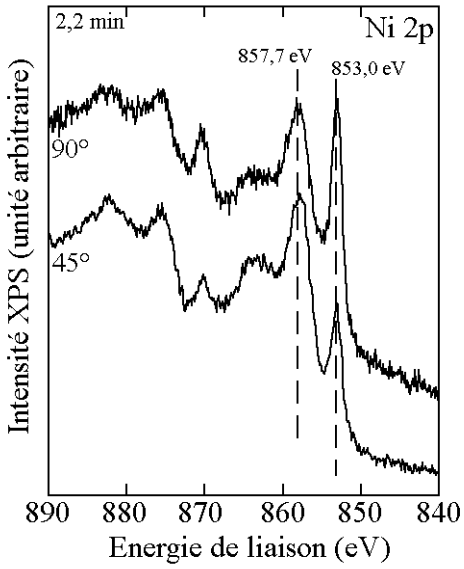


Figure III-5 : Spectres XPS du niveau de cœur Ni 2p enregistrés sur un échantillon de nickel pur oxydé en micro-autoclave pendant 2,2 minutes dans les conditions nominales du milieu primaire : angle d'émergence des photoélectron de 90° et 45°. Source de rayons X Al Kα.

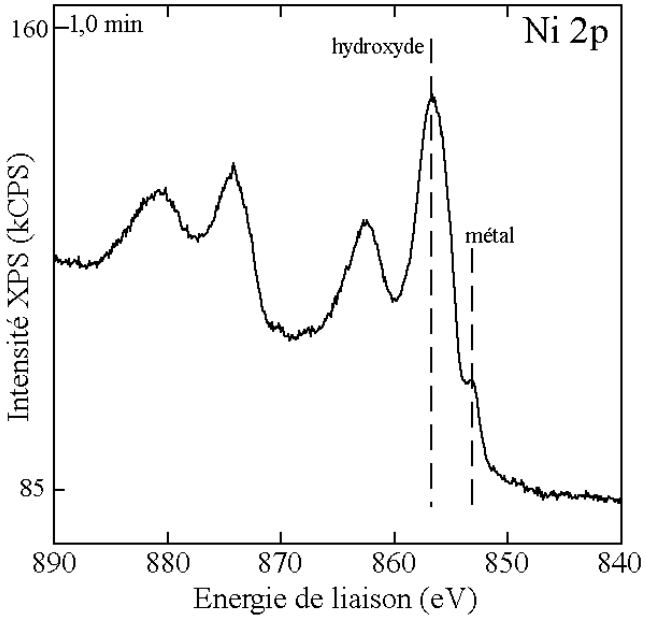


Figure III-6 : Spectres XPS du niveau de cœur NI 2p enregistré sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute en micro-autoclave dans une solution d'eau pure (sans bore) à haute température et à haute pression.

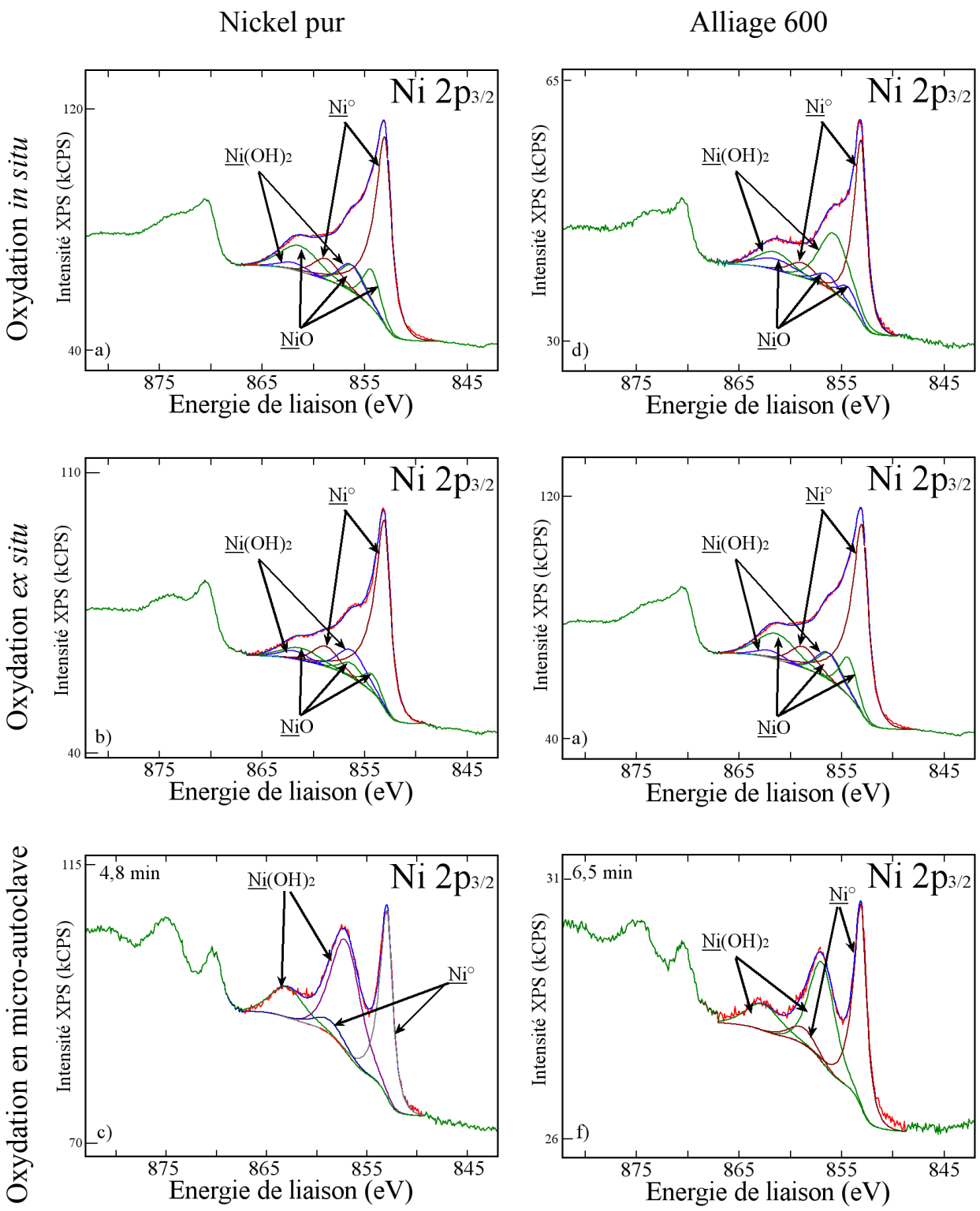


Figure III-7 : Spectres XPS décomposés du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ pour les échantillons de a) nickel pur oxydé 25 min in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), b) nickel pur oxydé 24 heures ex situ (air ambiant du laboratoire à température ambiante), c) nickel pur oxydé pendant 4,8 minutes dans le micro-autoclave, d) alliage 600 oxydé 25 minutes in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), e) alliage 600 oxydé 24 heures ex situ (air ambiant du laboratoire à température ambiante) et f) alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave pendant 6,5 minutes. Source de rayons X Al Kα pour a), b) et c).

Espèce	El (eV)	FWHM (eV)	G/L %	T/Hgt	T/Mix	T/Exp	I sat/I
Nickel pur oxydé *in situ* (25 minutes, 10^{-4} Pa d'O_2, température ambiante)							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	PP + 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
NiO	854,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	50		pic symétrique		
NiO doublet	PP + 2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	50		pic symétrique		0,99
NiO satellite	PP + 7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		0,70
$Ni(OH)_2$	856,2 ± 0,1	2,9 ± 0,2 *	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	PP + 5,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	50		pic symétrique		0,30
Nickel pur oxydé *ex situ* (24 heures, air ambiant du laboratoire, température ambiante)							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	PP + 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
NiO	854,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	50		pic symétrique		
NiO doublet	PP + 2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	50		pic symétrique		0,99
NiO satellite	PP + 7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		0,70
$Ni(OH)_2$	856,3 ± 0,1	2,9 ± 0,1	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	PP + 5,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	50		pic symétrique		0,30
Nickel pur oxydé dans le micro-autoclave							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	PP + 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
$Ni(OH)_2$	857,4 ± 0,4 *	3,6 ± 0,1	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	PP + 5,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	50		pic symétrique		0,30
Inconel 600 *in situ* (25 minutes, 10^{-4} Pa d'O_2, température ambiante)							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	PP + 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
NiO	854,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	50		pic symétrique		
NiO doublet	PP + 2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	50		pic symétrique		0,99
NiO satellite	PP + 7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		0,70
$Ni(OH)_2$	855,7 ± 0,1	3,6 ± 0,1	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	PP + 5,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	50		pic symétrique		0,30
Inconel 600 *ex situ* (24 heures, air ambiant du laboratoire, température ambiante)							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	+ 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
NiO	854,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	50		pic symétrique		
NiO doublet	+ 2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	50		pic symétrique		0,99
NiO satellite	+ 7,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		0,70
$Ni(OH)_2$	856,4 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	+ 5,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1	50		pic symétrique		0,30
Inconel 600, 690 et 800 oxydés dans le micro-autoclave							
Ni	853,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	90	0	41,53	10	
Ni sat	+ 5,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	50	0	100	0	0,15
$Ni(OH)_2$	856,8 ± 0,4 *	3,0 ± 0,4 *	50		pic symétrique		
$Ni(OH)_2$ sat	+ 5,8 ± 0,1	3,8 ± 0,4 *	50		pic symétrique		0,30

*Tableau III-2 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur, PP : pic principal. * l'incertitude plus grande provient de la dispersion des valeurs sur la position du pic.*

b) Chrome $2p_{3/2}$

De la même manière que pour le nickel, des échantillons de chrome pur et d'alliages ont été utilisés pour obtenir les paramètres de décomposition systématique. Dans un premier temps, une oxydation de référence a été réalisée sur un échantillon de chrome pur sous ultravide à 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) d'O_2, à température ambiante pendant 30 minutes (soit environ $1{,}3.10^{-3}$ L). Et d'autre part, des échantillons, oxydés dans le micro-autoclave à haute température et à haute pression, dans l'eau pure ainsi que dans le milieu primaire de référence (avec bore, lithium, et hydrogène dissous) ont été utilisés. Les résultats des analyses sont alors comparés à ceux obtenus sur les échantillons d'alliage 600, présentés dans le paragraphe précédent. Trois formes chimiques ont été observées sur les échantillons d'alliage et de chrome pur : métal, oxyde et hydroxyde de chrome. D'autres composés ont été envisagés tels que CrOOH et des oxydes mixtes stœchiométriques ou non (telles que les spinelles) mais en aucun cas, que ce soit sur le chrome pur ou sur les alliages, ces composés n'ont pu permettre une adéquation acceptable entre le spectre calculé et le spectre expérimental, dans la recomposition globale du spectre de l'oxygène.

Le Tableau III-3 reprend l'ensemble des paramètres utilisés lors de la décomposition du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du chrome. La Figure III-8 présente des exemples de décomposition du pic du chrome en ses composantes élémentaires pour le chrome pur et l'alliage, sous différentes conditions d'oxydation : *in situ* dans le bâti ultravide, dans le micro-autoclave dans l'eau pure et dans le micro-autoclave dans l'eau lithiée et borée.

Espèce	El (eV)	FWHM (eV)	G/L %	T/Hgt	T/Mix	T/Exp
Chrome pur						
Cr	574,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	50	0	20	8
Cr_2O_3	576,8 ± 0,2	2,8 ± 0,3 *	50		pic symétrique	
$Cr(OH)_3$	577,7 ± 0,1	3,1 ± 0,1	50		pic symétrique	
Inconel 600, 690 et 800						
Cr	574,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	50	0	20	8
Cr_2O_3	577,2 ± 0,5 *	3,2 ± 0,3 *	50		pic symétrique	
$Cr(OH)_3$	577,9 ± 0,1	3,0 ± 0,2 *	50		pic symétrique	

*Tableau III-3 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. * l'incertitude plus grande provient de la dispersion des valeurs sur la position du pic.*

Les positions du chrome métallique à 574,5 eV (chrome pur) et 574,3 eV(alliages) sont en accord avec les données bibliographiques à 574,2 ± 0,2 eV [10,12,38,77-80,93,98-103]. Les valeurs expérimentales obtenues pour l'oxyde de chrome présentent, en revanche, une plus large incertitude. Toutefois, comme dans le cas des énergies de liaison de l'hydroxyde de nickel, le pic correspondant à l'oxyde dans le niveau de cœur O 1s se déplace de la même manière que celui de l'oxyde dans Cr $2p_{3/2}$. L'écart entre ces deux pics (46,1 ± 0,1 eV, voir paragraphe sur oxygène plus bas) est en accord avec les données publiées de 46,3 ± 0,3 eV [6,38,77,79,93,96,97,99-105].

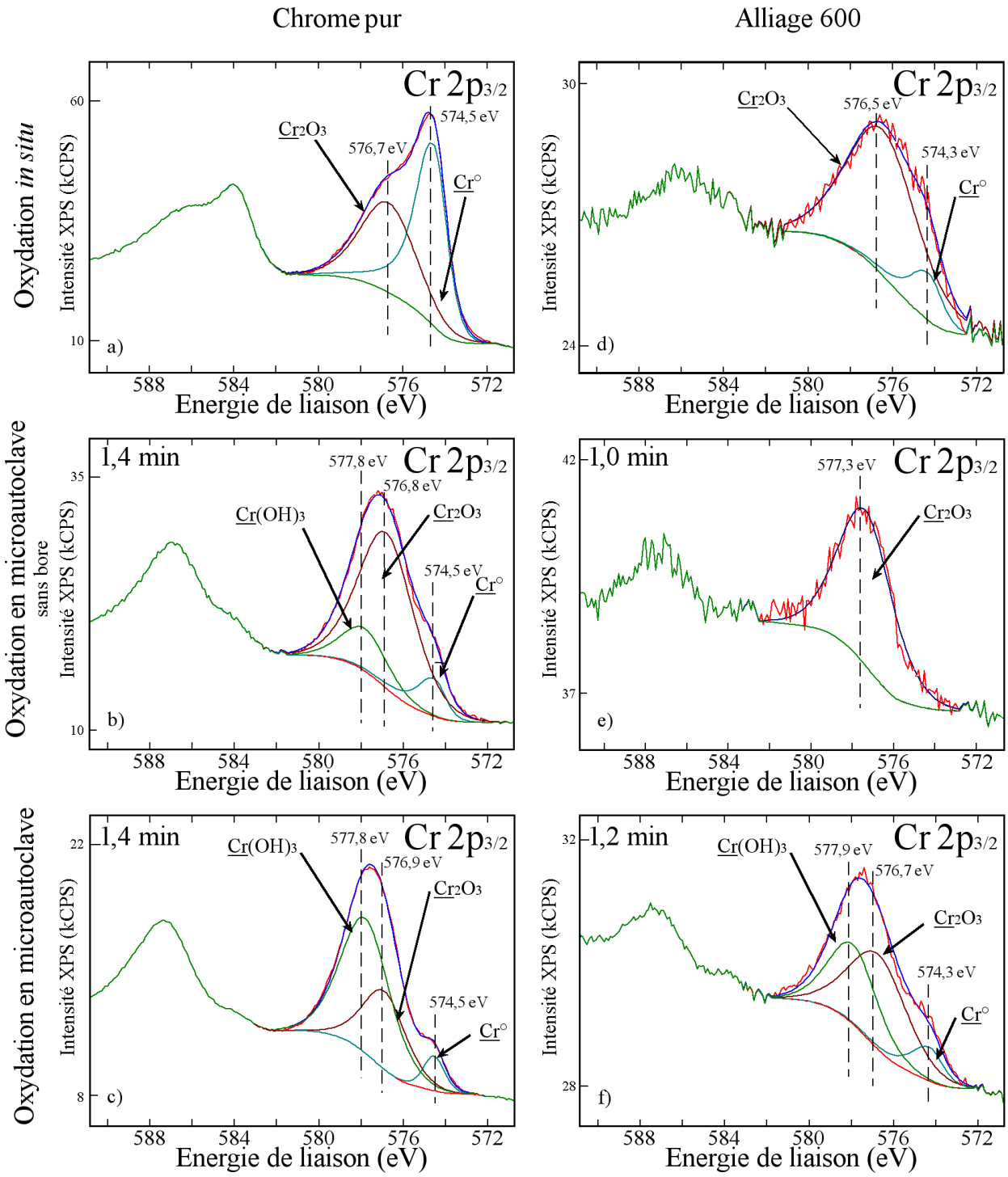


Figure III-8 : Spectres XPS décomposés du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ pour un échantillon de a) chrome oxydé in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), b) chrome oxydé en micro-autoclave sans bore pendant 1,4 minutes, c) chrome oxydé en micro-autoclave pendant 1,4 minutes, d) alliage 600 oxydé in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), e) alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1 minute et f) alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. Source de rayons X Al Kα pour a) et b).

c) Fer $2p_{3/2}$

La région du fer 2p enregistrée sur les différents alliages 600 et 690 a fourni moins d'information directement exploitable compte tenu de la faible quantité initialement présente dans la matrice. Dans le cas de ces alliages contenant, en plus du fer, du chrome et du nickel, l'enregistrement de la région Fe 2p présente un spectre sur lequel se superposent les niveaux de cœur du fer mais aussi des raies de désexcitation Auger. Nous rappelons que l'ensemble des analyses XPS sur les trois alliages étudiés a été réalisé avec la source de rayons X de magnésium (1253,6 eV). Cette anode présente moins de perturbations dans l'étude de notre système (superposition de pics Auger sur la région du niveau de cœur Fe 2p). En effet, avec la source de RX d'aluminium (1486,6 eV), une raie Auger du nickel ($L_3M_{23}L_{45}$) est localisée à une énergie de liaison de 712 eV. Or, le niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ se trouve dans la région comprise entre 707 eV et 712 eV et le spectre est donc fortement perturbé par cette raie Auger du nickel, dans le cas de la coexistence du nickel et du fer dans le même alliage. En revanche avec la source de Mg Kα, la désexcitation Auger se déplace de 233 eV vers les énergies de liaison plus basses et ne perturbe plus le spectre Fe $2p_{3/2}$. Mais une raie provenant de la désexcitation Auger du chrome ($L_3M_{23}L_{45}$) apparaît à 726 eV. Cette perturbation se place sur le niveau de cœur 2 $p_{1/2}$ du fer, le rendant inexploitable. Le spectre du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ est décomposé dans sa partie oxydée avec deux contributions correspondant aux degrés d'oxydation +II et +III, regroupant les participations d'un pic principal et des satellites. Le manque de précision dans le traitement des données est dû à la faible concentration du fer dans l'alliage et en surface. Néanmoins, il est intéressant de retenir qu'il a été possible de connaître son degré d'oxydation et sa quantité présente en surface. La Figure III-9 présente les décompositions de la région du niveau de cœur du Fe $2p_{3/2}$ pour l'alliage 600 oxydé 0,4 et 5,6 minutes. Pour les alliages 600 et 690, seul le degré d'oxydation +II est observé, alors que dans le cas de l'alliage 800 les deux degrés d'oxydation sont observés. La présence en faible quantité de cet élément dans les couches d'oxyde (< 5% atomique) a rendu difficile la détermination du type d'oxyde. Toutefois l'hématite (Fe_2O_3) présente la meilleure cohérence du point de vue de la recomposition globale du spectre de l'oxygène dans le cas des alliages 600 et 690. Le Tableau III-4 reprend les paramètres de décomposition du fer déterminés sur la base de travaux précédents réalisés au laboratoire [10,38,102,103].

Pour conclure sur cet élément, il nous faut indiquer que nous n'avons pas retenu de modélisation pour cette présence de fer oxydé en surface, à cause de sa contribution quasi négligeable en regard des contributions du chrome et du nickel. En résumé, la présence de fer est observée, mais en quantité tellement faible qu'il est très difficile de déterminer sa localisation et de proposer un modèle de surface incluant le fer. Ce point sera discuté à nouveau dans le cas de l'alliage 800.

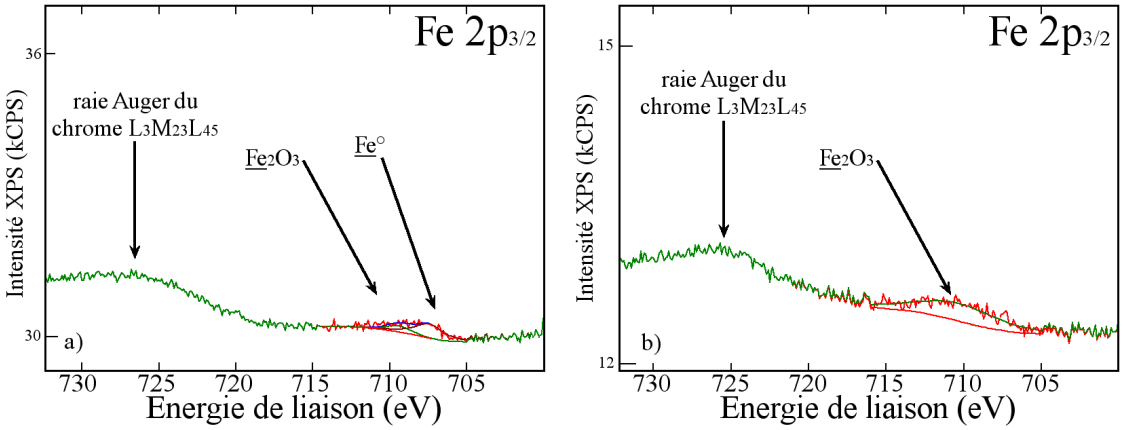


Figure III-9 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ pour l'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant a) 0,4 minute et b) 5,6 minutes.

Espèce	El (eV)	FWHM (eV)	G/L %	T/Hgt	T/Mix	T/Exp
Fe	707,4 ± 0,1	1,6 ± 0,2	50	0	20	8
Fe +II	709,2 ± 0,2	2,8 ± 0,2	50		pic symétrique	
Fe +III	710,6 ± 0,2	3,8 ± 0,3	50		pic symétrique	

Tableau III-4 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.

d) Bore 1s

Sur l'ensemble des échantillons oxydés en micro-autoclave, du bore a été observé en surface. Ce bore provient de la présence d'acide borique dans le milieu (1200 $mg.L^{-1}$ de bore introduit par addition d'acide borique dans la solution d'essai). Nous avons choisi de ne pas rincer les échantillons à l'eau déminéralisée après oxydation dans le micro-autoclave pour ne pas entraîner de modifications de la structure de la couche d'oxyde La forme chimique du bore observée en surface est attribuée à l'oxyde de bore B_2O_3. L'oxyde de bore est le résultat de la déshydratation de l'acide borique à 300°C. Un second pic de l'oxyde de bore apparaît parfois à haute énergie de liaison sur quelques échantillons (Figure III-10). Aucune raison n'a pu être établie concernant la cause expérimentale de ce dédoublement du pic d'oxyde de bore qui est apparu de manière aléatoire. Un dédoublement du signal de l'oxyde de bore est également observé sur le niveau de cœur de l'oxygène, pour la composante attribuée à B_2O_3. Il en a donc été conclu que la réponse spectroscopique de l'oxyde de bore pouvait subir un effet de charge différentiel qui peut être la conséquence d'une différence d'épaisseur (épaisseur plus importante ou présence d'îlots) ou d'une différence de composition chimique (hydratation ou présence d'H_2O). Les paramètres utilisés lors de la décomposition de la région du bore sont résumés dans le Tableau III-5.

L'énergie de liaison obtenue est légèrement plus élevée que celle donnée par Wagner [89] à 193,1 eV mais reste cohérente toutefois, compte tenu de l'effet de charge observé. Comme pour les autres espèces subissant des effets de charges, la différence entre les énergies de liaison du bore et de l'oxygène est constante à 339,7 ± 0,1 eV.

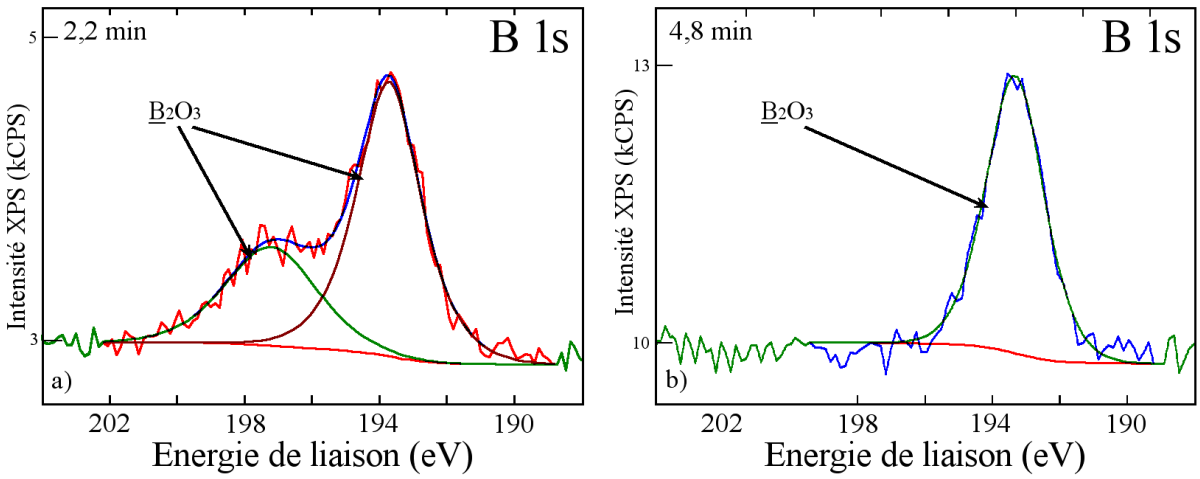


Figure III-10 : Spectres XPS du niveau de cœur B 1s pour le nickel oxydé en micro-autoclave pendant a) 2,2 minutes et b) 4,8 minutes : mise en évidence des deux énergies de liaison observées sur la région du bore 1s. Source de rayons X Al Kα.

Espèce	El (eV)	FWHM (eV)	G/L %	T/Hgt	T/Mix	T/Exp
B_2O_3	193,4 ± 0,4	2,3 ± 0,2	50			
B_2O_3	198,2 ± 0,4	3,8 ± 0,2	50			

Tableau III-5 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur B 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.

e) Carbone 1s

Sur les analyses de surface présentées précédemment, quatre espèces de carbone ont pu être mises en évidence. La présence de ces différents types de carbone sur la surface des échantillons peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- ✓ le carbone dit de « contamination », correspond à l'espèce de type C-C. Il provient du système de pompage du bâti ultravide,
- ✓ le carbone issu de carbures, qu'ils soient de chrome, de nickel ou de fer,
- ✓ le carbone provenant d'espèces telles que CO ou CO_2 adsorbées en surface.

Les énergies de liaison associées à ces espèces sont indiquées dans le Tableau III-6.

Espèce	**El (eV)**	**FWHM (eV)**	**G/L %**
Carbure	283,1 ± 0,1	2,0 ± 0,5	50
C-C	285,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	50
C-O	287,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	50
C=O	288,8 ± 0,1	2,8 ± 0,2	50

Tableau III-6 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur C 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.

f) Oxygène 1s

A chaque espèce liée à l'oxygène, il correspond une contribution dans le spectre de l'oxygène du niveau de cœur 1s : oxydes et hydroxydes des cations des métaux composant l'alliage, oxyde de bore, espèces carbonées adsorbées CO et CO_2. Ainsi l'ensemble du spectre de l'oxygène 1s peut être recomposé avec ces composantes élémentaires, dont les intensités sont caractéristiques de la stœchiométrie du composé considéré. Pour tous les échantillons d'alliage et de métaux purs et pour tous les types d'oxydation (*in situ*, *ex situ*, micro-autoclave), une décomposition systématique des spectres XPS des niveaux de cœur, permet une recomposition globale du niveau de cœur de O 1s dont la bonne adéquation avec le spectre expérimental sera l'élément de validation de notre modèle de surface oxydée.

Le Tableau III-7 présente l'ensemble des espèces prises en compte dans la région O 1s. Les énergies de liaison sont données de manière relative par rapport à celle du niveau de cœur principal de l'élément souligné dans le Tableau III-7. Ces énergies relatives sont constantes avec le type de matériau (élément pur ou alliage) et l'oxydation réalisée. Comme cela a été rappelé précédemment ces valeurs sont en accord avec les données publiées. L'énergie de liaison correspondant à H_2O est compatible avec la valeur annoncée dans les études réalisées précédemment à 532,4 ± 0,2 eV [78,97,101,102,105].

Espèce	**El (eV)**	**FWHM (eV)**	**G/L %**
$Cr_2\underline{O}_3$	El ($\underline{Cr}_2O_3$) – 46,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	50
$Cr(\underline{O}H)_3$	El ($\underline{Cr}(OH)_3$) – 46,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	50
$Ni\underline{O}$	El ($\underline{Ni}O$) – 323,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	50
$Ni(\underline{O}H)_2$	El ($\underline{Ni}(OH)_2$) – 324,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1	50
$Fe_2\underline{O}_3$	El ($\underline{Fe}_2O_3$) – 180,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	50
$B_2\underline{O}_3$	El ($\underline{B}_2O_3$) + 339,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	50
Eau	532,4 ± 0,4	2,2 ± 0,3	50

Tableau III-7 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur O 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur.

3. Position relative des composés de surface

De manière à pouvoir identifier chacun des composés de surface et déterminer leurs positions relatives, les analyses par XPS ont été effectuées à deux angles d'émergence des photoélectrons : 90° et 45°. Cet angle est défini entre l'axe de l'analyseur et la surface de l'échantillon. Compte-tenu de la faible profondeur d'échappement des photoélectrons (proportionnelle à la valeur du libre parcours moyen inélastique § II.C.1.a), l'analyse à 45° mettra en exergue les informations provenant des couches de surface les plus externes, par rapport à l'analyse à 90°.

La Figure III-11 montre les spectres de la région du Cr $2p_{3/2}$ enregistrés sur un échantillon d'Inconel 600, oxydé dans le micro-autoclave pendant 1,2 minutes dans l'eau à haute température et à haute pression, dans les conditions nominales définies dans le § II.B et rappelées dans le Tableau III-1. Il est alors possible de vérifier si le composé $Cr(OH)_3$ se trouve au-dessus de Cr_2O_3.

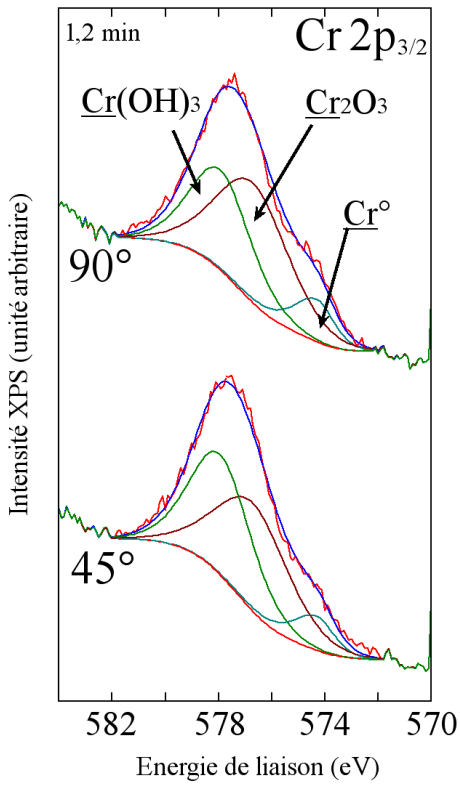


Figure III-11 : Spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 1,2 minutes dans le micro-autoclave.

La comparaison des signaux enregistrés à 90° à 45° montre bien l'augmentation relative de $Cr(OH)_3$ par rapport Cr_2O_3.

La Figure III-12-a, -b et -c présente les variations angulaires des spectres des régions Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ et O 1s, enregistrés sur un échantillon d'Inconel 600 oxydé en micro-autoclave pendant 8,2 minutes. La surface de l'échantillon est composée d'oxyde de chrome et d'hydroxyde de nickel.

La comparaison des spectres des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, indique, par une observation analogue à celle de la figure précédente, que $Ni(OH)_2$ et Cr_2O_3 se trouvent au-dessus de l'alliage métallique. Ce résultat, attendu, doit être complété par l'étude des intensités relatives $Cr_2O_3/Ni(OH)_2$ à 90° et 45°. Pour ce faire, la comparaison des spectres O 1s permet d'évaluer visuellement la pré-éminence du signal de $Ni(OH)_2$ par rapport à celui de Cr_2O_3, à 45°. On peut donc déduire de ces informations, que dans un modèle simple de couches de $Ni(OH)_2$ et Cr_2O_3, l'hydroxyde est localisé en extrême surface, au-dessus de l'oxyde de chrome. Il est à noter que, pour cette expérience, il n'y a pas d'hydroxyde de chrome en surface.

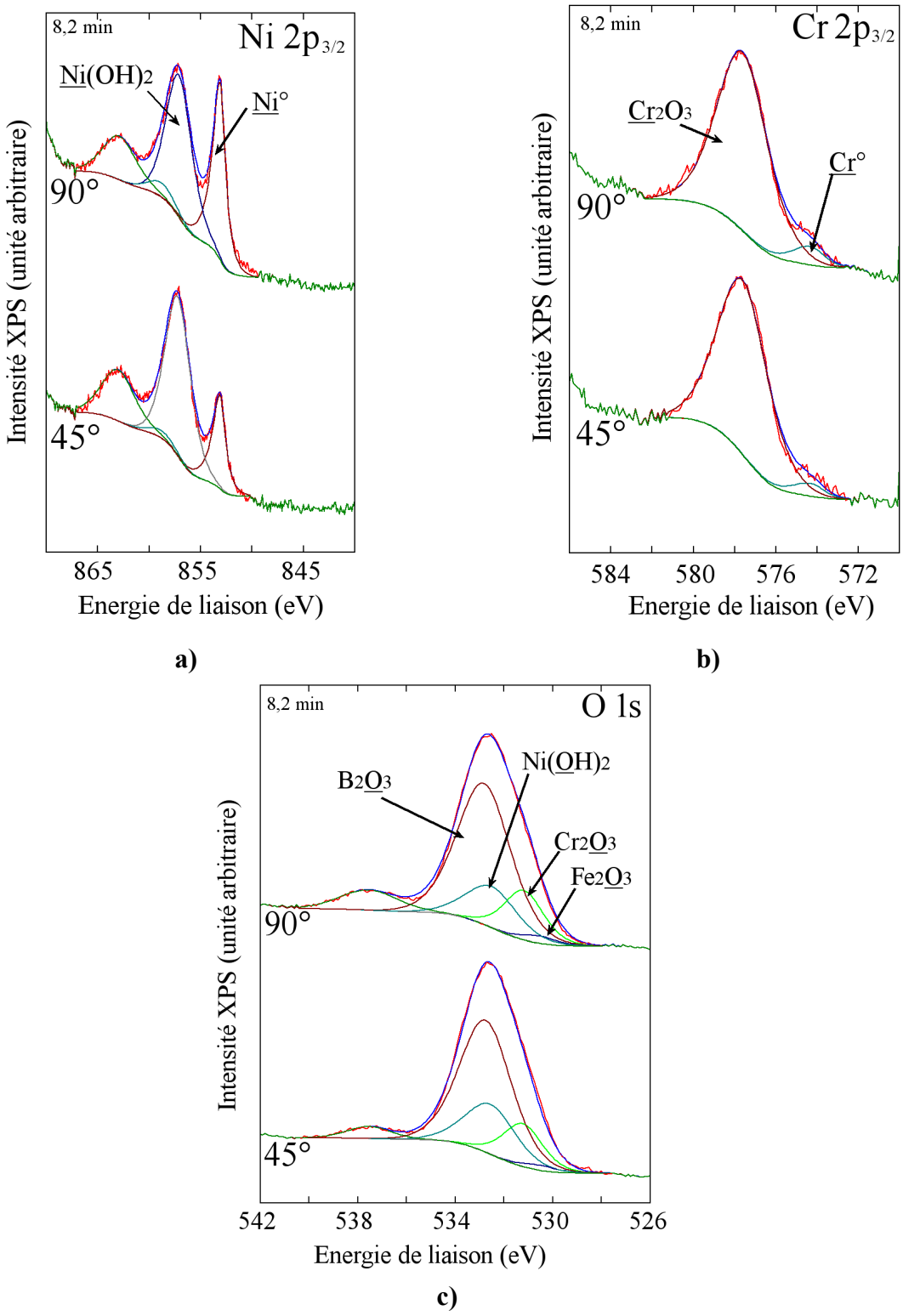


Figure III-12 : Spectres XPS des niveaux de cœur a) Ni $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) O 1s enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 8,2 minutes dans le micro-autoclave.

B. Modèle de surface des alliages oxydés

Le modèle que nous allons décrire ci-dessous présente l'avantage de s'adapter aux deux alliages 600 et 690 étudiés. Ce modèle pourra être transposé pour les surfaces de chrome et de nickel par analogie avec le modèle proposé sur les alliages 600 et 690, en reprenant le modèle couche à couche, et en éliminant, par rapport au modèle de l'alliage, les paramètres caractérisant les sous-couches absentes de la surface (soit $Ni(OH)_2$ pour le Cr pur et $Cr(OH)_3$ et Cr_2O_3 pour le Ni pur).

1. Présentation du modèle

Nous avons choisi un modèle simple, comprenant une succession de couches de composition uniforme, en surface de l'alliage (Figure III-13). A partir de cette représentation modélisée de la surface oxydée, nous allons pouvoir déterminer l'épaisseur équivalente de chaque couche qui la compose, quel que soit l'alliage et le temps d'oxydation, dans nos conditions de travail. On parle d'épaisseur équivalente pour signifier une épaisseur moyenne car on ne tient pas compte d'irrégularités probables dans l'agencement réel des différents composés oxydes et hydroxydes. Comme sur le modèle de la Figure III-13, chaque couche possède une épaisseur constante dans sa répartition en surface de l'échantillon.

La présence du bore n'est volontairement pas représentée sur le modèle mais il existe effectivement une certaine quantité, qui n'a pas été quantifiée, d'oxyde de bore. Il n'a pas été tenu compte de la présence d'oxyde de bore dans le calcul car les signaux provenant du métal et de l'hydroxyde sont atténués de la même manière (III.B.2).

Le fer ne représente qu'une faible partie de la couche d'oxyde (< 5% atomique) et n'a pas été utilisé dans le modèle. En effet, cette faible teneur ne permet pas d'avoir une information fiable sur la localisation de l'oxyde de fer en surface de l'alliage.

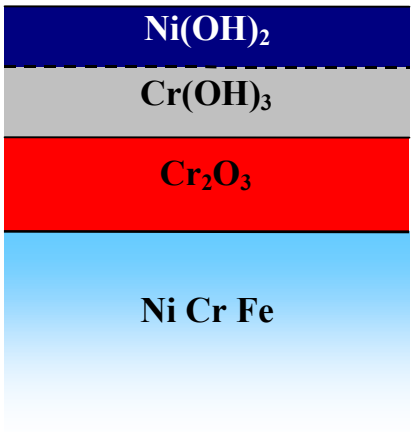


Figure III-13 : Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseurs équivalentes.

2. Modèle de calcul

A l'aide des rappels sur l'intensité d'un signal de photoémission mentionnés au paragraphe II.C.1.d) page 66, les expressions des différentes intensités XPS émises par les

divers éléments, dans les différents constituants (métal, oxyde ou hydroxyde), peuvent être exprimées systématiquement. Ces intensités correspondent à la photoémission des électrons d'un niveau de cœur d'un élément donné (chrome ou nickel), dans une matrice donnée (alliage métallique, oxyde de chrome, hydroxydes de chrome ou de nickel).

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome (**Cr**) émise par l'alliage (**all**) :

(51) $$I_{Cr}^{all} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Cr}^{all} \cdot \sigma_{Cr2p3/2} \cdot \lambda_{Cr}^{all} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Cr}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du nickel (**Ni**) émise par l'alliage (**all**) :

(52) $$I_{Ni}^{all} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Ni}^{all} \cdot \sigma_{Ni2p3/2} \cdot \lambda_{Ni}^{all} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Ni}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Ni}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Ni}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du fer (**Fe**) émise par l'alliage (**all**) :

(53) $$I_{Fe}^{all} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Fe}^{all} \cdot \sigma_{Fe2p3/2} \cdot \lambda_{Fe}^{all} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Fe}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Fe}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Fe}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Fe}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome (**Cr**) émise par l'oxyde de chrome (**Cr_2O_3**) :

(54)

$$I_{Cr}^{Cr_2O_3} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sigma_{Cr2p3/2} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Cr}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du chrome (**Cr**), émise par l'hydroxyde de chrome (**$Cr(OH)_3$**) :

(55) $$I_{Cr}^{Cr(OH)_3} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sigma_{Cr2p3/2} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Cr}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

Soit l'intensité XPS du niveau $2p_{3/2}$ du nickel (**Ni**), émise par l'hydroxyde de nickel (**$Ni(OH)_2$**) :

(56)

$$I_{Ni}^{Ni(OH)_2} = k \cdot A' \cdot T(Ec) \cdot D_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \sigma_{Ni2p3/2} \cdot \lambda_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Ni(OH)_2}}{\lambda_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta}\right)\right] \cdot \exp\left(\frac{-d_{B_2O_3}}{\lambda_{Ni}^{B_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)$$

En effectuant le rapport des expressions des intensités définies précédemment, les épaisseurs des différentes couches d'oxydes sont données ci-dessous. Les valeurs des

intensités utilisées pour l'application numérique sont obtenues par décomposition des spectres XPS.

- épaisseur équivalente de la couche d'oxyde de chrome : équations (51) et (54) :

(57) $$d_{Cr_2O_3} = \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta \cdot \ln\left[1 + \frac{D_{Cr}^{all} \cdot \lambda_{Cr}^{all}}{D_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr_2O_3}} \cdot \frac{I_{Cr}^{Cr_2O_3}}{I_{Cr}^{all}}\right]$$

- épaisseur équivalente de la couche d'hydroxyde de chrome : équations (51) et (55) :

(58) $$d_{Cr(OH)_3} = \lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta \cdot \ln\left[1 + \frac{D_{Cr}^{all} \cdot \lambda_{Cr}^{all}}{D_{Cr}^{Cr(OH)_3} \cdot \lambda_{Cr}^{Cr(OH)_3}} \cdot \frac{I_{Cr}^{Cr(OH)_3}}{I_{Cr}^{all}} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Cr}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

- épaisseur équivalente de la couche d'hydroxyde de nickel : équations (52) et (56) :

(59) $$d_{Ni(OH)_2} = \lambda_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \sin\beta \cdot \ln\left[1 + \frac{D_{Ni}^{all} \cdot \lambda_{Ni}^{all}}{D_{Ni}^{Ni(OH)_2} \cdot \lambda_{Ni}^{Ni(OH)_2}} \cdot \frac{I_{Ni}^{Ni(OH)_2}}{I_{Ni}^{all}} \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr_2O_3}}{\lambda_{Ni}^{Cr_2O_3} \cdot \sin\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{Cr(OH)_3}}{\lambda_{Ni}^{Cr(OH)_3} \cdot \sin\beta}\right)\right]$$

Sur les graphiques, ainsi que sur les valeurs des épaisseurs des couches d'oxyde, nous introduisons une incertitude de mesure (barres d'erreur) de manière à tenir compte des erreurs dues aux paramètres expérimentaux et ceux engendrés à la décomposition des spectres. Ces erreurs sont généralement estimées à 20% avec une valeur minimale de 0,2 nm.

La cohérence des décompositions des spectres des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, O 1s et C 1s pour toutes les mesures faites sur les alliages et les métaux purs, ainsi que celle des valeurs d'épaisseurs équivalentes des composés validera *a posteriori* le choix de notre modèle.

Les parties suivantes présentent l'ensemble des résultats obtenus lors des essais en micro-autoclave des échantillons de métaux purs et d'alliages, oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression. Dans un premier temps le nickel et le chrome sont présentés puis, ensuite, les résultats avec les alliages. Enfin l'analyse structurale par STM, sur monocristal, complète les résultats obtenus par XPS.

C. Nickel pur

Trois essais ont été réalisés dans le micro-autoclave, dans les conditions du milieu primaire, fixées par le protocole décrit dans § II.B.1.f) page 55. Les conditions opératoires sont rappelées dans le Tableau III-1. La Figure III-14 présente l'ensemble des spectres XPS enregistrés sur les niveaux de cœur : Ni $2p_{3/2}$, C 1s, B 1s et O 1s pour un échantillon de nickel pur oxydé dans le micro-autoclave pendant 2,2 minutes, ainsi que leurs décompositions. Le modèle se compose d'une unique couche d'hydroxyde de nickel sur la surface du métal. Pour la région Ni $2p_{3/2}$, le spectre expérimental est constitué de quatre pics correspondant au métal et son satellite ainsi que l'hydroxyde et son satellite. Le carbone est décomposé en plusieurs constituants attribués d'une part au carbone de contamination et d'autre part aux espèces adsorbées en surface telles que CO et CO_2. La région O 1s comprend les contributions de l'oxygène dans l'oxyde de bore, des espèces carbonées, et de l'hydroxyde de nickel, en respectant la stœchiométrie du composé. Ainsi, par exemple, pour l'hydroxyde de nickel, l'intensité de la composante hydroxyde du spectre du nickel et celle du spectre de l'oxygène sont dans le rapport 2,4 soit, en corrigeant ces intensités par leur facteur de Scofield [83] respectif, un rapport stœchiométrique de 0,5.

Une attention particulière a été portée sur la recherche d'autres éléments chimiques qui pourraient être présents en surface tels que le fer, le chrome ou le titane. En effet, on peut supposer que ces éléments pourraient être relâchés en solution par les parties constitutives du micro-autoclave et se redéposer à la surface des échantillons. Aucun de ces éléments n'a été détecté en surface.

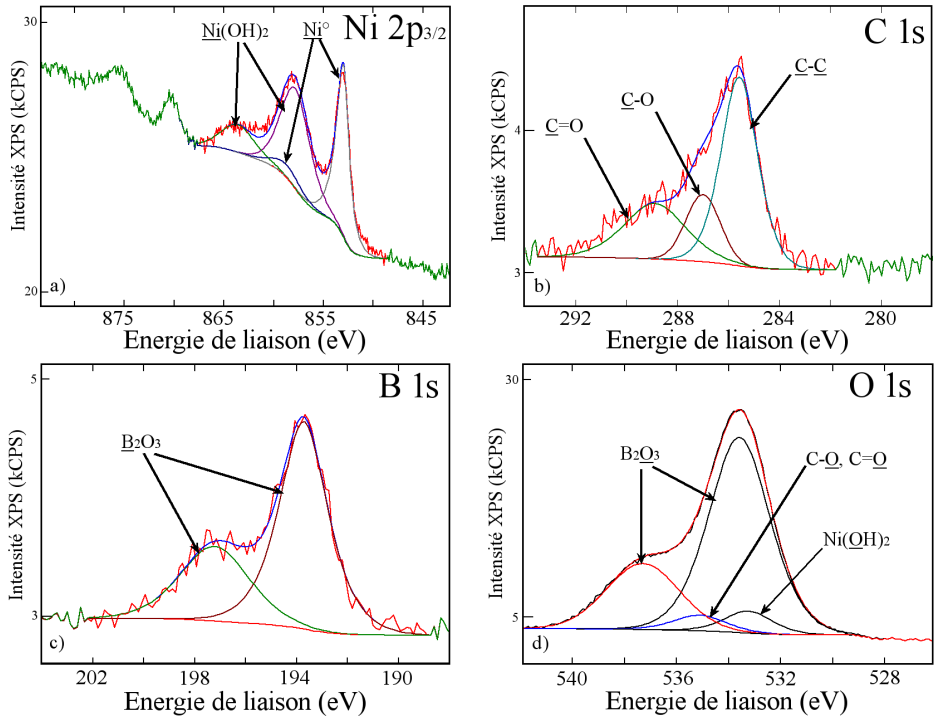


Figure III-14 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) Ni $2p_{3/2}$, b) C 1s, c) B 1s et d) O 1s pour un échantillon de nickel pur oxydé en micro-autoclave pendant 2,2 minutes. Source de rayons X Al Kα.

La comparaison des spectres (Figure III-15) en fonction de la durée d'essai ne révèle pas une grande variation sur l'ensemble des trois durées d'oxydation retenues. Le calcul des épaisseurs équivalentes donne une épaisseur constante au cours de la durée d'oxydation, de 1,9 ± 0,4 nm. Ces résultats sont présentés dans la Figure III-16 ainsi que le modèle de surface utilisé dans le calcul.

D'autres essais d'oxydation *in situ* sous pression contrôlée d'oxygène dans le bâti ultravide ainsi qu'une oxydation à "l'air" (température ambiante, pression atmosphérique) ont été réalisés pour l'établissement des meilleurs paramètres de décomposition des spectres XPS de référence (voir § III.A.2.a). L'échantillon de nickel oxydé sous ultravide à une pression de 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) analysé par XPS peut-être modélisé par une structure bi-couche avec une couche interne d'oxyde de nickel NiO dont l'épaisseur équivalente est de 0,8 nm et une couche externe d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ d'épaisseur équivalente de 0,3 nm. L'échantillon de nickel oxydé pendant 24 heures dans l'atmosphère du laboratoire possède une épaisseur de 0,4 nm d'oxyde de nickel et 0,4 nm d'hydroxyde de nickel. Ces données servent ici d'éléments de comparaison avec les 1,9 ± 0,4 nm de $Ni(OH)_2$ obtenus après traitement dans le micro-autoclave.

L'ensemble des résultats obtenus sur le nickel montre que la couche oxydée qui se développe à la surface des échantillons est constituée uniquement d'hydroxyde de nickel. L'épaisseur de cette couche est constante sur la gamme de durée d'oxydation réalisée dans le micro-autoclave. Ceci traduit le fait qu'un équilibre est atteint du point de vue de la croissance de la couche d'oxyde dès 2 minutes d'oxydation. La formation est rapide du point de vue de notre échelle de temps. Cet état stationnaire peut être le résultat de plusieurs phénomènes : soit la cinétique de croissance de la couche est nulle, dans ce cas la couche ne varie plus en épaisseur, soit interviennent, en plus de la croissance, des phénomènes de dissolution. Dans ce dernier cas, il y a compétition entre les vitesses de croissance et de dissolution ce qui, à vitesses égales, entraîne un état stationnaire de l'épaisseur d'oxyde. Cette seconde hypothèse apparaît comme la plus probable puisque le relâchement du nickel dans le milieu aqueux est largement admis d'après les données publiées. Toutefois, il n'a pas été possible de mesurer la quantité de métal relâché dans la solution, car celle-ci était toujours inférieure au seuil de détection (<0,001 mg/L par spectroscopie atomique de flamme). Cela s'explique par les faibles dimensions de nos échantillons, la faible durée d'essai et la grande quantité de solution utilisée (1 litre par minute d'oxydation). Cette couche ne peut pas résulter d'une formation au refroidissement puisqu'il se fait sous flux de gaz inerte, limitant fortement l'évolution de la couche d'oxyde au cours de cette étape.

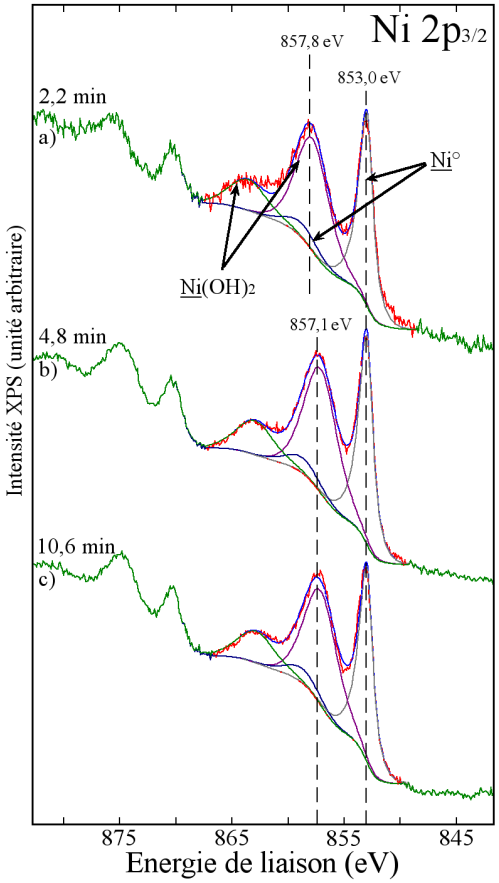


Figure III-15 : Comparaison des spectres XPS de la région Ni $2p_{3/2}$ enregistrés sur un échantillon de nickel pur oxydé dans le micro-autoclave pendant a) 2,2 minutes, b) 4,8 minutes et c) 10,6 minutes. Source de rayons X Al Kα.

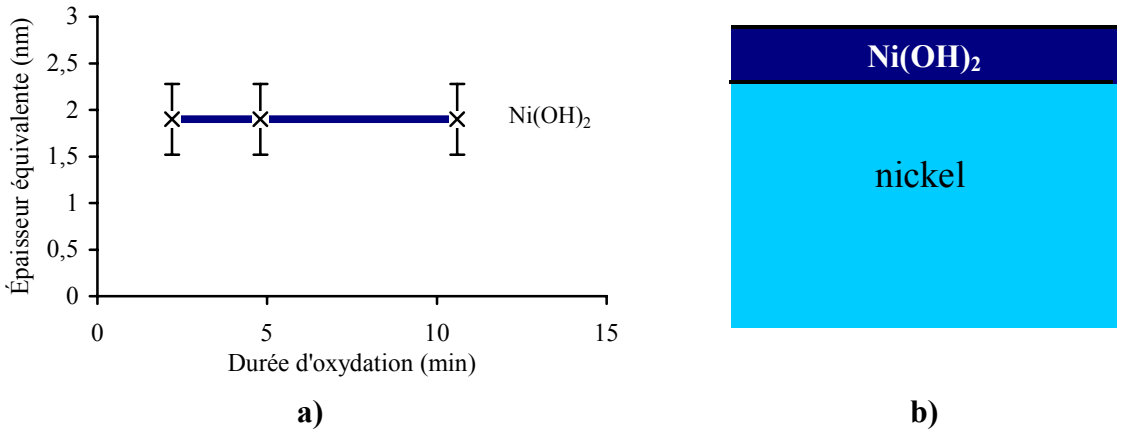


Figure III-16 : a) Cinétique d'oxydation du nickel dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseur équivalente.

D. Chrome pur

L'étude de la composition et des épaisseurs des couches formées sur une surface de chrome pur a été réalisée sur cinq essais en micro-autoclave. Il n'a pas été effectué d'essai de référence sur ce matériau. L'ensemble des données expérimentales concernant ces essais est résumé dans le Tableau III-1. La Figure III-17 présente un exemple de décomposition complète des spectres des niveaux de cœur enregistrés sur un échantillon oxydé pendant 0,9 minute selon les paramètres donnés dans § III.A.2.b) page 90. Le spectre du chrome est décomposé en ses composantes élémentaires, métallique et oxydée. Les états oxydés sont constitués de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$. La région C 1s est décomposée en carbone de « contamination », en carbone provenant des espèces adsorbées en surface ainsi qu'en carbone issu des carbures de chrome initialement présents dans la matrice métallique. Sur la région du bore, un dédoublement du pic principal est observé. La région de l'oxygène reprend, quant à elle, les contributions des espèces observées sur les autres niveaux de cœur. Toutefois les composantes issues des espèces adsorbées liées au carbone ne sont pas représentées. Ceci s'explique par la très faible quantité mesurée sur cet échantillon.

La couche d'oxyde formée sur ce type de métal est donc composée d'oxyde et d'hydroxyde de chrome. La répartition spatiale (en épaisseur) peut être mise en évidence par l'étude des spectres XPS enregistrés à deux angles différents. Sur la Figure III-18, deux spectres XPS dont l'angle d'émergence des photoélectrons et la surface d'analyse est de 90° et 45° sont représentés, permettant de conclure sur le modèle d'oxyde interne et d'hydroxyde externe.

L'évolution de la composition de la surface en fonction de la durée d'essai est visible sur la Figure III-19-a par la comparaison des spectres XPS de la région du chrome 2p. On constate que la composante métallique diminue par rapport à la somme des contributions oxydées, qui augmente avec la durée d'essai. Toutefois, après 7 minutes, une composante métallique est toujours visible. Par ailleurs, la composition de la couche oxydée évolue, contrairement au cas du nickel pur.

Deux spectres décomposés sont présentés sur la Figure III-19-b. Ils correspondent aux deux extrêmes de la gamme de temps étudiée. Plusieurs informations sont observables sur ces spectres comparés. Dans un premier temps, le pic du métal diminue quand la durée d'oxydation augmente : l'épaisseur totale de la couche d'oxyde augmente avec la durée de l'essai. L'épaisseur totale de la couche d'oxyde évolue de 5,0 ± 1,0 nm à 0,3 minute jusqu'à 7,5 ± 1,5 nm à 7 minutes. Cette dernière valeur correspond à la limite de détection des signaux métalliques par l'XPS. Ensuite la répartition au sein de la contribution oxydée et hydroxydée évolue dans le sens d'une augmentation de Cr_2O_3 au détriment de $Cr(OH)_3$. Les résultats obtenus au cours de ces cinq essais sont regroupés dans la Figure III-20-a présentant la variation des épaisseurs des couches formées en surface en fonction de la durée de l'essai. Une troisième courbe donne la variation de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde en fonction du temps.

Nous validons ici un modèle duplex de la couche d'oxyde, schématisé sur la Figure III-20-b, avec un oxyde interne composé de chrome (Cr_2O_3) et un hydroxyde externe de chrome ($Cr(OH)_3$). L'épaisseur de la couche externe semble constante quelle que soit la durée de l'essai, avec une valeur de 3,0 ± 0,6 nm. Celle de l'oxyde interne augmente, quant à elle, avec la durée. Dans le premier essai à 0,3 minute, la valeur mesurée est de 2,1 ± 0,4 nm et atteint 4,5 ± 0,9 nm à 7 minutes.

Pour comparaison, les résultats de l'essai d'oxydation réalisé *in situ* sous ultravide à une pression de 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) d'oxygène et à température ambiante permettent d'établir un modèle de surface comprenant une couche unique d'oxyde de chrome d'épaisseur 1,5 ± 0,3 nm.

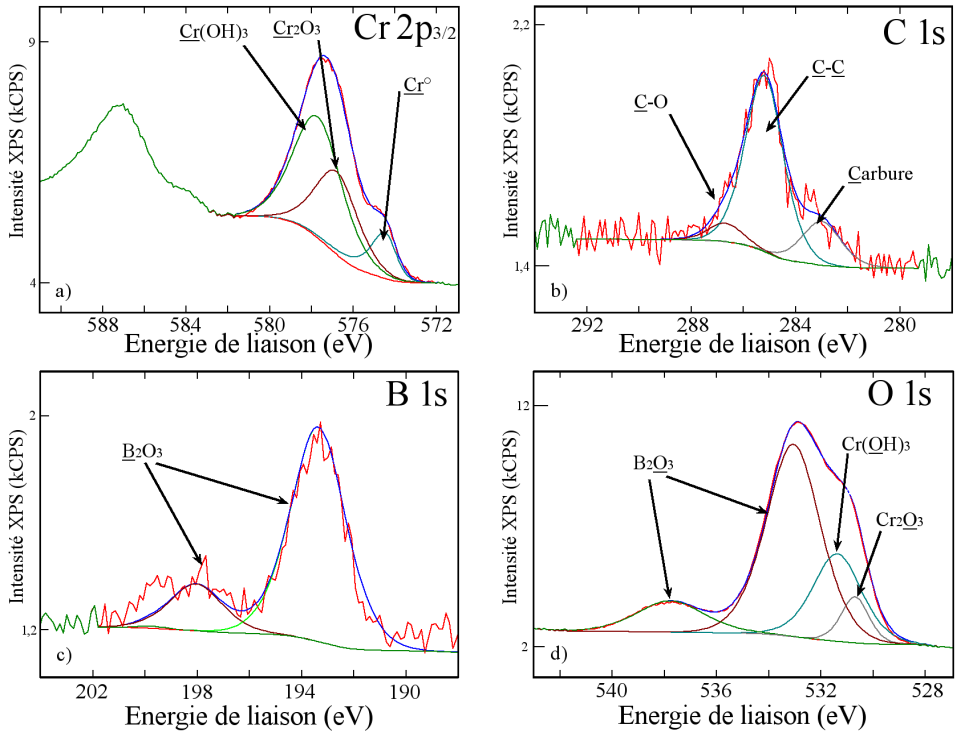


Figure III-17 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) chrome $2p_{3/2}$, b) carbone 1s, c) bore 1s et d) oxygène 1s pour un échantillon de chrome pur oxydé en micro-autoclave pendant 0,9 minute.

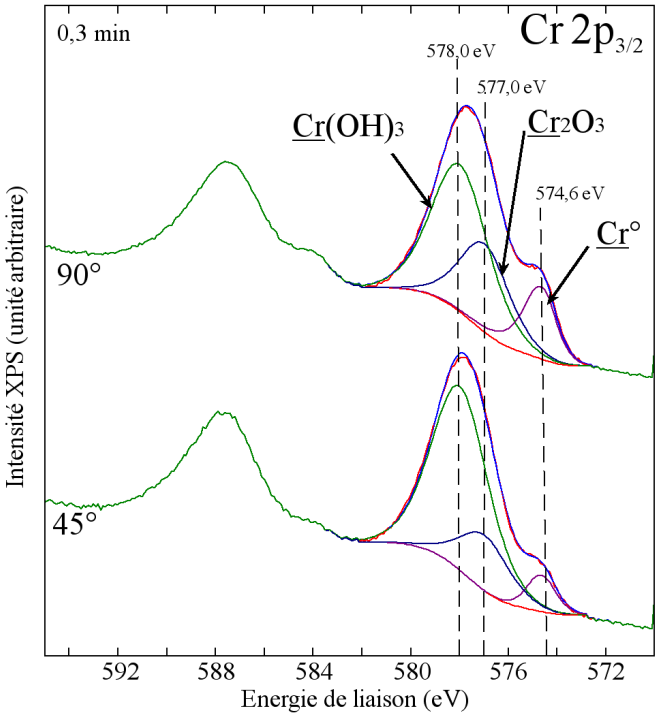


Figure III-18 : Spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°), sur un échantillon de chrome oxydé 0,3 minute dans le micro-autoclave.

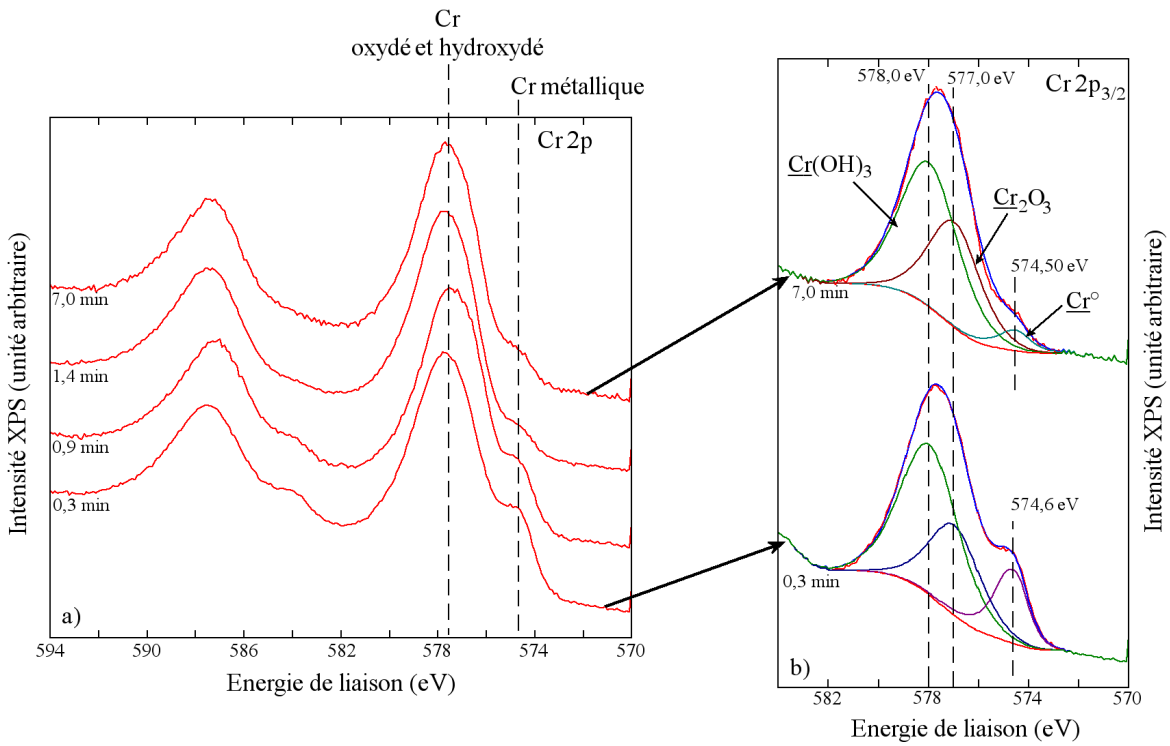


Figure III-19 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Cr 2p enregistrés sur un échantillon de chrome oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,3 – 0,9 – 1,4 et 7 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ des essais de 0,3 et 7 minutes.

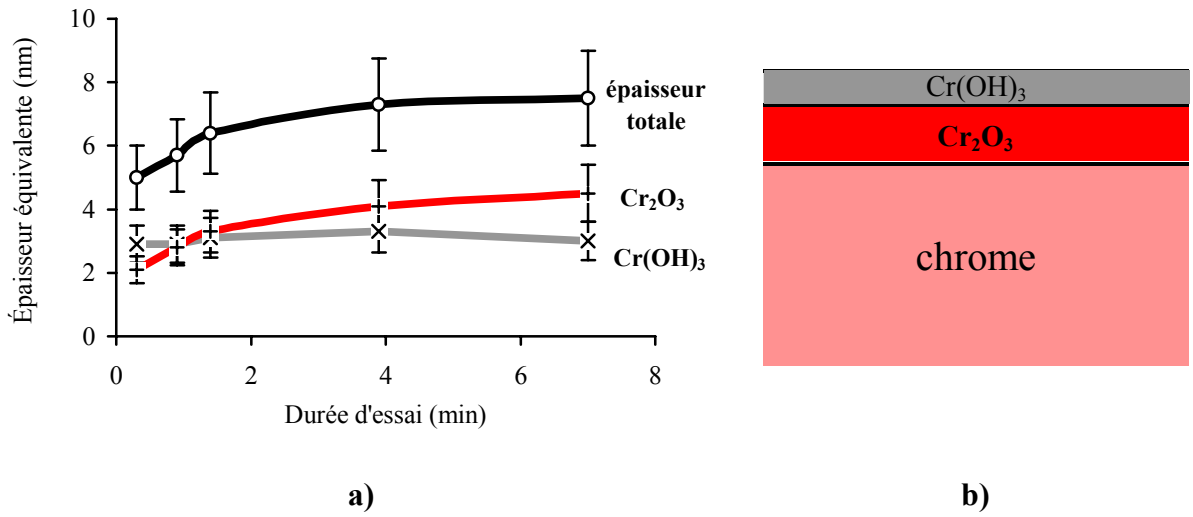


Figure III-20 : a) Cinétique d'oxydation du chrome dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes.

E. Alliage 600

Dans un premier temps, un essai "à blanc" du système mis au point a été réalisé. Au cours de cet essai, la surface a été caractérisée aux différentes étapes du transfert jusqu'à la cellule d'oxydation (Cf. § II.B.1.f) page 55). Nous rappelons que pour l'oxydation d'un échantillon, celui-ci est décapé sous ultravide, puis sorti du bâti ultravide XPS dans une boîte à gants sous flux de gaz neutre pour être monté sur le porte échantillon. Ce dernier est placé dans la bouteille de transport en plexiglas sous atmosphère inerte. L'ensemble est transporté au jusqu'au système d'oxydation puis placé dans la cellule d'oxydation. Au cours de ce transfert jusqu'à la cellule d'oxydation, trois étapes sont considérées comme étant des sources d'oxydation potentielles :

- transfert du bâti ultravide XPS dans la boîte à gants,
- maintien de l'échantillon sur le porte-échantillon dans la bouteille de transport,
- transfert du porte-échantillon dans la cellule d'oxydation.

A chacune de ces étapes, la surface a été caractérisée par XPS et les résultats montrent qu'à l'issue d'une séquence complète de transfert, c'est-à-dire de la préparation sous ultravide jusqu'au placement dans la cellule d'oxydation, une couche mixte composée d'oxyde de chrome dont l'épaisseur équivalente est de 0,5 ± 0,1 nm et d'hydroxyde de nickel de 0,4 ± 0,1 nm se forme en surface. La présence de fer oxydé est observée mais dans des proportions très faibles par rapport aux signaux provenant du nickel et du chrome. Il existe sous sa forme Fe +III et peut se trouver soit sous forme d'îlots soit en substitution du chrome. La quasi-totalité de la couche présente en surface est formée lors de la sortie du bâti ultravide. Les épaisseurs restent constantes au cours des deux autres phases du transfert. Cette caractérisation met en évidence les bonnes performances d'étanchéité du système d'oxydation ainsi que celles du transport jusqu'au bâti ultravide. Pour information, l'oxyde natif mesuré sur un échantillon décapé sous ultravide puis oxydé *ex situ* dans l'air du laboratoire, à température ambiante et pression atmosphérique, conduit à la formation d'une couche composée d'oxyde de chrome, d'hydroxydes de nickel et de chrome en surface dont l'épaisseur totale est de 2,0 ± 0,3 nm.

Les essais d'oxydation réalisés dans le micro-autoclave avec les échantillons en alliage 600 sont résumés dans le Tableau III-1 (page 80). Un exemple de décomposition des spectres enregistrés lors des analyses XPS est présenté sur la Figure III-21. La région Ni $2p_{3/2}$ montre le nickel métallique provenant de la matrice et l'hydroxyde de nickel. Le chrome apparaît sous trois formes chimiques : chrome métallique, oxyde et hydroxyde de chrome. Malgré la faible intensité du signal mesuré sur la région du fer, le spectre peut être décomposé en deux espèces dont une métallique qui provient du matériau sous-jacent et une autre espèce attribuée au fer au degré d'oxydation +III. Le fer oxydé présent dans la couche d'oxyde représente moins de 5 % atomique de la couche d'oxyde totale (soit une épaisseur équivalente < 0,1 nm). Comme précédemment, le spectre du carbone est composé des espèces adsorbées du carbone telles que le carbone de contamination (C-C) et des composés en surface (caractérisés par des simples ou doubles liaisons carbone-oxygène). Le bore est toujours présent mais contrairement aux décompositions présentées précédemment sur le nickel (Figure III-14) et sur le chrome (Figure III-17), un seul pic provient de l'oxyde de bore. Néanmoins, sur d'autres échantillons d'alliage et de métaux purs, ce dédoublement a été observé. Dans le spectre de O 1s, les pics introduits dans la décomposition sont caractéristiques des oxydes de bore, de chrome et de fer, des hydroxydes de chrome et de nickel. Un sixième pic noté « hydratation » a dû être ajouté dans la décomposition finale pour obtenir un bon accord avec

le spectre expérimental. Ce pic pourrait correspondre au fait que l'oxydation ayant eu lieu dans un milieu aqueux, des molécules d'eau adsorbées subsistent sur la surface et sont détectées par l'analyse XPS. La couche oxydée est composée d'une couche interne d'oxyde de chrome, et d'une couche externe d'hydroxydes de chrome et de nickel.

L'évolution des spectres du nickel en fonction de la durée de l'essai (Figure III-22) montre qu'une transition existe pour les durées comprises entre 4,4 et 5,8 minutes. Dans cet intervalle de temps, la composante correspondant à l'hydroxyde devient nettement plus intense par rapport à celle obtenue à des durées inférieures.

La Figure III-23-a présente l'évolution des spectres enregistrés dans la région du chrome en fonction de la durée de l'essai. Le pic encadré à haute énergie de liaison représente la somme de deux contributions provenant de l'oxyde de chrome, et de l'hydroxyde de chrome. La seconde partie de la Figure III-23-b montre la décomposition de trois spectres particuliers correspondant aux essais dont la durée est de 0,4 minute, 1,2 minutes et 8,2 minutes.

La comparaison entre les deux premiers spectres montre une évolution de la couche formée en surface avec une augmentation de la composante oxydée par rapport à celle hydroxydée. Après 5,6 minutes la composante hydroxyde résiduelle a disparue. Ceci est confirmé avec le spectre décomposé du chrome à 8,2 minutes qui ne présente plus que deux composantes attribuées au métal et à l'oxyde. Il y a donc comme pour les spectres du nickel une transition de comportement en oxydation entre 1,8 et 4,4 minutes de traitement, dans nos conditions de travail en micro-autoclave.

Les résultats sur les épaisseurs calculées à partir des données expérimentales sont présentés sous forme graphique dans la Figure III-24-a en fonction de la durée de l'essai. La Figure III-24-b représente de manière schématique le modèle de couche utilisé lors des calculs d'épaisseur.

La première information issue de ces mesures est l'existence d'une *couche d'oxyde de chrome continue*, en surface, dès le premier essai dont la durée est de 0,4 minute, dont l'épaisseur équivalente est de 0,8 ± 0,2 nm (résultat obtenu à partir des mesures à 90° et 45°). Cette épaisseur équivalente semble atteindre un *plateau* jusqu'à environ 4 minutes. Enfin, à partir de 4,4 minutes, un *redémarrage de l'oxydation* est observé, et l'épaisseur équivalente augmente jusqu'à 2,0 ± 0,4 nm à 8,2 minutes. La couche d'hydroxyde de chrome diminue de 1,2 ± 0,2 nm jusqu'à disparaître pour des temps d'oxydation supérieurs à 5,6 minutes. Dans le même temps l'hydroxyde de nickel a une épaisseur équivalente quasi nulle comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm, ce qui signifie qu'il n'y a pas une couche complète de ce composé en surface. Puis elle augmente jusqu'à 0,5 ± 0,2 nm.

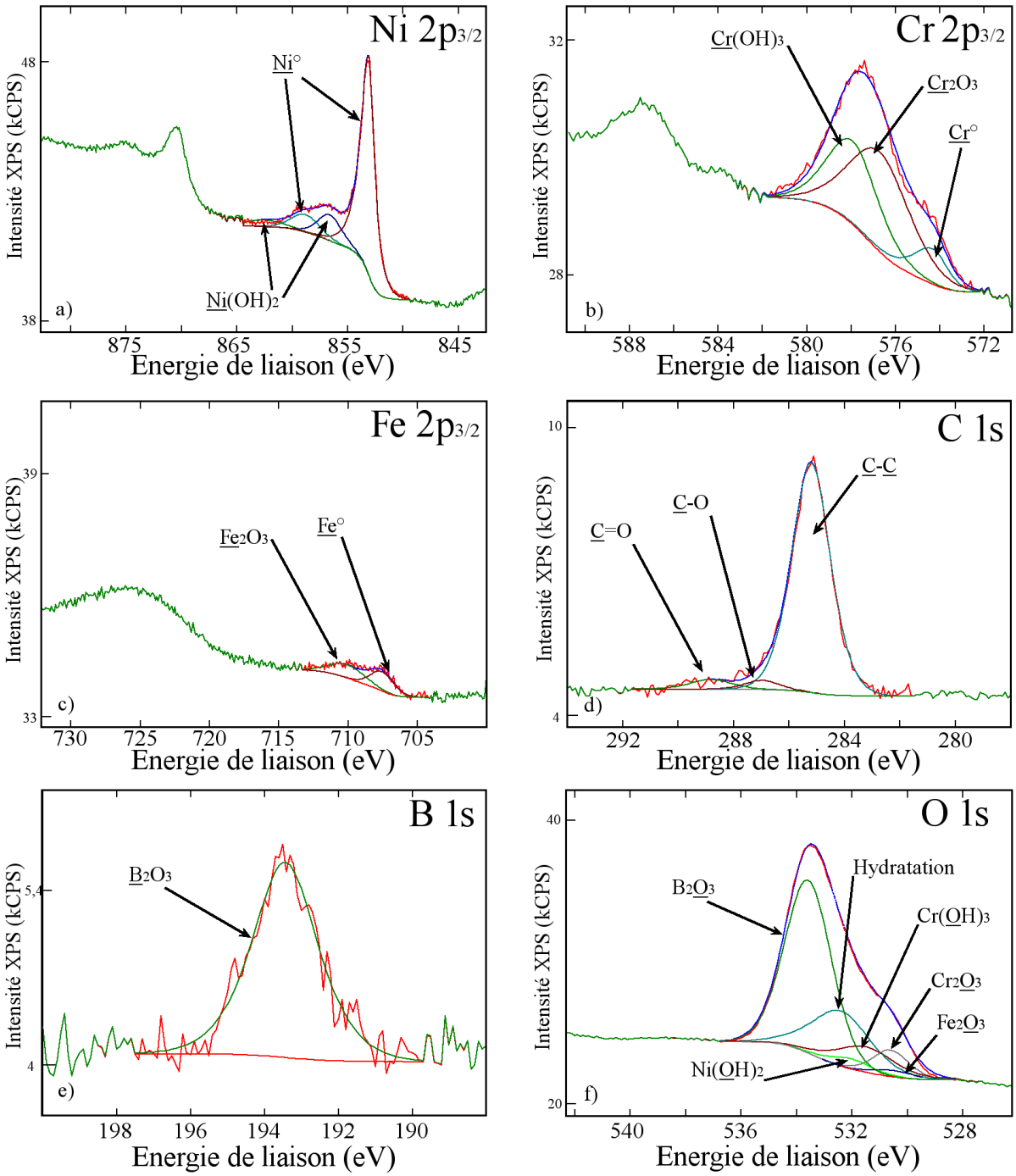


Figure III-21 : Spectres XPS décomposés des régions a) Ni $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$, c) Fe $2p_{3/2}$, d) C 1s, e) B 1s et f) O 1s pour un échantillon d'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes.

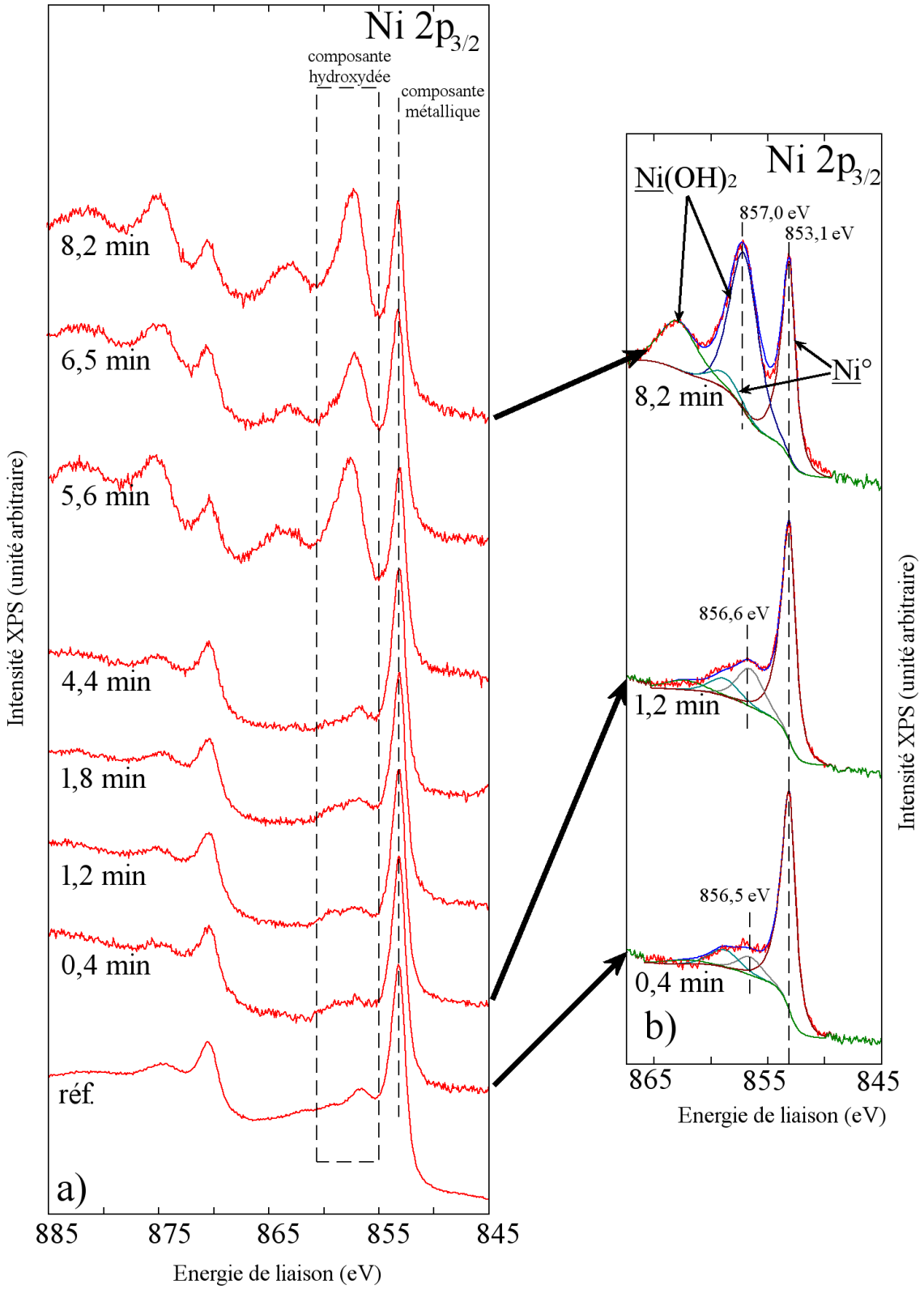


Figure III-22 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Ni 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 600 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,4 – 1,2 – 1,8 – 4,4 – 5,6 – 6,5 - et 8,2 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ des essais de 0,4 – 1,2 et 8,2 minutes.

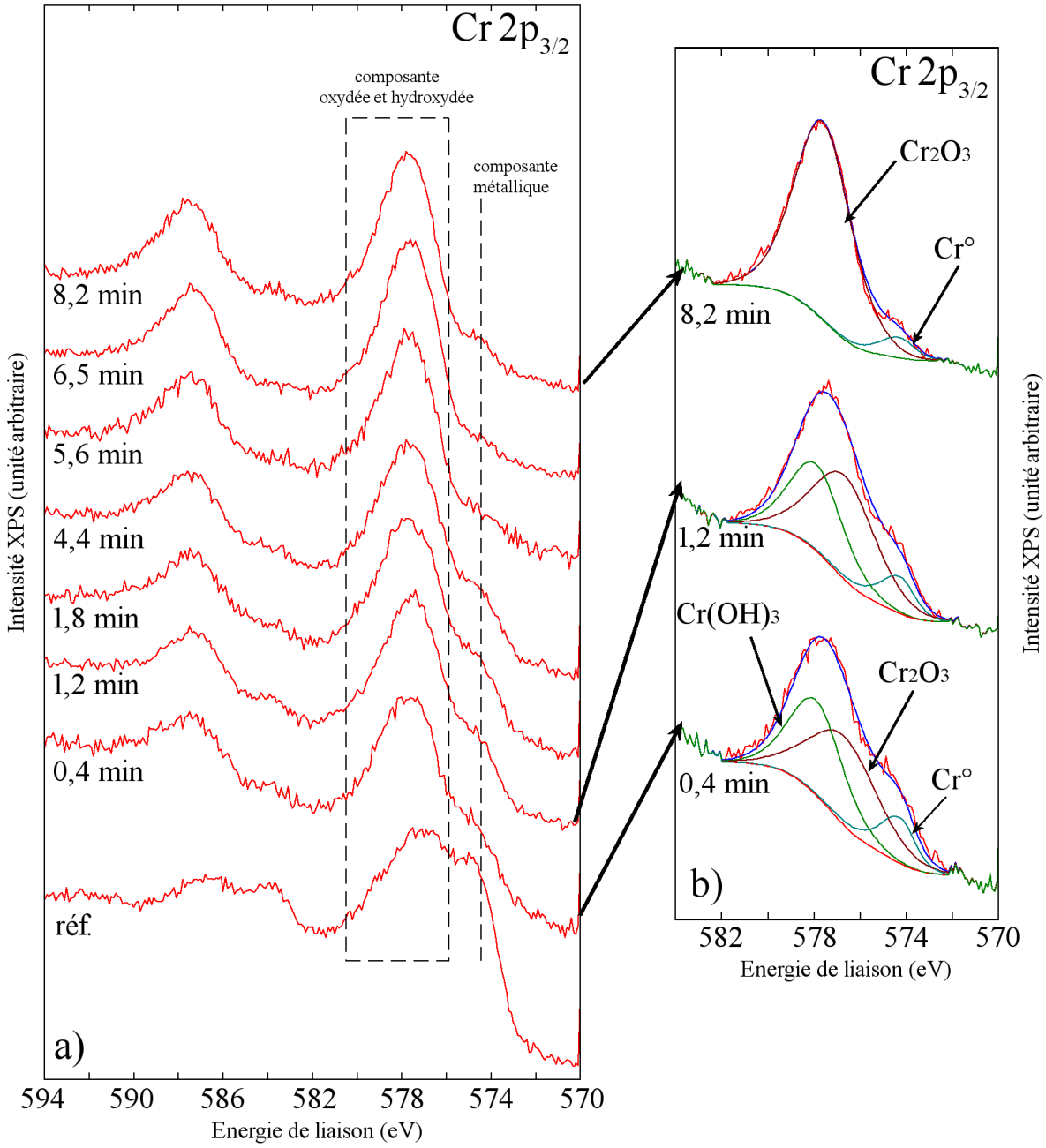


Figure III-23 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Cr 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 600 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,4 – 1,2 – 1,8 – 4,4 – 5,6 – 6,5 - et 8,2 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ des essais de 0,4 – 1,2 et 8,2 minutes.

La Figure III-25 représente les compositions atomiques sous la couche d'oxyde, calculées à partir des intensités des composantes métalliques des spectres. Elle montre qu'au-delà de 4,4 minutes d'oxydation dans le micro-autoclave, l'alliage est enrichi en nickel, et appauvri en chrome. Cet enrichissement a été observé par Panter [51] sur des échantillons d'alliage 600 oxydé dans les mêmes conditions pendant 300 heures. Le fer métallique n'est pratiquement pas détecté sous la couche d'oxyde (faible teneur initiale et grande atténuation par la couche d'oxyde). Les teneurs initiales (ou nominales) dans l'alliage, représentées sur le graphique en pointillés, ont été calculées à partir :

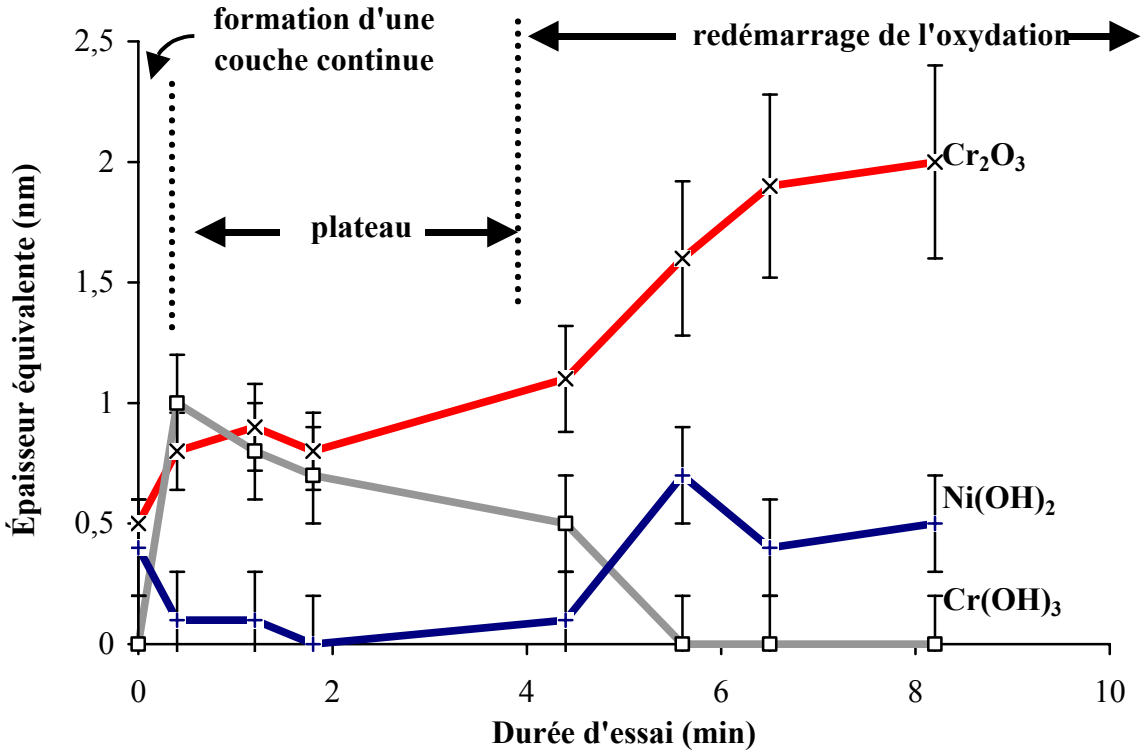
- ✓ de la composition massique donnée dans le Tableau II-2 issu du fournisseur,
- ✓ de l'analyse XPS réalisée sur les surfaces ultrapropres préparées sous ultravide par bombardement ionique.

Une étude préalable des surfaces préparées sous ultravide par bombardement ionique montre que la composition chimique de la surface est comparable à celle donnée par le fournisseur de l'alliage. La comparaison de ces données a permis de mettre en évidence que le bombardement ionique effectué sous ultravide ne modifiait pas la composition chimique de la surface par une pulvérisation préférentielle d'un élément métallique par rapport aux autres. Les teneurs atomiques nominales en nickel, chrome et fer dans l'alliage 600 sont respectivement de 73 at%, 18 at% et 9 at%. Dans les calculs, ont été négligés les éléments mineurs tels que le manganèse et autres éléments d'addition présents dans la matrice avec une teneur inférieure à 1 % en masse.

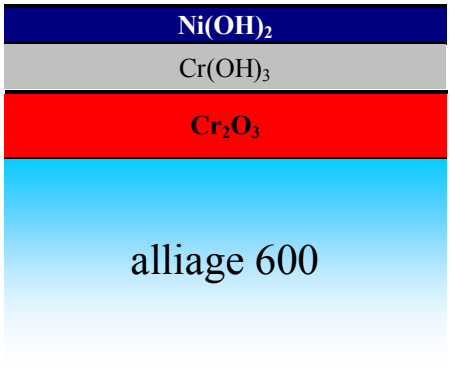
Les essais qui ont été réalisés sur cet alliage à des températures plus basses (309°C et 316°C) n'ont pas montré de différences significatives par rapport aux essais réalisés à 325°C. Ainsi, il n'a pas été fait de différence entre les résultats des expériences de 309°C, 316°C et 325°C.

La Figure III-26 présente la surface de l'échantillon d'alliage 600, dont la durée d'oxydation est de 6,5 minutes, observée en microscopie électronique à balayage. La faible rugosité de la surface ne permet pas d'imager nettement la surface. La surface est constituée de plaques recouvrant la totalité de la surface. Cette figure nous renseigne sur l'homogénéité de la surface : il n'y a pas de cristaux en surface de l'alliage.

Un essai a été réalisé, dans le micro-autoclave, dans un milieu d'essai contenant bore et lithium mais sans ajout d'hydrogène, pendant 1,7 minutes. Pour s'assurer de l'absence d'hydrogène dans l'autoclave, un pompage sous vide primaire continu a été effectué à travers la sonde à hydrogène. Les résultats obtenus mettent en évidence une couche d'oxyde duplex avec un oxyde interne de chrome Cr_2O_3 et une couche externe d'hydroxyde de nickel. L'épaisseur totale de la couche (interne + externe) est supérieure à 10,0 nm. Les spectres XPS des niveaux de cœur, non présentés, ne possèdent plus les composantes métalliques du chrome et du nickel. Dès 1,7 minutes d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde est bien supérieure à celle formée en présence d'hydrogène, montrant ainsi l'effet immédiat de l'hydrogène dans la solution. L'effet de l'hydrogène sera discuté dans le § III.I.3.c) page 135.



a)



b)

Figure III-24 : a) Cinétique d'oxydation de l'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes.

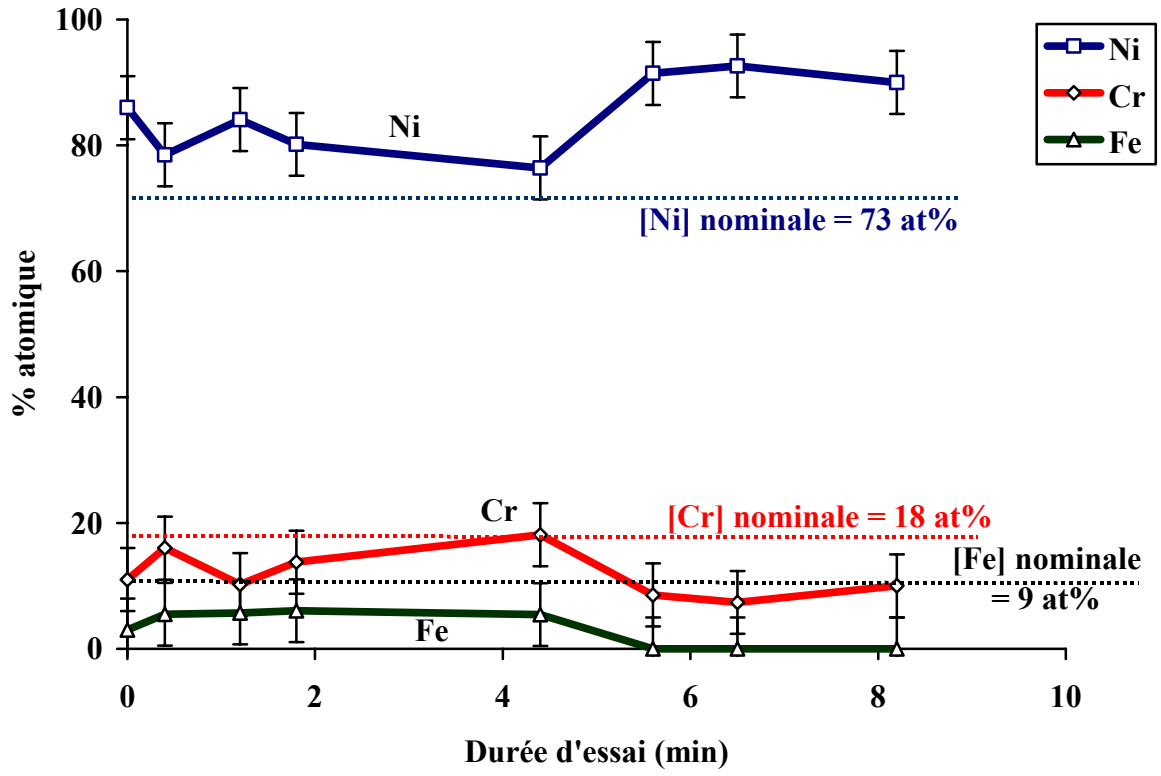


Figure III-25 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur un alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave.

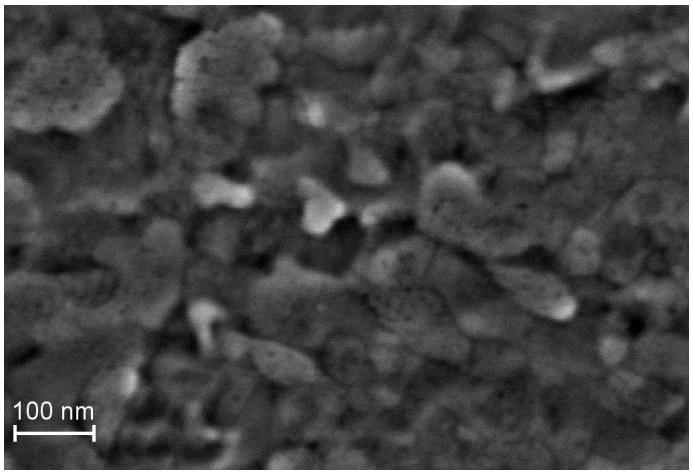


Figure III-26 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave pendant 6,5 minutes.

F. Alliage 690

De la même manière que pour l'alliage 600, un essai "à blanc" de la procédure expérimentale a été effectué. Un échantillon d'alliage 690, poli, décapé par bombardement ionique, inséré dans le micro-autoclave puis replacé dans le bâti ultravide pour l'analyse XPS nous indique que, dans ces conditions, il y a formation d'une couche d'oxyde de chrome dont l'épaisseur est de 1,1 ± 0,2 nm et d'une couche d'hydroxyde de nickel de 0,6 ± 0,2 nm en extrême surface. Cette épaisseur est double par rapport à celle mesurée sur l'échantillon d'alliage 600.

Les essais réalisés dans le micro-autoclave sont résumés dans le Tableau III-1. Les résultats obtenus lors d'un essai à température plus basse (305°C) ont été incorporés aux autres mesures car ils ne présentent pas une variation significative, ni en composition, et ni en épaisseur équivalente des différents constituants de la couche d'oxyde. La décomposition systématique des spectres (Figure III-27-a, -b et -c) des régions Ni $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{3/2}$, n'a révélé que deux constituants : Cr_2O_3 et $Ni(OH)_2$. Ce résultat met en évidence une autre différence de comportement entre l'alliage 600 et l'alliage 690 : l'absence d'hydroxyde de chrome en surface. Les mesures angulaires réalisées sur la région de l'oxygène 1s (Figure III-27-c) montrent que la composante correspondant à l'oxyde de chrome diminue avec l'angle d'émergence des photoélectrons, alors que celle de l'hydroxyde de nickel augmente. Ceci traduit la répartition en épaisseur des couches avec en surface une couche d'hydroxyde de nickel et une couche interne d'oxyde de chrome. Sur la décomposition de l'oxygène, il est à noter que la décomposition élémentaire de l'oxygène comprend un pic appelé "Fe_2O_3". Cette contribution d'un oxyde de fer est nécessaire pour un bon accord du spectre recomposé avec le spectre expérimental. Néanmoins le calcul de l'épaisseur équivalente de cet oxyde de fer conduit à des valeurs inférieures à 0,1 nm. Ceci indique que l'oxyde de fer n'existe que sous forme d'îlots, incorporés dans la couche externe ou même dans l'oxyde de chrome. D'autre part, le faible signal enregistré, caractéristique de la faible quantité de fer dans la couche d'oxyde (moins de 5% de la couche d'oxyde est composée d'oxyde de fer), engendre une grande incertitude sur cette valeur de 0,1 nm.

Les évolutions des spectres des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p en fonction de la durée d'essai sont représentées respectivement sur la Figure III-28-a et Figure III-28-b. Sur la région du nickel, dès les premiers essais, la composante hydroxydée apparaît plus importante que sur les essais avec l'alliage 600. Cette différence est principalement due au fait que la teneur en nickel dans l'alliage est plus faible dans l'alliage 690 que dans l'alliage 600 (73 at% contre 57 at%). Ainsi la composante métallique du nickel diminue dans le spectre, au profit de celle hydroxydée. La composante hydroxydée augmente avec la durée de l'essai d'oxydation. En revanche, la répartition sur la région du chrome 2p entre la composante métallique et celle oxydée est, dès les premiers essais, très en faveur de l'oxyde. La conclusion immédiate est que la couche d'oxyde de chrome formée sur l'alliage 690 est plus épaisse que sur l'alliage 600.

Les épaisseurs équivalentes des composés formant la couche d'oxyde sont données dans la Figure III-29-a. Le modèle de surface utilisé dans le calcul d'épaisseur est rappelé dans la Figure III-29-b. Les épaisseurs équivalentes d'oxyde de chrome sont comprises entre 2,6 ± 0,5 nm pour les premiers essais et 3,6 ± 0,7 nm pour le dernier essai. Celles concernant l'hydroxyde de nickel ne dépassent pas les 0,5 ± 0,2 nm pour l'essai à ~ 8 minutes.

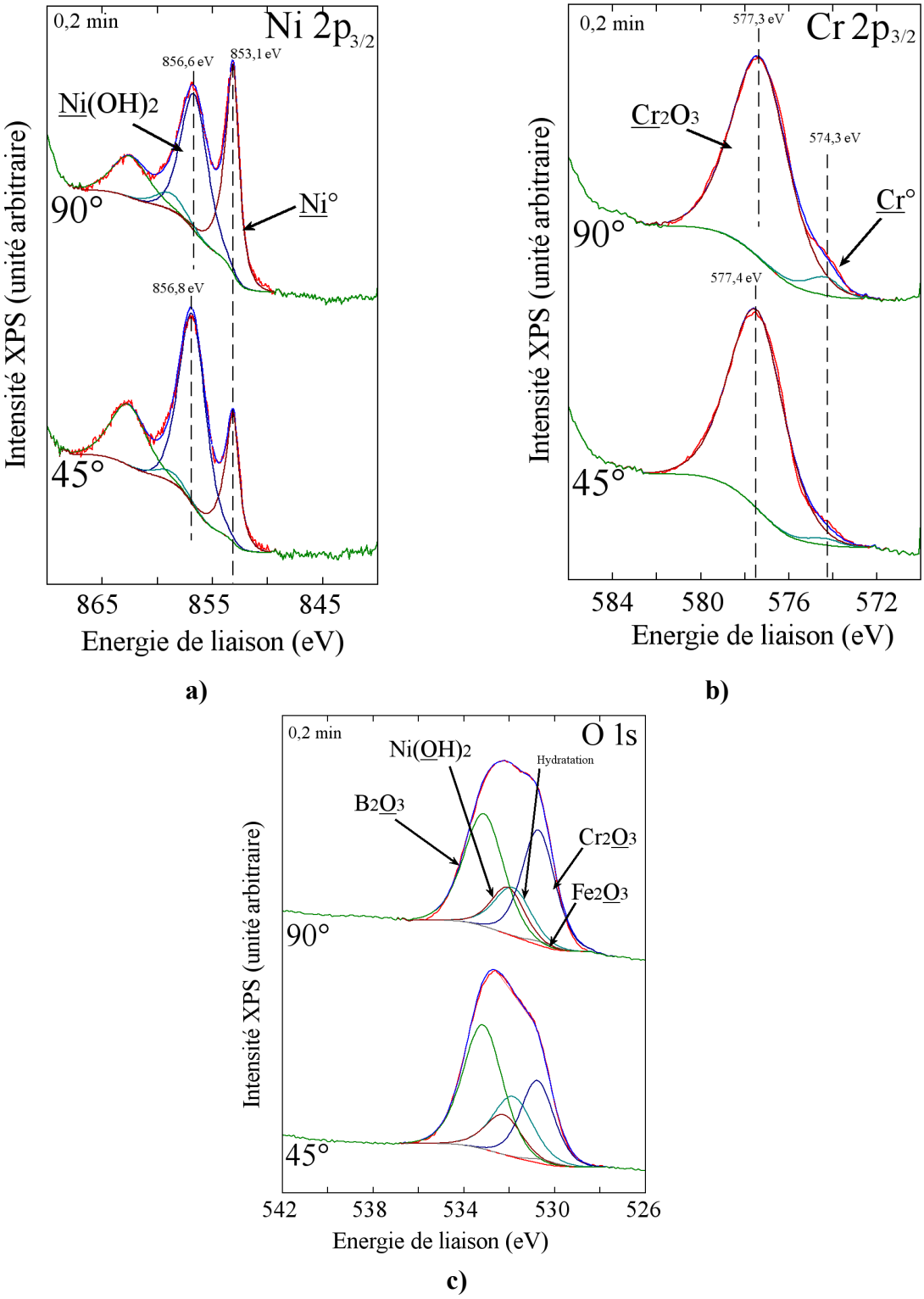


Figure III-27 : Spectres XPS décomposés des régions a) Ni $2p_{3/2}$,, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) O 1s enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 690 oxydé 2,6 minutes dans le micro-autoclave.

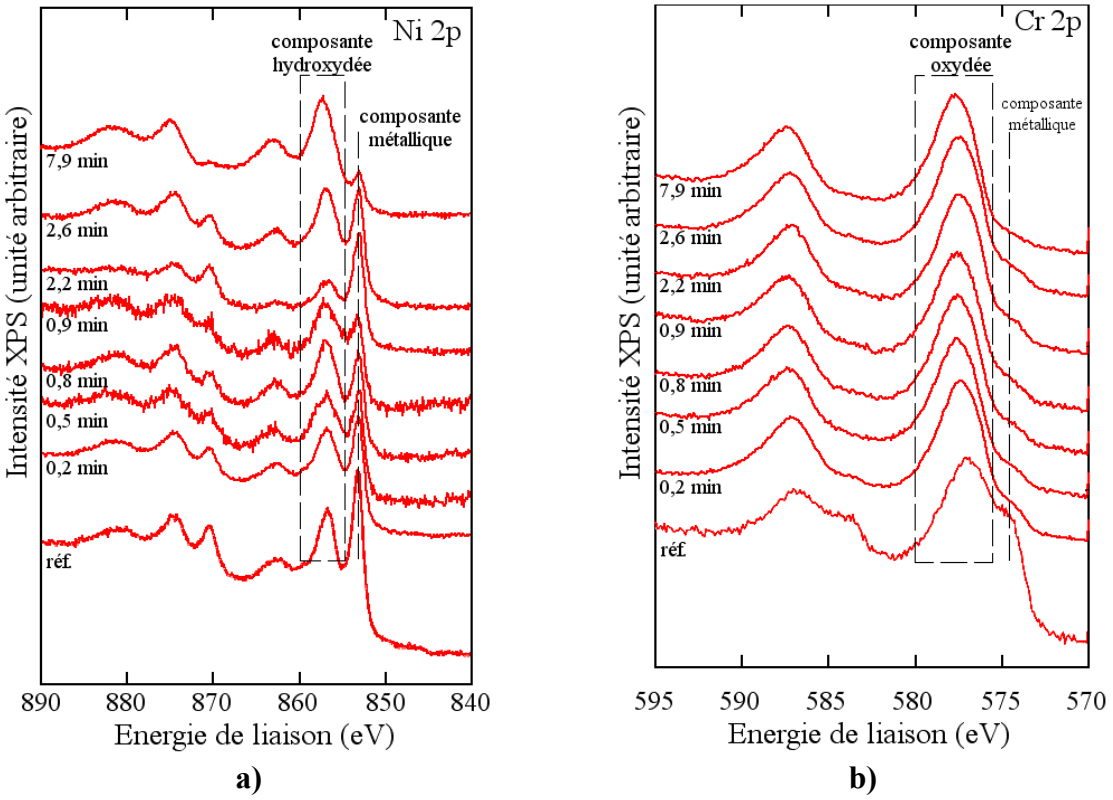


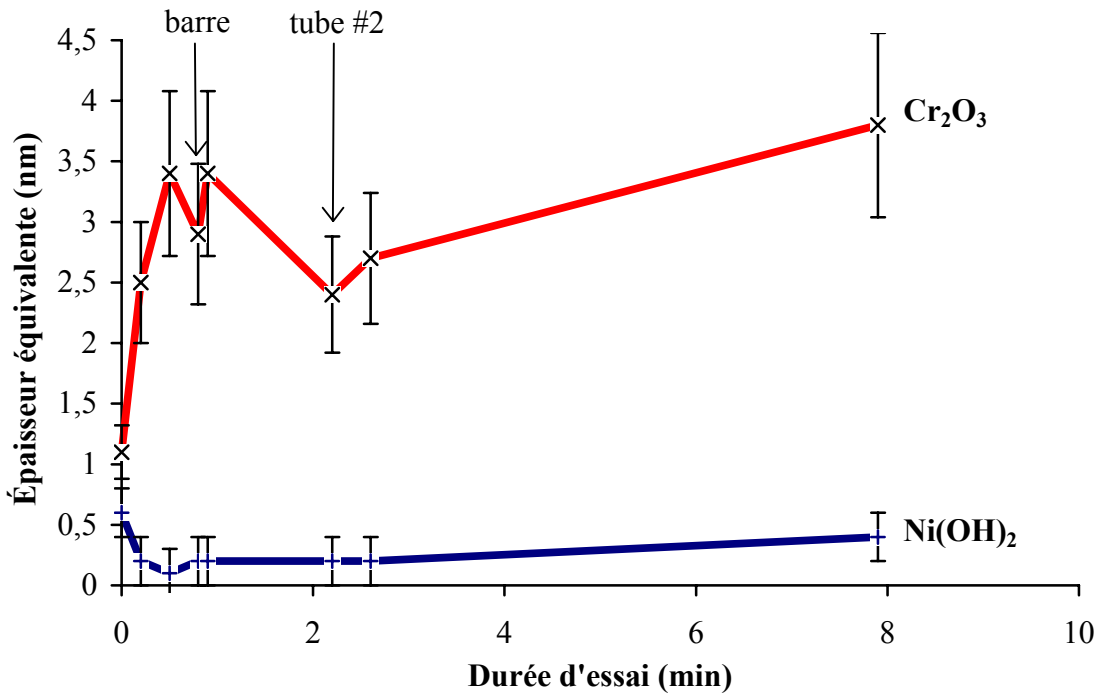
Figure III-28 : Comparaison des spectres XPS de la région a) Ni 2p et b) Cr 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 690 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,2 – 0,5 – 0,8 – 0,9 – 2,2 – 2,6 et 7,9 minutes.

La cinétique d'oxydation de l'alliage montre que l'épaisseur de Cr_2O_3 augmente très rapidement au début puis change peu au cours des essais suivants. La couche d'oxyde semble avoir atteint un état stationnaire avec une épaisseur d'environ 3,0 à 3,5 nm. L'hydroxyde de nickel est très mince et l'épaisseur équivalente évolue peu. Par ailleurs, l'épaisseur équivalente totale de la couche d'oxyde est supérieure à celle formée sur l'alliage 600 pour les mêmes durées.

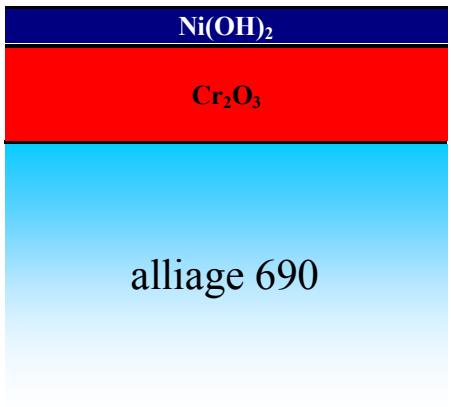
La composition atomique de la matrice (sous la couche d'oxyde) a été mesurée en fonction de la durée d'essai. Les résultats sont présentés dans la Figure III-30. Ce graphique montre que, quelle que soit la durée d'oxydation, la matrice sous la couche d'oxyde présente un appauvrissement en chrome (et en fer) et un enrichissement en nickel. Cet écart à la teneur nominale peut aller jusqu'à 20 %. La teneur nominale de l'alliage en surface a été établie à partir d'une surface ultrapropre, obtenue par bombardement ionique sous ultravide (57 at% de Ni, 32 at% de Cr et 11 at% de Fe).

Deux autres essais d'oxydation en micro autoclave ont été réalisés sur deux autres nuances d'alliage 690 (WF887 et WH799 présentées dans le § II.A.4) et ont donné les mêmes résultats tant du point de vue de la composition chimique que de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Concernant l'influence de l'hydrogène dissous dans le milieu d'oxydation un échantillon d'alliage 690 a été oxydé pendant 1,3 minutes dans le micro-autoclave sans ajout d'hydrogène. La couche d'oxyde résultante peut, elle aussi, être décrite comme une couche duplex avec une couche interne composée d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel. Comme dans le cas de l'alliage 600, les signaux mesurés par XPS ne présentent plus de composante métallique. L'épaisseur totale de la couche d'oxyde est donc supérieure à 10 nm.



a)



b)

Figure III-29 : a) Cinétique d'oxydation de l'alliage 690 dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes. L'indication barre correspond à la nuance WF887 et tube à la nuance WH 799, les autres échantillons correspondent à la nuance WH714.

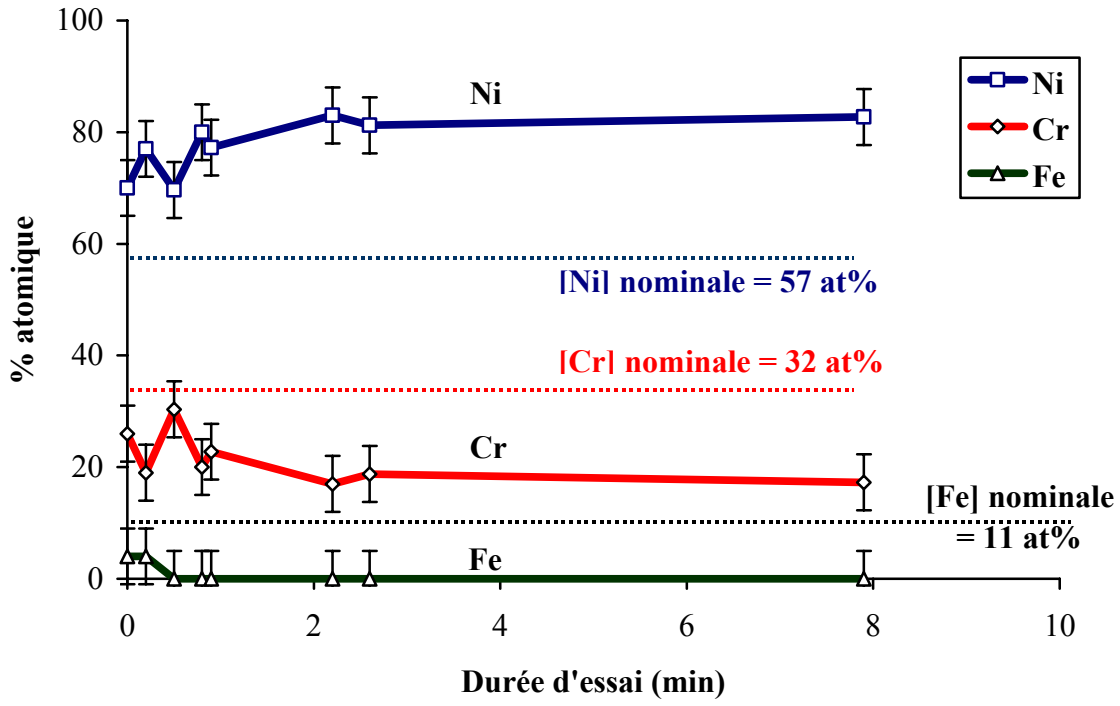


Figure III-30 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur un alliage 690 oxydé dans le micro-autoclave.

G. Alliage 800

Pour caractériser la couche d'oxyde qui se forme sur les alliages de type 800 dans l'eau à haute température et à haute pression, quatre essais ont été réalisés. Les conditions des différentes expositions au milieu primaire sont présentées dans le Tableau III-1 (page 80).

Les premiers résultats XPS obtenus sur cet alliage ont immédiatement indiqué que la couche d'oxyde était différente de celle décrite sur les alliages 600 et 690. Cela a été confirmé lorsque les échantillons, après oxydation et analyses XPS, ont été observés par microscopie électronique à balayage. La Figure III-31 présente les images enregistrées sur la surface de l'alliage 800 oxydé 8 minutes. Sur ces clichés, la surface apparaît recouverte de petits cristaux octaédriques. Une analyse statistique a été effectuée sur six clichés de microscopie électronique, réalisés sur la surface de l'alliage 800 oxydé 8 minutes. Cette analyse révèle que 7 % de la surface est recouverte par ces cristaux dont 40% du nombre total possède une taille supérieure ou égale à 50 nm.

Ainsi, pour le traitement quantitatif des analyses XPS et le calcul des épaisseurs équivalentes, à première vue, le modèle utilisé jusqu'à présent (couches uniformes) pour les alliages 600 et 690 n'est pas applicable à l'alliage 800. Nous reviendrons ultérieurement sur le choix du modèle de surface utilisé pour l'exploitation des données XPS.

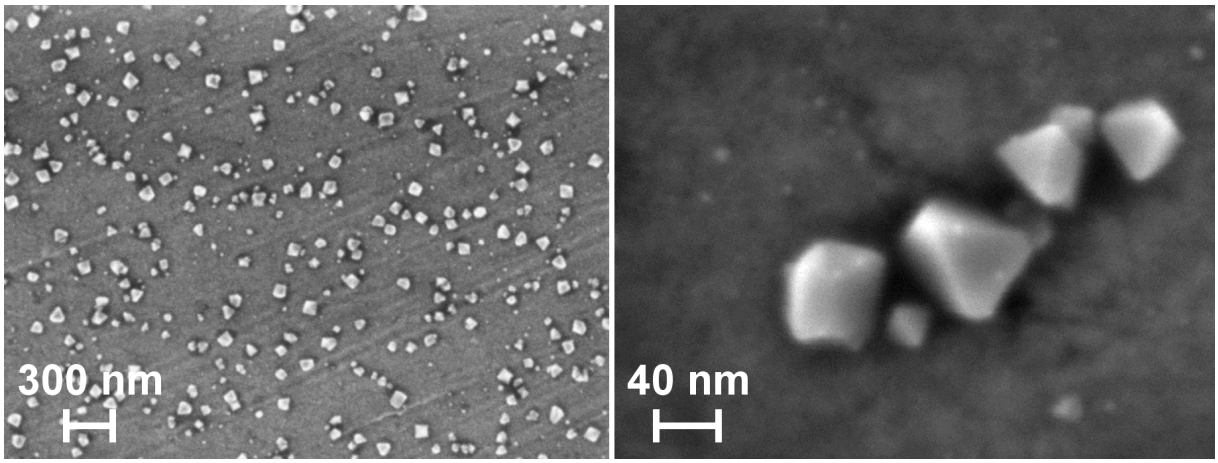


Figure III-31 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface de l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave pendant 8 minutes.

La Figure III-32 présente les décompositions élémentaires des niveaux de cœur du fer, du chrome et du nickel. La région du fer est décomposée en trois pics correspondant au métal et aux deux degrés d'oxydation du fer. Les spectres de la région Cr $2p_{3/2}$ ont été décomposés en deux pics correspondant à l'état métallique et à l'état oxydé. La région du nickel présente deux pics ayant les énergies de liaison observées précédemment sur le nickel pur, et sur les alliages 600 et 690 : nickel métallique et hydroxyde de nickel.

Les analyses XPS effectuées à différents angles d'émergence des photoélectrons ne permettent pas de conclure à une stratification des différents oxydes composant la couche.

Les précédentes études réalisées sur l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression pour des durées plus longues [35,106] décrivent les couches formées sur ce matériau par une couche duplex (Figure III-33) formée d'une couche interne riche en chrome et d'une couche externe composée de cristallites octaédriques, composées principalement d'oxyde de fer (de type magnétite Fe_3O_4). Les images MEB Figure III-31 traduisent, dès les temps courts d'oxydation, la présence de cette double couche.

Dans notre étude, le principal signal XPS détecté est celui du chrome sous forme oxydé, traduisant ainsi la présence d'une couche d'oxyde majoritairement composée de chrome de type Cr_2O_3. En ce qui concerne les deux espèces oxydées, décomposées dans le spectre XPS de la région du fer, un rapport deux a systématiquement été mesuré entre la quantité de Fe^{3+} et celle de Fe^{2+} ($I(Fe^{+III})/I(Fe^{+II})$~2). Ce rapport étant caractéristique du composé Fe_3O_4, nous pouvons donc conclure que les cristaux en surface présentent les caractéristiques de la magnétite. La région du nickel montre la présence de nickel hydroxydé. La couche d'oxyde formée sous les cristallites est majoritairement composée d'oxyde de chrome.

Pour les durées d'oxydation supérieures à 1,2 minutes, les analyses XPS révèlent que les signaux métalliques des éléments analysés (Fe, Cr et Ni) ont complètement disparu. Il n'y a donc, au-delà de 1,2 minutes, pas de possibilité de calculer les épaisseurs d'oxyde équivalentes en utilisant les signaux métalliques du substrat.

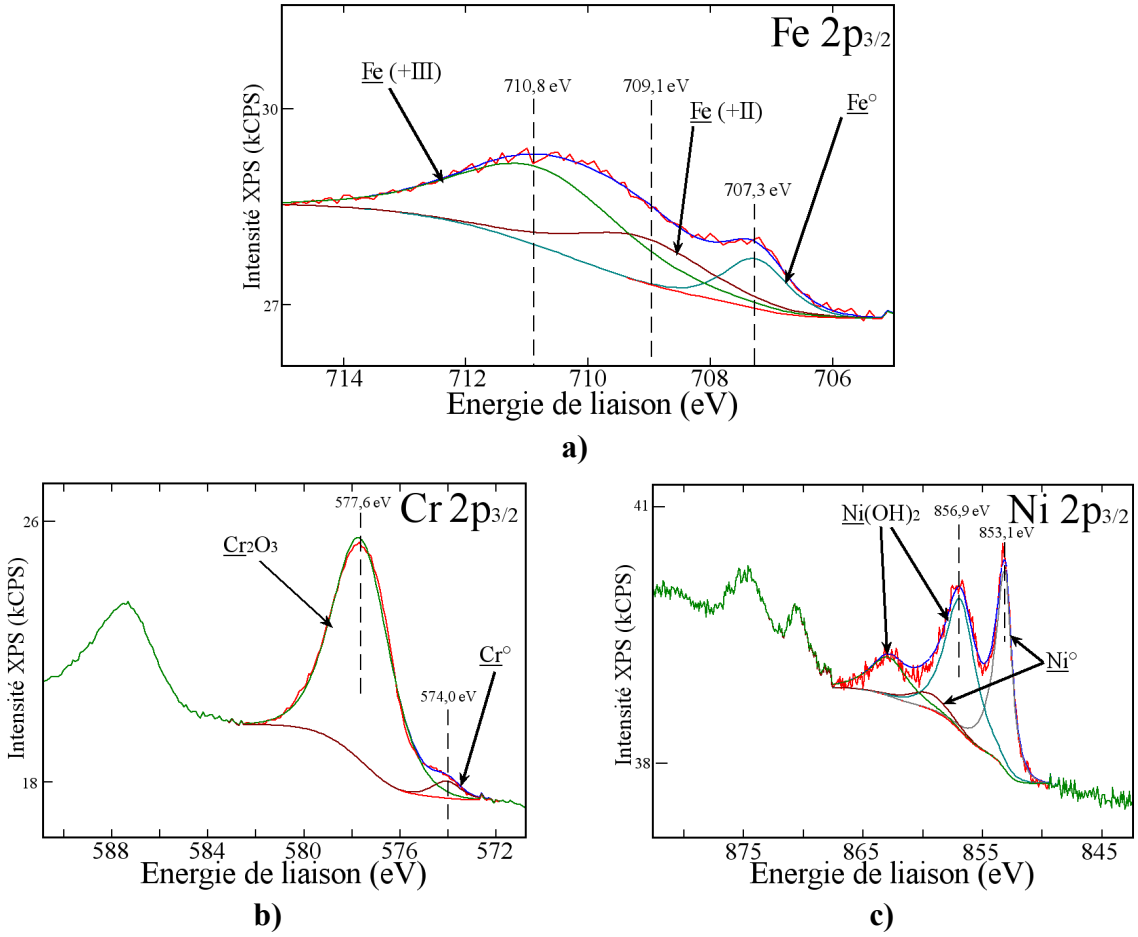


Figure III-32 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) Fe $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) $Ni2p_{3/2}$ pour un échantillon d'alliage 800 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes.

Pour proposer un modèle de calcul, permettant d'exploiter les données issues des essais d'oxydation dont la durée est inférieure à 1,2 minutes, une représentation schématique (Figure III-33) de l'agencement en surface de l'oxyde de fer (magnétite) et de l'oxyde de chrome peut être proposée. Cette représentation s'appuie sur les résultats obtenus par MEB et XPS. Les observations MEB indiquent que les cristaux de magnétite sont suffisamment grands pour masquer les signaux XPS du substrat qu'ils recouvrent. La couche d'oxyde de chrome analysée par XPS sera donc la partie non recouverte par les cristaux. Ainsi le modèle qui peut être utilisé pour le calcul de l'épaisseur équivalente de l'oxyde de chrome et de l'hydroxyde de nickel peut finalement être assimilé à celui utilisé dans le cas des alliages 600 et 690 (§ III.B.2 page 98). Avec ce modèle, les épaisseurs équivalentes d'oxyde calculées sont données dans le Tableau III-8. Rappelons qu'au-delà de 1,8 minutes, l'épaisseur totale de l'oxyde est supérieure à 10 nm.

Ainsi, la couche d'oxyde peut être décrite comme une couche duplex composée d'une couche externe constituée de cristallites octaédriques de types Fe_3O_4 et d'une couche interne d'oxyde riche en chrome. La présence d'hydroxyde de nickel en surface est détectée par XPS mais les épaisseurs équivalentes sont inférieures à l'épaisseur d'une monocouche atomique. L'hydroxyde de nickel en surface n'est donc présent que sous forme d'îlots. Les cristaux d'oxyde de fer observés sur des temps plus longs d'oxydation (plusieurs heures) sont présents dès les premières minutes d'oxydation.

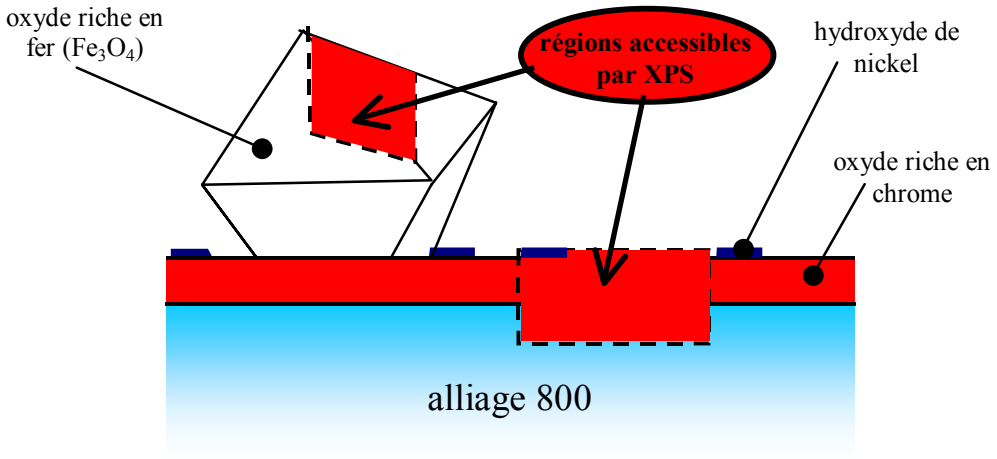


Figure III-33 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave.

Durée de l'essai (en min)	Épaisseur équivalente (en nm)	
	Cr_2O_3	$Ni(OH)_2$
0 (référence)	1,4 ± 0,2	0,2 ± 0,2
0,5	2,7 ± 0,5	0,1 ± 0,2
1,2	3,2 ± 0,6	0,1 ± 0,2
1,8	~ 6 *	
8	> 10 **	

*Tableau III-8 : Épaisseurs équivalentes des différents constituants de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave. * mesure effectuée avec des intensités de signaux métalliques très faibles entraînant une plus grande incertitude. ** estimation par rapport aux limites de détection de l'analyse par XPS*

H. Monocristal d'alliage 600 : Ni-19Cr-7Fe

Les caractéristiques et paramètres des essais d'oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression, effectués sur le monocristal de type Inconel 600, sont résumés dans le Tableau III-1 (page 80). Nous rappelons que pour l'étude sur monocristal, une procédure particulière a été mise en place dans la préparation des échantillons (Cf. § II.A.6.d) page 47). Après les trois essais réalisés, les surfaces ont été analysées par spectroscopie XPS (avec transfert sous atmosphère inerte jusqu'au bâti ultravide), alors que seuls les essais dont la durée d'oxydation est de 1 et 3 minutes ont été exploités pour les mesures par microscopie à champ proche STM. Les analyses effectuées par STM ont nécessité la remise à l'air de ces échantillons. Nous avons travaillé en mode courant constant. Les pointes en tungstène ont été préparées par attaque électrochimique de fils de tungstène dans une solution de KOH. Les conditions opératoires d'acquisition des images STM sont mentionnées dans les légendes des figures (Bias et Set Point).

1. Caractérisation chimique : résultats XPS

L'étude des spectres XPS enregistrés a été réalisée selon la méthode de traitement des spectres décrite précédemment pour l'alliage 600. Le comportement en oxydation traduit les mêmes caractéristiques que celles observées sur l'alliage 600 polycristallin. Les spectres XPS (Figure III-34) enregistrés sur les surfaces ont été décomposés selon le même formalisme que celui utilisé sur les matériaux précédents. La Figure III-34 présente, par exemple, les décompositions des niveaux de cœur des cations métalliques des spectres XPS, enregistrés sur la surface du monocristal oxydé pendant 1,0 et 3,0 minutes. La région du chrome est décomposée en chrome métallique, chrome oxydé et chrome hydroxydé. La région du nickel est décomposée en nickel métallique et nickel hydroxydé. La région du fer est décomposée en fer métallique et fer oxydé, sous forme +III, type Fe_2O_3. Ainsi les espèces présentes en surface sont l'oxyde de chrome, l'hydroxyde de chrome et l'hydroxyde de nickel. Comme dans le cas de l'alliage 600 et de l'alliage 690, la quantité de fer présente en surface est très faible (<5%). La couche d'oxyde se compose d'une couche interne d'oxyde de chrome et d'une couche externe d'hydroxydes de chrome et de nickel. En utilisant le même modèle de surface que pour les alliages 600 et 690 polycristallins mais avec des valeurs de libres parcours moyens spécifiques, calculés dans le cas d'un monocristal orienté, les valeurs d'épaisseurs équivalentes ont été déterminées. Elles sont indiquées dans le Tableau III-9.

Les résultats des mesures d'épaisseur sont du même ordre de grandeur que ceux observés précédemment sur l'alliage 600 polycristallin. Dès la première minute d'oxydation, une couche continue de Cr_2O_3 est formée. Son épaisseur équivalente est comprise entre 0,6 et 1 nm. Dès 3 minutes d'oxydation, la présence de l'hydroxyde de nickel devient plus marquée avec une épaisseur de 0,4 nm. La Figure III-35 présente les variations des épaisseurs des différents constituants de la couche d'oxyde formée sur le monocristal d'alliage 600, en fonction de la durée d'oxydation. Le même phénomène que celui observé sur l'alliage 600 est observé : au-delà de 1,7 minutes, la croissance de la couche d'hydroxyde de nickel augmente alors que celle de l'hydroxyde de chrome diminue.

La Figure III-36 présente la composition de la matrice sous la couche d'oxyde. L'alliage est légèrement enrichi en nickel sous la couche d'oxyde.

Les résultats obtenus par XPS montrent que les mêmes espèces sont présentes en surface et que la composition de la couche d'oxyde est identique à celle de l'alliage 600 polycristallin. Toutefois, nous ne pouvons pas commenter aussi précisément l'évolution de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation car nous disposons de moins de données que sur le polycristal.

Durée de l'essai (en min)	Épaisseur équivalente (en nm)		
	Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	$Ni(OH)_2$
1,0	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,2 ± 0,2
1,7	1,0 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,2
3,0	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2

Tableau III-9 : Épaisseurs équivalentes des différents constituants de la couche d'oxyde formée sur le monocristal de type alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave.

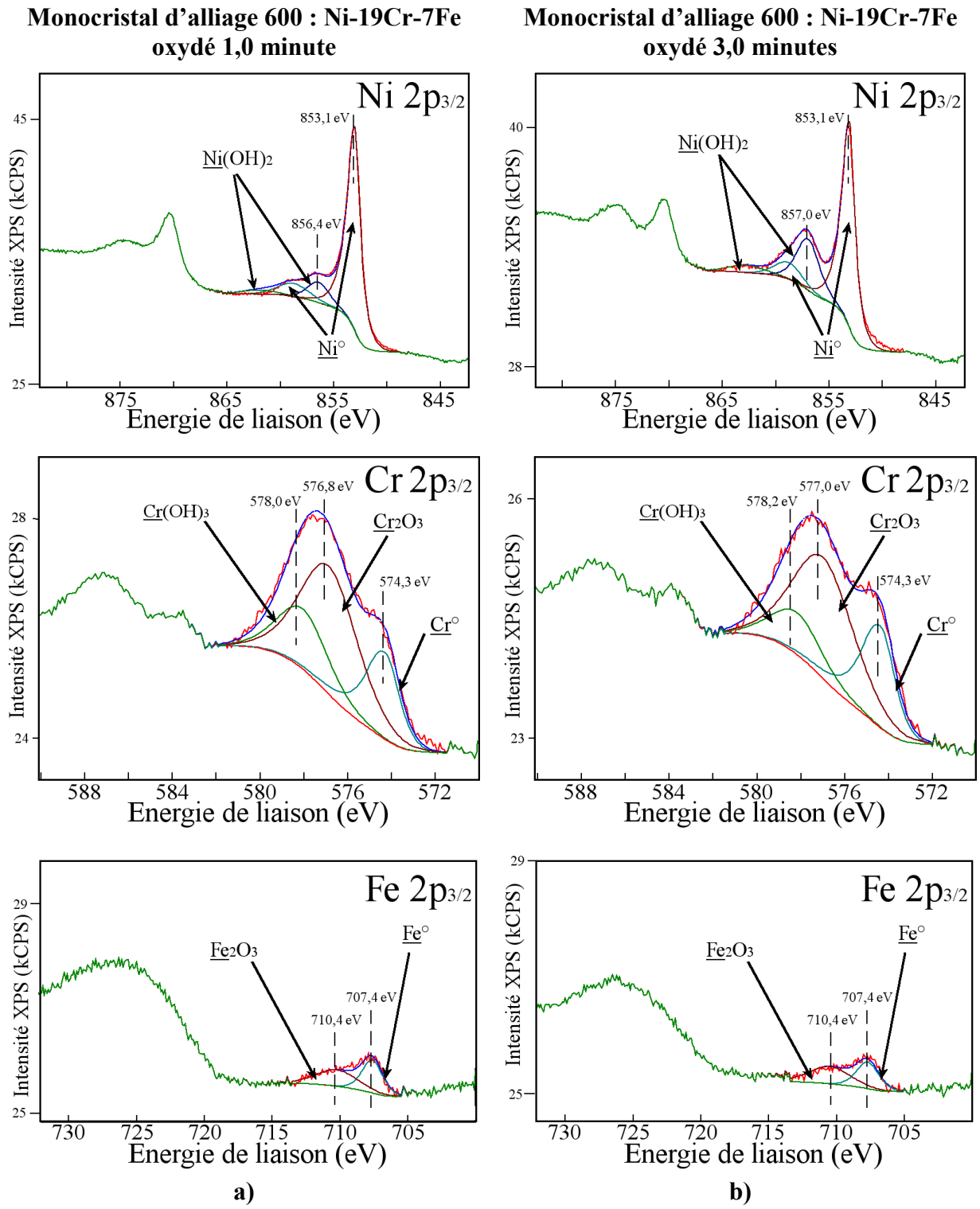


Figure III-34 : Spectres XPS décomposés des niveaux Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, et Fe $2p_{3/2}$,enregistrés sur le monocristal d'alliage 600, Ni-19Cr-7Fe, après oxydation dans le micro-autoclave pendant a) 1,0 minute et b) 3,0 minutes.

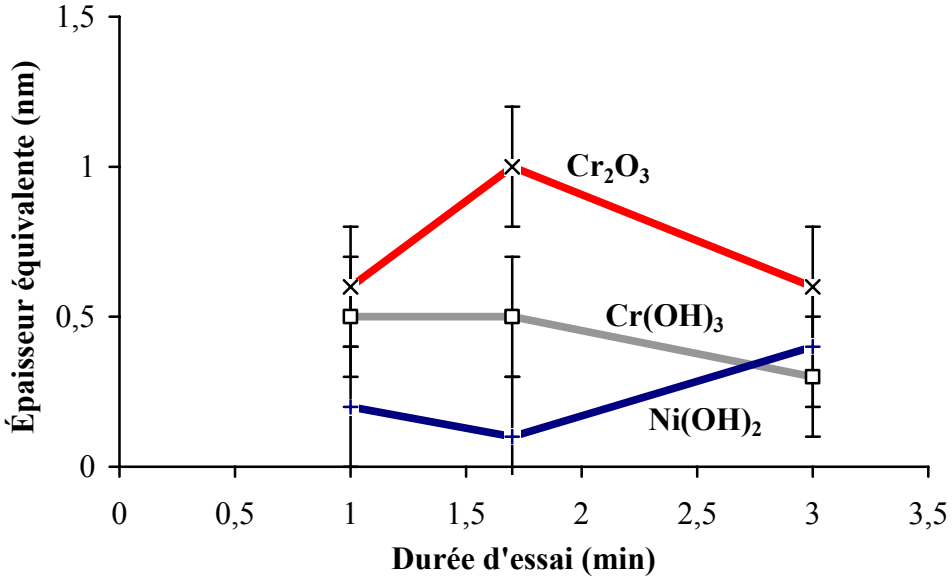


Figure III-35 : Cinétique d'oxydation du monocristal d'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales.

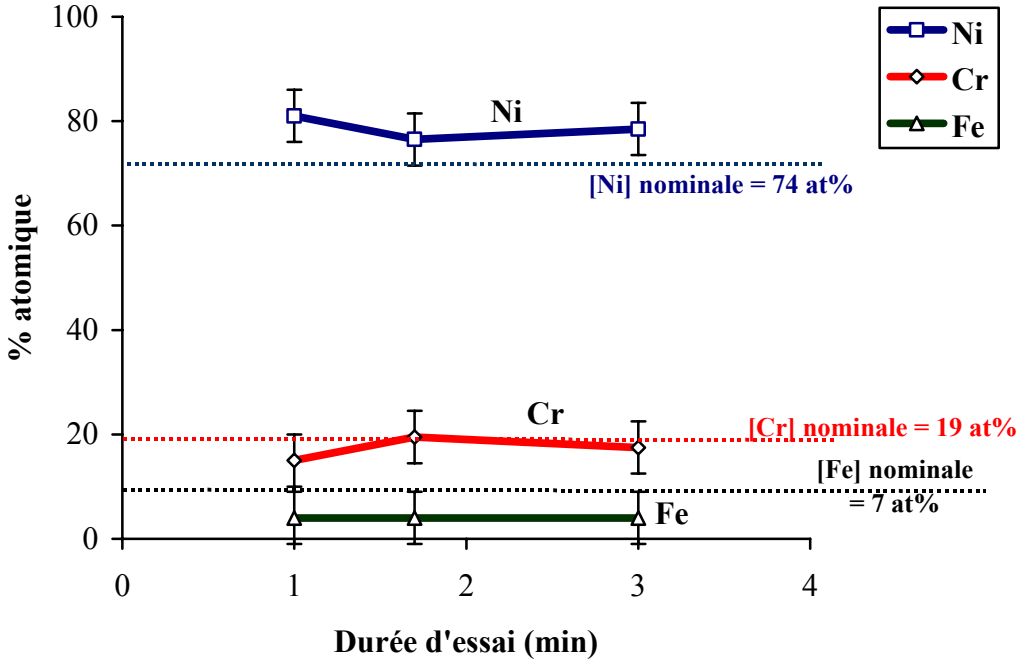


Figure III-36 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur le monocristal d'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave.

2. Caractérisation morphologique et structurale : résultats STM

a) oxydation 1 minute

La Figure III-37 montre six images topographiques obtenues par STM, à des grossissements différents, sur la surface de l'alliage monocristallin de type Inconel 600 oxydé dans le micro-autoclave. La surface est composée de marches et de terrasses dont la largeur est comprise entre 70 nm pour les plus petites et 250 nm pour les plus grandes (voir Figure III-37–a et –b). On peut considérer que cette topographie est proche de la topographie observée sur la surface après polissage électrolytique et recuit.

La surface de cet échantillon oxydé pendant 1 minute dans l'eau à haute température et à haute pression est couverte d'oxyde sous forme de plaquettes. Ces plaquettes présentent un fort caractère bidimensionnel avec des bordures plus ou moins nettes et bien définies, traduisant le caractère cristallin de la surface oxydée. Ces plaquettes, assimilées à des grains d'oxyde, sont mieux définies sur les zones à forte densité de terrasse du substrat (voir Figure III-37–b). Les grains d'oxyde y ont une largeur moyenne de 60 nm. Les grains d'oxyde apparaissent facettés (Figure III-37–d et –e) avec une densité élevée de terrasses (largeur moyenne de 4 ± 0,5 nm). La hauteur mesurée entre deux facettes est comprise entre 0,220 et 0,240 nm. La couche d'oxyde apparaît donc cristallisée et les paramètres structuraux (hauteurs de marche) sont compatibles avec les distances réticulaires entre plans anioniques dans α-Cr_2O_3 (0,23 nm).

La résolution atomique a pu être obtenue (Figure III-37–f) sur les terrasses des grains d'oxyde. L'arrangement des protubérances atomiques, observées très localement, peut être considéré comme hexagonal. La mesure du paramètre de cet arrangement conduit à une valeur de ~ 0,31 nm. Cette mesure est compatible avec le paramètre de maille de la structure du sous-réseau des anions, c'est-à-dire du sous réseau de l'oxygène, dans le composé α-Cr_2O_3 orienté (0001).

En effet dans ce composé, le paramètre de réseau d'un plan d'oxygène est d'en moyenne 0,280 nm alors que celui du plan de chrome est de 0,485 nm. Les images obtenues à résolution atomique ne permettent pas de mettre en évidence un ordre structural à longue distance (très probablement du fait d'instabilités de mesure). Toutefois, la cristallinité de la couche est indiquée par le facettage superficiel du grain d'oxyde (Figure III-37–d et –e). En l'absence de caractérisation du sous-réseau cationique dans nos mesures, nous ne pouvons pas définir précisément la forme allotropique de l'oxyde de chrome formé. En effet, le sous-réseau anionique mis en évidence peut être commun à différentes variétés allotropiques. Ainsi, la structure du plan de l'oxygène de α-Cr_2O_3 (0001) serait identique à celle d'un composé de type γ-Cr_2O_3 (111) qui pourrait-être envisagé par analogie avec γ-Al_2O_3. La principale différence entre ces deux formes allotropiques de l'oxyde de chrome résiderait dans la répartition structurale des cations Cr^{3+}. Dans le cas de α-Cr_2O_3, les cations occupent les sites octaédriques du sous réseau de l'oxygène, alors que dans la forme γ-Cr_2O_3 ils occuperaient les sites tétraédriques et octaédriques du sous réseau de l'oxygène.

Par ailleurs, il est également envisageable que dans les stades initiaux d'oxydation étudiés ici, la couche d'oxyde de chrome puisse être dans un état "non–stationnaire" caractérisé par une répartition aléatoire des cations Cr^{3+} dans les sites octaédriques et tétraédriques du sous-réseau formé par les anions.

Rappelons toutefois que la forme la plus stable et la plus probable de l'oxyde de chrome est α-Cr_2O_3. C'est la forme attendue pour un oxyde bien cristallisé tel qu'il a été observé pour des couches passives formées dans l'eau à température ambiante pour des polarisations anodiques prolongées [5,6,9,77-80]

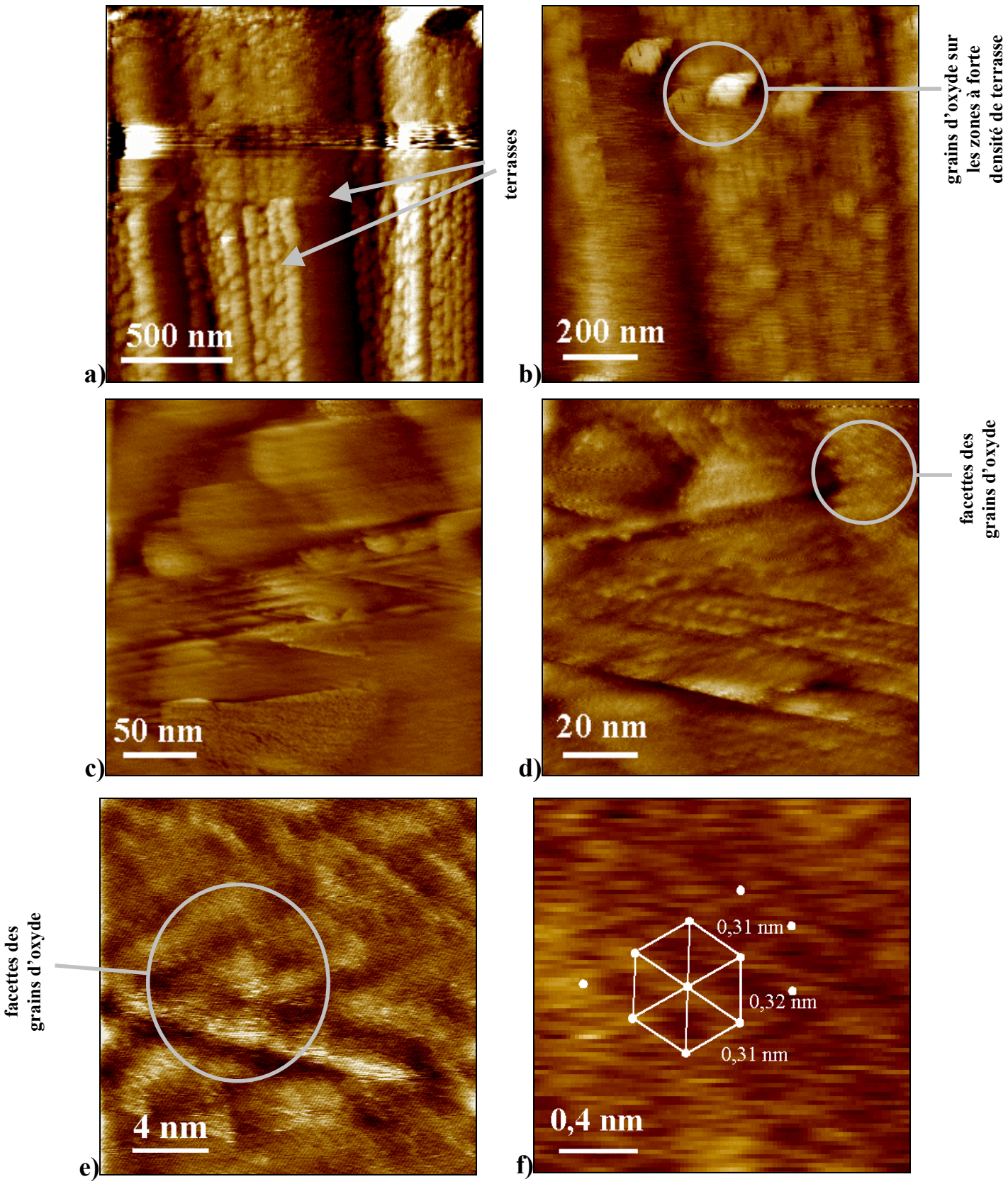


Figure III-37 : Images topographiques STM de la surface d'un échantillon monocristallin d'alliage de type Inconel 600 (111) oxydé pendant 1 minute en micro-autoclave : a) V_t=900 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; b) V_t=800 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; c) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; d) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=1 nm ; e) V_t=52,3 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=0,1 nm ; f) V_t=54 mV, I_t=0,14 nA, ΔZ=0,2 nm.

b) oxydation 3 minutes

La Figure III-38–a, –b, –c et –d présente une première série de quatre images topographiques STM enregistrées sur la surface du monocristal oxydé pendant 3 minutes. La morphologie générale est identique à celle observée sur la surface du monocristal oxydé pendant une minute. En revanche, deux types de cristaux sont observés sur la surface et non plus un seul type :

- des cristaux d'oxyde mieux définis sur les bords de marche. Leur forme est quasi triangulaire avec des angles d'environ 60° (repère 1 de la Figure III-38–a),
- des composés, qui semblent assimilables à des grains bidimensionnels d'oxyde (présence en surface sous forme de plaquettes plus épaisses) dont la morphologie générale est mieux définie mais qui sont répartis aléatoirement et de façon hétérogène sur la surface du monocristal (repère 2 de la Figure III-38–a).

Le premier type de cristaux est identique à celui observé sur l'échantillon oxydé 1 minute. Leur forme géométrique confirme le fort caractère cristallin de la couche d'oxyde, même si le réseau atomique n'a pas pu être résolu dans cette expérience. Ces cristaux sont également facettés en surface.

Le second type de cristaux (répartis aléatoirement sur la surface) est mieux défini. Leur taille latérale est comprise entre 180 et 200 nm. Une image topographique STM à plus haute résolution (Figure III-38–d) permet de mettre en évidence une topographie facettée de type marche et terrasse avec une largeur moyenne de terrasse de 3,0 ± 0,2 nm et une hauteur de marche de 0,170 ± 0,02 nm. Cette morphologie montre que la phase observée est cristallisée. Les analyses XPS montrant la présence de $Ni(OH)_2$ sur l'essai de 3 minutes, le composé supplémentaire observé en STM pourrait être assimilé à de l'hydroxyde de nickel. Toutefois, la hauteur des marches semble différente des paramètres de l'hydroxyde de nickel orienté (0001) qui présente une structure lamellaire (empilement de deux plans d'oxygène et d'un plan de nickel) avec une distance réticulaire entre les plans anioniques de 0,230 nm. De plus, l'absence de résolution atomique ne nous permet pas de statuer définitivement sur la nature exacte de ces cristaux.

Une autre zone analysée après avoir retaillé la pointe STM est présentée sur la Figure III-38–e et –f. Le faciès de la surface est différent de celui observé précédemment. Les images présentent une morphologie en marches et terrasses beaucoup mieux résolue, certainement du fait d'une pointe STM beaucoup plus fine. La taille moyenne de ces terrasses est comprise entre 15 et 20 nm. La hauteur de marche est de 0,250 ± 0,02 nm. Sur ces images sont observées également des taches noires. Leur taille latérale est comprise entre 5 et 24 nm et la profondeur varie de 1,0 à 2,0 nm. Ces taches noires en surface peuvent être assimilées à des attaques cristallographiques du métal assimilables à des piqûres, de par la profondeur mesurée. Ces taches sont principalement situées en bord de marche et apparaissent, pour certaines, avec des formes géométriques dont les contours sont nets (Figure III-38–f). Les attaques nanométriques sont observées après 3 minutes d'oxydation et sont absentes de la surface après recuit. Elles ont donc pour origine l'exposition à l'eau à haute température et à haute pression.

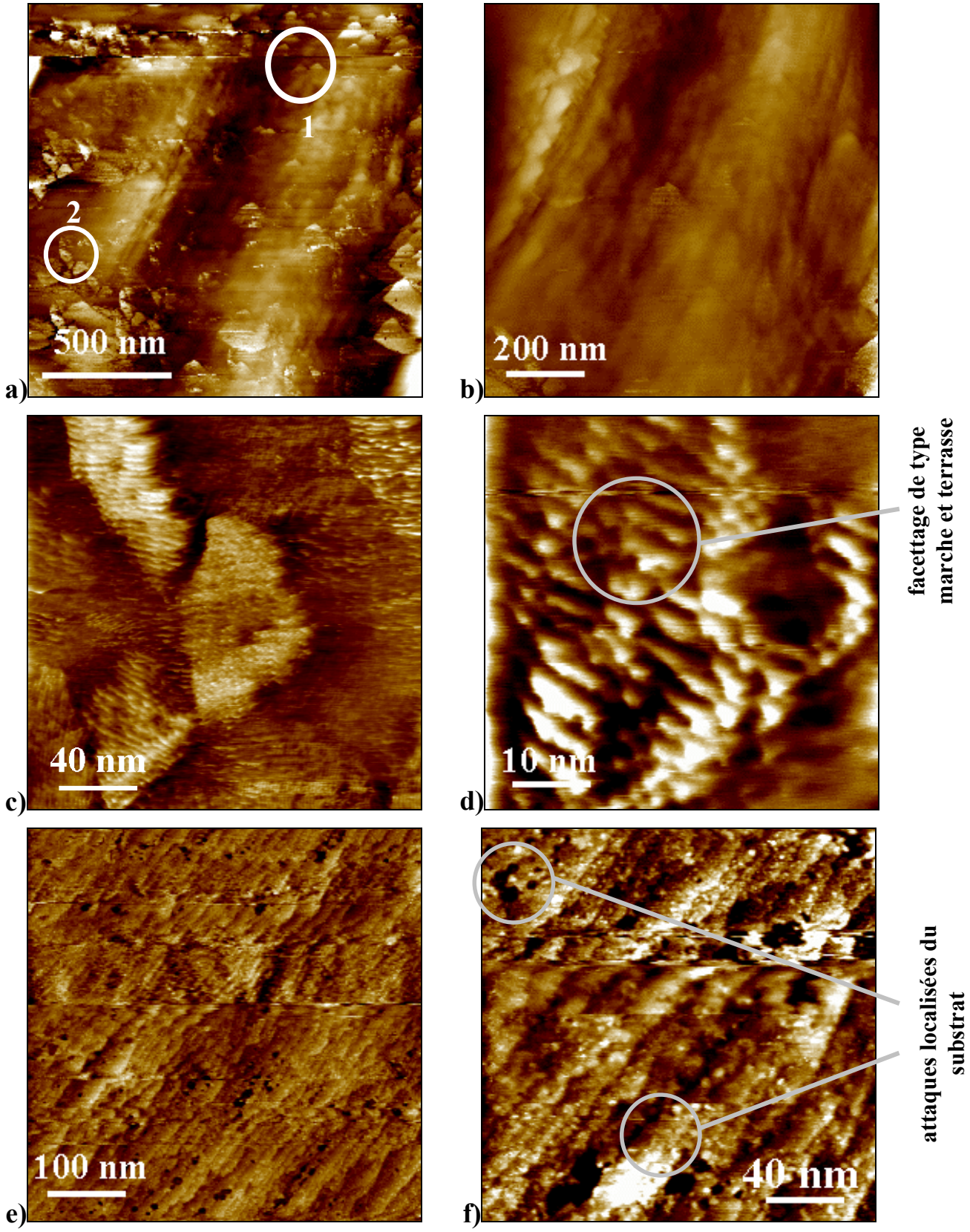


Figure III-38 : Images topographiques STM de la surface d'un échantillon monocristallin d'alliage de type Inconel 600 (111) oxydé pendant 3 minutes en micro-autoclave : a) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; b) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; c) V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=1 nm ; d) V_t=168 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; e) V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; f) .V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=1 nm.

La comparaison de cette dernière série d'images (Figure III-38–e et –f) avec celle enregistrée sur la surface du monocristal après recuit sous hydrogène (Figure II-8 page 50) semble compatible avec l'attribution de la morphologie observée à la topographie du substrat métallique (à l'interface avec la couche d'oxyde). L'image de la Figure II-8 présente en effet une surface en marches et terrasses avec des hauteurs de marche de 0,250 nm et une largeur de terrasse de 15 à 45 nm, en bon accord avec les observations faites sur la Figure III-38–e et –f. Les piqûres observées pourraient alors être des nanocavités interfaciales résultant de la diffusion du métal à travers la couche d'oxyde. La couche d'oxyde, quant à elle, ne serait pas observée dans ces conditions (Figure III-38–e et –f) mais couvrirait ces nanocavités. Les conditions tunnel utilisées, qui ne présentent pas de variations significatives sur l'ensemble des mesures (première et seconde série), ne semblent cependant pas étayer cette hypothèse. En effet, l'hypothèse de la mesure sélective de l'interface métal/oxyde nécessiterait des conditions tunnel différentes, V_t (bias) plus faible et I_t (courant) plus grand, qui permettraient d'intégrer la mesure sur une plus faible fenêtre d'états électroniques et donc diminueraient la distance pointe surface. Par ailleurs, la profondeur mesurée des piqûres (1 à 2 nm) semble trop importante pour considérer que de telles variations de la distance pointe-surface puissent être mesurées à travers une couche d'oxyde d'épaisseur équivalente d'environ 1 nm, présente à l'aplomb des cavités. Une autre hypothèse pour la formation de ces piqûres est de considérer la rupture localisée de la couche passive. Toutefois, cette rupture n'est pas visible sur la première série d'image STM et est habituellement observée en présence d'agents « agressifs » (type chlorure) dans l'électrolyte, ce qui n'est pas le cas des essais réalisés ici.

3. Conclusions

La série de mesures réalisée par XPS sur le monocristal oxydé dans l'eau à haute température, révèle le même comportement que celui précédemment observé sur l'alliage 600 industriel. Ces similitudes entre les deux types d'échantillons (monocristallin et polycristallin) permettent donc de considérer que les observations réalisées en microscopie à champ proche sur monocristal traduisent une modification de la surface transposable à un échantillon industriel.

D'après l'XPS, après oxydation pendant 1 et 3 minutes, une couche d'oxyde de chrome continue est formée en surface, avec une couche externe d'hydroxyde de chrome et de nickel. Dans les deux cas, l'observation STM révèle le caractère cristallin de la couche d'oxyde de chrome. Des grains d'oxyde facettés en surface ont été observés et l'obtention de la résolution atomique sur cette couche donne des paramètres compatibles avec le sous réseau d'oxygène de l'oxyde de chrome α-Cr_2O_3 (0001). L'absence de données STM sur la structure des cations Cr^{3+} ne permet pas de dire s'ils se trouvent sous forme ordonnée ou répartis de manière aléatoire dans les sites du sous-réseau d'oxygène.

Les observations STM mettent en évidence deux différences après 3 minutes d'oxydation. D'une part, on observe une phase supplémentaire sous forme de plaquettes facettées en surface. Cette phase se définie par des cristaux épars répartis aléatoirement à la surface. Cette phase est cristallisée. D'autre part, on observe à l'échelle nanométrique la présence d'attaques localisées de la surface, qui pourraient correspondre à l'interface métal/oxyde. Ces piqûres coïncident avec la présence en surface d'hydroxyde de nickel et pourraient correspondre à des nanocavités résultant de la diffusion de ces cations à travers la couche d'oxyde.

Ainsi, l'information essentielle obtenue au cours de ces mesures est la mise en évidence du caractère cristallin de la couche d'oxyde de chrome formée en surface des alliages 600 oxydés, dans les premiers instants, dans l'eau à haute température et à haute pression.

I. Discussion et conclusions

Un récapitulatif des résultats obtenus sur les matériaux étudiés (nickel, chrome, alliage 600, alliage 690 et alliage 800) dans le cadre des oxydations à temps courts est présenté sur la Figure III-39.

1. Nickel pur

Les premières étapes du comportement du nickel soumis à une oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression en présence d'acide borique et de lithine ont été caractérisées par spectroscopie XPS. Les résultats obtenus montrent qu'il se forme en surface une couche exclusivement composée d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$. L'épaisseur équivalente mesurée après les différents essais de 2,2 à 10,6 minutes est constante et égale à 1,9 + 0,4 nm. Les études antérieures menées sur des alliages base nickel montrent que le nickel présente la caractéristique d'être fortement relâché en solution. Ainsi l'épaisseur constante de cette couche hydroxydée formée en surface est la combinaison de phénomènes de croissance/dissolution au cours des essais d'oxydation. Les conditions opératoires mises en oeuvre permettent de conclure que l'hydroxyde de nickel présent en surface n'est pas le résultat d'une redéposition au refroidissement des espèces en solution (provenant de la dissolution du métal dans la solution au cours de l'oxydation) lors de la phase de refroidissement, puisque le refroidissement de l'échantillon s'effectue sous un flux et une surpression (2.10^5 Pa soit 2 bar) d'argon pur. On peut supposer que dans ces conditions de refroidissement, on limite très fortement l'oxydation du matériau.

2. Chrome pur

Le chrome pur, oxydé dans les mêmes conditions, présente une structure en double couche avec un hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$ dans sa partie externe et une couche continue d'oxyde de chrome Cr_2O_3 dans sa partie interne. L'épaisseur de la couche externe ne varie pas avec la durée de l'essai, et reste égale à 2,5 ± 0,5 nm, alors que celle de l'oxyde interne suit une croissance continue en fonction du temps d'oxydation. À 0,3 minute, l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde de chrome est de 2,0 ± 0,4 nm, elle atteint 4,5 ± 0,9 nm après 7 minutes d'oxydation. La couche interne est continue dès les premiers essais d'exposition dans l'eau à haute température et à haute pression. L'épaisseur de la couche augmente encore au cours du dernier essai à 7 minutes d'oxydation. La cinétique d'oxydation peut être ajustée soit par une loi de croissance parabolique, traduisant un régime diffusionnel au sein de la couche d'oxyde, soit par une loi logarithmique directe traduisant un contrôle de la croissance limitée par effet tunnel [107] ou soit par une loi de croissance logarithmique inverse traduisant une croissance limitée soit par la conduction ionique à champ élevée soit par le transfert des cations à l'interface métal-oxyde [108] (Figure III-40).

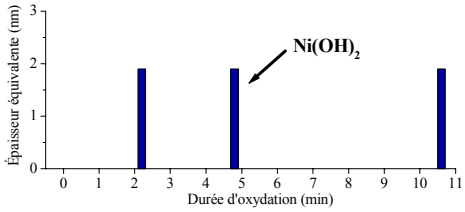
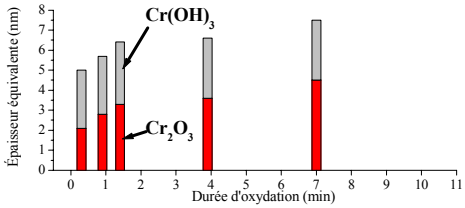
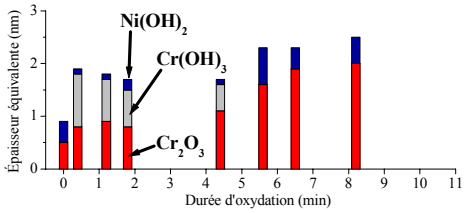
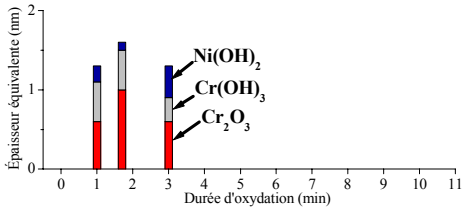
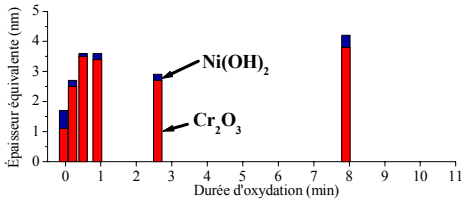
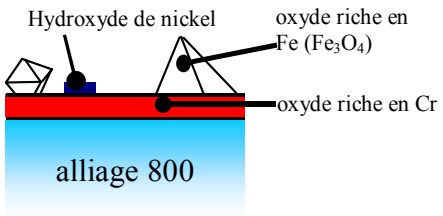
Nickel		**Hydroxyde de nickel** ➢ Épaisseur de la couche d'hydroxyde constante : 1,9 ± 0,4 nm
Chrome		**Oxyde de chrome interne et hydroxyde de chrome externe** ➢ Épaisseur de la couche d'oxyde croissante ➢ Épaisseur de l'hydroxyde de chrome constante : 2,5 ± 0,5 nm
Alliage 600		**Oxyde de chrome, hydroxyde de chrome et hydroxyde de nickel** ➢ Diminution de l'hydroxyde de chrome ➢ Augmentation de l'hydroxyde de nickel à partir de 4 minutes ➢ Épaisseur de l'oxyde de chrome constante jusqu'à 4 minutes puis augmentation
Monocristal 600		**Oxyde de chrome, hydroxyde de chrome et hydroxyde de nickel** ➢ Diminution de l'hydroxyde de chrome ➢ Augmentation de l'hydroxyde de nickel à partir de 3 minutes
Alliage 690		**Couche d'oxyde de chrome interne et hydroxyde de nickel externe** ➢ Formation rapide de la couche d'oxyde de chrome dont l'épaisseur devient constante ➢ Épaisseur de l'hydroxyde de nickel fine et constante : 0,3 ± 0,2 nm
Alliage 800		**Oxyde avec cristallites octaédriques en surface de type Fe_3O_4 et oxyde interne riche en chrome** ➢ Épaisseur de la couche interne croissante (3,0 ± 0,6 nm dès 1,2 minutes). ➢ Taille des cristallites 5 à 50 nm ➢ Hydroxyde de nickel ~ 0,1 ± 0,2 nm

Figure III-39 : Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais en micro-autoclave sur le nickel, le chrome et les alliages 600, 690 et 800.

Pour ces ajustements, un changement d'origine a été considéré, c'est-à-dire l'introduction d'un paramètre supplémentaire, relatif à l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde pour t=0. L'ajustement ainsi réalisé[1] donne les équations et les paramètres suivants :

- Ajustement parabolique : $(d_{Cr_2O_3} - 1{,}74)^2 = 1{,}06 \cdot t$
- Ajustement logarithmique : $d_{Cr_2O_3} = 0{,}77 \cdot \ln(4{,}06 \cdot t + 1) + 1{,}74$
- Ajustement logarithmique inverse : $\frac{1}{d_{Cr_2O_3}} = 0{,}36 - 0{,}07 \cdot \ln(t + 0{,}05)$

$d_{Cr_2O_3}$ épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)

t durée d'oxydation (min)

La loi parabolique conduit à une constante d'oxydation parabolique $k_c=1{,}7.10^{-16}$ $cm^2.s^{-1}$.

A première vue, ces trois lois de croissance donnent des résultats satisfaisants avec les points expérimentaux obtenus avec le chrome (Figure III-40). La loi parabolique, traduisant une croissance liée à la diffusion, est observée habituellement à haute température alors que la loi logarithmique est généralement observée pour des essais à température plus basses. Il est pour l'instant difficile de choisir la meilleure loi de croissance. L'épaisseur "initiale" déterminée par l'ajustement (~1,7 nm) semble être cohérente avec la probable épaisseur de la couche d'oxyde formée sur le chrome pur au temps initial (t=0). Cette remarque est valable quelle que soit la loi de croissance considérée. Toutefois, l'essai de référence (t=0), effectué sur les alliages 600, 690 et 800, n'a pas été réalisé sur le chrome. Nous pouvons quand même comparer cette valeur à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée *in situ* sur le chrome pur, oxydé sous ultravide (1,5 ± 0,3nm). Les résultats concernant les cinétiques de croissance seront discutés dans le Chapitre V.

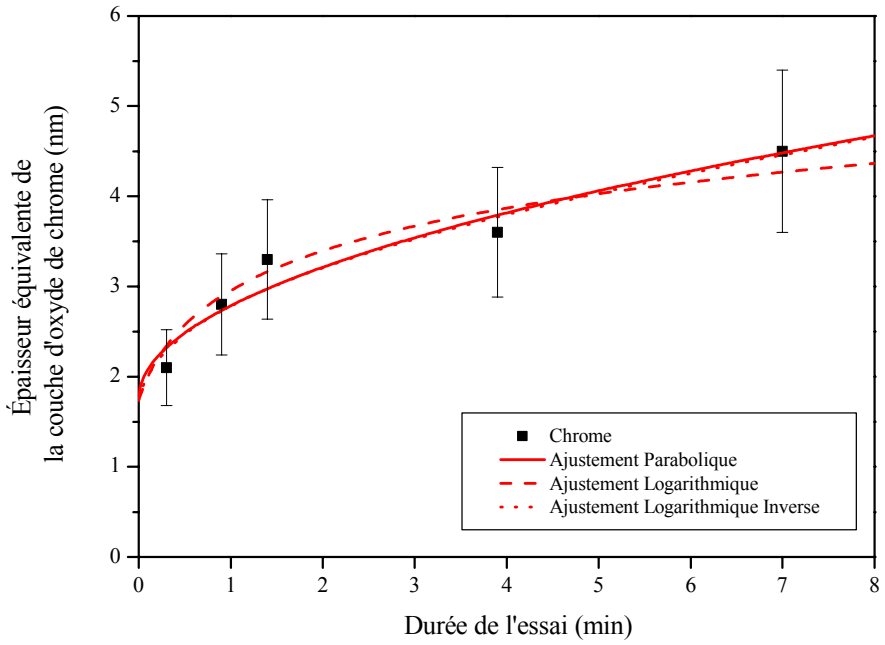


Figure III-40 : Ajustements parabolique, logarithmique et logarithmique inverse de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne de chrome formée sur le chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression dans le micro-autoclave.

[1] À l'aide du logiciel de traitement de données Origin® 6.1.

3. Alliages 600 et 690

a) Résumé des résultats obtenus

En ce qui concerne les premières étapes de l'oxydation des alliages à base nickel 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression, cette étude, réalisée sur des alliages polycristallins et monocristallin, a permis de mettre en évidence des résultats importants :

- les couches d'oxydes formées en surface sont toujours constituées de deux « sous-couches » : une couche interne d'oxyde et une couche externe d'hydroxyde,
- l'épaisseur de la couche interne formée dans les premiers stades d'oxydation est plus grande sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600 (même sur l'essai de référence à t=0),
- la composition de l'hydroxyde externe dépend du temps d'oxydation et de l'alliage : pour l'alliage 600, dans les premiers instants, deux éléments métalliques composent la couche d'hydroxyde : nickel et chrome. Progressivement l'hydroxyde de chrome disparaît (au profit de l'oxyde de chrome) et la proportion d'hydroxyde de nickel augmente. Pour l'alliage 690, uniquement l'hydroxyde de nickel est présent dès la première exposition, alors que l'ensemble du chrome III est sous forme d'oxyde uniquement,
- quel que soit l'alliage étudié, la couche d'oxyde interne se forme en surface dès les premiers instants de l'oxydation. Elle est continue, composée d'oxyde de chrome Cr_2O_3, et elle est cristalline d'après les mesures faites par STM sur le monocristal d'alliage 600.

Les résultats concernant la répartition des composés au sein de la couche d'oxyde, formée sur les alliages 600 et 690, sont cohérents avec la synthèse bibliographique présentée précédemment pour des durées d'oxydations plus longues, c'est-à-dire une couche duplex avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe formée d'hydroxyde de nickel. Dans le cas des temps courts, seuls les résultats de Gardey [55] concernant les premières étapes montrent que la couche (résultant de l'électropolissage) est déjà sous forme d'une bi-couche avec, en surface, un mélange d'hydroxyde de chrome et de nickel et, dans la partie interne, une couche d'oxyde de chrome. Il observe également que l'évolution de cette couche en fonction de la durée d'oxydation entraîne la disparition de l'hydroxyde de chrome en surface. La couche de chrome est très proche de la stœchiométrie chimique de Cr_2O_3. Cette observation est en accord avec nos résultats, obtenus à temps courts.

b) Influence de la taille de grain

La comparaison entre l'alliage polycristallin et monocristallin (cas du 600) permet de conclure que la présence des joints de grains n'induit pas d'effet significatif sur les espèces présentes en surface. Toutefois, les joints de grain pourraient entraîner une différence de comportement du point de vue cinétique, mais, celle-ci, si elle existe, n'a pas été observée entre 1 et 3 minutes, avant le redémarrage de la croissance de l'oxyde à ~ 4 minutes.

Toujours à propos de la microstructure, pour vérifier l'influence de la taille des grains sur la constitution des couches d'oxyde formées dans les premiers stades, deux autres nuances d'alliages 690 ont été étudiées, dont une possède une taille de grains de 5 à 10 µm (voir § II.A.4 page 45). Cette taille de grain est inférieure à celle de l'alliage 690 choisi pour

l'ensemble de l'étude (30 à 40 µm). Les résultats obtenus sont similaires, tant en épaisseur qu'en composition de la couche d'oxyde. La taille de grains de l'alliage ne semble donc pas intervenir de façon significative dans les premières étapes de croissance des couches d'oxydes. Ceci est en accord avec les résultats de Gardey sur les alliages 600 et 690 [55] et permet de dire que les différences observées entre l'alliage 600 et 690 ne sont pas dues aux différences de tailles de grains entre l'alliage 600, comprises entre 10 et 20 µm, et l'alliage 690, comprises entre 30 à 40 µm.

Nous pouvons maintenant discuter la présence des phases chimiques (oxyde de chrome et hydroxyde de nickel) observées en surface.

c) Relation entre la nature des espèces observées et les diagrammes potentiel-pH

La nature des composés observés en surface, Cr_2O_3 et $Ni(OH)_2$, est en accord avec les diagrammes potentiel-pH. La Figure III-41 présente les diagrammes potentiel-pH du chrome et du nickel à haute température (300°C), calculés par Beverskog *et al* [109,110] pour une concentration de 10^{-6} mol.L^{-1}. Sur ces diagrammes, nous avons placé les conditions caractéristiques des oxydations réalisées dans le micro-autoclave. Le pH est calculé en fonction des concentrations en lithine et en acide borique, et par extrapolation à haute température, de la constante de dissociation de l'acide borique [111]. Le potentiel d'abandon de l'alliage 600 est voisin du potentiel du couple H^+/H_2 [112] au pH considéré ; l'hydrogène introduit en solution a donc pour but de fixer le potentiel.

Le diagramme potentiel-pH du chrome prévoit que pour le système étudié (caractérisé par la température, le pH et le potentiel), on favorise la stabilité thermodynamique de l'oxyde de chrome (le point caractéristique se trouve à l'intersection du pH 6,9 et du potentiel – 0,757 V dans le domaine de stabilité de l'oxyde de chrome Cr_2O_3).

Pour le nickel, le point représentatif du système étudié se trouve juste en dessous de l'équilibre Ni/NiO. Pour pouvoir comparer ce diagramme à nos essais réalisés à 325°C, il est important dans ce cas de savoir comment va évoluer cette position relative par rapport à l'équilibre Ni/NiO en fonction de la température. Le Tableau III-10 présente le potentiel d'abandon correspondant à l'alliage ainsi que le potentiel de l'équilibre Ni/NiO au pH considéré (le pH de la solution dépendant fortement de la température) pour différentes températures et pH associés. On observe que, quelle que soit la température, les conditions thermodynamiques placent le couple (E, pH) de l'alliage en dessous du couple de l'équilibre de stabilité entre les espèces Ni et NiO. C'est-à-dire dans le sens d'une stabilité du nickel métallique. Cela a déjà été proposé par Rummery [71]. Ceci permet de prévoir que l'oxyde NiO n'est pas stable dans ces conditions. Ceci est en accord avec les résultats XPS à partir desquels nous avons pu vérifier que l'oxyde NiO n'est pas observé sur le nickel pur, ni sur les alliages lors des oxydations dans l'eau à haute température et à haute pression. La Figure III-42 présente le diagramme de prédominance du nickel dissous dans l'eau à haute température. Selon les conditions thermodynamiques, rappelées sur ce graphique, la forme stable du nickel en solution est l'hydroxyde $Ni(OH)_2$.

Pour interpréter ces données concernant l'immunité thermodynamique du nickel, nous pouvons raisonner à partir des essais réalisés sur les deux métaux purs (Cr et Ni). Sur l'échantillon de nickel, une couche d'hydroxyde de nickel est observée en surface. Sur l'échantillon de chrome aucune trace de nickel n'est observée[1]. Ainsi ces deux résultats permettent de conclure que le nickel hydroxydé provient du matériau lui-même et non pas de

[1] Cela peut paraître logique à première vue, mais nous verrons dans le cas des essais réalisés dans un autoclave statique en alliage 690 (Chapitre IV) que, pour des durées supérieures, la surface du chrome pur est recouverte d'hydroxyde de nickel.

la redéposition d'éventuelles espèces en solution, ceci étant en accord avec la conception même du micro-autoclave (en titane). De plus, la présence de nickel hydroxydé en surface de l'échantillon de nickel prouve que, même si la thermodynamique prévoit une stabilité du nickel, celui-ci s'oxyde en faible quantité (de 0,1 à 0,5 nm). Nous avons calculé que, pour avoir le point caractéristique de l'alliage dans le domaine de corrosion Ni^{2+}, la teneur en nickel dissous devait être de 10^{-11} mol.L^{-1}. Ceci est bien inférieur à la limite de détection (0,001 mg.L^{-1} soit 2.10^{-8} mol.L^{-1}) de l'analyse par spectroscopie de flamme, utilisée pour doser la solution. Ainsi il est difficile de conclure puisque, rapidement, cette concentration limite peut être atteinte.

Une remarque peut être effectuée concernant l'essai d'oxydation réalisé sur l'alliage 600, dans l'eau à haute température et à haute pression mais sans hydrogène : la couche d'oxyde formée est beaucoup plus épaisse. Ceci montre directement l'influence de l'hydrogène en solution. L'ajout d'hydrogène ayant pour effet d'abaisser le potentiel de corrosion, son absence entraîne la déstabilisation du nickel métallique en favorisant le nickel oxydé. Toutefois, l'analyse par XPS met en évidence la présence de $Ni(OH)_2$ et non pas de NiO. Ainsi, l'information importante à retenir est que l'oxyde de nickel n'est pas stable dans les conditions nominales d'oxydation.

d) Remarque sur l'origine de la couche externe

Pour discuter nos résultats, nous pouvons déjà faire une première remarque concernant la couche externe : le milieu utilisé pour oxyder les échantillons est contenu dans un autoclave statique, la solution vient se déverser sur la surface à oxyder, et elle n'est pas réutilisée après. A l'inverse d'un système à recirculation, la solution ne « voit » qu'une seule fois la surface : la solution liquide ne peut pas être en équilibre chimique avec la surface de l'alliage et le milieu est constamment insaturé en espèces dissoutes. En conséquence, la couche d'hydroxyde de surface ne peut pas provenir d'un phénomène de redéposition. Nous en concluons que si du nickel est présent en surface, il provient de sa diffusion à travers la couche d'oxyde de chrome. Ceci est important pour la compréhension et l'établissement du mécanisme de passivation de l'alliage. Cette conclusion est confirmée d'une part, par l'absence d'hydroxyde de nickel sur la surface de l'échantillon de chrome, et d'autre part par le fait que l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de nickel n'est pas constante au cours de la durée d'oxydation (cas de l'alliage 600).

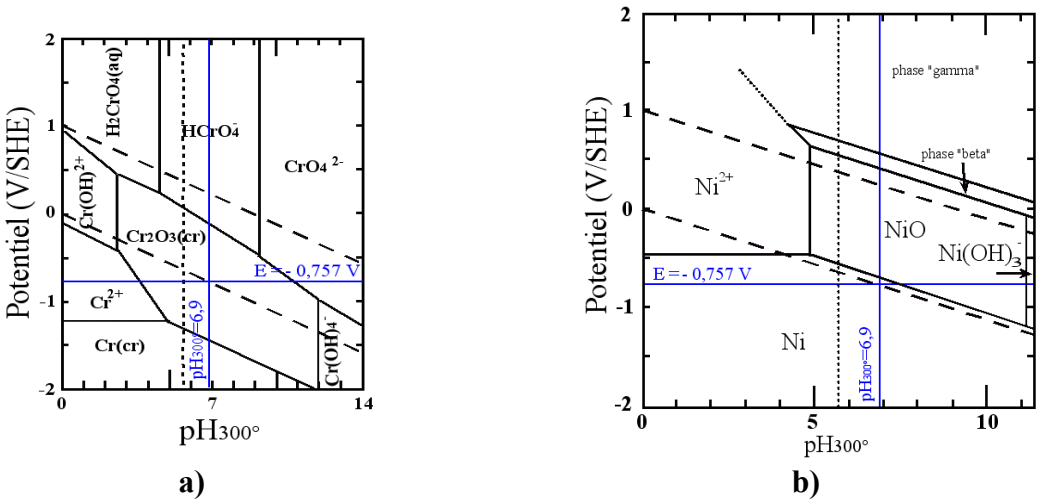


Figure III-41 : Diagrammes potentiel-pH à 300°C a) du chrome et b) du nickel, calculés pour une concentration en espèces dissoutes de 10^{-6} mol.L^{-1} [109,110].

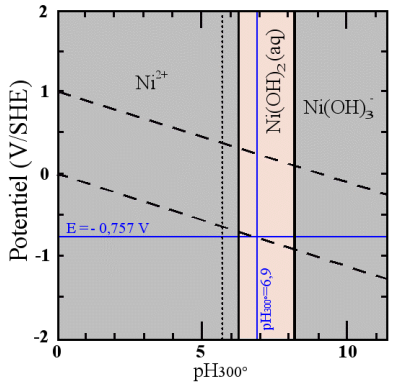


Figure III-42 : Diagramme de prédominance du nickel dissout en solution à 300°C avec une concentration totale de 10^{-6} mol.L^{-1} [109].

Température (°C)	pH	E alliage (V)	E Ni/NiO (V)
280	6,8	-0,717	-0,639
300	6,9	-0,757	-0,680
325	7,1	-0,808	-0,734
360	7,5	-0,906	-0,836

Tableau III-10 : Potentiels d'abandon calculés de l'alliage et potentiels calculés de l'équilibre Ni/NiO, pour différentes températures caractéristiques.

e) Mécanisme proposé pour la croissance de la couche d'oxyde

Considérons maintenant la couche d'oxyde, nous avons vu qu'elle était essentiellement composée de Cr_2O_3 et que son caractère cristallin a été observé par STM sur l'alliage 600. Nous pouvons alors proposer un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600, dans l'eau à haute température et à haute pression. Les différentes étapes qui le composent sont schématisées dans la Figure III-44. La correspondance des étapes par rapport à l'évolution des épaisseurs des constituants de la couche d'oxyde est représentée sur la Figure III-43.

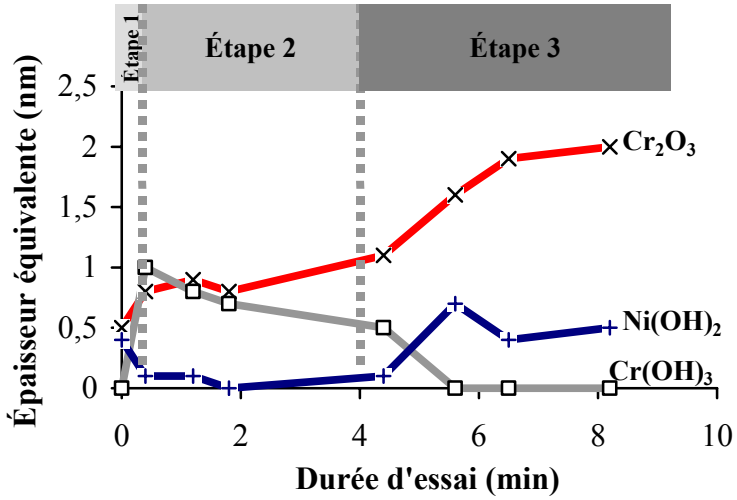


Figure III-43 : Cinétique de croissance des couches d'oxyde formées sur l'alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression.

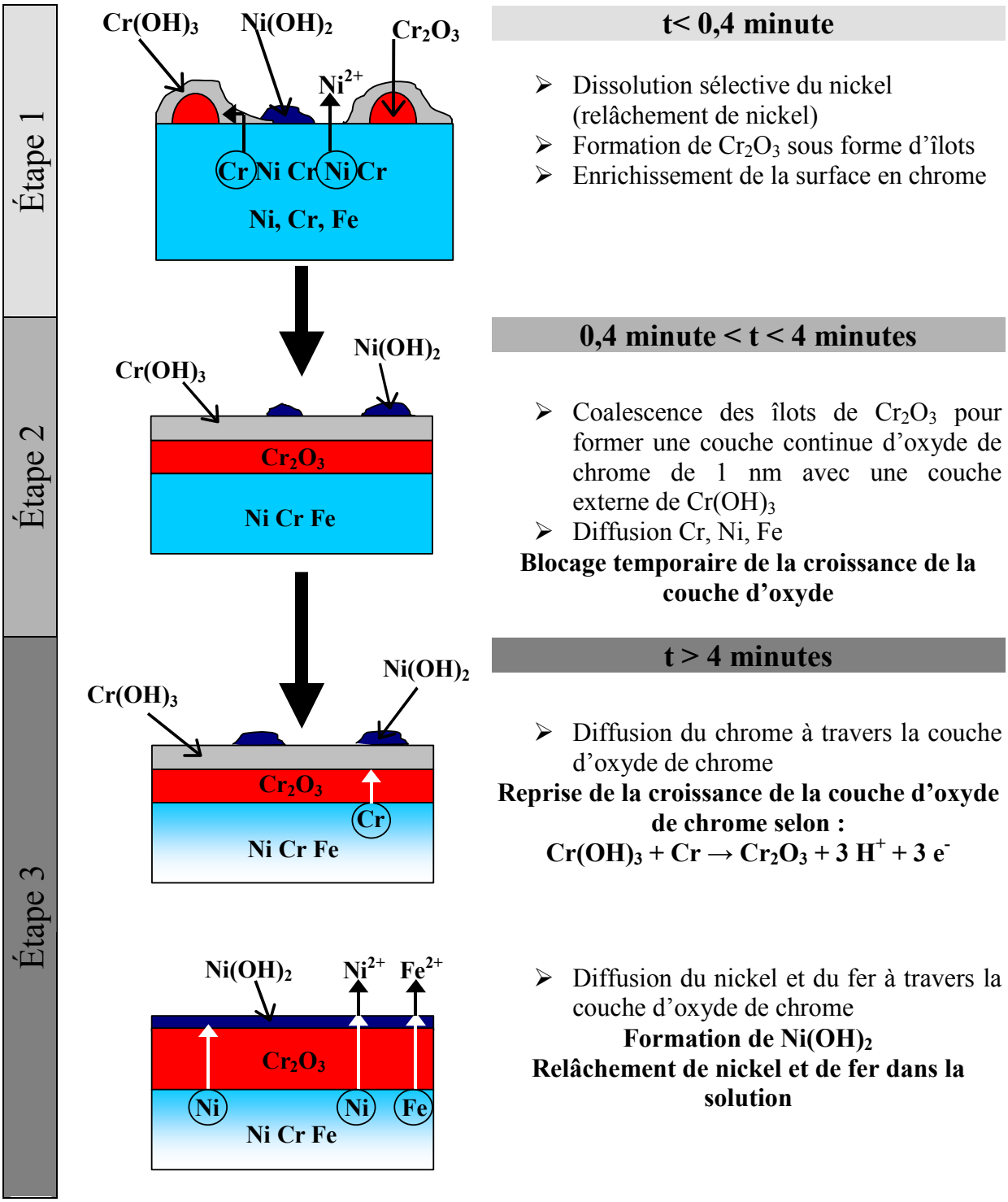


Figure III-44 : Représentation schématique du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température et à haute pression.

Dès l'essai de référence (t=0), une couche d'oxyde de chrome de 0,5 nm (très fine) et probablement non continue est formée en surface. L'alliage sous la couche est légèrement enrichi en nickel, à cause de cette fine couche d'oxyde de chrome. Dès le premier essai de corrosion en milieu aqueux à haute température, l'épaisseur de la couche d'oxyde passe à 1 nm, avec la formation d'une couche supplémentaire d'hydroxyde de chrome en surface. Les concentrations en nickel et en chrome mesurées sous la couche d'oxyde sont alors très proches des teneurs nominales dans l'alliage. Ceci permet d'envisager que la couche se forme très rapidement au cours de ce premier stade par oxydation sélective du chrome. L'absence d'enrichissement en nickel sous la couche d'oxyde peut s'expliquer par une dissolution du nickel dans la solution, simultanément à la croissance du film d'oxyde. L'appauvrissement en fer sous la couche d'oxyde peut entraîner une dissolution de cet élément tout comme le nickel. Alors que sur l'essai de référence le léger enrichissement en nickel observé montre qu'il n'y a pas eu de dissolution pour former l'oxyde de chrome en surface. Ainsi, dans le mécanisme, nous pouvons suggérer que, dès les premières secondes (*Étape 1* : durée < 0,4 minute), il y a dissolution préférentielle du nickel contenu dans l'alliage et formation d'une couche d'oxyde de chrome par oxydation sélective du chrome. Cette croissance s'effectue probablement selon un mécanisme de germination puis croissance d'îlots qui, rapidement coalescent en une couche continue de Cr_2O_3. Ce mécanisme est en accord avec l'observation de grains d'oxyde par STM.

Au cours de cette étape ($t \leq 0{,}4$ minute), nous considérons une dissolution de nickel, c'est-à-dire un relâchement de nickel dans la solution d'oxydation. Pour évaluer la quantité de nickel relâchée au cours de cette phase, nous avons émis l'hypothèse que la couche d'oxyde de chrome résulte de l'oxydation totale du chrome métallique présent dans la zone de l'alliage qui est oxydé (c'est-à-dire sans perte de chrome dans la solution) et que la quantité de nickel associée, selon le rapport atomique dans l'alliage, est relâchée en solution. Ainsi, à partir des épaisseurs des couches de Cr_2O_3 et de $Cr(OH)_3$, nous avons estimé la quantité de chrome ayant participé à la formation de la couche d'oxyde : équations (60) et (61).

Le nombre d'atomes de chrome contenus dans une couche d'épaisseur d_{Cr2O3} par unité de surface est donné par :

(60)
$$Q_{Cr}\left(Cr_2O_3\right) = \frac{d_{Cr_2O_3} \cdot \rho_{Cr_2O_3} \cdot N}{A_{Cr_2O_3} \cdot 10^{21}} \cdot n_{\underline{Cr}_2O_3}$$

$Q_{Cr}(Cr_2O_3)$	nombre d'atomes de chrome par unité de surface ($at.nm^{-2}$)
d_{Cr2O3}	épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)
ρ_{Cr2O3}	masse volumique de l'oxyde Cr_2O_2 ($g.cm^{-3}$)
A_{Cr2O3}	masse molaire de l'oxyde Cr_2O_2 ($g.mol^{-1}$)
N	nombre d'Avogadro ($=6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$)
$n_{\underline{Cr}2O3}$	nombre d'atomes de chrome dans la stœchiométrie de l'oxyde

De manière analogue, le nombre d'atomes de chrome contenu dans une couche d'épaisseur $d_{Cr(OH)3}$ par unité de surface est donné par :

(61)
$$Q_{Cr}\left(Cr(OH)_3\right) = \frac{d_{Cr(OH)_3} \cdot \rho_{Cr(OH)_3} \cdot N}{A_{Cr(OH)_3} \cdot 10^{21}} \cdot n_{\underline{Cr}(OH)_3}$$

La quantité de chrome par unité de surface contenue dans les couches d'oxyde et d'hydroxyde de chrome est donnée par la somme des deux équations (60) et (61).

L'équivalence entre la quantité de chrome et celle de nickel est obtenue grâce au rapport atomique des concentrations nominales dans l'alliage : équation (62).

(62) $$Q_{Ni}tot = \left(Q_{Cr}(Cr_2O_3) + Q_{Cr}(Cr(OH)_3)\right) \cdot \frac{\%Ni(at)}{\%Cr(at)}$$

Par ailleurs, le nombre d'atomes de nickel contenu dans une couche d'épaisseur $d_{Ni(OH)2}$ par unité de surface est donné par :

(63) $$Q_{Cr}\left(Ni(OH)_2\right) = \frac{d_{Ni(OH)_2} \cdot \rho_{Ni(OH)_2} \cdot N}{A_{Ni(OH)_2} \cdot 10^{21}} \cdot n_{\underline{Ni}(OH)_2}$$

La quantité de nickel relâché correspond donc à la différence entre les équations (62) et (63). Le calcul donne, pour l'oxydation de l'alliage 600 oxydé 0,4 minute (c'est-à-dire une couche de Cr_2O_3 de 0,8 nm, une couche d'hydroxyde de chrome de 1 nm et une couche d'hydroxyde de 0,1 nm), un relâchement de 0,2 mg.dm^{-2}. Cette valeur est cohérente avec les premières valeurs disponibles dans la littérature pour des faibles durées d'oxydation (Figure III-45 : relâchement constant à 0,2 mg.dm^{-2} d'après Carrette [53] pour les essais de 24 heures sur les alliages 690 dont l'état de surface, électropoli, se rapproche le plus de nos conditions opératoires). Les courbes de relâchement proposées par Carrette (et d'autres auteurs) sur l'alliage 690 suivent toutes la même allure avec un relâchement important dans les temps courts (~100 heures), puis un ralentissement de la vitesse de relâchement pour atteindre une quantité relâchée quasi constante. Notre valeur initiale de 0,2 mg.dm^{-2} reste constante jusqu'à 4 minutes. Au-delà de 4 minutes, le calcul n'a pas été effectué puisque la concentration sous la couche d'oxyde n'est plus celle de la composition nominale, et l'estimation du nickel relâché n'est plus aussi simple.

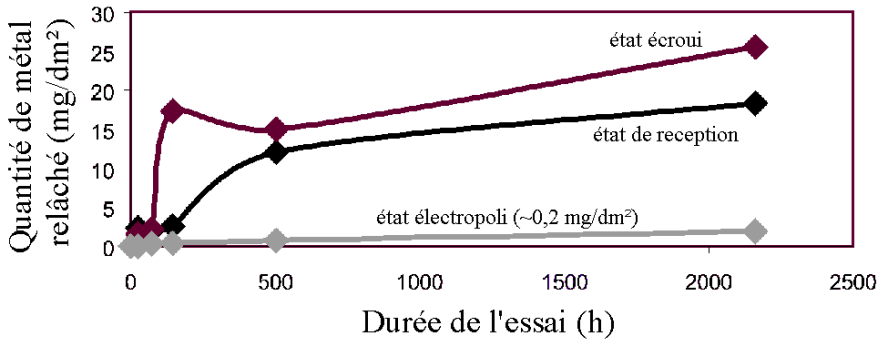


Figure III-45 : Cinétique de relâchement de l'alliage 690 à l'état de réception, à l'état écroui et à l'état électropoli oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression dans une boucle à recirculation (TITANE) d'après[50,53].

A partir de 0,4 minute, nous observons que la croissance de l'oxyde de chrome est temporairement bloquée et que l'épaisseur d'oxyde est constante à 1 nm. Cela correspond à la deuxième partie de la Figure III-43 (*Étape 2*) pendant les quatre premières minutes. Au-delà de 4 minutes (*Étape 3*), la croissance de la couche d'oxyde reprend avec, dans le même temps,

la disparition de l'hydroxyde de chrome. La limite de cette étape est délicate à fixer de façon précise. En effet, la croissance a déjà repris à 4,4 minutes. Cette limite se situe donc antérieurement à ce point expérimental, nous la fixons à environ 4 minutes. Le mécanisme envisagé pour l'*Étape 2* est la conversion de l'hydroxyde de chrome en oxyde de chrome. Cette réaction (64), proposée par Maurice *et al* [5,9], a été mise en évidence sur des alliages du type FeCr et FeCrNi à température ambiante ; la réaction anodique s'exprime de la manière suivante :

(64) $$\mathbf{Cr(OH)_3} + \mathbf{Cr} \rightarrow \mathbf{Cr_2O_3} + 3H^+ + 3e^-$$

Selon cette réaction, il est nécessaire que le chrome diffuse à travers la couche d'oxyde pour pouvoir réagir avec l'hydroxyde pour former l'oxyde de chrome. En considérant que la croissance de l'oxyde ne redémarre que lorsque le chrome a eu le temps de diffuser à travers la couche, nous pouvons évaluer le coefficient de diffusion apparent du chrome, à travers la couche d'oxyde de chrome, en utilisant la résolution de la seconde équation de Fick pour un solide semi-fini. La concentration en chrome diffusant à travers la couche d'oxyde est donnée par :

(65) $$\frac{C_{Cr}(x,t)}{C^o_{Cr}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}^{Cr2O3} \cdot t}}\right)} \exp(-z^2) \cdot dz$$

C_{Cr}	concentration en chrome ayant diffusé à l'épaisseur *x* et au temps *t* (at.cm^{-3})
$C°_{Cr}$	concentration initiale en chrome (at.cm^{-3})
D_{Cr}^{Cr2O3}	coefficient de diffusion du chrome dans l'oxyde de chrome (cm^2.s^{-1})
x	épaisseur (cm)
t	temps (s)

Dans la pratique, une bonne approximation de la résolution de cette équation est donnée par :

(66) $$C_{Cr}(x,t) = \frac{C^o_{Cr} \cdot h}{\sqrt{\pi \cdot D_{Cr}^{Cr2O3} \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D_{Cr}^{Cr2O3} \cdot t}\right)$$

soit, pour obtenir le coefficient de diffusion D, en utilisant la pente *p* de la droite $\ln(C_{Cr})=f(x^2)$:

(67) $$D = \frac{p}{4 \cdot t}$$

Les données physiques (masse volumique et masse molaire) sont données dans le Tableau II-7 page 70 du § II.C.1.d). L'application numérique nous donne pour l'*Étape 2* : pour x = 1 nm (épaisseur de la couche d'oxyde de chrome bloquant la réaction) et t = 4 minutes (temps de latence pour le redémarrage de la réaction) un coefficient de diffusion apparent de 1.10^{-17} cm^2.s^{-1}. Ce coefficient de diffusion est proche de l'extrapolation à basse température du coefficient de diffusion du chrome dans les oxydes (magnétite), mesuré par Smith [113] lors de l'utilisation du radiotraceur Cr^{51}. Ce coefficient suit une loi d'Arrhenius (68) avec pour facteur de fréquence $D_0 = 2.10^{-7}$ cm^2.s^{-1} et comme énergie d'activation Q = 121 220 J.mol^{-1}. Ceci conduit à un coefficient de diffusion à 325°C de 5.10^{-18} cm^2.s^{-1}.

(68) $$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right)$$

D	coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)
D_0	facteur de fréquence ($cm^2.s^{-1}$)
Q	énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
R	constante des gaz parfait (=8.14 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T	température (K)

D'un autre côté, l'extrapolation du coefficient de diffusion en phase solide du chrome dans l'oxyde de chrome proposé par Per Kofstad [114] donne une valeur de 7.10^{-24} $cm^2.s^{-1}$. Ce dernier résultat traduit le caractère "apparent" du coefficient de diffusion que nous avons calculé. Il résulte de la somme de deux phénomènes diffusionels : diffusion en phase solide et diffusion à travers des « courts circuits » de diffusion qui pourraient être les joints de grains de la couche d'oxyde (en accord avec les grains d'oxyde observés par STM à ce stade de croissance). Lobnig *et al.* [115] ont montré que le coefficient de diffusion dans l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), de ces deux espèces (Cr et Ni), est du même ordre de grandeur (~10^{-17} $cm^2.s^{-1}$ à 900°C). Il ne faut cependant pas comparer directement cette valeur à celle que nous avons estimée puisque les conditions de diffusion sont différentes (expérience de diffusion sous flux d'hydrogène). Dans l'*Étape 2,* où la couche d'oxyde est temporairement bloquée, le chrome et le nickel (et probablement le fer) diffusent à travers la couche d'oxyde. Ceci a souvent été observé, nous pouvons citer les travaux de Mathieu et Landolt [20], par exemple, lors d'oxydation d'alliage Fe-Cr dans lequel la diffusion du fer au sein de la couche d'oxyde permet de former une couche duplex d'oxyde interne de chrome et d'oxyde externe de fer. Ces données permettent d'expliquer le changement de comportement observé au-delà de 4 minutes : les vitesses de diffusion étant identiques, les deux espèces traversent la couche conjointement, l'une pour déprotoniser l'hydroxyde et former de l'oxyde de chrome, et l'autre pour s'oxyder sous forme d'hydroxyde de nickel ou être relâché en solution. Au terme du temps de latence, la croissance de la couche d'oxyde de chrome reprend, cela correspond à l'*Étape 3* de la courbe de la Figure III-43 et du schéma de la Figure III-44. Comme dans le cas du chrome, cette cinétique peut être ajustée par trois modèles cinétiques « simples » : parabolique, logarithmique et logarithmique inverse (Figure III-46).

Pour ces ajustements, un changement d'origine a été considéré pour t et d_{Cr2O3}. Nous avons fixé l'épaisseur initiale, donnée par le plateau de la couche d'oxyde, à 0,9 nm. Les équations et les paramètres des deux ajustements sont les suivants :

- Ajustement parabolique : $(d_{Cr_2O_3} - 0{,}9)^2 = 0{,}35 \cdot (t - 4{,}3)$
- Ajustement logarithmique : $d_{Cr_2O_3} = 0{,}39 \cdot \ln(4{,}06 \cdot (t - 4{,}2) + 1) + 0{,}9$
- Ajustement logarithmique inverse : $\frac{1}{d_{Cr_2O_3}} = 0{,}70 - 0{,}15 \cdot \ln(t - 4)$

$d_{Cr_2O_3}$	épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)
t	durée d'oxydation (min)

La loi parabolique conduit à une constante d'oxydation parabolique k_c=5,8.10^{-17} $cm^2.s^{-1}$.

Comme pour le chrome pur, les trois lois cinétiques semblent bien ajustées et il nous est difficile pour le moment de définir celle qui traduit le mieux le phénomène cinétique mis en jeu au cours de cette étape de l'oxydation. Nous pouvons remarquer toutefois que les coefficients contenus dans le terme logarithmique (4,06 et 1) sont identiques à ceux de

l'ajustement réalisé sur le chrome pur. De plus, le coefficient se trouvant devant le logarithme (0,39 pour l'alliage 600) est deux fois plus élevé que sur le chrome (0,77 pour le chrome pur). Ceci traduit les différences d'épaisseur de la couche interne d'oxyde de chrome, entre le chrome pur et l'alliage 600. Ces résultats cinétiques seront discutés plus en détails dans le Chapitre V.

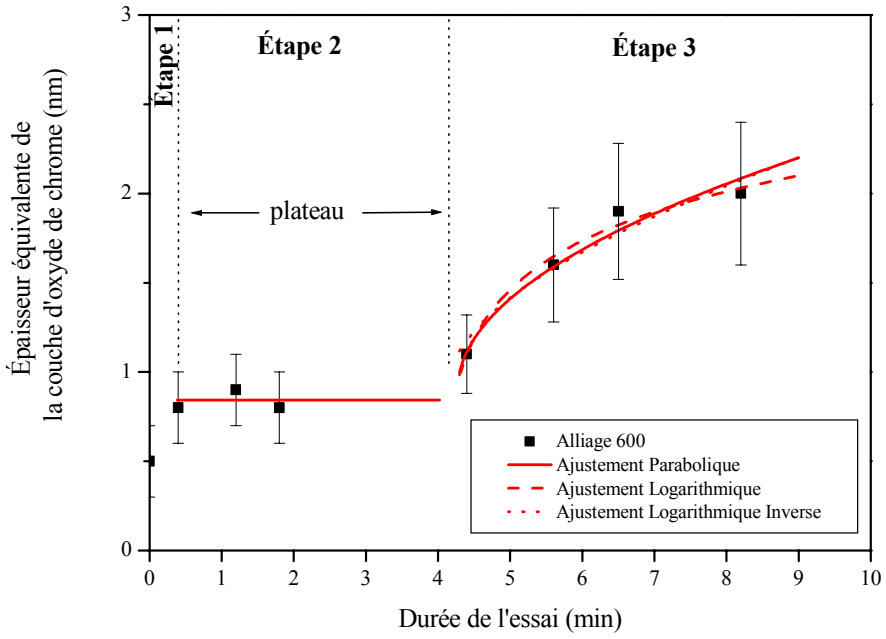


Figure III-46 : Ajustements parabolique, logarithmique et logarithmique inverse de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave, au cours de l'Étape 3.

Les résultats STM ont mis en évidence la présence de piqûres nanométriques dans la matrice métallique, sous la couche d'oxyde. Cette présence coïncide avec l'apparition d'une plus grande quantité d'hydroxyde de nickel en surface et la reprise de la croissance de la couche d'oxyde de chrome pour l'alliage polycristallin (3-4 minutes). Ces observations seraient en accord avec le mécanisme proposé précédemment sur la diffusion de chrome et de nickel à travers la couche d'oxyde (*Étape 2*).

Ainsi le relâchement total en nickel est la somme de deux phénomènes issus des *Étape 1* et *Étape 3*. Au cours de la première étape, une grande quantité de nickel part en solution (0,2 $mg.dm^{-2}$) puis, une fois l'étape de blocage finie, un flux continu de nickel traverse la couche barrière d'oxyde de chrome au cours de l'*Étape 3*.

En ce qui concerne l'alliage 690, plusieurs différences sont observées par rapport à l'alliage 600. Le premier essai de référence (t=0) indique que la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 est déjà de 1 nm alors qu'elle était de 0,5 nm sur l'alliage 600. En conséquence, l'alliage sous la couche d'oxyde est déjà enrichi en nickel, ce qui implique que la couche d'oxyde s'est formée par consommation du chrome par un mécanisme d'oxydation préférentielle du chrome vis à vis du nickel. La présence de la couche initiale de 1 nm peut jouer un rôle important sur le relâchement initial de nickel, puisque cette couche apparaît déjà comme une couche barrière, qui empêche cette dissolution initiale de nickel en solution

(contrairement au cas de l'alliage 600) : la quasi-absence d'hydroxyde de nickel en surface montre que le nickel n'a pas encore diffusé à travers la couche d'oxyde. En utilisant cette fois le coefficient de diffusion apparent du nickel (et du chrome) calculé pour l'alliage 600, le temps nécessaire à l'apparition en surface de l'hydroxyde de nickel (dans le cas d'une couche d'oxyde de chrome de 3 nm) correspond alors à une durée de 37 minutes. Les limites techniques du système d'oxydation à temps courts n'ont pas permis d'effectuer des essais de durée supérieure à 8 minutes. Cependant, de tels essais seraient très utiles pour confirmer ce modèle. La formation rapide d'une couche d'oxyde de chrome plus épaisse sur l'alliage 690 (3 nm) peut être attribuée à l'apport de chrome plus important en début d'oxydation du fait de la teneur plus élevée en chrome dans l'alliage 690. Cette hypothèse est confortée par l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome, formée sur le chrome pur, qui est supérieure à celle formée sur l'alliage 690. La densité de germes de Cr_2O_3 et l'épaisseur des îlots avant coalescence seraient alors plus élevées. Ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde interne, formée sur le chrome, l'alliage 600 et l'alliage 690 est directement liée à la teneur en chrome dans la matrice. L'absence d'hydroxyde de chrome sur l'alliage 690 est plus difficile à interpréter. Elle pourrait être due à une transformation plus rapide de l'hydroxyde en oxyde, ou à la formation directe de l'oxyde, du fait de l'activité plus élevée en chrome dans l'alliage 690.

Ainsi, en résumé, dès le début de l'oxydation sur l'alliage 600, il y a une dissolution immédiate et rapide de nickel dans la solution, cette "bouffée" de nickel peut représenter une quantité relâchée importante du fait de la grande surface exposée dans un générateur de vapeur (0,5 ha). Comme les travaux de Gardey [55] l'ont mis en évidence, la présence d'une couche d'oxyde de chrome initiale, par exemple après électropolissage, pourrait limiter le relâchement initial. En effet nous avons montré qu'un relâchement initial était présent dans le cas de l'alliage 600 mais pas dans le cas de l'alliage 690. D'autre part, la reprise de la croissance de la couche ainsi que la diffusion du nickel à travers la couche d'oxyde dépend de l'épaisseur initiale de cette couche barrière. Plus cette couche est épaisse et plus la diffusion à travers celle-ci est retardée, et donc limitée. Le relâchement total est donc la somme du relâchement initial et de celui, ultérieur, à travers la couche barrière d'oxyde de chrome.

L'étude des premiers stades d'oxydation permet donc de mieux comprendre la meilleure tenue de l'alliage 690 observée industriellement par comparaison à celle de l'alliage 600. La faible teneur en nickel de l'alliage 690 est un autre facteur qui joue un rôle évidemment en faveur d'un abaissement de la quantité de nickel relâché à l'état stationnaire.

4. Alliage 800

Le résultat important issu de l'étude réalisée sur l'alliage 800 est la présence, dès les premiers stades d'oxydation, d'une couche d'oxyde duplex hétérogène, avec une couche interne continue d'oxyde riche en chrome et une couche externe composée de cristallites octaédriques dont la taille après 8 minutes d'oxydation est déjà comprise entre 5 et 50 nm. La présence de ces cristallites a déjà été observée sur des essais d'oxydation plus longs, mais c'est la première fois qu'elles sont mises en évidence pour des durées d'oxydation aussi courtes. L'analyse XPS révèle que ces cristallites sont majoritairement constituées d'oxyde de fer Fe_3O_4. La taille de ces cristallites rend difficile l'exploitation quantitative des signaux XPS. Toutefois, à partir des images réalisées par MEB, une épaisseur équivalente peut être proposée dans le cas de l'essai à 8 minutes : environ 10 nm. L'analyse XPS ne révèle pas la présence de spinelles en surface, c'est-à-dire de substitution d'atomes de fer par des atomes de nickel, le nickel apparaissant systématiquement sous forme hydroxydée. Comme pour les expériences précédentes, les caractéristiques intrinsèques de l'appareillage d'oxydation (flux constant et insaturation de la solution) permettent de conclure que ces cristallites proviennent

de l'oxydation de la surface et non pas d'une redéposition d'espèces dissoutes dans le milieu. De plus, ces cristallites n'ont pas été observées sur les surfaces de métaux purs et d'alliages 600 et 690. Il apparaît donc clairement qu'elles sont le résultat de l'oxydation du fer présent dans la matrice au contact du milieu oxydant. La cinétique de croissance est plus rapide que celle observée sur les alliages et métaux purs, puisque au-delà de 1,2 minutes d'oxydation, le signal métallique provenant du chrome a complètement disparu, indiquant une « forte » épaisseur de la couche d'oxyde (3,0 nm dès 1,2 minutes). Les informations exploitables par XPS étant obtenues pour des temps inférieurs ou égaux à 1,8 minutes il apparaît difficile de proposer un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée sur les alliages 800, dans les stades initiaux d'oxydation, à partir de trois points expérimentaux. Toutefois, la présence en surface de cristallites de forme bien définie tendrait, comme dans le cas des alliages 600 et 690, à suggérer une étape de dissolution dans le mécanisme global.

5. Conclusions

L'étude réalisée sur les métaux purs (nickel et chrome) et sur les alliages 600, 690 et 800 a permis de caractériser pour la première fois les étapes initiales de formation des couches d'oxydes dans l'eau à haute température et à haute pression.

Le nickel s'oxyde en formant une couche d'hydroxyde de nickel. L'épaisseur est constante avec la durée d'oxydation.

La couche d'oxyde formée sur le chrome pur est composée d'une couche externe d'hydroxyde de chrome dont l'épaisseur est constante avec la durée d'oxydation et d'une couche interne d'oxyde de chrome. L'épaisseur de cette couche en fonction de la durée d'oxydation a été ajustée par trois lois de croissance (parabolique, logarithmique directe et inverse) qui semblent convenir aussi bien l'une que l'autre et ne permettent pas de définir un type de croissance particulier.

La couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 est constituée d'une couche interne d'oxyde de chrome et d'une couche externe d'hydroxyde de nickel et de chrome. Comme sur l'alliage 600, la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 possède une couche interne d'oxyde de chrome par contre la couche externe n'est composée que d'hydroxyde de nickel. Un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde en trois étapes a été proposé pour l'alliage 600. Il décrit la formation et la croissance d'une couche d'oxyde apparaissant comme une barrière de diffusion. Cette couche d'oxyde se forme par dissolution sélective rapide du nickel et oxydation préférentielle du chrome (étape 1). Cette dissolution est compatible avec des valeurs obtenues dans la bibliographie. La croissance de la couche est ensuite bloquée au cours de l'étape 2 puis reprend au cours de l'étape 3. Cette croissance, qui résulte de la transformation de l'hydroxyde de chrome en oxyde de chrome (deshydroxylation) a pu être ajustée, comme dans le cas du chrome, par trois cinétiques classiques. Les bons accords obtenus avec ces trois ajustements ne permettent pas de privilégier un mécanisme particulier de croissance (diffusion thermiquement activé en phase solide, effet de champ électrique, ou effet tunnel). Dans le cas de l'alliage 690, la couche barrière est d'épaisseur initiale plus grande que celle formée sur l'alliage 600. L'épaisseur de cette couche est constante au cours de la durée d'oxydation ce qui laisse penser qu'uniquement l'étape 2 (blocage de la croissance de la couche) a été observée sur l'alliage 690. Ainsi, la quantité de chrome, plus importante dans l'alliage 690, permettrait de former une couche barrière plus rapidement et plus épaisse et d'éviter ainsi le relâchement du nickel dans les premiers stades d'oxydation. La barrière de diffusion, constituée par cette couche d'oxyde de chrome initiale est d'autant plus efficace que la couche est plus épaisse que sur l'alliage 600, retardant d'autant plus le passage du nickel dans la solution (c'est-à-dire en retardant l'étape 3). La formation immédiate de cette couche d'oxyde interne peut être très importante en cas de dépassivation locale de la couche d'oxyde (ouverture d'une fissure par exemple). La couche d'oxyde a été caractérisée par STM

dans le cas d'un monocristal d'alliage 600 et apparaît cristallisée sous forme de Cr_2O_3, en accord avec les observations réalisées par XPS. En revanche la comparaison réalisée entre l'alliage 600 industriel, polycristallin, et le monocristal, n'a pas permis de montrer de différences importantes sur le comportement en oxydation. Ceci nous permet de conclure qu'il ne semble pas y avoir d'influence directe des joints de grains dans les premiers stades d'oxydation.

L'alliage 800 s'oxyde dans l'eau, à haute température et à haute pression, en formant dès les premiers instants une couche duplex d'oxyde interne riche en chrome et une couche externe composée de cristallites octaédriques bien définies composées de fer (Fe_3O_4) et d'hydroxyde de nickel.

CHAPITRE IV :

CARACTÉRISATION ET ÉVOLUTION DES COUCHES D'OXYDES

IV. CARACTÉRISATION ET ÉVOLUTION DES COUCHES D'OXYDES

Le but de cette partie est d'étudier la composition et l'évolution avec la durée d'oxydation de la composition et de l'épaisseur des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température et à haute pression, en présence de lithium et de bore, pour des durées comprises entre quelques heures et 400 heures. Les durées des essais ont été réalisées de manière individuelle et non pas cumulative. Les conditions d'oxydation sont celles définies dans le § II.B. Les matériaux choisis sont l'Inconel 600, l'Inconel 690, l'Incoloy 800 et le chrome pur, présentés dans le § II.A page 43. Ces quatre matériaux ont été oxydés dans un autoclave d'essai dont la contenance est inférieure à un litre. Cet autoclave est appelé "autoclavette" (§ II.B.2).

A. Présentation des essais

Un premier essai d'oxydation portant uniquement sur des échantillons de chrome pur a été réalisé. Les premières analyses par XPS ont mis en évidence, à la surface de ces échantillons, la présence d'éléments autres que le chrome. Ces éléments sont le fer et le nickel. Ils proviennent principalement des matériaux (alliages inoxydables et Inconel 690) constituant l'autoclavette. Le relâchement de ces matériaux provoque la mise en solution d'espèces cationiques qui se redéposent sur l'ensemble des surfaces, et donc notamment sur les échantillons de chrome. Compte tenu de ces observations, il a été décidé qu'il n'était pas utile d'oxyder séparément les quatre matériaux et qu'ils seraient donc oxydés simultanément dans l'autoclavette.

Un exemple des relevés de température, de pression totale et de pression partielle d'hydrogène dans l'autoclavette est présenté dans la Figure IV-1 (essai de 20 heures d'oxydation).

La Figure IV-1-a présente l'évolution de la température en fonction de la durée de l'essai avec, mentionné sur le graphe, le moment où le dosage de l'oxygène est réalisé. Au cours d'un essai, l'écart de température mesuré entre les parties haute, médiane et basse de l'autoclavette est de 3°C.

La Figure IV-1-b montre la variation de la pression totale de l'autoclave en fonction de la durée d'essai. Cette évolution présente deux "irrégularités" correspondant, d'une part, à l'introduction de la surpression d'hydrogène gazeux, et d'autre part au réajustement de la pression totale pour obtenir, pendant la durée de l'essai, la pression choisie (155.10^5 Pa). Ce réajustement s'effectue par augmentation de la pression dans l'accumulateur. La pression ainsi mesurée au cours de l'essai est de $155.10^5 \pm 2,5.10^5$ Pa. Entre ces deux phénomènes, l'autoclavette entre dans un régime hydraulique, c'est-à-dire une montée très rapide en pression, pendant laquelle l'ensemble du gaz se dissout dans la solution liquide. Au-delà de ce passage le contenu de l'autoclavette est uniquement monophasé (liquide et absence de ciel gazeux).

En ce qui concerne la pression partielle d'hydrogène, et donc la quantité d'hydrogène dissous en solution, la Figure IV-1-c présente sa variation mesurée à travers la sonde à

hydrogène. Ce paramètre est le plus difficilement contrôlable puisque la mesure requiert une durée de stabilisation élevée. Les expériences réalisées précédemment sur cet autoclave d'essai, durant des essais de plus longues durées, montrent que la stabilisation n'intervient qu'au bout de plusieurs heures (~20 heures). Ainsi, la mesure de la pression dans la sonde à hydrogène indique une variation entre $0{,}35.10^5$ Pa et $0{,}30.10^5$ Pa au cours de l'essai. Toutefois, cette mesure instantanée n'est pas représentative d'une éventuelle évolution réelle de la teneur en hydrogène dissous dans la solution contenue dans l'autoclave. Dans cet exemple (Figure IV-1-c) nous pouvons alors considérer que c'est la dernière valeur ($0{,}30.10^5$ Pa) qui donne la teneur réelle en hydrogène dissous dans l'autoclavette. Pour l'ensemble des essais, une surpression identique d'hydrogène gazeux a été introduite.

Le Tableau IV-1 résume l'ensemble des essais qui ont été réalisés sur le chrome pur, et sur les alliages 600, 690 et 800 ainsi que l'ensemble des conditions opératoires.

Pour chacun des matériaux choisis dans cette étude (chrome pur, alliages 600, 690 et 800), un essai de référence a été réalisé. Cet essai suit les mêmes caractéristiques que celles de l'ensemble des autres essais (préparation des surfaces des échantillons, mode opératoire d'oxydation dans l'autoclavette), la différence étant que lorsque la température et la pression ont atteint les valeurs fixées dans le mode opératoire, l'essai est arrêté. Cet essai de référence permet de fixer un temps d'oxydation égal à 0 pour l'ensemble des matériaux (voir Tableau IV-1).

Les couches d'oxyde, formées sur les échantillons oxydés, ont été :

- observées par microscopie électronique à balayage (MEB) : caractérisation morphologique,
- analysées par analyse par réaction nucléaire (NRA) : dosage quantitatif de l'oxygène,
- analysées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : analyse chimique.

Pour cette dernière technique, les analyses ont été réalisées en mode profil, en intercalant des séquences d'abrasion ionique par bombardement d'ions argon entre les séquences d'analyse.

Matériau	Réf / Coulée	$[H_3BO_3]$ ($mg.L^{-1}$)	[LiOH] ($mg.L^{-1}$)	$P(H_2)$ $x10^{-5}$ (Pa)	Temp. (°C)	Pression totale $x10^{-5}$ (Pa)	Durée (h)
Cr pur	GoodFellow	1200	2	0,3	325	155	0
		1200	2	0,3	325	155	50
		1200	2	0,3	325	155	100
		1200	2	0,3	325	155	150
		1200	2	0,3	325	155	200
		1200	2	0,3	325	155	400
Inconel 600	WF422	1200	2	0,3	325	155	0
		1200	2	0,3	325	155	20
		1200	2	0,3	325	155	50
		1200	2	0,3	325	155	100
		1200	2	0,3	325	155	150
		1200	2	0,3	325	155	200
		1200	2	0,3	325	155	400
Inconel 690	WH714	1200	2	0,3	325	155	0
		1200	2	0,3	325	155	20
		1200	2	0,3	325	155	50
		1200	2	0,3	325	155	100
		1200	2	0,3	325	155	150
		1200	2	0,3	325	155	200
		1200	2	0,3	325	155	400
Incoloy 800	RC545	1200	2	0,3	325	155	0
		1200	2	0,3	325	155	20
		1200	2	0,3	325	155	50
		1200	2	0,3	325	155	100
		1200	2	0,3	325	155	150
		1200	2	0,3	325	155	200
		1200	2	0,3	325	155	400

Tableau IV-1 : Liste des essais réalisés dans l'autoclavette.

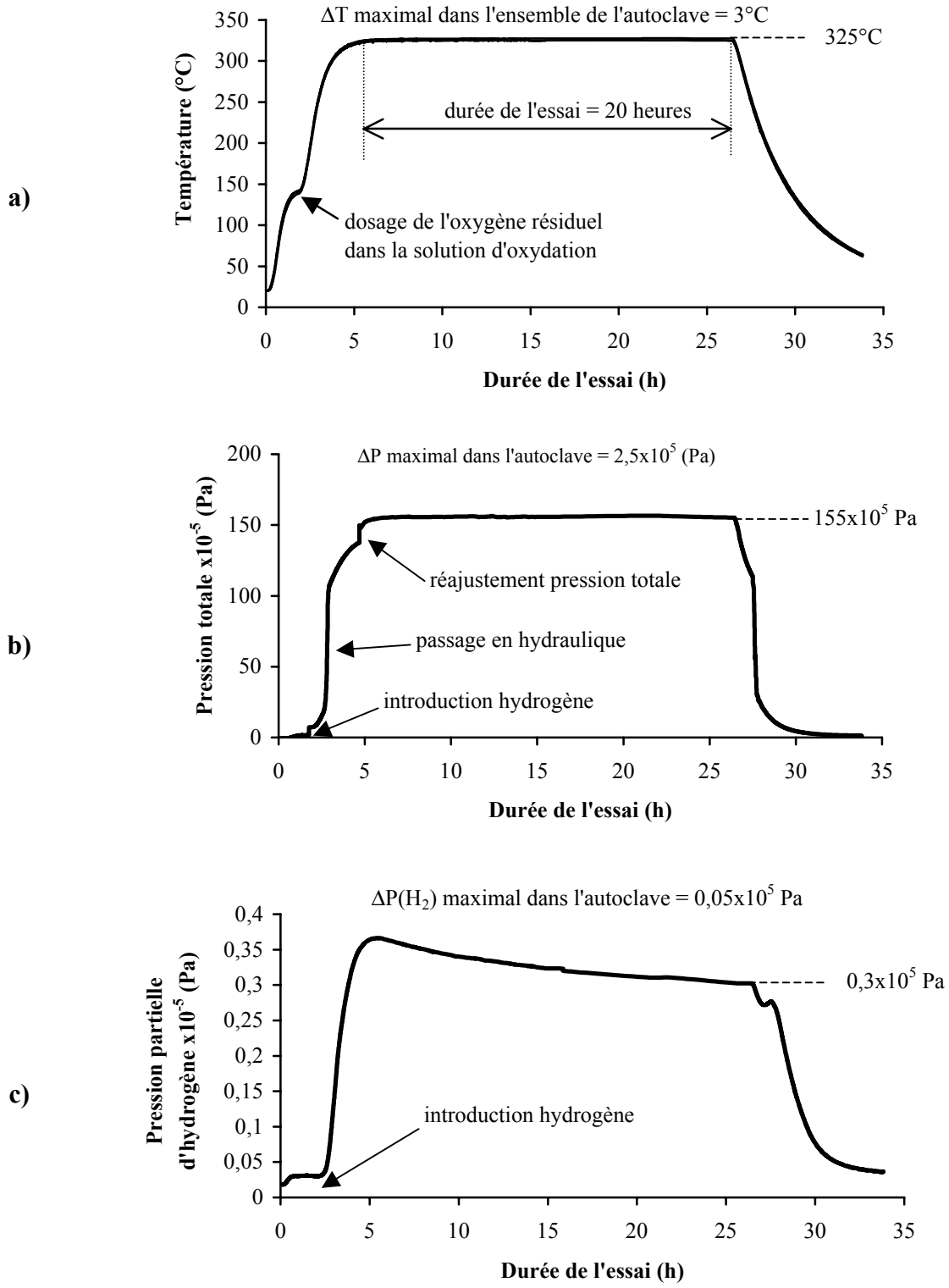


Figure IV-1 : Évolutions de a) la température, b) la pression totale et c) la pression partielle d'hydrogène au cours d'un essai d'oxydation dans l'autoclavette.

B. Obtention des profils de décapage XPS

L'analyse XPS, couplée à l'abrasion ionique, permet d'obtenir des profils des états chimiques des éléments au sein de la couche d'oxyde. Ainsi entre deux analyses XPS, une abrasion ionique par bombardement d'ions argon est réalisée. Les paramètres sont rappelés dans le Tableau IV-2.

pression d'argon	$1x10^{-4}$ Pa ($1x10^{-6}$ mbar)
courant de cible	2,5 $\mu A.cm^{-2}$
énergie des ions argon	3 keV

Tableau IV-2 : Paramètres de l'abrasion ionique sous ultravide utilisés lors des profils XPS.

Cette méthode d'analyse est principalement utilisée lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS (§ II.C.1.a), c'est-à-dire lorsque le signal métallique n'est pas observé, dans l'analyse XPS d'un niveau de cœur d'un élément constitutif de l'alliage ou du métal étudié. Cette méthode permet d'obtenir la répartition des espèces et de leurs états chimiques au sein de la couche d'oxyde, en reportant, en fonction de la durée d'abrasion, les intensités déterminées par traitement des spectres enregistrés. Une méthode de corrélation entre la durée d'abrasion ionique et l'épaisseur ôtée est proposée dans la section IV.C.

Néanmoins, cette méthode d'analyse comporte un inconvénient majeur pour l'étude de l'oxydation des matériaux qui contiennent l'élément nickel. Sous l'effet du bombardement ionique d'Ar^+, le nickel +II sous forme d'hydroxyde se réduit sous forme de Ni métallique [116]. Ce phénomène rend difficile l'étude de sa répartition du point de vue des états chimiques dans la couche d'oxyde. De ce fait, dans la présentation des résultats, les profils pourront être présentés soit avec les décompositions des états chimiques (cas des alliages 600, 690 et 800), soit en variation totale de l'intensité de l'élément nickel (cas du chrome pur où le nickel apparaît en surface). Dans le premier cas la composante oxydée ou hydroxydée du nickel sera sous-estimée par rapport à la répartition réelle.

Pour mesurer les variations de chaque élément en fonction de la durée de décapage, trois méthodes de traitement des spectres XPS sont utilisées avec le logiciel de traitement des données XPS Eclipse (Thermo Electron Corporation, ex Thermo VG Scientific) :

- mesure de l'aire totale du pic de l'élément considéré,
- décomposition du pic en ses composantes élémentaires (Peak Fitting),
- utilisation de la fonction NLLSF (Non Linear Least Square Fitting).

1. Mesure de l'aire totale

Cette méthode est ici utilisée pour obtenir la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon dans la couche d'oxyde sans tenir compte de leurs états d'oxydation (métallique, oxyde ou hydroxyde). Ainsi, dans ce type de traitement des données, le signal de l'élément provenant de la couche d'oxyde n'est pas différencié de celui provenant du métal sous jacent. L'interprétation des profils ainsi tracés doit être faite avec les plus grandes précautions. Cependant, dans le cas du nickel, c'est une des présentations des résultats la plus fiable, car la moins perturbée par les artefacts induits par le bombardement ionique.

2. Décomposition élémentaire

La décomposition de chacun des spectres enregistrés sur la région d'un niveau de cœur d'un élément permet de donner la distribution réelle de l'élément dans la couche d'oxyde telle qu'elle a été présentée et pratiquée dans le chapitre III.

3. Utilisation de la fonction NLLSF

La fonction NLLSF (Non Linear Least Square Fitting) permet un traitement rapide et systématique d'une très grande quantité de données enregistrées, en particulier lors de l'acquisition d'un profil. Cette fonction n'est utilisable que dans le cas de décompositions relativement simples. Cette méthode repose sur la combinaison linéaire de spectres de référence pour les états chimiques considérés tels que les spectres des états métallique et oxydé (ou hydroxydé). Dans ce traitement des données, le spectre expérimental n'est plus décomposé par des pics matérialisés par des fonctions « mathématiques » mais par des pics expérimentaux. Cette méthode peut être utilisée dans le cas de la décomposition du chrome. La Figure IV-2 présente un exemple de ce traitement basé sur le spectre expérimental du niveau de cœur du chrome $2p_{3/2}$, obtenu sur un échantillon de chrome pur, dans le cas de l'oxydation de référence (temps =0). Dans cette série de spectres, deux contributions élémentaires existent : métal et oxyde. Par combinaison linéaire des deux spectres de référence, la répartition des espèces en fonction de la durée d'abrasion est obtenue pour chaque mesure XPS. Le profil, reprenant ces contributions peut alors être tracé. L'avantage de cette méthode de traitement des résultats est le caractère systématique et la rapidité d'exécution, par rapport à la décomposition un à un de chacun des niveaux de cœur. Le choix des spectres de référence s'effectue sur des échantillons dont la caractérisation chimique est fiable. Ainsi le spectre de l'élément métallique correspond à une analyse XPS réalisée sur un échantillon qui a été décapé par bombardement ionique sous ultravide et dont la quantité d'oxygène résiduelle est négligeable. Le spectre de l'état oxydé peut correspondre soit à l'analyse de l'état initial de la surface, ou bien à celle d'un échantillon oxydé préalablement caractérisé chimiquement.

Cette méthode nécessite donc de connaître à l'avance les espèces présentes en surface et donc ne permet pas de s'affranchir totalement d'une étude préalable de décomposition élémentaire sur quelques spectres.

Après avoir défini les différents modes de décomposition et de traitement des spectres XPS enregistrés au cours d'une analyse en mode profil, il est utile de pouvoir corréler la durée d'abrasion ionique à l'épaisseur érodée pour obtenir une estimation de l'épaisseur des couches. En effet, au cours du décapage ionique, l'épaisseur décapée correspond à la durée de décapage. L'étalonnage de la vitesse de décapage fait l'objet du paragraphe suivant.

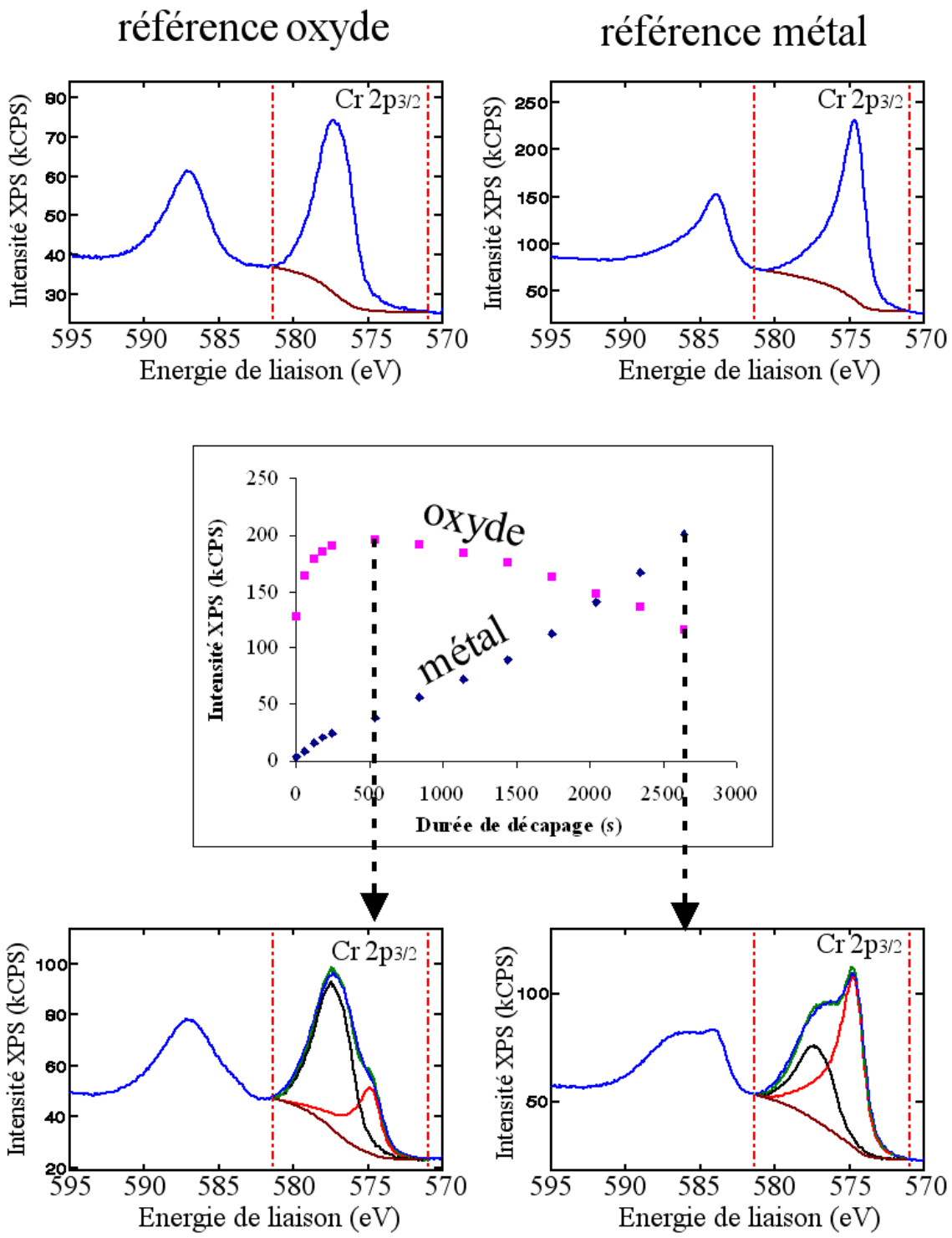


Figure IV-2 : Exemple de profil XPS réalisé à l'aide de la fonction NLLSF sur le niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ d'un échantillon de chrome pur oxydé pendant 0 heure (essai de référence, voir texte). Source de rayons X Al Kα.

C. Étalonnage de la vitesse d'abrasion ionique

Les profils de décapage obtenus par XPS donnent la nature et la répartition des espèces chimiques en fonction d'une durée de décapage. Pour obtenir une équivalence entre la durée d'abrasion ionique et l'épaisseur décapée, un étalonnage a été réalisé par comparaison des résultats obtenus par XPS et par NRA ; ces deux techniques conduisant à des épaisseurs équivalentes. Cet étalonnage a été réalisé en utilisant des échantillons de différente nature et ayant subi différents essais d'oxydation. Cinq échantillons d'alliage 600 et 690, ayant déjà été caractérisés par XPS en mode profil [117,118], ont été analysés par NRA. À ces échantillons a été ajouté un échantillon de chrome pur oxydé thermiquement à 500°C pendant 280 heures. La liste des échantillons utilisés est donnée dans le Tableau IV-3.

Matériau	Conditions d'oxydation	Durée d'oxydation (h)
alliage 600	oxydation à 360°C dans l'eau à haute température et à haute pression	14
alliage 600		18
alliage 690		14
alliage 690		18
alliage 690		280
chrome pur	oxydation dans l'air reconstitué à 500°C	280

Tableau IV-3 : Liste des échantillons utilisés lors de l'étalonnage de la vitesse d'abrasion ionique.

1. Épaisseur équivalente de la couche d'oxyde par dosage de l'oxygène en NRA

La mesure réalisée par NRA fournit l'information d'un nombre d'atomes d'oxygène contenus dans un volume dont la section correspond à la taille de la surface de détection. Pour corréler ce nombre d'atomes d'oxygène à une épaisseur d'oxyde, il est nécessaire de faire deux hypothèses sur la couche d'oxyde. La première hypothèse considère que la couche d'oxyde est d'épaisseur uniforme ; c'est-à-dire qu'elle est constante sur toute la surface analysée. Ceci conduit à un résultat du même type que celui mesuré en XPS : une épaisseur équivalente. La seconde hypothèse concerne la nature de la couche d'oxyde. En effet pour calculer une épaisseur de couche d'oxyde avec les résultats obtenus par NRA, il est nécessaire de supposer que la densité d'oxygène dans l'oxyde (en at.cm^{-3}) est connue. Il est possible de définir une relation d'équivalence entre la mesure obtenue par NRA et l'épaisseur du composé oxydé considéré :

épaisseur équivalente d'oxyde (nm) = k (cm^3.at^{-1}) **x mesure NRA** (at.cm^{-2}) **x 10^7**

La valeur du paramètre *k* est donnée par :

(69) $$k = \frac{A}{\rho \cdot N \cdot y}$$

A masse molaire de l'oxyde (g.mol^{-1})
ρ masse volumique de l'oxyde (g.cm^{-3})
N nombre d'Avogadro (= 6,022.10^{23} mol^{-1})
y nombre d'atomes d'oxygène dans la stœchiométrie de l'oxyde (M_xO_y)

Le résultat du calcul de la valeur *k* est donné dans le Tableau IV-4 pour quelques oxydes susceptibles d'être présents en surface.

Composé	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	k ($cm^3.at^{-1}$)
NiO	74,69	6,67	$1,9.10^{-23}$
$Ni(OH)_2$	92,69	4,17	$1,8.10^{-23}$
Cr_2O_3	151,99	5,27	$1,6.10^{-23}$
$Cr(OH)_3$	103,00	2,90	$2,0.10^{-23}$
Fe_2O_3	159,69	4,59	$1,9.10^{-23}$
Fe_3O_4	231,54	5,24	$1,8.10^{-23}$

Tableau IV-4 : Valeurs numériques du paramètre k pour la conversion des mesures NRA en épaisseurs équivalentes d'oxyde.

Les valeurs de *k* obtenues sont très proches et permettent d'évaluer à ~20% l'incertitude en l'absence de données sur la nature exacte de l'oxyde. Cette incertitude représente l'étendue des valeurs calculées de *k* ($1,8.10^{-23}$ ± 10 %). Les valeurs d'épaisseur équivalente d'oxyde ainsi calculées seront donc données à ± 10% avec un seuil de limite inférieure à 1 nm. L'incertitude de la mesure (0,015%) est bien inférieure à celle résultant de l'incertitude sur *k* et ne sera donc pas prise en compte.

2. Définition d'interface sur les profils XPS

Pour pouvoir faire correspondre l'épaisseur équivalente obtenue par NRA à une durée de décapage, il faut pouvoir déterminer l'endroit du profil où nous considérons que l'interface entre l'oxyde et le métal est atteinte. Pour définir cette position, nous avons choisi de considérer la variation du signal provenant de l'oxygène en fonction de la durée de décapage. Il est couramment admis, dans les études de profilage par bombardement ionique, que l'interface se matérialise sur un profil de décapage lorsque le signal de l'oxygène diminue de moitié par rapport à sa valeur maximale. Ceci peut être justifié par plusieurs phénomènes induits par l'abrasion ionique tels que la réimplantation des ions décapés qui entraîne l'élargissement de l'interface, ou d'autres paramètres liés à la rugosité de la surface initiale (et donc celle après oxydation). La Figure IV-3 présente l'évolution de l'intensité XPS du signal total issu de l'oxygène (aire totale du pic du niveau de cœur de O 1s) mesurée en fonction de la durée de décapage sur l'échantillon de chrome oxydé à 500°C en atmosphère sèche. Sur ce graphique, le temps *t* correspond à la moitié du signal maximal et définit l'interface métal / oxyde.

3. Corrélation NRA / XPS

Pour établir la relation entre la mesure d'épaisseur équivalente obtenue par NRA et la durée de décapage, les deux résultats issus des analyses NRA et XPS sont reportés de manière graphique. La Figure IV-4 présente la corrélation entre les deux types de mesures. Un ajustement linéaire est choisi pour caractériser la vitesse apparente d'abrasion ionique.

La valeur obtenue par ajustement linéaire est de 0,25 $nm.min^{-1}$. Cette valeur traduit la vitesse d'abrasion dans les conditions expérimentales définies précédemment : pression

d'argon 1.10^{-4} Pa (1.10^{-6} mbar), courant de cible 2,5 µA.cm^{-2}, et énergie des ions argon de 3 keV.

Après ces considérations expérimentales, nous pouvons maintenant présenter les résultats de l'étude des couches d'oxydes formées sur le chrome pur et sur les alliages 600, 690 et 800 pour des durées d'oxydation en autoclavette de 0 à 400 heures.

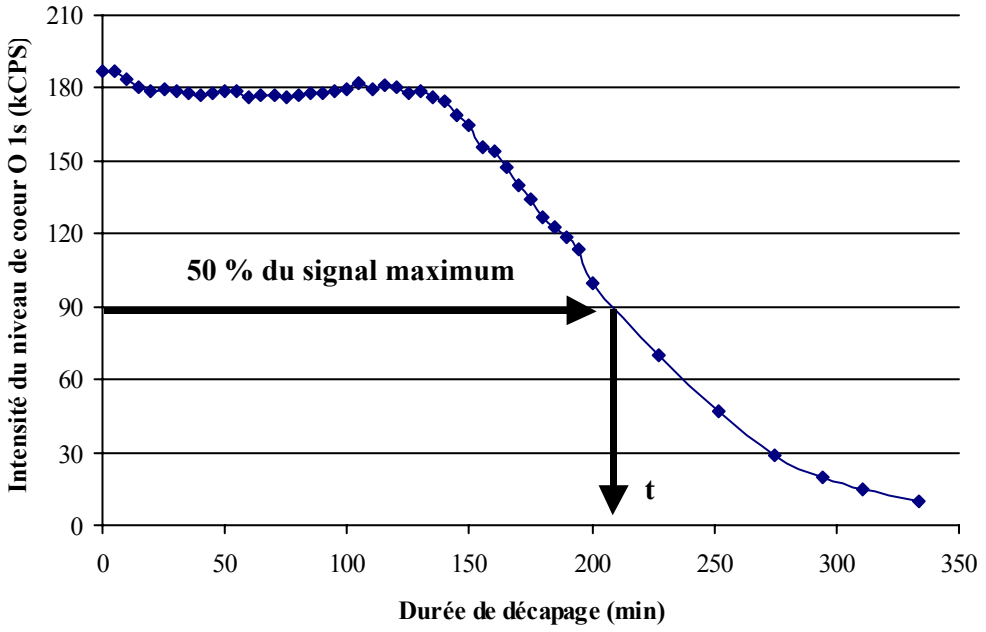


Figure IV-3 : Définition de l'interface oxyde/métal (Cr_2O_3/Cr).

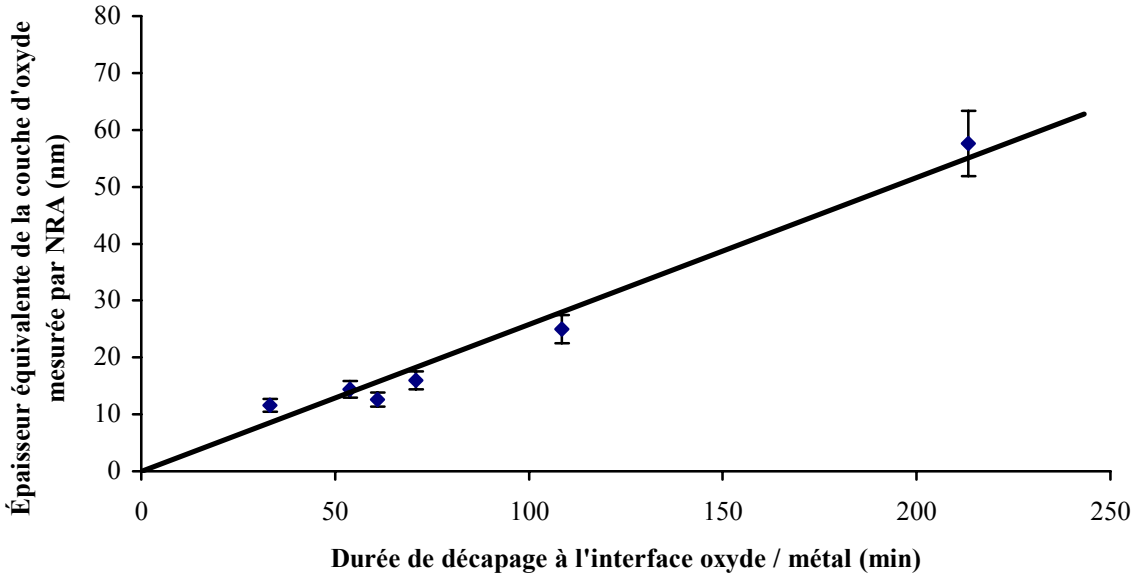


Figure IV-4 : Corrélation linéaire entre l'épaisseur équivalente déterminée par NRA et la durée de décapage mesurée à l'interface sur le profil de l'oxygène (Cr_2O_3/Cr).

D. Chrome pur

L'étude du chrome pur a été réalisée pour plusieurs raisons. Le métal pur permet d'avoir une référence concernant le développement d'une couche d'oxyde de chrome en étudiant l'influence d'un seul des constituants chimiques présents dans les alliages 600, 690 et 800. D'autre part, cette étude permet de mettre en évidence le relâchement des produits de corrosion dans la solution, et la redéposition de ceux-ci en surface. L'ensemble des essais réalisés a été résumé dans le Tableau IV-1.

1. Caractérisation morphologique par MEB

La Figure IV-5 présente l'observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'un échantillon de chrome pur oxydé dans l'autoclavette dans l'eau à haute température (325°C) et à haute pression (155.10^5 Pa) en présence de bore et de lithium pendant 200 heures. La surface est composée de cristallites dont la forme est géométrique. Cette morphologie traduit le caractère cristallin de la couche superficielle. La taille latérale de ces cristallites est comprise entre 1 et 40 nm. La répartition est homogène sur toute la surface à environ 500 cristaux par µm².

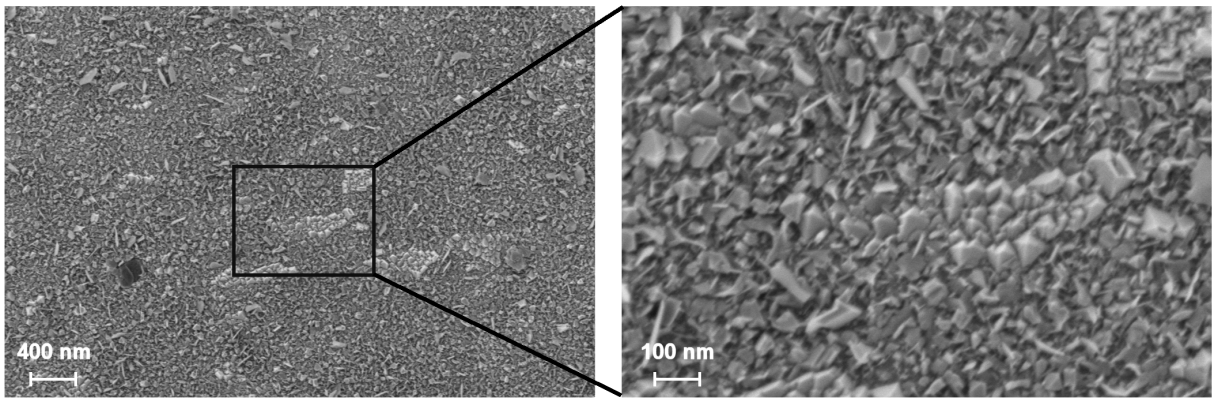


Figure IV-5 : Observation en microscopie électronique à balayage de la morphologie de la surface du chrome pur oxydé dans l'autoclavette pendant 200 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

2. Analyse de l'oxygène par NRA

Les échantillons ont été analysés par NRA. Les résultats obtenus ont été traités conformément à la méthode décrite précédemment dans § IV.C.1. La Figure IV-6 reprend les résultats sous forme graphique en fonction de la durée d'oxydation. Ces résultats présentent la variation de l'épaisseur totale équivalente de la couche d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation. Les épaisseurs ainsi obtenues par NRA augmentent de 7 ± 1 nm (pour l'essai de référence) à 26 ± 3 nm pour l'essai de 100 heures. Au-delà, l'épaisseur équivalent semble constante à 26 ± 3 nm jusqu'à 400 heures d'oxydation.

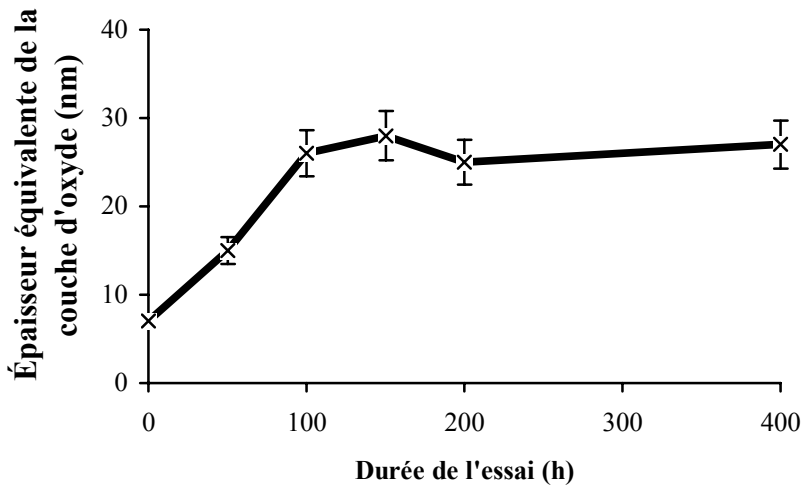


Figure IV-6 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, du chrome pur oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

3. Caractérisation chimique par XPS

Pour connaître la composition chimique de la couche d'oxyde, les surfaces des échantillons de chrome pur, oxydés en autoclavette dans l'eau à haute température et à haute pression, ont été caractérisées par profils XPS. Les paramètres concernant l'abrasion ionique sont ceux présentés dans la section IV.B. Les éléments chimiques suivis au cours de cette étude sont le chrome, l'oxygène, mais aussi les éléments susceptibles d'apparaître à la surface, provenant du relâchement puis de la redéposition des éléments métalliques composant l'autoclavette : fer et nickel. Le bore n'est pas détecté sur la surface après oxydation (les échantillons étant rincés à l'eau déminéralisée). La région du niveau de cœur du fer 2p n'est exploitable que pour le niveau de cœur $2p_{1/2}$, des raies de désexcitation Auger du nickel apparaissant dans la même gamme d'énergies de liaison que celle du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$.

La Figure IV-7 présente les spectres XPS décomposés, correspondant aux régions des niveaux de cœur du chrome $2p_{3/2}$, du nickel $2p_{3/2}$, du fer $2p_{1/2}$ et de l'oxygène 1s de l'échantillon de chrome pur oxydé durant 50 heures. Cette figure présente deux niveaux (ou séquences) de décapage : l'état initial et l'état obtenu après 33 minutes de décapage. La région du chrome est décomposée en deux constituants élémentaires dont les énergies de liaison sont 574,4 ± 0,1 eV et 577,2 ± 0,2 eV, correspondant respectivement au métal et à l'oxyde de chrome. Les observations des régions du nickel et du fer mettent en évidence la présence de contamination par ces éléments chimiques sur la surface du chrome pur. Cette contamination est une caractéristique de ces essais d'oxydation, qui sont réalisés dans un autoclave dont le milieu d'oxydation est statique. Ainsi, ces échantillons mettent en évidence la présence dans la solution d'oxydation d'espèces cationiques sous forme dissoute qui se redéposent sur les surfaces des échantillons étudiés. Ces éléments métalliques proviennent principalement des constituants de l'autoclavette (corps, tapes…) et peut-être, en moindre quantité, des autres échantillons oxydés conjointement. La région de l'oxygène est décomposée en deux états chimiques relatifs à l'hydroxyde (532,5 ± 0,5 eV) et à l'oxyde (531,1 ± 0,2 eV).

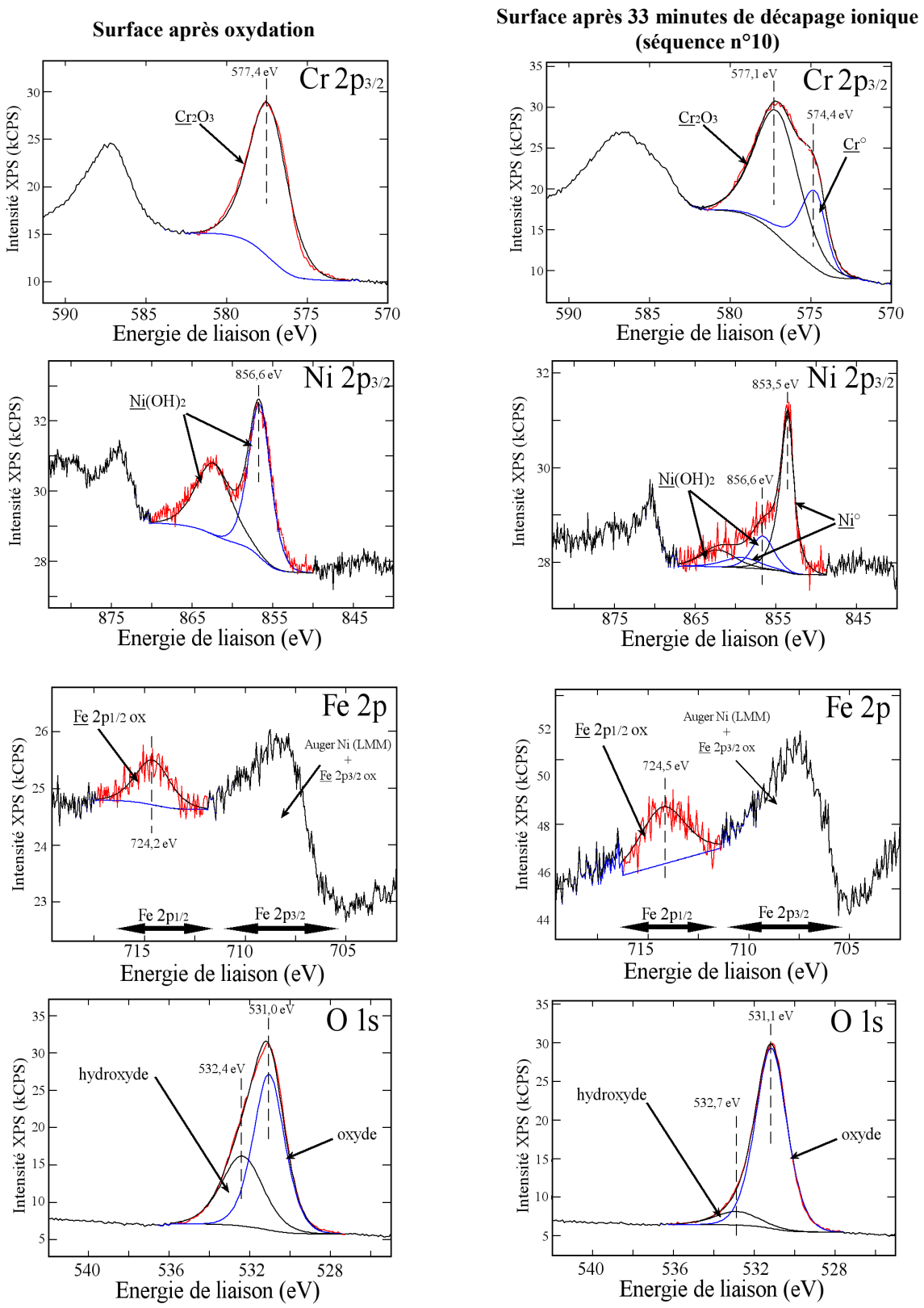


Figure IV-7 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Cr $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Fe $2p_{1/2}$ et O 1s, enregistrés sur un échantillon de chrome oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), avant et après 33 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Le décapage de la surface (pendant 100 minutes) entraîne l'apparition du métal sous-jacent, observable sur le spectre XPS du chrome et la quasi-disparition de l'hydroxyde sur le spectre XPS de l'oxygène.

L'étude du spectre XPS du nickel met en évidence la réduction sous bombardement du nickel hydroxydé à 856,6 ± 0,1 eV en nickel métallique à 853,5 ± 0,1 eV. Ceci est confirmé par le spectre enregistré après 1,5 minutes de décapage (Figure IV-8). Ces dernières observations permettent de confirmer la réduction du nickel hydroxydé en nickel métallique induite par le bombardement d'ions argon. En effet, la présence de nickel métallique dans la couche d'oxyde n'est pas envisagée et ceci peut être justifié en considérant les caractéristiques de l'analyse XPS. La résolution en profondeur dépend du libre parcours moyen. La majorité du signal enregistré (95% pour un angle d'émergence des photoélectrons de 90°) provient d'une épaisseur équivalente à trois fois le libre parcours moyen. Dans le cas des oxydes, cela conduit à une valeur de 3 à 4 nm. Or le premier décapage de 1,5 minutes conduit à l'abrasion d'environ 0,4 nm d'épaisseur. Si du nickel, sous forme métallique, était présent dans la couche, il serait détecté dès la première analyse de surface (avant bombardement), ce qui n'est pas le cas (voir région du Ni $2p_{3/2}$, séquence 1, sur la Figure IV-7).

Les profils XPS de décapage, réalisés sur l'échantillon de chrome de référence et oxydé pendant 50 heures à 325°C dans l'autoclavette, sont présentés dans la Figure IV-9. Ces graphes traduisent les évolutions des signaux enregistrés, corrigés des facteurs de Scofield [83], correspondant aux états oxydé (Cr^{3+}) et métallique (*Cr*) du chrome, aux formes oxyde (O^{2-}) et hydroxyde (OH^{-}) de l'oxygène, au fer oxydé (*Fe ox*) ainsi qu'à la quantité totale de nickel (*Ni tot*), pour la somme des contributions du nickel hydroxydé et métallique. Pour ce dernier élément, comme expliqué précédemment, ce mode de présentation est le plus adapté pour suivre son évolution au cours du décapage.

Deux composés distincts sont présents dans la couche de surface : hydroxyde et oxyde. Dès les premières minutes de décapage, la contribution de l'oxygène sous forme d'hydroxyde et celle du nickel total diminuent de manière similaire. De même, la contribution oxyde de l'oxygène et celle du chrome oxydé ont une évolution quasiment identique. Ainsi, ces deux premières remarques permettent de conclure que le nickel est lié à l'hydroxyde et le chrome à l'oxyde. Les évolutions respectives de ces deux composés traduisent la présence, en surface de l'échantillon de chrome, d'une couche externe d'hydroxyde et d'une couche interne d'oxyde. En outre, la variation des signaux provenant du fer est également identique à celle de l'hydroxyde. La couche d'hydroxyde externe est donc composée de nickel et de fer. Il n'est toutefois pas exclu que du nickel et/ou du fer soient présent(s) en faible quantité, au sein de la couche d'oxyde interne (en substitution ou implanté(s) par le bombardement ionique). Mais à la vue du profil XPS, leur quantité ne serait que minime.

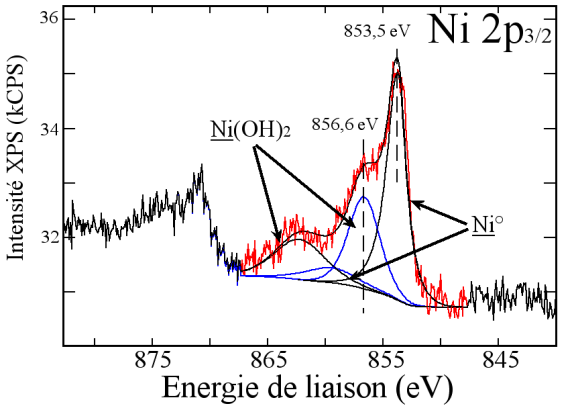
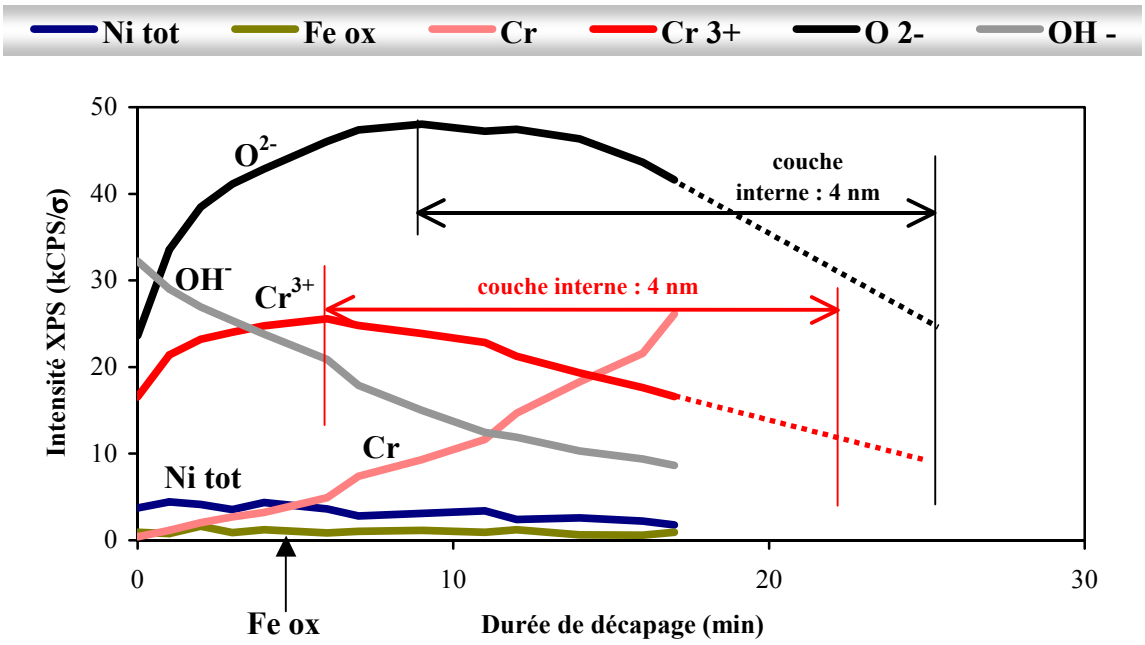
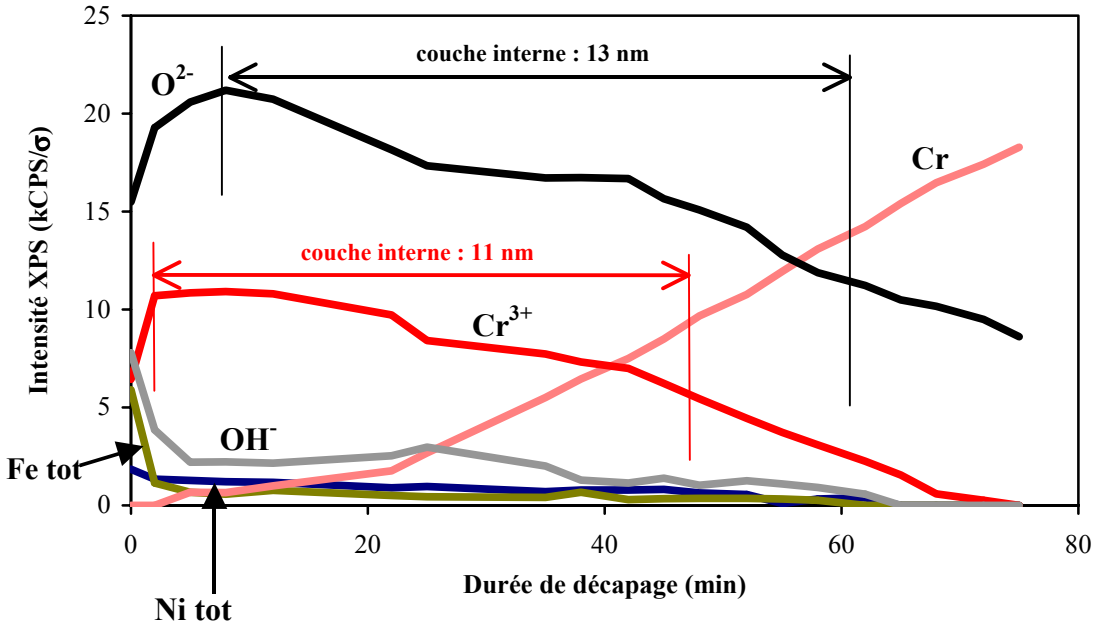


Figure IV-8 : Spectre XPS décomposé du niveau de cœur du Ni $2p_{3/2}$ enregistré sur la surface du chrome pur, oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), après 1,5 minutes de décapage. Source de rayons X Al Kα.



a) chrome pur de référence



b) chrome pur oxydé 50 heures

Figure IV-9 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur le chrome pur a) oxydé 50 heures et b) de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Ainsi le modèle de la couche d'oxyde formée sur le chrome peut être considéré comme duplex avec une couche externe d'hydroxyde mixte de nickel et de fer de "contamination" et une couche interne d'oxyde de chrome.

Pour pouvoir définir l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde interne, nous pouvons nous intéresser à la variation du signal de l'oxygène sous forme d'oxyde. La première limite peut être établie au maximum de l'intensité du signal de l'oxygène sous forme d'oxyde. La seconde limite est celle qui correspond la moitié de l'intensité de ce signal. Cela correspond, pour le chrome oxydé pendant 50 heures, à une durée de 53 minutes, soit d'après l'étalonnage à une épaisseur équivalente pour la couche interne de 13 ± 1 nm. Un autre profil (Figure IV-9-b) a été réalisé sur l'échantillon de référence mais n'a pas été conduit jusqu'à l'interface à cause de problèmes expérimentaux. Nous pouvons toutefois tenter d'effectuer une extrapolation linéaire des signaux de l'oxygène sous forme oxyde et du chrome oxydé. L'extrapolation de manière linéaire de cette partie de la courbe semble la plus adéquate à la vue de l'ensemble des profils obtenus. En appliquant les mêmes critères que pour l'oxydation de 50 heures, nous obtenons une épaisseur de couche interne de 4 ± 1 nm. Cette valeur, inférieure à celle obtenue précédemment, semble valider nos critères de détermination de la couche interne. Nous pouvons compléter ces mesures en appliquant le même critère sur le signal du chrome oxydé sur ces deux profils. Cela conduit à des valeurs de 4 ± 1 nm pour l'essai de référence et 11 ± 1 nm pour l'essai de 50 heures. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues en considérant le signal de l'oxygène Elles valident ainsi le lien entre le chrome oxydé et l'oxygène sous forme d'oxyde, et permettent de conclure sur la nature du film d'oxyde quasiment pur en chrome.

L'épaisseur équivalente totale de la couche d'oxyde est déterminée à partir de la moitié de l'intensité du signal total de l'oxygène (oxyde et hydroxyde Cf. § IV.C.2). Ceci conduit pour l'échantillon oxydé 50 heures à une valeur de 62,5 minutes de décapage, soit d'après l'étalonnage, une épaisseur équivalente de 16 ± 2 nm. Cette épaisseur est en bon accord avec la valeur obtenue par mesure NRA (15 ± 2 nm).

4. Récapitulatif des résultats obtenus sur le chrome pur

Les analyses réalisées par XPS montrent que la couche d'oxyde formée sur le chrome oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression dans l'autoclavette à 325°C est composée d'une couche externe d'hydroxyde de nickel et de fer et d'une couche interne oxyde de chrome. Une représentation schématique est proposée sur la Figure IV-10. Les résultats obtenus par dosage de l'oxygène permettent de quantifier la couche d'oxyde totale présente en surface de l'échantillon. Elle représente donc la somme de la couche interne et de la couche externe. D'après les profils XPS, une estimation de la couche interne a pu être obtenue. Ainsi la couche interne a une épaisseur de 4 ± 1 nm dans le cas de l'essai de référence (t=0) et 13 ± 1 nm (évaluation à partir du signal de l'oxygène). En comparant ces valeurs à celles obtenues par NRA, nous pouvons donc calculer, par différence, une épaisseur équivalente caractéristique de la couche externe d'hydroxyde. Ceci conduit à des épaisseurs équivalentes de 3 ± 1 nm pour les deux durées étudiées. Ainsi cette épaisseur semble quasiment constante entre 0 et 50 heures d'oxydation. D'après l'étude statistique réalisée sur les images MEB de la surface du chrome oxydé pendant 200 heures, en considérant une densité de cristaux de 500 par µm² et une taille moyenne de 20 nm, une épaisseur équivalente peut être calculée en faisant l'hypothèse de cristaux cubiques. Cette approximation conduit à une épaisseur de 4 nm. Cette dernière valeur est compatible avec celle obtenue précédemment sur les essais de référence et oxydé 50 heures. Nous pouvons donc en conclure que l'épaisseur de la couche externe d'hydroxyde semble être quasi constante avec la durée d'oxydation sur

les échantillons de chrome. Ceci permettrait de conclure que la croissance totale de la couche d'oxyde entre 0 et 400 heures est principalement due à la croissance de la couche d'oxyde de chrome interne alors que la couche externe, résultant du relâchement de nickel et de fer par l'autoclavette, est formée rapidement (dès la montée à 325°C et la descente en température). Sur la base de cette hypothèse, nous en déduisons une variation de l'épaisseur de la couche interne, pour toutes les durées d'oxydation, en déduisant les 3 nm de la couche externe, des valeurs d'épaisseur totale de la couche interne. Les cinétiques de croissance sont présentées sur la Figure IV-11.

Ces résultats seront discutés en fin de chapitre.

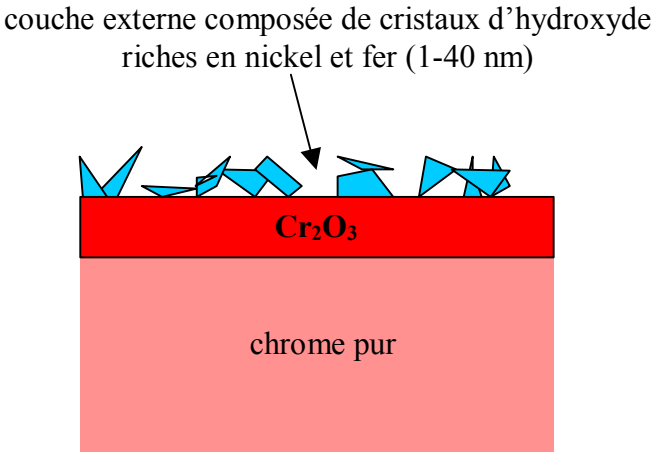


Figure IV-10 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur le chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression.

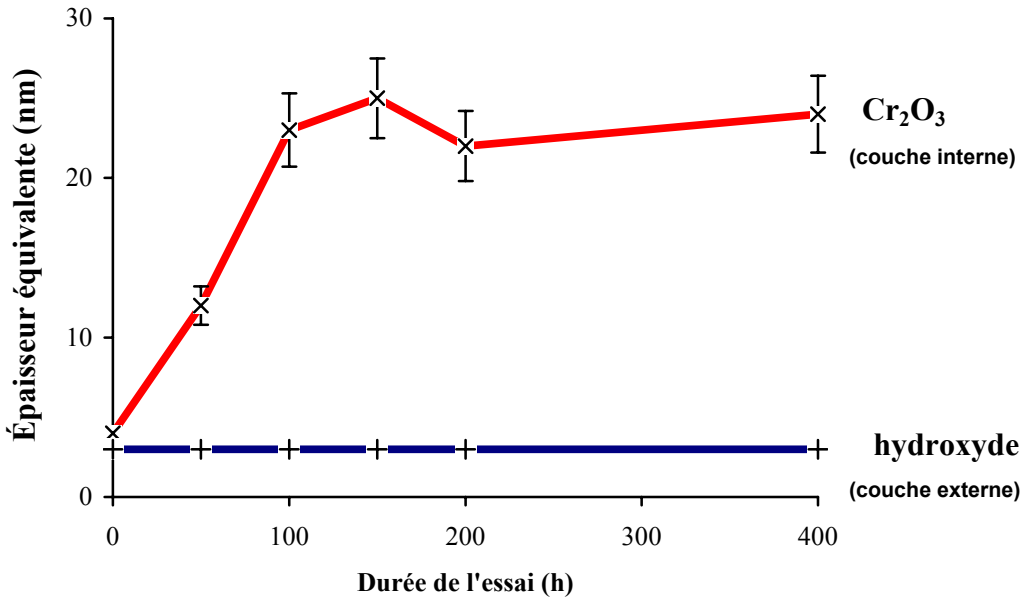


Figure IV-11 : Cinétique d'oxydation du chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

E. Alliage 600

Les essais d'oxydation réalisés dans l'eau à haute température et à haute pression dans l'autoclavette sont résumés dans le Tableau IV-1 page 151.

1. Caractérisation morphologique par MEB

Les couches d'oxydes formées à la surface des échantillons d'alliage 600 oxydés dans l'autoclavette ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage. La morphologie générale observée sur les surfaces présente les mêmes caractéristiques pour l'ensemble des durées d'oxydation. Un exemple de morphologie est présenté sur la Figure IV-12. La surface est recouverte de cristallites qui peuvent être classées en deux types en fonction de leur taille et de leur distribution sur la surface. La première sorte est caractérisée par la taille la plus élevée (environ 200 nm). La forme de ces cristallites est pyramidale et octaédrique. La distribution sur la surface est aléatoire et le nombre de cristallites est très faible. La Figure IV-12 est caractéristique de la répartition de ces cristallites en surface (1 cristal sur 40 µm² soit 0,025 /µm^2). Le second type correspond aux cristaux plus fins observés sur l'ensemble de la surface. Ces cristaux possèdent une distribution de taille comprise entre la limite d'observation de la microscopie électronique à balayage, environ 1 nm, et 80 nm. Ces cristaux sont de forme géométrique, à tendance octaédrique, et leur distribution en surface est homogène.

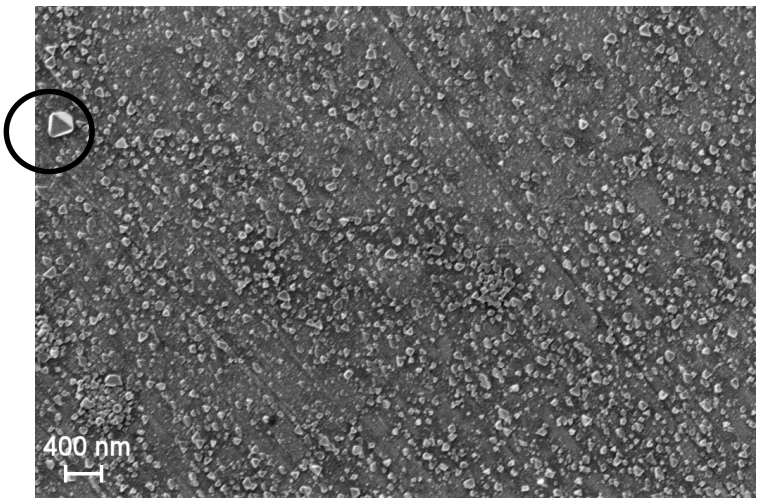
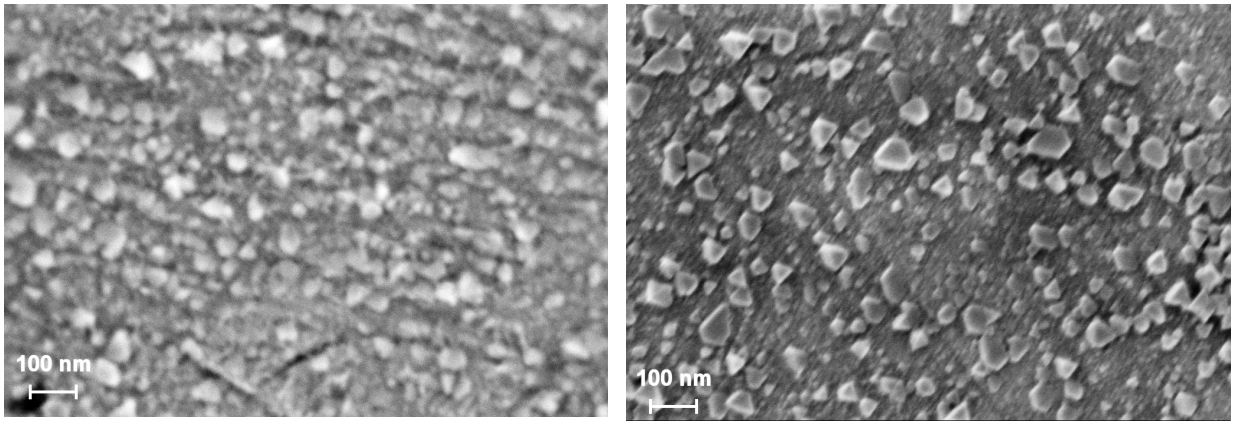


Figure IV-12 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 600 oxydé dans l'autoclavette pendant 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

L'évolution de la morphologie des couches d'oxyde au cours de l'oxydation en autoclavette est présentée sur la Figure IV-13, en reprenant deux des durées d'oxydation réalisées. Sur ces micrographies, la taille des cristallites n'évolue pas significativement entre 50 heures et 400 heures et reste comprise entre 10 et 60 nm. La densité de cristaux mesurée sur l'échantillon oxydé pendant 400 heures est d'environ 130 par µm^2.



a) 50 heures **b) 400 heures**

Figure IV-13 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 600, oxydé dans l'autoclavette pendant a) 50 heures et b) 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

2. Analyse de l'oxygène par NRA

Les épaisseurs équivalentes calculées à partir des dosages de l'oxygène par NRA sont présentées dans la Figure IV-14. Les épaisseurs équivalentes augmentent entre 0 et 50 heures de 4 ± 0,5 nm à 12 ± 1 nm. Un palier semble atteint entre 50 et 200 heures et une nouvelle croissance est observée entre 200 et 400 heures à 17 ± 2 nm. Comme dans le cas du chrome, ces épaisseurs ne peuvent toutefois pas être comparées directement à celles mesurées en microscopie électronique à balayage puisque la mesure NRA ne tient pas compte de la morphologie et de la distribution des cristaux présents en surface et ne donne qu'une épaisseur équivalente.

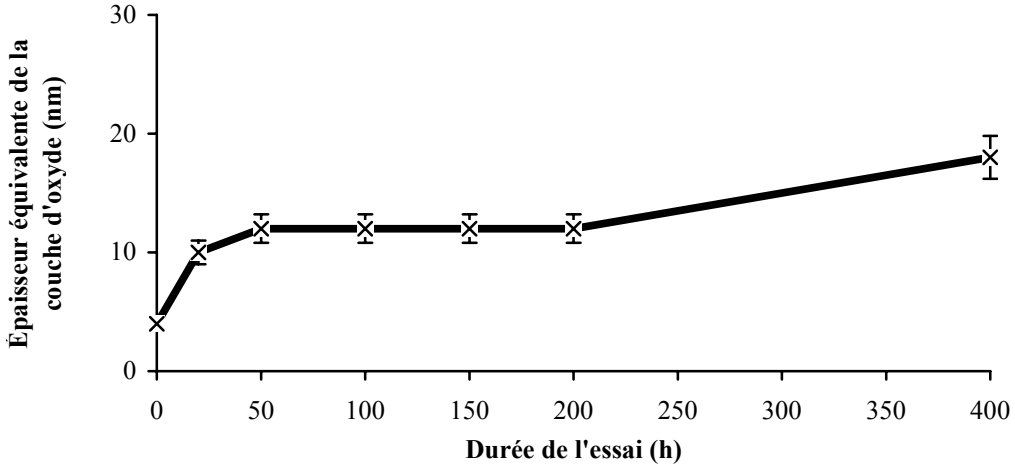


Figure IV-14 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 600 oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

3. Caractérisation chimique par XPS

La caractérisation chimique des couches d'oxyde a été réalisée par XPS sous forme de profils. Les paramètres étaient identiques à ceux utilisés précédemment.

Un exemple de l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p est représenté sur la Figure IV-15. Ces graphiques présentent l'ensemble des spectres enregistrés en fonction du temps de décapage ionique de l'alliage 600 préalablement oxydé pendant 100 heures. Sur la figure du niveau de cœur Ni 2p, deux contributions, hydroxyde et métal, sont visibles au début et en fin de décapage. Pour les mêmes raisons que celles indiquées précédemment dans le cas du chrome pur, il n'existe pas de nickel métallique initialement dans la couche d'oxyde. L'évolution des spectres du chrome en fonction du temps de décapage indique l'apparition, en fin de décapage, du chrome métallique appartenant à l'alliage 600.

Les décompositions des spectres XPS de deux séquences particulières de cette analyse par profil sont présentées dans la Figure IV-16. Elles correspondent à l'état de surface initial et après 23 minutes de décapage ionique (environ la moitié de la durée du décapage total). Le niveau de cœur du nickel $2p_{3/2}$ est décomposé en deux états chimiques : hydroxydé (857,3 eV) et métallique (853,1 eV), le chrome $2p_{3/2}$ en oxyde (577,4 eV) et métal (574,4 eV), et l'oxygène 1s en oxyde (531,1 eV) et hydroxyde (532,8 eV). La région du fer est celle qui apporte le moins d'informations puisque qu'elle présente la superposition du niveau de cœur $2p_{3/2}$ et des raies de désexcitation Auger du nickel.

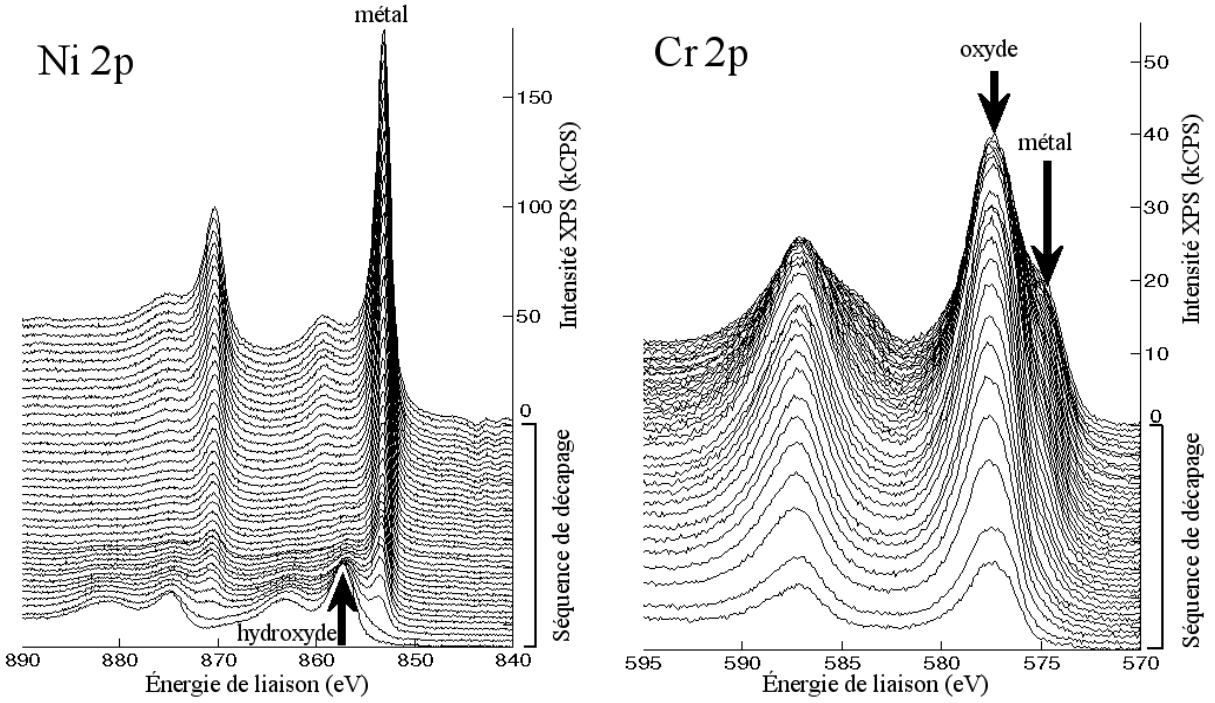


Figure IV-15 : Évolution des spectres XPS, correspondant aux régions des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p au cours du décapage ionique (39 décapages entraînant un total de 63 minutes), enregistrés sur la surface de l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

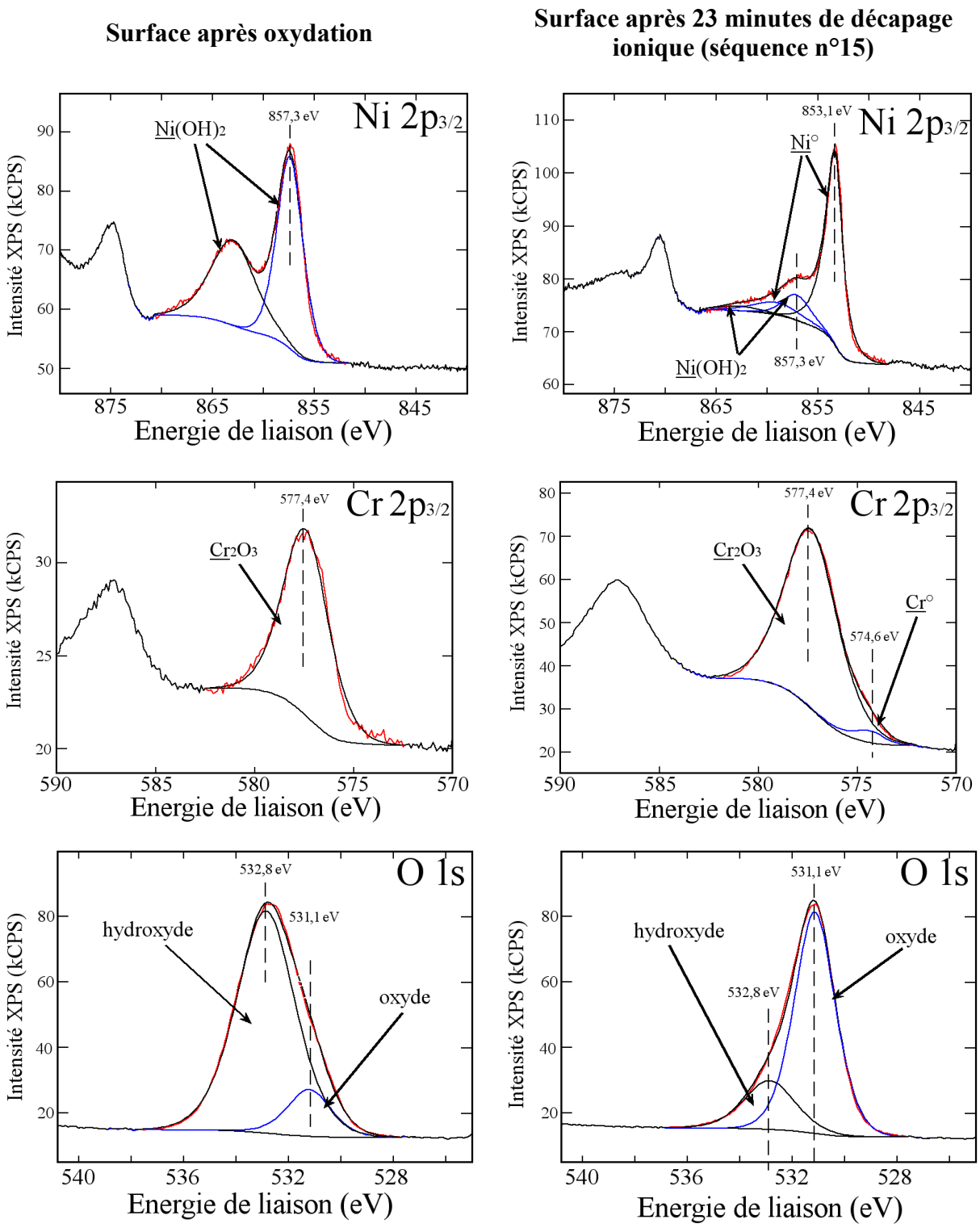


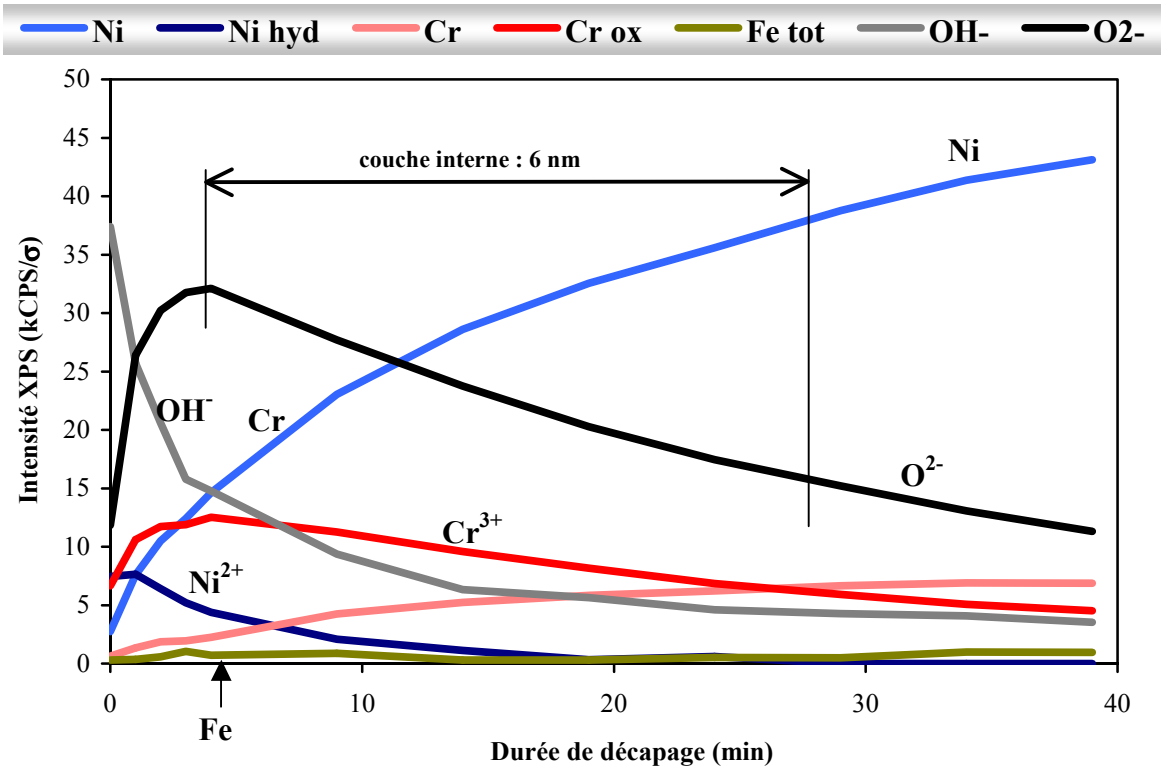
Figure IV-16 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ et O 1s, enregistrés sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), avant et après 70 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Dans ce type d'alliage, où le nickel est le constituant majoritaire, l'intensité des raies Auger est très importante et le niveau de cœur du fer en est ainsi très affecté. La source de rayons X Mg Kα n'a pas cependant pas été utilisée car sa puissance est trop faible et nécessiterait une durée d'acquisition plus longue pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable (environ dix fois plus longue). Ainsi, sur l'ensemble des profils présentés (cas des alliages 600 et 690), le fer ne sera présent que sous forme de signal total, comprenant la somme des composantes oxydée et métallique, mesuré sur le niveau de cœur $2p_{1/2}$ (moins intense que le niveau $2p_{3/2}$ mais ne présentant pas de superposition de pics).

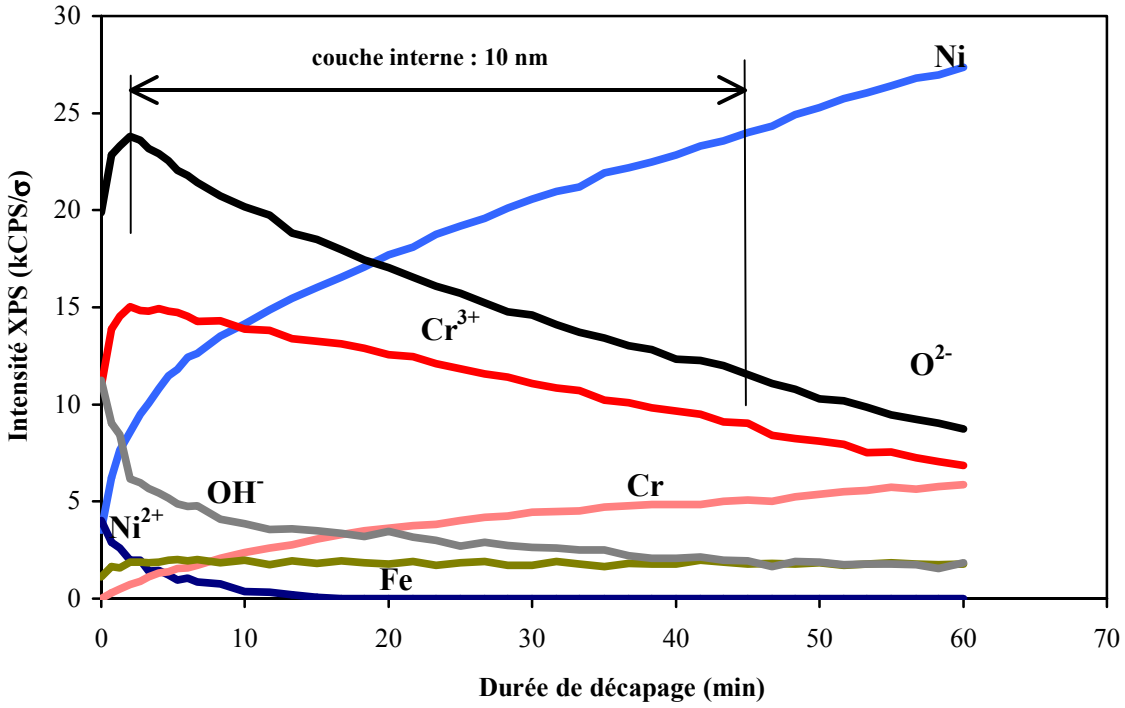
Trois profils de décapage sont présentés dans la Figure IV-17 pour l'échantillon d'alliage 600 de référence (t=0) et oxydé 20 heures et dans la Figure IV-18 pour l'échantillon d'alliage 600 oxydé pendant 100 heures. Ces profils permettent de suivre les évolutions des éléments et de leurs degrés d'oxydation en fonction de la durée de décapage et donc de l'épaisseur. Sur ces profils, sont représentées les évolutions des espèces suivantes : OH^- pour l'hydroxyde, O^{2-} pour l'oxyde, *Ni* pour le nickel métallique, Ni^{2+} pour le nickel hydroxydé, *Cr* pour le chrome métallique, Cr^{3+} pour la contribution du chrome dans l'oxyde de chrome et *Fe tot* pour la somme des contributions liées au fer (métal et oxyde). Dès les premières minutes de décapage, les signaux du nickel oxydé et de l'oxygène sous forme hydroxyde diminuent alors que ceux correspondant au chrome oxydé et à la composante oxyde de l'oxygène augmentent. La première variation traduit l'érosion de la couche superficielle composée principalement d'hydroxyde de nickel, la seconde évolution est représentative de l'augmentation du signal provenant d'une couche d'oxyde de chrome, qui est de moins en moins atténué par l'hydroxyde de nickel. La similitude des évolutions du chrome oxydé et de l'oxygène sous forme oxydée montre, de manière évidente, le lien entre ces deux espèces chimiques et permet de conclure que la couche d'oxyde interne n'est quasiment formée que d'oxyde de chrome. Ainsi le modèle de couche, proposé pour l'alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression, est celui d'une couche duplex avec, une couche externe riche en nickel, et une couche interne riche en chrome. Le signal du fer ne présente pas de variation importante.

Comme pour le chrome pur, nous pouvons déterminer l'épaisseur équivalente de la couche interne d'oxyde de chrome en utilisant les critères de délimitation proposés précédemment sur le signal de l'oxygène sous forme oxyde (maximum de l'intensité du signal et moitié du maximum). Ces limites lues en durées de décapage, peuvent être converties en épaisseur à l'aide de l'étalonnage réalisé précédemment (Cf. § IV.C). Les résultats donnent pour l'échantillon de référence 6 ± 1 nm et 10 ± 1 nm pour les oxydations de 20 et 100 heures. En utilisant la variation du signal du chrome oxydé, les épaisseurs de la couche interne sont respectivement de 6 ± 1 nm, 12 ± 1 nm et 10 ± 1 nm.. Ces données sont en bon accord entre elles et nous permettent de valider la méthode choisie. Dans la suite nous ne prendrons en compte que les valeurs obtenues à partir du signal de l'oxygène sous forme oxyde.

Les épaisseurs totales de la couche d'oxyde peuvent être déterminées par la moitié du signal de l'oxygène total (Cf. IV.C.2). Elles sont pour l'échantillon de référence, et les oxydations de 20 et 100 heures, respectivement de 5 ± 1 nm, 9 ± 1 nm et 14 ± 1 nm. Ces résultats sont en assez bon accord avec les résultats obtenus par NRA : 4 ± 1 nm (t=0), 10 ± 1 nm (t=20 heures) et 12 ± 1 nm (t=100 heures). Nous pouvons remarquer, pour l'essai de référence, que l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est égale à celle de la couche d'oxyde de chrome. Il semble donc que la part de la couche externe dans la couche totale soit faible, du point de vue de l'épaisseur équivalente.

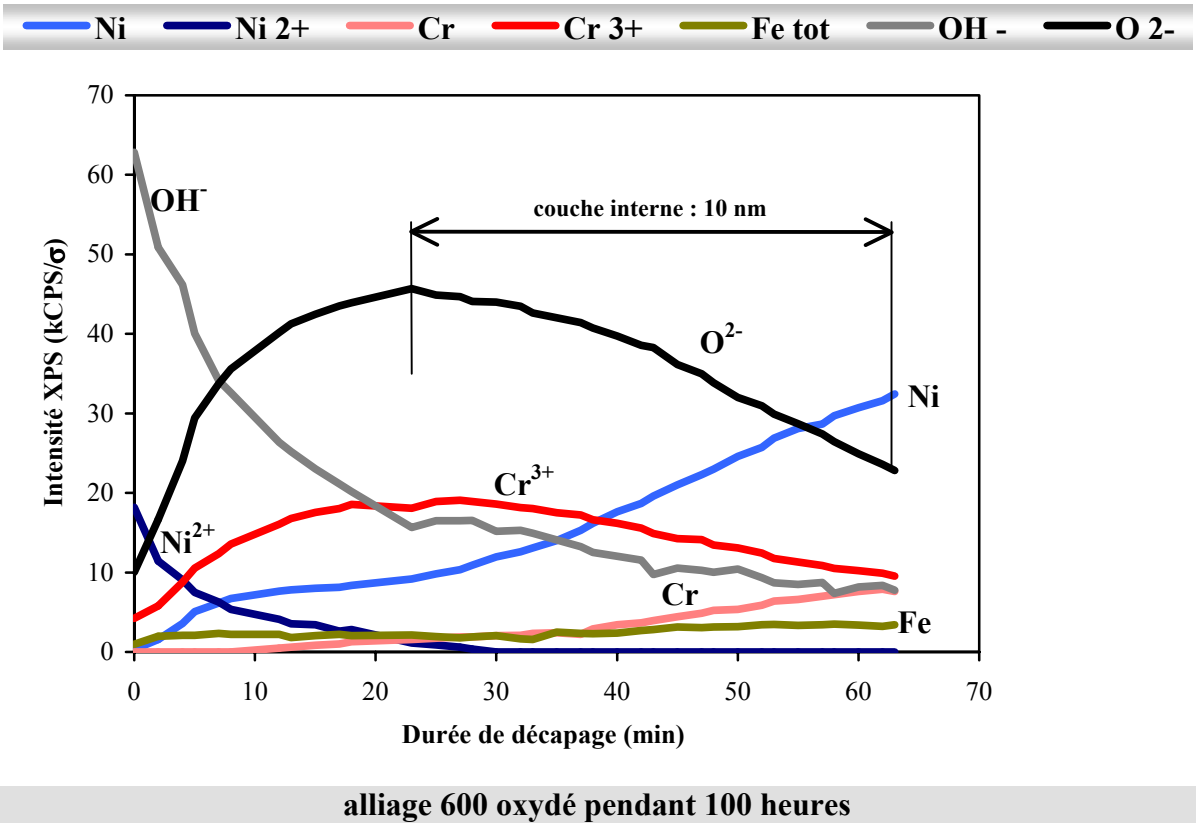


a) alliage 600 de référence



b) alliage 600 oxydé pendant 20 heures

Figure IV-17 : Profil XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 a) de référence et b) oxydé 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.



alliage 600 oxydé pendant 100 heures

Figure IV-18 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 600

La comparaison des résultats obtenus par MEB, NRA et XPS montre que chacune de ces techniques d'analyse apporte des informations qui sont complémentaires. Ainsi le MEB nous renseigne sur la morphologie externe de la couche d'oxyde, qui apparaît comme poreuse et non compacte. L'XPS met en évidence le caractère duplex de la couche d'oxyde avec une couche externe d'hydroxyde de nickel et une couche interne d'oxyde de chrome. Ces résultats permettent donc de conclure que les cristaux observés en surface sont composés majoritairement d'hydroxyde de nickel. La morphologie de ces cristallites est bien définie avec des cristaux relativement bien résolus par MEB, ce qui indique une bonne cristallinité de cette couche superficielle d'hydroxyde de nickel. Ainsi, la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 peut être représentée schématiquement comme sur la Figure IV-19.

Les observations MEB montrent que la couche externe n'évolue pas entre 50 et 400 heures. Nous pouvons donc en conclure que l'épaisseur équivalente, caractéristique de la couche externe, est constante entre 50 et 400 heures. Nous calculons alors l'épaisseur équivalente de cette couche grâce à l'essai réalisé sur l'échantillon oxydé pendant 100 heures, en comparant la valeur de l'épaisseur de l'oxyde interne (XPS) et la valeur de l'épaisseur totale (NRA). Cette épaisseur est d'environ 2 ± 1 nm. L'analyse statistique réalisée sur les images MEB de la surface de l'échantillon oxydé pendant 400 heures donne une densité de cristaux de 130 par µm² avec des tailles comprises entre 10 et 60 nm. En effectuant l'hypothèse d'une couche compacte et uniforme, cette répartition conduit à une épaisseur équivalente de couche externe de 3,5 nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue précédemment. Les profils réalisés sur les échantillons de référence et oxydé pendant 20

heures donnent l'épaisseur équivalente de la couche interne. Ainsi l'association des résultats XPS et NRA montre que la couche externe ne représente qu'une très faible proportion de la couche totale pour les oxydations comprises entre 0 et 20 heures. En effet, compte-tenu des incertitudes, l'épaisseur de la couche interne mesurée par XPS est sensiblement égale à l'épaisseur totale mesurée par NRA. Ainsi, la combinaison des résultats issus de ces trois techniques d'analyse permet alors de proposer une cinétique de croissance des deux principaux constituants de la couche d'oxyde. Ici, contrairement aux résultats obtenus sur les échantillons de chrome, l'épaisseur de la couche externe n'est pas constante dès le premier essai de référence. Ainsi, ce résultat montre clairement que la couche externe ne résulte pas uniquement de la saturation de la solution d'oxydation mais qu'elle est aussi fortement influencée par le matériau lui-même.

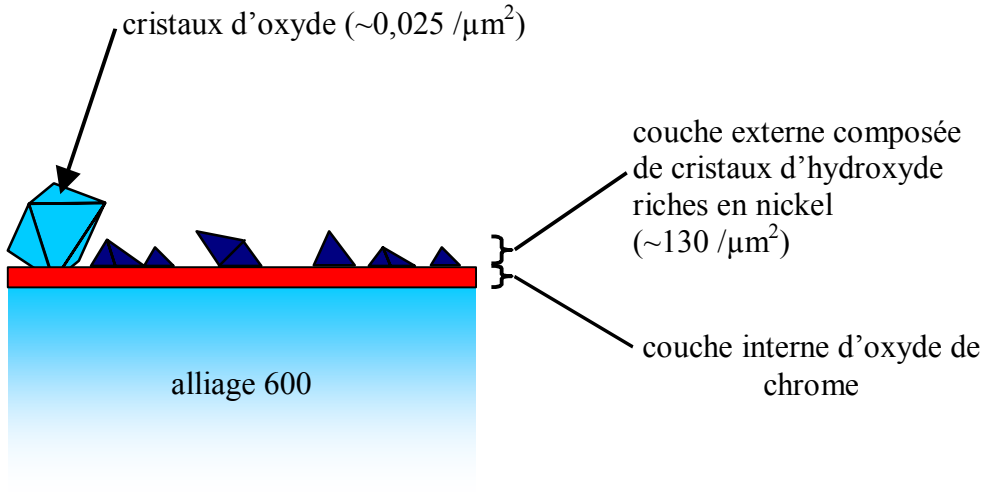


Figure IV-19 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

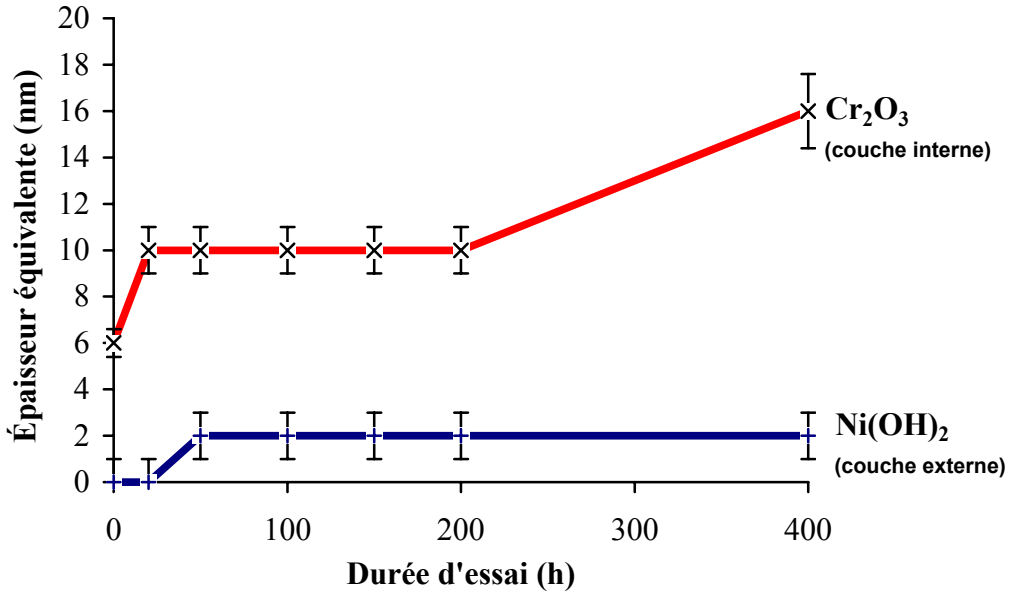


Figure IV-20 : Cinétiques d'oxydation de l'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

A partir de cette cinétique (Figure IV-20), les principaux résultats sont :

- couche d'oxyde externe constante entre 50 et 400 heures,
- couche d'oxyde interne croissante de 5 à 10 nm entre 0 et 20 heures, puis quasi constante entre 20 et 200 heures, et enfin croissance jusqu'à 16 nm à 400 heures d'oxydation.

Le dernier point mesuré à 400 heures pourrait indiquer une reprise de la croissance au-delà de 200 heures, toutefois, l'absence de mesures réalisées ne nous permet pas de confirmer cette hypothèse. Ces résultats seront discutés en fin de chapitre.

F. Alliage 690

La liste des essais d'oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression réalisés sur l'alliage 690 est donnée dans le Tableau IV-1 page 151.

1. Caractérisation morphologique par MEB

Les observations en microscopie électronique indiquent que les échantillons possèdent la même morphologie générale que celle des couches d'oxyde formées sur les alliages 600. Les micrographies obtenues sur l'échantillon d'alliage 690 oxydé pendant 100 heures sont présentées sur la Figure IV-21. La surface est recouverte de cristaux dont la forme est géométriquement bien définie. Leur taille peut être classée en deux catégories. La première catégorie est composée de cristaux dont la taille est comprise entre 200 et 500 nm. Leur forme est généralement octaédrique. Ces cristaux sont peu nombreux (~0,01 par μm^2) et répartis de façon aléatoire à la surface. La seconde catégorie de cristaux correspond à des tailles beaucoup plus petites que ceux présentés précédemment : de 10 à 30 nm. Leur répartition est homogène en surface mais à la différence des cristaux plus gros, ils recouvrent la quasi-totalité de la surface sans pour autant former une couche compacte et continue. La densité de ces cristaux est d'environ 470 par μm^2. Deux autres phénomènes sont observables sur la Figure IV-21. Tout d'abord, certaines zones de la surface comportent des cristaux dont la taille est plus petite encore que la taille moyenne de 10 à 30 nm. La dimension de ces zones est de l'ordre de 200 à 500 nm, c'est-à-dire de la taille des cristaux de la première catégorie. Ces zones sont aussi visibles à plus grande échelle (zones plus sombres). Elles correspondent probablement à des sites sur lesquels des gros cristaux étaient initialement présents et ont été relâchés en solution. Ensuite, les gros cristaux semblent présenter une attaque ou dissolution préférentielle dans les angles entre quatre faces (sommets des demi-pyramides). Ces deux observations mettent en évidence le relâchement des produits de corrosion dans la solution d'oxydation. Lorsque ces cristaux sont relâchés en solution, il y a, à nouveau, germination et croissance de petites cristallites. Leur taille est alors bien inférieure à 10 nm. Nous pouvons remarquer que les gros cristaux sont observables (Figure IV-22) sur la surface de l'alliage 690 dès l'essai de référence (temps = 0 heure). Leur taille est comprise entre 150 et 500 nm et leur densité en surface est plus importante (environ de 1 par μm^2). Les cristaux plus petits (de 1 à 20 nm) sont aussi présents mais en quantité plus faible (~110 par μm^2). Ces deux observations, sont concordantes entre elles et permettent de conclure que la taille de ces cristaux est constante au cours de l'oxydation, mais leur densité en surface diminue. Une analyse EDS (présentée sur la Figure IV-23) montre que ces gros cristaux sont principalement composés de fer, alors qu'un déficit en chrome et nickel est observé. Ils sont donc caractéristiques d'oxydes riches en fer. La similitude entre les morphologies observées sur l'alliage 600 et sur l'alliage 690 permet d'envisager que les cristaux de taille plus importante, observés précédemment sur l'alliage 600, sont aussi des cristaux d'oxyde riche en fer.

L'évolution de la morphologie des couches d'oxydes au cours de l'oxydation est présentée sur la Figure IV-24. La comparaison entre quatre durées d'oxydation, ainsi qu'avec l'essai de référence (t=0), montre que la taille des petits cristaux (de 10 à 30 nm) est constante au cours de l'oxydation entre 50 heures et 400 heures. En revanche, la densité de ces cristaux sur la surface augmente entre 0 heure et 100, puis reste constante (~470 par μm^2) jusqu'à 400 heures. Le nombre de cristaux pour l'oxydation de 50 heures est d'environ 350 par µm²

En résumé, la couche observée par MEB en surface des échantillons d'alliage 690 est composée de deux types de cristaux, différentiés par leur taille, et probablement par leur composition chimique. Leur évolution au cours de l'oxydation semble opposée : le nombre de gros cristaux d'oxyde de fer diminue au cours de l'oxydation alors que le nombre des plus petits cristaux augmente.

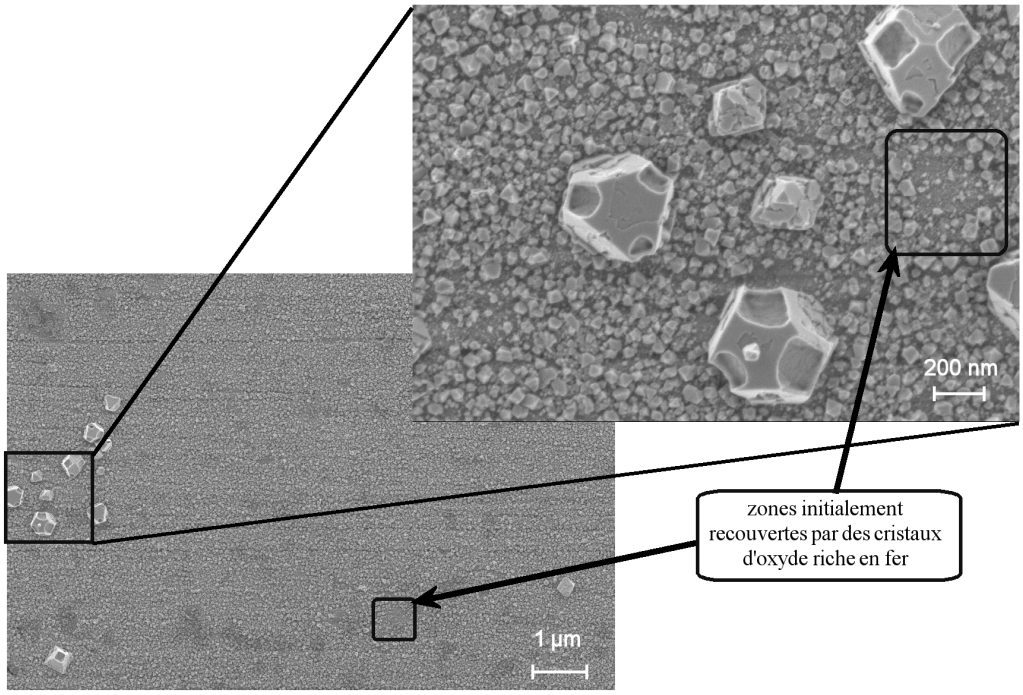


Figure IV-21 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 690 oxydé dans l'autoclavette pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

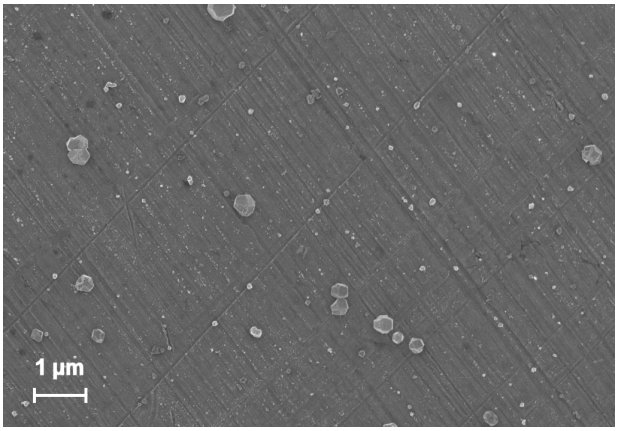


Figure IV-22 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface de l'alliage 690 pour l'oxydation de référence en autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

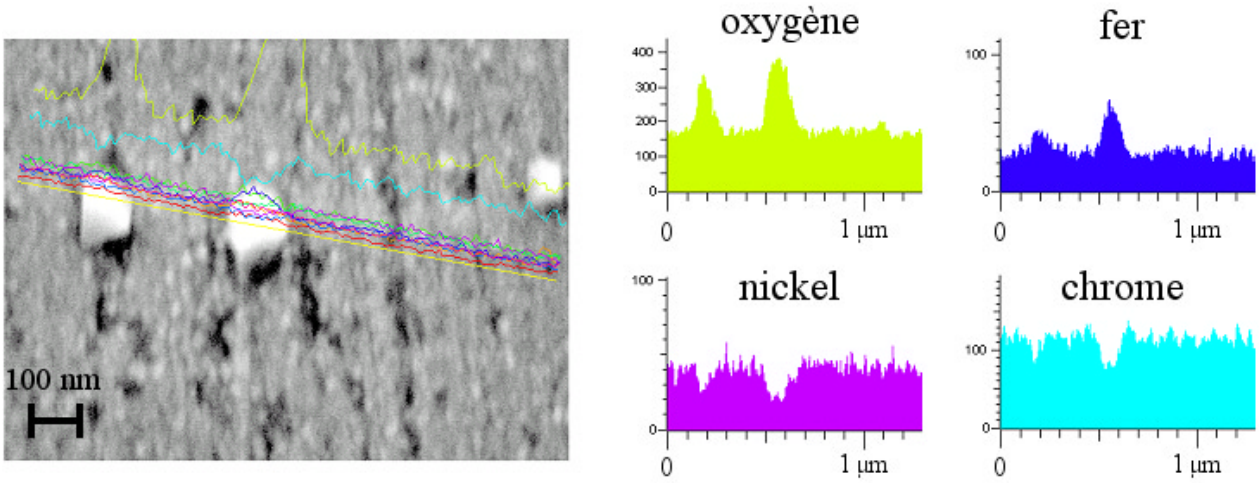


Figure IV-23 : Analyse EDS de la surface de alliage 690 pour l'oxydation de référence en autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

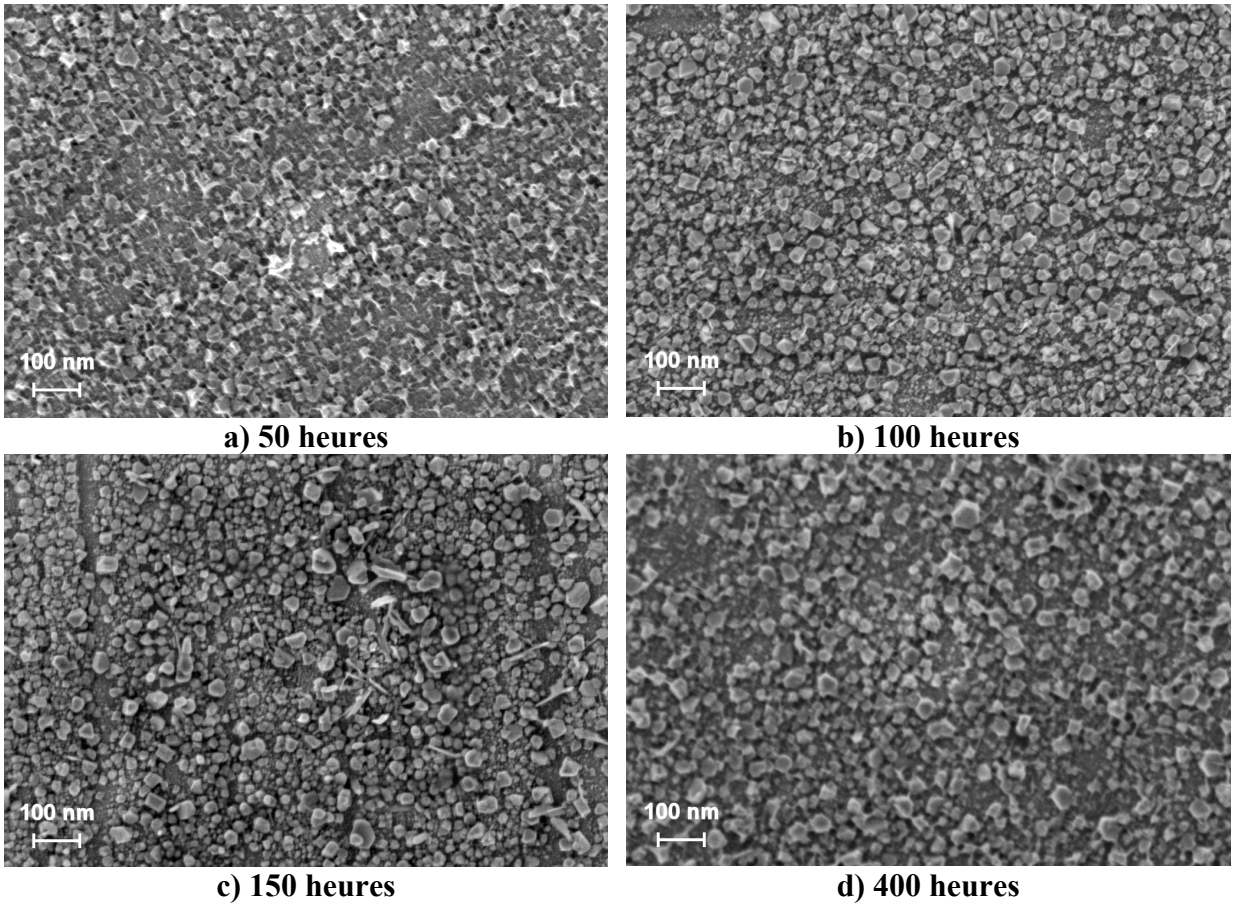


Figure IV-24 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 690, oxydé dans l'autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) pendant a) 50 heures, b) 100 heures, c) 150 heures et d) 400 heures.

2. Analyse de l'oxygène par NRA

Les échantillons d'alliage 690 ont été caractérisés par analyse par réaction nucléaire. Les épaisseurs équivalentes ont été calculées conformément à la méthode présentée précédemment. Les résultats, présentés dans la Figure IV-25, montrent que les épaisseurs augmentent de 5 ± 1 nm pour l'essai de référence (t=0) à 40 ± 4 nm pour l'essai à 400 heures. La croissance de la couche d'oxyde, caractérisée par l'évolution de l'épaisseur équivalente totale, est "rapide" entre 0 et 100 heures puis ralentie jusqu'à 400 heures.

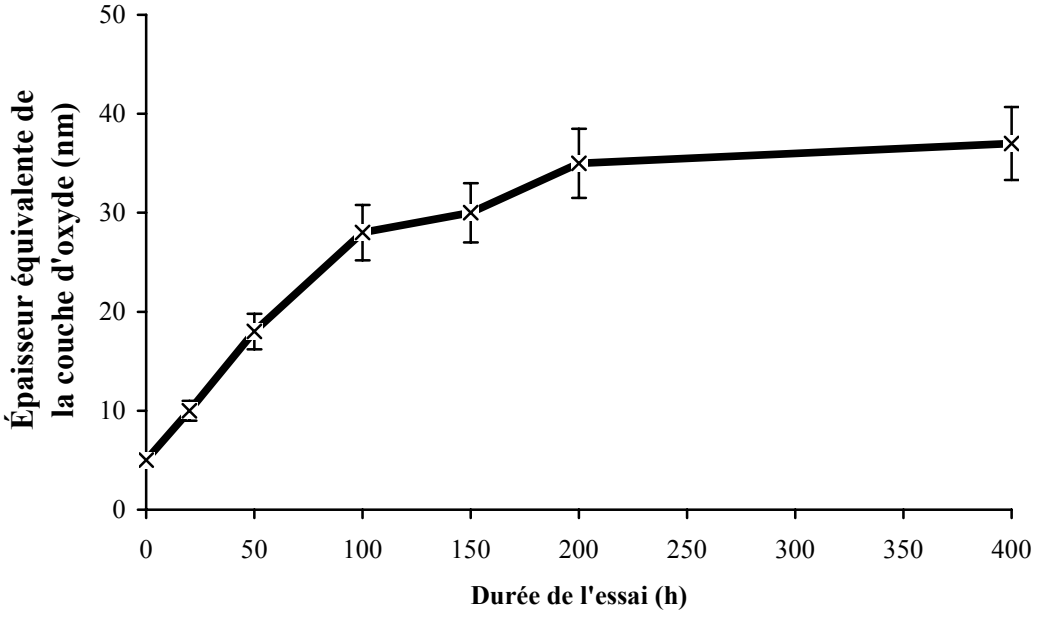


Figure IV-25 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 690 oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

3. Caractérisation chimique par XPS

Les couches d'oxyde formées sur les échantillons d'alliage 690 dans l'eau à haute température et à haute pression ont été caractérisées par analyse XPS en mode profil. Un exemple de l'évolution des spectres est présenté sur la Figure IV-26. Cette représentation montre qualitativement les changements observés sur les spectres des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p au cours de l'ensemble du décapage.

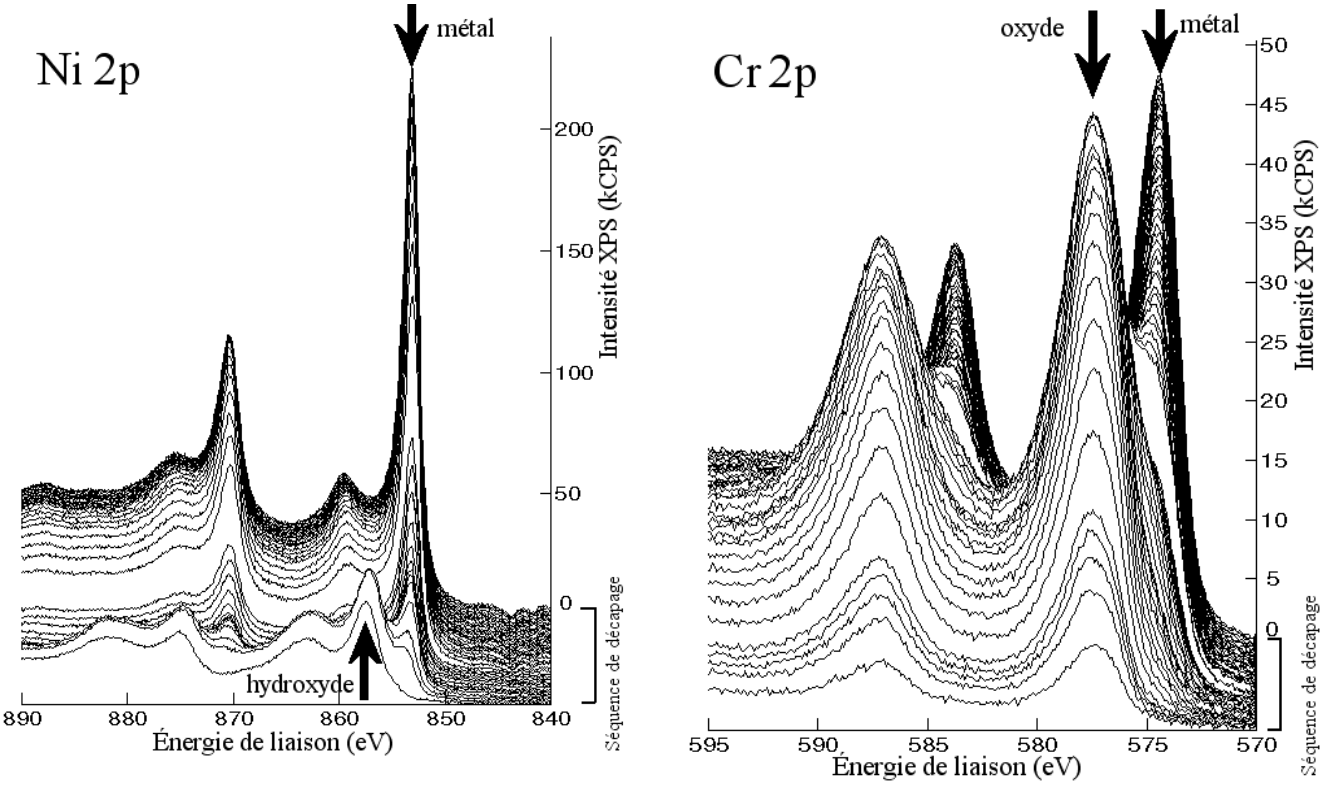


Figure IV-26 : Évolution des spectres XPS correspondant aux régions des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p au cours du décapage ionique (41 décapages entraînant un total de 327 minutes), enregistrés sur la surface de l'alliage 690 oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Pour la région du nickel, le premier spectre (correspondant à la surface initiale avant décapage) présente un état chimique hydroxydé ($Ni(OH)_2$). Dès le deuxième décapage un second pic apparaît sur le spectre. Cette nouvelle contribution est caractéristique de l'état métallique. Ainsi, une partie du nickel hydroxydé est, comme observé précédemment, réduite sous forme métallique. Pour les mêmes raisons que celles citées pour l'alliage 600 et le chrome pur, le nickel n'est pas présent à l'état métallique dans la couche d'oxyde initiale, mais il est formé sous l'effet du décapage ionique de l'hydroxyde de nickel. La région du chrome est composée de deux états chimiques : oxyde dès le début du décapage et métallique en fin de décapage.

Deux exemples de décomposition des niveaux de cœur du nickel $2p_{3/2}$, du chrome $2p_{3/2}$ et de l'oxygène 1s, correspondant à deux étapes particulières, la surface initiale et celle après 72 minutes de décapage, sont présentés dans la Figure IV-27. Les décompositions de la région du nickel présentent deux pics (ainsi que leur satellite respectif) relatifs à l'hydroxyde de nickel à 856,7 eV (surface initiale) et au nickel métallique à 853,1 eV (après 72 minutes de décapage). Le chrome est décomposé en oxyde de chrome (577,4 eV) et en chrome métallique (574,6 eV), et l'oxygène en oxyde (531,1 eV) et hydroxyde (532,7 eV). Comme pour l'alliage 600, le fer est l'élément le plus difficile à exploiter. L'intensité du signal issue du fer est mesurée en prenant l'aire totale contenue sous le pic correspondant au niveau de cœur $2p_{1/2}$.

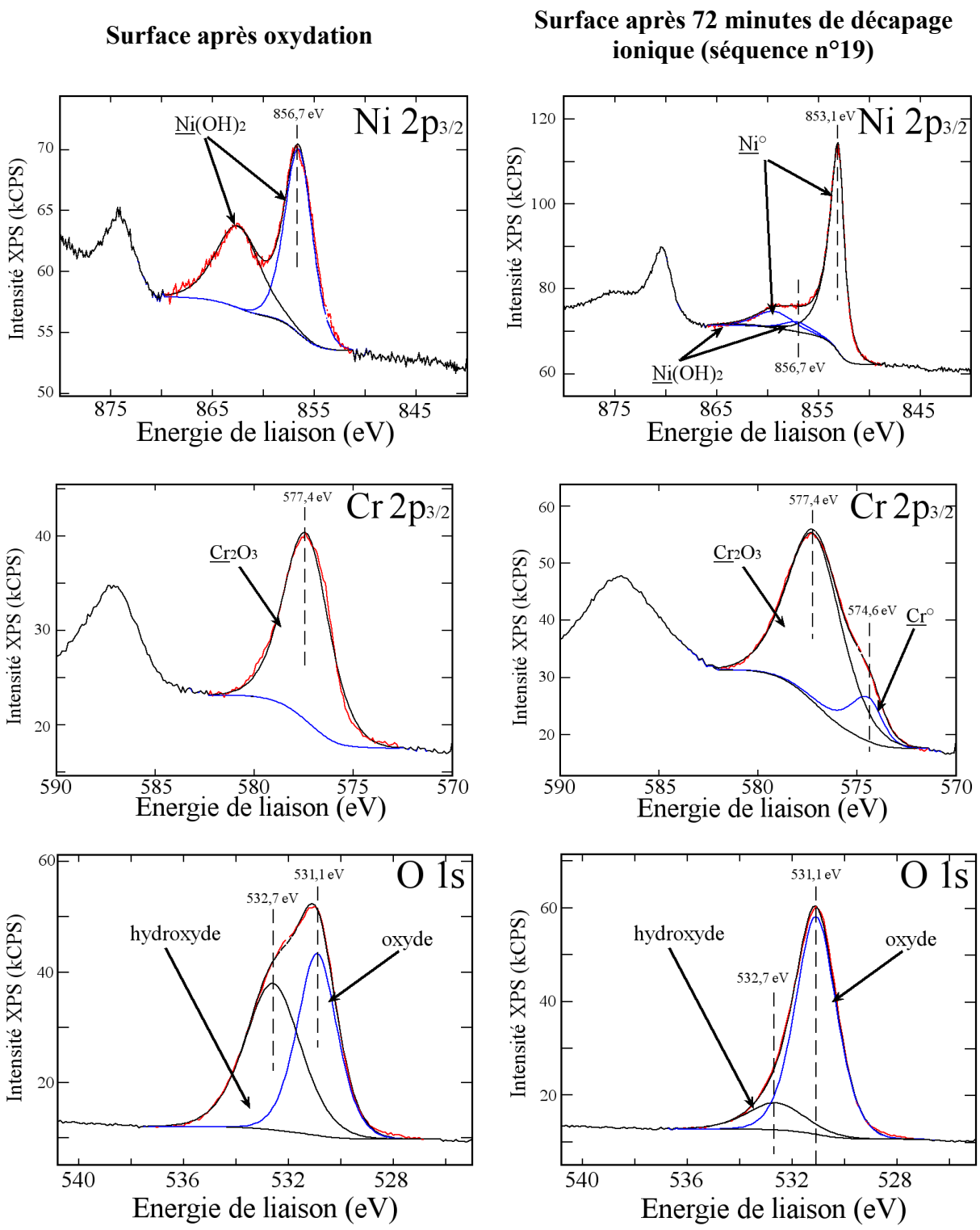


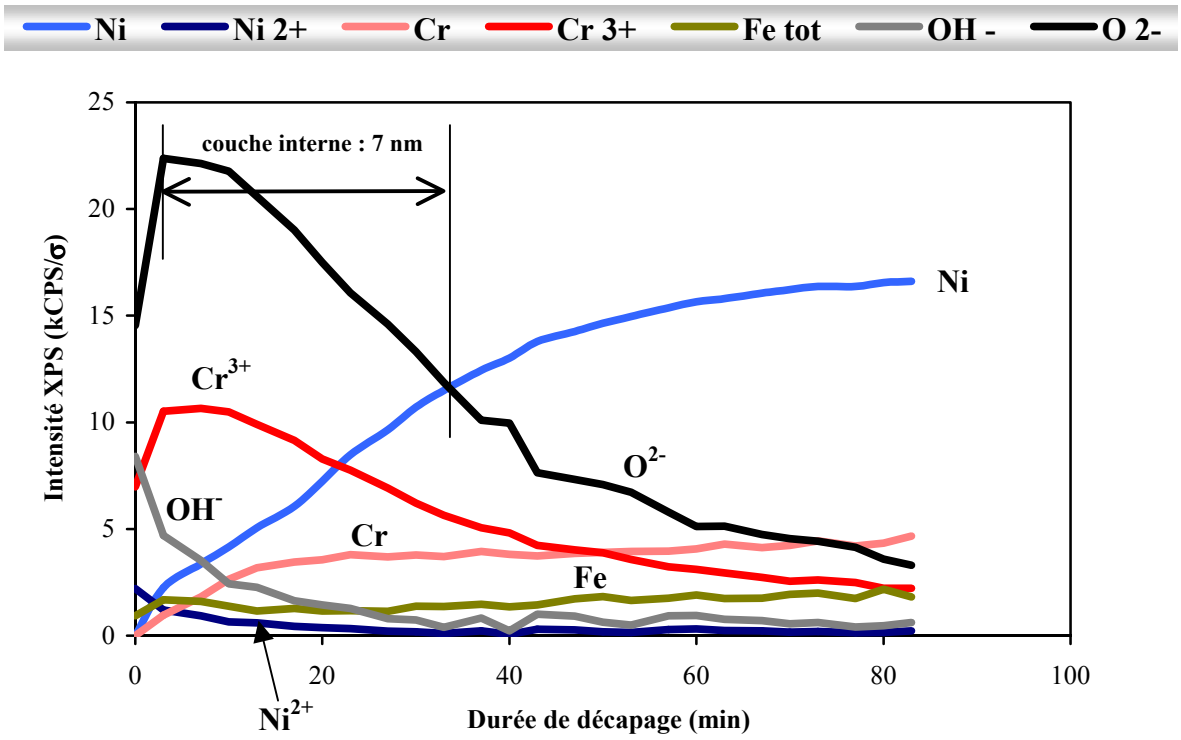
Figure IV-27 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, du Cr $2p_{3/2}$ et de O 1s, enregistrés sur la surface initiale avant décapage et sur la surface après 72 minutes de décapage de l'alliage 690 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3]$ = 1200 $mg.L^{-1}$ – [LiOH] = 2 $mg.L^{-1}$). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Quatre profils XPS de décapage sont donnés dans la Figure IV-28, pour l'alliage 690 de référence (t=0) et l'alliage 690 oxydé pendant 20 heures et dans la Figure IV-29, pour l'alliage 690 oxydé pendant 50 et pendant 100 heures. Sur ces profils, sont représentées les évolutions des espèces suivantes : OH^- pour l'hydroxyde, O^{2-} pour l'oxyde, *Ni* pour le nickel métallique, Ni^{2+} pour le nickel hydroxydé, *Cr* pour le chrome métallique, Cr^{3+} pour la contribution du chrome dans l'oxyde de chrome et *Fe tot* pour la somme des contributions liées au fer (métal et oxyde). Dans les premières étapes du décapage, les signaux du nickel hydroxydé et de la composante hydroxyde de l'oxygène décroissent. Cela correspond à l'abrasion d'une couche superficielle majoritairement composée d'hydroxyde de nickel. Dans le même temps, le chrome oxydé ainsi que la composante oxyde de l'oxygène augmentent. Au cours de cette première phase du décapage, l'épaisseur de la couche superficielle, qui masque l'oxyde de chrome, diminue, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité des signaux provenant de la couche d'oxyde riche en chrome. Ainsi le modèle proposé pour la couche d'oxyde est celui d'une structure duplex avec une couche interne d'oxyde riche en chrome et une couche externe d'hydroxyde riche en nickel. Les signaux émanant du fer sont plus difficilement exploitables. Toutefois, les résultats en MEB et en EDS ont montré la présence de cristaux riches en fer, de taille importante, et dispersés sur la surface de manière aléatoire. Le signal du fer mesuré en XPS est représentatif de ces cristaux. Il traduit la morphologie de ces cristaux en ne présentant que très peu d'évolution. Les cristaux riches en fer sont analysés comme des composés "indépendants" de la surface, et dont l'épaisseur est infinie pour l'XPS. Cela revient à l'analyse simultanée de deux composés distincts sur la surface : les cristaux d'oxyde de fer et la couche duplex contenant oxyde de chrome et hydroxyde de nickel. Il est nécessaire de tenir compte de cette particularité dans la lecture du profil. Comme précédemment, des épaisseurs de couche interne peuvent être déterminées en observant la variation du signal de l'oxygène sous forme oxydée. Ces épaisseurs sont matérialisées sur les profils XPS. Les intervalles de temps sont convertis en épaisseurs équivalentes de couche interne grâce à notre étalonnage. Les épaisseurs sont données dans le Tableau IV-5. Pour information, la détermination de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde interne par l'étude du signal du chrome oxydé donne des épaisseurs sensiblement identiques (8 ± 1 nm, 9 ± 1 nm, 18 ± 2 nm et 22 ± 2 nm). Dans ce tableau, les épaisseurs totales équivalentes de la couche d'oxyde, obtenues à partir de l'intensité totale de l'oxygène (Cf. IV.C.2) sont indiquées ainsi que les épaisseurs obtenues par dosage de l'oxygène par NRA (en rappel). Ces deux séries de mesures de l'épaisseur totale équivalente sont en bon accord. Les résultats concernant l'épaisseur de la couche d'oxyde interne montrent que celle-ci croît en épaisseur de 7 ± 1 nm à 24 ± 1 nm.

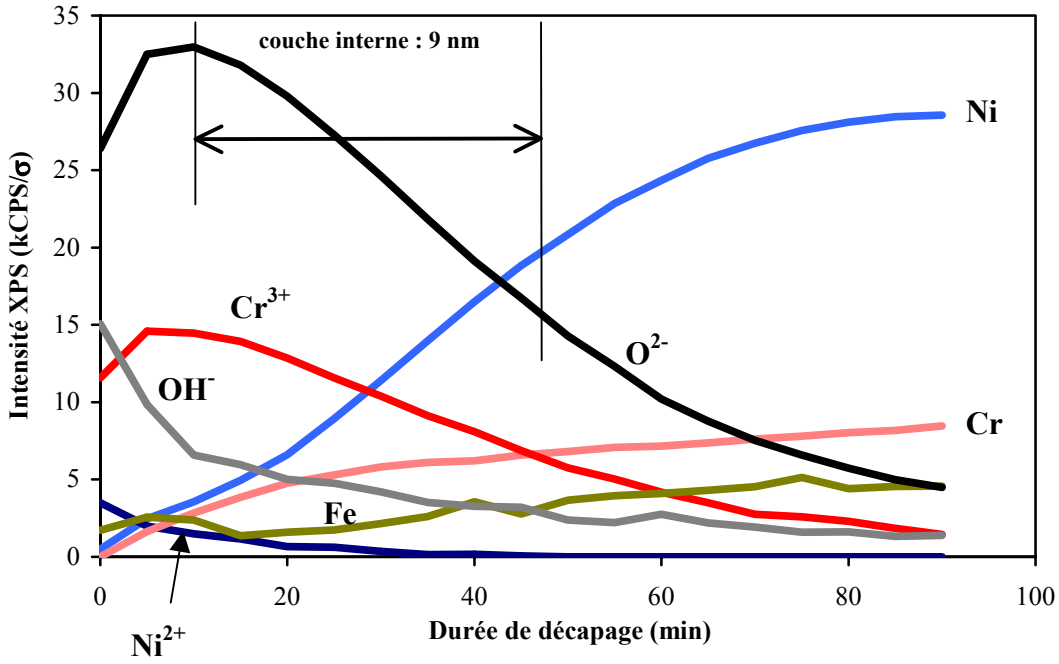
Le profil de décapage de l'alliage 690 oxydé 50 heures présente un léger enrichissement en nickel sous la couche toutefois, cet enrichissement pourrait être supérieur à 70% atomique (au lieu de 57 % nominal). Toutefois des réserves doivent être prises concernant cette valeur à cause de la réduction préférentielle de l'hydroxyde de nickel.

Durée de l'essai (heure)	Épaisseur équivalente de la couche interne (nm)	Épaisseur totale équivalente de la couche d'oxyde (nm)	Épaisseur totale équivalente de la couche d'oxyde (nm)
	XPS	***XPS***	***NRA***
0	7 ± 1	7 ± 1	5 ± 1
20	9 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
50	16 ± 2	18 ± 2	18 ± 2
100	24 ± 2	28 ± 3	28 ± 3

Tableau IV-5 : Épaisseurs de la couche interne d'oxyde obtenues par XPS et épaisseurs totales de la couche d'oxyde, obtenues par XPS et par NRA sur les alliages 690 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

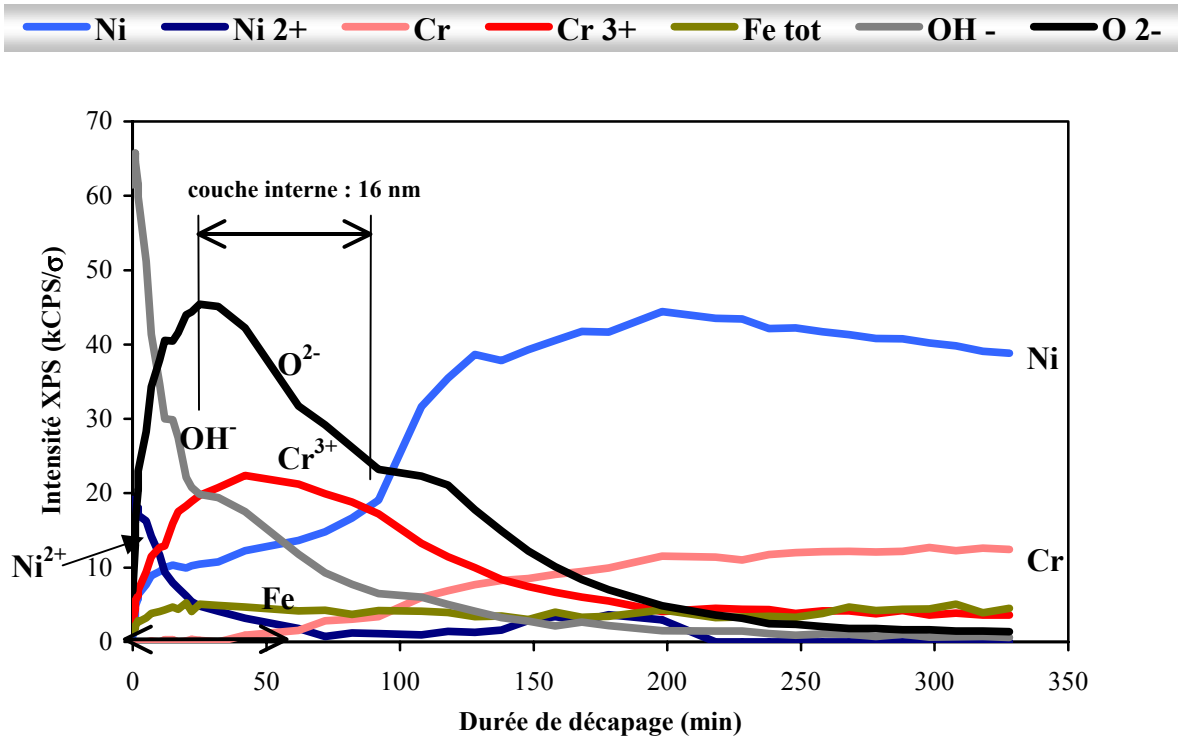


a) alliage 690 de référence

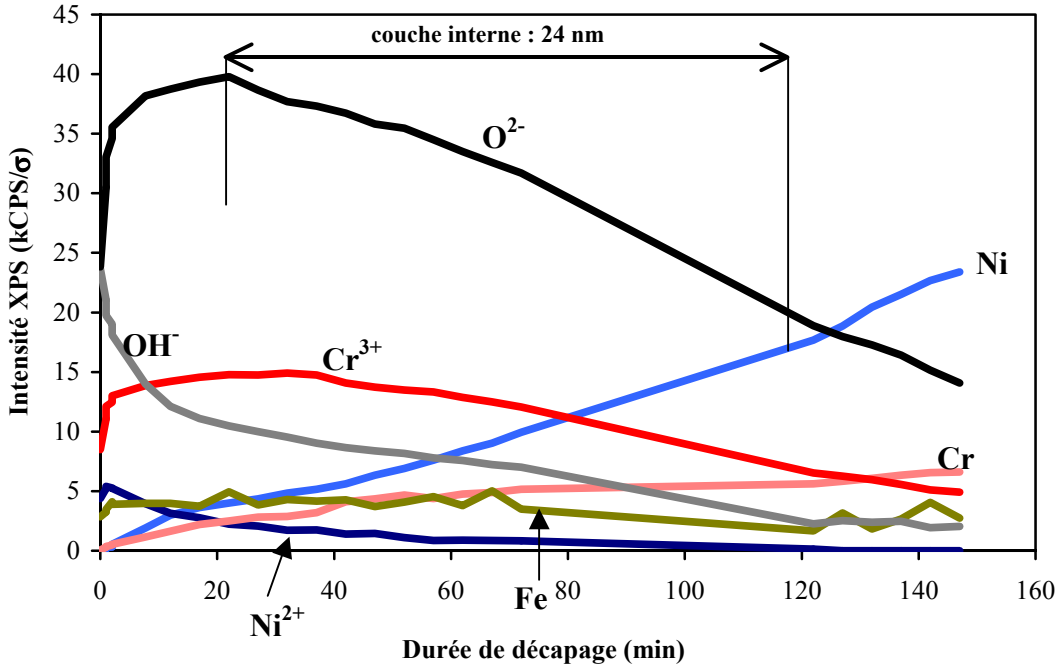


b) alliage 690 oxydé 20 heures

Figure IV-28 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 a) de référence et b) oxydé pendant 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.



a) alliage 690 oxydé 50 heures



b) alliage 690 oxydé 100 heures

Figure IV-29 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 oxydé pendant a) 50 heures et b) 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 690

La couche d'oxyde formée sur les alliages 690 est de la même nature que celle formée sur l'alliage 600. Elle est schématisée sur la Figure IV-30 : une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe composée de deux types de cristaux, différenciés par leur taille.

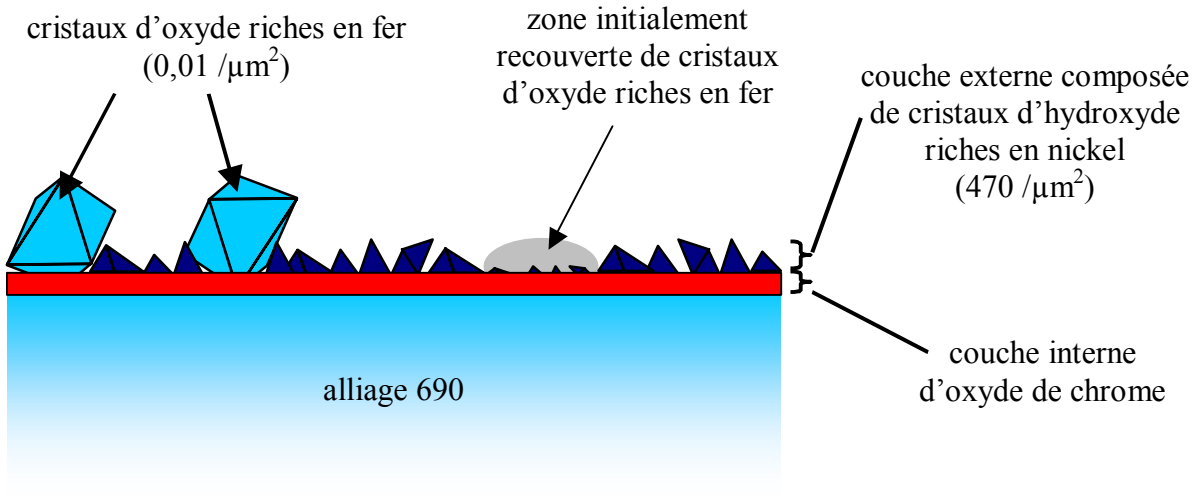


Figure IV-30 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression.

Les informations issues du MEB et de l'EDS ont montré que les cristaux dont la taille est comprise entre 200 et 500 nm sont des oxydes riche en fer. Les profils XPS montrent que l'analyse de ces cristaux se fait simultanément avec celle du reste de la surface, ce qui justifie la faible variation de l'intensité du signal du fer dans les profils XPS. Les analyses en microscopie électronique à balayage ont mis en évidence l'instabilité de ces cristaux d'oxyde de fer à la surface, par leur dissolution préférentielle (zones de dissolution aux angles) et la possibilité d'un relâchement en solution (zones initialement recouvertes de cristaux). Une fois ces cristaux relâchés, la germination et la croissance de nouveaux cristaux plus petits redémarrent (cristaux de 1 à 5 nm). La comparaison entre MEB et XPS permet de conclure que les cristaux, dont la taille est comprise entre 10 et 30 nm, sont composés principalement d'hydroxyde de nickel. Cette couche externe semble constante entre 50 et 400 heures, du point de vue de la morphologie et de la densité de cristallites.

Les épaisseurs totales équivalentes mesurées par XPS et par NRA sont en accord.

Grâce à l'ensemble de ces résultats, nous pouvons alors proposer une répartition des principaux composants (hydroxyde de nickel et oxyde de chrome) au sein de la couche d'oxyde en fonction du temps. Pour les durées comprises entre 0 et 100 heures, l'épaisseur de la couche interne a été mesurée par XPS. Par comparaison de ces données avec les mesures réalisées par NRA, nous pouvons en déduire une épaisseur équivalente de la couche externe. Pour les oxydations supérieures à 100 heures, les informations issues du MEB montrent que l'épaisseur de la couche externe semble constante entre 100 et 400 heures d'oxydation. En faisant l'hypothèse que l'épaisseur obtenue pour l'essai de 100 heures est caractéristique de cette constante, nous pouvons alors la déduire de l'épaisseur totale mesurée par NRA, pour obtenir l'épaisseur de la couche interne d'oxyde de chrome. L'ensemble de ces résultats est reproduit dans la Figure IV-31. Nous pouvons faire une remarque sur l'épaisseur de la couche

d'oxyde externe ($Ni(OH)_2$) extrapolée à partir des études statistiques obtenues par MEB. Dans le cas de l'échantillon de référence, l'épaisseur équivalente calculée en convertissant la couche formée par des cristaux cubiques (110 par µm² dont la taille moyenne est de 10 nm) en une couche homogène conduit à une épaisseur de 0,1 nm. Le même calcul, réalisé pour l'essai de 50 heures (350 par µm² dont la taille moyenne est de 20 nm), donne 3 nm et pour les essais compris entre 100 et 400 heures (470 par µm² dont la taille moyenne est de 20 nm), 4 nm (ces approximations ne tiennent pas compte des plus gros cristaux d'oxyde de fer). Ces valeurs concordent avec celles obtenues précédemment et permettent de valider notre modèle.

Ainsi, ces résultats indiquent que la couche d'oxyde de chrome croît en épaisseur de 7 nm à 33 nm entre 0 et 400 heures.

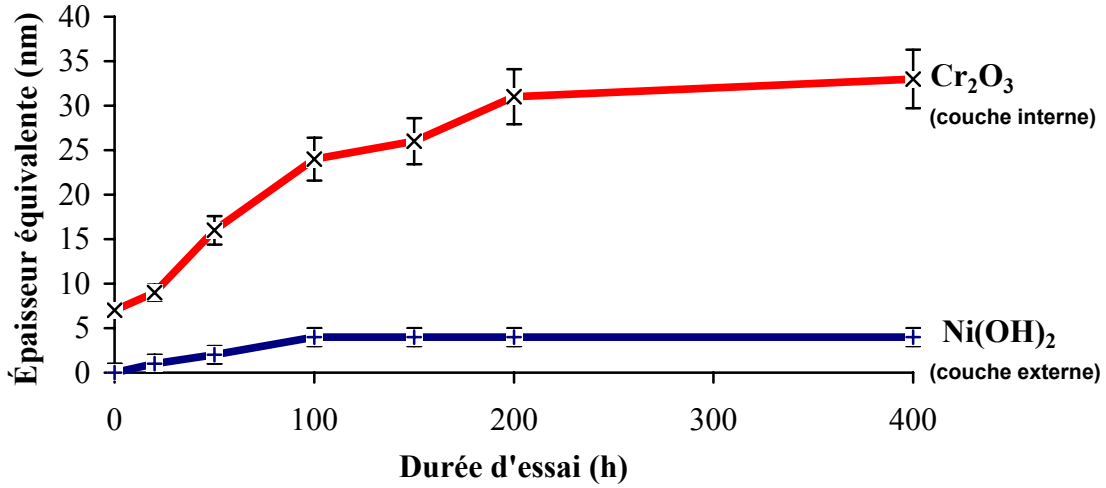


Figure IV-31 : Cinétiques d'oxydation de l'alliage 690 dans les conditions d'essai nominales (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

G. Alliage 800

L'ensemble des essais réalisés sur l'alliage 800 est résumé dans le Tableau IV-1 page 151. Comme pour les alliages précédents, un test de référence a été réalisé, et correspond à l'état initial d'oxydation (temps = 0).

1. Caractérisation morphologique par MEB

L'observation par microscopie électronique à balayage des couches d'oxyde formées sur l'alliage 800 après oxydation dans l'autoclavette est présentée sur la Figure IV-32 pour l'échantillon de référence, et sur la Figure IV-33 pour les essais dont la durée est de 20, 50, 150 et 400 heures.

Après oxydation, la surface est dans tous les cas recouverte de cristaux de forme octaédrique et pyramidale.

Cette morphologie est présente dès l'essai de référence (Figure IV-33) avec des cristaux dont la taille varie entre 30 nm et 1 µm. La répartition de ces cristaux est homogène et leur densité est d'environ 0,5 par µm^2.

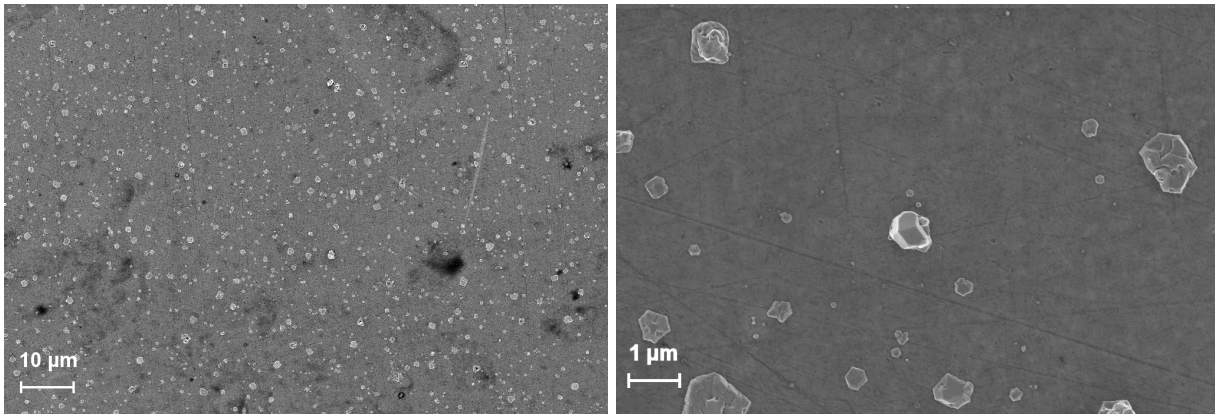


Figure IV-32 : Observation en microscopie électronique à balayage de la morphologie de la surface d'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette : essai de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

En ce qui concerne les essais de durée croissante, à partir de 20 heures d'oxydation la taille des cristaux est toujours hétérogène ; elle varie de 30 nm à 400 nm. La répartition de ces cristaux est homogène sur la surface. L'étude statistique effectuée sur les essais de 50 et 150 heures (Figure IV-34) montre, qu'en fonction de la durée d'oxydation, le nombre de cristaux par unité de surface est constant (~150 par µm²). La répartition, en fonction de la taille des cristaux, évolue avec la durée d'oxydation. Entre 50 et 150 heures les cristaux ont des tailles qui augmentent. A 50 heures, les tailles sont comprises entre 40 nm et 400 nm alors que pour l'essai à 150 heures, elles sont comprises entre 40 nm et 1,2 µm. Ainsi le nombre de cristaux en surface est constant, mais leur taille augmente avec la durée d'oxydation.

L'analyse EDS des cristaux de surface est délicate, car la profondeur d'analyse par EDS est bien plus grande que la taille des cristaux. Néanmoins, la Figure IV-36 présente les résultats qualitatifs de l'étude EDS réalisée sur l'alliage 800 exposé au milieu primaire pendant 150 heures. Les spectres EDS d'analyse par point sur deux cristaux mettent en évidence une plus grande teneur en fer dans ces cristallites par rapport à une analyse effectuée sur le reste de la matrice, qui est riche en chrome et nickel. Ainsi, les cristallites sont principalement des oxydes de fer.

Sur les différentes surfaces des échantillons oxydés dans le milieu primaire, quelques précipités de nitrures (ou carbonitrures) de titane sont observés en surface (Figure IV-35). Ils sont mis en évidence par leur forme géométrique bien définie et leur facettage. L'analyse EDS confirme la composition de ces précipités. Il est intéressant de remarquer que sur ces précipités, la présence des cristaux octaédriques d'oxyde de fer n'est quasiment pas observée. Seuls quelques précipités sont visibles, principalement sur les bords du nitrure (ou carbonitrure) de titane.

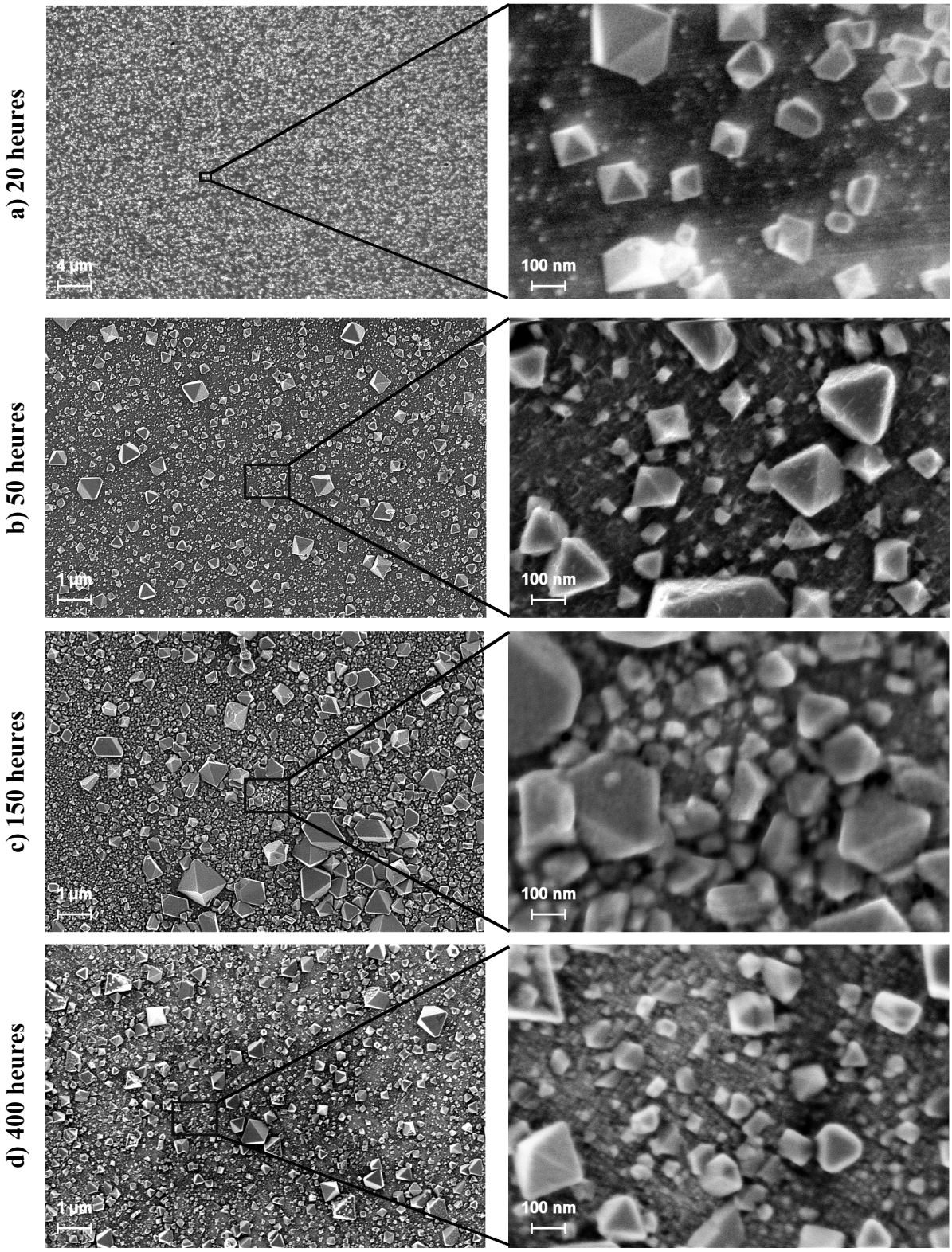


Figure IV-33 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette pendant a) 20 heures, b) 50 heures, c) 150 heures et d) 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

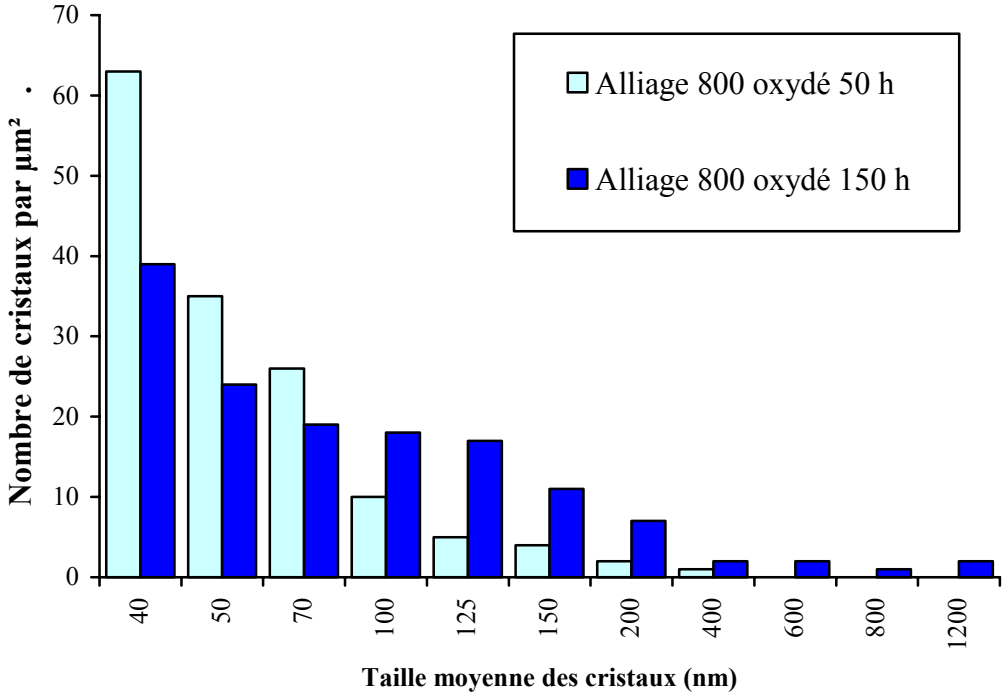


Figure IV-34 : Analyse statistique des images MEB représentant la distribution en fonction de la taille des cristaux présents en surface de l'alliage 800 oxydé pendant 50 heures ( ) et 150 heures ( ) (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

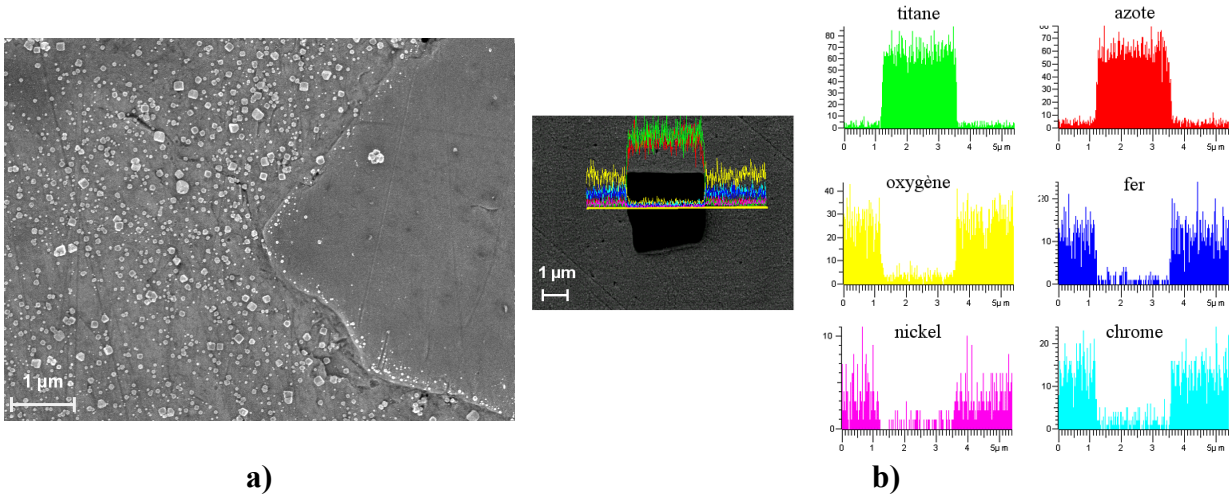


Figure IV-35 : a) Observation par microscopie électronique à balayage d'un nitrure de titane dans l'alliage 800 oxydé 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) et b) Analyses EDS correspondante.

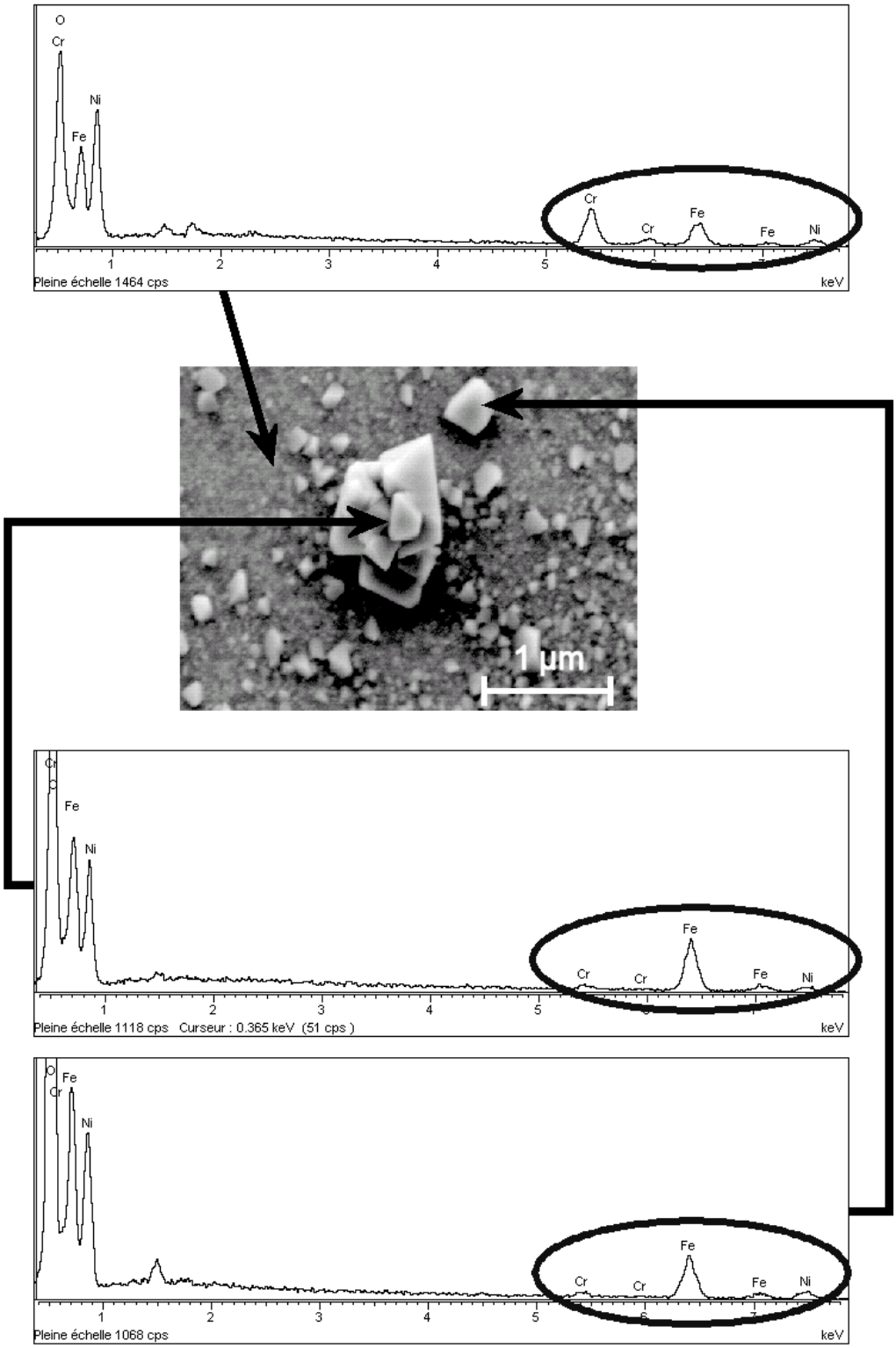


Figure IV-36 : Analyse EDS de la surface d'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette pendant 150 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

2. Dosage de l'oxygène par NRA

La mesure de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde formée sur les échantillons d'alliage 800, oxydés dans l'autoclavette, a été réalisée conformément à la procédure présentée dans le § IV.C.1. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-37. L'épaisseur totale équivalente est croissante avec la durée d'oxydation de 10 ± 1 nm à 160 ± 16 nm. Toutefois nous pouvons remarquer que les points représentatifs des essais à 20 et 50 heures présentent une faible variation d'épaisseur.

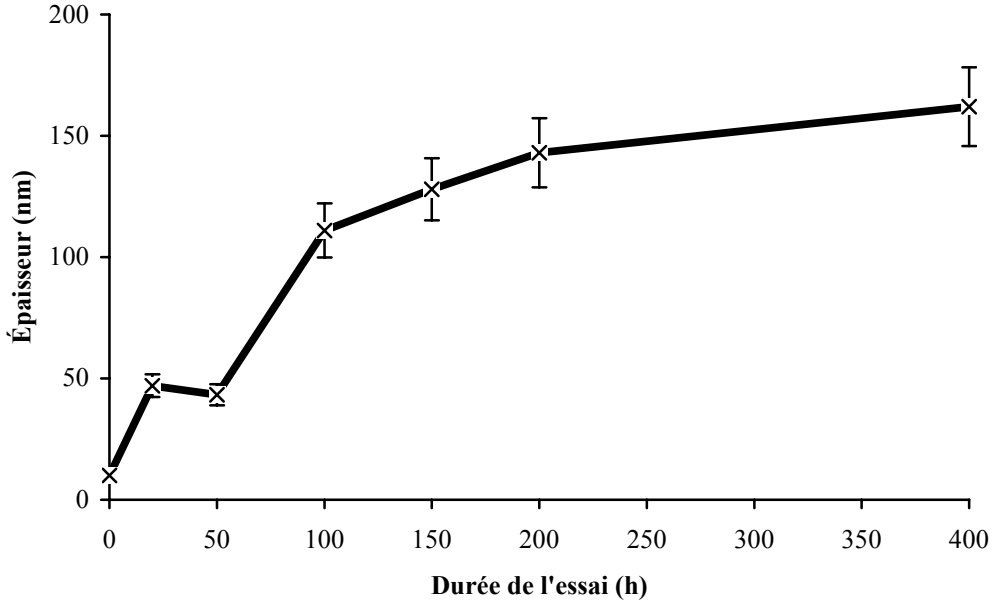


Figure IV-37 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

3. Caractérisation chimique par XPS

L'extrême surface de l'alliage 800 de référence (temps = 0) a été caractérisée qualitativement grâce aux analyses par XPS, réalisées avec la source de rayons X Mg Kα, présentées sur la Figure IV-38. L'utilisation de cette source de rayons X permet d'exploiter la région du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ sans craindre le recouvrement avec les raies Auger du nickel. Les analyses XPS ont été effectuées sur la surface initiale et la surface après 5 minutes de décapage ionique. La région du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ présente un mélange majoritairement constitué de fer +III (710,5 eV) sur la surface initiale puis, après décapage, une augmentation du fer +II (709,1 eV). Dans la région du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$, il y a pratiquement disparition du nickel hydroxydé (856,7 eV) en surface au profit du nickel métallique (853,1 eV), caractérisant la réduction du nickel hydroxydé. En ce qui concerne la région O 1s, deux espèces sont présentes dans le spectre expérimental : hydroxyde à haute énergie de liaison (532,2 eV) et oxyde à plus faible énergie de liaison (530,8 eV). Leur intensité relative s'inverse après 5 minutes de décapage : prédominance de l'hydroxyde sur la surface initiale et prédominance de l'oxyde après décapage ionique. La région du chrome ne présente pas de modification au cours de ce décapage initial, seul un épaulement vers les basses énergies de liaison apparaît. Ce pic correspond au chrome métallique. Ces observations permettent de conclure à une couche hydroxylée en surface.

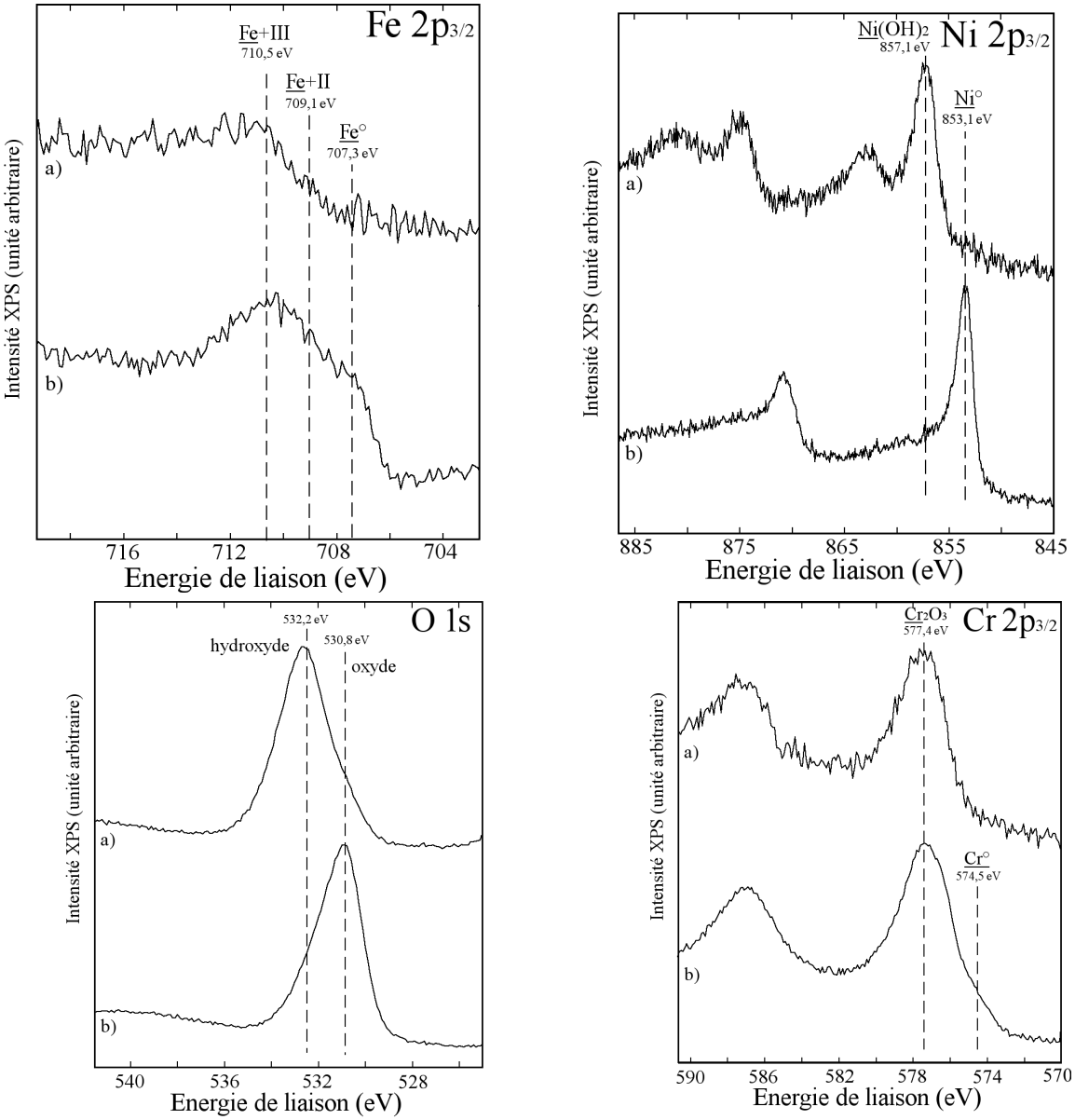


Figure IV-38 : Spectres XPS des niveaux de cœur Fe 2p, Ni 2p, O 1s et Cr2p enregistrés sur la surface de l'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) : a) avant décapage ionique et b) après 5 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Mg Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

La décomposition des spectres du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$, présentée dans la Figure IV-39, confirme les observations qualitatives précédentes. En surface, avant décapage, le fer est sous forme +III à 710,5 eV, compatible avec de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Après 5 minutes de décapage, le spectre est décomposé en deux espèces oxydées à 709,1 eV et 710,5 eV correspondant respectivement aux degrés d'oxydation +II et +III. Les rapports d'intensité, corrigées des facteurs de Scofield, entre les degrés d'oxydation +III et +II sont proche de 2. Ce rapport est donc compatible avec la stœchiométrie du fer +II et du fer +III dans Fe_3O_4. Les observations en microscopie électronique ont montré une hétérogénéité de la surface avec des cristaux riches en fer sur une couche d'oxyde riche en chrome. Ainsi, le fer oxydé, observé sur ces analyses XPS est probablement issu principalement des cristaux de surface.

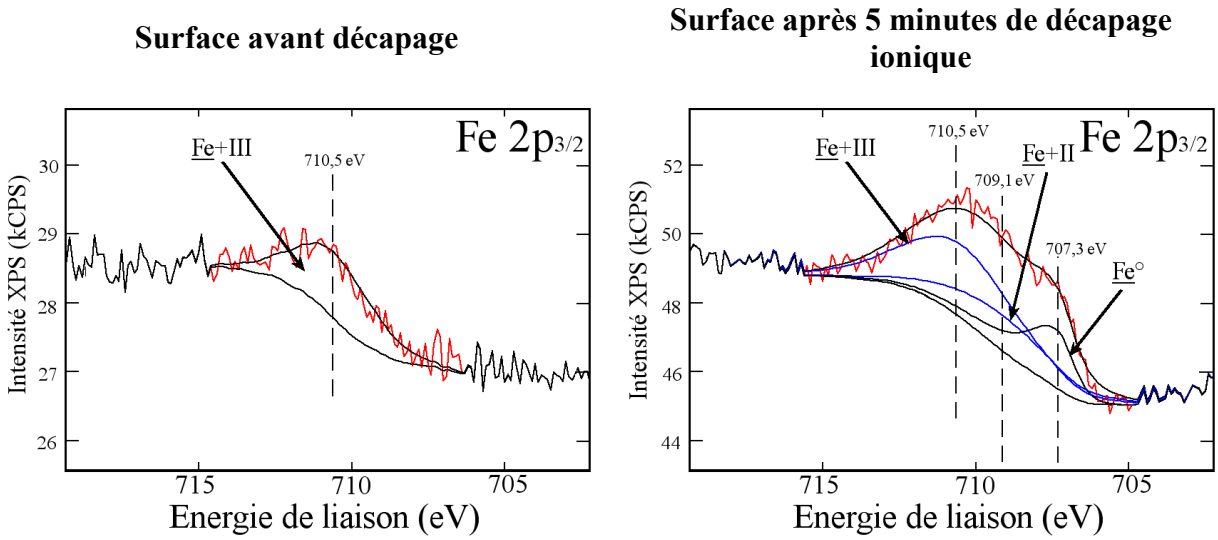


Figure IV-39 : Évolution des spectres XPS décomposés de la région Fe $2p_{3/2}$ pour l'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) avant décapage et après 5 minutes de décapage. Source de rayons X Mg Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Pour confirmer cette conclusion, une analyse XPS avec la source de magnésium a été réalisée sur un échantillon d'alliage 800, oxydé pendant 150 heures, à deux angles d'émergence différents : 90° et 20° avant décapage ionique (Figure IV-40). L'analyse à 90° présente les caractéristiques indiquées précédemment, c'est-à-dire une quantité importante de Fe +III. Le spectre enregistré à 20° est caractéristique des espèces d'extrême surface uniquement. Or la surface est composée de cristallites dont la taille est importante, l'analyse à 20° révèle donc principalement les caractéristiques chimiques de ces cristallites. Sur le spectre à 20°, la présence du Fe +II augmente par rapport à 90°. Ceci est observable qualitativement par le déplacement du pic vers les basses énergies de liaison, mais aussi par l'apparition d'un satellite caractéristique du Fe +II [119].

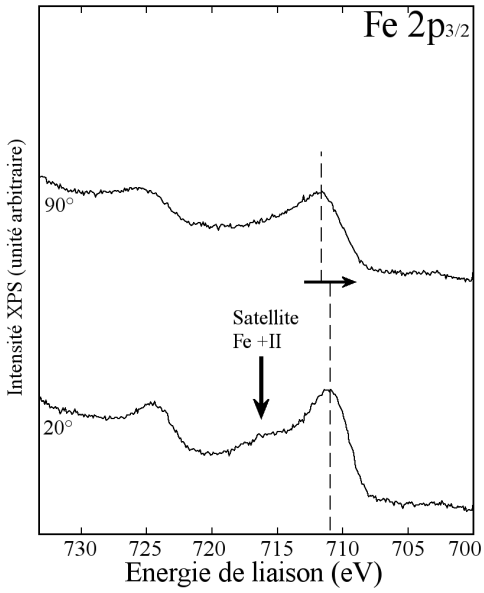


Figure IV-40 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 20°), sur l'échantillon d'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Mg Kα.

Les résultats présentés précédemment permettent de simplifier l'exploitation des profils XPS avec la source Al Kα. Sur la région Fe 2p, seul le niveau de cœur $2p_{1/2}$ est exploitable Moins intense, il est décomposé en deux constituants élémentaires : une contribution oxyde regroupant les deux états d'oxydation +II et +III, vus en détail lors de l'analyse avec la source Mg Kα, et une contribution métallique.

En ce qui concerne les autres espèces chimiques (nickel, chrome et oxygène), deux exemples de décomposition sont présentés dans la Figure IV-41. Le nickel est décomposé en deux espèces : hydroxydée à 856,3 eV et métallique à 853,1 eV. Le niveau de cœur du chrome est décomposé en deux composantes caractéristiques de l'état oxydé du chrome sous forme de Cr_2O_3 à 577,2 eV et de l'état métallique à 574,6 eV. Le spectre de l'oxygène est décomposé en deux espèces correspondant à l'oxyde (530,8 eV) et à l'hydroxyde (532,2 eV). L'ensemble des résultats des décompositions des spectres est regroupé sous forme de graphique traduisant le profil des états chimiques des espèces dans la couche d'oxyde.

Deux profils sont présentés pour l'alliage 800 oxydé pendant 20 heures et 50 heures (Figure IV-42). Sur ces profils, sont représentées les évolutions des espèces suivantes : OH^- pour l'hydroxyde, O^{2-} pour l'oxyde, *Ni* pour le nickel métallique, Ni^{2+} pour le nickel hydroxydé, *Cr* pour le chrome métallique, Cr^{3+} pour la contribution du chrome dans l'oxyde de chrome, *Fe* pour le fer métallique et *Fe ox* pour la double contribution du fer dans la magnétite Fe_3O_4.

Les évolutions sont similaires sur les deux profils (Figure IV-42). Dès les premières analyses, les signaux de la contribution de l'oxygène sous forme hydroxydée et du nickel hydroxydé diminuent traduisant l'abrasion d'une couche d'hydroxyde de surface. Cette couche est composée principalement d'hydroxyde de nickel, mais, comme nous l'avons observé précédemment, une très fine couche d'hydroxyde de fer est présente en extrême surface et disparaît dès les premières minutes de décapage. Parallèlement, les signaux du chrome oxydé, du fer oxydé et de la contribution oxyde de l'oxygène augmentent. Ceci traduit la diminution de la couche d'hydroxyde qui écrante ces oxydes. Une fois cette couche partiellement décapée, les signaux sont caractéristiques d'une couche d'oxyde qui est, à son tour, érodée peu à peu. Le signal de l'oxygène sous forme oxyde correspond alors à la somme des contributions liées au chrome et au fer. Sur la base des analyses par microscopie électronique et par XPS présentées précédemment, nous pouvons conclure que l'observation des profils XPS est en accord avec les hétérogénéités observées.

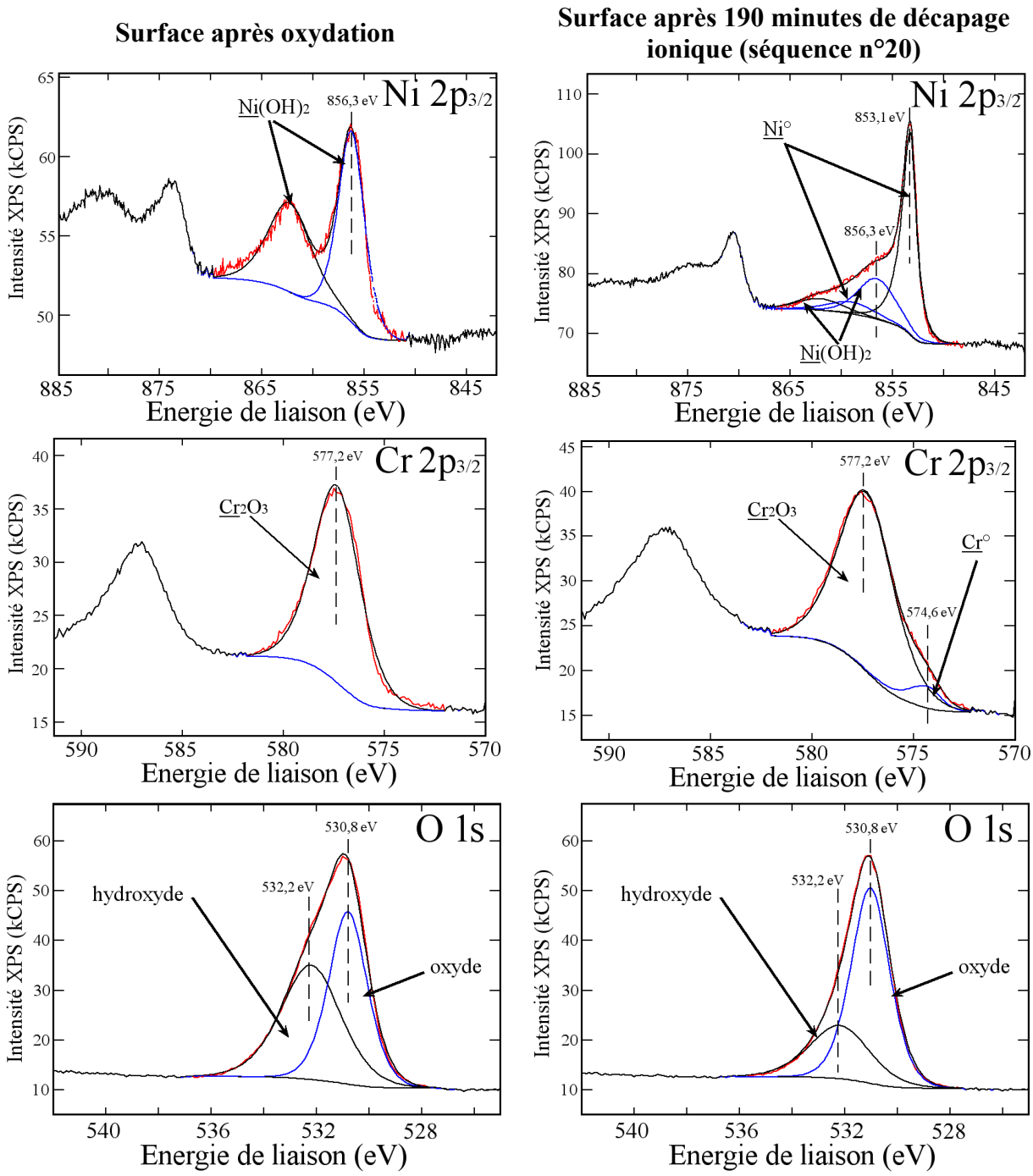
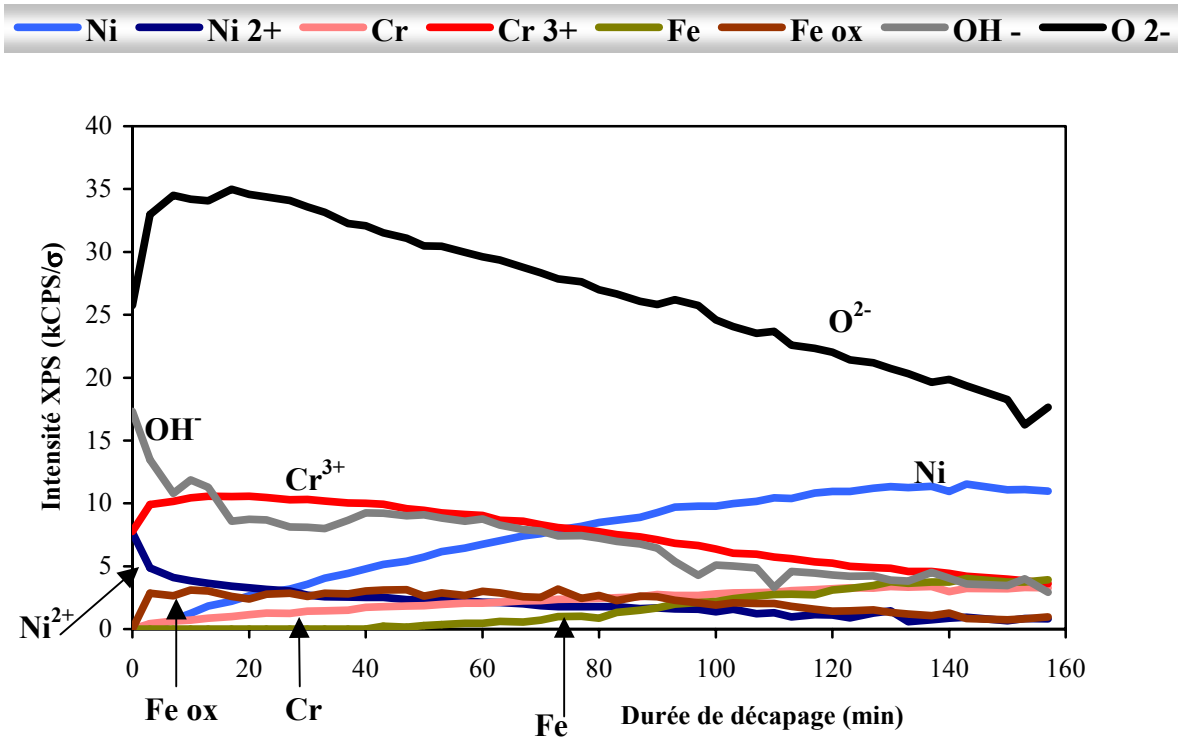
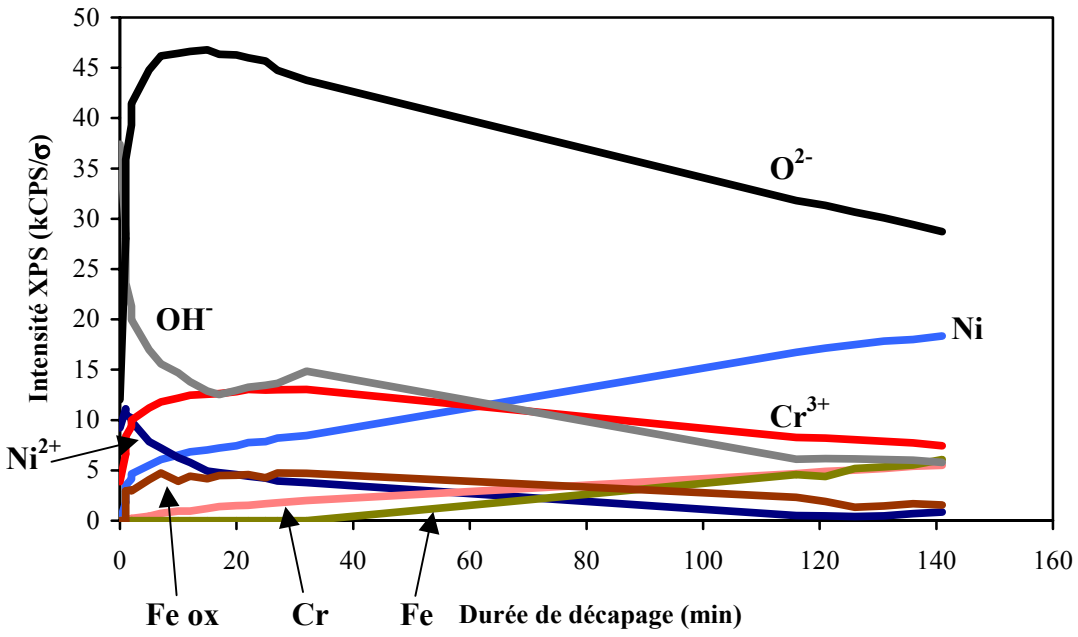


Figure IV-41 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Ni 2p3/2, Cr 2p3/2 et O 1s, enregistrés sur la surface initiale avant décapage et sur la surface après 190 minutes de décapage de l'alliage 800 oxydé pendant 20 heures (325°C – 155.105 Pa – p(H2) = 0,3.105 Pa – [H3BO3] = 1200 mg.L-1 – [LiOH] = 2 mg.L-1). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.



a) alliage 800 oxydé 20 heures



b) alliage 800 oxydé 50 heures

Figure IV-42 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé pendant a) 20 heures et b) 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

En effet, la surface peut être caractérisée par deux types d'oxydes différents : l'oxyde interne riche en chrome et les cristaux externes de magnétite (Fe_3O_4). La taille des cristaux de magnétite est supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS. Ainsi au cours du décapage, ces deux oxydes sont analysés indépendamment. La persistance du signal de l'hydroxyde de nickel peut être le résultat d'un décapage hétérogène de la surface. En effet, l'analyse s'effectue à 90° par rapport à la surface de l'échantillon alors que le flux d'ions argon est à ~45° de la surface. Ainsi des zones pourraient être ombragées par des cristallites plus épaisses (Figure IV-43).

Ainsi la couche d'oxyde peut être caractérisée comme une couche duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe composée de cristaux de magnétite de fer et d'une couche d'hydroxyde de nickel. Des traces d'hydroxyde de fer sont détectées en extrême surface.

Dans le cas de cet alliage, il est quasiment impossible de définir sur le profil XPS des interfaces puisqu'il n'y a pas une morphologie en couche des 2 composés. Mais, nous pouvons proposer une épaisseur équivalente de la couche d'oxyde en considérant la variation totale du signal issu de l'oxygène. Ceci conduit pour l'essai d'oxydation de 20 heures à 37,5 ± 4 nm et pour l'échantillon oxydé 50 heures (par extrapolation graphique) à 42 ± 4 nm.

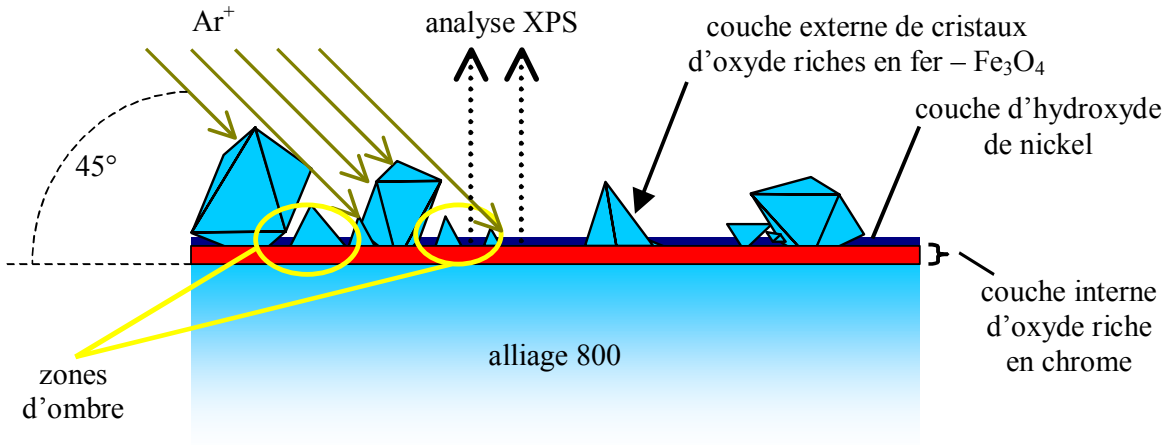


Figure IV-43 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression et influence de l'abrasion ionique.

4. Récapitulatif des résultats obtenus sur l'alliage 800

L'étude réalisée sur les alliages 800 oxydés en autoclavette a permis de caractériser les couches d'oxyde formées dans l'eau à haute température et à haute pression.

La morphologie observée par microscopie électronique à balayage est caractéristique d'une surface composée de cristaux répartis de façon homogène. Ces cristaux d'oxyde de fer ont des tailles comprises entre 30 nm et 1 µm. La répartition en surface est constante de l'oxydation, avec une densité d'environ 150 par μm^2.

L'analyse par XPS met en évidence la présence d'une couche interne riche en chrome. La présence d'hydroxyde de nickel est détectée en surface, et les analyses angulaires réalisées en XPS montrent que ce composé est principalement situé sur les zones exemptes de cristaux d'oxyde de fer.

Les épaisseurs équivalentes totales de la couche d'oxyde mesurée par NRA et par XPS sont compatibles entre elles et montrent une croissance régulière avec la durée d'oxydation.

La combinaison des trois techniques a permis de caractériser la couche d'oxyde formée. Une représentation schématique de la surface oxydée est proposée sur la Figure IV-44.

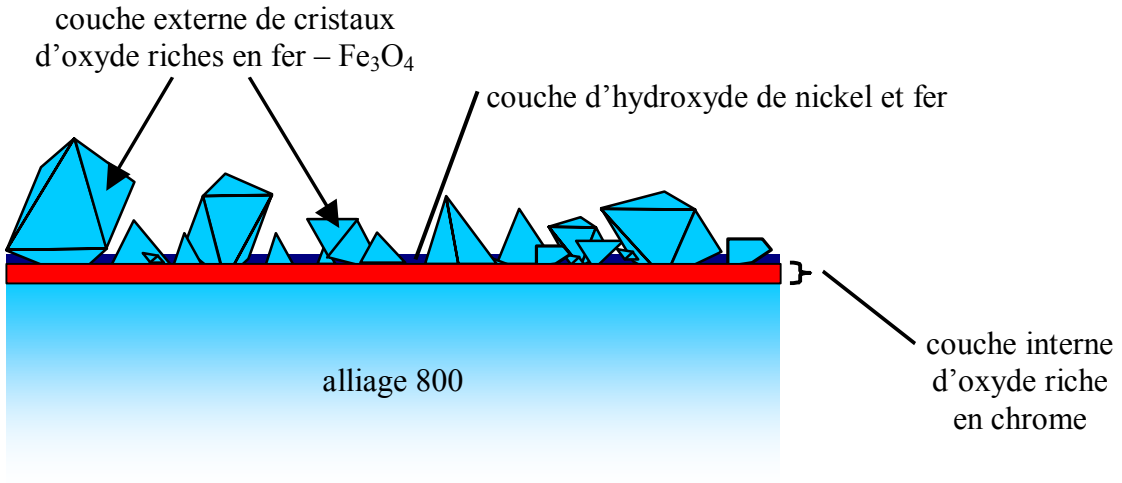


Figure IV-44 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression.

La couche d'oxyde est formée de trois parties : une couche interne composée d'oxyde riche en chrome, une couche externe composée d'hydroxyde de nickel et de cristallites d'oxyde de fer de type Fe_3O_4. La partie externe apparaît poreuse et discontinue.

H. Discussion et conclusions

Nous avons présenté, dans ce chapitre, la caractérisation des couches d'oxyde formées à la surface de différents matériaux, pendant des durées allant de quelques heures à 400 heures. Nous avons montré qu'il y avait une très bonne corrélation entre les résultats obtenus par les trois techniques d'analyses, ce qui nous a permis de caractériser les couches d'oxyde du point de vue morphologique et chimique, et de suivre leur évolution de façon quantitative au cours du temps d'oxydation. La comparaison des résultats conduit à une première constatation concernant la morphologie de la couche d'oxyde. Sur le chrome pur, ainsi que sur les alliages 600 et 690, la couche d'oxyde est formée par une couche duplex. La couche interne est riche en chrome et la couche externe est composée principalement de cristallites d'hydroxyde de nickel (ainsi que d'oxyde de fer, dans le cas des alliages 600 et 690). La présence d'hydroxyde de nickel sur le chrome pur est la conséquence de produits de corrosion contenus dans la solution d'oxydation. Les cristallites sont réparties de manière aléatoire et de façon homogène sur la surface. Elles ne sont pas jointives. Cette couche n'est donc pas compacte et semble poreuse. L'oxydation de l'alliage 800 conduit à la formation d'une couche duplex

dont la couche externe est formée d'oxyde de fer (probablement de type Fe_3O_4) et d'hydroxyde de nickel et d'une couche interne riche en oxyde de chrome.

La Figure IV-45 présente les variations des épaisseurs totales équivalentes (calculées à partir du dosage de l'oxygène par NRA) en fonction de la durée d'oxydation, pour tous les matériaux de cette étude. Ces variations sont caractéristiques d'une cinétique d'oxydation. Pour les quatre matériaux, on observe une croissance avec une cinétique rapide (premières heures) puis un ralentissement et un palier, atteint vers 200 heures. Cette première comparaison montre que l'alliage 800 forme une couche dont l'épaisseur totale est bien supérieure (pratiquement un ordre de grandeur) à celles formées sur le chrome pur, et les alliages 600 et 690. En revanche, la comparaison entre les alliages 600 et 690, nous indique que l'alliage qui possède une teneur en chrome supérieure (alliage 690) forme en surface une couche d'oxyde plus épaisse que l'alliage ayant une plus faible teneur en chrome (alliage 600). Ce résultat est *a priori* inattendu. Par ailleurs, le chrome pur oxydé semble former en surface, une couche d'oxyde proche de celle formée sur l'alliage 690, mais cependant inférieure au-delà de 200 heures. On peut noter qu'une différence comparable a été observée par Mathieu [20] lors d'essais d'oxydation gazeuse à 384°C, sous oxygène (entre 7.10^{-6} Pa et 1.10^{-4} Pa), de chrome pur et d'un alliage Fe-24Cr. Ces résultats, qui ne prennent pas en compte la répartition des composés chimiques au sein de la couche d'oxyde, permettent d'établir un premier classement en fonction de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde :

800 >> 690 ≥ Cr > 600

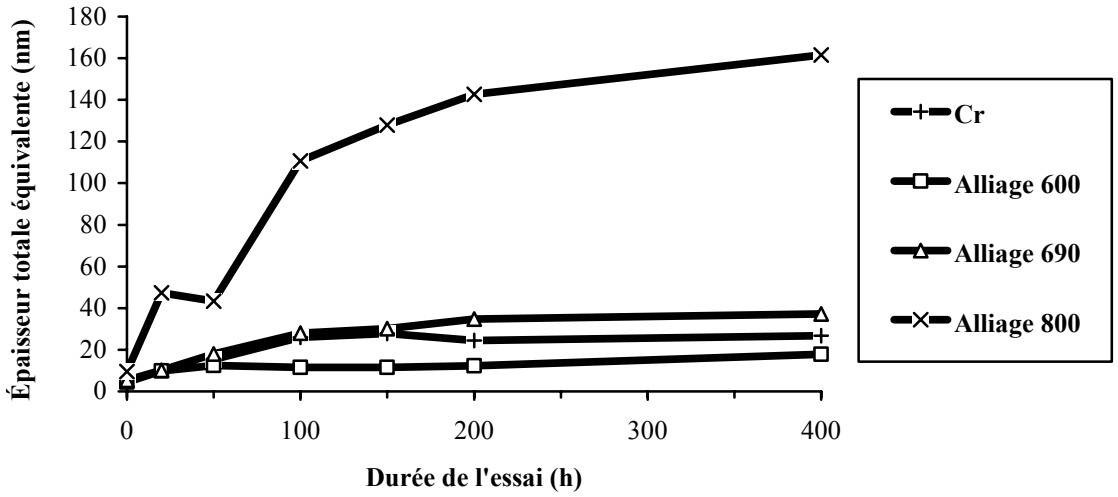


Figure IV-45 : Comparaison des cinétiques d'oxydation déterminées par les mesures d'épaisseurs totales d'oxyde calculées à partir des résultats NRA du chrome et des alliages 600, 690 et 800, oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3] = 1200$ mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}).

Après avoir présenté ces premiers résultats généraux nous pouvons maintenant nous intéresser en détails aux différents matériaux qui ont été étudiés. Nous allons d'abord résumer et synthétiser les résultats sur le chrome pur et les alliages 600 et 690, qui présentent de grandes similitudes entre eux, puis nous nous intéresserons au cas de l'alliage 800.

1. Chrome pur et alliages 600 et 690

a) Justification de la composition des couches d'oxyde

La morphologie de la couche formée sur ces trois matériaux a été mise en évidence par les profils XPS et par les analyses MEB. La similitude des évolutions des intensités du chrome oxydé et de l'oxygène sous forme d'oxyde d'une part et, d'autre part, du nickel hydroxydé et de l'oxygène sous forme d'hydroxyde permet de conclure que deux composés distincts principaux sont présents en surface dont un est sous forme de cristallites. Nous pouvons en outre apporter quelques justifications concernant l'attribution des cristaux en surface au composé chimique hydroxyde de nickel.

Dans un premier temps nous pouvons tenter d'interpréter les variations des intensités issues des différents états chimiques du nickel. Une représentation schématique est donnée sur la Figure IV-46. Le profil expérimental attendu d'une couche superficielle d'hydroxyde recouvrant une couche d'oxyde, sans tenir compte de la réduction préférentielle de Ni^{2+} en Ni°, devrait donner le profil présenté sous le titre "profil théorique". Ce profil décrit la diminution de l'intensité de l'hydroxyde (Ni^{2+}) puis l'augmentation de l'intensité du métal sous l'hydroxyde (Ni°). Toutefois, à cause de l'artefact de la réduction du nickel, le signal issu du nickel hydroxydé va se décomposer en deux composantes : le nickel métallique issu de la réduction de l'hydroxyde et l'hydroxyde restant sous le nickel réduit non décapé (partie gauche de la Figure IV-46). Le signal métallique mesuré va alors correspondre à la somme du signal métallique provenant du métal sous la couche d'hydroxyde et du nickel hydroxydé réduit (partie droite de la Figure IV-46). Le profil expérimental ainsi obtenu va traduire les évolutions des deux intensités "perturbées" (Ni^{2+} et Ni°). On observe alors que l'intensité du signal métallique atteint un premier palier avant de croître à nouveau pour atteindre le signal issu du nickel du matériau. Nous pouvons alors comparer ce profil avec un profil expérimental (alliage 600 oxydé pendant 100 heures). Le plateau mis en évidence est moins marqué sur le profil expérimental mais apparaît comme une inflexion plus ou moins marquée et observée systématiquement sur les profils XPS de l'intensité du nickel métallique et la persistance du signal de l'hydroxyde. Ainsi les profils correspondent bien à l'abrasion d'une couche externe et à la réduction préférentielle du Ni^{2+} en Ni°.

En ce qui concerne le signal issu du chrome, l'évolution de l'intensité du chrome oxydé est caractéristique d'une couche d'oxyde qui est de moins en moins atténuée par une couche externe (augmentation du signal) puis abrasée (décroissance du signal).

Concernant les résultats obtenus par MEB, sur l'alliage 600, par exemple, les analyses NRA montrent que l'épaisseur totale augmente avec la durée d'oxydation alors que la morphologie des cristaux en surface reste identique au cours de l'oxydation. Ainsi la croissance globale de la couche est le résultat de la croissance de deux composés : les cristallites et la couche interne.

Forts de ces résultats, nous pouvons donc conclure que les cristallites ne peuvent pas être des oxydes mixtes de type spinelles contenant chrome et nickel mais qu'il y a bien deux composés distincts de nickel et de chrome.

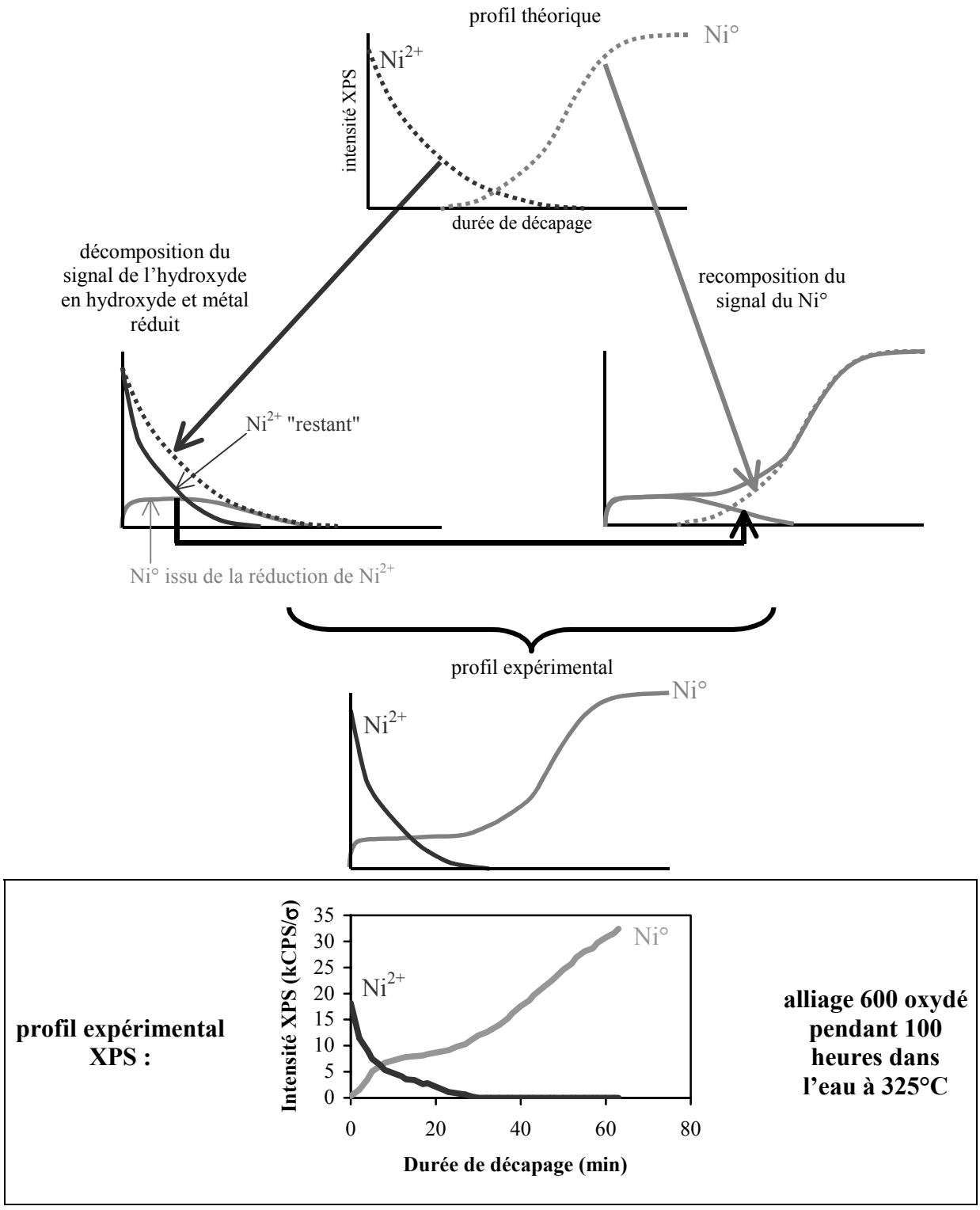


Figure IV-46 : Analyse des signaux XPS du $Ni2p_{3/2}$ métallique et hydroxydé : influence de la réduction préférentielle de Ni^{2+} en Ni° et comparaison avec le profil expérimental XPS enregistré sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2) = 0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3]$ = 1200 $mg.L^{-1}$ – [LiOH] = 2 $mg.L^{-1}$). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2.

Cette morphologie de la couche a déjà été observée dans la littérature (voir la synthèse bibliographique dans le chapitre I). Nous pouvons rappeler ici les travaux de McIntyre [41], Hakiki [28] et Gardey [55] qui considèrent une couche externe composée d'hydroxyde de nickel et une couche d'oxyde interne riche en chrome. Les épaisseurs obtenues par McIntyre [41] pour les essais à 280°C pendant 3 et 168 heures sur l'alliage 600 conduisent à des épaisseurs totales d'environ 8 et 20 nm, ce qui semble en accord avec nos résultats (entre 6 et 16 nm). Les travaux de Panter [51] mettent en évidence une couche d'oxyde, avec en surface des cristaux riches en nickel (70% atomique) et une couche interne d'oxyde de chrome (~5 nm).

La Figure IV-47 présente les cinétiques d'oxydation des échantillons de chrome pur, d'alliage 600 et d'alliage 690, en donnant les évolutions des deux constituants majeurs de la couche d'oxyde formée dans l'eau à haute température et à haute pression. Ces cinétiques sont commentées puis discutées dans les paragraphes suivants en distinguant la couche externe (d'hydroxyde de nickel) et la couche interne (d'oxyde de chrome).

b) Couche interne

Sur les trois matériaux étudiés, la couche d'oxyde interne est composée d'oxyde de chrome. L'épaisseur mesurée sur l'alliage 690 au-delà de 200 heures est d'environ 30 nm, alors qu'elle n'est de que de 20 nm sur le chrome pur et de 10 nm sur l'alliage 600.

Nous remarquons ici que les épaisseurs de la couche interne ne sont plus en relation directe avec la teneur en chrome dans la matrice, comme cela était le cas dans les essais à temps courts (chapitre III). La teneur en chrome dans l'alliage 690 par rapport à celle de l'alliage 600 permet d'expliquer que la couche interne soit plus épaisse sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600. En revanche, cette explication ne justifie pas la différence entre le chrome pur et l'alliage 690. En effet, l'épaisseur de la couche formée sur l'alliage 690 est supérieure à celle formée sur le chrome pur. Ce résultat reflète la complexité du système étudié. Ce système dépend de nombreux paramètres. Nous pouvons notamment citer l'étape de germination de la couche d'oxyde interne. En supposant que le nombre de sites de germination de la couche interne est directement lié à la quantité de chrome, plus il y a de chrome dans l'alliage et plus il y aura de sites de germination. Le nombre de grains va être lié au nombre de sites de germination ; plus le nombre de grains en surface est élevé et plus il y aura de joints de grains et donc de défauts dans la couche d'oxyde. Or le coefficient de diffusion, et donc le flux de diffusion à travers la couche d'oxyde, est fortement dépendant du nombre de défauts. La plus grande épaisseur de la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage 690 que sur le chrome pourrait être liée à la présence d'une plus grande densité de défauts. Cette dernière hypothèse suppose toutefois que le chrome pur forme en surface une couche contenant moins de défauts que sur l'alliage 690. Pour conclure de manière certaine sur ce dernier point, des essais complémentaires avec des analyses par STM devraient être effectués sur des monocristaux d'alliage 690 et de chrome. D'autres paramètres sont aussi à considérer comme la rugosité induite par la formation de la couche d'oxyde. On peut ajouter aussi l'effet des concentrations atomiques en nickel et en chrome sous la couche, qui vont modifier le flux de diffusion à travers la couche.

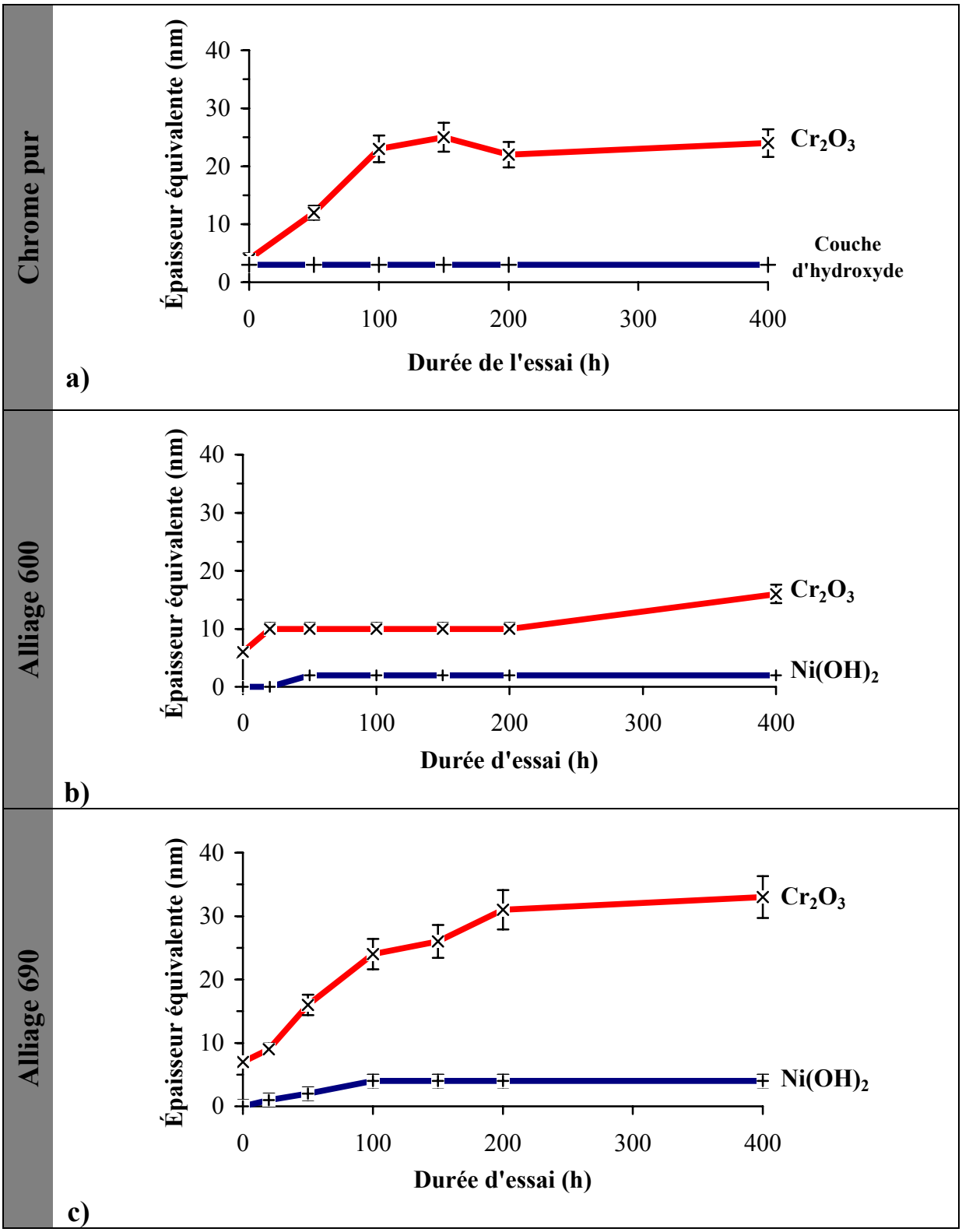


Figure IV-47 : Récapitulatifs des cinétiques d'oxydation a) du chrome pur, b) de l'alliage 600 et c) de l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2)$ = $0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3]$ = 1200 $mg.L^{-1}$ – [LiOH] = 2 $mg.L^{-1}$).

c) Couche externe

La morphologie de la couche externe, constituée de cristallites, serait caractéristique d'une précipitation externe [21-25,58,59,120]. Dans le cas du chrome pur, pour lequel nous pouvons éliminer un effet provenant de l'échantillon lui-même, il y a une couche externe dont l'épaisseur est constante dès le premier essai (de référence). Ainsi nous pouvons en déduire que le milieu oxydant, contenant des cations en solution (Ni, Fe…), atteint très rapidement une limite de solubilité (saturation) permettant la précipitation en surface de composés chimiques tels que l'hydroxyde de nickel. Cette précipitation a déjà été observée par Gardey [55] qui avait proposé que la saturation intervienne au bout de 48 heures. Sur les alliages 600 et 690, ce mécanisme ne peut pas être le seul responsable. En effet, du point de vue cinétique, pour ces deux alliages, l'épaisseur équivalente n'atteint pas un palier immédiatement, comme dans le cas du chrome. De plus la durée pour atteindre ce palier est différente entre les deux alliages (50 heures pour l'alliage 600 et 100 heures pour l'alliage 690). Ensuite du point de vue quantitatif, l'épaisseur équivalente au palier (traduisant la quantité en surface) n'est pas constante sur les deux alliages (2 nm sur l'alliage 600 et 4 nm sur l'alliage 690). Un autre paramètre doit donc être envisagé en ce qui concerne la cinétique de croissance de la couche externe. Nous pouvons éliminer une influence de la croissance de la couche interne puisque cette dernière continue à croître alors que la couche externe est constante (cas alliage 690). L'apparition de nouveaux cristaux de petite taille, dès le relâchement de gros cristaux d'oxyde de fer (phénomène observé sur la surface de l'alliage 690) permet d'envisager qu'un flux de nickel et de fer traverse la couche d'oxyde de chrome.

Enfin pour finir, nous pouvons, comme dans le cas des essais réalisés en micro-autoclave (Cf. § III.I.3.e) page 139), réaliser un bilan matière. Ce calcul permet d'évaluer la quantité de nickel initialement associée stœchiométriquement au chrome qui a participé à la formation de la couche d'oxyde interne. Nous faisons alors l'hypothèse que tout le chrome participe à la formation de la couche d'oxyde interne et qu'il n'est pas relâché en solution. Les résultats de cette estimation sont présentés dans la Figure IV-48 pour les alliages 600 et 690 et sont donnés dans des unités généralement utilisées lors de mesures de relâchement ($mg.dm^{-2}$).

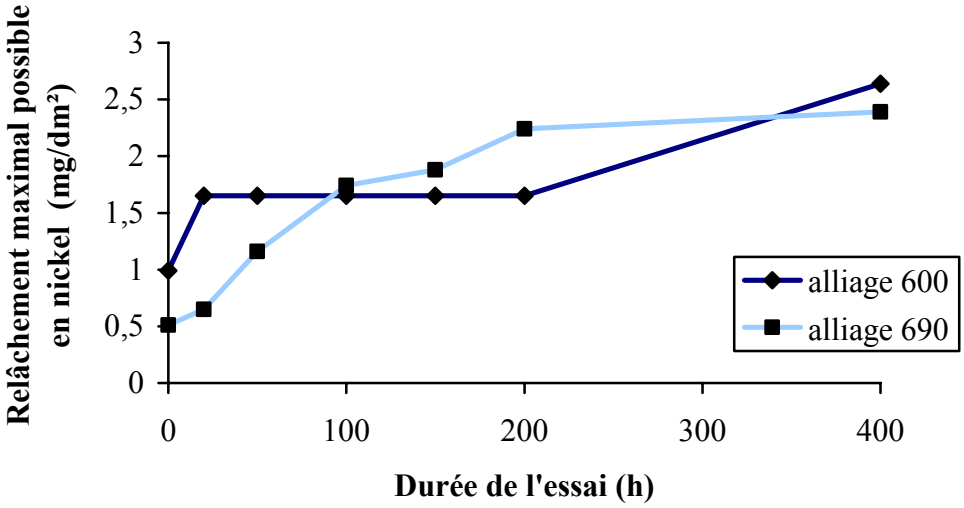


Figure IV-48 : Estimation du relâchement maximal possible en nickel dans la solution calculé à partir des épaisseurs de la couche interne d'oxyde de chrome.

Ces valeurs ne tiennent pas compte :

- de la quantité d'hydroxyde de nickel présente en surface (sous forme d'hydroxyde),
- du très probable enrichissement en nickel sous la couche (observé aux temps courts).

Toutefois, ce graphique peut être interprété comme donnant la valeur limite maximale du relâchement en nickel. Les valeurs obtenues sont uniquement dépendantes de l'épaisseur de la couche interne d'oxyde de chrome. Nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues sont relativement proches entre les deux alliages. Il nous est alors difficile de conclure sur un classement des alliages en terme de relâchement.

2. Alliage 800

Cette étude a permis de montrer que la couche d'oxyde formée sur les alliages 800 est composée d'une double couche. La partie externe est composée principalement de cristaux d'oxyde de fer de type magnétite Fe_3O_4. On ne peut pas exclure que ces cristaux puissent toutefois contenir une fraction de nickel en substitution, mais ceci n'a pas été mis en évidence. La couche interne est composée d'un oxyde riche en chrome. Cette structure en double couche est caractéristique de celle formée sur les aciers inoxydables, décrite dans le chapitre I.

3. Conclusions

Les essais réalisés sur le chrome pur et sur les alliages 600, 690 et 800 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression jusqu'à 400 heures ont conduit à caractériser chimiquement et morphologiquement les couches d'oxydes formées en surface. Ces couches ont pu être décomposées en leurs constituants oxydes ou hydroxydes et nous avons pu suivre leurs évolutions en fonction de la durée d'oxydation.

Sur le chrome pur la couche est formée d'une couche duplex dont la partie externe résulte de la précipitation d'éléments issus de la dissolution de l'autoclave lui-même et est constituée d'hydroxyde de nickel. L'épaisseur de la couche d'oxyde atteint un palier à ~23 nm à partir de 100 heures d'oxydation. La couche externe est constante en épaisseur et ne dépend que du milieu d'oxydation qui atteint, très rapidement, un équilibre de saturation.

Sur les alliages 600 et 690, la couche d'oxyde est duplex avec une couche externe composée de cristallites d'hydroxyde de nickel et d'oxyde de fer et une couche interne d'oxyde de chrome. La couche externe résulte de deux phénomènes : la précipitation en surface (observée sur le chrome pur) et la dissolution du matériau. L'épaisseur de la couche interne est liée à la teneur en chrome mais aussi à la teneur en nickel, puisque l'épaisseur formée sur le chrome pur est inférieure à celle formée sur l'alliage 690.

La surface de l'alliage 800 est constituée d'une couche duplex tout à fait cohérente avec les travaux déjà réalisés sur ce type de matériau (alliage inoxydable à base fer) avec une couche externe composée de cristallites d'oxyde de fer de type Fe_3O_4 et d'hydroxyde de nickel et une couche interne d'oxyde riche en chrome. L'épaisseur totale de la couche d'oxyde augmente continuellement jusqu'à 400 heures d'oxydation.

CHAPITRE V :

SYNTHÈSE ET COMPARAISON ENTRE LES STADES INITIAUX ET LES TEMPS LONGS

V. SYNTHÈSE ET COMPARAISON ENTRE LES STADES INITIAUX ET LES TEMPS LONGS

A. Objectifs de ce chapitre

Les études présentées dans les chapitres III et IV ont permis la caractérisation complète des couches d'oxyde formées sur les alliages 600, 690 et 800 ainsi que sur le chrome pur. Le nickel pur n'a été étudié que pour les *temps courts*. Les évolutions de ces couches ont été observées au cours du temps sur deux échelles de durées différentes :

- de 1 à 10 minutes (temps "courts"),
- de ~0 à 400 heures (temps "longs").

L'objectif de ce dernier chapitre est de corréler les résultats obtenus lors des essais en micro-autoclave (chapitre III : *temps courts* ou *stades initiaux*) avec ceux obtenus lors des essais en autoclavette (chapitre IV : *temps longs*), et d'interpréter les comportements aux temps longs à l'aide des mécanismes déterminés à temps courts.

B. Rappels des résultats obtenus

Les couches d'oxyde formées sur les alliages 600 et 690 lors des stades initiaux sont toujours constituées d'une couche duplex : une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel (et de chrome dans le cas de l'alliage 600 dans les premières minutes). La présence d'oxyde de fer a été détectée (sous forme de Fe_2O_3). Au cours des stades initiaux de formation de la couche d'oxyde sur l'alliage 600, nous avons montré que la croissance de la couche d'oxyde interne se déroulait en trois étapes :

- formation rapide d'un film d'oxyde continu cristallin,
- blocage de la croissance, puis
- reprise de croissance du film d'oxyde interne.

Ces trois étapes ont été observées sur l'alliage 600 alors que les deux premières étapes seulement ont été repérées sur l'alliage 690. Dans ce dernier cas, nous avons émis l'hypothèse que la reprise de la croissance n'interviendrait qu'au-delà des 10 minutes d'oxydation maximales imposées par les limites techniques du système d'oxydation développé pour cette étude. Cette hypothèse est justifiée *a posteriori* puisque la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage 690 atteint effectivement des épaisseurs plus grandes pour des durées d'oxydation plus élevées. Nous avons aussi montré que la reprise de la croissance de la couche d'oxyde interne sur l'alliage 600 pouvait être modélisée aussi bien par une loi parabolique, que par une loi logarithmique directe et inverse. Ces trois cinétiques sont usuellement rencontrées en oxydation. L'étude réalisée sur monocristal d'alliage 600 a permis de montrer le caractère cristallin de la couche d'oxyde de chrome.

L'étude du chrome pur a montré que la couche d'oxyde était également duplex, avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de chrome. Comme pour l'alliage 600, la croissance de la couche interne a pu être modélisée de façon également satisfaisante par les trois cinétiques classiques.

Nous avons vu que l'alliage 800 formait une couche duplex hétérogène avec une couche interne riche en chrome et une couche externe composée de cristallites, que nous avons attribuées à Fe_3O_4. La couche d'oxyde est plus épaisse que celle formée sur les alliages base nickel.

Pour les durées plus longues d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 et 690 est toujours duplex avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel. Des cristaux d'oxyde riche en fer ont été observés en surface, avec des tailles beaucoup plus grandes que celles de l'hydroxyde de nickel. Ces cristaux d'oxyde de fer, bien qu'ils soient assimilés à la couche externe, ne semblent pas participer directement au mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de chrome compacte.

En ce qui concerne le chrome pur, la couche d'oxyde est composée d'une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel. Cette dernière couche est le résultat de la précipitation, sur la surface du chrome, de cations Ni^{2+} présents en solution dans l'autoclavette constituée d'alliage 690.

Enfin pour l'alliage 800, la couche est composée d'une couche interne riche en chrome et d'une couche externe composée de cristallites d'oxyde de fer Fe_3O_4 et d'hydroxyde de nickel.

Les couches d'oxydes formées sur le chrome pur et sur les trois matériaux présentent de fortes similitudes entre les *temps longs* et les *stades initiaux* d'oxydation. Sur le chrome pur l'influence de la saturation du milieu (*temps longs*) est mise en évidence par la présence d'une couche en surface composée d'hydroxyde de nickel, alors qu'en milieu insaturé (*temps courts*), la couche d'oxyde est uniquement formée d'oxyde et d'hydroxyde de chrome. Sur les échantillons d'alliage 600 et 690, la couche d'oxyde est de même nature, avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel. La présence de fer a été mise en évidence sur les essais en autoclavette et sur les essais en micro-autoclave. L'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression présente des couches d'oxyde analogues entre les *temps courts* et les *temps longs*. Nous avons notamment montré que la couche externe, formée d'oxyde de fer, était déjà présente sous forme de cristallites dès l'essai d'oxydation de 8 minutes dans le micro-autoclave.

Les épaisseurs totales équivalentes de la couche d'oxyde, obtenues sur l'alliage 800, sont systématiquement supérieures à celle obtenues sur le chrome pur et sur les alliages 600 et 690, quelle que soit la durée et la méthode d'oxydation.

Les épaisseurs de la couche interne d'oxyde de chrome sont toujours plus faibles sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690, que ce soit lors des *temps courts* ou bien des *temps longs*. Ce résultat a été observé quelle que soit la technique d'oxydation (micro-autoclave ou autoclavette) et quelle que soit la technique d'analyse utilisée (XPS, NRA). Des essais complémentaires ont été réalisés sur d'autres matériaux de type 690 et ont confirmé ces observations. Par contre l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome formée sur le chrome pur se situe entre les deux alliages 600 et 690 dans le cas des *temps longs* alors qu'elle est supérieure à l'alliage 690 dans les *temps courts*.

Ainsi les résultats obtenus entre les essais de courtes durées (en micro-autoclave) et les essais à longues durées (en autoclavette) semblent comparables et nous pouvons envisager un lien entre eux. Nous pouvons cependant, au préalable, rappeler les différences qui existent entre les deux séries d'expériences :

- <u>État de surface des échantillons</u>

Les échantillons oxydés en micro-autoclave et en autoclavette ont été préparés mécaniquement (obtention des plaquettes d'essai et polissage) de la même manière. Toutefois pour les essais en micro-autoclave, les échantillons ont été décapés ioniquement puis oxydés sans mise en contact avec l'air. L'abrasion ionique ne jouant pas sur l'écrouissage des échantillons après polissage, ils peuvent alors comparables entre eux.

- <u>Solution d'oxydation</u>

Elle est sensiblement la même dans les deux types d'oxydation (température, pression partielle d'hydrogène, concentration en bore et en lithium). Les seules différences concernent d'une part la saturation du milieu en espèces chimiques, principalement cationiques (certainement élevée dans le cas de l'autoclavette en alliage 690 et très faible dans le cas du micro-autoclave en titane) et, d'autre part, la dynamique de la solution d'oxydation par rapport à la surface de l'échantillon, statique dans le cas de l'autoclavette et dynamique dans le cas du micro-autoclave.

C. Extrapolation à temps longs des cinétiques d'oxydation observées dans les stades initiaux

L'étude des premiers stades d'oxydation (chapitre III) nous a permis de proposer des lois de croissance de la couche d'oxyde de chrome formée sur le chrome pur et sur l'alliage 600. Dans un premier temps nous nous intéresserons au chrome pur, qui apparaît comme le matériau de référence, en extrapolant les ajustements cinétiques obtenus à *temps courts* sur les résultats obtenus à *temps longs*. Par nature, ce matériau permet de s'affranchir des éventuels effets d'alliage, de dissolution et/ou d'oxydation préférentielle. Pour réaliser cette extrapolation, les expressions des ajustements cinétiques, obtenus dans le chapitre III sont utilisées. Un changement d'ordonnée à l'origine est réalisé en considérant une épaisseur initiale de 4 nm. Cette épaisseur correspond à l'épaisseur obtenue sur l'essai de référence (t=0, correspondant à une montée et une descente en température dans l'autoclavette). Tous les autres paramètres sont conservés. Les équations utilisées sont les suivantes :

- Ajustement parabolique : $(d_{Cr_2O_3} - 4)^2 = 1{,}06 \cdot t$
- Ajustement logarithmique : $d_{Cr_2O_3} = 0{,}77 \cdot \ln(4{,}06 \cdot t + 1) + 4$

$d_{Cr_2O_3}$ épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)
t durée d'oxydation (min)

La loi logarithmique inverse n'a pas pu être retenue. En effet, l'équation initiale proposée et intégrée par Mott et Cabrera [108] est de la forme :

$$\frac{X_1}{X} = A - \ln(t) \quad (70)$$

X épaisseur de la couche d'oxyde
t durée d'oxydation
X_1 épaisseur limite
A constante

Cette équation n'est valable que pour $X \ll X_1$. Dans le cas du chrome oxydé dans le micro-autoclave et selon l'ajustement proposé dans le § III.I.2 (page 131), la valeur de X_1 est de 14,3 nm. Cette épaisseur correspond alors à une durée d'oxydation de 63 minutes. Au-delà de cette durée, la fonction mathématique diverge très rapidement à l'infini. Il est donc impossible de déterminer une extrapolation de cette expression au-delà de 63 minutes.

La Figure V-1-a présente les deux ajustements transposés aux *temps longs*, ainsi que les valeurs expérimentales de l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome, obtenues sur le chrome pur oxydé dans l'autoclavette.

D'après cette figure, l'extrapolation à temps longs de la cinétique parabolique conduit à des épaisseurs de couche d'oxyde interne trop grandes par rapport à celles mesurées

expérimentalement. Ceci permet d'exclure une croissance de type parabolique, associée à un mécanisme purement diffusionnel, activé thermiquement. En revanche la cinétique logarithmique donne un bon accord et donc modélise de façon satisfaisante le comportement de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression. On notera cependant que les épaisseurs de couche d'oxyde semblent un peu élevées par rapport à celles attendues dans un mécanisme gouverné par un champ électrique fort.

Nous pouvons maintenant réaliser le même type d'extrapolation sur l'alliage 600. A partir des expressions mathématiques des ajustements cinétiques à temps courts (Cf. III.I.3.e), nous tenons compte, comme précédemment, de l'état initial par un changement d'origine. La valeur initiale est celle de l'épaisseur de la couche interne mesurée sur la surface de l'échantillon d'alliage 600 de référence (temps = 0). Cette épaisseur est de 6 nm. Les expressions mathématiques deviennent alors, en conservant les autres paramètres constants :

- Ajustement parabolique : $(d_{Cr_2O_3} - 6)^2 = 0{,}35 \cdot t$
- Ajustement logarithmique : $d_{Cr_2O_3} = 0{,}39 \cdot \ln(4{,}06 \cdot t + 1) + 6$

$d_{Cr_2O_3}$ épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)
t durée d'oxydation (min)

Comme dans le cas du chrome, l'ajustement logarithmique inverse ne peut pas être extrapolé (épaisseur limite X_1 = 7 nm et durée d'oxydation correspondante de 14 minutes).

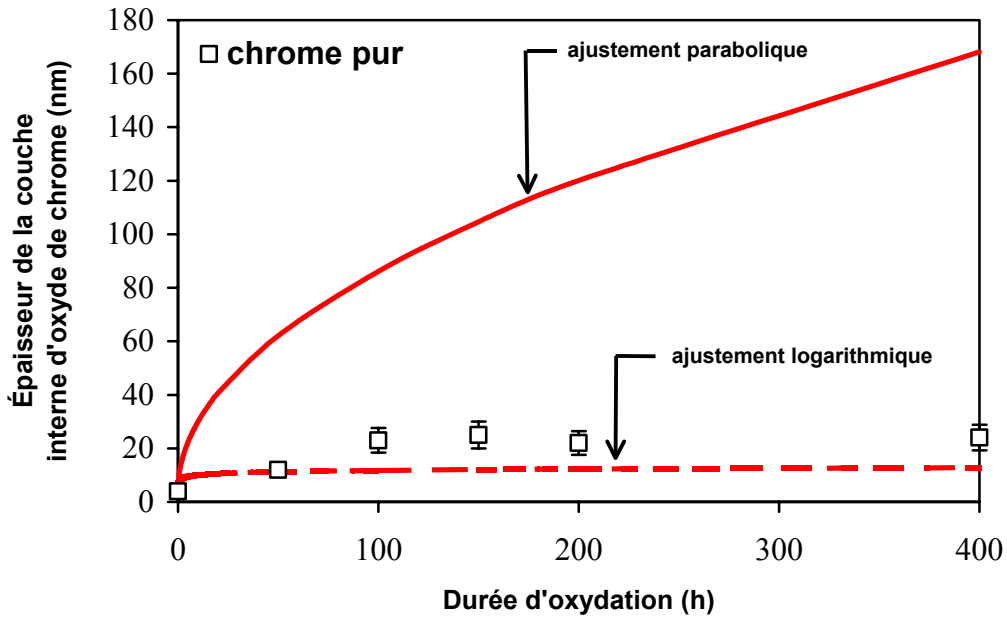
La Figure V-1-b présente les ajustements cinétiques ainsi que les valeurs expérimentales des épaisseurs de la couche d'oxyde de chrome mesurées entre 0 et 400 heures sur l'alliage 600. La cinétique parabolique engendre une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde beaucoup plus rapide, soit une épaisseur plus importante que celle effectivement mesurée. Nous pouvons donc raisonnablement exclure une cinétique de croissance de la couche interne uniquement contrôlée par de la diffusion. En revanche, l'ajustement logarithmique traduit une cinétique de croissance qui devient très vite quasi nulle. Les épaisseurs deviennent donc rapidement quasi constantes avec la durée d'oxydation (~20 heures). Cette loi de croissance modélise assez correctement les épaisseurs expérimentales obtenues sur l'alliage 600 oxydé dans l'autoclavette dans l'eau à haute température et à haute pression (~10 nm). Ceci nous permet de conclure que les résultats obtenus dans les stades initiaux de croissance peuvent être transposés pour des durées d'oxydation supérieures. Ainsi, il s'avère que l'étude des premiers stades de croissance est primordiale pour la modélisation de la croissance de la couche interne d'oxyde de chrome.

La Figure V-2 rappelle schématiquement les phases de la croissance de la couche d'oxyde de chrome interne, formée sur l'alliage 600, proposé précédemment. Les différentes étapes de l'oxydation sont :

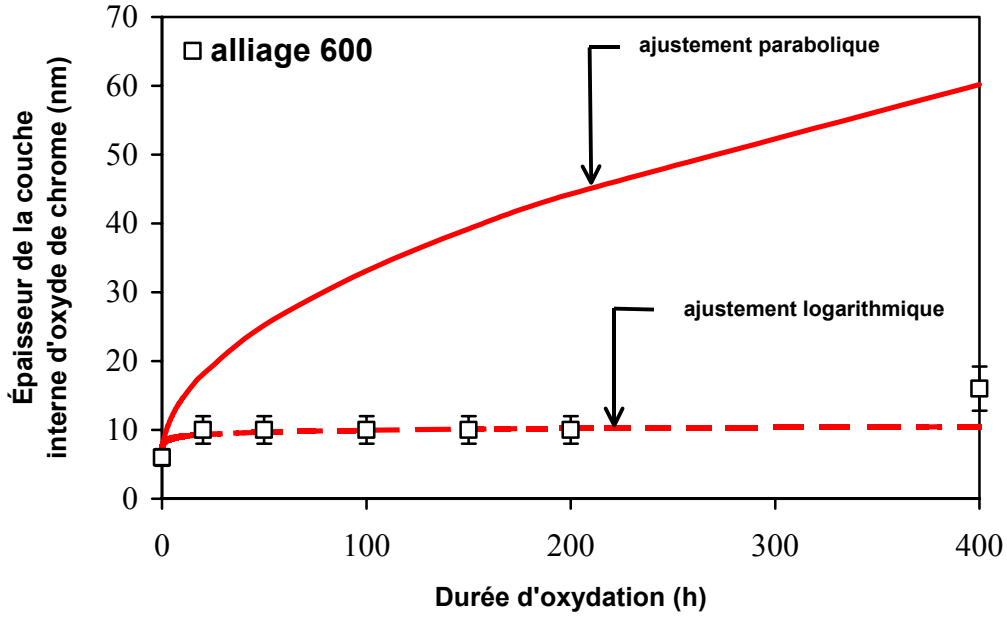
- *Étape 1* : formation rapide d'un film continu d'oxyde de chrome (quelques secondes),
- *Étape 2* : blocage de la croissance du film (durée inférieure à 5 minutes),
- *Étape 3* : reprise de la croissance du film d'oxyde (~20 heures).

Pour l'alliage 690, sur lequel nous avons observé un plateau, mais pas de reprise de l'oxydation, nous pouvons raisonner par analogie. Nous avons montré aux *temps courts*, que l'épaisseur du film d'oxyde de chrome était constante entre 0 et 10 minutes. Aux temps longs, cette épaisseur augmente jusqu'à 400 heures. Ainsi, nous pouvons valider un mécanisme similaire à celui proposé sur l'alliage 600 (Cf Figure V-2). Quelques différences doivent cependant être soulignées :

- *Étape 1 :* la formation du film continu s'effectue sans dissolution initiale significative de nickel, et elle est quasiment instantanée (inférieure à quelques secondes),



a) chrome pur



b) alliage 600

Figure V-1 : Extrapolations, pour des durées comprises entre ~1 heure et 400 heures, des lois cinétiques observées dans les stades initiaux de formation de la couche d'oxyde sur a) le chrome pur et b) l'alliage 600 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) et comparaison avec les données expérimentales obtenues.

- *Étape 2* : la durée du palier correspondant au blocage de la croissance du film d'oxyde est supérieure à celle observée sur l'alliage 600 (la valeur par défaut est la durée maximale d'un essai en micro-autoclave : 10 minutes ; la valeur par excès est la durée minimale d'un essai en autoclavette : quelques heures),
- *Étape 3* : la reprise de la croissance (non observée aux temps courts, mais observée aux temps longs) conduit à des épaisseurs de couche d'oxyde plus importantes (~400 heures).

Nous ne pouvons pas, comme précédemment avec le chrome pur et l'alliage 600, réaliser d'extrapolations à *temps longs* à partir de résultats obtenus à *temps courts*, puisque la reprise de la croissance n'a pas été observée. Mais une comparaison peut être effectuée entre les extrapolations faites sur le chrome pur et les résultats obtenus sur l'alliage 690. Le choix du chrome pur comme élément de comparaison peut se justifier par la teneur en chrome de l'alliage 690 plus élevée que celle de l'alliage 600. Cette extrapolation est présentée dans la Figure V-3.

Les expressions des ajustements utilisés sont alors :

- Ajustement parabolique : $(d_{Cr_2O_3} - 7)^2 = 1{,}06 \cdot t$
- Ajustement logarithmique : $d_{Cr_2O_3} = 0{,}77 \cdot \ln(4{,}06 \cdot t + 1) + 7$

$d_{Cr_2O_3}$ épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (nm)

t durée d'oxydation (min)

Comme dans les cas précédents, l'ordonnée à l'origine a été choisie en considérant l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde de chrome formée sur l'alliage 690 de référence (t=0) soit 7 nm. Cette comparaison nous permet de conclure que les épaisseurs de la couche d'oxyde sont proches de celles attendues par un modèle cinétique de type logarithmique établi à partir des résultats obtenus sur le chrome pur. Pour valider plus complètement ce modèle, des mesures complémentaires seraient à effectuer et nécessiteraient une adaptation du système d'oxydation aux *temps courts* de manière à pouvoir réaliser des oxydations de durée supérieure à 10 minutes, qui ne sont pas réalisables avec le système développé dans ce travail.

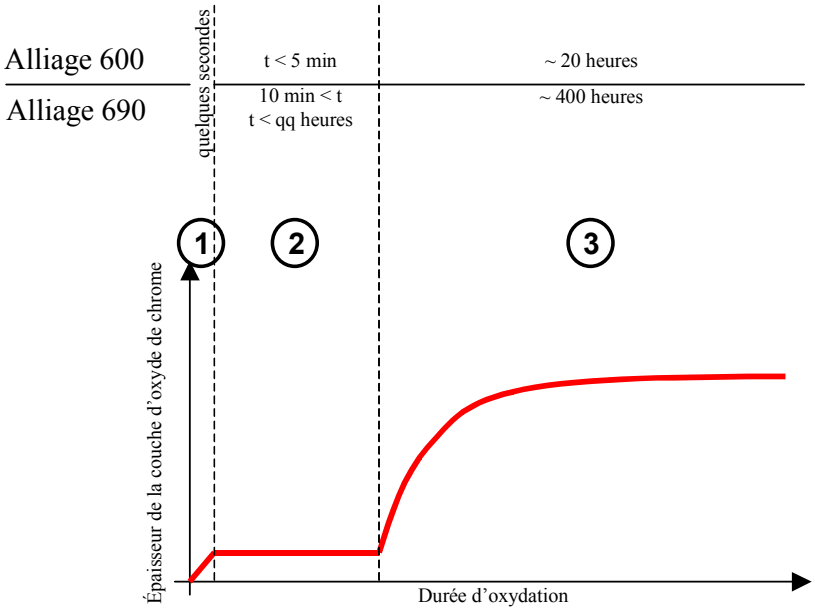


Figure V-2 : Représentation schématique de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 et sur l'alliage 690 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression.

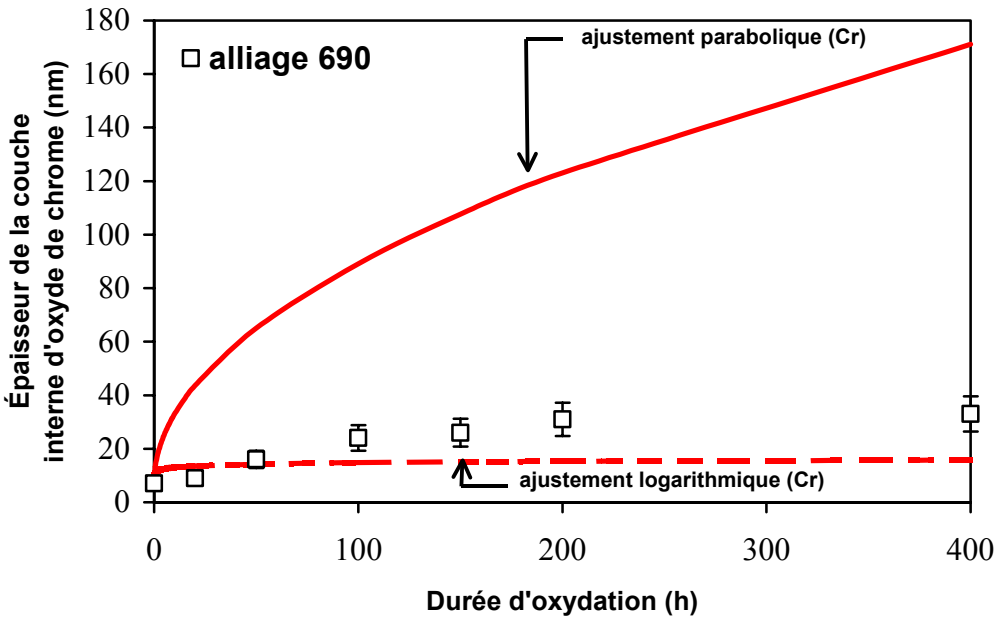


Figure V-3 : Extrapolation pour des durées comprises entre 1 heure et 400 heures des lois cinétiques observées dans les stades initiaux de formation de la couche d'oxyde sur le chrome pur appliqués à l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2)$ = $0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3]$ = 1200 $mg.L^{-1}$ – [LiOH] = 2 $mg.L^{-1}$).

D. Conclusions

Les essais d'oxydation réalisés à *temps courts* (dans le micro-autoclave) et à *temps longs* (dans l'autoclavette) ont permis de caractériser à différents stades les couches d'oxyde formées sur le chrome et les alliages 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression. Les différents constituants de la couche d'oxyde duplex ont été caractérisés (couche externe d'hydroxydes de nickel et de chrome et couche interne d'oxyde de chrome).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés plus en détails à l'évolution de la couche d'oxyde de chrome. A l'issue de cette synthèse, il a été montré que les mécanismes mis en évidence pour les stades initiaux de croissance de la couche d'oxyde pouvaient être transposés aux durées d'oxydation plus longues. Ainsi, il ressort de cette étude que la couche d'oxyde interne, qui se forme dans les premières étapes de l'oxydation, se retrouve ultérieurement pour des oxydations de plusieurs heures à plusieurs centaines d'heures.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les couches d'oxydes formées sur les alliages inoxydables (base fer ou base nickel) en milieu primaire, c'est-à-dire dans l'eau à haute température et à haute pression en présence de lithium, de bore et d'hydrogène dissous, ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Ces études sont motivées par le fait que les tubes des générateurs de vapeur (GV) des centrales nucléaires à eau pressurisée (REP ou PWR) sont protégés par la formation, sur la surface de ces alliages, d'une couche d'oxyde. Cette couche réduit le relâchement des cations provenant de l'alliage dans le circuit du réacteur ; ce relâchement est néfaste car il conduit à l'activation du ^{58}Ni en ^{58}Co, ce qui entraîne des risques d'irradiation du personnel d'entretien. Des risques de corrosion sous contrainte existent pour ces alliages, et ce mode de corrosion met en jeu la rupture localisée de la couche d'oxyde.

Les études antérieures concluent toutes qu'il se forme une couche d'oxyde duplex contenant une couche d'oxyde interne riche en chrome et une couche externe dont la composition et la nature font l'objet de nombreuses spéculations. Les études se sont souvent portées soit sur la croissance globale de la couche de corrosion, sans tenir compte de l'évolution de chacun des constituants élémentaires (couche interne et couche externe), soit sur la mesure du relâchement.

Si la couche interne riche en chrome est la principale protection, il est important de connaître de façon plus détaillée les mécanismes de formation de cette couche. Ainsi les objectifs de notre étude étaient :

- de caractériser les premiers stades d'oxydation en analysant de façon aussi complète que possible les couches d'oxydes formées sur les alliages 600, 690 et 800 (alliages industriels utilisés en centrales nucléaires) dans l'eau à haute température et à haute pression simulant les conditions de fonctionnement des générateurs de vapeur (côté primaire) et de déterminer les mécanismes de croissance,
- d'observer le comportement de ces couches d'oxyde à plus long terme en menant des essais plus classiques en autoclave (autoclavette),
- d'effectuer le lien entre les stades initiaux et les durées plus longues d'oxydation.

Les alliages étudiés étaient de type industriel et polycristallins. Le chrome et le nickel purs ont aussi été étudiés comme matériaux de référence. Ces matériaux ont été étudiés sous forme de coupons polis et oxydés dans l'eau à haute température (325°C) et à haute pression (155.10^5 Pa) en présence de bore (sous forme H_3BO_3 à 1200 $mg.L^{-1}$), de lithium (sous forme LiOH à 2 $mg.L^{-1}$) et d'hydrogène dissous (pression partielle de $0,3.10^5$ Pa correspondant à 35 $cm^3.kg^{-1}$). Ces conditions expérimentales permettent de reproduire les conditions du milieu primaire et de se situer électrochimiquement en dessous du potentiel d'équilibre Ni/NiO dans le diagramme potentiel-pH du nickel à haute température. Les principales techniques d'analyse utilisées étaient la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) en mesure directe, angulaire ou en profil d'abrasion ionique, les mesures (dosage de l'oxygène) par réaction nucléaire (NRA) et la microscopie électronique à balayage (MEB). En complément à ces études, un monocristal d'alliage de type Inconel 600 a été utilisé pour des mesures en microscopie à champ proche : microscopie à effet tunnel (STM) et microscopie à force atomique (AFM).

La principale difficulté de l'étude des premiers stades de formation des couches d'oxyde est d'ordre expérimental. En effet les moyens d'étude classiques (autoclave et boucle à recirculation) ne permettent pas la réalisation d'expériences de courte durée (en dessous d'une dizaine d'heures). Nous avons donc développé un système d'oxydation baptisé "micro-

autoclave" permettant d'atteindre, dans les conditions du milieu primaire, des durées d'oxydation de quelques secondes à 10 minutes. Le système a été réalisé en titane pour limiter la dissolution d'éléments d'alliage de l'autoclave et donc la contamination des surfaces étudiées. Une autre caractéristique importante de ce nouveau système est qu'il permet de réaliser des oxydations de coupons d'alliage (ou de métaux purs) dont la surface est préalablement préparée sous ultravide et qui peuvent être, après oxydation, transférés sous une atmosphère inerte (argon), puis analysés par XPS. Ceci permet de réduire fortement la contamination et la modification de la surface par l'atmosphère.

L'étude des premiers stades de l'oxydation dans l'eau à haute température et à haute pression, entre 0 et ~10 minutes, du chrome pur et des alliages 600, 690 et 800 a montré que la couche formée possède un caractère duplex, sauf dans le cas du nickel. Pour ce métal, la couche de corrosion est uniquement formée d'hydroxyde de nickel dont l'épaisseur est constante (~2 nm) avec la durée d'oxydation. Dans le cas du chrome, la couche est formée d'une couche interne d'oxyde de chrome et d'une couche externe d'hydroxyde de chrome. L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la durée d'oxydation (de 2,1 à 4,5 nm entre ~0 et 7 minutes). La couche externe est constante à ~3 nm. En ce qui concerne les alliages 600 et 690, la couche interne est composée d'oxyde de chrome et la couche externe d'hydroxyde de nickel (alliage 690) et d'hydroxyde de nickel et de chrome (alliage 600). Des traces d'oxyde riche en fer (type Fe_2O_3) ont été détectées en surface. La couche d'oxyde est toujours plus épaisse sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600. La structure de la couche d'oxyde de chrome, observée par STM, se distingue par un caractère fortement cristallin, et les paramètres de maille obtenus en résolution atomique sur la couche d'oxyde seraient compatibles avec les paramètres de l'oxyde de chrome Cr_2O_3. C'est la première fois que le caractère cristallin de cette couche d'oxyde est mis en évidence dans les premiers stades d'oxydation. Un mécanisme a été proposé, concernant l'oxydation de l'alliage 600, grâce aux évolutions des épaisseurs de chaque constituant (oxyde de chrome, hydroxyde de nickel et hydroxyde de chrome). Ce mécanisme comporte trois étapes. La première consiste en la formation rapide d'une couche d'oxyde de chrome continue avec une dissolution de nickel dans la solution. Une couche externe d'hydroxyde de chrome est observée en surface. La croissance de la couche interne d'oxyde est alors temporairement bloquée. Lors de la reprise de l'oxydation, la couche est progressivement deshydroxylée au profit de la croissance de la couche interne d'oxyde de chrome. Dès cette reprise de croissance, il apparaît alors en surface de l'hydroxyde de nickel de façon significative. La durée du palier précédant la reprise de croissance est compatible avec la durée nécessaire à la diffusion des deux espèces cationiques, chrome et nickel, à travers la couche d'oxyde. La diffusion du fer à travers la couche d'oxyde doit aussi être envisagée, puisqu'il n'a pas été observé d'enrichissement en fer sous la couche d'oxyde. Pour deshydroxyler la couche de surface, du chrome sous la couche d'oxyde est consommé, augmentant ainsi la teneur relative en nickel dans l'alliage sous-jacent. Ce mécanisme semble être transposable au cas de l'alliage 690. En effet, l'épaisseur de la couche interne d'oxyde de chrome formée sur l'alliage 690 est constante entre 0 et 10 minutes d'oxydation, ce qui pourrait correspondre à la deuxième étape du mécanisme proposé pour l'alliage 600. Toutefois la grande différence est l'absence de dissolution du nickel en solution lors de la formation de la couche initiale (première étape). En effet, la teneur en nickel sous la couche reste toujours supérieure à la teneur nominale. Le rôle bénéfique du chrome semble mis en évidence sur l'alliage 690 puisqu'il permet de former plus rapidement une couche plus épaisse d'oxyde de chrome, qui joue un rôle de "barrière de diffusion" à travers laquelle le passage du nickel serait ralenti. La faible teneur en chrome dans l'alliage 600 ne permet pas de former instantanément une couche d'oxyde d'épaisseur suffisante pour lui conférer un rôle de barrière "efficace", ce qui entraîne un relâchement initial important de nickel dans la solution. La comparaison entre l'alliage 600 polycristallin et l'alliage 600 monocristallin n'a pas mis en évidence un rôle prépondérant des joints de grains de l'alliage. Enfin, l'alliage 800

forme en surface une couche duplex avec une couche interne d'oxyde riche en chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel et d'oxyde de fer (Fe_3O_4). La couche externe est déjà sous forme de cristallites dès 8 minutes d'oxydation.

L'étude de la surface de ces matériaux pour des durées d'oxydation plus élevées, jusqu'à 400 heures, en autoclave d'essai classique (autoclavette) montre que la couche d'oxyde est duplex avec, dans le cas du chrome, une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe d'hydroxyde de nickel. La présence d'hydroxyde de nickel en surface résulte de la saturation du milieu en espèces chimiques, principalement des cations issus de la dissolution du matériau constitutif de l'autoclave (alliage 690). Sur les alliages 600 et 690, il se forme une couche d'oxyde duplex avec une couche interne d'oxyde de chrome et une couche externe composée de fines cristallites d'hydroxyde de nickel et de plus gros cristaux d'oxyde de fer. Comme pour les premiers stades d'oxydation, l'épaisseur totale de la couche d'oxyde est plus élevée sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600. La combinaison des trois techniques d'analyse (XPS, NRA, et MEB) a permis de bien caractériser les deux constituants de la couche d'oxyde (externe et interne). La couche d'oxyde de chrome interne atteint rapidement (dès 20 heures) une épaisseur constante sur l'alliage 600 (~10 nm), alors que sur l'alliage 690, 200 heures sont nécessaires pour que la cinétique de croissance ralentisse ; l'épaisseur de la couche interne est alors de 30 nm. L'épaisseur de la couche externe, formée d'hydroxyde de nickel sous forme de cristallites, nécessite aussi une durée plus élevée pour se stabiliser sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600 (50 heures pour l'alliage 600 et 100 heures pour l'alliage 690), traduisant ainsi l'effet d'alliage. Toutefois, la couche externe résulte de deux paramètres : la saturation du milieu et la nature du matériau sous-jacent. Dans la pratique, en centrale, cette couche dépend aussi de la conception de la centrale (choix des matériaux) et de la conduite de la tranche (chimie primaire, purification…).

Une bonne corrélation a été obtenue en extrapolant les résultats des *temps courts* sur les *temps longs*. Les cinétiques de croissance de la couche interne d'oxyde ont pour point commun une loi de croissance simple de type logarithmique direct. Ces résultats ont été observés sur le chrome pur et sur l'alliage 600. La tentative d'ajustement des lois de croissance issues des premiers stades d'oxydation mesurées sur le chrome, et appliquées à l'alliage 690 montre un accord acceptable mais qui reste à démontrer par des essais complémentaires à des temps intermédiaires, entre 10 minutes et 1 heure par exemple. Le mécanisme d'oxydation de l'alliage 690 proposé ici pourrait ainsi être confirmé.

La limitation actuelle du micro-autoclave dépend uniquement de la taille de l'autoclave en amont puisque le maintien en température s'effectue en contrôlant le débit de la solution. Les pertes de chaleur sont importantes et nécessitent un débit très élevé (1 litre de solution par minute d'oxydation). Un apport de chaleur extérieur pourrait être effectué de manière à compenser la perte issue du micro-autoclave. Ceci permettrait de réduire le débit du fluide à travers le micro-autoclave et donc de poursuivre l'oxydation au-delà de la limite actuelle de 10 minutes. Il serait alors aussi envisageable de raccorder le système à une boucle à recirculation, dont le débit de circulation est trop faible par rapport au débit nécessaire actuellement. De plus des modifications du micro-autoclave pourraient être envisagées pour effectuer des mesures électrochimiques au cours des premiers stades d'oxydation. Avec le système actuel, d'autres études complémentaires seraient réalisables, en faisant varier certains paramètres : température, pression partielle d'hydrogène, composition chimique du milieu (bore, lithium, ajout de zinc). En conclusion, nous avons montré le très grand potentiel des essais à *temps courts* et nous pensons que le système mis au point pourrait être à l'avenir fortement valorisé.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma général d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP) et d'un générateur de vapeur (GV), document Framatome ANP. 13
Figure 2 : Phénomènes chimiques entre une surface et le milieu oxydant, document Framatome ANP. 14
Figure I-1 : Représentation schématique des couches d'oxydes formées sur les différents matériaux considérés en milieu aqueux à haute température, d'après [21-23]. 20
Figure I-2 : Transport des ions et des électrons dans la couche d'oxyde lors de la corrosion sèche sous oxygène à haute température. 25
Figure I-3 : Mécanismes schématiques des transports et réactions d'espèces au sein de la couche d'oxyde, d'après Macdonald [62]. 26
Figure I-4 : Phénomènes de transport d'espèces aux joints de grain durant l'oxydation dans l'eau à haute température [22]. 29
Figure I-5 : Modèle de croissance des couches d'oxydes formées sur des aciers inoxydables dans l'eau à haute température exposés a) en milieu saturé, puis b) en milieu insaturé et exposés c) en milieu insaturé, puis d) en milieu saturé, d'après Lister [25]. 30
Figure I-6 : Modèle représentant les différents stades de croissance des couches d'oxyde sur des tubes électropolis en alliage 600, oxydé en milieu primaire à 325°C, d'après Gardey [55]. 31
Figure I-7 : Cinétique de croissance des couches d'oxyde sur des surfaces électropolies d'alliage 600, oxydées en milieu primaire à 325°C. Les différents stades du modèle sont repérés de 1 à 6, d'après Gardey [55]. 32
Figure I-8 : Corrélation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux pour l'alliage 690, d'après Carrette [53]. 34
Figure I-9 : Influence de la température du milieu oxydant sur la perte de masse d'alliages inoxydables (Inconel 600, Inconel 690 et Incoloy 800), d'après [55]. 36
Figure I-10 : Comparaison de l'évolution en fonction du pH de la constante d'oxydation k_p pour un acier et un acier inoxydable 304L et la limite de solubilité de Fe_3O_4, d'après [22,23]. 37
Figure I-11 : a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome α-Cr_2O_3 (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001]. 38
Figure II-1 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 600, coulée WF 422, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%). 44
Figure II-2 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 690, coulée WH 714, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%). 45
Figure II-3 : Micrographie optique de la coupe transverse d'un tube en alliage 800, coulée RC 545, après attaque électrochimique dans un mélange de 50% d'acide chlorhydrique à 20% et 50% d'acide acétique (50%). 46
Figure II-4 : Micrographie optique d'un alliage 600 avant et après polissage mécanique. 47
Figure II-5 : Image topographique AFM de la surface du monocristal d'alliage 600 après polissage mécanique. 48
Figure II-6 : Dispositif de polissage électrolytique des monocristaux d'alliage 600. 49
Figure II-7 : Image topographique AFM de la surface du monocristal après polissage électrolytique de a) 8 minutes, b) 16 minutes et c) 25 minutes. 49
Figure II-8 : Image topographique STM de la surface du monocristal après recuit sous hydrogène. 50
Figure II-9 : Schéma du micro-autoclave. 51
Figure II-10 : Porte-échantillon du micro-autoclave (taille réelle). 52
Figure II-11 : Chambre d'oxydation avec porte-échantillon mis en place. 52
Figure II-12 : Bouteille de transport du porte-échantillon (joints toriques non présents). 53
Figure II-13 : Bouteille de transport mise en place lors de l'insertion ou du retrait du porte-échantillon de la chambre d'oxydation. 53
Figure II-14 : Schématisation d'un transfert du porte-échantillon de la bouteille de transport vers la chambre d'oxydation. 54
Figure II-15 : Dispositif expérimental. 57
Figure II-16 : Montage expérimental. 58
Figure II-17 : Exemple de courbes de température et de pression obtenues lors d'un essai en micro-autoclave. 58
Figure II-18 : Schéma du nouvel accumulateur conçu pour l'autoclavette. 59
Figure II-19 : Montage de l'autoclavette. 61
Figure II-20 : Principe de la photoémission :a) schéma du spectromètre (d'après Thermo VG Scientific), b) schéma de principe de la photoémission. (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction). 63
Figure II-21 : Schéma de répartition des énergies dans l'échantillon et dans le spectromètre, l'énergie de liaison étant référencée par rapport au niveau de Fermi. (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction). 63
Figure II-22 : Bâti XPS ultravide et boîte à gant permettant le transfert sous atmosphère inerte. 64
Figure II-23 : Les principaux constituants d'un accélérateur de type Van de Graaff. 73
Figure II-24 : Représentation schématique du dosage de l'oxygène lors de l'analyse par réaction nucléaire. 73
Figure II-25 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. 75
Figure II-26 : Représentation schématique du fonctionnement du STM en mode courant constant. 75
Figure II-27 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique. 76
Figure III-1 : Spectres XPS enregistrés sur : a) le niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ d'un échantillon de chrome oxydé pendant 3,9 minutes dans le micro-autoclave et b) le niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ d'un échantillon de nickel pur oxydé pendant 4,8 minutes dans le micro-autoclave. Source de rayons X Al Kα. 81
Figure III-2 : Spectre XPS « général » enregistré sur un échantillon d'alliage 600 oxydé pendant 1,2 minutes dans le micro-autoclave. Source de rayons X Mg Kα. 81
Figure III-3 : Spectres XPS des niveaux de cœur du a) nickel 2p, b) chrome 2p, c) fer 2p, d) carbone 1s, e) bore 1s et f) lithium 1s pour un échantillon d'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. Source de rayons X Mg Kα. 83
Figure III-4 : Spectre XPS du niveau de cœur Ni 2p pour un échantillon en Inconel 600 oxydé pendant 8,2 minutes dans l'eau à haute température et à haute pression. 85
Figure III-5 : Spectres XPS du niveau de cœur Ni 2p enregistrés sur un échantillon de nickel pur oxydé en micro-autoclave pendant 2,2 minutes dans les conditions nominales du milieu primaire : angle d'émergence des photoélectron de 90° et 45°. Source de rayons X Al Kα. 87
Figure III-6 : Spectres XPS du niveau de cœur NI 2p enregistré sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 1 minute en micro-autoclave dans une solution d'eau pure (sans bore) à haute température et à haute pression. 87
Figure III-7 : Spectres XPS décomposés du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ pour les échantillons de a) nickel pur oxydé 25 min in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), b) nickel pur oxydé 24 heures ex situ (air ambiant du laboratoire à température ambiante), c) nickel pur oxydé pendant 4,8 minutes dans le micro-autoclave, d) alliage 600 oxydé 25 minutes in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à

température ambiante), e) alliage 600 oxydé 24 heures ex situ (air ambiant du laboratoire à température ambiante) et f) alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave pendant 6,5 minutes. Source de rayons X Al Kα pour a), b) et c). 88
Figure III-8 : Spectres XPS décomposés du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ pour un échantillon de a) chrome oxydé in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), b) chrome oxydé en micro-autoclave sans bore pendant 1,4 minutes, c) chrome oxydé en micro-autoclave pendant 1,4 minutes, d) alliage 600 oxydé in situ (10^{-4} Pa d'O_2 à température ambiante), e) alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1 minute et f) alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. Source de rayons X Al Kα pour a) et b). 91
Figure III-9 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ pour l'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant a) 0,4 minute et b) 5,6 minutes. 93
Figure III-10 : Spectres XPS du niveau de cœur B 1s pour le nickel oxydé en micro-autoclave pendant a) 2,2 minutes et b) 4,8 minutes : mise en évidence des deux énergies de liaison observées sur la région du bore 1s. Source de rayons X Al Kα. 94
Figure III-11 : Spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 1,2 minutes dans le micro-autoclave. 96
Figure III-12 : Spectres XPS des niveaux de cœur a) Ni $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) O 1s enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 600 oxydé 8,2 minutes dans le micro-autoclave. 97
Figure III-13 : Représentation schématique de la surface modélisée pour les calculs d'épaisseurs équivalentes. 98
Figure III-14 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) Ni $2p_{3/2}$, b) C 1s, c) B 1s et d) O 1s pour un échantillon de nickel pur oxydé en micro-autoclave pendant 2,2 minutes. Source de rayons X Al Kα. 101
Figure III-15 : Comparaison des spectres XPS de la région Ni $2p_{3/2}$ enregistrés sur un échantillon de nickel pur oxydé dans le micro-autoclave pendant a) 2,2 minutes, b) 4,8 minutes et c) 10,6 minutes. Source de rayons X Al Kα. 103
Figure III-16 : a) Cinétique d'oxydation du nickel dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseur équivalente. 103
Figure III-17 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) chrome $2p_{3/2}$, b) carbone 1s, c) bore 1s et d) oxygène 1s pour un échantillon de chrome pur oxydé en micro-autoclave pendant 0,9 minute. 105
Figure III-18 : Spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°), sur un échantillon de chrome oxydé 0,3 minute dans le micro-autoclave. 105
Figure III-19 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Cr 2p enregistrés sur un échantillon de chrome oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,3 – 0,9 – 1,4 et 7 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ des essais de 0,3 et 7 minutes. 106
Figure III-20 : a) Cinétique d'oxydation du chrome dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes. 106
Figure III-21 : Spectres XPS décomposés des régions a) Ni $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$, c) Fe $2p_{3/2}$, d) C 1s, e) B 1s et f) O 1s pour un échantillon d'alliage 600 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. 109
Figure III-22 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Ni 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 600 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,4 – 1,2 – 1,8 – 4,4 – 5,6 – 6,5 - et 8,2 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ des essais de 0,4 – 1,2 et 8,2 minutes. 110
Figure III-23 : a) Comparaison des spectres XPS de la région Cr 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 600 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,4 – 1,2 – 1,8 – 4,4 – 5,6 – 6,5 - et 8,2 minutes, b) Décompositions élémentaires des spectres XPS du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ des essais de 0,4 – 1,2 et 8,2 minutes. 111
Figure III-24 : a) Cinétique d'oxydation de l'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes. 113
Figure III-25 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur un alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave. 114
Figure III-26 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave pendant 6,5 minutes. 114
Figure III-27 : Spectres XPS décomposés des régions a) Ni $2p_{3/2}$,, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) O 1s enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 45°) sur un échantillon d'alliage 690 oxydé 2,6 minutes dans le micro-autoclave. 116
Figure III-28 : Comparaison des spectres XPS de la région a) Ni 2p et b) Cr 2p enregistrés sur un échantillon d'alliage 690 de référence et oxydé dans le micro-autoclave pendant 0,2 – 0,5 – 0,8 – 0,9 – 2,2 – 2,6 et 7,9 minutes. 117
Figure III-29 : a) Cinétique d'oxydation de l'alliage 690 dans les conditions d'essai nominales, b) Représentation schématique du modèle de surface utilisé pour les calculs d'épaisseurs équivalentes. L'indication barre correspond à la nuance WF887 et tube à la nuance WH 799, les autres échantillons correspondent à la nuance WH714. 118
Figure III-30 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur un alliage 690 oxydé dans le micro-autoclave. 119
Figure III-31 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface de l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave pendant 8 minutes. 120
Figure III-32 : Spectres XPS décomposés des niveaux de cœur a) Fe $2p_{3/2}$, b) Cr $2p_{3/2}$ et c) Ni$2p_{3/2}$ pour un échantillon d'alliage 800 oxydé en micro-autoclave pendant 1,2 minutes. 121
Figure III-33 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave. 122
Figure III-34 : Spectres XPS décomposés des niveaux Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, et Fe $2p_{3/2}$,enregistrés sur le monocristal d'alliage 600, Ni-19Cr-7Fe, après oxydation dans le micro-autoclave pendant a) 1,0 minute et b) 3,0 minutes. 124
Figure III-35 : Cinétique d'oxydation du monocristal d'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales. 125
Figure III-36 : Évolution de la concentration atomique sous la couche d'oxyde formée sur le monocristal d'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave. 125
Figure III-37 : Images topographiques STM de la surface d'un échantillon monocristallin d'alliage de type Inconel 600 (111) oxydé pendant 1 minute en micro-autoclave : a) V_t=900 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; b) V_t=800 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; c) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; d) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=1 nm ; e) V_t=52,3 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=0,1 nm ; f) V_t=54 mV, I_t=0,14 nA, ΔZ=0,2 nm. 127
Figure III-38 : Images topographiques STM de la surface d'un échantillon monocristallin d'alliage de type Inconel 600 (111) oxydé pendant 3 minutes en micro-autoclave : a) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; b) V_t=150 mV, I_t=0,7 nA, ΔZ=3 nm ; c) V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=1 nm ; d) V_t=168 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; e) V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=3 nm ; f) .V_t=600 mV, I_t=0,3 nA, ΔZ=1 nm. 129
Figure III-39 : Récapitulatif des résultats obtenus lors des essais en micro-autoclave sur le nickel, le chrome et les alliages 600, 690 et 800. 132
Figure III-40 : Ajustements parabolique, logarithmique et logarithmique inverse de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne de chrome formée sur le chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression dans le micro-autoclave. 133
Figure III-41 : Diagrammes potentiel-pH à 300°C a) du chrome et b) du nickel, calculés pour une concentration en espèces dissoutes de 10^{-6} mol.L^{-1} [109,110]. 136

Figure III-42 : Diagramme de prédominance du nickel dissout en solution à 300°C avec une concentration totale de 10^{-6} mol.L^{-1} [109]. 137
Figure III-43 : Cinétique de croissance des couches d'oxyde formées sur l'alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression. 137
Figure III-44 : Représentation schématique du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 dans l'eau à haute température et à haute pression. 138
Figure III-45 : Cinétique de relâchement de l'alliage 690 à l'état de réception, à l'état écroui et à l'état électropoli oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression dans une boucle à recirculation (TITANE) d'après[50,53]. 140
Figure III-46 : Ajustements parabolique, logarithmique et logarithmique inverse de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave, au cours de l'Étape 3. 143
Figure IV-1 : Évolutions de a) la température, b) la pression totale et c) la pression partielle d'hydrogène au cours d'un essai d'oxydation dans l'autoclavette. 152
Figure IV-2 : Exemple de profil XPS réalisé à l'aide de la fonction NLLSF sur le niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$ d'un échantillon de chrome pur oxydé pendant 0 heure (essai de référence, voir texte). Source de rayons X Al Kα. 155
Figure IV-3 : Définition de l'interface oxyde/métal (Cr_2O_3/Cr). 158
Figure IV-4 : Corrélation linéaire entre l'épaisseur équivalente déterminée par NRA et la durée de décapage mesurée à l'interface sur le profil de l'oxygène (Cr_2O_3/Cr). 158
Figure IV-5 : Observation en microscopie électronique à balayage de la morphologie de la surface du chrome pur oxydé dans l'autoclavette pendant 200 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 159
Figure IV-6 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, du chrome pur oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 160
Figure IV-7 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Cr $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Fe $2p_{1/2}$ et O 1s, enregistrés sur un échantillon de chrome oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), avant et après 33 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 161
Figure IV-8 : Spectre XPS décomposé du niveau de cœur du Ni $2p_{3/2}$ enregistré sur la surface du chrome pur, oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), après 1,5 minutes de décapage. Source de rayons X Al Kα. 162
Figure IV-9 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur le chrome pur a) oxydé 50 heures et b) de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 163
Figure IV-10 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur le chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression. 165
Figure IV-11 : Cinétique d'oxydation du chrome pur oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 165
Figure IV-12 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 600 oxydé dans l'autoclavette pendant 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 166
Figure IV-13 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 600, oxydé dans l'autoclavette pendant a) 50 heures et b) 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 167
Figure IV-14 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 600 oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 167
Figure IV-15 : Évolution des spectres XPS, correspondant aux régions des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p au cours du décapage ionique (39 décapages entraînant un total de 63 minutes), enregistrés sur la surface de l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 168
Figure IV-16 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$ et O 1s, enregistrés sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}), avant et après 70 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 169
Figure IV-17 : Profil XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 a) de référence et b) oxydé 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 171
Figure IV-18 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 172
Figure IV-19 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 173
Figure IV-20 : Cinétiques d'oxydation de l'alliage 600 dans les conditions d'essai nominales (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 173
Figure IV-21 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface d'alliage 690 oxydé dans l'autoclavette pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 175
Figure IV-22 : Observation en microscopie électronique à balayage de la surface de l'alliage 690 pour l'oxydation de référence en autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 175
Figure IV-23 : Analyse EDS de la surface de alliage 690 pour l'oxydation de référence en autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 176
Figure IV-24 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 690, oxydé dans l'autoclavette (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) pendant a) 50 heures, b) 100 heures, c) 150 heures et d) 400 heures. 176
Figure IV-25 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 690 oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 177
Figure IV-26 : Évolution des spectres XPS correspondant aux régions des niveaux de cœur Ni 2p et Cr 2p au cours du décapage ionique (41 décapages entraînant un total de 327 minutes), enregistrés sur la surface de l'alliage 690 oxydé pendant 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 178
Figure IV-27 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, du Cr $2p_{3/2}$ et de O 1s, enregistrés sur la surface initiale avant décapage et sur la surface après 72 minutes de décapage de l'alliage 690 oxydé pendant 100 heures

(325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 179
Figure IV-28 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 a) de référence et b) oxydé pendant 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 181
Figure IV-29 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 oxydé pendant a) 50 heures et b) 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 182
Figure IV-30 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression. 183
Figure IV-31 : Cinétiques d'oxydation de l'alliage 690 dans les conditions d'essai nominales (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 184
Figure IV-32 : Observation en microscopie électronique à balayage de la morphologie de la surface d'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette : essai de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 185
Figure IV-33 : Observations en microscopie électronique à balayage de l'évolution morphologique de la surface de l'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette pendant a) 20 heures, b) 50 heures, c) 150 heures et d) 400 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 186
Figure IV-34 : Analyse statistique des images MEB représentant la distribution en fonction de la taille des cristaux présents en surface de l'alliage 800 oxydé pendant 50 heures (■) et 150 heures (■) (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 187
Figure IV-35 : a) Observation par microscopie électronique à balayage d'un nitrure de titane dans l'alliage 800 oxydé 20 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) et b) Analyses EDS correspondante. 187
Figure IV-36 : Analyse EDS de la surface d'alliage 800 oxydé dans l'autoclavette pendant 150 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 188
Figure IV-37 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 189
Figure IV-38 : Spectres XPS des niveaux de cœur Fe 2p, Ni 2p, O 1s et Cr2p enregistrés sur la surface de l'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) : a) avant décapage ionique et b) après 5 minutes de décapage ionique. Source de rayons X Mg Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 190
Figure IV-39 : Évolution des spectres XPS décomposés de la région Fe 2p$_{3/2}$ pour l'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) avant décapage et après 5 minutes de décapage. Source de rayons X Mg Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 191
Figure IV-40 : Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p$_{3/2}$ enregistrés à deux angles d'émergence des photoélectrons (90° et 20°), sur l'échantillon d'alliage 800 de référence (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Mg Kα. 191
Figure IV-41 : Spectres XPS expérimentaux et décomposés des niveaux de cœur Ni 2p3/2, Cr 2p3/2 et O 1s, enregistrés sur la surface initiale avant décapage et sur la surface après 190 minutes de décapage de l'alliage 800 oxydé pendant 20 heures (325°C – 155.105 Pa – p(H2) = 0,3.105 Pa – [H3BO3] = 1200 mg.L-1 – [LiOH] = 2 mg.L-1). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 193
Figure IV-42 : Profils XPS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé pendant a) 20 heures et b) 50 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 194
Figure IV-43 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression et influence de l'abrasion ionique. 195
Figure IV-44 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression. 196
Figure IV-45 : Comparaison des cinétiques d'oxydation déterminées par les mesures d'épaisseurs totales d'oxyde calculées à partir des résultats NRA du chrome et des alliages 600, 690 et 800, oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 197
Figure IV-46 : Analyse des signaux XPS du Ni2p$_{3/2}$ métallique et hydroxydé : influence de la réduction préférentielle de Ni^{2+} en Ni° et comparaison avec le profil expérimental XPS enregistré sur l'alliage 600 oxydé pendant 100 heures (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). Source de rayons X Al Kα et conditions de pulvérisation du Tableau IV-2. 199
Figure IV-47 : Récapitulatifs des cinétiques d'oxydation a) du chrome pur, b) de l'alliage 600 et c) de l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 201
Figure IV-48 : Estimation du relâchement maximal possible en nickel dans la solution calculé à partir des épaisseurs de la couche interne d'oxyde de chrome. 202
Figure V-1 : Extrapolations, pour des durées comprises entre ~1 heure et 400 heures, des lois cinétiques observées dans les stades initiaux de formation de la couche d'oxyde sur a) le chrome pur et b) l'alliage 600 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}) et comparaison avec les données expérimentales obtenues. 211
Figure V-2 : Représentation schématique de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 et sur l'alliage 690 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression. 212
Figure V-3 : Extrapolation pour des durées comprises entre 1 heure et 400 heures des lois cinétiques observées dans les stades initiaux de formation de la couche d'oxyde sur le chrome pur appliqués à l'alliage 690 oxydé dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – p(H_2) = 0,3.10^5 Pa – [H_3BO_3] = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 213

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition chimique moyenne des alliages (% massique). 17
Tableau I-2 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés par voie électrochimique. 19
Tableau I-3 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés en phase gazeuse. 19
Tableau I-4 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression. 21
Tableau I-5 : Caractéristiques des oxydes formés sur des alliages inoxydables oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression. 22
Tableau I-6 : Coefficient de Pilling-Bedworth de différents oxydes (20°C). 23
Tableau II-1 : Composition chimique du monocristal de type "alliage 600", en % massique. 43
Tableau II-2 : Composition chimique de l'alliage 600, coulée WF 422, en % massique. 44
Tableau II-3 : Composition chimique de l'alliage 690, coulée WH 474, en % massique. 45
Tableau II-4 : Composition chimique de l'alliage 800, coulée RC 545, en % massique. 46
Tableau II-5 : Conditions opératoires des essais d'oxydation. 50
Tableau II-6 : Chronologie d'un essai en micro-autoclave présentant les actions réalisées ainsi que l'état des vannes (O : ouverte, F : fermée). 57
Tableau II-7 : Données physiques utilisées lors des calculs des épaisseurs de monocouche atomique. 70
Tableau II-8 : Libres parcours moyens inélastiques en nm sans considérations structurales pour les niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ et de O 1s dans différents environnements (matrice) lors de l'utilisation d'une source Al Kα (1486,6 eV) ou Mg Kα (1253,6 eV). 71
Tableau II-9 : Libres parcours moyens inélastiques en nm avec considérations structurales pour les niveaux de cœur du Ni $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ et de O 1s dans différents environnements (matrice) lors de l'utilisation d'une source de rayons X Al Kα (1486,6 eV) ou Mg Kα (1253,6 eV). 71
Tableau III-1 : Liste des essais réalisés dans le micro-autoclave. 80
Tableau III-2 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur, PP : pic principal. * l'incertitude plus grande provient de la dispersion des valeurs sur la position du pic. 89
Tableau III-3 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Cr $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. * l'incertitude plus grande provient de la dispersion des valeurs sur la position du pic. 90
Tableau III-4 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. 93
Tableau III-5 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur B 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. 94
Tableau III-6 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur C 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. 94
Tableau III-7 : Paramètres de décomposition élémentaire du niveau de cœur O 1s. El : énergie de liaison, FWHM : largeur à mi-hauteur. 95
Tableau III-8 : Épaisseurs équivalentes des différents constituants de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 800 oxydé dans le micro-autoclave. * mesure effectuée avec des intensités de signaux métalliques très faibles entraînant une plus grande incertitude. ** estimation par rapport aux limites de détection de l'analyse par XPS 122
Tableau III-9 : Épaisseurs équivalentes des différents constituants de la couche d'oxyde formée sur le monocristal de type alliage 600 oxydé dans le micro-autoclave. 123
Tableau III-10 : Potentiels d'abandon calculés de l'alliage et potentiels calculés de l'équilibre Ni/NiO, pour différentes températures caractéristiques. 137
Tableau IV-1 : Liste des essais réalisés dans l'autoclavette. 151
Tableau IV-2 : Paramètres de l'abrasion ionique sous ultravide utilisés lors des profils XPS. 153
Tableau IV-3 : Liste des échantillons utilisés lors de l'étalonnage de la vitesse d'abrasion ionique. 156
Tableau IV-4 : Valeurs numériques du paramètre k pour la conversion des mesures NRA en épaisseurs équivalentes d'oxyde. 157
Tableau IV-5 : Épaisseurs de la couche interne d'oxyde obtenues par XPS et épaisseurs totales de la couche d'oxyde, obtenues par XPS et par NRA sur les alliages 690 oxydés dans l'eau à haute température et à haute pression (325°C – 155.10^5 Pa – $p(H_2)$ = $0,3.10^5$ Pa – $[H_3BO_3]$ = 1200 mg.L^{-1} – [LiOH] = 2 mg.L^{-1}). 180

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **P. MARCUS, J. OUDAR, I. OLEFJORD** - "XPS study of the passive film on nickel" *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **4**, pp. 63-79, (1979).

[2] **G. KURBATOV, E. DARQUE-CERETTI, M. AUCOUTURIER** - "Characterization of hydroxylated oxide film on iron surfaces and its acid-base properties using XPS" *Surf. Interf. Anal.*, **18**, pp. 811-820, (1992).

[3] **P. MARCUS, V. MAURICE** - "STM and AFM studies of passive films" *Mat. Sci. Forum*, **185-188**, pp. 221-232, (1995).

[4] **R. KIRCHHEIM, B. HEINE, H. FISCHMEISTER, S. HOFMANN, H. KNOTE, U. STOLZ** - "The passivity of iron-chromium alloys" *Corros. Sci.*, **29**, pp. 899-917, (1989).

[5] **V. MAURICE, W. P. YANG, P. MARCUS** - "XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(110) single-crystal surfaces" *J. Electrochem. Soc.*, **143**, pp. 1182-1200, (1996).

[6] **P. MARCUS, V. MAURICE** - "X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy studies of thin anodic oxide overlayers on metal and alloy single-crystal surfaces" *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces, Eds. G. Jerkiewicz, M. P. Soriaga, K. Uosaki and A. Wieckowski, American Chemical Society, Washington, DC*, pp. 236-244, (1997).

[7] **S. BERA, S. RANGARAJAN, S. V. NARASIMHAN** - "Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS" *Corros. Sci.*, **42**, pp. 1709-1724, (2000).

[8] **J. M. GRIMAL, P. MARCUS** - "Anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by XPS" *Proceeding of UK Corrosion 88 and Eurocorr*, **III**, pp. 5-14, (1988).

[9] **V. MAURICE, W. P. YANG, P. MARCUS** - "X-ray photoelectron spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy studies of passive film formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces" *J. Electrochem. Soc.*, **145**, pp. 909-920, (1998).

[10] **P. MARCUS, J. M. GRIMAL** - "The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA" *Corros. Sci.*, **33**, pp. 805-814, (1992).

[11] **D. COSTA, W. P. YANG, P. MARCUS** - "AR-XPS Study of the effect of nickel on the formation of stable stratified passive films on stainless alloys" *Proceedings of ECASIA 95, Montreux, Switzerland, 9-13 October 1995, Eds. H.J. Mathieu, B. Reihl and D. Briggs, J. Wiley and Sons, UK*, pp. 143-146, (1996).

[12] **P. MARCUS, W. P. YANG, V. MAURICE** - "Chemical composition and structure of the passive films on FeCrNi(100) single-crystal surfaces by XPS and STM" *Surface Oxide Films, Ed. J.A. Bardwell, Proceedings, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ.*, **96-18**, pp. 1-12, (1996).

[13] **N. S. MCINTYRE, D. G. ZETARUK, D. OWEN** - "XPS Study of the initial growth of oxide films on inconel 600 alloy" *Applications of Surf. Sci*, **2**, pp. 55-73, (1978).

[14] **P. F. BROWNING, M. F. HENRY, K. RAJAN** - "Oxidation mechanisms in relation to high temperature crack propagation properties of alloy 718 in H_2/H_2O/Inert gas environment" *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, pp. 665-678, (1997).

[15] **K. YAMANAKA, Y. MATSUDA** - "Relationship between oxide film structures and corrosion resistance of SUS 304L stainless steel in high temperature pure water" *Corrosion Engineering*, **39**, pp. 283-296, (1990).

[16] **J. C. LANGEVOORT, I. SUTHERLAND, L. J. HANEKAMP, P. J. GELLINGS** - "On the oxide formation on stainless steels AISI 304 and incoloy 800H investigated with XPS" *Appl. Surf. Sci.*, **28**, pp. 167-179, (1987).

[17] **J. E. CASTLE, R. KE, J. F. WATTS** - "Additional in-depth information obtainable from the energy loss features of photoelectron peaks : The oxidation and reduction of an Fe/Cr alloy in oxygen at low partial pressures and ultra high vacuum" *Corros. Sci.*, **30**, pp. 771-798, (1990).

[18] **F. RABBANI** - "Some observations on the morphology and structure of high temperature oxides formed on three superalloys as a result of the superficial application of $Ce(SO_4)_2$" *Surf. Coat. Technol.*, **140**, pp. 67-75, (2001).

[19] **G. C. ALLEN, J. M. DYKE, S. J. HARRIS, A. MORRIS** - "The oxidation of inconel-690 alloy at 600 K in air" *Appl. Surf. Sci.*, **31**, pp. 220-238, (1988).

[20] **H. J. MATHIEU, D. LANDOLT** - "An investigation of thin oxide films thermally grown in situ on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo by auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy" *Corros. Sci.*, **26**, pp. 547-559, (1986).

[21] **E. C. POTTER, G. M. W. MANN** - "Oxidation of mild steel in high-temperature aqueous systems" *Proceeding of the 1st International Congress of metallic corrosion, Butterworth, London*, pp. 417-426, (1961).

[22] **J. ROBERTSON** - "The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel" *Corros. Sci.*, **29**, pp. 1275-1291, (1989).

[23] **J. ROBERTSON** - "The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels" *Corros. Sci.*, **32**, pp. 443-457, (1991).

[24] **R. L. TAPPING, D. DAVIDSON, E. MCALPINE, D. H. LISTER** - "The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steel in lithiated high temperature water" *Corros. Sci.*, **26**, pp. 563-576, (1986).

[25] **D. H. LISTER, R. D. DAVIDSON, E. MCALPINE** - "The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water" *Corros. Sci.*, **27**, pp. 113-140, (1987).

[26] **H. E. HANNINEN, E. JAUHIAINEN, T. STARKMANN** - "Oxidation and decontamination mechanisms of stainless steels studied by electron spectroscopy" *International Atomic Energy Agency*, **SM-264/22**, pp. 421-433, (1982).

[27] **S. B. COULING, L. S. WELCH** - "Characterisation by XPS and AES of oxide films formed on stainless steel 304 under various PWR conditions" *Surf. Interf. Anal.*, **12**, pp. 412-418, (1988).

[28] **N. E. HAKIKI, D. COLIN, O. DE BOUVIER, E. PICQUENARD, G. SAGON, J. CORSET, M. DA CUNHA BELO** - "Study of oxide films formed on nickel base alloys 600, 690 and 316L stainless steel in lithiated water" *Proceedings of the International Symposium Fontevraud III*, **1**, pp. 327-336, (1994).

[29] **M. DA CUNHA BELO, M. WALLES, N. E. HAKIKI, J. CORSET, E. PICQUENARD, G. SAGON, D. NOEL** - "Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316 L in a primary type PWR environment" *Corros. Sci.*, **40**, pp. 447-463, (1998).

[30] **G. F. LI, J. CONGLETON** - "Stress corrosion cracking of a low alloy steel to stainless steel transition weld in PWR primary water at 292°C" *Corros. Sci.*, **42**, pp. 1005-1021, (2000).

[31] **L. GUINARD, O. KERREC, S. GARDEY, D. NOEL** - "Investigation for reducing the release of steam generator materials: experiments and modeling" *JAIF International Conference On Water Chemistry In Nuclear Power Plants*, pp. 483-489, (1998).

[32] **M. DUPIN, P. GOSSER, M. G. WALLS, B. RONDOT, J.-L. PASTOL, S. FATY, M. G. S. FERREIRA, M. DA CUNHA BELO** - "Influence du pH sur les propriétés chimiques et structurales des films d'oxyde formés sur l'acier 316L et les alliages 600 et 690 dans les milieux aqueux à haute température" *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27**, pp. 19-32, (2002).

[33] **O. KERREC, S. GARDEY** - "Comportement en corrosion généralisée et propriétés physico-chimiques des oxydes formés en milieu primaire sur les alliages 600, 690 et 800 : Influence de l'état de surface initial" *Rapport EDF*, (1995).

[34] **N. S. MCINTYRE, R. D. DAVIDSON, T. L. WALZAK, A. M. BRENNENSTÜHL, F. GONZALEZ, S. CORAZZA** - "The corrosion of steam generator surfaces under typical secondary coolant conditions : Effects of pH excursions on the alloy surface composition" *Corros. Sci.*, **37**, pp. 1059-1083, (1995).

[35] **B. STELLWAG** - "The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water" *Corros. Sci.*, **40**, pp. 337-370, (1998).

[36] **A. M. OLMEDO, M. VILLEGAS, M. G. ALVAREZ** - "Corrosion behaviour of alloy 800 in high temperature aqueous solutions: Electrochemical studies" *J. Nucl. Mater.*, **229**, pp. 102-114, (1996).

[37] **D. COSTA, P. MARCUS** - "Modifications of passive films formed on Ni-Cr-Fe alloys with chromium content in the alloy and effect of adsorbed or segregated sulphur" *Modifications of Passive Films Eds. P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam*, pp. 17-25, (1994).

[38] **J. M. GRIMAL** - "Étude par XPS de l'effet antagoniste du soufre et du chrome sur la passivation d'alliages NiCrFe" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (1989).

[39] **T. M. ANGELIU, G. S. WAS** - "The effect of chromium, carbon, and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water" *J. Electrochem. Soc.*, **140**, pp. 1877-1883, (1993).

[40] **P. COMBRADE, M. FOUCAULT, D. VANÇON, P. MARCUS, J. M. GRIMAL, A. GELPI** - "Effect of sulfur on the protective layer on alloys 600 and 690 in low and high temperature environments" *Environmental degradation of materials in nuclear power systems-NACE*, **4**, pp. 79-95, (1989).

[41] **N. S. MCINTYRE, D. G. ZETARUK, D. OWEN** - "X-Ray photoelectron studies of the aqueous oxidation of inconel-600 alloy" *J. Electrochem. Soc.*, **126**, pp. 750-760, (1979).

[42] **M. LECALVAR** - "Oxydation des alliages à base nickel : éléments bibliographiques et expérimentaux" *Rapport Framatome*, (1991).

[43] **A. L. HANSON, H. S. ISSACS, H. W. KRANER** - "Determination of surface oxide compositions on alloy 600 using nuclear analytical techniques" *Corrosion Nace*, **41**, pp. 324-327, (1985).

[44] **G. SUI, J. M. TITCHMARSH, G. B. HEYS, J. CONGLETON** - "Stress corrosion cracking of alloy 600 and alloy 690 in hydrogen/steam at 380°C" *Corros. Sci.*, **39**, pp. 565-587, (1997).

[45] **D. NOEL, L. GUINARD, O. KERREC, P. L. BEC, F. SCHWOEHRER** - "Contribution to understanding of the surface condition effects on nickel alloys release and the role of oxides" *Rapport EDF*, **HT-45/94/026/A**, (1995).

[46] **T. SAKAI, K. AOKI, K. MATSUMO, F. NAKAYASU** - "Study on oxide thin film of alloy 600" *Corrosion 89*, **490**, (1989).

[47] **G. ECONOMY, R. J. JACKO, F. W. PEMENT** - "IGSCC behaviour of alloy 600 steam generator tubing in water or steam tests above 360°C" *Corrosion Nace*, **43**, pp. 727-734, (1987).

[48] **L. GUINARD, C. GABET, T. CZERWIEC, E. RIQUELME, O. KERREC** - "Effect of surface passivation of Inconel 690 on oxidation in primary circuit conditions" *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, **8**, pp. 67-72, (2000).

[49] **L. GUINARD, F. CARRETTE, B. PIERAGGI, O. KERREC** - "Corrosion product release from the corrosion of nickel base alloys in primary water conditions" *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, **8**, pp. 250-252, (2000).

[50] **F. CARRETTE, L. GUINARD, B. PIERAGGI** - "Kinetics corrosion products release from nickel-base alloys corroding in primary water conditions : a new modelling of release" *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, (2002).

[51] **J. PANTER** - "Étude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P. Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage" *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, (2002).

[52] **R. KILIAN, N. WIELING, L. STIEDING** - "Corrosion resistance of SG tubing material Incoloy 800 mod. and Inconel 690 TT" *Werkstoffe und Korrosion*, **42**, pp. 490-496, (1991).

[53] **F. CARRETTE** - "Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée" *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, (2002).

[54] **C. SOUSTELLE, M. FOUCAULT, P. COMBRADE, K. WOLSKI, T. MAGNIN** - "PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects" *Proc. Ninth Int. Symp. on Environmental Degradation of Metals in Nuclear Power Systems—Water Reactors, TMS*, pp. 105-112, (1999).

[55] **S. GARDEY** - "Étude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire, contribution à la compréhension des mécanismes" *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, (1998).

[56] **F. CARRETTE, M. C. LAFONT, G. CHATAINIER, L. GUINARD, B. PIERAGGI** - "Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 °C" *Surf. Interf. Anal.*, **34**, pp. 135-138, (2002).

[57] **J. PANTER, M. FOUCAULT, J.-M. CLOUÉ, P. COMBRADE, B. VIGUIER, E. ANDRIEU** - "Surface layers on Alloys 600 and 690 in PWR primary water: possible influence on stress corrosion crack initiation" *Proceeding of Corrosion 2002*, **Paper 2519**, (2002).

[58] **J. E. CASTLE, H. G. MASTERSON** - "The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solutions" *Corros. Sci.*, **6**, pp. 93-104, (1966).

[59] **J. ROBERTSON, J. E. FORREST** - "Corrosion of carbon steels in high temperature acid chloride solutions" *Corros. Sci.*, **32**, pp. 521-540, (1991).

[60] **N. B. PILLING, R. E. BEDWORTH** - "The oxidation of metals in high temperature" *J. Inst. Met.*, **29**, pp. 530–591, (1923).

[61] **C. WAGNER** - "Theory of the tarnishing process" *Z. Phys. Chem.*, **B21**, pp. 25, (1933).

[62] **C. Y. CHAO, L. F. LIN, D. D. MACDONALD** - "A point defect model for anodic passive films - I. Film growth kinetics" *J. Electrochem. Soc.*, **128**, pp. 1187-1194, (1981).

[63] **L. F. LIN, C. Y. CHAO, D. D. MACDONALD** - "A point defect model for anodic passive films - II Chemical breakdown and pit initiation" *J. Electrochem. Soc.*, **128**, pp. 1194-1198, (1981).

[64] **D. D. MACDONALD, S. R. BIAGGIO, H. SONG** - "Steady-state passive films" *J. Electrochem. Soc.*, **139**, pp. 170-177, (1992).

[65] **G. J. BIGNOLD, R. GARNSEY, G. M. W. MANN** - "High temperature aqueous corrosion of iron development of theories of equilibrium solution phase transport through a porous oxide" *Corros. Sci.*, **12**, pp. 325-332, (1972).

[66] **P. BERGE** - "Mécanisme de l'oxydation des aciers dans l'eau à haute température et de la formation des dépôts d'oxydes" *Proceeding Chimie de l'eau et corrosion aqueuse dans les générateurs de vapeur (conventionnels et nucléaires), Ermenonville*, (1972).

[67] **U. R. EVANS, J. N. WANKLIN** - "Evolution of hydrogen from ferrous hydroxyde" *Nature*, **162**, pp. 27-28, (1948).

[68] **P. L. HARRISON** - "Oxidation by transport through blocking pores" *J. Electrochem. Soc.*, **112**, pp. 235-137, (1965).

[69] **K. GARBETT, J. HENSHAW, H. E. SIMS** - "Hydrogen and oxygen behaviour in PWR primary coolant" *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, **8**, pp. 85-92, (2000).

[70] **C. SOUSTELLE, P. COMBRADE, M. FOUCAULT, A. GELPI, T. MAGNIN** - "A parametric study of PWSCC of Alloy 600 in primary water" *Eurocorr'98*, (1998).

[71] **T. E. RUMMERY, D. D. MACDONALD** - "Prediction of Corrosion Product Stability in High-Temperature Aqueous Systems" *J. Nucl. Mater.*, **55**, pp. 23-32, (1975).

[72] **C. PALACIO, H. J. MATHIEU, V. STAMBOULI, D. LANDOLT** - "XPS study of in-situ oxidation of an Fe-Cr alloy by low pressure oxygen in the presence of water vapor" *Surf. Sci.*, **295**, pp. 251-262, (1993).

[73] **F. DELAUNAY, C. BERTHIER, M. LENGLET, J.-M. LAMEILLE** - "SEM-EDS and XPS studies of high temperature oxidation behaviour of inconel 718" *Mikrochim. Acta*, **132**, pp. 337-343, (2000).

[74] **P. MARCUS, V. MAURICE** - "Comparison of atomic structures of passive films on chromium and ferritic and austenitic stainless steels" *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, **PV 97-26**, pp. 254-265, (1997).

[75] **N. E. HAKIKI, S. BOUDIN, B. RONDOT, M. DA CUNHA BELO** - "The electronic structure of passive films formed on stainless steels" *Corros. Sci.*, **37**, pp. 1809-1822, (1995).

[76] **H. SAHLAOUI, H. SIDHOM, J. PHILIBERT** - "Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys" *Acta Mater.*, **50**, pp. 1383-1392, (2002).

[77] **P. MARCUS, W. P. YANG, V. MAURICE** - "Chemical composition and structure of the passive films on Fe-22Cr(110) single crystal surfaces by XPS an STM" *H.H. Uhlig Memorial Symposium, Eds. F. Mansfeld, A. Asphahani, H. Böhni and R. Latanision, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ , Proceedings of the 186th Electrochemical Society Meeting, Miami Beach, Florida, USA, 9-14 October 1994.*, **94-26**, pp. 102-113, (1994).

[78] **V. MAURICE, W. P. YANG, P. MARCUS** - "XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces" *J. Electrochem. Soc.*, **141**, pp. 3016-3027, (1994).

[79] **S. CADOT** - "Croissance, composition chimique et structure de films minces d'oxyde de chrome formés sur une surface monocristalline de Cr(110). Réactivité vis à vis de la vapeur d'eau" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (2000).

[80] **D. ZUILI** - "Étude *in situ* par microscopie à effet tunnel de la structure de films passifs formés sur Cr(110) et Ni(111) et de la corrosion localisée par piqûres sur Ni(111) passivé" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (1998).

[81] **F. WATARI, J. M. COWLEY** - "The study of oxide formation on (001), (011), (111) and (113) surfaces of Cr thin films using stem-microdiffraction methods" *Surf. Sci.*, **105**, pp. 240-264, (1981).

[82] **A. W. LAUBENGAYER, H. W. MCCUNE** - "New Crystalline Phases in the System Chromium(III) Oxide--Water" *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, pp. 2362-2364, (1953).

[83] **J. H. SCOFIELD** - "Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV" *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, pp. 129-137, (1976).

[84] **D. A. SHIRLEY** - "High resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold" *Phys. Rev. B*, **5**, pp. 4709-4714, (1972).

[85] **H. E. BISHOP** - "Practical peak area measurements in X-ray photoelectron spectroscopy" *Surf. Interf. Anal.*, **3**, pp. 272-274, (1981).

[86] **A. PROCTOR, P. M. A. SHERWOOD** - "Data analysis techniques in X-ray photoelectron spectroscopy" *Anal. Chem.*, **54**, pp. 13-19, (1982).

[87] **G. DEROUBAIX, P. MARCUS** - "X-ray photoelectron spectroscopiy analysis of copper and zinc oxides and sulphides" *Surf. Interf. Anal.*, **18**, pp. 39-46, (1992).

[88] **M. P. SEAH, W. A. DENCH** - "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids" *Surf. Interf. Anal.*, **1**, pp. 2-11, (1979).

[89] "Quantification of AES and XPS" Practical surface analysis (Second Edition) - volume 1 : Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, Eds D. Briggs and M. P. Seah, J. Wiley & Sons, Ltd, pp. 201-255, (1990).

[90] **G. BINNING, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL** - "Surface studies by scanning tunneling microscopy" *Phys. Rev. Lett.*, **49**, pp. 57-61, (1982).

[91] **J. TERSOFF, D. R. HAMANN** - "Theory of the scanning tunneling microscope" *Phys. Rev. B*, **31**, pp. 805-813, (1985).

[92] **N. D. LANG** - "Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope" *Phys. Rev. B*, **34**, pp. 5947–5950, (1986).

[93] **E. DE VITO** - "Étude par spectroscopie XPS et électrochimie de la passivation et de la corrosion localisée d'aciers inoxydables austénitiques traités par implantation ionique de molybdène" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (1992).

[94] **E. W. LAKSONO** - "Étude de l'interaction de l'ammoniac avec des surfaces de Ni(111) pré-traitées sous oxygène et influence de l'hydroxylation" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (2001).

[95] **N. KITAKATSU, V. MAURICE, C. HINNEN, P. MARCUS** - "Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111)" *Surf. Sci.*, **407**, pp. 36-58, (1998).

[96] **I. OLEFJORD, P. MARCUS** - "ESCA Studies of Ni-25 At% Fe Alloy - 1- Surface Preparation Treatments and Oxydation" *Surf. Interf. Anal.*, **4**, pp. 23, (1982).

[97] **E. DE VITO, P. MARCUS** - "XPS study of passive films formed on molybdenum-implanted austenitic stainless steels" *Surf. Interf. Anal.*, **19**, pp. 403-408, (1992).

[98] **A. M. SALVI, J. E. CASTLE, J. F. WATTS, E. DESIMONI** - "Peak fitting of chromium 2p XPS spectrum" *Appl. Surf. Sci.*, **90**, pp. 333-341, (1995).

[99] **H. MA** - "Caractérisation des sites acides sur des couches minces d'oxydes thermique et anodique formés sur chrome monocristallin Cr(110) à l'aide d'une molécule sonde (NH_3)" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (1999).

[100] **V. MAURICE, S. CADOT, P. MARCUS** - "Hydroxylation of ultra-thin films of α-Cr2O3(0001) formed on Cr(110)" *Surf. Sci.*, **471**, pp. 43-58, (2001).

[101] **V. MAURICE, S. CADOT, P. MARCUS** - "XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110)" *Surf. Sci.*, **458**, pp. 195-215, (2000).

[102] **W. P. YANG, D. COSTA, P. MARCUS** - "Resistance to pitting and chemical composition of passive films of a Fe-17%Cr alloy in chloride-containig acid solution" *J. Electrochem. Soc.*, **141**, pp. 2669-2676, (1994).

[103] **W. P. YANG** - "Étude par spectroscopie XPS et électrochimie de la passivation et de la corrosion localisée d'une alliage Fe-17%Cr en présence de chlorures et de thiosulfates" *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (2000).

[104] **H. MA, Y. BERTHIER, P. MARCUS** - "AES, XPS, and TDS study of the adsorption and desorption of NH3 on ultra-thin chromium oxide films formed on chromium single crystal surfaces" *Applied Surface Science*, **153**, pp. 40-46, (1999).

[105] **H. MA, Y. BERTHIER, P. MARCUS** - "NH3 probing of the surface acidity of passive films on chromium" *Corros. Sci.*, **44**, pp. 171-178, (2002).

[106] **A. MACHET, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, P. COMBRADE, P. JOLIVET, P. SCOTT** - "XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water" *Surf. Interf. Anal.*, **34**, pp. 197-200, (2002).

[107] **N. F. MOTT** - "A theory of the formation of protective oxide films on metals, II" *Trans. Faraday Soc.*, **36**, pp. 472-483, (1940).

[108] **N. CABRERA, N. F. MOTT** - "Theory of the oxidation of metals" *Rep. Prog. Phys*, **12**, (1949).

[109] **B. BEVERSKOG, I. PUIGDOMENECH** - "Revised Pourbaix Diagrams for Nickel at 25-300°C" *Corros. Sci.*, **39**, pp. 969-980, (1997).

[110] **B. BEVERSKOG, I. PUIGDOMENECH** - "Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300°C" *Corros. Sci.*, **39**, pp. 43-57, (1997).

[111] **J. W. COBBLE, R. C. MURRAY, P. J. TURNER, K. CHEN** - "High-temperature thermodynamic data for species in aqueous solution" *Rapport EPRI NP-2400, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA*, (1982).

[112] **N. TOTSUKA, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA** - "Effect of electrode potential on the hydrogen-induced IGSCC of alloy 600 in an aqueous solution at 350°C" *Corrosion*, **43**, pp. 734-738, (1987).

[113] **A. F. SMITH** - "The tracer diffusion of transition metals in duplex oxide grown on a T316 stainless steel" *Corros. Sci.*, **21**, pp. 517-529, (1981).

[114] **P. KOFSTAD** - "High temperature oxidation of metals" *J. Wiley & Sons, Ltd*, (1966).

[115] **R. E. LOBNIG, H. P. SCHMIDT, K. HENNESEN, H. J. GRABKE** - "Diffusion of cations in chromia layer grown on iron-base alloys" *Oxid. Met.*, **37**, pp. 81-93, (1992).

[116] **K. S. KIM, N. WINOGRAD** - "X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment" *Surf. Sci.*, **43**, pp. 625-643, (1974).

[117] **A. MACHET** - "Étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) des couches d'oxydes formées dans l'eau sous pression à 360°C sur des alliages 600 et 690" *Rapport DEA, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, (1999).

[118] **A. MACHET, A. GALTAYRIES, P. MARCUS, A. GELPI, C. BRUN, P. COMBRADE** - "Étude par spectroscopie XPS des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température sur des alliages de nickel" *J. Phys. IV*, **11**, pp. Pr01-79-Pr01-88, (2001).

[119] **P. GRAAT, M. A. J. SOMERS** - "Quantitative analysis of overlapping XPS peaks by spectrum reconstruction: determination of the thickness and composition of thin iron oxide films" *Surf. Interf. Anal.*, **26**, pp. 773-782, (1998).

[120] **G. M. W. MANN** - "The oxidation of iron base alloys containing less than 12% in high temperature aqueous solutions" *High temperature, High Pressure, Electrochemistery in aqueous solution, NACE-4, University of Surrey*, pp. 34-47, (1973).

ÉTUDE DES PREMIERS STADES D'OXYDATION D'ALLIAGES INOXYDABLES DANS L'EAU À HAUTE TEMPÉRATURE

Les tubes GV des centrales nucléaires REP (alliages 600, 690 et 800) sont protégés contre la corrosion par une couche d'oxyde. Le relâchement, dans le milieu primaire, de produits de corrosion qui, activés, augmentent la radioactivité, est limité par cette couche. La rupture localisée de la couche peut conduire à la corrosion sous contrainte de l'alliage. L'objectif de cette étude est de comprendre les phénomènes régissant les stades initiaux de la formation des couches d'oxydes sur ces alliages. Un système d'oxydation (micro-autoclave) a été développé, permettant de réaliser des essais d'oxydation dans l'eau à 325°C de quelques secondes à ~10 min. Les surfaces ont été caractérisées par XPS, NRA, STM et MEB, et un modèle de croissance a été proposé pour l'alliage 600. Des essais plus longs ont été effectués (400 h). Les cinétiques à temps longs ont pu être reliées à celles des temps courts, confirmant le rôle crucial des stades initiaux dans la croissance des couches d'oxyde.

Mots clés : alliage base nickel, alliage 600, alliage 690, alliage 800, Inconel, monocristal, passivation, oxydation, corrosion sous contrainte (CSC), milieu primaire, eau à haute température, réacteur à eau pressurisée (REP), générateur de vapeur (GV), XPS, NRA, STM, MEB.

STUDY OF THE INITIAL STAGES OF OXIDATION OF STAINLESS STEELS IN HIGH TEMPERATURE WATER

Steam Generator tubes (alloys 600, 690 and 800) are protected against corrosion by an oxide layer. The release of corrosion products into the primary water of the Pressurised Water Reactor is limited by this layer. Activation of these products increases the radioactivity. Breakdown of the passive film can lead to Stress Corrosion Cracking (SCC). The aim of this study is to understand the early stages of passivation of these alloys, in high temperature and high pressure water. A new micro-autoclave was developed to achieve short time exposures (from several seconds to ~10 minutes). The surfaces were characterised by XPS, NRA, STM and SEM and a kinetic model is proposed for the alloy 600. Longer oxidation times were studied (up to 400 hours). The kinetics obtained for short time oxidations were used to fit the long oxidation time behaviour. This reveals that the initial stages of oxidation are essential in the passive films growth in such conditions.

Keywords : nickel base alloy, alloy 600, alloy 690, alloy 800, Inconel, single crystal, passivation, oxidation, stress corrosion cracking (SCC), primary water, high temperature water, pressurised water reactor (PWR), steam generator (SG), XPS, NRA, STM, SEM.

Laboratoire de Physico–Chimie des Surfaces – UMR 7045 CNRS–ENSCP
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre et Marie Curie – 75231 Paris Cedex 05
Tél : 01.44.27.67.38 – Fax : 01.46.34.07.53
http://www.enscp.jussieu.fr/labos/lpcs