



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme JULIE FLAMBARD

le jeudi 11 juin 2020

Titre :

Effets des étapes d'un redémarrage de réacteur à eau sous pression sur l'oxydation et le relâchement des produit de corrosion des tubes de générateur de vapeur en alliage 690

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

M. ERIC ANDRIEU

MME LYDIA LAFFONT

Rapporteurs :

Mme CECILIE DUHAMEL, MINESPARISTECH

M. YVES WOUTERS, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Membre(s) du jury :

M. KRZYSZTOF WOLSKI, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE, Président

M. ERIC ANDRIEU, TOULOUSE INP, Membre

Mme LYDIA LAFFONT, TOULOUSE INP, Membre

M. OLIVIER MASBERNAT, CNRS TOULOUSE, Membre

Remerciements

Aujourd'hui un chapitre de ma vie se termine, dans un contexte particulier puisque la soutenance a dû se dérouler en visioconférence. Malheureusement je n'ai pas pu vivre cette étape finale entourée de toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail que ce soit d'un point de vue professionnel ou personnel. Je tiens donc particulièrement à les remercier à travers ces quelques lignes, même si ce n'est pas suffisant pour exprimer ma reconnaissance envers toutes ces personnes sans lesquelles je n'en serais pas là aujourd'hui.

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Krzysztof Wolsky du centre des Sciences des Matériaux et des structures de Saint-Etienne pour avoir présidé le jury de thèse. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Cecilie Duhamel du Centre des Matériaux de Mines Paristech et Yves Wouters du SIMAP de Grenoble qui ont été les rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à Olivier Masbernat du LGC de Toulouse pour avoir intégré le jury de thèse en qualité d'examineur et Michael Guillodo du Centre technique de Framatome en tant qu'invité. Je souhaite témoigner ma reconnaissance à tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour les discussions enrichissantes.

Ces travaux de recherche ont été menés en CIFRE entre le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse au sein de l'équipe MEMO, et le département Matériaux et Mécaniques des Composants (MMC) au centre de recherche et de développement d'EDF Les Renardières, je souhaite donc remercier l'ensemble de ces deux équipes. Je tiens plus particulièrement à adresser mes sincères remerciements à mes encadrants de thèse, Eric Andrieu, Lydia Laffont, Florence Carrette et Carole Monchy-Leroy, sans lesquels cette thèse n'aurait pu voir le jour. Ils ont su me faire confiance, me guider, m'apporter enseignement et soutien tout au long de ces trois années de thèse y compris pendant la période de confinement qui a été une période très difficile. Ils ont chacun contribué à l'avancement de cette étude à travers des échanges constructifs. Il est important de garder en tête que cette formation par la recherche est avant tout un travail d'équipe.

Un grand nombre de techniques expérimentales ont été mises en œuvre durant cette thèse et je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai pu travailler. Merci à l'ensemble des groupes T27, T28 et T29, notamment le laboratoire « Etude Corrosion » et plus particulièrement à l'équipe BOREAL, mais aussi à l'équipe de microscopie du MAI, pour leur aide et pour les bons moments partagés.

Je remercie également Olivier Marsan du CIRIMAT avec qui j'ai eu un réel plaisir à travailler lors de mes passages à Toulouse mais aussi l'équipe de l'UMS Raimong Castaing pour avoir participé aux analyses MET et plus particulièrement Alessandro Pugliara et Teresa Hungria.

Je salue également le travail de l'équipe du CEMHTI pour les implantations des éprouvettes utilisées dans la boucle BOREAL et Science et surface à Ecully pour les analyses ToF-SIMS.

Je voudrais saluer tous les futurs et ex-doctorants que j'ai croisé et vous souhaiter à tous une grande réussite dans votre vie personnelle et professionnelle.

Je tiens à remercier les collègues d'EDF pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée mais aussi pour les moments de détente partagés sur le site comme à l'extérieur. Cette thèse a été accompagnée de précieuses rencontres !

Je finirai en évoquant ceux que j'aime, mes proches, qui m'ont soutenu et qui ont toujours été à mes côtés. Ils ont su m'accompagner dans les moments les plus heureux comme dans les périodes les plus sombres de cette étape de ma vie. Ils ont toujours su me donner la force de ne pas abandonner, chacun à leur manière ! Ce texte n'est vraiment pas suffisant pour vous remercier. Le temps partagé, les discussions interminables, et les souvenirs communs ont bien plus de valeurs que ces quelques lignes.

Je dédie ce travail à mes parents et les remercie de m'avoir permis d'en arriver là, de m'avoir inculqué des valeurs importantes, d'avoir toujours cru en moi et apporté toute leur aide. Le plus beau des cadeaux est de ressentir leur fierté aujourd'hui. C'est avec soulagement qu'ils me voient terminer cette période enrichissante mais difficile et maintenant commencer une nouvelle vie en Normandie près de mes proches (et de la mer).

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	I
GLOSSAIRE	IV
INTRODUCTION.....	1
1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION.....	1
2. LE GENERATEUR DE VAPEUR	3
3. LE PHENOMENE DE RELACHEMENT DES PRODUITS DE CORROSION	4
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	9
1. COMPORTEMENT DES PRODUITS DE CORROSION DANS LE FLUIDE PRIMAIRE.....	9
1.1. <i>Dissolution/Précipitation</i>	<i>10</i>
1.2. <i>Adhésion/Dépôt.....</i>	<i>11</i>
1.3. <i>Sorption</i>	<i>11</i>
1.4. <i>Récapitulatif des mécanismes de contamination</i>	<i>11</i>
2. OXYDATION EN MILIEU PRIMAIRE	12
2.1. <i>Structure de la couche d'oxydes</i>	<i>12</i>
2.2. <i>Evolution de l'alliage sous-jacent</i>	<i>14</i>
2.3. <i>Pénétration d'oxygène le long des joints de grains</i>	<i>14</i>
3. MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES ET DE RELACHEMENT DES PRODUITS DE CORROSION	15
3.1. <i>Généralités et historique</i>	<i>15</i>
3.2. <i>Mécanismes basés sur la diffusion en phase liquide</i>	<i>16</i>
3.2.1. <i>Modèle de Castle et Masterson.....</i>	<i>16</i>
3.2.2. <i>Modèle du blocage des pores d'Evans.....</i>	<i>17</i>
3.3. <i>Mécanismes d'oxydation basés sur la diffusion via les défauts ponctuels du film d'oxyde... </i>	<i>18</i>
3.4. <i>Mécanismes d'oxydation basés sur la diffusion via les joints de grains du film d'oxyde..... </i>	<i>19</i>
3.5. <i>Mécanismes de relâchement.....</i>	<i>20</i>
3.5.1. <i>Modèle de Lister</i>	<i>20</i>
3.5.2. <i>Modèle de Gardey</i>	<i>21</i>
3.5.3. <i>Modèle de Carrette.....</i>	<i>22</i>
3.5.4. <i>Modèle de Machet.....</i>	<i>24</i>
3.5.5. <i>Modèle de Marchetti.....</i>	<i>27</i>
3.5.6. <i>Modèle semi-empirique de Perron.....</i>	<i>27</i>
3.6. <i>Conclusion</i>	<i>28</i>
4. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES AU MATERIAU	29
4.1. <i>Composition chimique</i>	<i>29</i>
4.1.1. <i>Effet de la teneur en chrome</i>	<i>29</i>
4.1.2. <i>Effet de la présence de carbures</i>	<i>29</i>
4.1.3. <i>Effet de la présence d'éléments mineurs</i>	<i>30</i>
4.2. <i>Influence de l'état de surface</i>	<i>30</i>
4.2.1. <i>Effet de la rugosité.....</i>	<i>30</i>
4.2.2. <i>Effet de l'érouissage.....</i>	<i>31</i>
4.2.3. <i>Effet de la taille de grains.....</i>	<i>31</i>
4.2.4. <i>Effet de l'orientation cristallographique.....</i>	<i>31</i>
4.3. <i>Influence du milieu sur la corrosion et le relâchement</i>	<i>32</i>
4.3.1. <i>Effet du pH</i>	<i>32</i>

4.3.2.	Effet du couple B/Li.....	33
4.3.3.	Influence de la concentration en cations métalliques dans le milieu	33
4.3.4.	Influence de la teneur en hydrogène dissous	34
4.3.5.	Influence de la teneur en oxygène dissous.....	35
4.3.6.	Effet du débit	37
4.3.7.	Effet de la température	38
4.4.	<i>Influence du mode opératoire des essais sur l'oxydation et le relâchement</i>	39
5.	BILAN DE L'ETAT DE L'ART	40
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES		45
1.	MATERIAU ETUDIE : TUBE DE GENERATEUR DE VAPEUR INDUSTRIEL	45
1.1.	<i>Processus de fabrication des tubes de générateur de vapeur</i>	46
1.2.	<i>Composition chimique</i>	46
1.3.	<i>Géométrie des éprouvettes</i>	47
2.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	48
2.1.	<i>ToF-SIMS</i>	48
2.2.	<i>Spectroscopie Raman</i>	49
2.3.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	51
2.3.1.	Observations de surface et en coupe	52
2.3.2.	Détermination de la taille de grains par EBSD	53
2.3.3.	Préparation de lames minces pour observation au MET	53
2.4.	<i>Microscopie électronique en transmission</i>	54
2.4.1.	Le mode image et diffraction.....	55
2.4.2.	Imagerie en champ clair / champ sombre	55
2.4.3.	STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy).....	56
3.	CARACTERISATION DE LA SURFACE INITIALE DU TUBE	56
3.1.	<i>Rugosité</i>	57
3.2.	<i>Mesure d'écaillage superficiel : diffraction des rayons X (DRX)</i>	59
3.3.	<i>Détermination de la taille de grains</i>	59
3.4.	<i>Etude par microscopie électronique à balayage</i>	60
3.5.	<i>Analyses chimiques par spectroscopie de dispersion en énergie des photons de rayons X...</i>	62
3.6.	<i>Observations en coupe transverse</i>	63
3.7.	<i>Observations et analyses par microscopie électronique en transmission</i>	65
3.8.	<i>Analyse par ToF-SIMS</i>	69
4.	BILAN	71
CHAPITRE 3 : ESSAIS ET ANALYSES DES CINETIQUES DE RELACHEMENT		73
1.	PRESENTATION DU MOYEN D'ESSAI	73
2.	ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)	75
3.	REDEMARRAGE DE REACTEUR APRES REMPLACEMENT DES GENERATEURS DE VAPEUR.....	77
3.1.	<i>Présentation des étapes d'un redémarrage</i>	77
3.2.	<i>Simulation des étapes de redémarrage d'un réacteur sur la boucle BOREAL</i>	79
3.3.	<i>Essai de redémarrage : effet des changements de température et de chimie (essai n°2)....</i>	82
3.4.	<i>Essai de redémarrage : decorrélation des effets de température et de chimie (essai n°3)</i>	84
3.5.	<i>Effet cinétique : augmentation de la durée du palier à 170°C (essai n°4 et 5)</i>	85
4.	EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE RELACHEMENT	86
4.1.	<i>Evolution du relâchement à différentes températures fixes</i>	86
5.	DISCUSSION	89

CHAPITRE 4 : ETUDE DES OXYDES FORMES.....	95
1. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	95
1.1. <i>Observations en surface</i>	95
1.1.1. Analyse suite à l'essai de référence (essai n°1).....	95
1.1.2. Analyse des essais de redémarrage d'un réacteur (essais n° 2 et 3)	96
1.1.3. Analyse suite aux essais de redémarrage d'un réacteur jusqu'à la fin du palier à 170°C (essai n°4 et 5)	97
1.1.4. Bilan des observations par MEB.....	99
1.2. <i>Observations en coupe transverse</i>	100
1.2.1. Analyse de l'essai de référence (essai n°1)	100
1.2.2. Analyse des essais de redémarrage d'un réacteur (essais n°2 et 3)	101
1.2.3. Analyse des essais de redémarrage d'un réacteur jusqu'à la fin du palier à 170°C (essai n°5)	103
1.2.4. Bilan des observations en coupe transverses	104
2. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	105
2.1. <i>Oxyde formé lors de l'essai de référence (essai n°1)</i>	105
2.2. <i>Oxyde formé lors de la simulation d'un redémarrage de réacteur (essais n°2)</i>	106
2.3. <i>Oxyde formé en fin d'étape intermédiaire à 170°C lors de la simulation d'un redémarrage de réacteur (essai n°5)</i>	110
2.4. <i>Bilan des observation par microscopie électronique en transmission</i>	114
3. ANALYSES PAR TOF-SIMS	114
3.1.1. Analyse suite à l'essai de référence (essai n°1).....	114
3.1.2. Analyse suite aux essais de redémarrage d'un réacteur (essais n°2 et 3)	116
3.1.3. Analyse suite à l'essai d'un redémarrage de réacteur jusqu'à la fin du palier à 170°C (essai n°5).....	120
3.1.4. Bilan des analyses ToF-SIMS	121
4. ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	122
5. BILAN DES CARACTERISATIONS	126
CHAPITRE 5 : DISCUSSION – PROPOSITION D'UN MECANISME D'OXYDATION ET DE RELACHEMENT ...	129
1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES	129
2. COMPARAISON DE L'OXYDE AVEC LES DONNEES DE LA LITTERATURE	136
3. PROPOSITION D'UN MECANISME D'OXYDATION ET RELACHEMENT	137
4. COMPARAISON AVEC UN MODELE EXISTANT	146
5. VITESSES DE RELACHEMENT ET QUANTITES DE METAL RELACHE	150
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	153
REFERENCES.....	159

GLOSSAIRE

BSE	Back scattered Electrons (électrons rétrodiffusés)
DRX	Diffraction des Rayons X
EBSD	Electron Back Scattered Diffraction
EDS	Spectroscopie à Dispersion en Energie
FIB	Focused Ion Beam
GV	Générateur de Vapeur
HAADF	High Angle Annular Dark Field
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
PDM	Point Defect Model
PIPS	Precision Ion Polishing System
RCC-M	Règles de Conception et de Construction des Matériels nucléaires
REP	Réacteur à Eau sous Pression
RGV	Remplacement des Générateurs de Vapeur
SE	Secondary Electrons (électrons secondaires)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

Introduction

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION

L'énergie nucléaire est une source majeure d'énergie en France. En effet, la part du nucléaire dans la production d'électricité du groupe EDF est de 78%. 56 réacteurs nucléaires sont actifs aujourd'hui et répartis sur la totalité du territoire français en 18 sites d'exploitation. Chaque tranche nucléaire se caractérise essentiellement par la puissance de son groupe turbo-alternateur variant selon le palier auquel elle appartient. Le palier désigne l'ensemble des centrales nucléaires d'une même puissance électrique. Les réacteurs à eau sous pression (REP) du parc nucléaire français sont constitués de trois paliers : le palier 900 MWe avec 32 tranches, le palier 1300 MWe avec 20 tranches et le palier 1450 MWe doté de 4 tranches. Tous les 12 à 18 mois, chaque tranche est arrêtée afin d'effectuer des opérations de rechargement d'une partie des assemblages combustibles et de maintenance, avec parfois des opérations de remplacement de certains constituants. La période séparant deux arrêts consécutifs pour rechargement est appelée un cycle.

Un REP (ou tranche nucléaire) est composé de trois circuits d'eau indépendants (Figure 1). Le circuit primaire est le seul entièrement confiné dans le bâtiment réacteur, le circuit secondaire récupère la chaleur du circuit primaire sous forme de vapeur pour faire tourner la turbine se situant à l'extérieur du bâtiment réacteur. Enfin, le circuit tertiaire est relié à la source froide (fleuve, mer, tour aéroréfrigérante etc.), il fait le lien entre le condenseur et l'environnement extérieur. Le bâtiment réacteur contient principalement le réacteur nucléaire, les générateurs de vapeur et le pressuriseur. Dans la salle des machines se trouvent la turbine, l'alternateur et le condenseur.

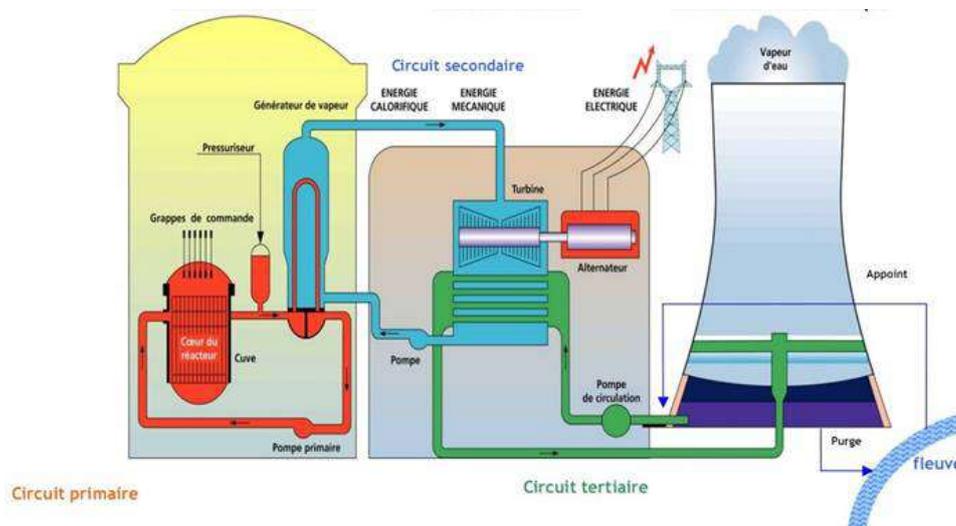


Figure 1 : Fonctionnement d'une centrale nucléaire à eau sous pression (source ASN)

Le fonctionnement d'un REP est basé sur la conversion de l'énergie thermique, dégagée par une réaction nucléaire, en énergie électrique. L'énergie de fission (fission d'un atome d'uranium 235 sous l'impact d'un neutron) est ainsi convertie en énergie thermique, ce qui permet de chauffer l'eau de 280°C à 320°C lors de son passage dans la cuve du réacteur où se trouvent les assemblages combustibles. Le pressuriseur permet de maintenir une pression de 155 bars dans le circuit primaire et ainsi conserver l'état liquide du fluide caloporteur.

Le circuit primaire chauffe le circuit secondaire par échange thermique au niveau du générateur de vapeur. Côté secondaire, la pression est moins importante, de l'ordre de 60-80 bars. Grâce à ce transfert thermique, l'eau du circuit secondaire se transforme en vapeur qui va être détendue au passage d'une turbine permettant la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique. Couplée à un alternateur, la turbine produit de l'électricité transformant ainsi l'énergie mécanique en énergie électrique.

La vapeur est ensuite refroidie grâce à un condenseur connecté au circuit tertiaire. L'eau revenue à l'état liquide est à nouveau réinjectée dans le générateur de vapeur. Le circuit tertiaire est un circuit ouvert dans le cas d'une alimentation en eau extérieur (mer, fleuve etc.) ou fermé dans le cas d'un aéroréfrigérant.

Les installations nucléaires sont conçues en respectant des principes de sûreté élevés. La sûreté nucléaire regroupe l'ensemble des dispositions techniques, organisationnelles et humaines qui sont destinées à préserver l'homme et son environnement de toute dissémination de produits radioactifs. Ces dispositions sont mises en œuvre tout au long de la vie d'une centrale nucléaire, de la conception à l'exploitation et jusqu'à la déconstruction. La sûreté nucléaire repose en particulier sur le principe des « trois barrières » entre les substances radioactives et l'environnement (Figure 2). La première barrière est la gaine des crayons combustibles qui sont constamment refroidis par l'eau primaire qui circule en circuit fermé entre le cœur et les générateurs de vapeur (GV). Le circuit primaire constitue une deuxième enveloppe capable de retenir la dispersion des produits radioactifs. Pour finir, l'enceinte de confinement est la troisième barrière, elle est constituée par le bâtiment réacteur en béton qui abrite le circuit primaire.

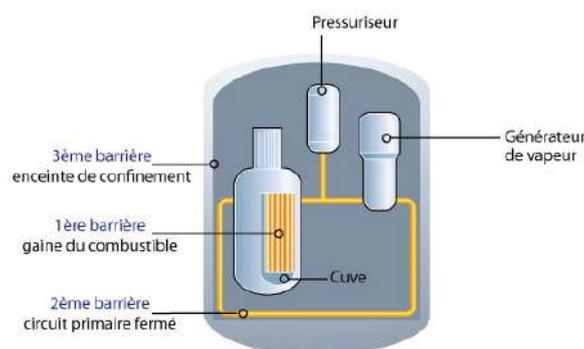


Figure 2 : « Trois barrières » de confinement [1]

2. LE GENERATEUR DE VAPEUR

Le générateur de vapeur a un rôle essentiel aussi bien du point de vue de la sûreté nucléaire que de la production d'électricité. D'une part, en tant qu'interface entre le circuit primaire et le circuit secondaire, il joue un rôle crucial en matière de sûreté. En effet, il doit résister à une augmentation accidentelle de pression qui ferait suite à la rupture de tubes de l'échangeur. D'autre part, le générateur de vapeur est un échangeur de chaleur qui assure le transfert de chaleur de l'eau du circuit primaire au circuit secondaire. Comme la pression dans le circuit secondaire est plus faible (60 à 80 bars) que dans le circuit primaire (155 bars), l'eau du circuit secondaire est transformée en vapeur. A noter qu'il y a trois ou quatre générateurs de vapeur par réacteur.

Cet échangeur thermique (Figure 3) se compose de nombreux tubes (entre 3 500 et 5 600 selon le type de palier 900, 1300, 1450 MW), en U renversé, à l'intérieur desquels circule l'eau du circuit primaire pénétrant par le bas du générateur de vapeur côté branche chaude. En entrée, l'eau du circuit primaire est à une température d'environ 320°C et à une pression de 155 bars. Lors de son passage dans les tubes, l'eau du circuit primaire se refroidit en transférant son énergie thermique par conduction et convection à travers la paroi au fluide du circuit secondaire circulant à l'extérieur des tubes. Après son ascension, l'eau du circuit primaire entame une phase de descente dans les tubes côté branche froide où elle continue à transférer son énergie thermique au fluide du circuit secondaire. Elle quitte ensuite le générateur de vapeur puis est réinjectée par une pompe primaire dans le cœur du réacteur pour récupérer de l'énergie thermique issue de la réaction nucléaire. En sortie de générateur de vapeur, la température de l'eau du circuit primaire est proche de 280°C.

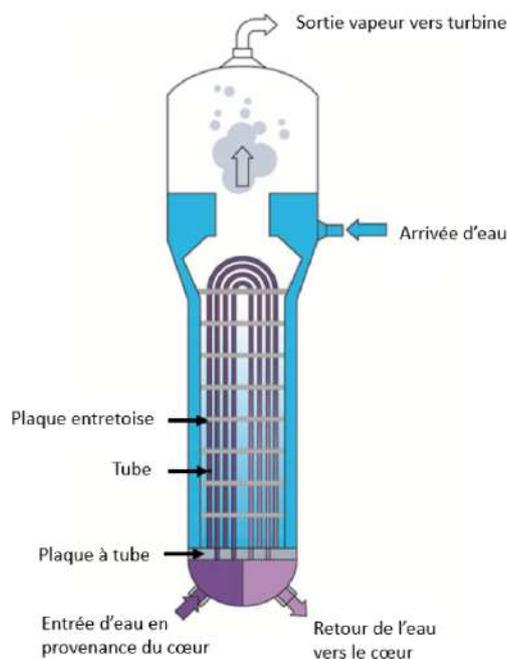


Figure 3 : Schéma d'un générateur de vapeur [1]

3. LE PHENOMENE DE RELACHEMENT DES PRODUITS DE CORROSION

Afin de faire face aux contraintes thermiques, mécaniques et chimiques les matériaux utilisés au sein du circuit primaire sont résistants à la corrosion et se passivent spontanément. Ces matériaux sont des aciers inoxydables, des alliages base nickel, du zircaloy et des stellites. Les couches d'oxydes formées notamment sur les alliages base fer ou base nickel sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Compte tenu de la surface de tuyauteries déployée qui est très élevée (Tableau 1), la quantité de produits de corrosion générée est non négligeable. D'après les données du Tableau 1, il apparaît clairement que ce sont les surfaces en alliage base nickel qui présentent la plus grande surface (entre 15 000 et 28 000 m²), et qui contribuent ainsi majoritairement à la contamination.

Tableau 1 : Surface des matériaux métalliques pour des centrales 900MWe et 1300MWe [2]

Caractéristiques	900 MWe	1 300 MWe
Surface en acier inoxydable(m ²)		
- dans le cœur	≈ 300	≈ 350
- hors du cœur	≈ 1 600	
Surface en Inconel(m ²)		
- dans le cœur	≈ 600	≈ 725
- hors du cœur	≈ 15 000	≈ 28 000
Surface en Zircaloy(m ²)	≈ 5 000	≈ 6 500
Surface en stellite(m ²)	≈ 16	≈ 16

Malgré le caractère inoxydable de l'alliage 690, la corrosion génère des produits de corrosion en solution sous formes de particules, de colloïdes et d'espèces ioniques. Le phénomène de contamination du circuit primaire est représenté schématiquement sur la Figure 4. Les éléments, comme le nickel des faisceaux tubulaires, sont transportés par le fluide primaire vers le cœur du réacteur où ils peuvent se déposer sur les parois des assemblages combustibles et subir une activation neutronique selon la réaction suivante : $^{58}\text{Ni} + n \rightarrow ^{58}\text{Co} + p$. Les dépôts activés sont ensuite susceptibles d'être partiellement dissous dans le fluide, notamment lors d'un changement de la chimie du milieu ou de la température, et se déposer de nouveau dans une zone hors flux neutronique et s'incorporer dans les couches d'oxydes. Cette contamination, volumique et surfacique, a d'importantes conséquences sur l'exploitation des tranches, elle est particulièrement pénalisante pendant les arrêts de réacteurs et durant les opérations de maintenance. En effet, elle conditionne l'ouverture de la cuve du réacteur pour le déchargement du combustible d'une part et contribue fortement aux débits de dose reçus par le personnel de maintenance d'autre part. Afin de réduire ce terme source, il est nécessaire de bien comprendre les phénomènes impliqués et en particulier le relâchement des produits de corrosion des tubes de générateur de vapeur.

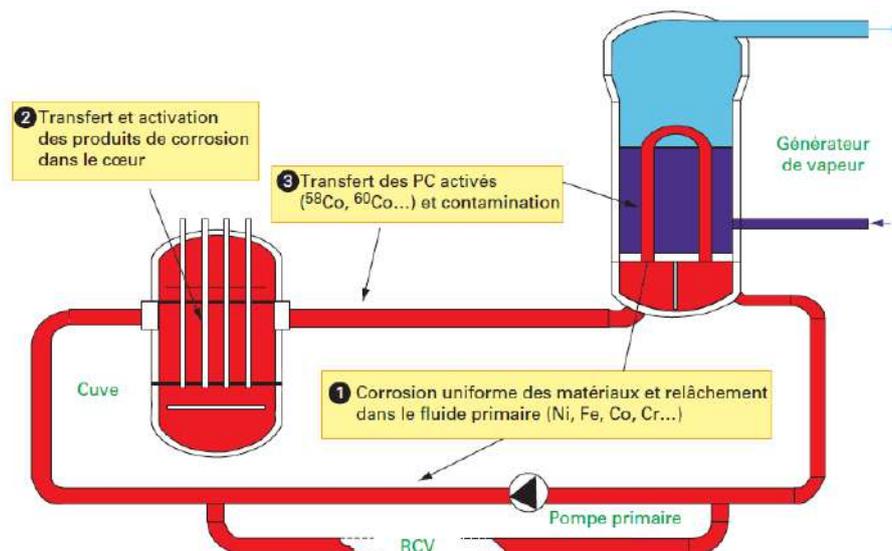


Figure 4 : Représentation schématique du phénomène de contamination par les produits de corrosion du circuit primaire (source CEA)

Depuis 25 ans, de nombreux travaux ont été entrepris sur ce phénomène complexe. La majeure partie des études traite du phénomène de relâchement à haute température, aux alentours de 300°C c'est-à-dire dans les conditions du milieu primaire du réacteur en fonctionnement pleine puissance. Celles-ci sont particulièrement sévères avec une eau maintenue liquide entre 285°C et 325°C sous 155 bars de pression. De plus, cette eau contient de l'acide borique (H_3BO_3) injecté dans le but de réguler la réaction nucléaire et de protéger les matériaux de structure de l'irradiation neutronique. Sa concentration est amenée à décroître au cours du cycle pour compenser l'épuisement du combustible. Pour minimiser les phénomènes de corrosion dans le milieu, de l'hydroxyde de lithium (LiOH) est également ajouté afin d'avoir un pH neutre ; un milieu alcalin à 300°C permet aussi d'avoir une solubilité minimale du nickel [3]. La concentration en lithium est ajustée de façon décroissante en fonction de la teneur en bore, afin de maintenir un pH constant à la température de fonctionnement du circuit. Enfin, de l'hydrogène est ajouté pour se placer en milieu réducteur et venir éliminer l'oxygène formé par radiolyse de l'eau et qui viendrait favoriser la corrosion des métaux de structure. Le Tableau 2 rassemble les principales caractéristiques du fluide primaire en fonctionnement nominal (pleine puissance) [4].

Tableau 2 : Principales caractéristiques du fluide primaire

Température	285 - 325 °C
Pression	155 bars
Débit	$55 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Bore (H_3BO_3)	10 - 1200 ppm
Lithium (LiOH)	0,7 - 2,2 ppm
H_2	$25 - 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
O_2	< 5 ppb
$\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$	7,2

Si les études ont été nombreuses dans des conditions de hautes températures (285°C - 300°C), en revanche, très peu d'études se sont intéressées au phénomène durant les transitoires de redémarrage et d'arrêt du réacteur où les conditions physico-chimiques varient fortement (rampes et paliers de température, teneurs en bore et lithium spécifiques, évolutions de pH, passage d'un milieu oxydant à un milieu réducteur et inversement...). Cette thèse a donc pour principal objectif d'étudier l'influence de l'évolution des conditions thermiques et chimiques du fluide primaire lors des régimes transitoires de redémarrage du réacteur sur le comportement au relâchement et sur la formation des oxydes en peau interne des tubes de générateur de vapeur. Plus précisément, cette étude a pour but d'étudier l'influence de la montée en température, réalisée selon des rampes et paliers de température, et de la chimie associée sur la formation des oxydes en surface interne de tubes de générateur de vapeur neufs (cas représentatif d'un redémarrage de réacteur après un remplacement des générateurs de vapeur). L'effet des transitoires sur les mécanismes de relâchement (quantité de métal relâché et évolution de la cinétique) sera également traité. Afin d'être le plus représentatif possible de la problématique industrielle, ces travaux ont été réalisés sur des tronçons de tube de générateur de vapeur en alliage 690 de fabrication récente c'est-à-dire sur un matériau industriel utilisé sur site. Ce dernier point est important à souligner car c'est une particularité majeure de ce travail par rapport aux travaux issus de la littérature qui font référence à des essais menés sur des matériaux modèles.

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les phénomènes d'oxydation et de relâchement des alliages base nickel dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression. Il décrit en particulier les différents mécanismes et modèles d'oxydation et/ou de relâchement existants actuellement et détaille les différents paramètres physico-chimiques du matériau et du milieu pouvant avoir un impact sur ces phénomènes d'oxydation et de relâchement.
- Le deuxième chapitre décrit les caractéristiques du matériau étudié notamment les caractérisations fines de l'état de surface interne du tube considéré (rugosité, écrouissage, taille de grains, taux d'inclusions, oxyde natif, etc.). Il détaille également les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour le travail d'analyse des oxydes.
- Le troisième chapitre présente la boucle BOREAL utilisée pour mener les essais de corrosion, plus spécifiquement de relâchement. Les étapes d'un redémarrage de réacteur après le remplacement des générateurs de vapeur sont détaillées et les

résultats des essais de relâchement réalisés à l'aide de la boucle BOREAL pour simuler les différentes conditions d'un redémarrage après remplacement des générateurs de vapeur sont présentés.

- Le quatrième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude morphologique, chimique et structurale des couches d'oxydes formées après corrosion dans la boucle BOREAL.
- Dans le dernier chapitre, l'évolution de la couche d'oxydes formée sera déterminée et mise en regard de la cinétique de relâchement afin de proposer un mécanisme de formation/croissance de la couche d'oxyde mais aussi de relâchement des produits de corrosion. L'ensemble des résultats sera discuté.

Chapitre 1 : Bibliographie

Ce premier chapitre a pour objectif de dresser l'état de l'art des phénomènes de corrosion et de relâchement des matériaux en milieu primaire, notamment des tubes de générateurs de vapeur.

Une première partie porte sur le comportement général et complexe des produits de corrosion en milieu primaire. Une deuxième partie dresse un état de l'art de l'oxydation de l'alliage 690 en milieu primaire. Les phénomènes liés à l'oxydation, tels que : la structure de la couche d'oxydes, la présence d'une couche déchromée dans le matériau sous-jacent ou encore l'oxydation le long des joints de grains, seront abordés. En effet, ces phénomènes ont été identifiés dans des études précédentes comme prépondérants dans les mécanismes d'oxydation. Dans une troisième partie, l'attention est portée sur les mécanismes de formation et de croissance de la couche d'oxydes mais aussi sur les mécanismes de relâchement des produits de corrosion. Ces mécanismes ont un intérêt majeur car ils sont à l'origine de la contamination du circuit primaire. Enfin, une quatrième partie est consacrée à l'influence des différents paramètres liés aux matériaux (composition chimique, rugosité, microstructure, etc.), au milieu primaire (température, pH, etc.) et aux différents modes opératoires des essais sur l'oxydation et le relâchement.

1. COMPORTEMENT DES PRODUITS DE CORROSION DANS LE FLUIDE PRIMAIRE

Les produits de corrosion relâchés dans le fluide primaire sont présents sous forme dissoute, particulaire ou bien en agglomérat de particules. Afin de limiter la contamination des circuits, il est nécessaire de bien comprendre chacun des mécanismes (dissolution des oxydes et du métal, précipitation des ions, adhésion et dépôt des particules, sorption d'espèces ...).

En fonctionnement normal (pleine puissance), les produits de corrosion circulent dans le circuit primaire. Le risque de contamination augmenterait lors des phases transitoires d'arrêt et de redémarrage du réacteur. Cela est dû au changement de température, du conditionnement chimique et du potentiel redox qui peut modifier, lors de l'arrêt, le milieu réducteur en le rendant plus oxydant. De plus, la solubilité des produits de corrosion variant avec la température, ces produits auront tendance à précipiter plus ou moins facilement lors des phases transitoires et à incorporer davantage d'espèces radioactives sur les parois du circuit. Il est par conséquent primordial d'étudier les mécanismes de contamination en fonction des différentes phases et conditions de fonctionnement (température et conditionnement chimique).

1.1. DISSOLUTION/PRECIPITATION

Les phénomènes de dissolution sont liés à la solubilité d'un produit solide et à la cinétique de réaction. La solubilité d'un solide correspond à la concentration en ions dissous lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique. Autrement dit, si la concentration en ions est inférieure à la solubilité du produit, la solution est sous-saturée et le solide aura tendance à se dissoudre. Inversement, si la concentration en ions est supérieure à la solubilité du solide, la solution est sur-saturée et les ions en solution précipiteront. Le comportement des produits de corrosion est donc influencé par l'évolution de la solubilité des différentes phases solides contenant du fer, du nickel, du chrome et du cobalt. L'équilibre thermodynamique est atteint en fonctionnement normal et, de ce fait, les cinétiques de dissolution/précipitation sont stables. En revanche, en phase de redémarrage et particulièrement après le remplacement des faisceaux tubulaires au sein desquels les couches d'oxydes stables ne sont pas formées mais aussi en phase d'arrêt, les transitoires cinétiques induits par les évolutions continues des conditions de fonctionnement méritent d'être étudiés afin de quantifier leur contribution effective dans la contamination du circuit primaire.

Une étude a été menée par EDF [5] afin de décrire l'évolution de la solubilité des produits de corrosion lors des phases transitoires d'un REP. Cette étude met en évidence plusieurs tendances :

- La solubilité des produits de corrosion diminue lorsque le pH et la température augmentent (passant de quelques ppm¹ à 25°C à quelques ppt² à 300°C) ;
- L'effet de l'hydrogène dissous dépend du type de phase solide: pour une concentration en hydrogène élevée, la solubilité du nickel diminue, tandis que celle de la ferrite de nickel augmente.
- A l'inverse, la présence d'oxygène favorise fortement la solubilité du nickel métallique mais réduit celle des espèces riches en fer (III).
- Le chrome (III) est très peu soluble dans toutes les conditions de fonctionnement rencontrées.

De nombreux travaux sur la solubilité des oxydes simples ont été menés. En revanche, pour les oxydes plus complexes et pour les conditions de fonctionnement d'un REP, il existe peu de données expérimentales de par la complexité des moyens d'essais à mettre en œuvre pour acquérir de telles données (tenue aux hautes pressions et températures, matériaux résistants à la corrosion et ne contenant pas de produits de corrosion...). La modélisation de la solubilité

¹ Partie par million, fraction valant 10⁻⁶

² Partie par billion, fraction valant 10⁻¹²

est donc effectuée à partir de données standards extrapolées par analogie avec des espèces plus ou moins semblables.

1.2. ADHESION/DEPOT

Le phénomène d'adhésion est lié aux forces électrostatiques régissant l'attraction ou la répulsion de deux particules entre elles. Chaque particule possède une charge surfacique négative ou positive. Pour que deux particules adhèrent fortement entre elles (en solution ou bien sur les parois d'un métal ou d'un oxyde), leurs charges doivent être opposées.

Les dépôts peuvent être induits par gravité suite à l'érosion des surfaces, par effets hydrodynamiques à différentes échelles (géométrie de la pièce et /ou surface rugueuse), par plaquage lié à la vitesse d'impact du fluide sur la surface ou encore par modification locale de la solubilité de l'espèce considérée. Autant de situations probablement rencontrées dans des installations aussi complexes

1.3. SORPTION

Le troisième mécanisme qui régit le comportement des espèces dans le fluide primaire est la sorption. Il s'agit de phénomènes réactionnels qui ont lieu à l'interface liquide/solide (complexation, précipitation). Dans le cas de la précipitation, de nouvelles phases en surface sont susceptibles d'être formées dont la composition est intermédiaire entre le précipité et le solide final. Dans le circuit primaire, peu de données sont disponibles sur la sorption d'ions tels que le cobalt, le fer ou le nickel sur les produits de corrosion. Une étude a été réalisée sur les mécanismes de sorption des cations de cobalt et nickel sur trois oxydes représentatifs (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et Fe_3O_4) [6].

1.4. RECAPITULATIF DES MECANISMES DE CONTAMINATION

La Figure 5 regroupe les différents mécanismes qui régissent le comportement des produits de corrosion dans le fluide primaire et qui sont à l'origine de la contamination. Cette étude s'intéresse au phénomène de relâchement.

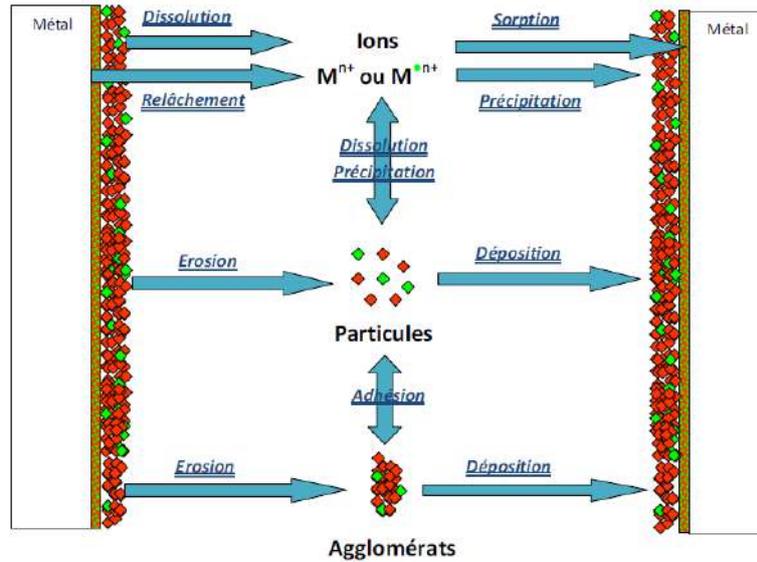


Figure 5 : Schéma des mécanismes à l'origine de la contamination du circuit primaire [7]

2. OXYDATION EN MILIEU PRIMAIRE

2.1. STRUCTURE DE LA COUCHE D'OXYDES

L'étude des phénomènes de corrosion à haute température a fait l'objet de nombreux travaux référencés dans la littérature. D'une manière générale, les différents travaux de la littérature montrent que les alliages base nickel se corrodent en milieu aqueux à haute température en engendrant un oxyde duplex, avec une couche interne compacte et une couche externe poreuse, discontinue (Figure 6) [8]–[10]. La couche externe est constituée de cristallites éparses ou de paillettes riches en fer et nickel, la couche interne est formée d'un film continu riche en chrome [4]. Néanmoins, des divergences entre les différents auteurs apparaissent au niveau de la nature exacte des couches ainsi qu'au niveau de leur description morphologique.

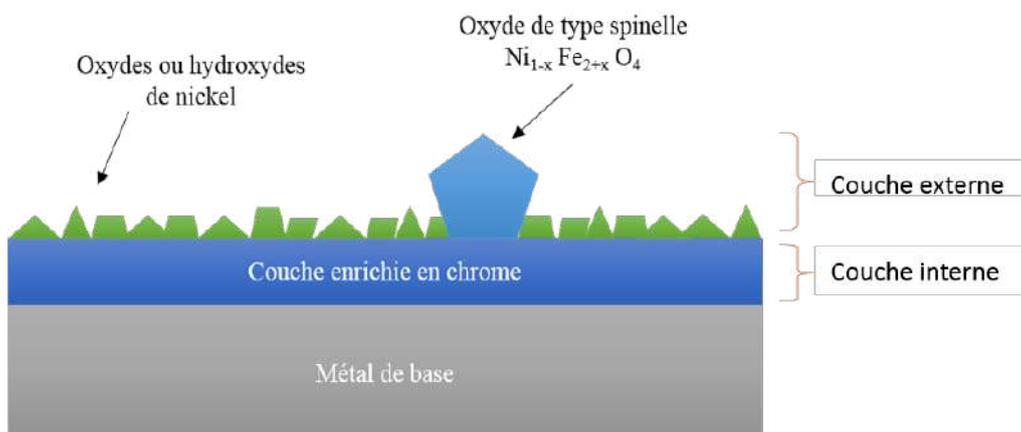


Figure 6 : Vue schématique en coupe de la structure de la couche d'oxyde duplex formée en surface d'un alliage base nickel 690 en milieu primaire [11]

Une structure de l'oxyde en triple couche a également été décrite [12] : une couche interne d'oxyde riche en chrome continue et fine, une couche externe formée de petites cristallites de type spinelle (de formule générale $Ni_{1-x}Fe_xCr_2O_4$) et une couche de grosses cristallites réparties de façon éparse de type spinelle (de formule générale $NiFe_2O_4$). La couche externe est alors décomposée en une superposition de deux films discontinus d'oxydes, de composition et de morphologie distinctes.

Pour la couche externe, riche en nickel, différentes formes oxydées ou hydroxydées du fer et du nickel ont été observées. De nombreuses études ont révélé la présence d'hydroxydes de nickel dans cette couche par XPS [13]–[15], par MET [10], [14]–[16], par DRX [14], [16], ou encore, plus récemment par TOF-SIMS [17] sous forme de filaments, de paillettes, de plaquettes ou d'agrégats [8], [9], [15], [18]. La formation d'hydroxyde de nickel est souvent attribuée à des phénomènes de précipitation due à une sursaturation locale en cations au voisinage de l'interface oxyde/solution. Des ferrites de nickel sont généralement observées sous la forme de grosses cristallites de forme octaédriques ou tétraédriques réparties en surface, avec des tailles allant de quelques nanomètres [18], [19] à quelques centaines de nanomètres, voire quelques microns [8], [9], [16], [17], [19]. Ces oxydes mixtes riches en nickel et fer peuvent aussi contenir du chrome oxydé [12], [18]. Des oxydes sous forme de filaments, bâtonnets et plaquettes ont également été observés [8], [9], [17], [18] et souvent attribués au spinelle de type ferrite de nickel $NiFe_2O_4$. La taille, la densité et l'homogénéité des distributions de ces différents composés peuvent varier selon les études, c'est-à-dire que ces paramètres dépendent de l'état de surface initial du matériau et des conditions d'oxydation. Il n'est pas rare que les différentes morphologies coexistent au sein de la couche d'oxydes formée en milieu primaire à haute température.

La présence de titane dans la couche externe, comme dans la couche interne a aussi été indiquée [9], [16], [17], cela est expliqué par la présence de nitrure ou de carbonitrides de titane dans le matériau. Le titane diffuserait dans la couche d'oxydes lors de l'oxydation de l'alliage [9]. Il est envisageable que cette présence provienne également d'une contamination par précipitation du titane, issu du moyen d'essais, cette pollution se manifesterait néanmoins généralement par la présence de très grosses cristallites facettées de 1 à 5 μm d'oxyde mixte $NiTiO_3$ [20]. Du nickel métallique a aussi été observé en surface [17], [21], probablement formé par la réduction du nickel oxydé en surface.

Par ailleurs, il a été montré que la composition de la couche externe dépendait du moyen d'essais utilisé [9]. Des essais de corrosion en milieu primaire ont été menés sur des plaquettes en alliage 690 dans un autoclave en acier inoxydable et dans un autoclave à recirculation en titane. Les essais conduits au moyen de la première installation ont entraîné la formation d'une couche externe plus compacte et des cristallites plus enrichies en fer (avec un gradient de concentration en fer sur l'épaisseur des cristallites) que celles formées dans le second moyen d'essai. La compacité et la composition chimique de la couche externe résultent vraisemblablement de la saturation en fer du milieu en autoclave en acier inoxydable. De plus,

dans cette même étude l'épaisseur globale de la couche d'oxydes externe est, au bout de 2160 heures d'essai, légèrement plus épaisse en autoclave en acier inoxydable (55 nm) qu'en autoclave en titane (45 nm).

Le film interne, à l'inverse du film externe, est décrit comme continu et protecteur car riche en chrome (teneur supérieure à celle de l'alliage). Cependant, il possède une structure complexe. Son épaisseur est comprise entre 5 et 40 nm selon les conditions d'essais et les paramètres matériaux [22]. Pour la plupart des auteurs, cette couche est composée majoritairement d'un film continu de chromites mixtes de fer et de nickel [12], [17], [18], [23]. D'autres ont conclu à la présence unique d'oxyde de chrome type Cr_2O_3 [8], [9], [13], [14], [19]. La troisième forme pouvant être relevée est celle d'une structure constituée de nodules d'oxyde de chrome contenus dans une matrice de $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [17] ou à l'interface chromite/alliage [10], [15], [24].

Les cinétiques d'oxydation sont différentes pour chaque étude. Aucune valeur d'épaisseur d'oxyde, pour un temps donné n'est identique. L'origine de ces disparités peut être multiple : les conditions d'essai (chimie du milieu, conditions thermo-hydrauliques), les paramètres du matériau (composition, état de surface, microstructure, etc.), le moyen d'essai (autoclave statique ou à circulation, autre type d'installation) et la nature du matériau de l'installation dans laquelle sont menés les essais.

2.2. EVOLUTION DE L'ALLIAGE SOUS-JACENT

Lors de la formation de la couche d'oxydes en milieu primaire, une oxydation préférentielle du chrome est observée conduisant à une teneur en chrome dans la couche d'oxyde interne supérieure à celle de l'alliage. Ce résultat permet d'expliquer la présence d'une zone d'appauvrissement en chrome dans l'alliage métallique sous-jacent.

Cette zone déchromée en surface de l'alliage sous la couche d'oxyde, dépendante des conditions et des durées d'oxydation, a été observée lors de différentes études [9], [17]–[19], [23], [25]. L'épaisseur de cette zone peut aller de quelques nanomètres (10-15 nm pour 144 heures d'essai) jusqu'à une centaine de nanomètres d'épaisseur pour les temps d'exposition au milieu primaire les plus longs (2160 heures).

2.3. PENETRATION D'OXYGENE LE LONG DES JOINTS DE GRAINS

La présence d'oxygène dans les joints de grains sous la couche d'oxydes de surface a souvent été révélée [9], [17], [18], [21], [23]. Elle s'accompagne le plus souvent d'un enrichissement en chrome dans les joints de grains. La pénétration d'oxygène aux joints de grains d'une couche perturbée d'un alliage 690 a été observée sur quelques centaines de nanomètres de profondeur [9]. La pénétration semble plus rapide et plus profonde au niveau d'un joint triple. En effet, il a été observé une pénétration de plusieurs micromètres au niveau d'une jonction triple sur un alliage 600 exposé au milieu primaire [25].

3. MECANISMES DE FORMATION DES COUCHES D'OXYDES ET DE RELACHEMENT DES PRODUITS DE CORROSION

3.1. GENERALITES ET HISTORIQUE

La formation d'une couche d'oxydes met en jeu plusieurs réactions complexes aux interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu extérieur mais aussi de réactions de transport d'espèces (cations, anions, électrons, lacunes) à travers l'oxyde et éventuellement le métal. La diffusion des espèces réactives à travers la couche d'oxydes est généralement considérée comme l'étape cinétiquement limitante de la corrosion à haute température. Il existe plusieurs types de diffusion :

- la diffusion à l'état liquide où interviennent des phénomènes de transport à travers les pores de l'oxyde,
- la diffusion à l'état solide où interviennent des phénomènes de transport via les défauts ponctuels ou les joints de grains de l'oxyde.

Ces deux types de diffusion constituent la base des différents modèles qui décrivent les mécanismes d'oxydation en température des alliages inoxydables. Le modèle le plus ancien qui permet d'exprimer la cinétique de croissance des films passifs est issu de la théorie de Wagner établie en milieu gazeux [26]. Il décrit pour des températures supérieures à 400°C une croissance d'oxyde contrôlée par la diffusion en phase solide des espèces via les défauts ponctuels majoritaires (lacunes anioniques ou cationiques) ou interstitiels. Cependant, au début des années 60, plusieurs auteurs montrent que ce modèle n'explique pas la totalité des cinétiques observées ainsi que la porosité de certains oxydes formés. Ainsi, deux nouveaux modèles sont établis, le modèle de Castle et Masterson [27] et le modèle d'Evans [28]. Dans ces modèles, le rôle des pores est pris en compte, les pores reliant la surface métallique à la solution oxydante sont considérés comme des courts-circuits de diffusion dans l'oxyde. Dans la continuité de cette idée, Robertson propose un autre modèle prenant en compte un autre type de défauts macroscopiques jouant le rôle de courts-circuits de diffusion : les joints de grains [29]. Les lois de croissance des modèles de Castle et Masterson et de Robertson sont de type parabolique alors que celle du modèle d'Evans est exponentielle. Par la suite, Mott, Cabrera et Fehlner reprennent la théorie de Wagner en proposant un modèle de croissance d'oxyde comme le résultat de la migration de cations métalliques par les positions interstitielles (ce modèle est en fait un cas particulier de la théorie de Wagner) [30]–[32]. Enfin, dans les années 80, la théorie de Wagner est approfondie par Macdonald qui considère plus en détail les défauts ponctuels existants dans le réseau cristallin dans son « modèle des défauts ponctuels » [33], [34].

Les phénomènes de corrosion incluent deux composantes : l'oxydation du matériau et le relâchement des produits de corrosion dans le milieu aqueux, responsables notamment de la contamination en milieu des réacteurs (REP, REB, ...). Des auteurs se sont intéressés plus spécifiquement au phénomène de relâchement et proposent des modèles de relâchement qui

complètent un modèle d'oxydation. Les modèles de relâchement sont principalement basés sur des résultats expérimentaux de cinétiques d'oxydation pour lesquels les oxydes ont été formés en milieu aqueux, voire en milieu primaire des centrales REP.

Une composante importante est également l'enrichissement en oxygène ou hydrogène du substrat métallique qui peut générer un changement du potentiel électrochimique de l'alliage et également une fragilisation de l'alliage.

3.2. MECANISMES BASES SUR LA DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE

3.2.1. MODELE DE CASTLE ET MASTERSON

Le modèle de Castle et Masterson [27] est basé sur l'étude d'aciers doux (dépourvus de chrome) corrodés en milieu fortement alcalin à une température de 300-375°C. Les observations de l'oxyde en surface montrent une structure duplex avec une couche externe de magnétite poreuse. Les deux sous-couches formant la couche d'oxydes sont considérées d'épaisseur égales. Pour que la couche interne de l'oxyde puisse croître, il faut que l'oxygène puisse diffuser à travers la couche d'oxyde externe pour réagir avec la surface métallique. Or le coefficient de diffusion de l'ion O^{2-} dans la phase solide est beaucoup trop faible pour expliquer la cinétique de corrosion. Selon Castle et Masterson, les pores jouent un rôle de court-circuit de diffusion en phase liquide entre le milieu aqueux et la surface métallique. Ces courts-circuits permettent à l'espèce oxydante d'atteindre l'interface métal/oxyde et aux cations métalliques de diffuser vers l'interface oxyde/milieu. La matière dissoute à partir du métal emprunte par migration le même chemin en sens inverse pour former la couche externe par précipitation et dépôt. Dans la construction de ce modèle, les auteurs ont posé plusieurs hypothèses : le relâchement est nul, la couche interne constitue la moitié du volume de la couche d'oxyde totale et le gradient de concentration des ions dans l'oxyde est linéaire. Par conséquent, la moitié des ions métalliques diffusant dans la couche participe à sa croissance. Dans ce modèle, la cinétique de corrosion, de type parabolique, est déterminée par le flux de diffusion des ions métalliques dans le milieu aqueux présents dans les pores. Une illustration schématique du modèle est représentée sur la Figure 7.

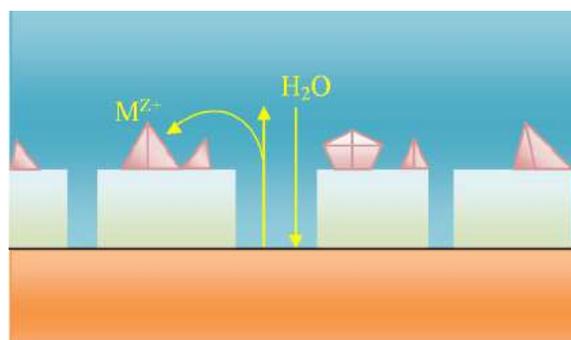


Figure 7 : Modèle de Castle et Masterson : diffusion dans les pores [27]

En pratique, le rapport des épaisseurs des couches d'oxydes (interne et externe) n'est pas constant et dépend fortement des conditions expérimentales. De plus, il est supposé qu'il n'y a pas de précipitation dans le fond des pores. Un autre aspect important à souligner est que la magnétite issue de la corrosion d'aciers doux est un oxyde poreux avec des caractéristiques différentes de celles de l'oxyde de chrome dense et peu soluble qui se forme sur les aciers inoxydables.

3.2.2. MODELE DU BLOCAGE DES PORES D'EVANS

Ce modèle est le corollaire du précédent. Il fait l'hypothèse supplémentaire d'une obturation progressive des pores de l'oxyde et par conséquent d'un ralentissement progressif de sa croissance, ce qui conduit à une cinétique exponentielle-asymptotique.

Evans *et al.* [28] ont pu établir leur modèle à partir de résultats montrant un ralentissement au cours du temps de la cinétique de corrosion des aciers au carbone en milieu alcalin, pour des températures supérieures à 250°C.

Les conditions d'essais des modèles de Castle et Masterson et d'Evans ne sont pas représentatives de l'oxydation d'un tube de générateur de vapeur (alliage base nickel contenant 30% de Cr) en milieu primaire (pH neutre). Ces modèles ne sont donc pas directement applicables à notre problématique. Par ailleurs, le principal défaut de ces modèles est qu'aucun fait expérimental, y compris des observations en coupe au MET, n'a montré la présence de ces pores et de ce phénomène d'obturation sur l'alliage 690 en milieu primaire [9], [18], [25]. De plus, ces modèles ne prennent pas en compte la notion de relâchement.

3.3. MECANISMES D'OXYDATION BASES SUR LA DIFFUSION VIA LES DEFAUTS PONCTUELS DU FILM D'OXYDE

Ces modèles à composante théorique résumés sur le Tableau 3 correspondent plutôt à des modèles d'oxydation de métaux purs. Ils sont élaborés à partir des oxydes formés lors d'une exposition de ces métaux en milieu gazeux ou en milieu aqueux.

Tableau 3 : Les modèles théoriques de croissance d'oxyde basés sur la diffusion via les défauts ponctuels

	Conditions d'oxydation	Loi de croissance	Type de diffusion	Conditions de validité
Théorie de Wagner	T > 400°C Sous air	Loi parabolique	Diffusion via les défauts ponctuels (lacunes, interstitielles cationiques et/ou anioniques)	- Film d'oxydes continu, homogène, épais, adhérent et cristallisé - Absence de prise en compte des interfaces métal/oxyde et oxyde/milieu extérieur
Modèle de Mott	Fondé sur la théorie de Wagner et limité à la discussion du transport des espèces cationiques par les positions interstitielles du film d'oxyde			
Modèle de Mott-Cabrera	Généralisation du modèle de Mott applicable à toute épaisseur d'oxyde sous air ou en milieu aqueux			
Modèle de Mott-Fehlner	Basse température Sous air	Croissance rapide puis loi logarithmique	Diffusion des anions en positions interstitielles	Mêmes conditions
Modèle des défauts ponctuels de MacDonald	Température ambiante Milieu aqueux	Loi parabolique	Diffusion via les défauts ponctuels (lacunes, interstitielles cationiques et/ou anioniques)	- Film d'oxydes continu, uniforme et cristallisé - Interfaces métal/oxyde et oxyde/solution en équilibre électrochimique
Modèle de conduction mixte de Bojinov	Variation du modèle de MacDonald : les défauts ponctuels correspondent à des espèces chargées. Les caractéristiques électroniques du film formé sont décrites. Les lois de croissance, les hypothèses et les limites du modèle de MacDonald restent valables.			

Etant donné l'ensemble des conditions propres à ces modèles (métaux purs, oxydation sous air ou en milieu aqueux, oxydation à basse ou à haute température, nature et épaisseur du film d'oxyde, mécanismes dans le film d'oxyde et/ou aux interfaces, ...), ces modèles sont difficilement applicables à des oxydes complexes formés sur des alliages en milieu primaire de

réacteurs à eau sous pression. En effet, tous ces modèles théoriques considèrent des couches d'oxydes continues, uniformes et cristallisées, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Le seul modèle ayant été appliqué sur des aciers inoxydables en milieu primaire est le modèle de MacDonald [33], [34]. Par ailleurs, ces modèles ne tiennent pas compte des évolutions du matériau sous-jacent et du relâchement et sont isothermes.

3.4. MECANISMES D'OXYDATION BASES SUR LA DIFFUSION VIA LES JOINTS DE GRAINS DU FILM D'OXYDE

Le modèle de référence est le modèle de Robertson [29] qui est basé, à l'origine, sur une étude de corrosion généralisée à haute température d'aciers au carbone en solution désaérée, neutre ou alcaline. Cette étude a ensuite été étendue à la corrosion généralisée des aciers contenant du chrome et aux autres alliages de nickel et de cobalt.

Le modèle de Robertson est représenté sur la Figure 8. Ce modèle considère un oxyde duplex composé d'un oxyde interne formé in-situ par diffusion des molécules d'eau jusqu'à l'interface métal/oxyde via des nanopores et d'un oxyde externe formé par diffusion le long des joints de grains des ions métalliques ne participant pas à la formation de l'oxyde interne. Cette diffusion des ions métalliques constitue l'étape limitante de la corrosion. Ainsi, la couche interne obéit à une loi cinétique parabolique.

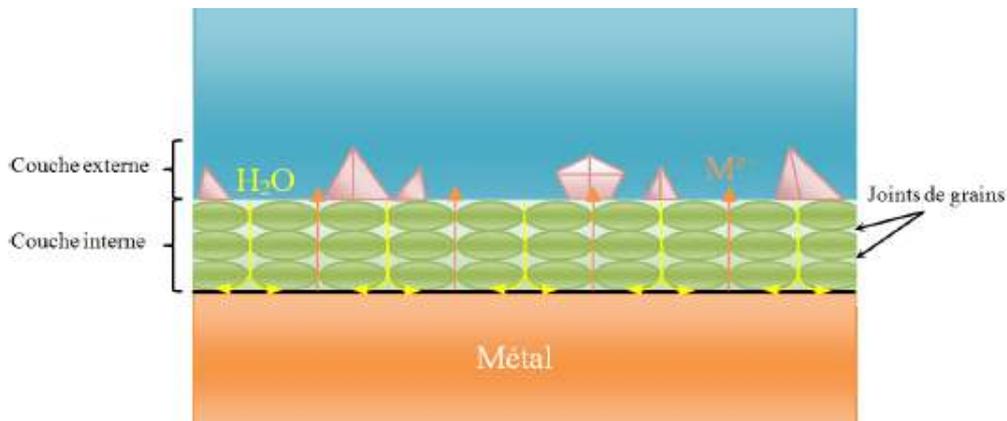


Figure 8 : Modèle de diffusion dans les joints de grains de Robertson [29]

Ce modèle permet d'expliquer la croissance d'un film de structure duplex et la rapidité de la cinétique de croissance du film. En effet, la diffusion en phase solide étant beaucoup plus lente pour le chrome que pour le nickel et le fer, il se forme progressivement une couche interne enrichie en chrome qui ralentit la diffusion des autres ions. Toutefois, l'existence de nanopores ne permettant la diffusion que dans un sens des espèces oxydantes n'a pas été vérifiée expérimentalement. De plus, ce modèle n'explique pas le relâchement.

3.5. MECANISMES DE RELACHEMENT

3.5.1. MODELE DE LISTER

Le modèle de Lister [35] a été le premier à prendre en compte la notion de relâchement des espèces en milieu aqueux. Celui-ci est basé sur des expériences utilisant des radiotraceurs sur des aciers inoxydables de type 304L en milieu lithié à haute température. Des essais dans une boucle à recirculation, en acier inoxydable, ont permis de mettre en évidence les effets de la saturation en espèces métalliques sur la croissance de la couche externe et le relâchement.

Lister décrit alors le phénomène de relâchement à partir du comportement de la couche externe à l'interface oxyde/solution : la précipitation des ions métalliques concurrence le relâchement de ceux du matériau et contribue à la formation in-situ de la couche externe. Ainsi, deux mécanismes de formation des cristaux externes coexistent, le premier mécanisme correspond à la précipitation des ions circulant dans le milieu. Le second mécanisme (Figure 9) s'appuie sur l'existence d'une diffusion des ions métalliques en phase solide dans la couche interne, comme dans le cas du modèle de Robertson qui considère que toutes les espèces métalliques traversant la couche d'oxyde interne (1) ne sont pas entièrement relâchées une fois arrivées à l'interface oxyde/solution (3), et qu'une partie de ces espèces participe donc à la formation de la couche externe (2).

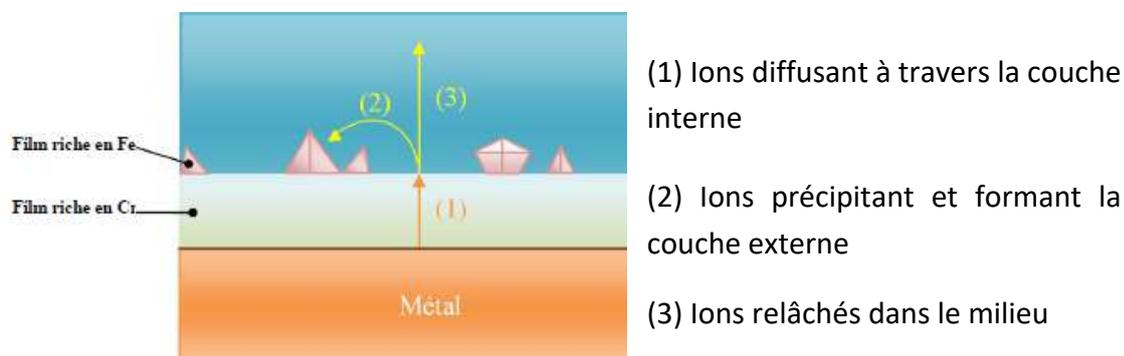


Figure 9 : Modèle du mécanisme de croissance-relâchement selon Lister [35]

D'après ce modèle, un milieu insaturé ne peut pas entraîner la formation d'une couche duplex mais seulement d'une couche unique et continue d'oxyde de chrome. Ce modèle est intéressant car il est le premier à expliquer l'interaction entre les produits de corrosion dans le milieu et la croissance de la couche externe. Néanmoins, cette étude traite de la corrosion d'acier inoxydable 304L mais ne concerne pas directement le cas de l'alliage 690.

3.5.2. MODELE DE GARDEY

Modèle d'oxydation

Gardey a établi un modèle en s'inspirant de celui de Robertson pour la diffusion en phase solide, de celui d'Evans pour l'obturation des pores et de celui de Lister pour le relâchement [8]. Il a étudié la corrosion en milieu primaire à 325°C et 350°C dans un autoclave à recirculation en acier inoxydable d'échantillons électropolis en alliage 600. Il a mis en évidence différents stades dans la cinétique d'oxydation représentée sur la Figure 10. La première étape correspond au film d'oxyde natif issu de l'électropolissage qui est très enrichi en chrome (hydroxydes et oxydes) et d'épaisseur très faible (environ 3 nm). Ce film d'oxyde évolue chimiquement et structuralement (étape 2) selon une cinétique de type parabolique vers un autre oxyde dont la structure devient granulaire avec une augmentation de la teneur en nickel et en fer. Durant l'étape 3, la cinétique de croissance est de type asymptotique – exponentielle alors qu'elle débute par un régime linéaire. L'étape 4 décrit alors la croissance de la couche interne et l'étape 5 celle de la couche externe en entraînant un colmatage plus ou moins rapide des pores, la croissance de cette double couche va influencer sur la cinétique. Cette obturation des pores conduit ainsi au régime asymptotique correspondant à l'étape 6.

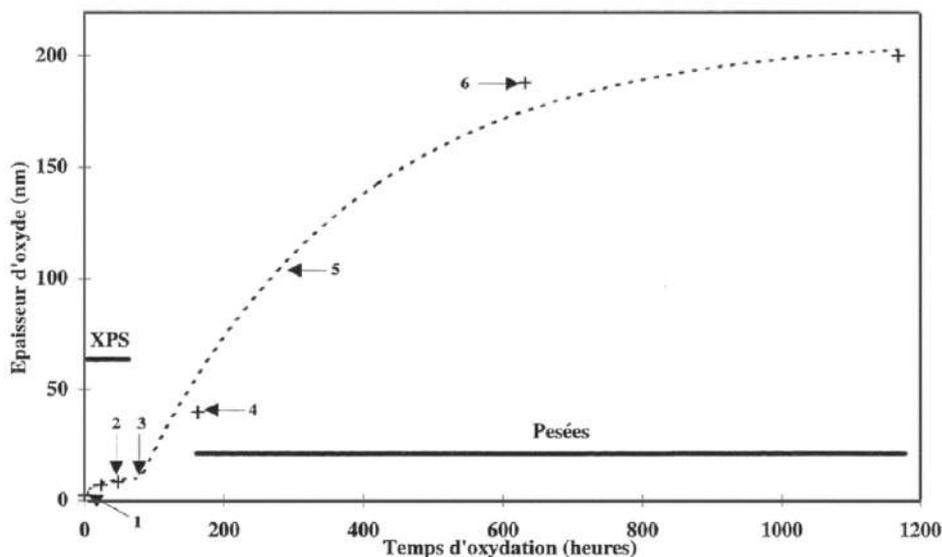


Figure 10 : Cinétique d'oxydation à 325°C d'un tube de générateur de vapeur en alliage 600 à l'état électropoli corrodé en milieu primaire dynamique saturé en espèces métalliques [8]

Modèle de relâchement

En plus d'un modèle de croissance de l'oxyde, Gardey propose un mécanisme de relâchement pour les alliages base nickel [8], présenté sur la Figure 11.

Dans ce modèle, l'oxyde est un empilement de 3 couches. La couche la plus interne est appelée la couche barrière interfaciale. Celle-ci est compacte et contrôle la diffusion en phase solide des cations métalliques (1 et 2). Les cations accèdent ensuite à l'interface

oxyde/électrolyte pour y passer en solution par dissolution (3). Les cations solubilisés diffusent en surface dans le milieu. Ils peuvent soit précipiter pour former les couches interne et externe de l'oxyde (4), soit être transportés jusqu'au cœur du milieu (5). Ce dernier processus correspond au transfert de masse dans la couche limite de diffusion. Il s'agit de l'étape finale du relâchement.

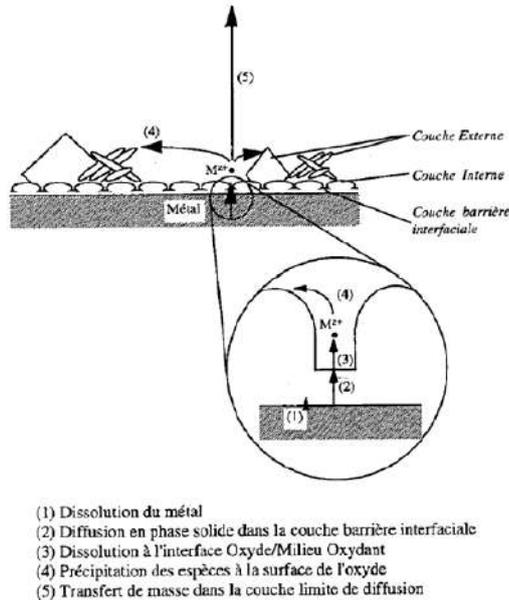


Figure 11 : Etapes des mécanismes de relâchement selon Gardey [8]

Ce modèle fonctionne bien pour les échantillons électropolis mais aussi d'après l'auteur pour les échantillons à l'état de réception et/ou à l'état écroui en supprimant les deux premières étapes. La présence du film barrière interfacial de quelques nanomètres d'épaisseur n'a pas été démontrée physiquement. De plus, il s'appuie également sur l'existence de nano-pores se bouchant progressivement dans la couche interne ; cette existence et ce bouchage progressif n'ont pas été expérimentalement mis en évidence. De plus, Gardey ne prend pas en compte la dissolution de la couche externe.

3.5.3. MODELE DE CARRETTE

Modèle d'oxydation/dissolution

Un modèle de croissance/dissolution des couches de produits de corrosion formées en milieu dynamique et non saturé en éléments métalliques a été élaboré par Carrette [9]. Ce modèle repose d'une part, sur des caractérisations par MEB, MET, DRX et SIMS de couches d'oxydes formées en milieu primaire à 325°C sur des échantillons en alliage 690 (plaquettes polies et tubes de générateur de vapeur à l'état de réception) et d'autre part, sur des essais de corrosion/relâchement réalisés en milieu primaire saturé et non saturé en espèces métalliques et avec l'utilisation de traceurs. Basé essentiellement sur des essais menés en milieu non saturé, le modèle ne prend pas en compte les espèces en solution et par

conséquent ne considère pas la formation de la couche externe par les mécanismes de re-déposition. En effet, en milieu non saturé, la croissance de la couche externe résulte principalement de la diffusion d'espèces depuis l'alliage. Alors que dans le cas d'un milieu saturé, la formation de cette couche externe résulte également de la précipitation des espèces en solution. Trois hypothèses ont été faites pour établir ce modèle :

- La vitesse de croissance de la couche de produits de corrosion est contrôlée par la diffusion (mécanisme anionique fortement majoritaire et mécanisme cationique très minoritaire) ;
- La vitesse de dissolution de la couche est considérée comme constante,
- Les cinétiques de croissance et de dissolution sont supposées en série. Il y a d'abord croissance puis dissolution.

Cela conduit donc à la cinétique de croissance de couche d'oxyde (d'épaisseur inférieure à 0,1 μm) suivant la relation :

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

Avec ξ l'épaisseur de la couche globale de produits de corrosion (en nm), k_c la constante de vitesse de la croissance par diffusion de cette couche (en $\text{nm}^{n+1} \cdot \text{h}^{-1}$) et k_d la constante de vitesse de la dissolution de cette couche (en $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$). L'épaisseur tend donc vers une valeur limite ξ_{lim} qui s'exprime :

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

A cette valeur, la vitesse de croissance et de dissolution sont égales, un équilibre est établi. Le modèle donne des résultats satisfaisants pour des valeurs de n égales à 2 ou 3 [23]. Ces résultats ne mettent pas en évidence un processus qui suivrait une simple loi parabolique. Les phénomènes de corrosion et de relâchement ne seraient donc pas seulement explicables par des phénomènes de diffusion à l'état solide (par court-circuits) mais aussi par des phénomènes de champs électriques locaux et/ou charges d'espaces [20].

Modèle de relâchement

Carrette et al. [36] ont établi ultérieurement un modèle de relâchement semi-empirique en se basant sur les travaux précédents et sur des essais dans la boucle BOREAL (décrite dans le chapitre 2 §1 Présentation du moyen d'essai) menés sur des tubes industriels de générateur de vapeur en alliage 690. Ces essais mettent en évidence l'influence des paramètres liés au fluide primaire sur le relâchement tels que le pH, la température, le débit, la teneur en bore et en lithium, la concentration en hydrogène dissous et en oxygène dissous.

Cette étude paramétrique a permis de proposer une loi cinétique de relâchement de la forme :

$$r = At + C \left(1 - \exp \left(-Bt^{\frac{1}{2}} \right) \right)$$

Avec r l'épaisseur équivalente relâchée de métal (en nm), A la vitesse de relâchement en régime stationnaire (en nm/h), B le temps au bout duquel le régime stationnaire est atteint (en $h^{-1/2}$), C l'épaisseur de métal relâché en fin de régime transitoire (en nm). Cette loi met en évidence deux régimes : un régime transitoire $\left(1 - \exp \left(-Bt^{\frac{1}{2}} \right) \right)$ suivi d'un régime stationnaire linéaire $At + C$. Cependant, cette loi implique aussi que le régime linéaire est en réalité, dès les premiers instants de relâchement, en parallèle avec le régime transitoire.

Les paramètres A , C et B peuvent être reliés aux divers processus physico-chimiques du relâchement des produits de corrosion et de croissance-dissolution de la couche d'oxydes formée sur les tubes de générateur de vapeur.

Le paramètre A correspond à la vitesse de relâchement lorsque l'état stationnaire est établi, c'est-à-dire lorsque la vitesse de croissance de la couche de produits de corrosion est égale à sa vitesse de dissolution. Quel que soit le processus prépondérant (croissance de la couche d'oxydes ou relâchement), la vitesse de relâchement sera d'autant plus faible que la couche de produits de corrosion est plus protectrice, donc vraisemblablement plus riche en chrome [36].

Le paramètre C est une mesure du relâchement se produisant au cours du régime transitoire. Sa valeur doit donc être d'autant plus faible que l'état stationnaire s'établit rapidement et que la couche de produits de corrosion est plus protectrice [36].

Le paramètre B détermine la durée du régime transitoire. Cette durée dépend de la cinétique de formation de la couche d'oxydes, donc de la diffusion dans cette couche des produits de corrosion mais aussi dans l'alliage sous-jacent. Il est donc vraisemblable que, parmi les trois paramètres A , C et B , le paramètre B soit le plus sensible aux facteurs microstructuraux et à l'état de surface [36].

Ce modèle décrit bien les cinétiques observées expérimentalement mais il semble probable qu'il apporte une surévaluation des quantités relâchées sur le long terme. Il apparaît en effet qu'un fléchissement du relâchement à long terme est possible. De plus, il n'est valable qu'en milieu dynamique insaturé.

3.5.4. MODELE DE MACHET

Dans son travail sur les couches d'oxydes formées lors des premiers temps d'oxydation sur des alliages 600 et 690 polis miroirs, Machet exclut une croissance de type parabolique, associée à un mécanisme purement diffusionnel [13], [19]. L'évolution des épaisseurs

(mesurées principalement par XPS) de la couche d'oxydes en milieu aqueux à haute température et haute pression est bien représentée par une cinétique logarithmique. En effet, elle est en accord avec la croissance initiale rapide de la couche protectrice qui tend ensuite vers une épaisseur limite.

Sur l'alliage 600, la croissance de la couche d'oxyde interne semble se dérouler en trois étapes :

- Formation rapide d'un film d'oxyde continu cristallin, constitué d'oxyde de chrome, dès les premiers temps (quelques secondes),
- Blocage de la croissance du film,
- Reprise de la croissance du film d'oxyde interne.

Seules les deux premières étapes (1 et 2) ont été étudiées expérimentalement dans cette étude sur l'alliage 690. L'extrapolation à des temps plus longs est une hypothèse basée sur les épaisseurs plus élevées des couches d'oxydes formées pour des plus longues durées d'oxydation. La reprise de la croissance interviendrait au-delà des dix premières minutes de réaction. La Figure 12 schématise la cinétique de croissance du film d'oxyde dans le cas d'un alliage 600 et 690.

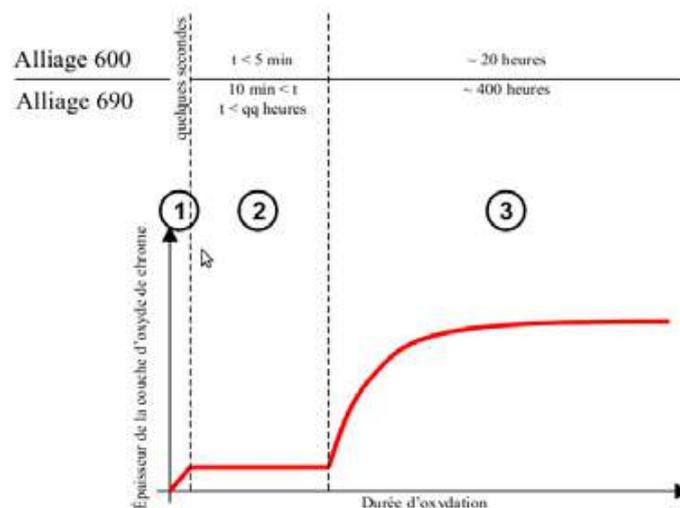
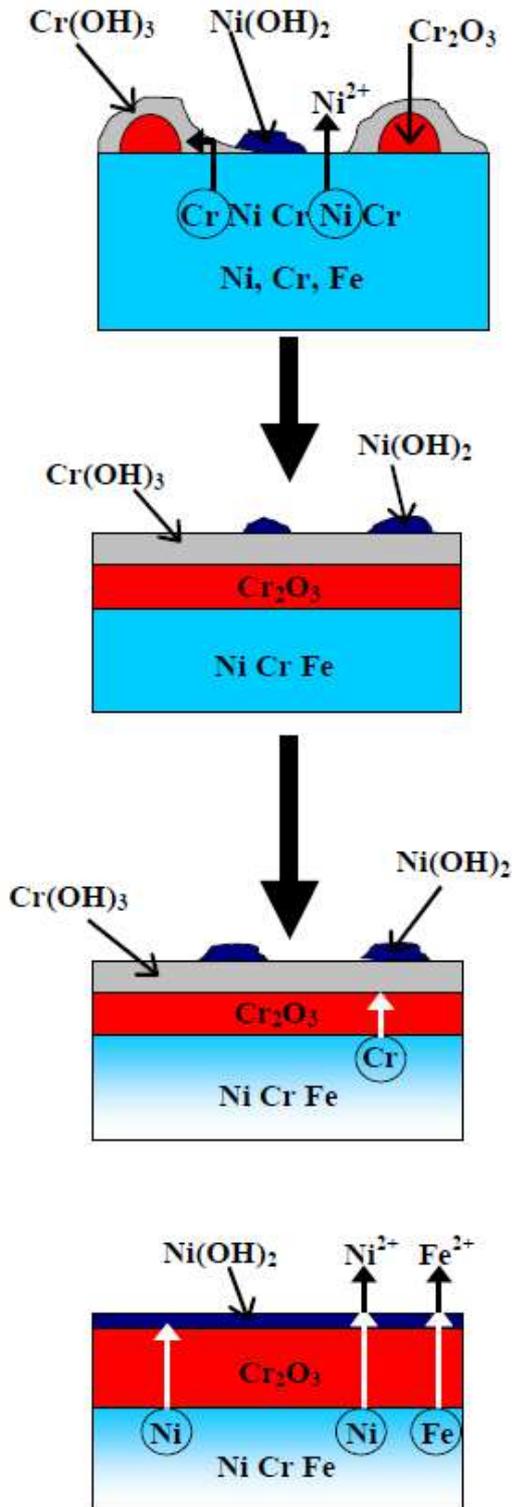


Figure 12 : Représentation schématique de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 et 690 oxydés dans l'eau à haute température et haute pression [19]

Les différentes étapes qui composent alors le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée et le relâchement des produits de corrosion sont schématisées sur la Figure 13. Le relâchement intervient dès la première étape, il s'interrompt ensuite à la deuxième étape pour se manifester de nouveau à la troisième étape.



Etape 1 : Quelques secondes

- Relâchement du nickel (dissolution sélective)
- Formation Cr₂O₃ sous forme d'îlots
- Enrichissement de la surface en chrome

Etape 2 :

t < 5 min (alliage 600)

10 min < t < quelques heures (alliage 690)

- Coalescence des îlots de Cr₂O₃ pour former une couche continue d'oxyde de chrome de 1 nm avec une couche externe de Cr(OH)₃
- Diffusion Cr, Ni, Fe

Blocage temporaire de la croissance de la couche d'oxyde

Etape 3 :

~ 20 heures (alliage 600)

~ 400 heures (alliage 690)

Reprise de la croissance de la couche d'oxyde

- Diffusion du chrome à travers la couche d'oxyde de chrome



- Diffusion du nickel et du fer à travers la couche d'oxyde de chrome

Formation de Ni(OH)₂

Relâchement de nickel et de fer dans la solution

Figure 13 : Représentation schématique du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde formée et du relâchement des produits de corrosion dans l'eau à haute température et à haute pression [19]

3.5.5. MODELE DE MARCHETTI

Ce modèle est basé sur l'étude de la formation de la couche interne sur des plaquettes d'alliage 690 polies miroirs, à différents temps d'oxydation (24 heures pour les temps les plus courts et 858 heures pour le plus long essai) [15]. La structure de l'oxyde interne, et sa croissance par un processus requérant une diffusion anionique, ont conduit à la proposition d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde protectrice, mettant notamment en évidence deux modes de formation de la couche de chromite mixte : soit directement à partir de l'alliage, soit à partir des nodules de Cr_2O_3 . La formation de ces derniers résultant d'un mécanisme de germination-croissance. Ces travaux ont conduit à proposer une dépendance des cinétiques d'oxydation et de relâchement, des alliages base nickel en milieu primaire, avec le taux de défauts de surface de l'alliage, les phénomènes de diffusion à travers les deux oxydes considérés mais également sur les mécanismes de germination des nodules de Cr_2O_3 .

La courbe de cinétique d'oxydation semble suivre une loi de type parabolique, souvent caractéristique d'un régime pur de diffusion. Ces résultats sont assez éloignés de ceux obtenus expérimentalement dans le cas des études précédentes qui mettent en évidence des lois de type asymptotique avec une croissance rapide de la couche protectrice, puis tendant vers une valeur d'épaisseur limite [9] ou de type logarithmique présentant une forte diminution de la vitesse avec le temps d'oxydation [19]. Cette différence de cinétique est probablement due à la différence de traitement mécanique préalable à l'oxydation du substrat.

3.5.6. MODELE SEMI-EMPIRIQUE DE PERRON

Plus récemment, une nouvelle loi semi-empirique a été proposée pour modéliser le relâchement, mathématiquement basée sur le modèle de Macdonald avec des paramètres ajustés par rapport aux essais de relâchement effectués en boucle BOREAL [37]. Elle tient compte des paramètres physico-chimiques du fluide primaire comme la température, la concentration en bore, en lithium et en hydrogène dissous.

Le point de départ choisi dans la construction de cette loi semi-empirique est un modèle théorique (modèle de MacDonald) qui décrit l'évolution de l'épaisseur d'oxyde L sur un métal pur [33] : $\frac{\partial L}{\partial t} = \alpha e^{-\beta L} - \gamma$ où α , β et γ sont des paramètres dépendant des conditions physico-chimiques du milieu et du métal considéré. Le premier terme $\alpha e^{-\beta L}$ décrit la croissance de l'oxyde et le second γ sa dissolution.

Après modification pour l'adapter aux essais en boucle BOREAL, il a été établi une loi analytique de la forme :

$$R(t) = \frac{\gamma}{\beta} \ln \left[\frac{\alpha}{\gamma} e^{-\beta L_0} (e^{\beta \gamma t} - 1) + 1 \right]$$

Les paramètres α , β , γ , δ , et L_0 sont ajustables. Après avoir mis en évidence les éventuelles dépendances entre les courbes de relâchement et certains paramètres physico-chimiques, la loi a pu être paramétrée et ajustée. Suite à des considérations mathématiques en lien avec les données expérimentales, les paramètres γ , δ et L_0 ont été valorisés. Ainsi δ est le coefficient de proportionnalité entre les épaisseurs de métal altéré (métal de base soit sous forme oxydé soit dissous) mesurées par TOF-SIMS et celles mesurées directement lors des essais BOREAL. L'ajustement n'a donc porté que sur les paramètres α et β . Le paramétrage final proposé est le suivant :

$$\text{Avec } \alpha = \alpha_0 T \frac{[B]}{[Li]} \text{ pH } \log[H_2], \alpha_0 = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ nm/h}$$

$$\beta = \beta_0 \frac{T E(h)}{\text{pH}}, \beta_0 = -1,4 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$$

$$\gamma = 10^{-4} \text{ nm/h}$$

$$\delta = 0,45 \text{ (pour } T = 285^\circ\text{C)} - 0,39 \text{ (pour } T = 300^\circ\text{C)} - 0,28 \text{ (pour } T = 325^\circ\text{C)}$$

$$L_0 = 1 \text{ nm}$$

Avec T en K , $[B]$ et $[Li]$ en ppm , $E(h)$ en V et $[H_2]$ en cc/kg .

Cette loi asymptotique rend compte, de manière satisfaisante, de l'ensemble des essais utilisés pour son ajustement. Elle est tout de même encore perfectible, puisque qu'elle n'est pas transposable en l'état à n'importe quel tube en alliage 690. En effet, cette loi a été établie sur une série de tube de fabrication donnée. Il serait donc nécessaire d'étendre la base de validation à d'autres tubes de manière à déterminer plus précisément l'effet matériau lié à la fabrication des tubes. Les perspectives et possibilités d'améliorations du modèle sont donc nombreuses.

3.6. CONCLUSION

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion dans le milieu primaire. Ils reposent tous sur des essais menés à haute température, aux alentours de $300\text{-}325^\circ\text{C}$. De plus, ces modèles font l'hypothèse d'une couche d'oxydes continue, uniforme et homogène sur l'ensemble de la surface du matériau. Certains de ces modèles font également mention de la présence de

pores, dans les modèles de diffusion à l'état liquide, ce qui n'a pour le moment pas été validé expérimentalement.

Enfin, la majorité de ces modèles a été établie sur des essais réalisés sur des échantillons « modèles » (plaquettes polies voire électropolies) et aucun de ces modèles ne permet de rendre compte de l'influence des paramètres matériaux ou liés au milieu, sur les cinétiques de corrosion et de relâchement.

4. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES AU MATERIAU

Le comportement des tubes de générateur de vapeur vis-à-vis de la corrosion et du relâchement dépend de plusieurs facteurs liés directement aux caractéristiques du matériau telles que la présence ou non d'impuretés ou encore de défauts de surface pouvant influencer considérablement les mécanismes de diffusion des ions et le mode de formation de la couche d'oxydes. Toutes ces caractéristiques sont liées à la matière première mais aussi au processus de fabrication et de prétraitement.

4.1. COMPOSITION CHIMIQUE

4.1.1. EFFET DE LA TENEUR EN CHROME

La quantité de chrome dans l'alliage est un facteur important, puisque la résistance à la corrosion est liée à la teneur en chrome : une augmentation de cette teneur dans le matériau améliore la résistance à la corrosion et diminue, par là même, le relâchement. De nombreuses études comparent l'alliage 600 (15% Cr) et l'alliage 690 (30% Cr), s'oxydant différemment dans le milieu primaire [8], [9], [19], [25] ; certaines de ces études ont aussi intégré l'alliage 800 (alliage base fer avec 21% de Cr et 33% de Ni) [8], [9], [38].

Il est connu que le chrome s'oxyde préférentiellement par rapport au nickel et au fer. La couche d'oxydes en surface se forme donc plus rapidement pour un alliage 690 que pour un alliage 600, ce qui le protège plus de la corrosion. Cependant, l'alliage 690 développe une couche d'oxyde moins épaisse que l'alliage 600 pour les mêmes conditions et les mêmes durées d'oxydation [18]. Par ailleurs, une étude qui a considéré différentes teneurs en chrome (de 5% à 30%) a clairement montré que la teneur en chrome avait une incidence sur la composition de l'oxyde. Il a été observé en effet une diminution de la densité des filaments riches en Ni et Fe en surface, et un enrichissement en chrome des cristallites de la couche externe lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmentait [18].

4.1.2. EFFET DE LA PRESENCE DE CARBURES

L'influence du carbone est surtout liée à la précipitation des carbures dans les grains et/ou aux joints de grains. Une précipitation intergranulaire réduit fortement les phénomènes de corrosion sous contrainte. Le carbone modifie également les coefficients de diffusion

intergranulaire [39]. Ainsi, les précipités intergranulaires de carbures de chrome ralentissent la diffusion du nickel et du chrome. L'absence de carbures aux joints de grains entraîne des pénétrations d'oxydes importantes [17]. Par ailleurs, il a été montré qu'un oxyde de chrome Cr_2O_3 se formant en épitaxie sur la paroi du carbure de chrome intergranulaire freine la progression en profondeur de l'oxyde dans le joint de grains [25].

Il apparaît donc que la présence ou non de carbures joue un rôle non négligeable dans les phénomènes de corrosion.

4.1.3. EFFET DE LA PRESENCE D'ELEMENTS MINEURS

L'alliage 690, tout comme l'alliage 600, contient des éléments d'addition dans sa composition chimique pouvant jouer un rôle dans la corrosion et le relâchement. Selon les étapes de fabrication des tubes de générateur de vapeur, des éléments minoritaires, considérés alors comme des impuretés peuvent se trouver sous forme d'inclusions ou de précipités au sein de la matrice ou aux joints de grains. C'est notamment le cas pour des particules de MgO , Al_2O_3 et TiN . Présents aussi en surface, ces particules peuvent influencer sur les mécanismes de corrosion et de relâchement. En effet, ces précipités (comme MgO) sont susceptibles de se dissoudre au contact du milieu primaire. D'après Gardey [8] et Guinard [40], l'aluminium jouerait également un rôle sur la corrosion : il influencerait la composition de l'oxyde formé, modifiant ainsi les propriétés protectrices du film [8] et cette présence impacterait alors fortement le comportement vis-à-vis du relâchement de l'alliage. D'après Carrette [9], [16], les précipités de nitrure de titane se corrodent en formant des cristallites et le titane diffuse en surface conduisant à un enrichissement localisé en titane des couches d'oxydes.

De manière générale, cette concentration de précipités en surface entraîne localement une modification de la composition chimique et microstructurale de la couche d'oxydes et par conséquent une dégradation envisageable de son caractère protecteur.

4.2. INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE

De nombreuses études ont porté sur l'influence de l'état de surface des alliages 690 sur leur comportement au relâchement et à l'oxydation. L'état de surface des tubes de générateur de vapeur peut être caractérisé par plusieurs paramètres tels que la rugosité, le taux d'érouissage, la taille de grains ou l'orientation cristallographique.

4.2.1. EFFET DE LA RUGOSITE

La rugosité est une caractéristique de l'état de surface d'un matériau. Lorsqu'elle est importante, la surface de contact entre le matériau et le milieu environnant augmente. La rugosité, le plus souvent représentée par la valeur R_a (rugosité arithmétique), caractéristique considérée dans la spécification de fabrication des tubes de générateur de vapeur, ne semble cependant pas avoir d'effet direct sur le relâchement [8], [9], [41]. Néanmoins concernant la

couche d'oxydes formée, il a été observé que l'augmentation de la rugosité du matériau conduit à une augmentation de la densité des cristallites de ferrite de nickel [8], [18]. Par ailleurs, certains auteurs ont mis en évidence une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de l'alliage 690 avec une augmentation de la rugosité [42]. Une étude plus récente [43] semble également montrer une influence de la rugosité sur le taux de corrosion en considérant le paramètre de rugosité quadratique R_q , paramètre plus sensible aux écarts entre les maximums des saillies et les minimums des creux. Ainsi, le taux de corrosion diminue de 64% lorsque la rugosité (R_q) passe de 710 nm à 150 nm, à noter qu'aucune évolution n'a été observée entre 150nm et 25nm. Au vu de ces différents résultats, l'effet de la rugosité ne semble pas pleinement maîtrisé.

4.2.2. EFFET DE L'ECROUISSAGE

Le taux d'écroissage superficiel traduit la densité de dislocations et de défauts ponctuels bloqués dans le réseau cristallin. Il résulte des déformations liées à la mise en forme des tubes (laminage, étirage) et aux traitements thermiques qu'ils subissent. Il apparaît, de manière générale, que l'écroissage a une influence néfaste sur le relâchement. Plus le taux d'écroissage superficiel est élevé, plus le relâchement est important [8], [9], [44]. L'épaisseur de la couche d'oxydes et l'épuisement du chrome au sein de l'alliage augmentent avec le taux d'écroissage. Ce dernier favorise la germination, les courts-circuits et les chemins de diffusion qui contribuent ainsi à l'accélération de la cinétique de corrosion.

Ainsi les défauts présents à la surface de l'alliage favoriseraient la germination et la croissance de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 mais cet oxyde formé sur une zone présentant une forte densité de défauts serait perturbé et peu protecteur [15].

4.2.3. EFFET DE LA TAILLE DE GRAINS

Il est possible que la taille de grains à cœur et surtout en surface puisse jouer un rôle sur la corrosion et le relâchement. La taille de grains est liée à la quantité de joints de grains, or ces derniers peuvent être différents du réseau cristallin au regard de la composition chimique et des caractéristiques structurales. La taille de grains, si sa répartition est homogène dans le matériau, n'a pas d'influence sur la corrosion et le relâchement [9], [15], [17], [19], [21]. En revanche, une microstructure hétérogène, avec une couche à petits grains en surface, semble favorable pour diminuer le relâchement [20], [45]. Il s'avère que la microstructure influence la répartition des oxydes formés [45]. Quelle que soit la température (325°C et 300°C), une signature d'oxydes caractéristique pour les microstructures homogènes et hétérogènes est observée.

4.2.4. EFFET DE L'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE

Des différences d'oxydation d'un grain à un autre ont été observées à plusieurs reprises. Ces différences ont été attribuées à l'orientation cristalline [19], [15], [17], [8]. L'orientation

cristallographique semble avoir une influence sur la cinétique d'oxydation ainsi que sur la composition et la morphologie des oxydes (densité et taille des cristallites d'oxydes). Une relation d'épitaxie entre le substrat et l'oxyde a été mise en évidence dans le cas d'alliage 600 électropoli [8]. Ainsi les orientations proches de celle des plans denses (111) conduisent à une corrosion plus faible. Pour les grains proches du plan (001), la couche d'oxyde riche en chrome est un peu plus épaisse, des particules de nickel métalliques sont présentes en surface, l'enrichissement en nickel de l'alliage sous-jacent ainsi que la pénétration d'oxyde sont plus importants que sur les autres types de grains [17]. Dans notre étude, la surface industrielle des tubes de générateur de vapeur ne présente pas d'orientation cristallographique préférentielle.

4.3. INFLUENCE DU MILIEU SUR LA CORROSION ET LE RELACHEMENT

Parmi les paramètres pouvant influencer la nature et la morphologie de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 d'une part et le relâchement des produits de corrosion dans le fluide primaire d'autre part, les paramètres chimiques et physiques liés au milieu d'exposition sont primordiaux.

4.3.1. EFFET DU PH

Le milieu primaire est conditionné de façon à compenser l'acidité apportée par l'acide borique, introduit pour maîtriser la réaction de fission, par l'ajout d'hydroxyde de lithium. A 325°C, le pH du milieu est de 7,2. L'ensemble des travaux issus de la littérature met en évidence qu'une augmentation du pH conduit à une diminution de la corrosion et du relâchement [46], [47]. L'effet sur le relâchement serait même linéaire [48]. Cette tendance pourrait s'expliquer par la diminution de la solubilité des espèces avec l'augmentation du pH et/ou par une formation accélérée de l'oxyde de chrome interne (via la formation favorisée d'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$). L'épaisseur et la composition de la couche d'oxydes sont dépendantes du pH du milieu. Il a été observé que les épaisseurs des couches d'oxydes sont plus importantes pour les pH plus acides, pour un même temps d'oxydation [17]. De plus, la couche oxydée est essentiellement constituée d'oxydes de chrome et de fer en milieu acide alors qu'elle est plus riche en nickel avec la présence de spinelles mixtes, de type FeCr_2O_4 et NiFe_2O_4 en milieu alcalin [49].

L'effet du pH a aussi été considéré dans de nombreuses études [50]–[53] et applications sur site visant en particulier à passiver au plus vite les faisceaux tubulaires pour minimiser au maximum le relâchement des produits de corrosion avant le démarrage d'une nouvelle tranche ou avant le démarrage d'une tranche après remplacement du générateur de vapeur. Dans ces cas précis, l'effet pH peut aussi être couplé à un effet réducteur du milieu avec l'injection d'hydrogène dissous dans le fluide. Bien que des différences de conditionnement chimiques soient observables entre le démarrage d'un nouveau réacteur ou redémarrage d'un réacteur après remplacement du générateur de vapeur (avec notamment la présence de

bore), des conditionnements chimiques particuliers visant notamment un pH alcalin avant (re)démarrage d'un réacteur ont été mis en œuvre. En France, les dernières études et expérimentations sur site remontent à 2010-2012 lors d'un redémarrage de réacteur après le remplacement du générateur de vapeur sur BUGEY 3 [54]–[56] et intègrent, en plus d'une phase de pré-oxydation des faisceaux tubulaires sur site, une phase dite de mise en propreté du circuit dont les conditions sont un milieu acido-réducteur (2000 ppm B, 30 cc/kg TPN H₂) à 170°C. L'objectif était alors de solubiliser au maximum le nickel qui pourrait être relâché ultérieurement.

4.3.2. EFFET DU COUPLE B/LI

L'effet du couple B/Li à pH constant sur le relâchement a été étudié dans le cadre d'une étude menée à différentes températures (285°C, 300°C et 325°C) [57], [58]. Les essais ont montré un accroissement du relâchement quand la concentration en bore du milieu augmente. Néanmoins, les résultats convergent sur l'existence d'une teneur seuil, dépendant de la température, au-delà de laquelle le relâchement est semblable quelle que soit la teneur en bore. Ainsi dans la gamme 20-2000 ppm de bore, le relâchement augmente jusqu'à une concentration seuil en bore de 200 ppm à 285°C et de 500 ppm à 325°C. Cette augmentation du relâchement avec la teneur en bore est plus nette à 285°C qu'à 325°C. L'effet de saturation, quant à lui, apparaît aux hautes concentrations en bore, entre 1000 et 2000 ppm. Par ailleurs, un test a été réalisé à un même pH et une même température (325°C) avec de l'hydroxyde de potassium comme agent alcalin à la place de l'hydroxyde de lithium. Les résultats des deux essais ont indiqué que le relâchement était identique et ont permis de conclure à un impact du bore et non du lithium.

Quant aux observations par MEB et les analyses par SIMS des couches d'oxydes, celles-ci n'ont pas montré de différences notables. A une température donnée, les épaisseurs des couches d'oxydes dépendent plutôt de la durée des essais que de la concentration en bore. Du bore a été identifié dans la couche d'oxyde externe à une concentration d'autant plus importante que la concentration en bore dans le fluide est élevée, le lithium a quant à lui été détecté dans les couches d'oxydes internes. Récemment, des analyses TOF-SIMS [17] ont semblé révéler une influence de la teneur en bore sur la cinétique de formation et l'épaisseur du film d'oxydes : les épaisseurs seraient d'autant plus importantes que la concentration en bore serait basse pour une température donnée. L'effet du bore serait essentiellement marqué pendant les premières heures d'oxydation, lors de la formation de la couche d'oxydes.

4.3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATIONS METALLIQUES DANS LE MILIEU

La concentration en cations métalliques dans le milieu influence notamment la couche externe. Dans un milieu saturé en cations métalliques, différentes études [8], [9], [25] menées dans des moyens d'essais en acier inoxydable, ont montré une plus grande concentration de cristallites plus volumineuses à la surface de la couche d'oxydes, souvent identifiées comme

des ferrites de nickel. En revanche, en milieu non ou très faiblement saturé, la surface est très légèrement recouverte de grosses cristallites, la teneur en fer est plus faible voire parfois pratiquement indétectable [9], [10], [14], [16].

4.3.4. INFLUENCE DE LA TENEUR EN HYDROGENE DISSOUS

L'hydrogène est injecté dans le milieu primaire pour limiter l'action des espèces oxydantes susceptibles de se former, notamment par la radiolyse de l'eau. En limitant le pouvoir oxydant du milieu, l'hydrogène peut influencer la morphologie et la composition de la couche d'oxydes formée sur les alliages base Ni. Les essais de corrosion en milieu primaire sont généralement réalisés à une concentration en hydrogène de 30 cc / kg H₂O. Certains auteurs mentionnent qu'à des teneurs d'hydrogène plus élevées, la couche d'oxyde devient moins riche en nickel et plus riche en chrome [59], [60]. En effet, le potentiel d'équilibre dépend de la teneur en hydrogène et donc éloigne ou rapproche de la transition Ni/NiO. Dans la littérature, il a été observé par XPS et MET qu'une augmentation de l'hydrogène dissous dans le milieu entraîne aussi une couche d'oxydes plus fine [61]. La structure du film d'oxydes est significativement modifiée en fonction du taux d'hydrogène dissous (Figure 14). En effet, à 5 cc/kg d'hydrogène dissous l'oxyde est duplex et fin. La couche interne correspond à l'oxyde de chrome (Cr₂O₃) et la couche externe est composée d'oxydes de nickel (NiO). Lorsque la teneur en hydrogène dissous augmente dans le milieu (35 à 100 cc/kg) un oxyde constitué de trois couches est formé : un oxyde interne d'oxydes de chrome (Cr₂O₃), une couche intermédiaire riche en nickel et une couche externe composée de spinelles tel NiCr₂O₄ et NiCrFeO₄. La vitesse de corrosion est d'autant plus rapide que le taux d'hydrogène dissous dans le milieu est faible [62].

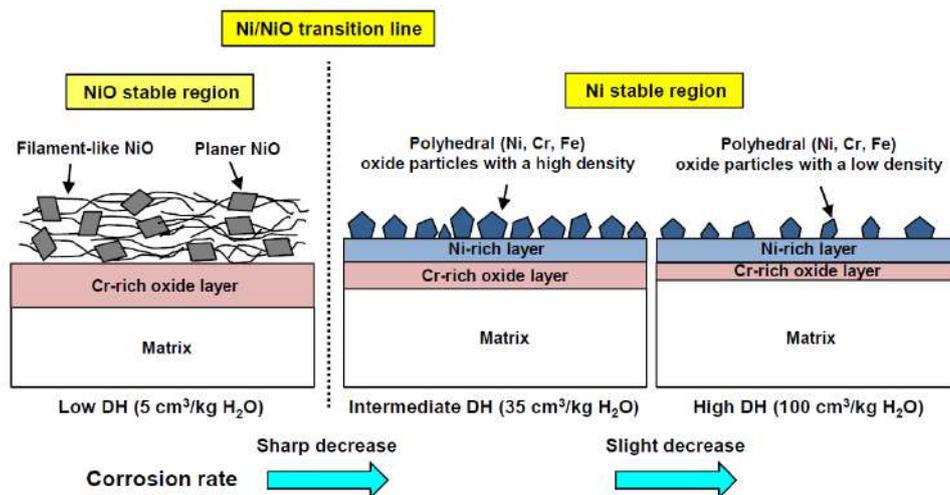


Figure 14 : Effet de la concentration en hydrogène dissous sur la structure du film d'oxydes et sur la vitesse de corrosion de l'alliage 690TT en milieu primaire à 330°C [62]

En revanche, des résultats semblent indiquer qu'il n'y a pas d'effet notable de l'hydrogène dissous sur le relâchement dans la gamme 5-60 cc/kg [46], [51], [59], [63]. Il est toutefois possible que la teneur en hydrogène dissous influence la contamination des circuits en modifiant à long terme les transferts d'oxydes. En effet, la solubilité et la stœchiométrie des oxydes dépendent de cette teneur. Cependant, une influence de cette teneur sur le relâchement a été relevée pour de très faibles teneurs comprises entre 0 et 5 cc/kg [46], [50], [51]. La présence d'une petite quantité d'hydrogène est donc nécessaire pour maîtriser le relâchement et former plus rapidement un oxyde protecteur. Ainsi, la quantité d'hydrogène en dessous de laquelle il ne faut pas se placer serait de 5 cc/kg.

4.3.5. INFLUENCE DE LA TENEUR EN OXYGENE DISSOUS

L'introduction d'hydrogène dans le fluide primaire a pour principal objectif de réduire la teneur en oxygène dissous, issu de la radiolyse de l'eau, afin de limiter la corrosion des matériaux. Cependant, l'influence de l'oxygène n'est pas clairement établie, les données de la littérature sont très contrastées. Certaines études relatent qu'en milieu primaire, une entrée ponctuelle d'oxygène entraîne un relâchement au moins 5 fois plus important des alliages 600 et 690 [64]. A l'inverse, des essais réalisés avec une entrée d'oxygène à une concentration de 27 et 92 ppb d'oxygène dissous (valeur largement au-dessus des valeurs sur site), sur un tube en alliage 690 ont mis en évidence aucun effet notable de la concentration en oxygène sur le relâchement [59].

Enfin, des études avec un taux d'oxygène dissous plus élevé (2 à 3 ppm) ont révélé la présence d'un oxyde avec une structure en triple couche [65]–[67]. La couche externe est constituée de spinelles riches en fer et nickel sous forme de grosses cristallites polyédriques. La couche intermédiaire est formée de filaments de NiO et la couche interne, non compacte, est principalement riche en nickel et chrome. Le schéma de cette structure est présenté sur la Figure 15. Il a aussi été remarqué que l'oxyde formé est plus épais, ce phénomène est dû à la conductivité de la solution qui est plus élevée en milieu aéré [66].

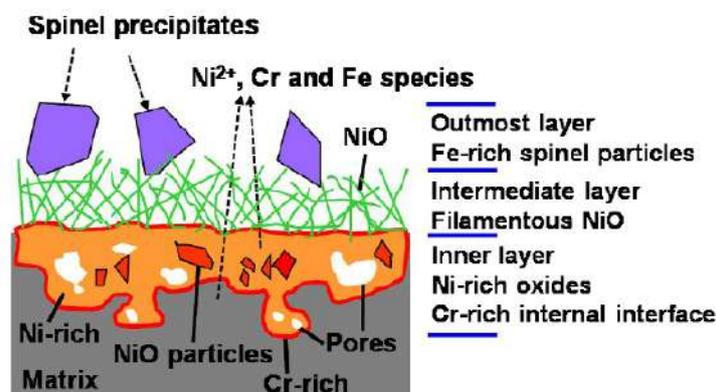


Figure 15 : Schéma du film d'oxyde formé en milieu primaire oxygéné (2ppm O₂ dissous) sur l'alliage 690 [66]

En présence d'oxygène dissous le film formé n'est pas compact et ne protège donc pas correctement la matrice métallique [65]. En effet, l'oxygène dissous favorise la dissolution des oxydes protecteurs riches en chrome. Le caractère non protecteur du film participe alors à l'augmentation du taux de corrosion [68].

Une étude s'est plus particulièrement intéressée à l'évolution de la couche d'oxyde lors d'une variation du taux d'oxygène dissous en cours d'essai [69]. Ainsi, le film préformé en milieu oxydant (3 ppm d'oxygène dissous) est appauvri en chrome et persiste en milieu réducteur, il n'évolue donc pas malgré une diminution du taux d'oxygène. Inversement, le film préformé en milieu réducteur (oxygène dissous inférieur à 5 ppb) se détériore en milieu oxydant (3 ppm d'oxygène dissous). En effet, lors de l'ajout d'oxygène dans le milieu la couche d'oxyde s'épaissit en formant progressivement des oxydes poreux de nickel et des spinelles riches en fer et nickel au détriment de la couche protectrice riche en chrome.

Kuang a proposé un mécanisme de formation du film d'oxyde sur l'alliage 690 en milieu aqueux à 290°C contenant 3 ppm d'oxygène dissous, illustré sur la Figure 16 [67]. Dans un premier temps (Figure 16.a), le fer et le nickel se dissolvent préférentiellement dans le milieu. Les composés métalliques restants à la surface sont oxydés, ainsi l'oxyde de chrome est prédominant au début de l'essai. Dans une moindre mesure, des spinelles de la forme $(\text{Ni, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ et des hydroxydes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont présents en surface. Puis ces spinelles s'appauvrissent en chrome au contact avec le milieu aéré pour donner des ferrites mixtes $(\text{Ni, Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Ces oxydes se développent sous la forme de grosses cristallites par précipitation avec l'augmentation du temps d'immersion (Figure 16.b). En diffusant le fer et le nickel réagissent avec les oxydes de chrome (Cr_2O_3), formés au cours de la première étape, pour donner de petites cristallites de $(\text{Ni, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$. Ainsi, la teneur en nickel et fer dans la couche d'oxydes augmente au détriment de la teneur en chrome. Pour finir (Figure 16.c), les oxydes $(\text{Ni, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ se transforment en oxyde de nickel NiO car le chrome a tendance à se dissoudre préférentiellement sous forme de CrO_4^{2-} . La couche de NiO formée n'est cependant pas protectrice.

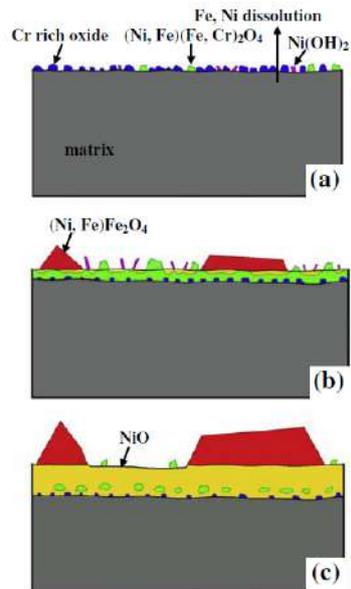


Figure 16 : Mécanisme d'oxydation de l'alliage 690 exposé au milieu aqueux à 290°C contenant 3 ppm O₂ [67]

4.3.6. EFFET DU DEBIT

Dans un premier temps, il est important de mentionner que la corrosion est plus importante dans le cas d'un régime d'écoulement dynamique comparativement à un régime statique. Certaines études, sur des aciers inoxydables au carbone et des aciers inoxydables, ont révélé qu'une hausse du débit (mais toujours en régime laminaire) entraîne une augmentation du relâchement [35], [70].

À l'inverse, des essais menés à 300°C et 325°C, dans la gamme 150 L/h – 300 L/h et en régime turbulent, sur des alliages 690 [44], [46] ont montré que le débit n'avait absolument aucun impact sur le relâchement (Figure 17) ou sur la composition, la structure et l'épaisseur de la couche d'oxydes.

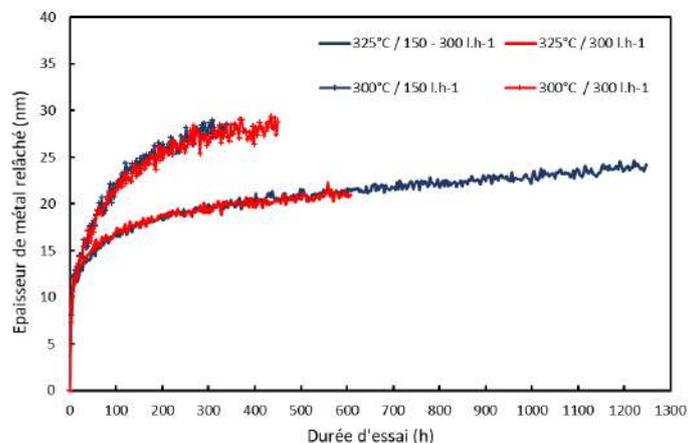


Figure 17 : Cinétiques de relâchement d'un tube en alliage 690 testé en milieu primaire à 300°C et 325°C avec des débits à 150 L/h et 300 L/h, d'après [44]

Plus récemment, une étude portant sur des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 issus de différentes gammes de fabrication, a mis en évidence des résultats différents en termes d'épaisseurs de couches d'oxydes et de relâchement après des essais réalisés dans deux moyens d'essais ne fonctionnant pas au même débit (15 L/h versus 150 L/h), soit régime laminaire versus régime turbulent (proche de celui vu par les faisceaux tubulaires des réacteurs à eau sous pression) [41], [71]. Les écarts observés entre certains tubes sembleraient provenir de mécanismes d'oxydation différents (résultant soit d'un phénomène de dissolution sélective soit d'un phénomène de diffusion en phase solide). L'influence du débit sur les phénomènes de corrosion n'est donc pas encore clairement établie.

4.3.7. EFFET DE LA TEMPERATURE

Entre 25°C et 250°C, la vitesse de corrosion augmente et suit une loi de type Arrhenius. En revanche, aux températures supérieures à 250°C, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la température. La diffusion des espèces à travers cette couche est plus difficile et cela inhibe les réactions aux interfaces et donc le phénomène de relâchement. L'effet de la température est complexe puisqu'il résulte d'une compétition entre plusieurs phénomènes impliquant la diffusion et les réactions interfaciales. Au niveau des faisceaux tubulaires, en fonctionnement à pleine puissance, la température du fluide primaire varie entre 280°C à la sortie du générateur de vapeur (branche froide) et 325°C à l'entrée du générateur de vapeur (branche chaude). Dans cette gamme de température l'impact de la température vis-à-vis du relâchement est bien établi. En effet, plusieurs études [46], [48], [58], [59] sur des tubes de générateur neufs, donc non oxydés (excepté l'oxyde natif), attestent que le relâchement diminue lorsque la température augmente car la température favorise la formation de la couche interne et protectrice d'oxydes de chrome. De plus, des mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance réalisées en milieu primaire à haute température (250°C, 275°C et 300°C) dans un autoclave à recirculation, confirment ces résultats [72].

Une étude sur des tubes de générateur de vapeur en alliage 600 et 690 a montré qu'une augmentation de la température de 325°C à 350°C dans une boucle à recirculation en acier inoxydable conduisait à une diminution de la corrosion et du relâchement [8]. Cet effet a été attribué à une modification de la morphologie et de la composition chimique de l'oxyde avec la température et à une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes formée avec l'augmentation de la température [8]. En effet, avec l'augmentation de la température, le chrome diffuse plus rapidement vers la surface, ce qui accélère la formation de la couche d'oxydes de chrome qui agit alors comme barrière de diffusion [9], [17]. Il est à noter que l'augmentation de la température conduit aussi à une augmentation du pH. Néanmoins, il semble que l'impact de la température est plus important que celui du pH sur le comportement à la corrosion [48], [58].

4.4. INFLUENCE DU MODE OPERATOIRE DES ESSAIS SUR L'OXYDATION ET LE RELACHEMENT

La très grande majorité des essais relatés dans la littérature, a été réalisée dans des autoclaves à recirculation ou boucles, au sein desquels les éprouvettes testées sont soumises à un maintien isotherme. Les seules variations de température observées étaient intrinsèques au moyen d'essai (montée et descente en température au début et à la fin de l'essai liées à la vitesse de chauffe/refroidissement de l'installation expérimentale). De manière générale, très peu d'études se sont intéressées à l'impact de la variation de la température en cours d'essai.

Afin de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement, une étude a porté sur l'influence d'un fonctionnement de réacteur en suivi de charge d'une part (fonctionnement avec variations de puissance du réacteur pour répondre à la demande en électricité) et d'un fonctionnement de réacteur en stretch out d'autre part (ou fonctionnement de prolongation de cycle avant la fin de cycle) sur le relâchement des produits de corrosion des faisceaux tubulaires [73]. Par rapport au fonctionnement nominal du réacteur (pleine puissance, 325°C), le suivi de charge se manifeste sur les faisceaux tubulaires par des variations de température (et également de pH de 0,5 unité pH) du fluide primaire dans la gamme 285°C et 325°C durant de courts paliers de température d'environ 3 heures alors que le stretch out correspond plutôt à une descente progressive par paliers de la température de 325°C à 300°C sur près de 200 heures avec des teneurs en bore et lithium modifiées. Des essais de relâchement de 600 heures environ ont donc été menés sur des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 présentant une couche d'oxydes considérée stable, formée en milieu primaire à 325°C. L'ensemble des résultats, cinétiques de relâchement et caractérisation des couches d'oxydes, a indiqué qu'il n'y avait pas d'effet notable de ces deux types de fonctionnement sur l'oxydation et le relâchement des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 possédant une couche d'oxydes stable.

Dans la même démarche d'amélioration de la représentativité des conditions d'exposition, l'influence d'un démarrage et d'un arrêt de réacteur par étapes sur le relâchement a été étudié. Pour mener à bien ce type d'expérience, un suivi continu du relâchement a été réalisé durant une montée en température par paliers simplifiée et sans changement de chimie associé. Le résultat de cet essai a montré un comportement au relâchement du tube testé, en alliage 690, très différent de ce qui est généralement observé à haute température [74]. La Figure 18 montre que lors d'une montée lente en température par paliers (en rouge), le phénomène de relâchement s'initie dès 50-60°C et sa cinétique s'avère plus élevée qu'à haute température (en bleu), deux fois plus élevée dans ce cas. De plus, la vitesse de relâchement met davantage de temps à se stabiliser. La descente en température n'a en revanche pas eu d'effet sur le relâchement, ceci étant attribué à l'effet protecteur de l'oxyde formé durant le palier à 325°C. Dans certains cas [51], une descente progressive en température a conduit à une légère augmentation du relâchement, l'oxyde n'était alors pas totalement formé ou insuffisamment protecteur. En effet, il a été démontré qu'une lente ou rapide descente en

température n'a pas d'influence sur le relâchement quand un oxyde protecteur est formé [74], [75]. Néanmoins, ces résultats reposent sur très peu de données expérimentales et méritent d'être approfondis.

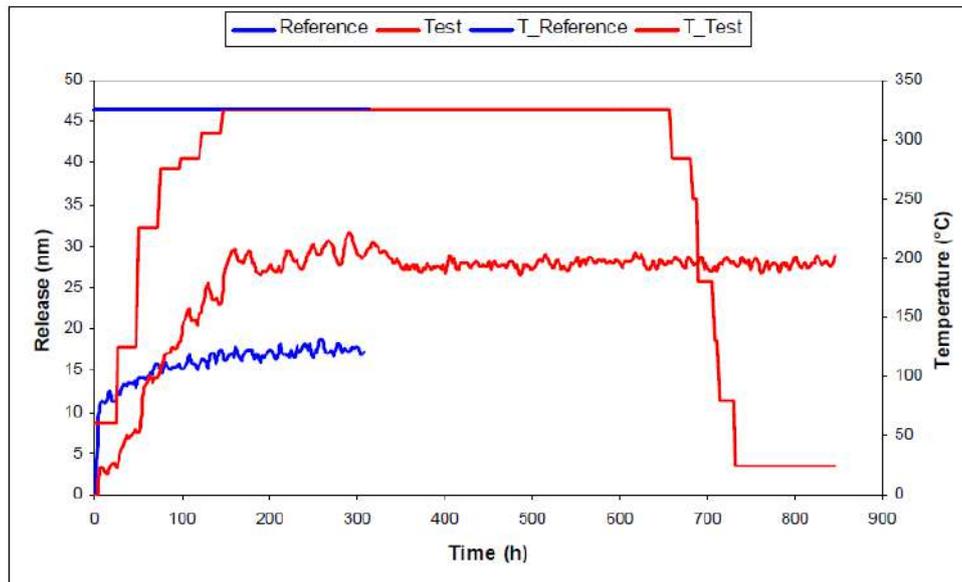


Figure 18 : Cinétique de relâchement associée à une rampe de température d'un tube de GV en Inconel 690 corrodé en milieu primaire [74]

5. BILAN DE L'ETAT DE L'ART

Synthèse bibliographique :

Le milieu primaire en conditions nominales, pleine puissance est aqueux et composé d'acide borique (de 1000 à 1200 ppm) qui joue le rôle d'absorbeur de neutrons afin de contrôler la réaction de fission et de lithine (de 2 à 2,2 ppm) pour assurer un pH de 7,2. L'hydrogène dissous est ajouté pour garantir un milieu réducteur. Le fluide circule dans les générateurs de vapeur à une température comprise entre 325°C (branche chaude) et 285°C (branche froide) sous haute pression (155 bars).

Soumis à ces conditions, les tubes de générateur de vapeur qui représentent environ 75% de la surface totale du circuit primaire, sont les contributeurs majoritaires en produits de corrosion et par là même les principaux contributeurs à la problématique de contamination du circuit primaire par activation au passage dans le cœur des produits de corrosion. Des essais menés sur des échantillons électropolis et polis miroir, ont mis en évidence que l'oxydation des tubes de générateur de vapeur en milieu primaire conduit à la formation d'une couche

d'oxyde de structure duplex avec une couche interne continue et riche en chrome qui est protectrice vis-à-vis de la corrosion. La couche externe est plutôt discontinue, poreuse et riche en fer et nickel.

Des modèles ont été établis afin d'expliquer les mécanismes d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion dans le milieu primaire à haute température (300-325°C). Ils font intervenir des phénomènes régis par des processus soit de diffusion en phase liquide, soit de diffusion en phase solide, soit les deux à la fois. Mais la majorité de ces modèles repose sur des hypothèses qui n'ont pas été vérifiées expérimentalement, comme par exemple l'existence d'une couche d'oxydes continue, uniforme et homogène.

De plus, ces modèles ne permettent pas de rendre compte de l'influence des différents paramètres (matériaux et physico-chimiques du fluide) sur les cinétiques de corrosion et de relâchement.

Or de nombreuses études ont permis de montrer que de multiples paramètres liés au matériau ou liés au milieu peuvent influencer la structure et la composition de la couche d'oxydes formée mais aussi le relâchement des produits de corrosion de l'alliage base nickel en milieu primaire. Ainsi il a été mis en évidence que :

- La teneur en chrome dans l'alliage améliore sa résistance à la corrosion. De même, la présence de carbures aux joints de grains réduit fortement les phénomènes de corrosion sous contrainte. Par ailleurs, la présence d'éléments d'addition mineurs dans la composition chimique semble entraîner localement une modification de la composition chimique et microstructurale de la couche d'oxydes et par conséquent une dégradation possible de son caractère protecteur.
- Les caractéristiques de l'état de surface initiale de l'alliage 690 peuvent également avoir un effet sur les phénomènes de corrosion. Ainsi il semblerait qu'une augmentation de la rugosité conduise à une couche d'oxydes plus épaisse et que l'écaillage superficiel soit néfaste pour la corrosion et le relâchement. Pour ce qui concerne l'effet de la taille de grain, si celle-ci est homogène, il ne semble pas que la taille de grain influe sur la cinétique de relâchement. En revanche, une microstructure hétérogène présentant une couche à plus petits grains en surface semble diminuer le relâchement. L'orientation cristallographique des interfaces en contact avec le milieu semble également avoir une influence. Mais il est à noter que ces observations ont été effectuées lors d'essais réalisés sur des plaquettes d'alliage modèle. Cette influence risque d'être beaucoup plus modérée voire inexistante sur un matériau industriel présentant une certaine rugosité.

D'un point de vue physico-chimique il a été montré que :

- Une augmentation du pH diminue la corrosion et le relâchement.
- Une augmentation de la concentration en bore dans le milieu entraîne un accroissement du relâchement. Il existe cependant une teneur seuil, dépendant de la température, au-delà de laquelle cet effet n'est plus observé (dans la gamme 20-2000 ppm : teneur seuil de 200 ppm à 285°C et 500 ppm à 325°C).
- L'effet de l'hydrogène dissous sur le relâchement n'est pas notable dans la gamme 5-60 cc/kg à 325°C. Cependant, la structure du film d'oxydes est significativement modifiée dans cette gamme.
- L'influence de l'oxygène dissous sur le relâchement n'est pas clairement établie, il semble cependant que la couche d'oxydes évolue en fonction du taux d'oxygène dissous.
- L'influence du débit n'est également pas clairement établie mais des premiers éléments semblent indiquer que la corrosion est plus importante dans le cas d'un régime d'écoulement dynamique comparativement à un régime statique. Lorsque le régime d'écoulement est laminaire, la couche d'oxydes serait moins épaisse et le relâchement moins important que dans le cas d'un régime turbulent. Cependant, dans le cas d'un régime turbulent établi, le débit n'a aucun impact sur le relâchement, la composition, la structure et l'épaisseur de la couche d'oxydes.
- Pour des températures supérieures à 250°C, l'augmentation de la température diminue la corrosion et le relâchement. En revanche, entre 25°C et 250°C l'effet est inverse. Lorsque la température est amenée à évoluer au cours d'un essai, l'impact sur le relâchement dépend de la stabilité de l'oxyde déjà formé : s'il est stable et protecteur aucun effet n'est observé.
- La composition de la couche externe est influencée par le matériau constituant l'installation d'essai utilisée. Par exemple, une installation en acier inoxydable entraîne la formation d'une couche externe riche en fer.

Discussion :

Cette revue bibliographique montre que de nombreux travaux ont été menés sur les phénomènes d'oxydation et de relâchement des tubes de générateur de vapeur, contributeurs majoritaires de la dosimétrie des tranches des réacteurs à eau sous pression. Même si des divergences existent concernant les mécanismes gouvernant la corrosion et le relâchement des produits de corrosion, une assez bonne connaissance de la structure et de la composition de la couche d'oxyde est établie. Différents modèles sont proposés pour décrire les phénomènes d'oxydation et de relâchement des alliages base nickel dont l'alliage 690. Cependant ces modèles sont issus d'essais expérimentaux pas complètement représentatifs de la problématique industrielle. En effet, si les conditions chimiques du fluide primaire sont souvent bien simulées, en revanche les essais sont souvent réalisés sur des échantillons modèles (polis miroir), dans des installations ne permettant pas de simuler les conditions

hydrauliques du fluide, et pour des conditions isothermes à hautes températures. La transposition de ces résultats à la problématique industrielle est donc difficile. L'objectif de ce travail de thèse est de se rapprocher de la réalité industrielle en proposant d'étudier l'impact des phases transitoires d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur (montée en température) sur le relâchement et l'oxydation d'échantillons issus de matériaux industriels.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

L'objectif industriel de ce travail de thèse est de connaître l'influence des phases transitoires, lors d'un redémarrage de réacteur après le remplacement des générateurs de vapeur, sur l'oxydation et le relâchement des tubes de générateur de vapeur. Pour répondre à cet objectif, en demeurant le plus représentatif possible des conditions réelles observées sur site, il a donc été décidé que cette étude serait exclusivement menée sur le composant industriel c'est-à-dire sur un tube de générateur en alliage 690, alliage base nickel qui est le matériau actuellement utilisé pour la fabrication des tubes de générateur de vapeur des centrales françaises. Ainsi, l'ensemble des essais expérimentaux de cette étude a été conduit sur des tronçons de tube de générateur de vapeur correspondant aux dernières gammes de fabrication des tubes de générateur de vapeur du parc EDF. Le choix de mener l'étude sur le matériau industriel brut (présentant un rayon de courbure et une rugosité significative), sans aucune préparation de surface préalable, est un véritable challenge technique en termes de caractérisations des défauts métallurgiques issus de la fabrication des couches d'oxydes très fines (de quelques nanomètres). Ceci nécessite la prise en compte d'effets d'échelle induits par l'hétérogénéité des propriétés afin de disposer de données représentatives du matériau réel.

Ce chapitre présente dans un premier temps le matériau industriel choisi pour cette étude : la fabrication, la géométrie, la composition chimique et l'état de surface du tube industriel seront décrites. Dans un deuxième temps, les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude permettant la caractérisation du matériau à l'état de réception mais aussi des oxydes obtenus après les essais de corrosion seront présentées.

1. MATERIAU ETUDIE : TUBE DE GENERATEUR DE VAPEUR INDUSTRIEL

L'ensemble des essais expérimentaux a été réalisé sur des tronçons de tube de générateur de vapeur. Plus précisément, tous les essais de cette étude ont été menés sur des éprouvettes provenant d'un seul et même tube de générateur de vapeur c'est-à-dire d'une même coulée (même matière première, même composition chimique) et ayant toutes subies les mêmes paramètres du processus de fabrication.

1.1. PROCESSUS DE FABRICATION DES TUBES DE GENERATEUR DE VAPEUR

De manière générale, la fabrication des tubes de générateur de vapeur comporte une suite de plusieurs étapes qui sont rappelées ci-après :

Sous forme de ronds de diamètre 220 mm, la matière première subit de premières transformations à chaud afin d'obtenir des ébauches de tube. Ces ébauches subissent une première transformation par un laminage à froid sur une machine à pas de pèlerin, suivi d'un traitement thermique de recristallisation intermédiaire sous hydrogène à très haute température. Ensuite un deuxième laminage à froid sur machine à pas de pèlerin est réalisé afin d'aboutir aux tubes de générateur de vapeur de diamètre 19,05 mm et d'épaisseur 1,09 mm. Après une séquence de nettoyage et de rinçage, les tubes subissent un traitement thermique de recuit final sous hydrogène à 1 000 - 1 100°C avec hypertrempe de manière à éviter la formation de phases métalliques indésirables lors du retour à la température ambiante telles que les carbures intragranulaires. Après une opération de dressage pour satisfaire aux critères de linéarité nécessaires à l'assemblage des faisceaux tubulaires dans les générateurs de vapeur, une série de contrôles est ensuite effectuée dont la vérification de l'état de surface interne, plus particulièrement de la rugosité. Puis un traitement complémentaire sous vide à 715°C est réalisé pour abaisser les contraintes résiduelles induites par les étapes précédentes de fabrication des tubes. Les tubes sont séchés et les extrémités des tubes bouchées.

1.2. COMPOSITION CHIMIQUE

Le tube considéré dans cette étude provient du fournisseur Valinox Nucléaire. Il est issu de la coulée HR282703 (numéro de lot : 1850, numéro du tube : 124146). La composition chimique massique du tube, fournie par le fabricant, est reportée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique moyenne de la tête et du pied de coulée (% massique) du tube de générateur de vapeur (Valinox Nucléaire, coulée HR282703)

Elément	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Ti	Al	N
Concentration	59,23	29,63	10,08	0,304	0,292	0,199	0,171	0,029

Elément	C	Cu	Co	P	Mg	S	Mo	Nb
Concentration	0,021	0,012	0,011	0,004	0,0027	0,0004	< 0,01	< 0,01

Des analyses élémentaires ont permis de vérifier cette composition chimique. Les éléments carbone et soufre ont été dosés par combustion en utilisant la spectroscopie infrarouge. La concentration en azote a été déterminée par fusion grâce à la mesure de la conductibilité thermique. Les autres éléments tels que Ni, Cr, Fe, Al, Si, P, Ti, Co, Cu, Nb et Mo ont été dosés

par spectrométrie de fluorescence X. Les résultats ainsi que les spécifications du code RCC-M (Règles de Conception et de Construction applicables aux Matériels mécaniques des îlots nucléaires REP) pour les tubes de générateur de vapeur en alliage 690 (Spécification Technique de Référence M4105) sont présentés dans le Tableau 5. Les compositions obtenues par ces différentes analyses sont proches de celles annoncées par le fabricant et conformes à la spécification.

Tableau 5 : Composition chimique (% massique) déterminée par différentes analyses élémentaires ainsi que la spécification des tubes de générateur de vapeur en alliage 690

Elément dosé	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Ti	Al	N
Concentration	58,9	29,8	10,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,03
Spécification STR-M4105	> 58	28,0 – 30,0	8,0 – 11,0	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,05

Elément dosé	C	Cu	Co	P	S	Mo	Nb
Concentration	0,02	0,01	< 0,008	0,006	0,0002	< 0,004	< 0,012
Spécification STR-M4105	0,01 – 0,03	≤ 0,5	≤ 0,035	≤ 0,015	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01

Afin de connaître précisément la composition du matériau, une recherche d'impuretés non mentionnées dans la spécification a également été réalisée par ICP-AES après minéralisation des copeaux du tube, en alliage 690, grâce au micro-onde Anton Paar. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6. Aucune concentration anormale de ces éléments n'est mise en évidence.

Tableau 6 : Composition chimique (% massique) analysée par ICP-AES après minéralisation d'un échantillon de tube de générateur de vapeur en alliage 690

Elément dosé	Ag	Hf	Mg	Mo	Ta	Zn
Concentration	< 0,001	< 0,002	0,003	0,002	0,002	< 0,001

Il est important de noter que ces données représentent la composition chimique massique sur toute l'épaisseur du tube. Ces valeurs ne reflètent peut-être donc pas la composition des tubes en extrême surface, là où se produisent les phénomènes d'oxydation et relâchement.

1.3. GEOMETRIE DES EPROUVETTES

Les éprouvettes sont issues des tronçons de tube de générateur de vapeur qui ont une longueur de 250 mm, un diamètre extérieur de 19,05 mm et une épaisseur de 1,09 mm. Elles

sont découpées à la tronçonneuse et nettoyées à l'aide d'acétone, d'éthanol et d'eau ultra pure afin d'éviter de perturber l'état de surface interne représentatif du tube industriel.

2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1. TOF-SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol est une technique de caractérisation chimique fine de l'extrême surface d'un solide (de 1 nm à plusieurs dizaines de nm). Lors d'une analyse, la surface d'un solide est bombardée par une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques de quelques dizaines de keV. L'énergie cinétique des ions primaires est transmise aux atomes cibles en surface. La technique de TOF-SIMS est basée sur un principe physique selon lequel des ions ayant la même énergie cinétique, mais des masses différentes ont des vitesses différentes. Les ions légers émis arriveront au détecteur avant les ions lourds. Pour cela, les ions éjectés sont accélérés sous l'effet d'une tension d'extraction imposant l'énergie cinétique. Le temps de parcours des ions dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leur masse. Il est donc possible, grâce à cette loi, d'identifier les ions émis.

La détermination des ions représentatifs des oxydes formés sur l'alliage 690 a fait l'objet d'une étude à l'aide d'échantillons modèles [17]. Les ions les plus intenses caractéristiques des oxydes sont négatifs, une polarité négative est donc utilisée lors des analyses afin de les collecter et d'avoir une meilleure sensibilité.

Les analyses ToF-SIMS ont été effectuées à l'aide d'un « TOF-SIMS 5 (ION TOF) » par le laboratoire Science et Surface d'Ecully, en mode profil afin de suivre l'évolution en profondeur de la composition chimique des couches d'oxydes. Les conditions d'abrasion et d'analyses utilisées sont les suivantes :

- Canon d'abrasion : Cs⁺ : 2 keV (courant de cible : 80 nA) ;
- Aire pulvérisée : 300 x 300 μm² ;
- Aire analysée : 100 x 100 μm² ;
- Canon d'analyse : Bi⁺ - 25 keV ;
- Vitesse d'abrasion : 0,321 ± 0,037 nm/s.

Le Tableau 7 regroupe les différents ions caractéristiques retenus pour cette étude ainsi que les espèces chimiques auxquelles ils sont associés.

Tableau 7 : Ions caractéristiques de la couche d'oxydes et espèces chimiques associées

Ions caractéristiques	Espèces chimiques associées
O_2^- et $^{18}O^-$	Oxydes
OH^-	Hydroxydes
$NiOH^-$	Hydroxyde de nickel
FeO^-	Forme oxydée du fer
NiO^-	Forme oxydée du nickel (NiO ou hydroxyde de Ni)
CrO^-	Forme oxydée du chrome, signature de Cr_2O_3
CrO^{2-}	Cr_2O_3 ou chromite $Ni_{(1-x)}Fe_{(x)}Cr_2O_4$
Fe^{2-} , Ni^{2-} , Cr^{2-}	Fer, nickel et chrome métalliques
TiO^- , TiO_2^-	Oxyde de titane
AlO_2^-	Alumine

2.2. SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la structure moléculaire. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations fondamentales caractéristiques du matériau, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes est analysée. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu et donne ainsi des informations sur la surface du matériau.

La spectroscopie Raman consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les phonons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une partie bien plus faible est diffusée, soit à la même fréquence que la radiation incidente (diffusion élastique : Rayleigh) ou avec changement de fréquence (diffusion inélastique : Raman). La Figure 19 illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a un gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et on parle de raie de Stokes. Si au

contraire le photon incident est diffusé à une fréquence supérieure, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule, ce qui correspond à la raie anti-Stokes.

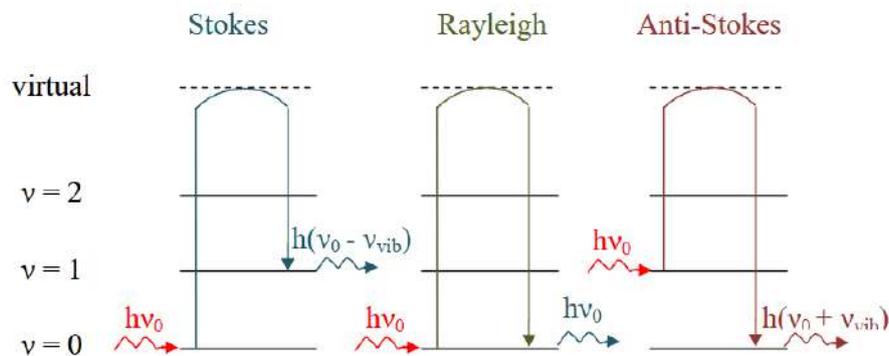


Figure 19 : Mécanisme de diffusion Raman et Rayleigh

Comme schématisé sur la Figure 20, le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les phonons diffusés vers le spectromètre.

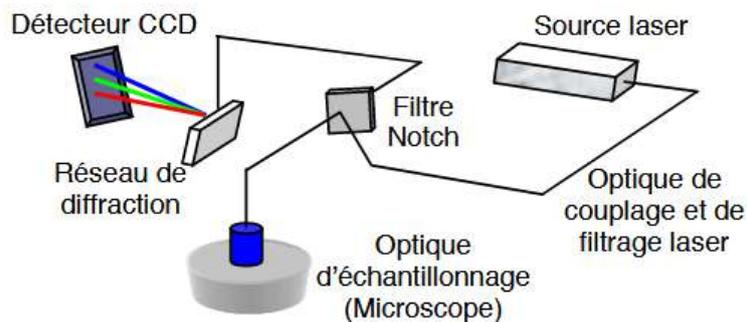


Figure 20 : Principe du microscope Raman

Les analyses par microscopie confocale Raman ont été effectuées via un microscope Horiba Yvon Jobin Labram HR-800 à laser argon, de longueur d'onde = 532 nm. Avant chaque acquisition, le microscope a été calibré par un test de calibration du réseau, un test laser, un test de position sur un wafer de silicium, un test de confocalité et enfin un test de sensibilité. Les conditions d'acquisition des spectres ont été optimisées en fonction du matériau analysé. Le traitement des données a été effectué via le logiciel Labspec 5.

Le spectre Raman alors obtenu se compose de pics caractérisant les phases présentes. L'identification de ces pics passe par la comparaison de leurs nombres d'onde avec ceux des phases connues dans la littérature ou des standards d'oxydes purs analysés. Les spectres obtenus à partir des poudres d'oxydes sont présentés sur la Figure 21.

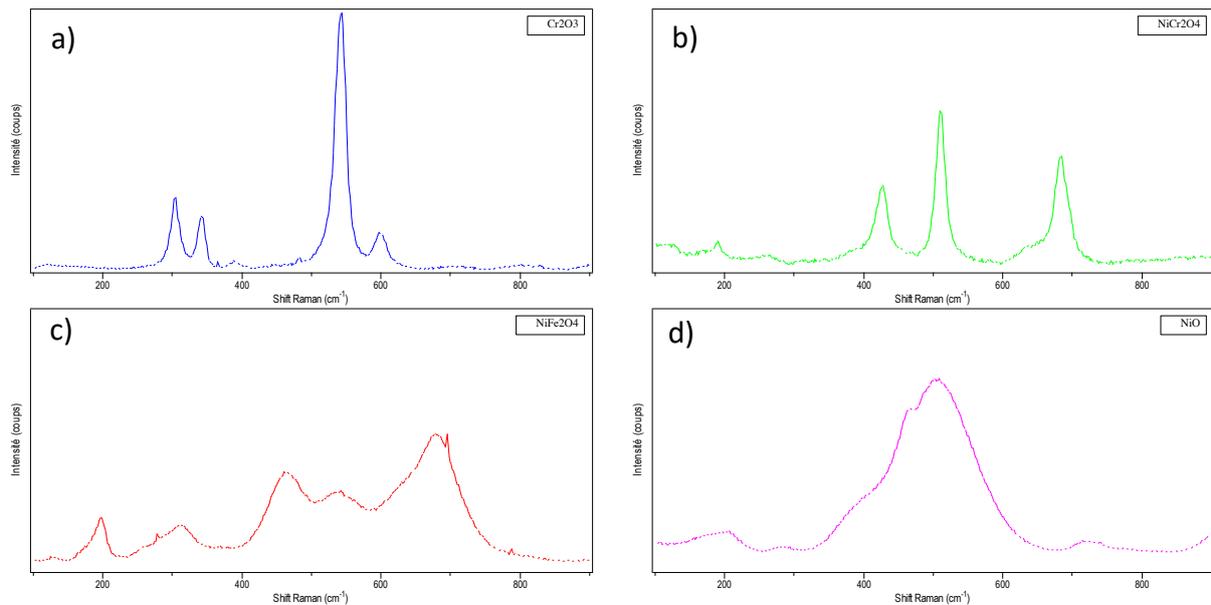


Figure 21 : Spectres Raman des oxydes de référence a) Cr_2O_3 , b) $NiCr_2O_4$, c) $NiFe_2O_4$ et d) NiO

Cette technique optique non destructive, sans préparation particulière de l'échantillon, permet d'étudier la chimie des couches d'oxydes. Cependant, il est important de s'assurer que les oxydes ne subissent pas de dégradation du fait de l'irradiation laser. Pour la reproductibilité des résultats, plusieurs spectres par échantillon ont été réalisés.

2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour réaliser des observations de la surface interne des tubes de générateur de vapeur ainsi que la couche d'oxydes formée en extrême surface. Des observations en coupe, grâce à une préparation par polissage ionique, ainsi que des analyses chimiques par la spectroscopie de dispersion en énergie des photons de rayons X (EDS) sont également réalisées. La MEB permet d'analyser la taille de grains par EBSD et de préparer des lames pour la MET par faisceau d'ions focalisés (FIB : Focused Ion Beam). Le principe de la MEB est basé sur l'interaction électron – matière qui donne lieu à plusieurs types de rayonnement. L'émission d'électrons secondaires ; i.e. électrons de faibles énergies, provient de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes par le processus d'ionisation. Leur intensité est fonction de l'état de surface de l'échantillon et les images obtenues grâce à un détecteur EVERHART-THORNLEY donnent des informations sur la topographie. Dans le cas de l'émission d'électrons rétrodiffusés, ces électrons proviennent d'interactions élastiques avec le noyau de l'atome. Leur intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon. L'émission de photons de rayon X qui est due au processus d'ionisation permet une analyse de la nature chimique des éléments présents en utilisant la spectroscopie EDS. En effet, leur énergie est fonction de la nature chimique des éléments.

2.3.1. OBSERVATIONS DE SURFACE ET EN COUPE

Cette étude a été effectuée sur un appareil Zeiss Sigma afin d'observer des échantillons avant et après oxydation, en utilisant le plus souvent une tension d'accélération de 5 kV. Un détecteur Oxford X-Max 20 mm² a permis d'effectuer des analyses chimiques par EDS. Les données collectées sont analysées à l'aide du logiciel Aztec.

Les méthodes classiques de préparation des échantillons en coupe transverse, par enrobage (à chaud ou à froid) suivi d'un polissage mécanique, ne sont pas suffisantes pour observer les fines couches d'oxydes. En effet, ces méthodes entraînent des retraits mais aussi des pollutions induites par les produits de polissage au niveau de l'interface échantillon-résine. Pour remédier à ces difficultés, un système de polissage ionique est utilisé : l'Illion 2 (marque GATAN). Ce procédé d'abrasion présente l'avantage de ne pas introduire de déformation dans le matériau. De l'or est déposé par pulvérisation cathodique sur la face interne de l'échantillon puis il est poli par l'arrière afin de diminuer l'épaisseur et de gagner du temps d'abrasion. Une fois cette préparation terminée, l'échantillon est collé côté intrados sur le masque en titane adapté avec de la laque d'argent. Un exemple de coupe obtenue avec cette technique de préparation est présenté sur la Figure 22.

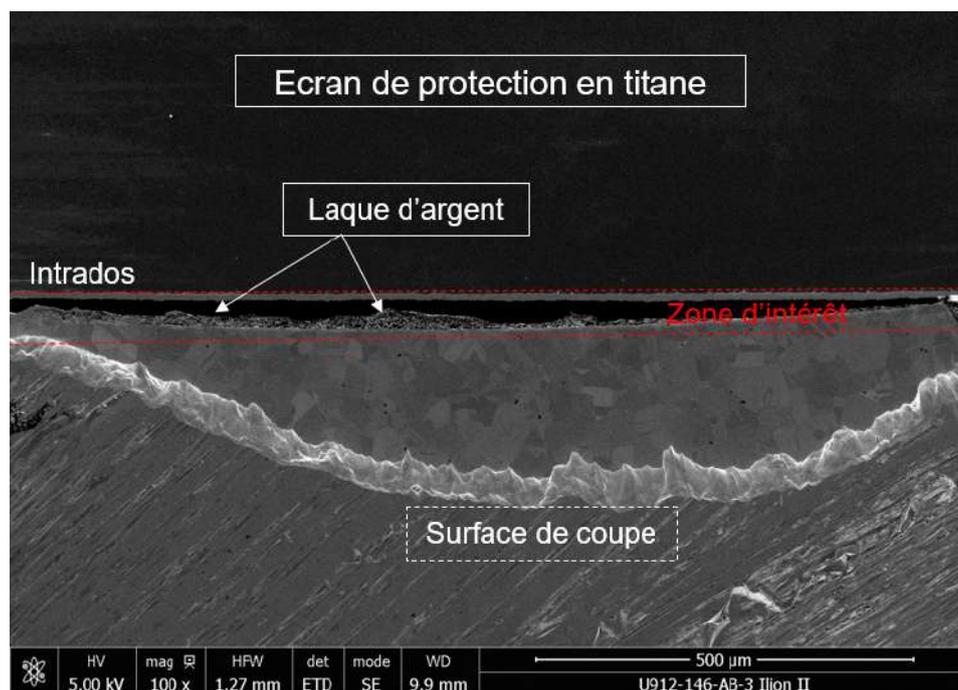


Figure 22 : Préparation d'une coupe en section transverse d'un tube de générateur de vapeur par polissage ionique

2.3.2. DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAINS PAR EBSD

Un détecteur EBSD (Electron Backscattered Diffraction) couplé à un MEB permet de caractériser la taille de grain moyenne du tube. Les cartographies EBSD ont été réalisées en utilisant le MEB TESCAN Mira 3, les échantillons avaient été préalablement enrobés et polis miroir (polissage mécanique sous une assez faible pression (15 N) jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm , puis polissage mécano-chimique, de 20 minutes, à la silice colloïdale dans le but de mieux faire apparaître les grains). Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OIM analysis.

2.3.3. PREPARATION DE LAMES MINCES POUR OBSERVATION AU MET

La préparation de lames minces nécessaires aux observations au microscope électronique en transmission a été réalisée via un amincissement par un faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam - FIB) dans un MEB. Cette technique permet de prélever une lame mince à la surface de l'échantillon grâce à un faisceau d'ions Ga^+ qui vient éroder la matière par abrasion ionique. L'appareil utilisé est un MEB Dual Beam Helios NanoLab 600 FIB, il permet l'observation de l'échantillon en même temps que sa découpe. L'inclinaison entre la colonne ionique et la colonne électronique est de 52° .

La préparation de lames minces nécessite la réalisation d'un dépôt protecteur afin de rendre la surface plus lisse et d'éviter la contamination, l'endommagement ou la pulvérisation incontrôlée de la zone d'intérêt. Dans cette étude, des dépôts de carbone et de platine sont réalisés, le dépôt de carbone a l'intérêt supplémentaire de faciliter les réglages de l'astigmatisme en mode MET et STEM mais aussi d'induire un plus fort contraste entre le dépôt et la couche d'oxyde. L'étape suivante, présentée sur la Figure 23, a pour but de creuser l'ébauche de la lame. Puis une découpe en forme de « U » de la lame est réalisée afin de ne laisser qu'un petit pont de matière assurant le maintien de l'échantillon. Le micromanipulateur est ensuite approché jusqu'au contact de la lame. Un dépôt de platine est alors réalisé pour assurer la liaison entre celui-ci et l'échantillon. Enfin, le pont qui assure le maintien de l'échantillon est découpé à l'aide du faisceau ionique. L'extraction de la lame est alors réalisée puis elle est mise au contact et soudée à la grille support. La soudure précédemment réalisée sur le micromanipulateur est découpée pour libérer la lame. Les étapes finales consistent en un amincissement de la lame alternativement sur la face avant et arrière avec des courants de plus en plus faibles pour limiter les dommages d'irradiation.

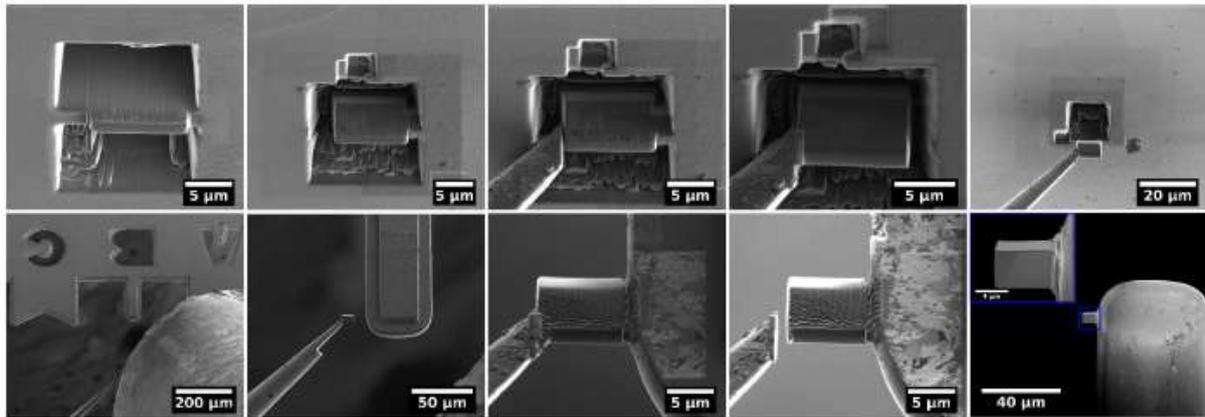


Figure 23 : Etapes de réalisation d'une lame mince au MEB FIB [76]

L'amincissement des lames peut être poursuivi au PIPS II (Precision Ion Polishing System - GATAN). Cette méthode a l'avantage d'atténuer les artefacts de préparation comme l'implantation d'ions Ga^+ au sein de l'échantillon qui peut provoquer une amorphisation de la surface de la lame et provoquer des défauts d'irradiation.

2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Un MET Tecnai Osiris, équipé d'un canon XFeg et d'un détecteur super X (EDF) ainsi qu'un JEOL JEM 2100F équipé d'un analyseur EDS (Bruker SDD xflash 5030) et un JEOL ARM 200F équipé d'un correcteur Cs – sonde et d'un détecteur JEOL CENTURIO SDD pour l'EDS (UMS Castaing) ont été utilisés afin d'étudier la morphologie et la composition chimique des couches d'oxydes formées.

Lors d'une analyse par microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons est généré et traverse l'échantillon : les interactions entre les électrons et les atomes de l'échantillon permettent de former grâce à des lentilles électromagnétiques une image de l'échantillon que l'on peut observer sur un écran fluorescent comme le montre la Figure 24. Après le canon à électrons se trouvent des lentilles condenseurs qui contrôlent la taille, l'intensité, la convergence du faisceau d'électrons et qui permettent ainsi d'amener le faisceau jusqu'à l'échantillon. La première lentille condenseur permet de faire varier la taille de spot. La seconde détermine le point de focalisation et l'intensité du faisceau. Un diaphragme condenseur permet d'éliminer les électrons qui ont un angle trop élevé, il contribue donc à la cohérence spatiale. La lentille objectif permet la création de la première image de l'échantillon qui est reprise par les lentilles intermédiaires jusqu'à la lentille de projection.

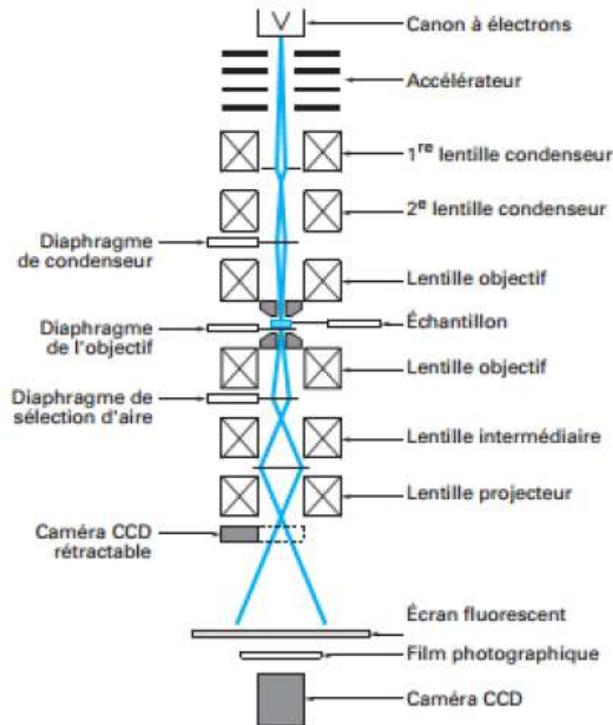


Figure 24 : Schéma d'un microscope électronique en transmission [77]

2.4.1. LE MODE IMAGE ET DIFFRACTION

Dans ce mode, le faisceau d'électrons qui arrive sur l'échantillon est parallèle. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. L'image de la zone étudiée est obtenue dans le plan image de la lentille objective et reprise par les lentilles intermédiaires jusqu'à l'écran d'observation.

La diffraction est basée sur le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque cette onde interagit avec un cristal, il y a alors diffraction selon la loi de Bragg. Un cliché de diffraction est alors obtenu dans le plan focal de la lentille objective et permet ainsi de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon.

2.4.2. IMAGERIE EN CHAMP CLAIR / CHAMP SOMBRE

En mode champ clair, grâce à un diaphragme de contraste placé dans le plan focal, l'image est formée en sélectionnant le faisceau transmis. Les zones qui diffractent très peu apparaissent en claires, alors que celles qui diffractent fortement apparaissent plus sombres sur l'image.

En mode champ sombre, grâce au diaphragme de contraste, un faisceau diffracté peut être sélectionné en particulier. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres.

2.4.3. STEM (SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY)

Ce mode nécessite de travailler en faisceau convergent, le faisceau est focalisé sur l'échantillon et toute une zone est balayée de manière à reformer une image point par point. La résolution spatiale est alors directement corrélée à la taille du faisceau d'électrons.

En STEM, on peut obtenir des images avec différents modes de contraste :

- L'image en champ clair est formée par le signal du détecteur central qui ne reçoit que les électrons transmis. Ce détecteur est centré sur l'axe optique de la colonne. Le signal correspond à une grande proportion d'électrons diffusés inélastiquement, concentrés dans un domaine angulaire étroit. Pour une faible ouverture de collection et un objet mince, le contraste est équivalent au contraste de diffraction en champ clair du MET conventionnel.
- L'image en champ sombre est formée par le signal d'un détecteur qui reçoit tous les électrons diffusés et diffractés dans un angle supérieur à l'ouverture de collection. Dans le signal détecté prédominent les électrons diffractés et diffusés élastiquement qui sont dispersés dans un plus large domaine angulaire.
- L'image en HAADF (High Angle Annular Dark Field) est utilisée pour déterminer la nature chimique des éléments analysés. Les électrons détectés sont ceux diffusés élastiquement aux grands angles suite à l'interaction de l'électron avec le noyau de l'atome. L'intensité du signal est plus élevée pour les éléments avec un numéro atomique élevé. Cette technique donne des images dont le contraste dépend du Z et est aussi très sensible à l'épaisseur de l'échantillon.

3. CARACTERISATION DE LA SURFACE INITIALE DU TUBE

La caractérisation de la surface interne à l'état de réception du tube de générateur de vapeur est nécessaire avant de s'intéresser aux phénomènes d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion. Il s'agit d'une part d'étudier la microstructure et la composition de la surface avant tout essai de corrosion et de déterminer ses défauts et pollutions dus à la fabrication industrielle. La zone d'intérêt du tube industriel est sa peau interne et les méthodes de caractérisation habituellement utilisées ne sont pas forcément adaptées à une surface industrielle (courbée, rugueuse, inhomogène, perturbée). Afin de pallier les difficultés liées au caractère industriel du matériau d'étude, toutes les caractérisations ont été réalisées sur plusieurs zones dans un souci de représentativité et différentes techniques ont été déployées dans le but de croiser les résultats et de dégager des tendances. Ainsi, un grand nombre d'observations et d'analyses a été réalisé, seule une partie des résultats obtenus est présentée dans ce manuscrit.

Un des objectifs de la caractérisation de la surface initiale est de caractériser la couche d'oxyde natif qui résulte de l'oxydation générée spontanément à température ambiante. En effet, une surface métallique est suffisamment réactive pour s'oxyder (stockage sous air du tube).

3.1. RUGOSITE

La rugosité a été mesurée par profilométrie optique, à l'aide d'un profilomètre Photomap 3D de la marque FOGALE NANOTECH, sur la surface interne des tronçons de tube. Cette technique est basée sur l'interférométrie en lumière blanche. La lumière est réfléchi sur l'échantillon afin de produire des franges d'interférences. Durant la mesure, l'objectif interférométrique se déplace en z en scannant la surface à différentes hauteurs, plus la rugosité est grande et plus le débattement vertical devra être important. Afin d'être représentatif de la surface, les caractérisations ont été réalisées sur plusieurs échantillons prélevés à différents endroits du tube afin de vérifier l'homogénéité de ce paramètre et les paramètres de rugosité sont moyennés sur plusieurs zones. La représentation de la surface est redressée par un polynôme d'ordre 2 pour s'affranchir notamment de la courbure du tube, et supprimer toute ondulation et tout défaut de positionnement.

Le Ra est la valeur moyenne arithmétique du profil, le Rq correspond à la moyenne quadratique du profil, le Rp à la rugosité de pic, le Rv à la rugosité de vallée et le Rt à la différence entre le point le plus haut et le point le plus bas. Le Ra est le paramètre le plus couramment utilisé dans l'industrie bien qu'il ne soit pas le plus adapté car il estompe les écarts ponctuels. Ce paramètre ne peut à lui seul caractériser un profil. Le Rsk représente une mesure de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude. Le Rku mesure l'aplatissement de la courbe de distribution d'amplitude. Ces deux paramètres, présentés sur la Figure 25, sont fortement influencés par des saillies isolées ou des creux isolés.

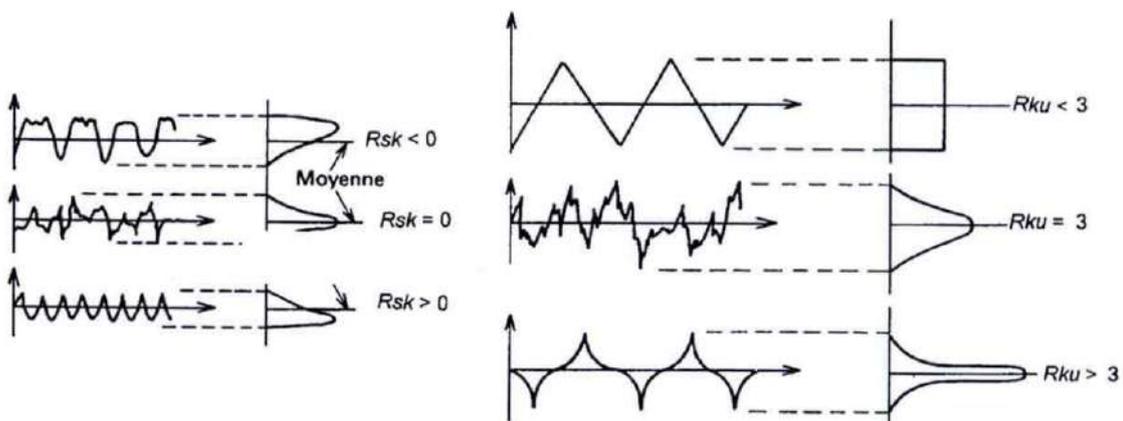


Figure 25 : Signification des facteurs Rsk et Rku

Quelques profils acquis selon l'axe longitudinal, après traitement des données, sont présentés sur la Figure 26. Les mesures de rugosité selon l'axe longitudinal des tubes montrent des valeurs assez faibles (Tableau 8), conformes aux spécifications de fabrication (R_a inférieur à $0,8 \mu\text{m}$) et semblables aux valeurs déjà présentes dans la littérature comprises entre $0,1 \mu\text{m}$ et $0,3 \mu\text{m}$. Les creux paraissent plus nombreux et plus profonds que les saillies, ce qui peut s'expliquer par la méthode de fabrication utilisant le laminage. Le facteur d'asymétrie R_{sk} étant inférieur à 0, le profil est plein, c'est-à-dire que les saillies les plus hautes sont écrêtées. Le facteur d'aplatissement R_{ku} étant supérieur à 3, le profil est dit serré, c'est-à-dire que les points sont concentrés autour de la ligne moyenne, il y a donc peu de dispersion.

Tableau 8 : Paramètres moyennés des profils de rugosité de la face interne des tronçons du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception

R_a (μm)	R_q (μm)	R_p (μm)	R_v (μm)	R_t (μm)	R_{sk}	R_{ku}
$0,27 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,10$	$1,46 \pm 0,12$	$3,09 \pm 0,20$	$-0,88 \pm 0,34$	$5,18 \pm 0,91$

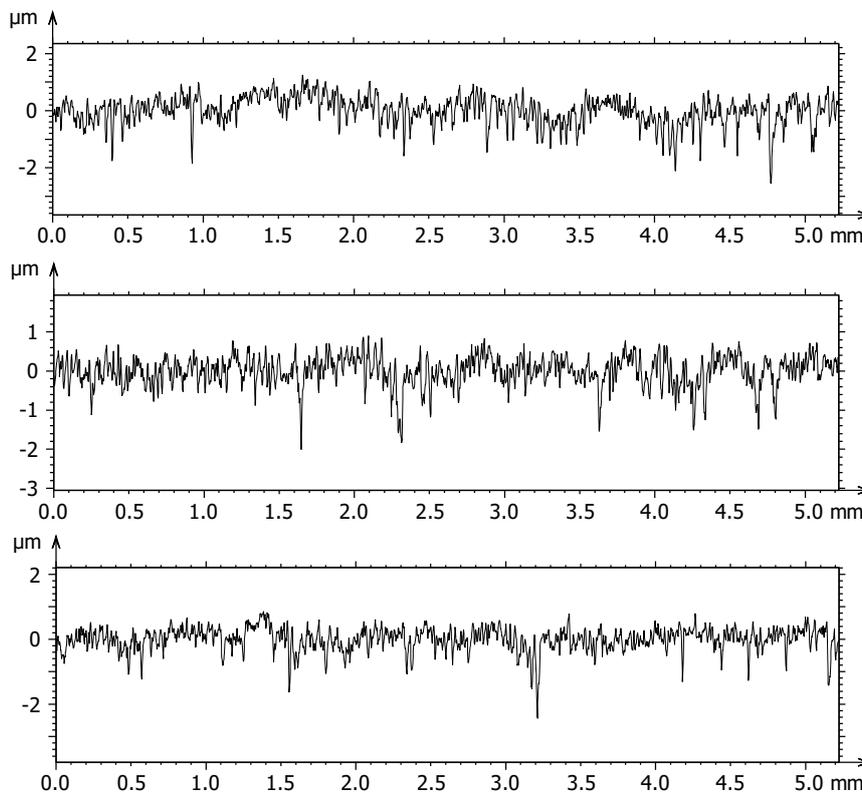


Figure 26 : Profils de rugosité obtenus par interférométrie sur la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception

3.2. MESURE D'ÉCROUISSAGE SUPERFICIEL : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les profils d'intensité des raies de diffraction X permettent de caractériser le degré d'écroissage d'un matériau sur une profondeur d'une dizaine de microns. En effet, la présence de défauts cristallins induit des distorsions élastiques et une diminution de la taille des domaines de diffraction. Ces effets contribuent à l'élargissement des raies de diffraction. Ainsi, une augmentation de la largeur intégrale des raies de diffraction peut alors être directement associée à un accroissement de la densité de défauts cristallins. Les acquisitions des diffractogrammes de rayons X ont été réalisées sur le DRX SETX-1 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du Mn. Les largeurs de pics de diffraction sont reportées dans le Tableau 9, ainsi que celles de deux références de tube en alliage 690, dont on sait qu'ils ne présentent pas d'écroissage en surface, pour comparaison. La largeur de pic indiquée est la valeur moyenne de 11 pics. Les faibles largeurs de pics indiquent que l'écroissage du tube est nul ou faible à l'état de réception.

Tableau 9 : Largeur intégrale de pic pour deux tronçons du tube de générateur de vapeur en alliage 690 (surface interne) matériau étudié et deux références d'alliage 690

Echantillon	Largeur intégrale de pic (°)
Tronçon AB (point 1)	1,11 ± 0,17
Tronçon AB (point 2)	1,06 ± 0,11
Tronçon MN (point 1)	0,95 ± 0,12
Tronçon MN (point 2)	0,95 ± 0,10
Référence 1 (point 1)	1,34 ± 0,09
Référence 1 (point 2)	1,31 ± 0,08
Référence 2 (point 1)	0,92 ± 0,14
Référence 2 (point 2)	0,95 ± 0,21

3.3. DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAINS

Le MEB/EBSD a permis la détermination de la taille de grains moyenne du tube. Pour effectuer cette mesure, les échantillons (1/4 de tube) ont été enrobés puis polis. La taille moyenne de grains pour le tube en alliage 690 étudié est d'environ 50 μm . Néanmoins, la structure est très hétérogène avec des populations de petits et gros grains comme illustré sur la Figure 27. En extrême surface, c'est-à-dire au niveau de la zone d'intérêt, il y a des zones à petits grains mais aussi des zones à plus gros grains. Ce constat peut signifier que ces zones présenteront des différences de réactivité.

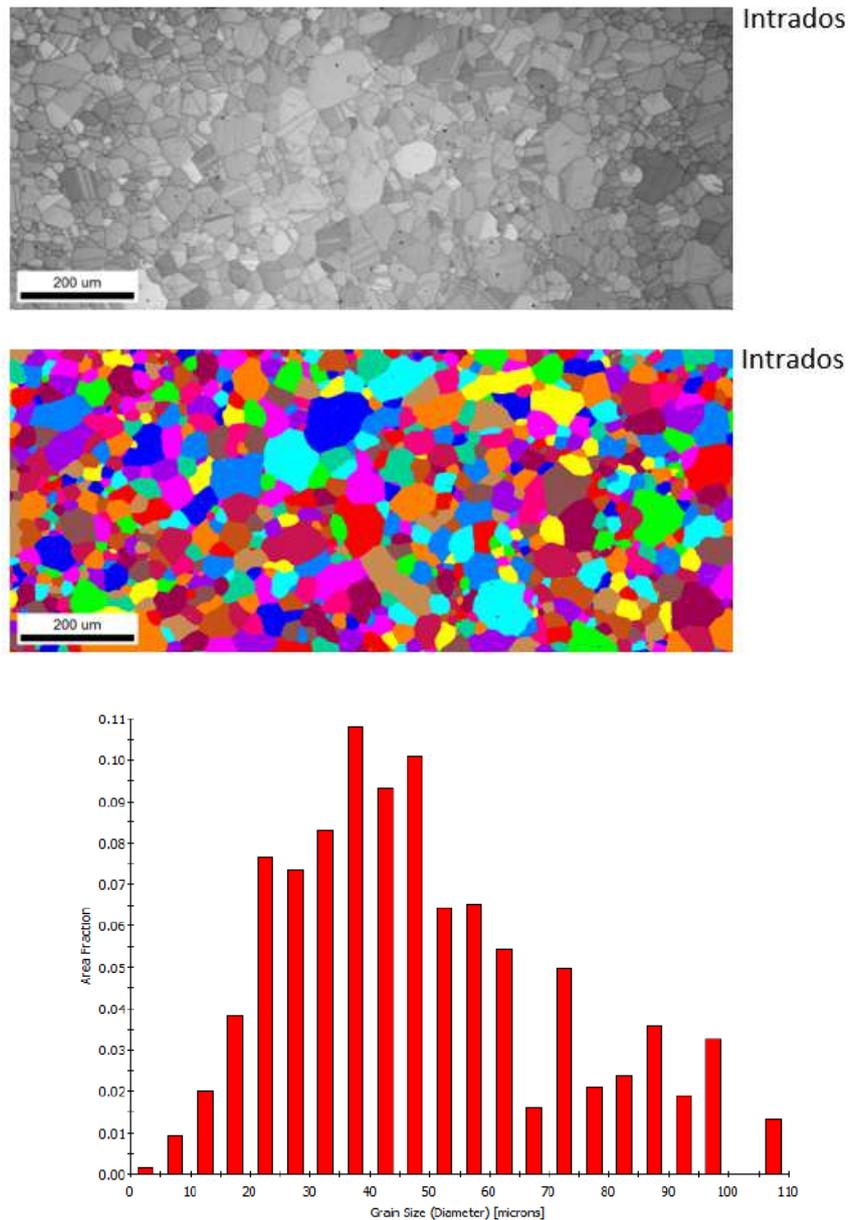


Figure 27 : Analyse de la taille de grains en section transverse par MEB-EBSD du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception

3.4. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La surface interne du tube a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires et rétrodiffusés en utilisant le MEB Quanta 650. Comme observé sur les images MEB de la Figure 28, le tube à l'état de réception présente une surface très perturbée avec la présence de stries et replis de matière parallèles à l'axe du tube, c'est-à-dire dans le sens du laminage. De nombreuses inclusions sont observées et des carbures semblent présents au niveau des joints de grains. Les joints de grains sont très bien définis. Des marches sont visibles aux forts grossissements, elles révèlent l'émergence des plans de glissement (plans denses).

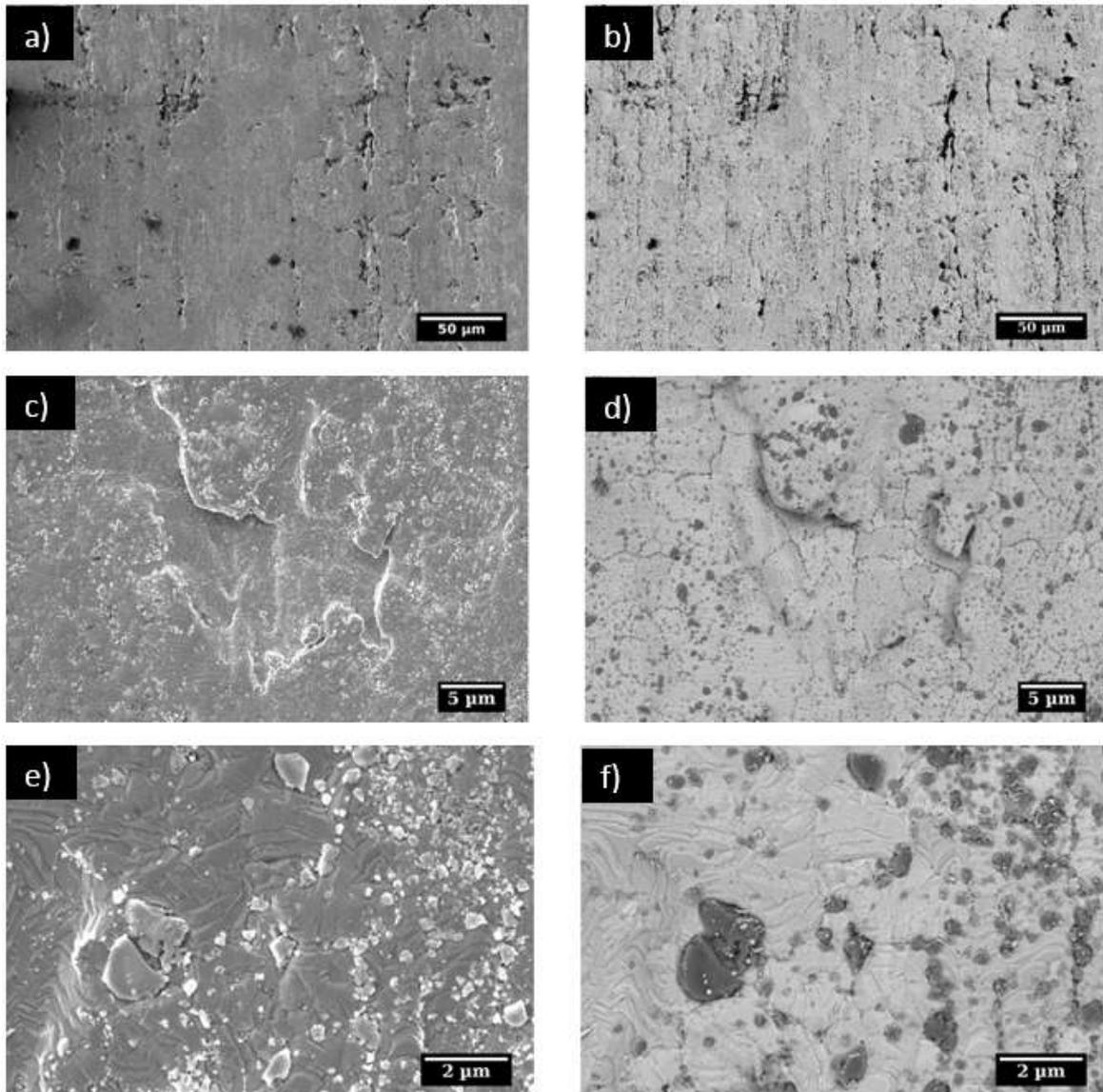


Figure 28 : Images MEB de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception en mode électrons secondaires (a, c et e) et en mode électrons rétrodiffusés (b, d et f)

Un traitement d'image par seuillage, en utilisant le logiciel Image J, permet de déterminer le taux de recouvrement des inclusions (Figure 29). Sur le tube considéré, les inclusions représentent de 11 à 16 % de la surface.

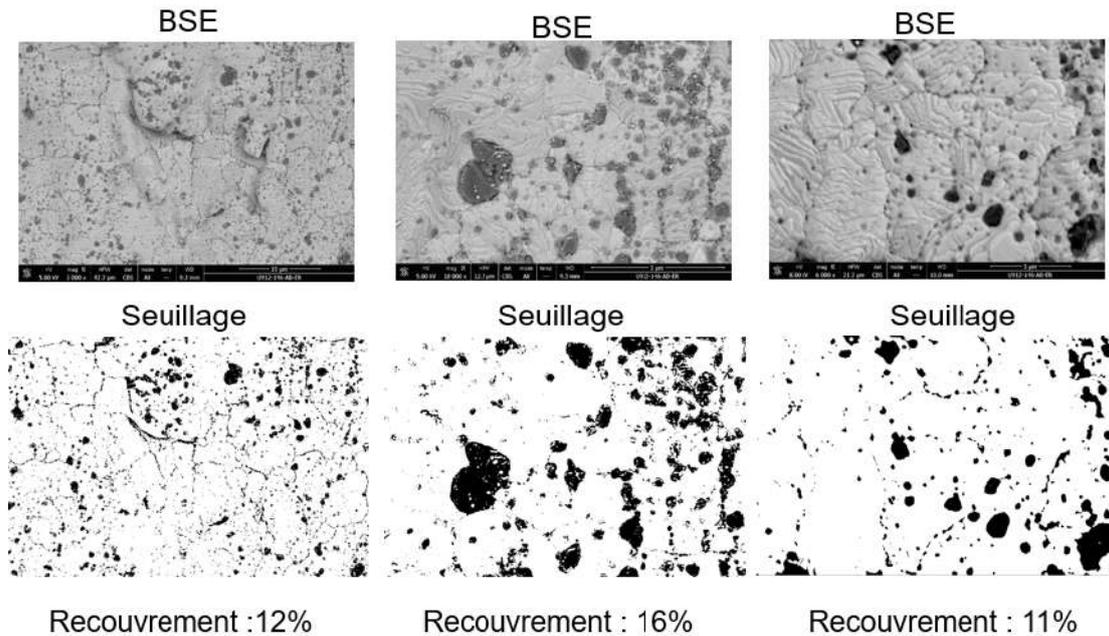


Figure 29 : Détermination du taux de recouvrement des inclusions par analyse d'image en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690

3.5. ANALYSES CHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE DE DISPERSION EN ENERGIE DES PHOTONS DE RAYONS X

Lors de l'étude de la surface interne du tube par MEB, des analyses qualitatives ont également été réalisées par EDS. Comme représenté sur la Figure 30, outre les éléments majeurs de la matrice (Ni, Cr et Fe), de l'aluminium associé à de l'oxygène a été détecté. De l'oxyde de titane est également présent, principalement au niveau des joints de grains. Les inclusions repérées en surface sont principalement composées d'alumine.

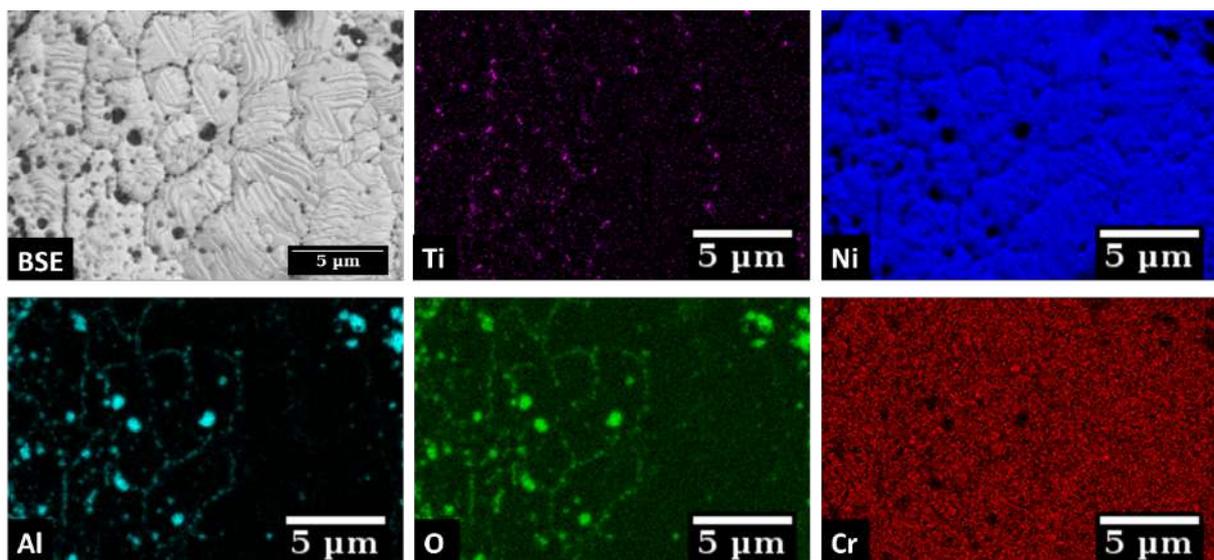


Figure 30 : Image MEB en électrons rétrodiffusés et cartographies EDS (obtenues à 8 kV) en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception

3.6. OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSE

Des observations d'une coupe en section transverse du tube à l'état initial, réalisée par polissage ionique (ilion 2 de la marque GATAN) sont présentées sur la Figure 31. L'image Figure 31a présente une vue d'ensemble sur laquelle sont représentées des zones (schématisées par des rectangles rouge, bleu et jaune) qui sont observées à plus fort grossissement sur les images Figure 31 b, c et d. Ces coupes mettent en évidence de nombreuses inclusions et précipités. Quelques pénétrations d'oxydes intergranulaires (Figure 31b) et des carbures aux joints de grains (Figure 31 a, b et c) semblent également être présents.

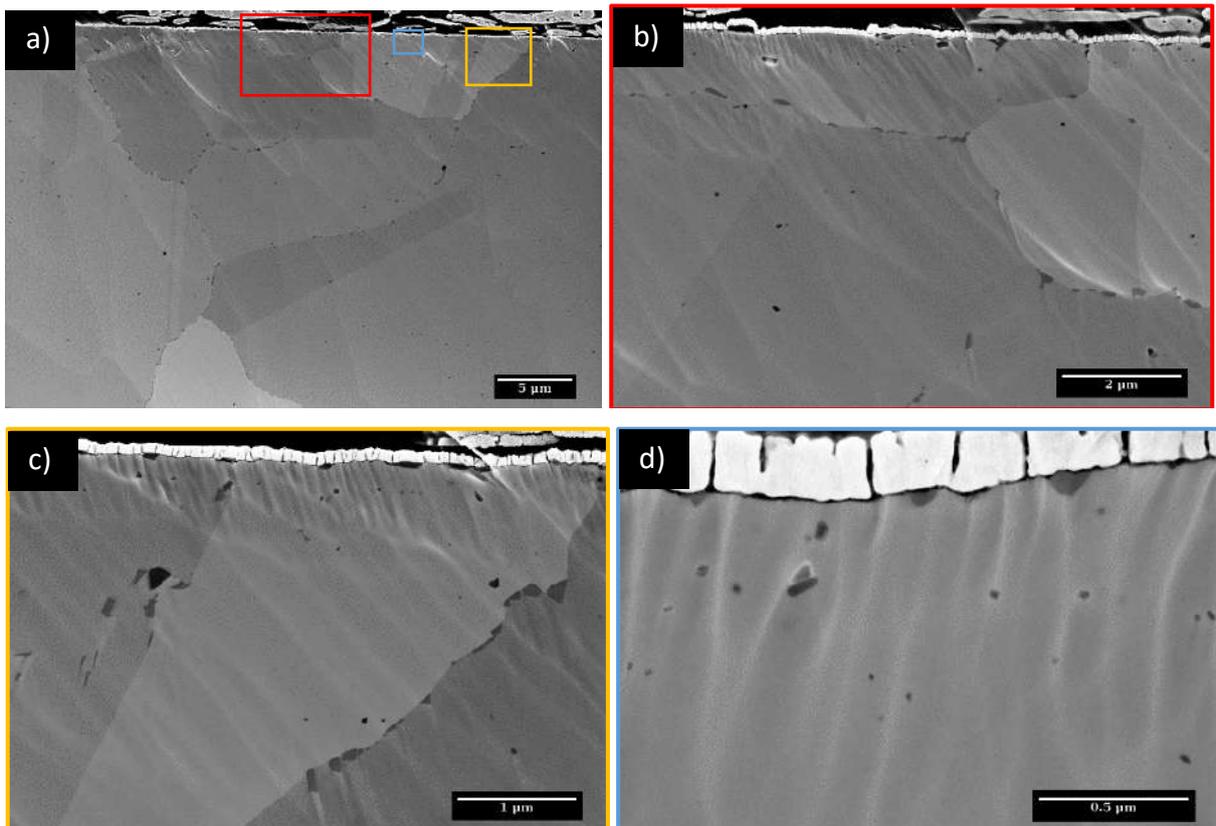


Figure 31 : Images MEB en électrons secondaires de la section transverse du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception préparée par polissage ionique : a) vue d'ensemble b) c) d) zones à plus fort grossissement correspondant aux rectangles rouge, bleu et jaune sur a)

Une image MEB d'un tube en section transverse (Figure 32a) montre des précipités à la surface et en profondeur. L'analyse EDS (Figure 32b) a permis de mettre en évidence que les précipités en surface (ronds bleu et vert) ont été identifiés comme des inclusions d'alumine. Un précipité de taille micrométrique et intragranulaire présentant deux contrastes différents est également visible sur cette image. Des pointés EDS (Figure 32 c et d) indiquent que le centre est constitué de magnésium et qu'il est entouré d'une coque de nitrure de titane. Ce type de précipités constitués d'une coque de TiN autour d'un germe riche en magnésium qui

cristallisent suivant une structure cubique face centrée (Fm-3m) a déjà été observé dans la littérature [9], [17].

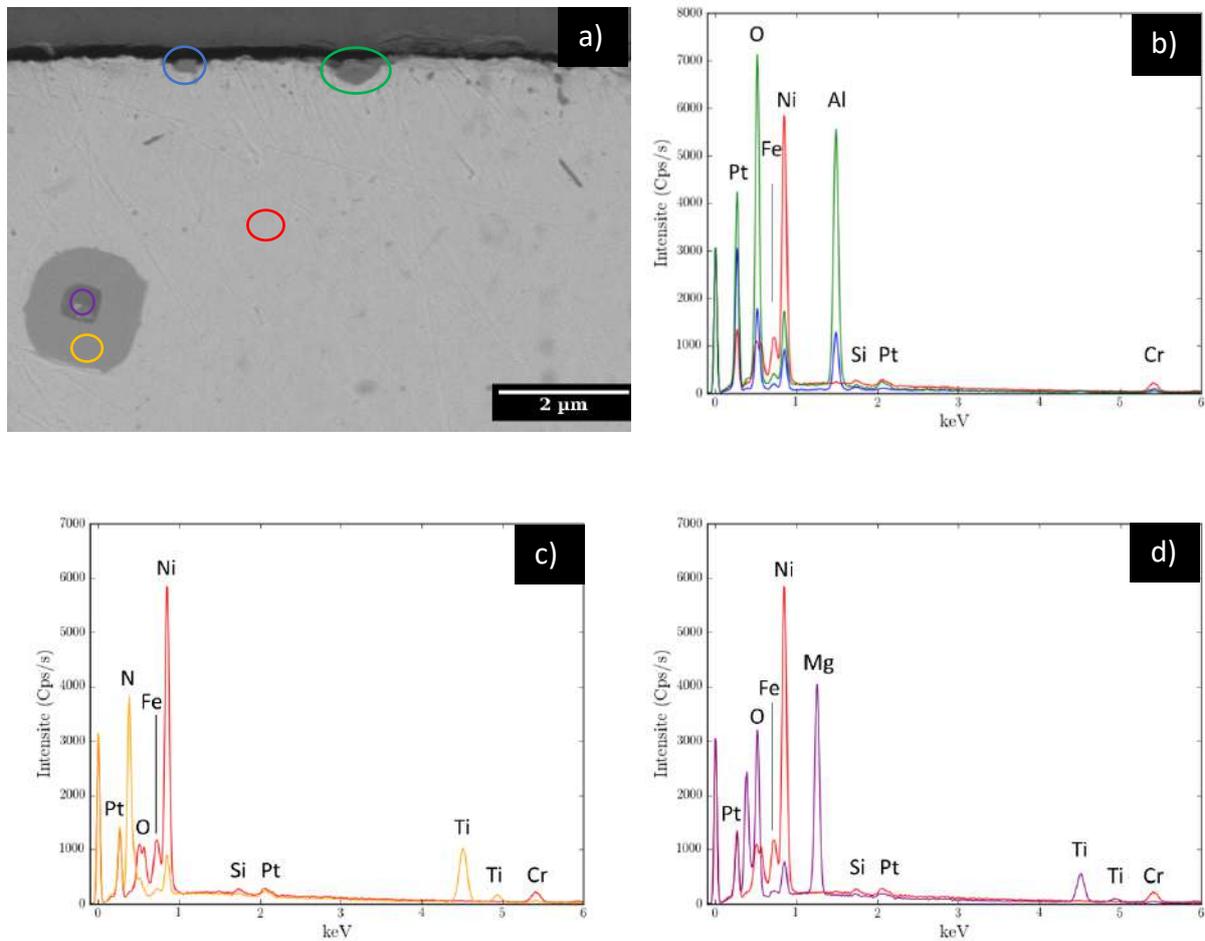


Figure 32 : Images MEB en électrons secondaires et spectres EDS (obtenues à 8kV) associés aux différentes zones d'analyse du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en section transverse à l'état initial

Ces observations et analyses renseignent sur la nature des inclusions majoritairement présentes à la surface qui sont sous forme d'alumine. Des précipités d'oxyde de titane sont également mis en évidence et des nitrures de titane plus en profondeur.

3.7. OBSERVATIONS ET ANALYSES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Afin d'approfondir les analyses, la surface interne à l'état de réception du tube a été caractérisée au MET sur des lames en coupes transverses préparées au FIB. Les analyses chimiques obtenues en mode STEM EDS confirment et complètent les informations obtenues au MEB.

Des cartographies STEM EDS ont été réalisées sur une zone représentative de la surface du tube, qui est représentée sur l'image STEM HAADF (Figure 33a). Ces cartographies EDS (Figure 33 b, c, d, e, f, g, h et i) ont été effectuées sur les éléments chimiques d'intérêt que sont Al, O, Ni, Fe, Cr, N et Ti. De nombreuses inclusions exogènes d'alumine sont présentes en extrême surface jusqu'à une profondeur d'environ 3 μm . Ces inclusions peuvent également se présenter sous forme de pénétration intergranulaire. Des carbures de chrome sont aussi mis en évidence au niveau des joints de grains. Des profils lignes obtenus en EDS (Figure 33 k et l) montrent l'existence d'une légère déplétion en chrome (ligne bleue sur la cartographie EDS du Cr correspondant au profil k encadré en bleu) entre des précipités de carbures de chrome très enrichis en chrome (ligne verte sur la cartographie EDS du Cr correspondant au profil encadré en vert). De nombreux précipités de nitrures et d'oxydes de titane sont également observés sur environ 6 μm de profondeur. Les plus proches de la surface se trouvent sous forme d'oxyde alors que ceux plus en profondeur sont sous forme de nitrure. L'analyse EDS effectuée sur une zone de la matrice (Figure 33j), représentée par la zone orange sur l'image STEM HAADF (a), confirme la composition chimique de l'alliage 690. De plus, un profil ligne en mode STEM EDS a également été réalisé de l'extrême surface au cœur du matériau, il ne montre aucun gradient de composition chimique. Il ne semble donc pas y avoir de déplétion ou d'enrichissement d'un élément. **Ce tube ne présente donc pas de gradient de composition chimique mais un gradient de microstructure.**

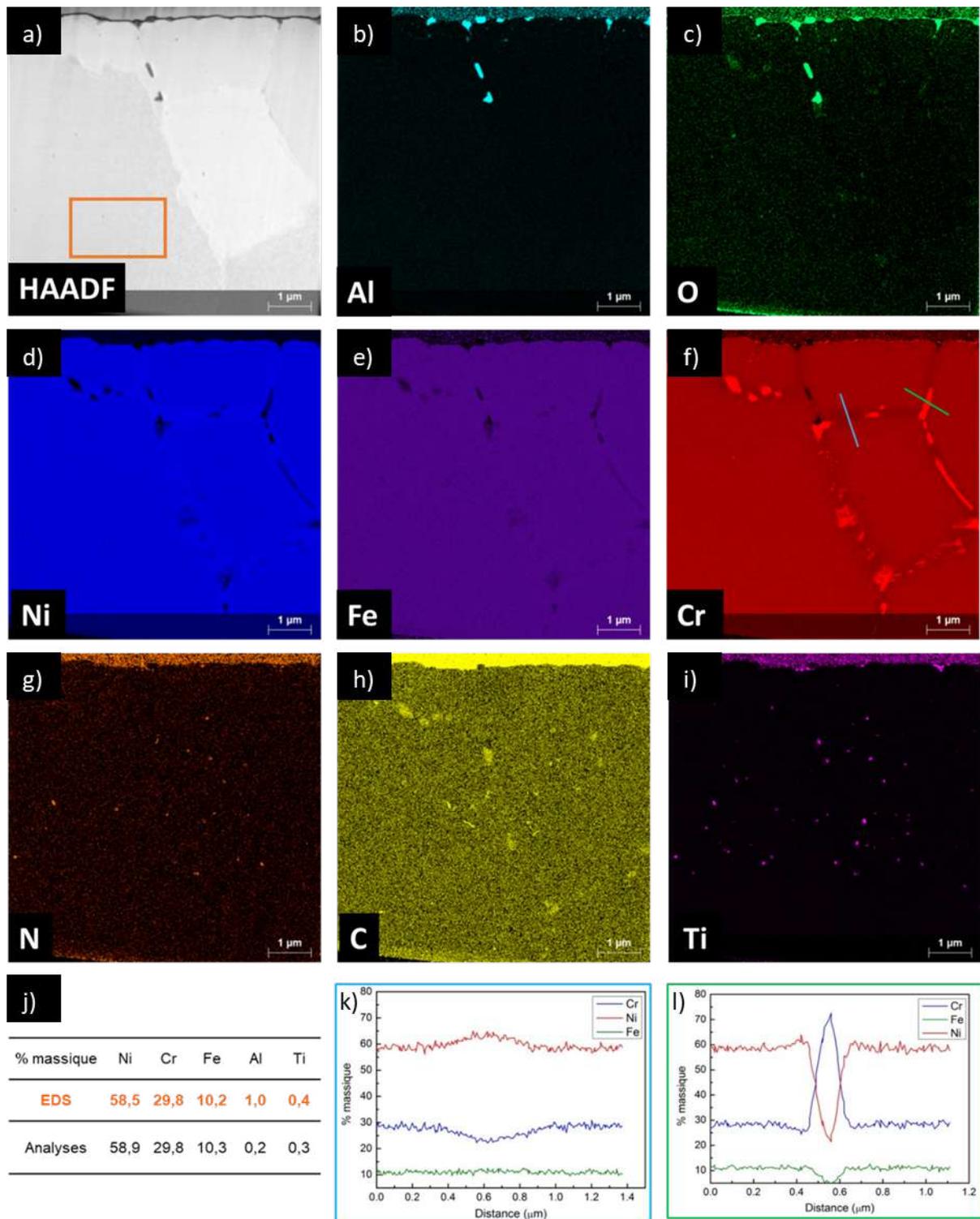


Figure 33 : Image STEM HAADF (a) en peau interne du tube à l'état de réception en alliage 690 associée aux cartographies EDS des éléments chimiques d'intérêt telles que Al (b), O (c), Ni (d), Fe (e), Cr (f), N (g), C (h) et Ti (i) ainsi que deux profils lignes (k et l) obtenus entre deux précipités de carbures de chrome et à travers un de ces précipités à l'état de réception

Afin de déterminer la structure cristallographique des précipités de carbures de chrome, une analyse a été menée sur un de ces précipités, localisé dans un joint de grain comme représenté sur la Figure 34a. Trois diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée (diaphragme 40 μm) ont été effectués et permettent de déterminer que ce carbure de chrome est un précipité de type Cr_{23}C_6 (réseau cubique face centré, groupe d'espace Fm-3m, $a = 10,65 \text{ \AA}$). La majorité des précipités, dans l'alliage 690, sont sous la forme Cr_{23}C_6 comme celui présenté ci-dessus. De plus, ces précipités de carbure de chrome ont une relation d'épitaxie de type cube-cube avec un des grains de la matrice comme présenté sur le dernier diagramme de diffraction (Figure 34d). Il semble que les jonctions triples soient d'excellents sites de croissance des carbures. La forme des précipités dépend de leurs localisations : s'ils sont intragranulaires leur forme est globulaire, en position intergranulaire ils sont plutôt allongés. Leur taille varie de 20 nm à 2 μm .

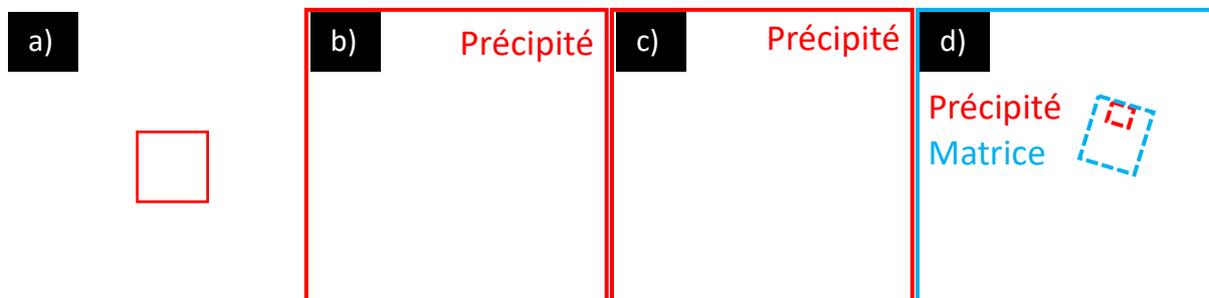


Figure 34 : Image MET en champ clair (a) d'un carbure de chrome associé aux diagrammes de diffraction en aire sélectionnée (b, c et d)

Grâce à l'utilisation de l'ARM corrigé sonde, la couche d'oxyde natif a pu être identifiée grâce à une étude en mode STEM EDS. Comme le montre l'image STEM HAADF (Figure 35a), la surface interne du tube possède une fine couche d'oxyde natif ou de matrice riche en oxygène d'épaisseur de 1 à 2 nm qui ne présente, à part l'oxygène, aucun enrichissement pour les éléments chimiques d'intérêt que sont le Ni, Fe, Cr et Al (Figure 35b). Cette fine couche serait soit une couche de matrice oxydée ou une zone d'alliage enrichie en oxygène. De plus, à la surface du tube à plusieurs endroits, des poches d'oxydes sont présentes comme le montrent l'image STEM HAADF de la Figure 36a. Grâce à une analyse EDS effectuée sur ces poches, il a été observé que celles-ci peuvent être enrichies en chrome (zone verte) ou sans enrichissement particulier comme la couche d'oxyde natif (zone orange ou bleu).

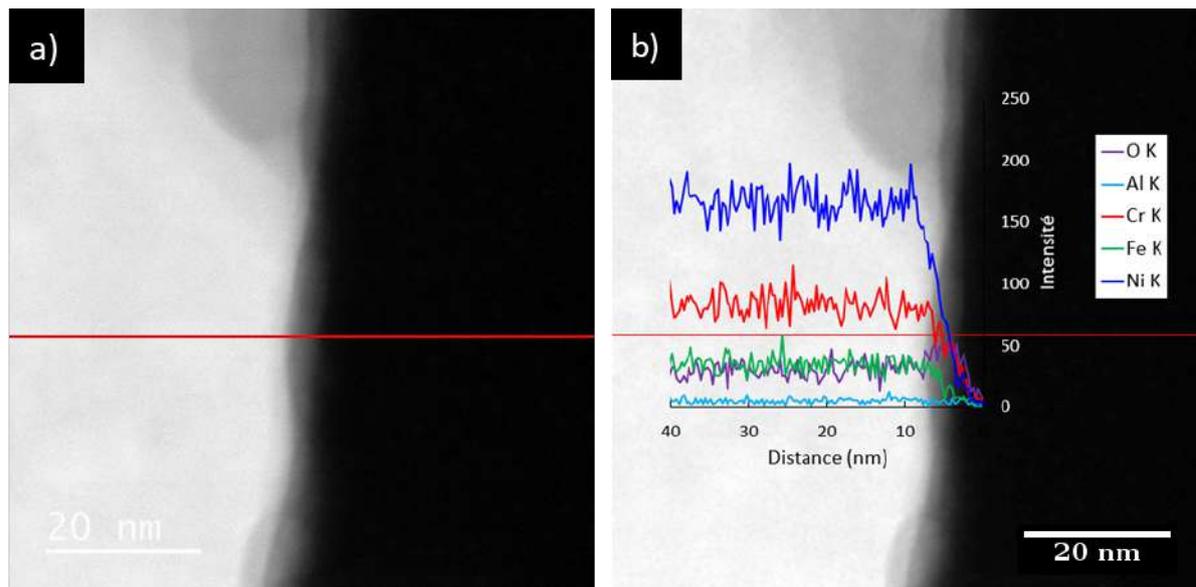


Figure 35 : a) Image STEM HAADF de l'extrême surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception ainsi que le profil ligne STEM EDS associé b) Variations du signal EDS du Fe, Cr, Ni, Al, O le long du spectre ligne

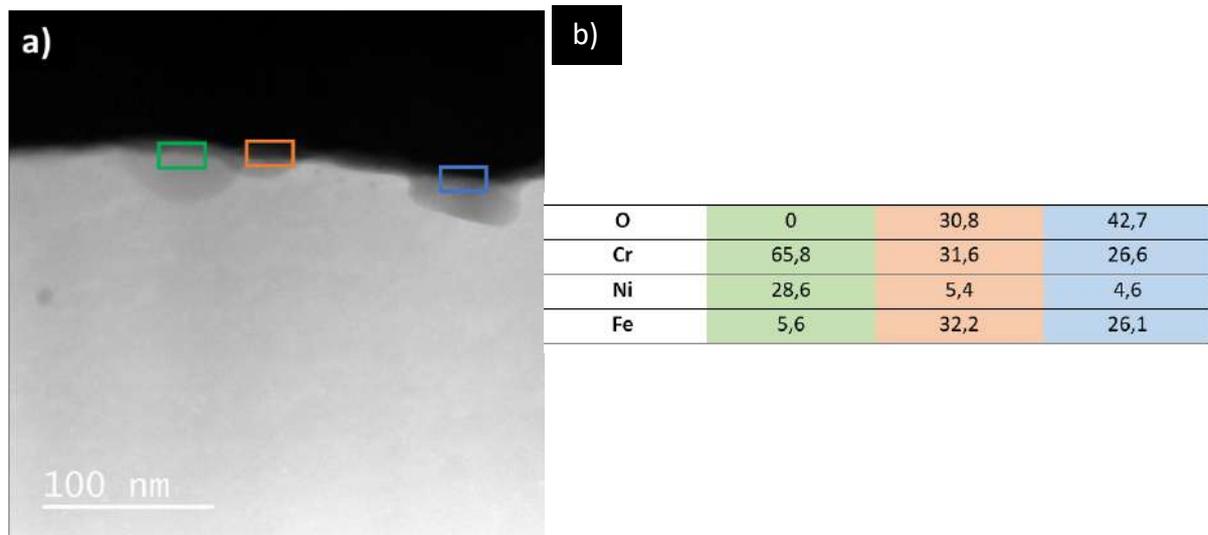


Figure 36 : a) Image STEM HAADF de l'extrême surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception ainsi que b) les analyses EDS en % atomique associées aux zones repérées

Pour résumer, la peau interne est constituée, en extrême surface, d'une couche de matrice oxydée ou riche en oxygène dissous de quelques nanomètres (1-2 nm) d'épaisseur contenant de l'aluminium et du titane par endroit. Des poches d'oxydes peuvent être observées et de nombreux précipités intergranulaires sont présents : des carbures de chrome, des précipités sphériques d'oxyde de titane ou des inclusions d'alumine (de type Al_2O_3).

Il est important de préciser qu'il est difficile de préparer l'échantillon à partir d'un tube industriel mais encore plus difficile d'observer et de caractériser la couche d'oxyde natif. En effet, la surface est très irrégulière et présente de nombreuses impuretés.

3.8. ANALYSE PAR TOF-SIMS

La caractérisation des oxydes par des analyses TOF-SIMS a pour objectif de déterminer la nature de l'oxyde présent à l'état initial mais aussi d'estimer son épaisseur. Les profils TOF-SIMS obtenus sont présentés sur la Figure 37. L'ions Ni_2^- est caractéristique de la matrice. Les couches d'oxydes et d'hydroxydes sont définies à l'aide des marqueurs OH^- , pour l'hydroxyde, et $^{18}\text{O}^-$, pour l'oxyde. D'une manière approximative, l'épaisseur de la couche d'oxydes peut être déterminée grâce à l'intersection du profil $^{18}\text{O}^-$, caractéristique des oxydes, et du profil Ni_2^- , caractéristique du matériau. Ainsi, la couche d'oxyde est estimée à 2 - 3 nm (calcul à partir de la vitesse d'abrasion de 0,32 nm/s déterminée dans une thèse sur le développement de la méthode ToF-SIMS pour l'alliage 690 [17]). Cette estimation est plutôt cohérente avec les analyses précédentes.

Une analyse plus fine peut être faite grâce aux profils des ions caractéristiques des oxydes pouvant se former à la surface de l'alliage 690. Une fine couche d'hydroxyde, principalement de chrome, semble être présente en extrême surface (signaux des ions OH^- et CrO_3H^-). Les profils des ions caractéristiques des oxydes de chrome, fer et nickel ont la même forme et semblent mettre en évidence une fine oxydation de la matrice métallique. Les ions caractéristiques de l'alumine et de l'oxyde de titane confirment leur présence à la surface de l'échantillon. L'interprétation des analyses TOF-SIMS reste cependant un exercice compliqué étant donné l'épaisseur d'oxydes mise en jeu et la rugosité interne du tube. Cependant, avec un regard critique sur ces analyses et le croisement des données avec les autres caractérisations, ces profils fournissent des tendances sur l'évolution de la composition des couches d'oxydes mais aussi sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. Concernant l'échantillon à l'état initial, les analyses TOF-SIMS sont en accord avec l'ensemble des résultats obtenus précédemment.

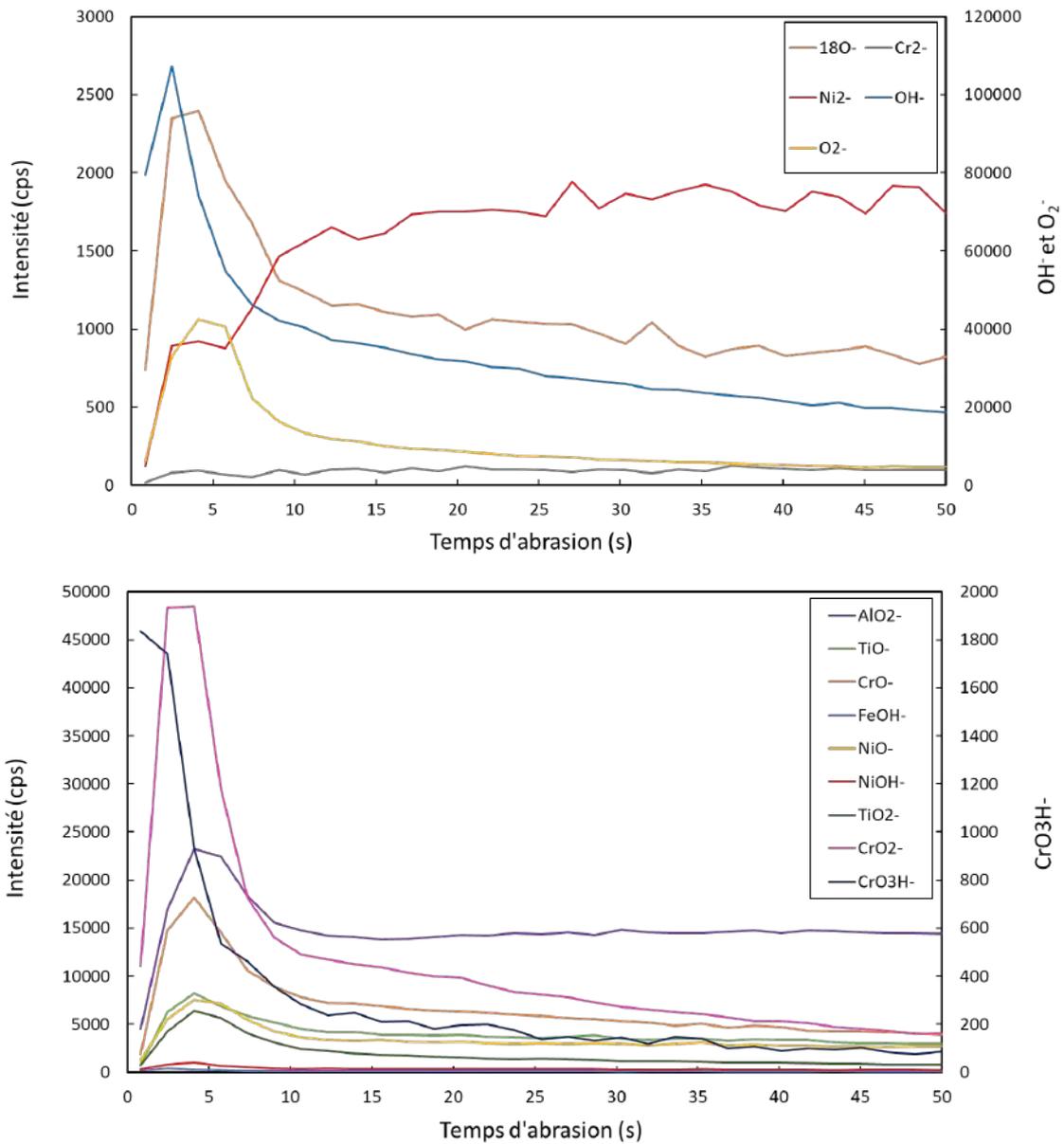


Figure 37 : Profils TOF-SIMS de la surface interne initiale du tube de générateur de vapeur en alliage 690 à l'état de réception – vitesse d'abrasion dans les conditions de pulvérisation : 0,32 nm/s

4. BILAN

Afin d'être le plus représentatif possible de l'application industrielle sous-jacente à ce travail de thèse, il a été décidé de mener l'ensemble des essais expérimentaux sur des échantillons provenant d'un tube de générateur de vapeur en alliage 690 c'est-à-dire sur un matériau industriel. La première étape de cette étude a été consacrée à une caractérisation fine de l'état de surface interne du tube à l'état de réception (en fin de fabrication).

Les diverses caractérisations croisées, menées à l'aide de différentes techniques, ont permis de montrer que :

- Le tube étudié ne semble pas présenter de gradient de composition chimique, ni d'écart aux spécifications. Cependant, un gradient de microstructure a été mis en évidence avec une taille de grains hétérogène dans l'épaisseur du tube et la présence de nombreux précipités et inclusions.
- La surface se révèle être très perturbée avec des stries et des replis de matière parallèles à l'axe du tube, c'est-à-dire dans le sens du laminage. De nombreuses inclusions (11 à 16% de recouvrement en surface) sont observées, les joints de grains sont très bien définis et des marches, révélant les plans denses, sont visibles aux forts grossissements. Le gravage thermique des joints de grains induit par le traitement sous hydrogène pur à haute température pourrait expliquer un des aspects du paysage microstructural en surface interne du tube. Pour ce qui concerne l'origine de la présence de marches, un mécanisme de restauration statique des grains déformés au voisinage d'une surface libre peut être avancé car l'atmosphère est réductrice. Une mise à l'équilibre par minimisation de l'énergie de surface pourrait également expliquer la formation de ces marches. Quels que soient les mécanismes mis en jeu pour les créer, ces défauts de surface ont pour conséquence une augmentation de l'aire de contact matériau-milieu. Sa contribution dans la contamination du circuit primaire paraît assez probable compte tenu des épaisseurs de matière effectivement mises en jeu dans ce type de processus.
- Des carbures de chrome (Cr_{23}C_6) intergranulaires, en relation d'épitaxie cube-cube avec des grains voisins, sont observés. Ils précipitent au cours du traitement thermique de recuit final et permettent à l'alliage d'être peu sensible à la corrosion sous contrainte. Des inclusions d'alumine sont incrustées à la surface et peuvent même être observées jusqu'à 3 μm de profondeur. Cette alumine provient du processus de fabrication, du corindon étant utilisé lors de certaines étapes. Il peut se présenter sous forme de précipité d'oxyde de titane à la surface ou sous forme de nitrure plus en profondeur. La présence d'oxyde de titane plus proche de la surface s'explique par la forte affinité du titane avec l'oxygène. Le titane est ajouté dans la composition de

l'alliage afin d'obtenir les propriétés mécaniques et métallurgiques souhaitées en sortie du four.

- La couche riche en oxygène présente à l'état initial est très fine, de 1 à 2 nm. Aucun enrichissement en un élément chimique particulier n'a été mis en évidence. Par endroit, des poches d'oxyde de chrome ou d'alliage oxydé peuvent être observées. Cette couche a pu s'être formée lors du traitement thermique sous hydrogène par réduction des oxydes et donc résulter de la création d'une fine couche de solution solide enrichie en oxygène. Cette couche peut également provenir de l'étape de traitement thermique sous vide à 715°C et dans ce cas être sous forme de matrice oxydée.

Chapitre 3 : Essais et analyses des cinétiques de relâchement

Après une brève description de la boucle d'essai BOREAL utilisé à EDF R&D pour la réalisation des essais de relâchement, ce chapitre présente les conditions expérimentales et les résultats issus des différents essais de relâchement réalisés lors de ce travail de thèse.

1. PRESENTATION DU MOYEN D'ESSAI

Les essais de relâchement ont été effectués au moyen de la boucle expérimentale BOREAL (BOucle d'étude du RELâchement des ALliages de nickel et de fer), boucle conçue par EDF R&D à la fin des années 1990 pour suivre en continu la cinétique de relâchement des tubes de générateur de vapeur (Figure 38). L'intérêt de cette boucle est double car d'une part, elle permet de simuler les conditions thermo-hydrauliques et chimiques du fluide primaire et d'autre part, elle permet de quantifier le relâchement des produits de corrosion des tubes de générateur de vapeur en fonction des conditions thermo-hydrauliques et du conditionnement chimique du fluide circulant à l'intérieur du tube.



Figure 38 : Vue d'ensemble de la boucle BOREAL

Le débit du fluide dans la boucle peut monter jusqu'à 300 L/h, un noyau en zircaloy est inséré dans le tube afin de simuler les conditions hydrauliques turbulentes représentatives des conditions en milieu REP. Ainsi la section de passage du fluide à l'intérieur du tube en essai est nettement diminuée pour obtenir un régime d'écoulement avec un nombre de Reynolds proche de la réalité. Les matériaux constitutifs de la boucle BOREAL (le titane, le zircaloy et le polypropylène) ont été choisis pour leur caractère inerte vis-à-vis du relâchement dans les

conditions utilisées. Différents paramètres chimiques (oxygène, hydrogène, conductivité) sont mesurés en continu durant l'essai afin de contrôler le milieu.

Les quantités de matière relâchées dans le fluide en circulation étant extrêmement faibles, il est très difficile de les mesurer de manière fiable par les techniques d'analyse chimique usuelles (dosages et spectrométrie classique). Le relâchement est donc déterminé par mesure gammamétrique, grâce à l'implantation, au préalable de l'essai, d'un traceur radioactif (^{56}Co) en extrême surface interne du tube (sur une longueur de tube de 10 mm et sur une profondeur d'environ 100 nm). La méthode d'implantation a été développée et optimisée dans le cadre d'une thèse au CEMHTI³ [78]. L'implantation du traceur radioactif se fait par le bombardement d'une feuille de fer, initialement placée dans le tube, par un faisceau de protons (Figure 39). Parmi les isotopes formés on retiendra plus particulièrement la création du cobalt 56 selon la réaction : $^{56}_{26}\text{Fe} + {}^1_1\text{p} \rightarrow {}^{56}_{27}\text{Co} + {}^1_0\text{n}$. Cet isotope est émetteur gamma, par désintégration β^+ , avec un temps de demi-vie de 77,31 jours, ce qui permet d'obtenir un signal suffisant sans pour autant implanter une grande quantité d'isotopes radioactifs. On notera également la création d'un autre isotope radioactif le cobalt 58, par activation du nickel 58 via les neutrons rétrodiffusés ($^{58}_{28}\text{Ni} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{58}_{27}\text{Co} + {}^1_1\text{p}$). Cependant, le mode de création de ce second traceur n'étant pas le même que pour le cobalt 56, son implantation dans le volume du tube se fait plus en profondeur et non pas uniquement en surface. L'implantation du cobalt 58 est donc bien plus homogène dans l'épaisseur du tube. Ainsi ces deux isotopes ont un rôle complémentaire, le signal associé à la désintégration du cobalt 58 n'est pas sensible au phénomène de relâchement, celui-ci permet donc de suivre la décroissance naturelle de l'isotope. Ce dernier servira donc de « témoin », ce qui permettra de vérifier que le traitement numérique effectué sur les données brutes est correct. La méthode d'implantation du cobalt 56 a été calibrée afin de pouvoir relier, après la correction du signal brut, l'activité mesurée et l'épaisseur de métal altérée. Le relâchement correspond donc à une épaisseur équivalente de métal dissous exprimée en nanomètre.

Les corrections appliquées au signal sont la décroissance radioactive naturelle, le bruit de fond, le temps mort de comptage et l'instabilité des pics. Un exemple type du résultat de ce traitement est représenté sur la Figure 39.

³ Laboratoire « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation » à Orleans

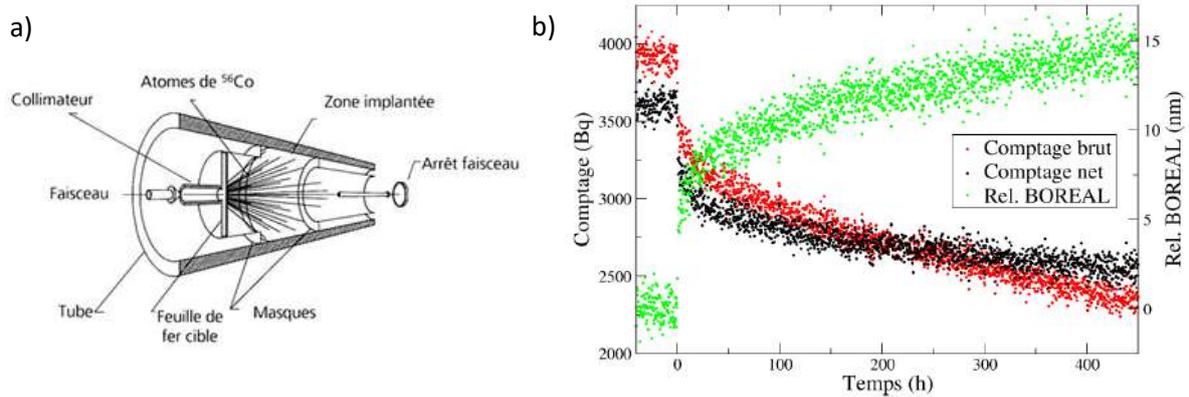


Figure 39 : a) Géométrie d'implantation du ^{56}Co par la technique UTLA [78] - b) Traitement des données de relâchement obtenus avec la boucle BOREAL [37]

Les calculs réalisés lors du développement de l'implantation du traceur radioactif ont montré que les ions cobalt sont répartis de façon uniforme dans le volume d'implantation (pas de formation de clusters) et que l'implantation n'entraîne pas de changement de structure du matériau. La principale hypothèse liée à la détermination du relâchement avec ce moyen d'essai repose sur l'absence de données concernant le comportement des ions cobalt implantés dans l'épaisseur du tube. Ainsi il est supposé qu'ils ne sont pas mobiles dans le métal et qu'ils n'ont pas d'affinité particulière pour la couche oxydée, en d'autres termes il est considéré que la courbe d'implantation du traceur n'évolue pas au cours de l'essai.

2. ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)

Le premier essai, correspondant à l'essai dit de référence, a été réalisé dans les conditions représentatives du circuit primaire en fonctionnement nominal, c'est-à-dire pleine puissance. Dans cet état, les conditions du circuit primaire sont les suivantes :

- 325°C (conditions branche chaude),
- 1000 ppm de bore (sous forme d'acide borique),
- 2 ppm de Lithium (sous forme de lithine),
- $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,3$
- $\text{O}_2 < 5 \text{ ppb}$,
- $\text{H}_2 \approx 30 \text{ cm}^3/\text{kg TPN}$,
- 150 L/h,
- 155 bars.

Dans cet essai, le tronçon de tube étudié est directement soumis au fluide primaire préalablement conditionné (en température et chimiquement), désaéré et chauffé dans les conditions nominales de fonctionnement du réacteur présentées ci-dessus.

La Figure 40 présente la cinétique de relâchement correspondant à cet essai. La cinétique peut être décomposée en deux grandes phases :

- Une première partie correspondant à un régime de transition d'environ 300 heures où la vitesse de relâchement est rapide, correspondant à une forte augmentation du relâchement.
- Puis un régime pseudo-stationnaire où la vitesse décroît pour tendre vers une valeur plutôt constante. Pour ce tube, elle est de $2,9 \cdot 10^{-3}$ nm/h (valeur déterminée entre 400 et 1000 heures d'essai), ce qui correspond à un relâchement assez faible en comparaison avec des tubes testés dans des précédentes études menées à EDF.

L'évolution de la vitesse de relâchement avec le temps reflète la formation au cours du temps d'une couche d'oxyde protectrice, plutôt stable. A l'issue des 1000 heures d'essai, l'épaisseur de métal relâché est de 10,5 nm.

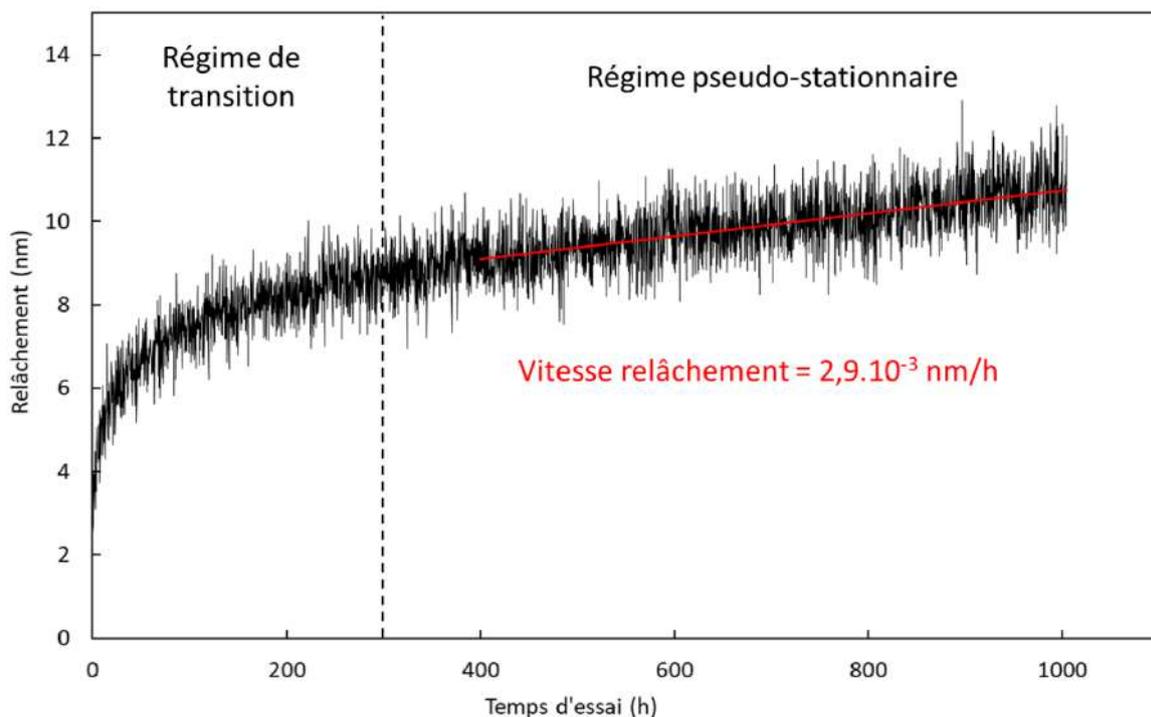


Figure 40 : Cinétique de relâchement du tube de générateur de vapeur en alliage 690 de cette étude, en milieu primaire d'un fonctionnement nominal d'un réacteur à 325°C – Essai de référence

Ce type d'essai permet d'obtenir une tendance sur la cinétique de relâchement d'un tube dans les conditions nominales, pleine puissance d'un réacteur mais il ne reflète pas les conditions réelles subies par les tubes de générateur de vapeur. En effet dans cet essai, le tube passe en quelques secondes de la température ambiante à une température de 325°C. En réalité, le démarrage ou redémarrage d'un réacteur se fait par étapes plus ou moins longues,

caractérisées par des chimies et températures bien définies, permettant d'arriver progressivement au régime nominal, pleine puissance.

3. REDEMARRAGE DE REACTEUR APRES REMPLACEMENT DES GENERATEURS DE VAPEUR

Un des objectifs majeurs de cette thèse a été de simuler aussi fidèlement que possible les étapes de redémarrage d'un réacteur après un remplacement des générateurs de vapeur (c'est-à-dire un redémarrage sur un tube neuf) à l'aide de la boucle d'essai BOREAL.

3.1. PRESENTATION DES ETAPES D'UN REDEMARRAGE

Un recensement exhaustif, depuis la fin de fabrication des tubes de générateur de vapeur jusqu'à la première phase de redémarrage d'un réacteur, a été réalisé afin d'identifier toutes les étapes durant lesquelles l'intérieur des tubes est en contact avec un fluide.

- En fin de fabrication, les générateurs de vapeur subissent une épreuve hydraulique qui a pour but de vérifier l'étanchéité de l'installation (examens des soudures, des pourtours des joints, etc.). Selon les spécifications, cette épreuve hydraulique primaire est réalisée en statique avec de l'eau de grade A sous pression entre 15°C et 50°C (Tableau 10). Après cette épreuve hydraulique, les tubes subissent une opération de séchage à l'air sec déshuilé.

Tableau 10 : Eau de grade A tel que précisé par le RCC-M

Item	Exigence
Chlorures (max ppm)	0,15
Fluorures (max. ppm)	0,15
Conductivité (max. $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C))	2,0
Résistivité (min. $\Omega.\text{cm}$ (25°C))	500 000
Solides en suspension (max. ppm)	0,1
SiO ₂ (max. ppm)	0,1
pH	6,0 ~ 8,0

Une fois installé sur site, le générateur de vapeur est ensuite soumis à différentes étapes propres à une procédure de redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur⁴ :

⁴ La procédure est un peu différente lors d'un redémarrage sans remplacement des générateurs de vapeur

- La première étape est ***l'Arrêt Pour Rechargement (APR)***. Durant cette étape le générateur de vapeur est en eau aérée et borée (B = 2500 ppm) à 25°C et le combustible est chargé.
- Ensuite, durant ***l'Arrêt Pour Intervention (API)***, le générateur de vapeur reste dans ces mêmes conditions. Au cours de cette étape, la piscine du bâtiment réacteur est vidangée, le couvercle de la cuve est posé et le circuit primaire principal (CPP) est rempli.
- Puis, le fluide primaire est chauffé, pressurisé et désaéré durant ***l'Arrêt Normal du réacteur sur le circuit de Refroidissement du Réacteur à l'Arrêt (AN/RRA)***. A partir de 60°C, le milieu primaire est désaéré à l'aide d'hydrazine ; 80% de la quantité d'hydrazine est injectée à 60°C et si besoin, le reste est injecté à 80°C. A 130°C, une bulle au pressuriseur se forme permettant la mise sous pression du circuit. Une fois cette étape terminée, le circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt (RRA) est isolé.
- La phase ***d'Arrêt Normal du réacteur sur le générateur de vapeur (AN/GV)*** commence alors avec la poursuite de la montée progressive de la température et de la pression. Un palier à 170°C est réalisé, il s'agit d'une étape susceptible de durer plus ou moins longtemps en fonction des aléas du redémarrage. En effet, il est préférable que l'ensemble du réacteur soit opérationnel avant d'augmenter la température, de diluer la concentration en bore et d'injecter l'hydrogène puisqu'il est ensuite plus difficile de mettre en repli, si nécessaire, le circuit une fois l'hydrogène injecté. A 297°C, la concentration en bore est diluée afin d'atteindre une concentration permettant la réaction en chaîne de fission, c'est aussi le moment où le lithium et l'hydrogène sont introduits pour être en milieu alcalin et réducteur. A la fin de cette étape qui se termine à 320°C, le conditionnement chimique adapté au fonctionnement en puissance (bore, lithium et hydrogène) est alors atteint.
- La phase du ***Réacteur en Production (RP)*** démarre alors avec la divergence et la montée en puissance du réacteur.

Le Tableau 11 récapitule les durées approximatives de chacune des étapes d'un redémarrage de réacteur. Il est à noter que les durées de chacune de ces étapes sont des valeurs moyennes observées sur site.

Tableau 11 : Etapes d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur

APR - API	AN / RRA				AN / GV			RP	
25 °C	50°C	60°C	80°C	≈ 130°C	170°C	297°C	306°C	320°C	325°C
≈ 6 jours	≈ 6 jours	2 - 10 heures		3 heures	≈ 4,5 jours			3 jours	

3.2. SIMULATION DES ETAPES DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR SUR LA BOUCLE BOREAL

Un des objectifs de la partie expérimentale de cette étude fut d'essayer de reproduire aussi fidèlement que possible les différentes étapes d'un redémarrage de réacteur en configurant et calibrant la boucle BOREAL. Identifiées précédemment, les séquences de l'essai en boucle BOREAL simulant un redémarrage sont présentées sur la Figure 41. Chaque étape a été simulée au mieux en tenant compte des limites de la boucle expérimentale :

- L'épreuve hydraulique a pu être reproduite en eau sous pression en statique, cependant dans un souci de continuité de l'essai la descente en pression et la vidange du tube n'ont pas été réalisées. Suite à cette étape l'eau borée aérée à 25°C a été mise en circulation sur l'éprouvette.
- Un programme de température a été développé sur un régulateur de température EUROTHERM afin de reproduire très fidèlement les rampes et paliers de température d'un redémarrage. La première rampe correspond au passage de 25°C à 50°C à une vitesse de 14°C/h. Les rampes de température suivantes sont toutes réalisées à une vitesse de 28°C/h. A 50°C, une injection d'azote est réalisée pour se situer entre 8 et 12 ppm d'oxygène dissous dans le milieu. A 60°C, une nouvelle injection d'azote permet de descendre sous 10 ppb d'oxygène dissous.
- A 297°C, la concentration en bore est diluée, le lithium et l'hydrogène sont ajoutés au fluide. Pour cela, deux bâches de conditionnement sont utilisées pour diluer le bore et injecter une solution concentrée en lithium. Des calculs à chaque changement de chimie permettent d'estimer les quantités de fluide à vidanger et à ajouter. Trois changements de chimie sont menés : à 297°C, à 306°C et à 320°C. La concentration en hydrogène dissous doit être comprise entre 5 et 20 cm³/kg TPN de 297°C à 320°C et entre 25 et 35 cm³/kg TPN de 320°C à 325°C.

Des analyses chimiques (ICP-AES⁵, ICP-MS⁶ et chromatographie) ont permis de vérifier la chimie du fluide primaire à chaque étape. Par ailleurs, l'analyse en ligne de la conductivité, de la concentration en oxygène dissous et hydrogène dissous et la mesure en ligne de la température, de la pression et du débit ont permis d'avoir un suivi en continu de ces paramètres et de s'assurer du bon déroulement des essais.

Quelques simplifications ont cependant dû être opérées comme les évolutions de pression car la pompe de l'installation est dimensionnée pour fonctionner uniquement à haute pression. De même, aucune injection d'hydrazine n'a été faite. En effet, l'hydrazine est injectée sur site

⁵ Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'émission atomique

⁶ Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie de masse

pour contrecarrer les phénomènes de radiolyse. Ces phénomènes n'étant pas présents dans la boucle BOREAL, cette opération n'a pas été programmée.

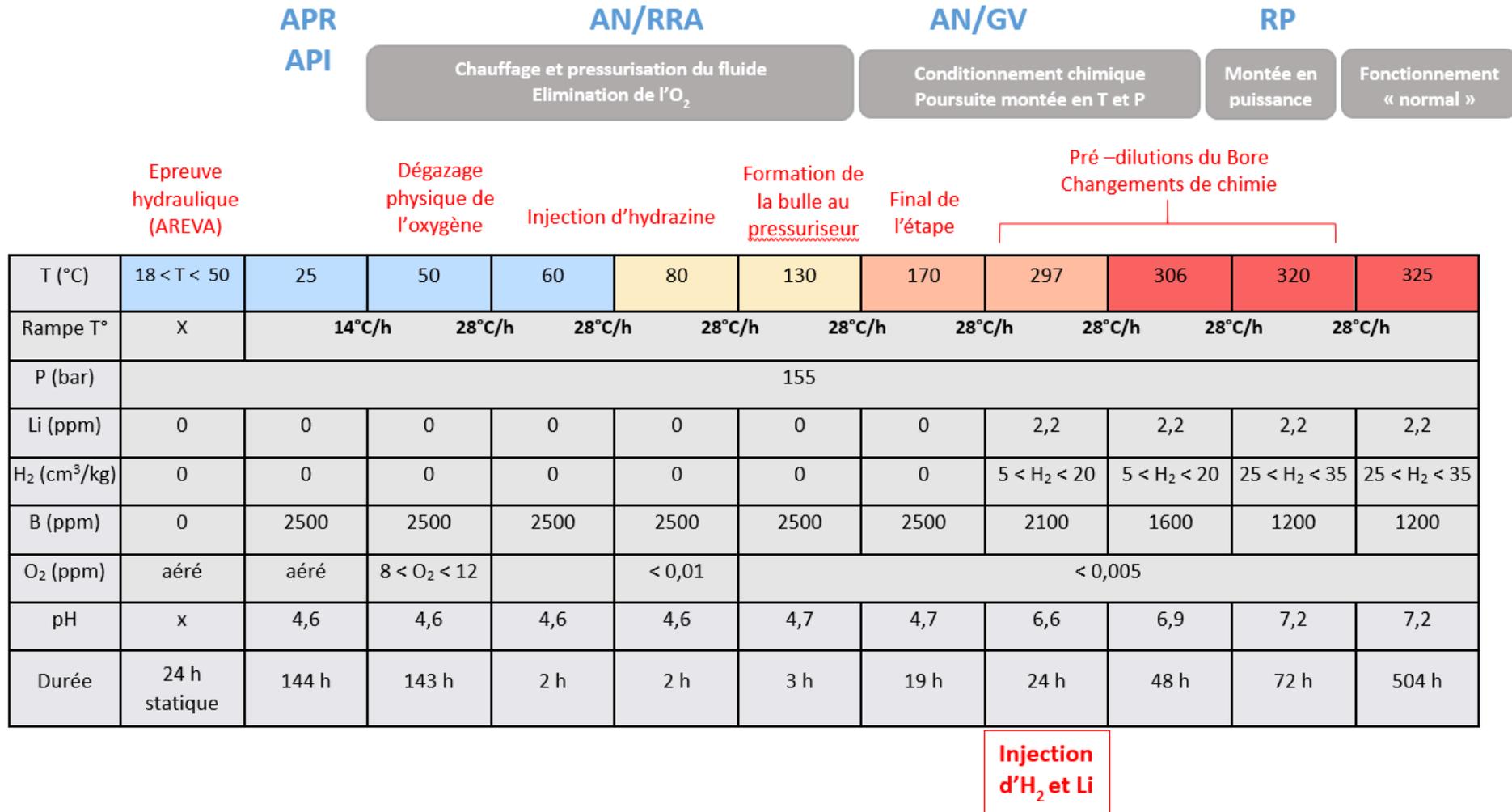


Figure 41 : Conditions d'essai représentatives d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur

3.3. ESSAI DE REDEMARRAGE : EFFET DES CHANGEMENTS DE TEMPERATURE ET DE CHIMIE (ESSAI N°2)

Deux essais ont été réalisés dans les conditions de redémarrage d'un réacteur, telles que décrites sur la Figure 41. Pour le premier essai, les changements de chimie ont été réalisés pendant la montée en température (cinétique de relâchement en orange sur la Figure 42). Pour le deuxième essai, les changements de chimie ont été réalisés une fois le palier de température atteint (cinétique de relâchement en bleu sur la Figure 42). Sur site, la pratique la plus courante est de faire évoluer la chimie une fois la température cible atteinte.

Comme le montre la Figure 42, les cinétiques de relâchement de ces deux essais sont superposables. Que le changement de chimie se déroule lors de la montée en température ou une fois le palier de température atteint, la cinétique obtenue est la même. Au début de l'essai, jusqu'à environ 300 heures, soit à basse température (25°C à 130°C) avec un milieu fortement concentré en bore, le relâchement est globalement très faible. A partir de 50°C, un léger relâchement d'environ 1 nm est perceptible sur la cinétique. Peu significatif, ce relâchement indique toutefois que le phénomène commence à s'activer avec cette première augmentation de température. A 170°C, une deuxième évolution un peu plus significative est remarquée avec un relâchement d'environ 2-3 nm puis une forte augmentation du relâchement est observée lors de la montée en température de 170°C à 297°C.

La dernière partie des deux essais, dans les conditions de fonctionnement pleine puissance, montre que la vitesse de relâchement est fortement diminuée pour arriver au régime pseudo-stationnaire, comme observé sur la cinétique de relâchement de l'essai de référence. En effet, à partir de la fin du palier à 170°C, la cinétique de relâchement des deux essais est similaire à celle de l'essai de référence avec une vitesse de relâchement initiale importante et l'établissement d'un régime pseudo-stationnaire avec une vitesse de relâchement constante et faible de $2,4 \cdot 10^{-3}$ nm/h (vitesse calculée entre 600 et 800 heures d'essai). A la fin des essais, l'épaisseur de métal relâché est d'environ 11 nm.

Enfin, le fait que les deux cinétiques de relâchement soient similaires, avec une évolution de la chimie du milieu au début de la montée en température ou une fois arrivé au palier de température, laisse à penser que la température semble être le facteur prédominant dans le phénomène de relâchement.

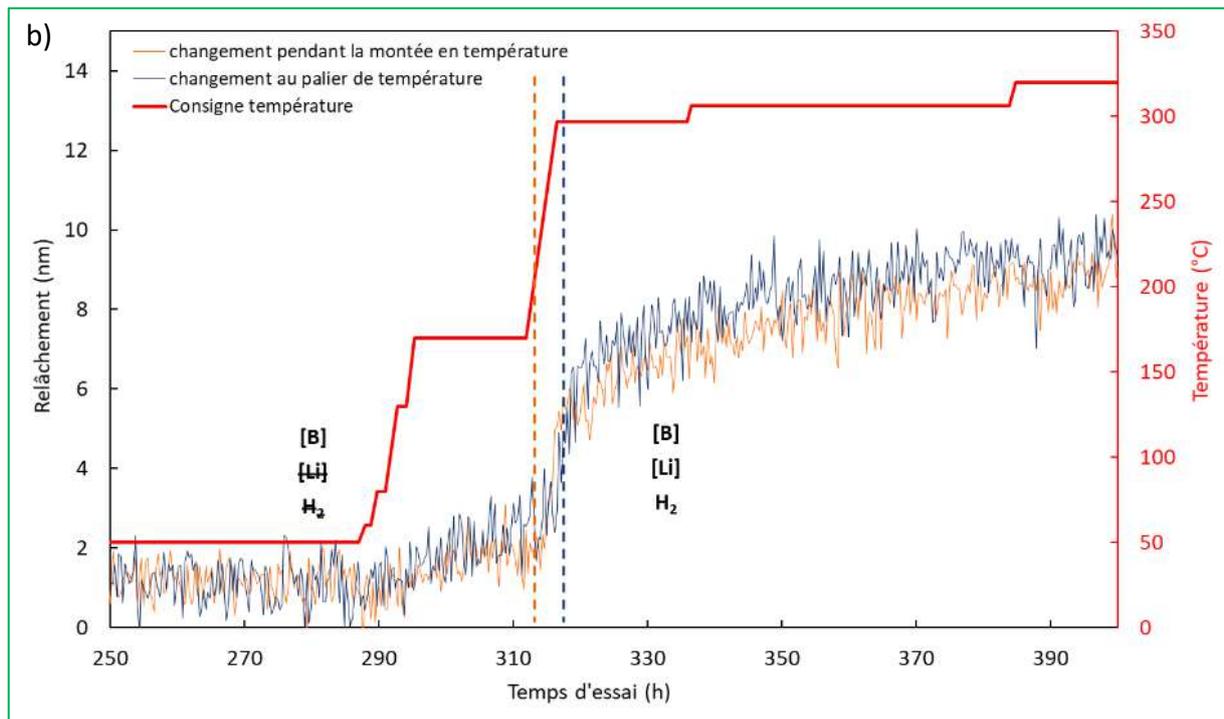
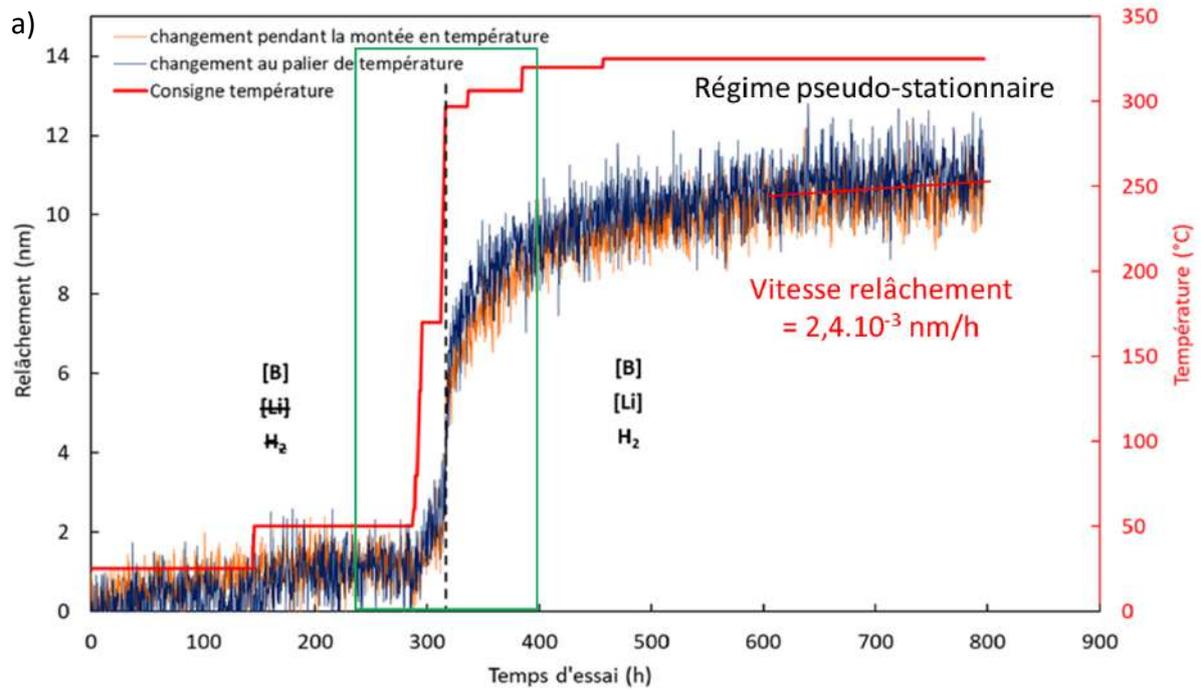


Figure 42 : a) Cinétiques de relâchement du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en milieu primaire lors d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur avec changements de chimie et de température et b) zoom entre 250 heures et 400 heures d'essai

3.4. ESSAI DE REDEMARRAGE : DECORRELERATION DES EFFETS DE TEMPERATURE ET DE CHIMIE (ESSAI N°3)

Les deux premiers essais de simulation d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur tendaient à montrer que la température est un facteur prédominant par rapport à la chimie dans les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de relâchement. Pour aller plus loin, un essai a été réalisé en simulant les différentes évolutions de la température mais sans modification de la chimie associée. L'objectif de cet essai est de décorrélérer l'effet de la température de celui de la chimie du fluide primaire. Pour cet essai, la chimie a donc été fixée, dès le démarrage de l'essai, à la chimie du régime nominal pleine puissance, soit 1200 ppm de bore (sous forme d'acide borique), 2,2 ppm de lithium (sous forme de lithine), 30 cm³/kg TPN d'hydrogène dissous et moins de 5 ppb d'oxygène dissous.

La cinétique de relâchement est présentée sur la Figure 43. Elle est similaire aux essais précédents incluant les changements de chimie. Un très léger relâchement (entre 0,5 nm et 1 nm) est perceptible dès le palier à 50°C, une augmentation du relâchement est visible à 170°C puis le saut du relâchement est observé au passage de 170°C à 297°C. Ensuite, le même type de cinétique que l'essai de référence est observé avec un régime pseudo-stationnaire qui s'établit avec une vitesse de $2,9 \cdot 10^{-3}$ nm/h (vitesse calculée entre 600 et 800 heures d'essai). L'épaisseur de métal relâché en fin d'essai est d'environ 10 nm, elle est équivalente à celles des essais précédents. Ces résultats semblent par conséquent confirmer que, par rapport aux évolutions de la chimie du fluide, la température est le facteur prédominant vis-à-vis du phénomène de relâchement.

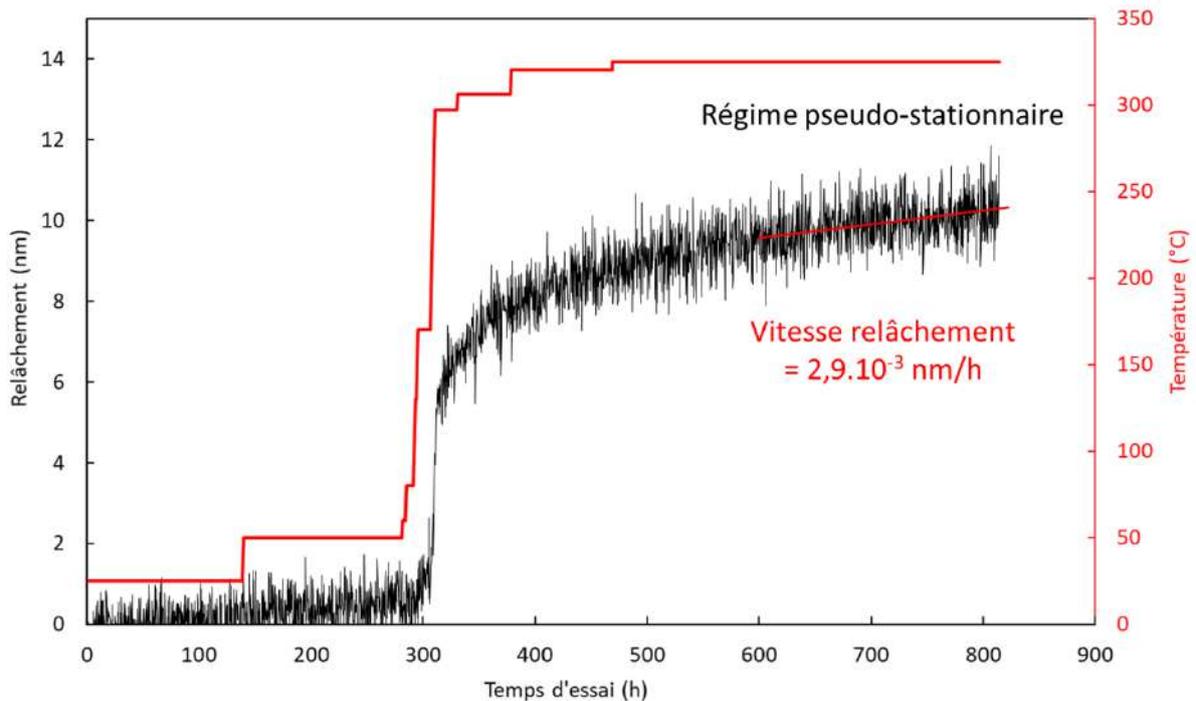


Figure 43 : Cinétique de relâchement du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en milieu primaire lors d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur : changements de température et chimie fixée

3.5. EFFET CINÉTIQUE : AUGMENTATION DE LA DURÉE DU PALIER A 170°C (ESSAI N°4 ET 5)

Les précédents essais ont mis en évidence une très forte augmentation du relâchement lors du passage de 170°C à 297°C. Selon la procédure de redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur, le palier à 170°C dure qu'une vingtaine d'heures. En réalité sur site, cette étape peut être beaucoup plus longue. En effet en cas d'aléas (non liés à la chimie), c'est l'étape d'attente privilégiée des opérateurs avant la montée en puissance du réacteur. Il est donc apparu intéressant de refaire un essai de simulation complet d'un redémarrage de réacteur (température + chimie) mais en maintenant une étape à 170°C plus longue (200 heures). L'objectif de cet essai (essai n°4) est d'identifier si un effet cinétique existe à cette température. Par ailleurs, un deuxième essai semblable a été mené et arrêté volontairement à la fin du long palier à 170°C (essai n°5) pour caractériser la couche d'oxydes à la fin de ce palier (cf. Chapitre 4).

Les cinétiques de relâchement des deux essais exécutés avec un allongement de la durée du palier à 170°C sont exposées sur la Figure 44. Elles montrent qu'à la fin du palier de 200 heures à 170°C le relâchement est assez faible, d'environ 3 nm. Durant ce palier, la cinétique de relâchement est linéaire et la vitesse de relâchement est proche de $7,2 \cdot 10^{-3}$ nm/h. Lors de la montée en température à 297°C, l'évolution du relâchement présente la même allure que pour les essais précédents avec une augmentation du relâchement très significative. La

quantité de métal relâché à la fin de l'essai complet, mené jusqu'à 325 °C, est d'environ 10 nm, comme pour les autres essais. Une fois le régime pseudo-stationnaire établi à 325°C, la vitesse de relâchement est stabilisée à $2,4 \cdot 10^{-3}$ nm/h. Cet essai indique ainsi que l'augmentation de la durée du palier à 170°C ne semble donc pas avoir d'influence sur le relâchement final.

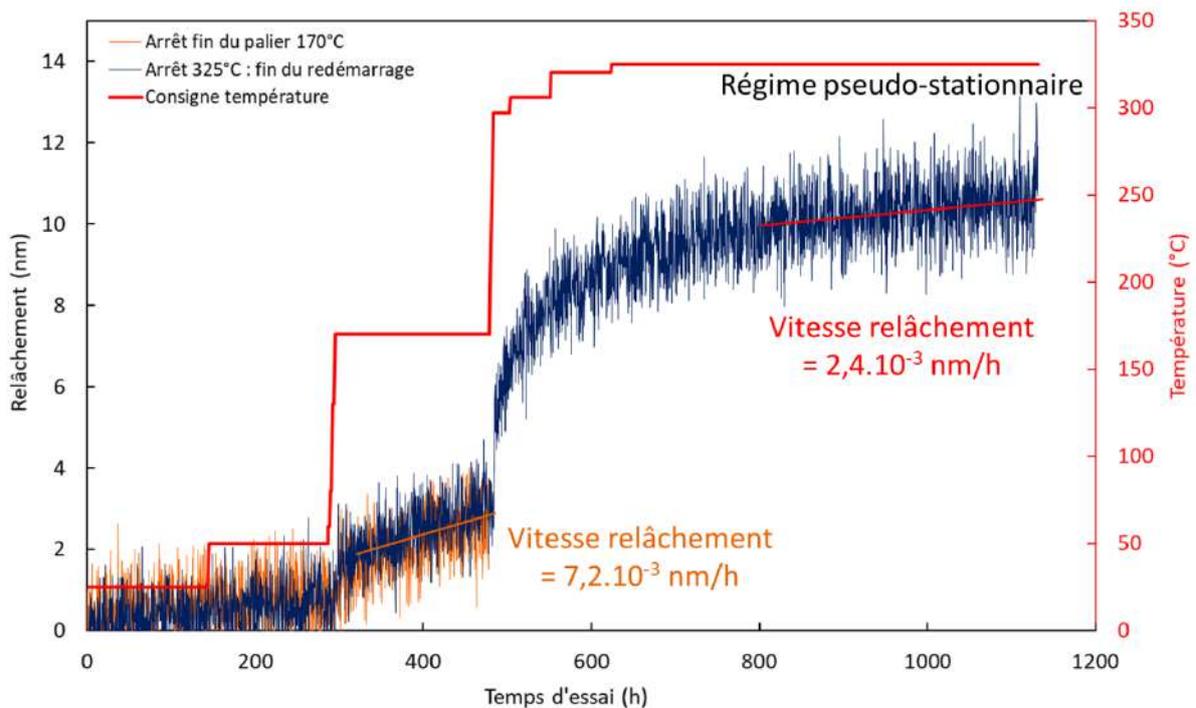


Figure 44 : Cinétiques de relâchement du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en milieu primaire lors d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur : changements de température et de chimie – augmentation de la durée du palier à 170°C (200 heures)

4. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE RELACHEMENT

Evolution du relachement à différentes températures fixes

Les modifications de la chimie au cours des transitoires de redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur ne semblant pas avoir d'effet, il a été décidé dans cette partie d'évaluer l'influence de la température pour une chimie fixée (chimie du régime nominal) sur les cinétiques de relâchement. Pour ce faire, plusieurs essais ont été réalisés dans la boucle BOREAL à différentes températures constantes au cours de l'essai : 25°C, 170°C, 250°C, 285°C et 325°C.

La Figure 45 illustre les différences de comportement du tube de l'étude en fonction de la température de corrosion :

- A 25°C, aucun relâchement n'est visible après une centaine d'heures d'essai.
- A 170°C, le relâchement mesuré au bout de 190 heures est de 2,5 nm et la vitesse de relâchement se stabilise à $3,8 \cdot 10^{-3}$ nm/h. La valeur du relâchement a été extrapolée pour 600 heures d'essai à 4 nm.
- A 250°C, l'épaisseur de métal relâché est de 12 nm au bout de 600 heures d'essai et la vitesse de relâchement calculée entre 400 et 600 heures est de $1,7 \cdot 10^{-3}$ nm/h. Il est à noter que pour cet essai, le relâchement initial au cours des 50 premières heures est très légèrement inférieur, ensuite le relâchement est le plus élevé.
- A 285°C, une légère diminution du relâchement vis-à-vis de l'essai à 250°C est observée en fin d'essai. En effet, l'épaisseur de métal relâché à la fin de l'essai est de 10,5 nm et la vitesse de relâchement calculée sur les 200 dernières heures est de $2,2 \cdot 10^{-3}$ nm/h.
- A 325°C, une diminution du relâchement par rapport à l'essai à 250°C est remarquée. La cinétique de relâchement montre une épaisseur de métal relâché au bout de 600 heures de 9 nm et une vitesse de relâchement de $2,8 \cdot 10^{-3}$ nm/h.

A la lumière de ces résultats, il semble que la température entraînant le relâchement maximum dans les conditions du circuit primaire soit autour de 250°C. Comme le montre la Figure 46, le relâchement augmente avec la température entre 25°C et 250°C alors qu'ensuite, le relâchement diminue lorsque la température augmente entre 250°C et 325°C. L'allure de la courbe du relâchement en fonction de la température (Figure 46) illustre bien l'effet primordial de ce paramètre ainsi que la complexité des phénomènes mis en jeu. Entre 25°C et 250°C, les réactions de surface et la solubilité des produits de corrosion augmentent avec l'élévation de la température. Entre 250°C et 325°C, la solubilité des produits de corrosion diminue avec l'augmentation de la température et les phénomènes de diffusion commencent à se manifester.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature présentées dans le premier chapitre (Cf §4.3.7 Effet de la température). Entre 25°C et 250°C, la vitesse de corrosion et la vitesse de relâchement augmentent alors que le relâchement diminue avec une augmentation de la température dans la gamme 250 – 350°C. A haute température après quelques centaines d'heures d'exposition au milieu primaire, la diffusion de certaines espèces à travers l'oxyde tend à ralentir, ce qui inhibe les réactions aux interfaces et donc le phénomène de relâchement. L'effet de la température est complexe puisque ce paramètre intervient dans plusieurs phénomènes en compétition : solubilité des produits de corrosion, diffusion et réactions interfaciales. Une étude consacrée au relâchement du cobalt pour un acier inoxydable dans les réacteurs à eau bouillante [79], montre que le relâchement augmente avec l'augmentation de la température entre 150°C et 240°C et qu'il diminue nettement après

250°C. Ce résultat suggère un changement de mécanisme dans le phénomène de relâchement autour de 250°C.

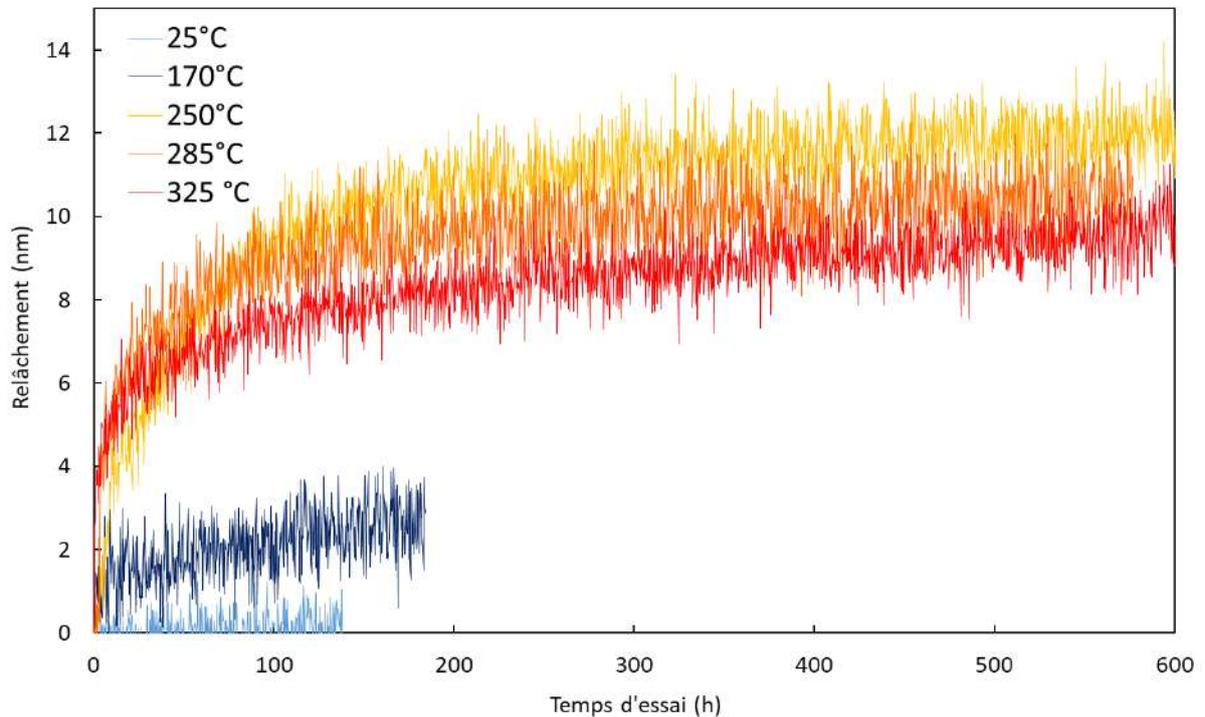


Figure 45 : Cinétiques de relâchement de tronçons du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodés en milieu primaire nominal ($B = 1200$ ppm, $Li = 2,2$ ppm, $H_2 = 30$ cm³/kg TPN, $O_2 < 5$ ppb) à différentes températures : 25°C, 170°C, 250°C, 285°C et 325°C

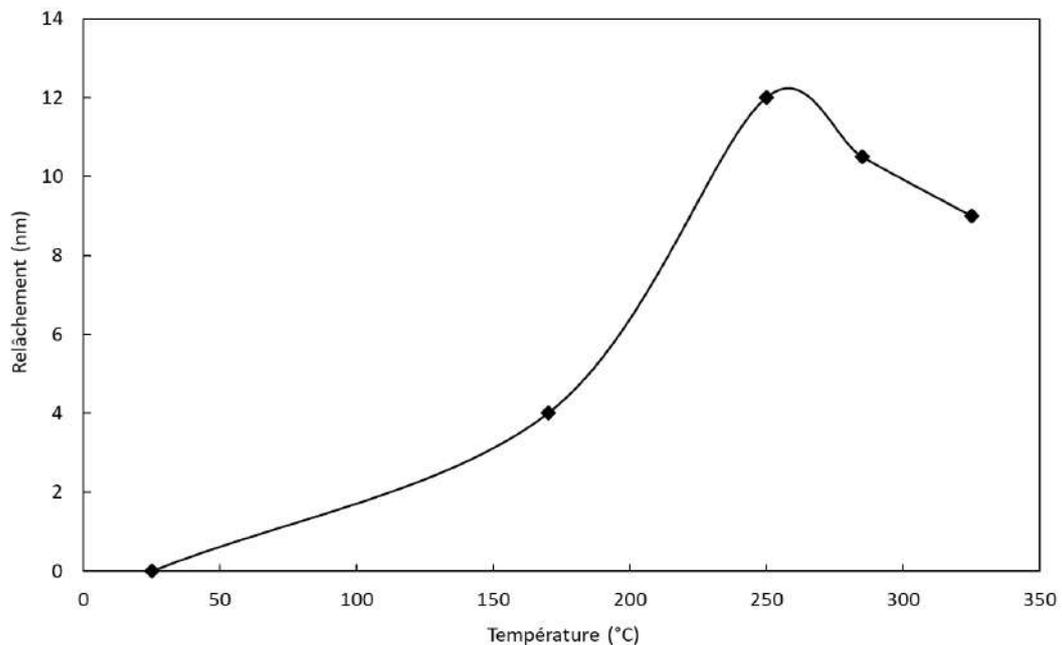


Figure 46 : Epaisseur de métal relâché de tronçons du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodés en milieu primaire nominal en fonction de la température d'essai (à 25°C, 170°C, 250°C, 285°C et 325°C)

5. DISCUSSION

Tous les essais menés sur la boucle BOREAL au cours de cette étude sont reportés sur la Figure 47. Cette figure permet notamment de comparer les cinétiques de relâchement de l'essai de référence (sans simulation des étapes de redémarrage) et des essais simulant les étapes de redémarrage.

Les essais simulant les différentes étapes d'un redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur montrent sans équivoque que l'étape critique vis-à-vis du relâchement correspond au passage de 170°C à 297°C, puisqu'une augmentation importante du relâchement est avérée durant cette rampe de température. A une température inférieure à 170°C, l'évolution du relâchement est très lente et les quantités de métal relâchées très faibles. C'est à partir de 50°C que la première évolution est observable (environ 1 nm de métal relâché), puis les paliers de température à 60°C, 80°C et 130°C sont trop rapides pour pouvoir mettre en évidence un éventuel impact sur le relâchement. Le relâchement est ensuite significatif à partir de 170°C, ce qui laisse supposer que, dans la situation actuelle, les phénomènes mis en jeu s'activent autour de cette température.

A 325 °C, c'est-à-dire en conditions de fonctionnement nominal, la vitesse de relâchement diminue rapidement et se stabilise pour atteindre un régime pseudo-stationnaire avec un relâchement final de l'ordre de 11 nm. Cette observation est valable sur l'ensemble des essais réalisés avec ou sans simulation des étapes de redémarrage. Ainsi, quelles que soient les conditions d'essais précédant (avec ou sans changement de chimie, palier à 170°C plus long) la phase de fonctionnement nominal, le taux de relâchement final est toujours le même.

Ce résultat amène à plusieurs conclusions :

- Le relâchement est principalement dépendant de la température (confirmation de la comparaison des essais de simulation de redémarrage avec/sans changement de chimie). Les évolutions de la chimie du milieu sont du second ordre dans les phénomènes de relâchement.
- L'oxyde formé dans les étapes intermédiaires d'un redémarrage, notamment à 170°C et cela même avec un palier long de 200 heures, n'est pas assez protecteur pour limiter le relâchement lors de la montée en température finale pour atteindre le régime nominal. A 325 °C, la couche d'oxydes formée semble être plus stable et protectrice puisque la courbe s'infléchit pour atteindre un régime pseudo-stationnaire en fin d'essai.

Ces résultats tendent donc à montrer que sur un tube neuf, les étapes de redémarrage d'un réacteur n'ont aucun impact sur le relâchement final en conditions nominales de fonctionnement.

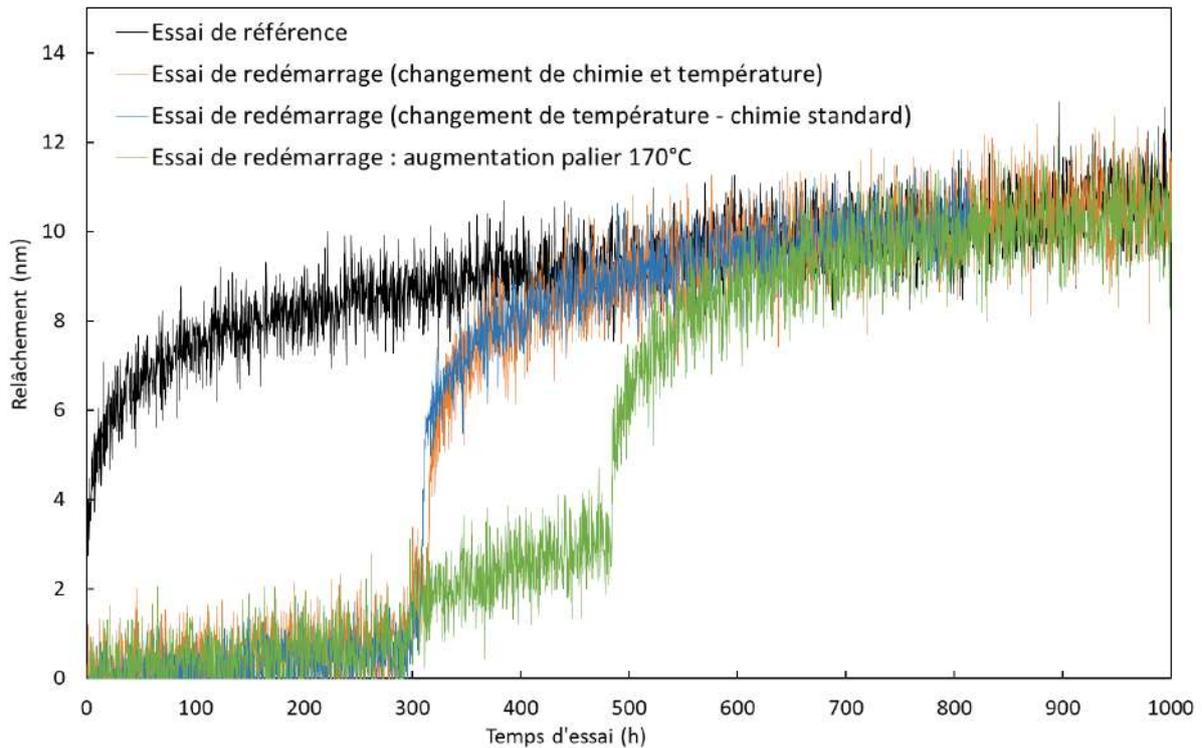


Figure 47 : Comparaison des cinétiques de relâchement des essais de redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur avec la cinétique de relâchement de l'essai de référence (en noir)

L'absence de l'effet de la chimie du milieu sur le phénomène de relâchement est une conclusion assez surprenante au regard d'études antérieures (de pré-oxydation et de mise en propreté des tubes de générateur de vapeur) menées sur la boucle BOREAL [54], [55]. Afin d'approfondir ce point, un nouvel essai reproduisant un essai mené par le passé sur une autre série de tubes de générateur de vapeur en alliage 690, a été réalisé.

Cet essai est constitué de trois étapes successives : une première phase à 300°C permettant d'oxyder la surface du tube dans les conditions de fonctionnement nominal, suivie d'une phase de chimie acide et réductrice à une température de 170°C afin de solubiliser prématurément les produits de corrosion susceptibles de se relâcher ultérieurement et enfin d'une phase de fonctionnement pleine puissance à 325°C pour rendre compte de l'effet de ces étapes sur le relâchement. Les conditions d'essai de ces trois étapes sont présentées dans le Tableau 12. Pour chaque phase, le milieu est conditionné, chauffé et une désaération poussée ($O_2 < 5$ ppb) est réalisée avant l'injection d'hydrogène et le passage sur éprouvette.

Les essais menés par le passé dans ces conditions avaient notamment mis en évidence un très fort relâchement à 170°C en milieu acide et réducteur après la phase d'oxydation en milieu nominal à 300°C.

Tableau 12 : Conditions chimiques des différentes phases

Phase 1 : 300h à 300°C	Phase 2 : 142h à 170°C	Phase 3 : 300h à 325°C
Milieu nominal – pH = 7,0	Acide et réducteur – pH = 4,8	Milieu nominal – pH = 7,3
B = 1000 ppm ; Li = 2 ppm	B = 2000 ppm ; H ₂ = 30 cm ³ /kg	B = 1000 ppm ; Li = 2 ppm
H ₂ = 30 cm ³ /kg		H ₂ = 30 cm ³ /kg

La Figure 48 présente la cinétique de relâchement obtenue pour ces mêmes conditions d'essais appliquées au tube de la présente étude. L'analyse des différentes parties de la courbe, correspondant aux trois étapes de cet essai, suggère les observations suivantes :

- La première partie présente une cinétique de relâchement classiquement observée sur les essais BOREAL réalisés sur tubes neufs sans simulation des étapes de redémarrage. Après un fort relâchement au démarrage de l'essai, il s'infléchit de manière importante pour atteindre des valeurs faibles. Dans cette première partie, le relâchement total mesuré est d'environ 11 nm.
- Concernant la deuxième partie, une augmentation brutale du relâchement est observée, la vitesse de relâchement est linéaire et élevée durant toute cette phase (0,1 nm/h). L'épaisseur totale de métal relâché depuis le début de l'essai jusqu'à la fin de cette phase est d'environ 28 nm et aucun régime pseudo-stationnaire n'apparaît. Ceci correspond à une épaisseur de 17 nm de métal relâché au cours de cette deuxième phase, soit en 142 heures.
- Dans la troisième partie correspondant aux conditions de fonctionnement nominal, un relâchement non significatif est observé au redémarrage, d'environ 1 nm, puis un régime pseudo-stationnaire est très rapidement atteint avec une vitesse de relâchement très faible de $1,5 \cdot 10^{-3}$ nm/h et un relâchement de l'ordre de 30 nm.

Ces résultats sont donc comparables aux résultats obtenus antérieurement sur une autre série de tubes en alliage 690, avec notamment un saut significatif du relâchement à 170°C.

Ce relâchement très important observé durant la phase 2 peut être induit par la dissolution de l'oxyde formé en surface du tube lors de la phase 1 et potentiellement par la dissolution du métal de base (métal de base dégradé avec apparition de gradients de concentration, joints de grains oxydés). La couche d'oxyde formée en milieu nominal à 300°C durant la phase 1, bien que conduisant à un relâchement faible, ne serait pas suffisamment stabilisée et protectrice pour résister et protéger le matériau d'un milieu plus acide.

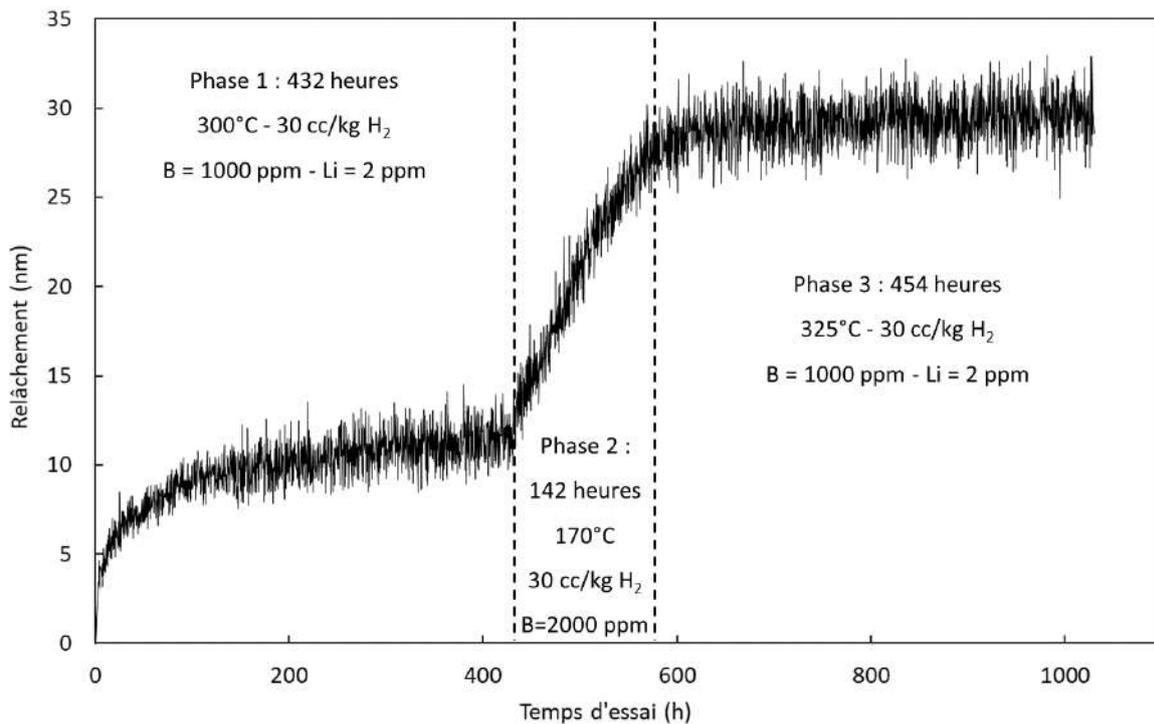


Figure 48 : Cinétique de relâchement du tronçon de tube de générateur de vapeur en alliage 690 associée à la reproduction d'un essai (de pré-oxydation et de mise en propreté) en trois phases dans la boucle BOREAL

Un tel saut dans la cinétique de relâchement à 170°C n'a pas été observé lors des essais de simulation des étapes de redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur (essais n°2, 3, 4 et 5). Mais la chimie des milieux était différente : 2000 ppm de bore (pH = 4,8) et 30 cm³/kg TPN d'hydrogène dissous pour l'un contre 2500 ppm de bore (pH = 4,7) et 0 cm³/kg TPN d'hydrogène dissous pour l'autre.

Un nouvel essai de simulation d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur a donc été réalisé en intégrant une injection d'hydrogène anticipée à 170°C (au lieu de 297°C) afin d'être à cette température dans des conditions de chimie strictement comparables à celles de la phase 2 de l'essai précédent.

La cinétique de relâchement obtenue dans ces nouvelles conditions est présentée sur la Figure 49. Cette courbe est parfaitement superposable à celle de l'essai où l'hydrogène a été injecté à 297°C (Figure 50). Le fait d'injecter plus tôt l'hydrogène, à 170°C au lieu de 297°C, n'a donc aucun effet sur le relâchement de ce tube neuf, contrairement au comportement observé lors de l'essai en trois phases.

Ce dernier essai semble mettre en évidence que le comportement au relâchement d'un tube de générateur de vapeur ne dépend pas uniquement des conditions d'essai (notamment de la température) mais également de son état d'oxydation initial. En effet, un tube neuf ne

présente pas un fort relâchement à 170°C alors qu'un tube pré-oxydé à 300°C présente ensuite un très fort relâchement à 170°C.

Le fait qu'un tube neuf ne se comporte pas comme un tube oxydé soulève la question du comportement d'un tube lors des phases d'arrêt ou lors des redémarrages après un premier cycle. Cette question n'a pas pu être instruite dans le cadre de cette thèse mais reste d'importance car elle pourrait expliquer les pics d'activité volumique en ^{58}Co observés sur site après les premiers cycles d'arrêt/redémarrage.

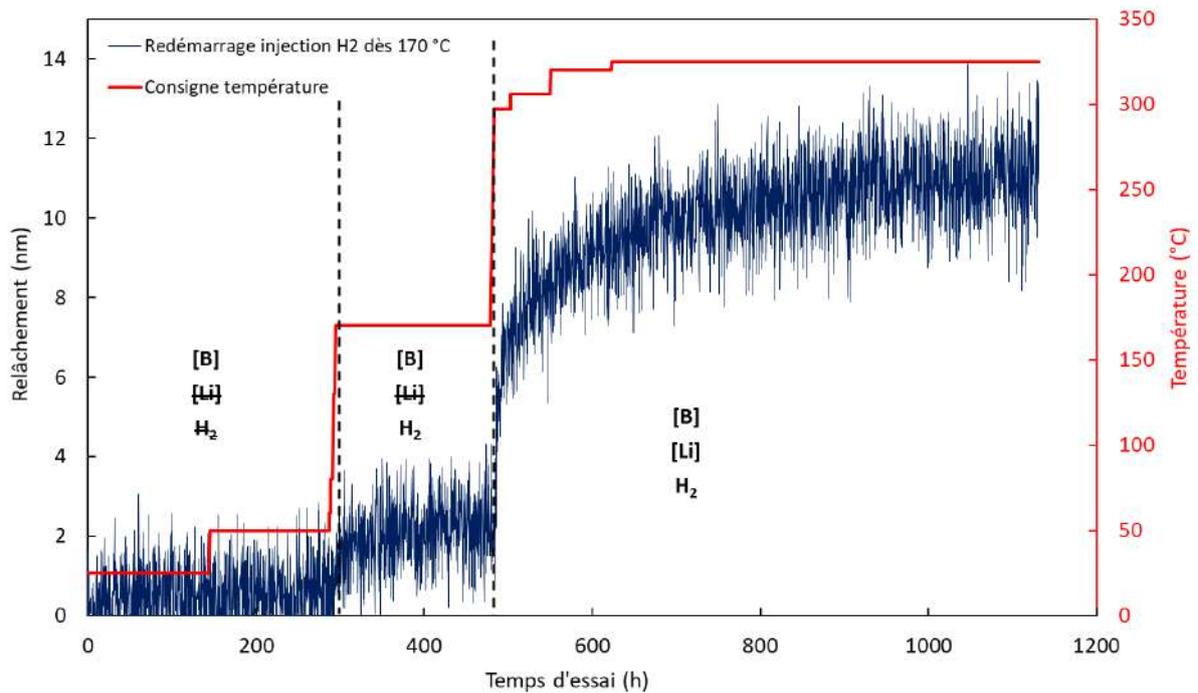


Figure 49 : Cinétique de relâchement du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en milieu primaire lors d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur avec anticipation de l'injection d'hydrogène à 170°C

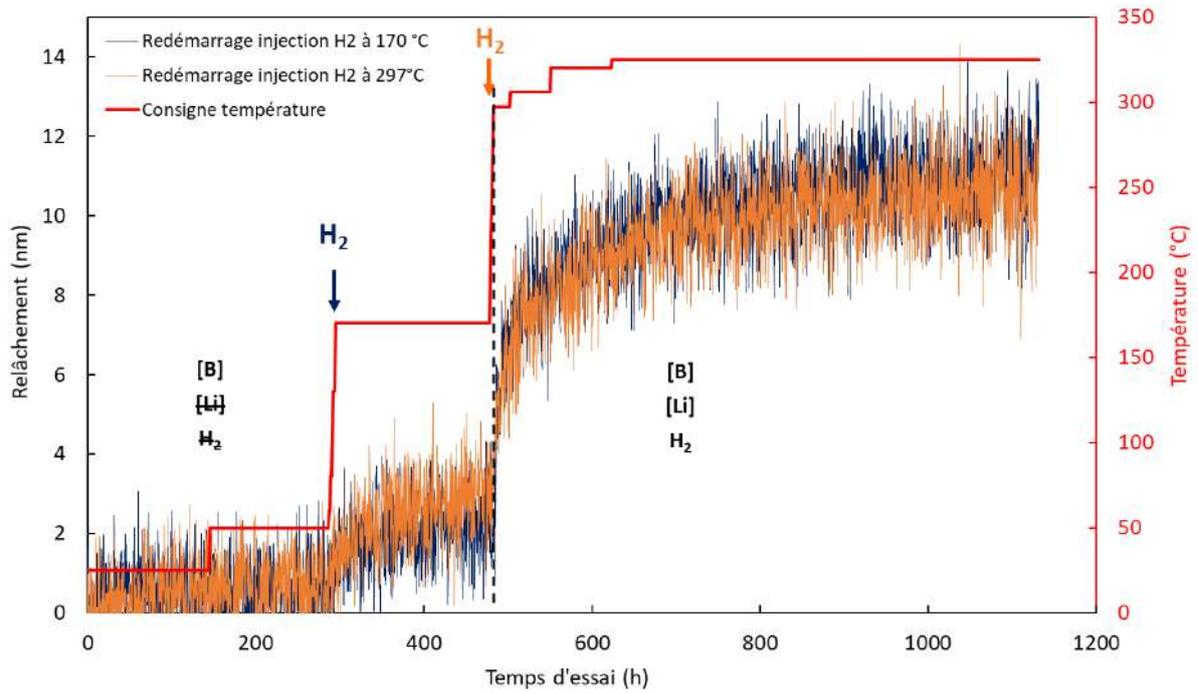


Figure 50 : Comparaison des cinétiques de relâchement en fonction de la température d'injection de l'hydrogène

Chapitre 4 : Etude des oxydes formés

Ce chapitre est consacré à l'étude des oxydes formés sur la surface interne des tronçons de tube de générateur de vapeur en alliage 690 lors des essais d'oxydation et de relâchement présentés précédemment. Le but est de décrire la morphologie et la composition chimique des oxydes formés en vue de mettre en relation ces caractéristiques avec les cinétiques de relâchement acquises. Les effets de l'oxydation sur le matériau sous-jacent ont aussi été observés après coupe transverse des tubes. La caractérisation des oxydes a été réalisée par couplage de différentes techniques de microscopie (la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission), associées à l'analyse EDS et de spectroscopie (RAMAN et ToF-SIMS). Ceci a permis de suivre l'évolution de la composition chimique des couches d'oxydes formées au cours des étapes de redémarrage d'un réacteur.

Compte tenu du nombre important de caractérisations effectuées, seules les plus significatives et représentatives sont exposées dans ce chapitre.

1. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

1.1. OBSERVATIONS EN SURFACE

Pour chaque essai étudié, les observations ont été effectuées sur plusieurs échantillons et sur différentes zones du tube afin de s'assurer de la représentativité de l'état de surface du tube sur toute sa longueur.

1.1.1. ANALYSE SUITE A L'ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)

La Figure 51 montre les images MEB de l'échantillon corrodé dans les conditions de fonctionnement pleine puissance d'un réacteur, correspondant à l'essai de référence (essai n°1). Les images sont exposées du plus faible grandissement (a) au plus fort grandissement (c). Les joints de grains sont toujours bien définis et les marches révélant les plans denses sont visibles, comme observé sur la surface interne du tube avant oxydation (cf. Chapitre 2 : §3. Caractérisation de la surface initiale du tube). Ceci semble indiquer que la couche d'oxydes est très fine. Comme le précise la Figure 52, la couche d'oxydes est composée de bâtonnets et d'aiguilles principalement observés au niveau des joints de grains mais aussi concentrés au niveau des perturbations de surface et des contremarches. A fort grandissement, la surface apparaît recouverte de petites cristallites de taille nanométrique.

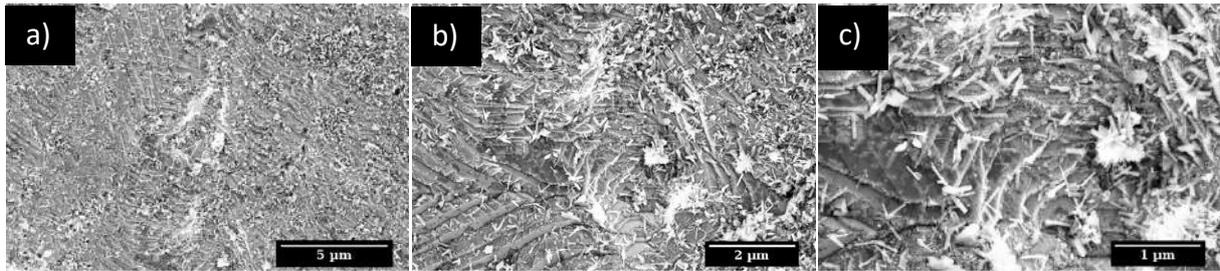


Figure 51 : Images MEB en électrons secondaires de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions de fonctionnement pleine puissance à 325°C (essai de référence) pendant 1004 heures (essai n°1) – Par ordre croissant de grandissement : $a < b < c$

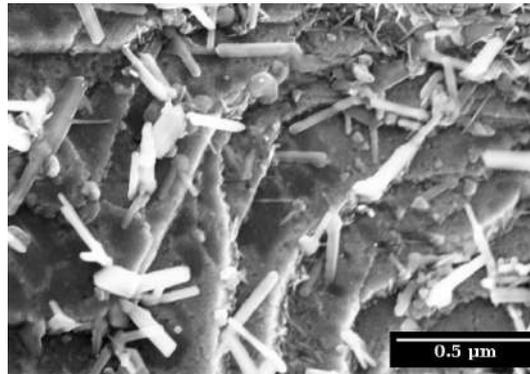


Figure 52 : Image MEB en électrons secondaires de l'oxyde en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions de fonctionnement pleine puissance à 325°C (essai de référence) pendant 1004 heures (essai n°1) à fort grandissement

Cette couche d'oxydes formée pendant l'essai de référence, en fonctionnement pleine puissance, va être comparée aux oxydes formés dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur afin de pouvoir rendre compte de l'impact des transitoires de redémarrage sur les oxydes formés.

1.1.2. ANALYSE DES ESSAIS DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR (ESSAIS N° 2 ET 3)

La Figure 53 présente les images MEB en mode électrons secondaires de l'oxyde en surface interne du tube de générateur de vapeur obtenu dans les conditions d'un redémarrage de réacteur, impliquant des changements de température et de chimie suivi d'une phase simulant le fonctionnement nominal à 325°C (essai n°2). La morphologie des oxydes, à l'échelle de la microscopie électronique à balayage, est très similaire à celle de l'essai de référence mené à 325°C, sans transitoire. En effet, de très petites cristallites recouvrent la surface de manière homogène. Des bâtonnets et aiguilles sont également discernables. Les joints de grains restent bien marqués et les marches révélant l'émergence des plans de glissement sont toujours visibles. De plus, il est important de noter que les joints de grains sont creusés.

Les mêmes observations ont été faites sur la surface interne du tube ayant subi l'essai simulant les changements de température à chimie fixée (essai n°3). Comme le montre la Figure 54, l'oxyde formé dans les conditions thermiques représentatives d'un redémarrage pour une chimie donnée (chimie nominale), est identique à celui de l'essai de référence.

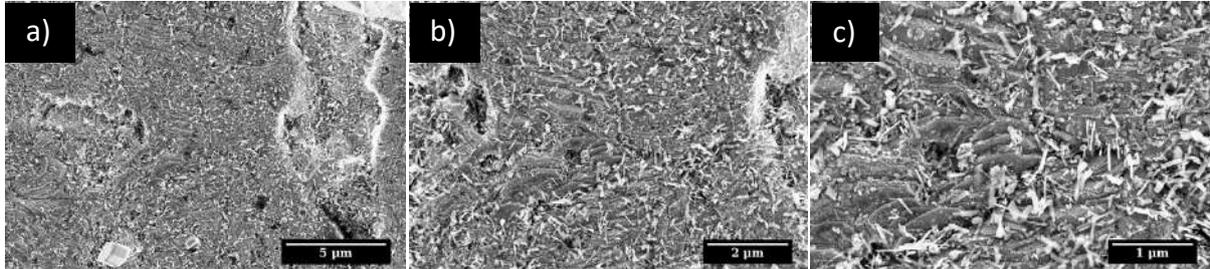


Figure 53 : Images MEB en électrons secondaires de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) suivi d'une phase simulant le fonctionnement pleine puissance (325°C) – durée totale d'essai = 1155 heures (essai n°2) – Par ordre croissant de grandissement : $a < b < c$

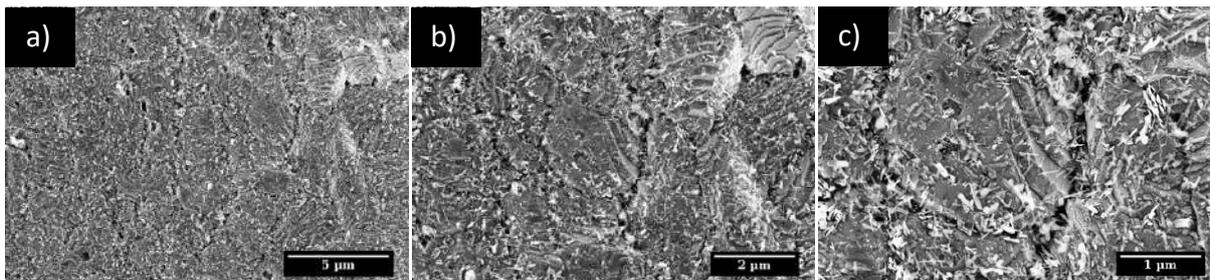


Figure 54 : Images MEB en électrons secondaires de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions de température d'un redémarrage de réacteur (changement de température et chimie fixe) suivi d'une phase simulant le fonctionnement pleine puissance (325°C) – durée totale d'essai = 814 heures (essai n°3) – Par ordre croissant de grandissement : $a < b < c$

1.1.3. ANALYSE SUITE AUX ESSAIS DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR JUSQU'À LA FIN DU PALIER A 170°C (ESSAI N°4 ET 5)

Avant la phase à 170°C, le relâchement est très faible et il était très difficile d'étudier la très fine couche d'oxydes formée. En effet, les premières caractérisations des échantillons extraits des tronçons de tube ayant atteint le palier à 325°C se sont révélées compliquées au vu de l'échelle nanométrique de la zone d'intérêt. En conséquence, au regard des cinétiques de relâchement et des premières caractérisations, il a été décidé d'étudier les oxydes à la fin des paliers à 170°C et à 325°C.

Les Figure 55 et Figure 56 correspondent aux clichés obtenus par MEB de la surface interne des tubes corrodés dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (chimie et température appliquées représentatives d'un redémarrage de réacteur) jusqu'à la fin du palier de

température à 170°C. Ces essais ont été stoppés juste avant la montée en température à 297°C, c'est-à-dire juste avant la brusque augmentation du relâchement observée dans les essais précédents. L'objectif de ces essais est de pouvoir faire des observations des oxydes formés juste avant l'étape critique du point de vue du relâchement, afin de mieux comprendre l'évolution de l'oxyde formé au cours des différentes étapes du redémarrage. La Figure 55 correspond à un palier à 170°C de 19 heures et la Figure 56 à un palier à 170°C de 200 heures.

Sur la Figure 55, l'oxyde semble être relativement fin, ce qui s'explique par la température de fin d'essai peu élevée et une durée d'essai courte. Les joints de grains sont toujours bien définis et semblent même plus creusés qu'à l'état de réception. Quant aux marches révélant les plans denses, elles sont gommées, beaucoup moins visibles qu'à l'état de réception ou une fois le palier à 325°C atteint. A cette étape du redémarrage, les aiguilles et bâtonnets ne sont pas encore formés. La couche d'oxyde se compose de très petites cristallites réparties de façon homogène et qui se multiplient lorsque la durée du palier à 170°C augmente, comme constaté sur la Figure 56.

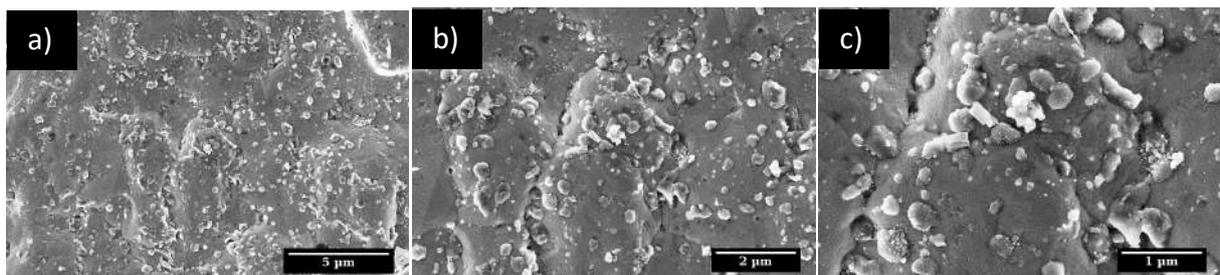


Figure 55 : Images MEB en électrons secondaires de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) jusqu'au palier 170°C maintenu pendant 19 heures (essai n°4) - Par ordre croissant de grandissement : $a < b < c$

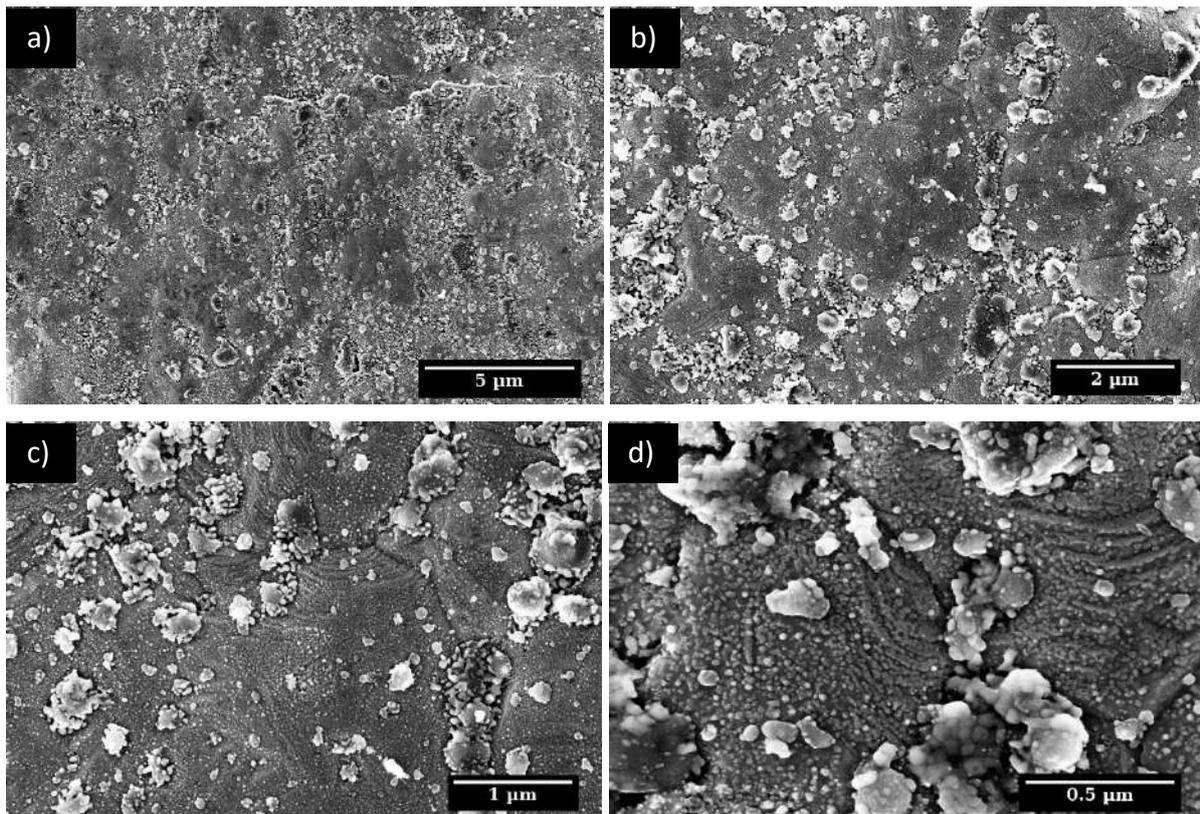


Figure 56 : Images MEB en électrons secondaire de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) jusqu'au palier 170°C maintenu pendant 200 heures (essai n°5) - Par ordre croissant de grandissement : $a < b < c < d$

1.1.4. BILAN DES OBSERVATIONS PAR MEB

L'étude de la surface interne du tube par MEB montre une morphologie d'oxyde similaire pour tous les essais ayant atteint 325°C (essais n°1, 2 et 3). L'oxyde se compose de cristallites nanométriques réparties uniformément sur la surface mais aussi de bâtonnets et d'aiguilles formant des agglomérats au niveau des joints de grains et des zones perturbées.

A une étape intermédiaire du redémarrage (fin du palier à 170°C : essai n°5), les cristallites semblent plus nombreuses que sur les observations faites après l'atteinte du régime nominal à 325°C. De plus, à cette étape, les bâtonnets et aiguilles ne sont pas encore visibles donc certainement pas encore formés.

1.2. OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSE

Les observations en coupe transverse ont été réalisées tel que décrit dans le chapitre 2. Comme le montre la Figure 57, de l'or a directement été déposé au contact de l'oxyde. L'échantillon préalablement doré est collé sur le bouclier en titane à l'aide de la laque d'argent et le tout est exposé à un faisceau ionique afin de réaliser la coupe. Ce même type de préparation a été effectué sur des échantillons à l'état de réception (cf. Chapitre 2 : §3.6 Observations en coupe transverse), afin de comparer les résultats après essais à l'état de surface initial. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence la très fine couche d'oxyde natif à cette échelle.

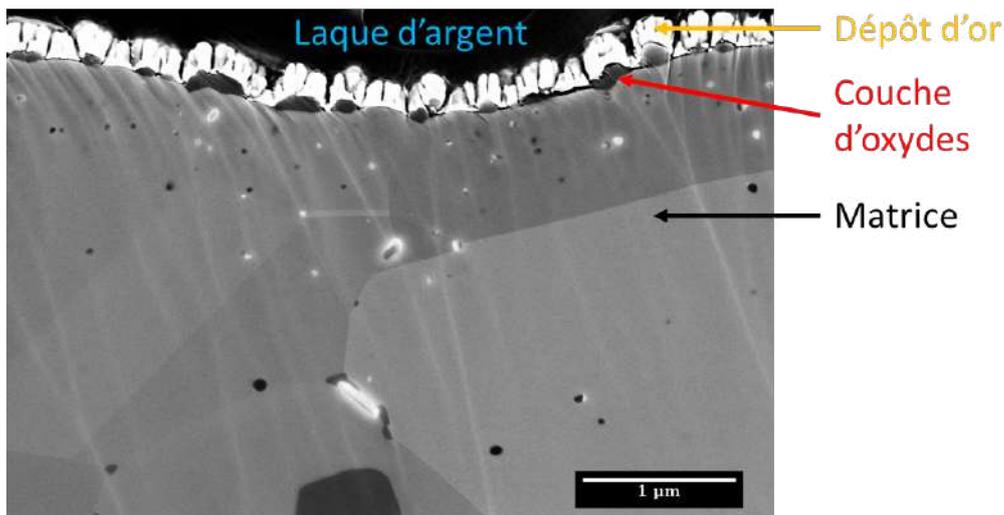


Figure 57 : Image MEB de la section transverse obtenue via le procédé de polissage ionique à l'ilion 2 sur le tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé après dépôt d'or

1.2.1. ANALYSE DE L'ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)

La Figure 58 présente les images MEB en section transverse de l'oxyde formé en conditions de fonctionnement nominal du réacteur à 325°C (après l'essai de référence). A l'échelle de la microscopie électronique à balayage, aucune couche continue d'oxyde n'est visible. En revanche, de nombreuses poches d'oxydes et des pénétrations intergranulaires sont observées. Les poches d'oxydes se trouvent jusqu'à 250-500 nm de profondeur. Quant aux pénétrations, elles peuvent atteindre un micromètre en profondeur. Des zones très perturbées sont également visibles, il semble probable que ce type de zone contribue fortement au relâchement des produits de corrosion. Des carbures au niveau des joints de grains et des inclusions dans le matériau sont toujours observés comme sur les échantillons à l'état de réception, avant oxydation.

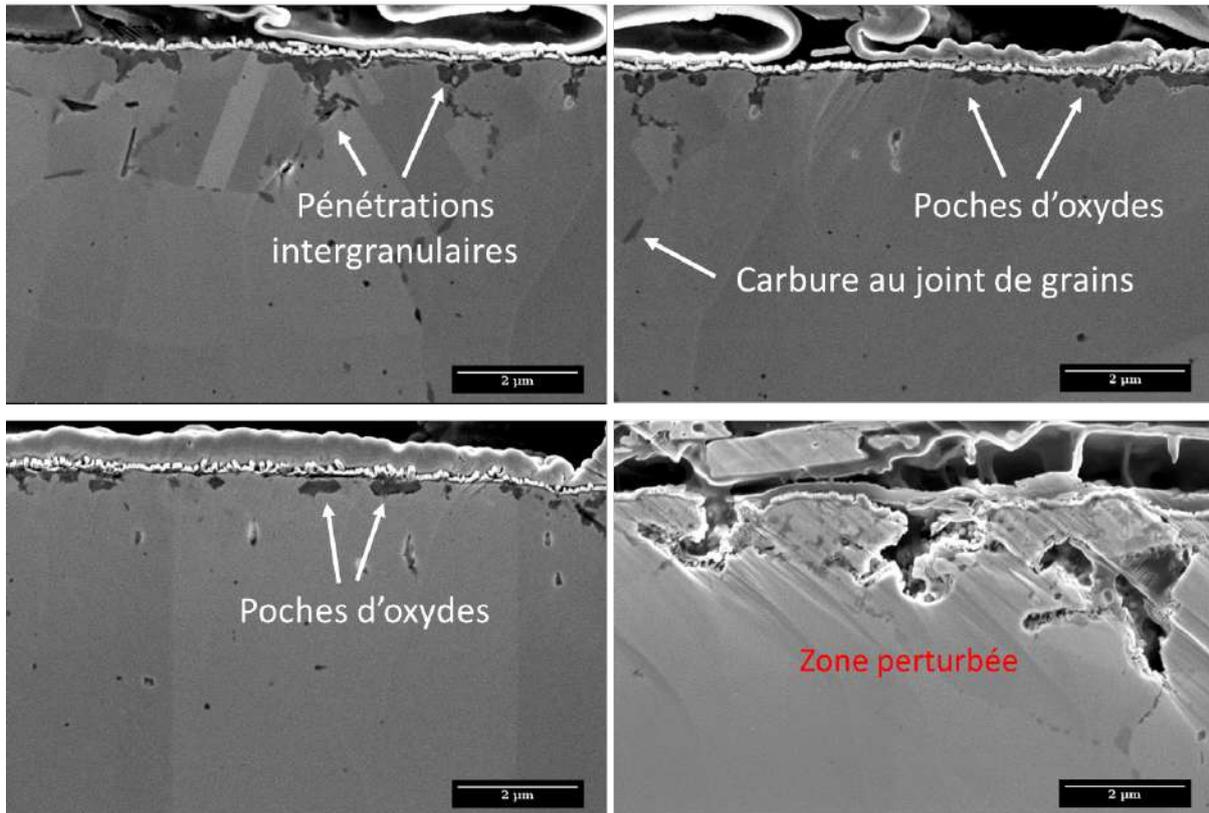


Figure 58 : Images MEB en section transverse (ilion 2) après corrosion du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions de fonctionnement pleine puissance à 325°C (essai de référence – essai n°1) pendant 1004 heures

1.2.2. ANALYSE DES ESSAIS DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR (ESSAIS N°2 ET 3)

Des coupes transverses ont également été réalisées sur des échantillons corrodés dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur. La Figure 59 rassemble les observations associées à l'essai de redémarrage avec les changements de chimie et de température (essai n°2). Des zones perturbées sont également observées sur une profondeur de l'ordre du micromètre. Des poches et pénétrations d'oxydes sont aussi observables sur cet échantillon, cependant en moins grand nombre. Cette différence s'explique par le fait que le tube a passé moins de temps en condition de fonctionnement à pleine puissance à 325°C. En effet, l'échantillon correspondant à l'essai de référence (essai n°1) a passé 1004 heures à 325°C alors que l'échantillon oxydé dans les conditions représentatives d'un redémarrage (essai n°2) a passé seulement 695 heures à 325°C.

La Figure 60 présente les images MEB en coupe transverse de l'échantillon corrodé dans les conditions de transitoires de température d'un redémarrage à chimie fixée (chimie de fonctionnement nominal : essai n°3). Les observations sont identiques pour cet échantillon que celles obtenues précédemment. Une image MEB a permis de mettre en évidence la couche de bâtonnets et d'aiguilles d'une épaisseur variant de 80 à 150 nm.

Cette méthode de coupe transverse par polissage ionique est particulièrement adaptée à l'étude de ce type de couche d'oxydes très fine. Il est impossible d'arriver à ce niveau de détail via la méthode d'enrobage et polissage classique. En effet la courbure du tube et la finesse de la zone d'intérêt rendent les méthodes d'enrobage habituelles inexploitable.

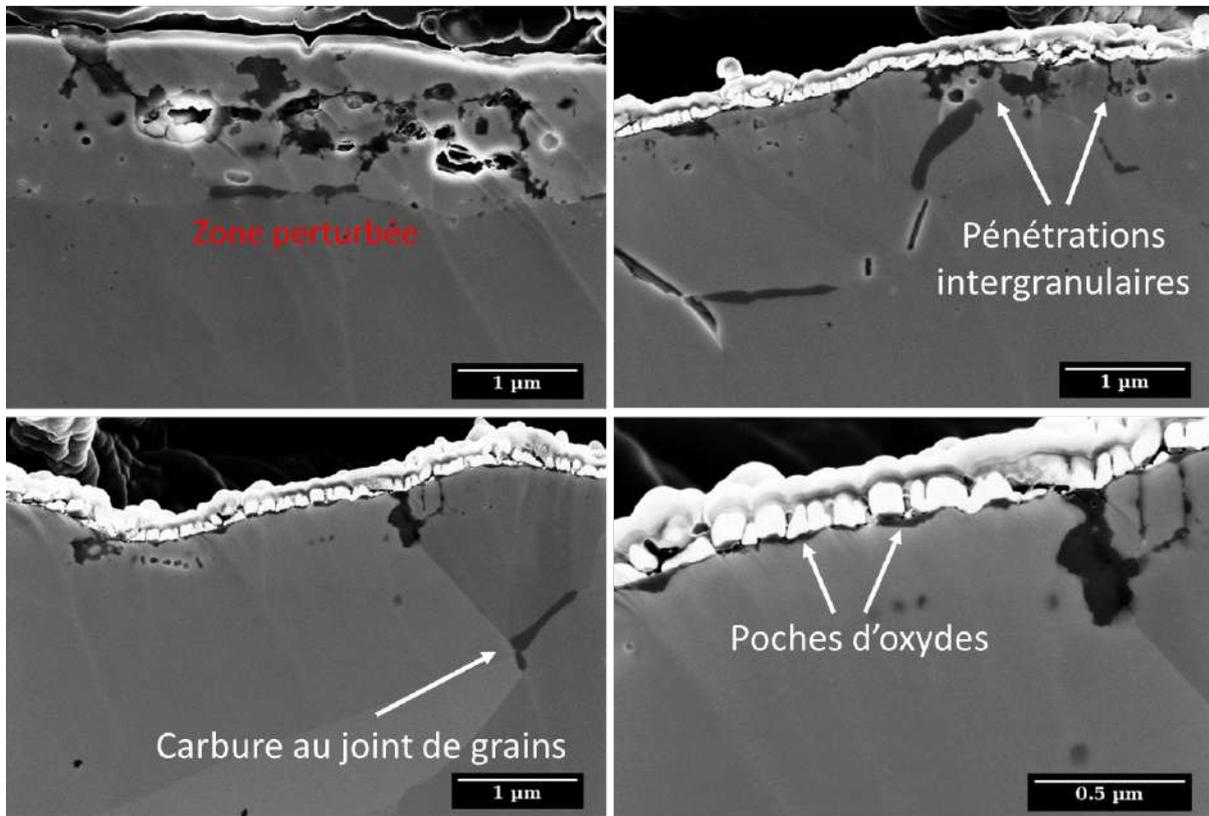


Figure 59 : Images MEB en coupe transverse (ilion 2) après corrosion du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) suivi d'une phase simulant le fonctionnement pleine puissance à 325°C pendant une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

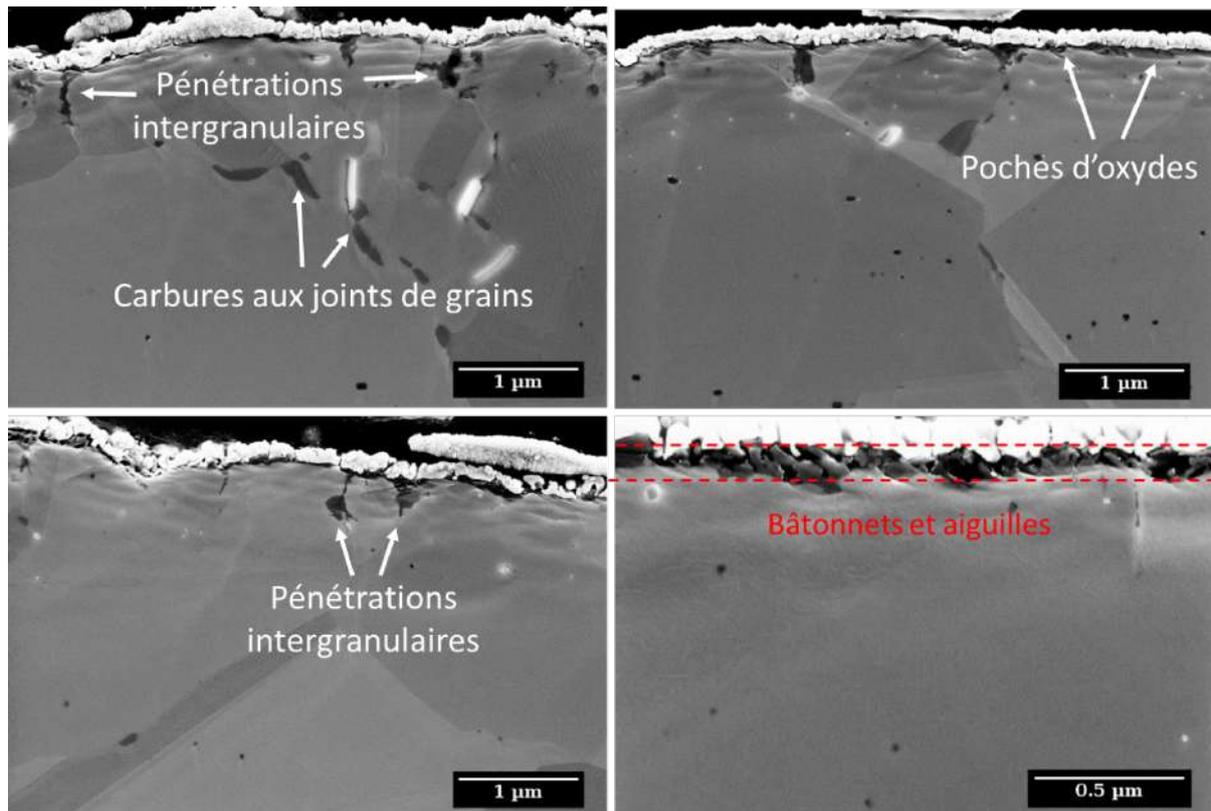


Figure 60 : Images MEB en coupe transverse (ilion 2) après corrosion du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions de température d'un redémarrage de réacteur (changement de température et chimie fixe) suivi d'une phase simulant le fonctionnement pleine puissance à 325°C pendant une durée totale d'essai de 814 heures (essai n°3)

1.2.3. ANALYSE DES ESSAIS DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR JUSQU'A LA FIN DU PALIER A 170°C (ESSAI N°5)

La Figure 61 présente une coupe transverse de l'échantillon corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur jusqu'au palier à 170°C d'une durée de 200 heures. La micrographie MEB met en évidence l'irrégularité de la surface interne du tube, de nombreuses inclusions et précipités sont observés en surface mais aussi plus en profondeur, comme décrit pour l'échantillon à l'état de réception. Les inclusions, principalement d'alumines, incrustées en surface sont toujours présentes. Il est difficile de voir à cette échelle les cristallites précédemment observées en surface. A cette étape, peu de pénétrations et de poches d'oxydes sont observées. L'oxydation semble donc très peu impacter le matériau sous-jacent jusqu'à cette phase du redémarrage.

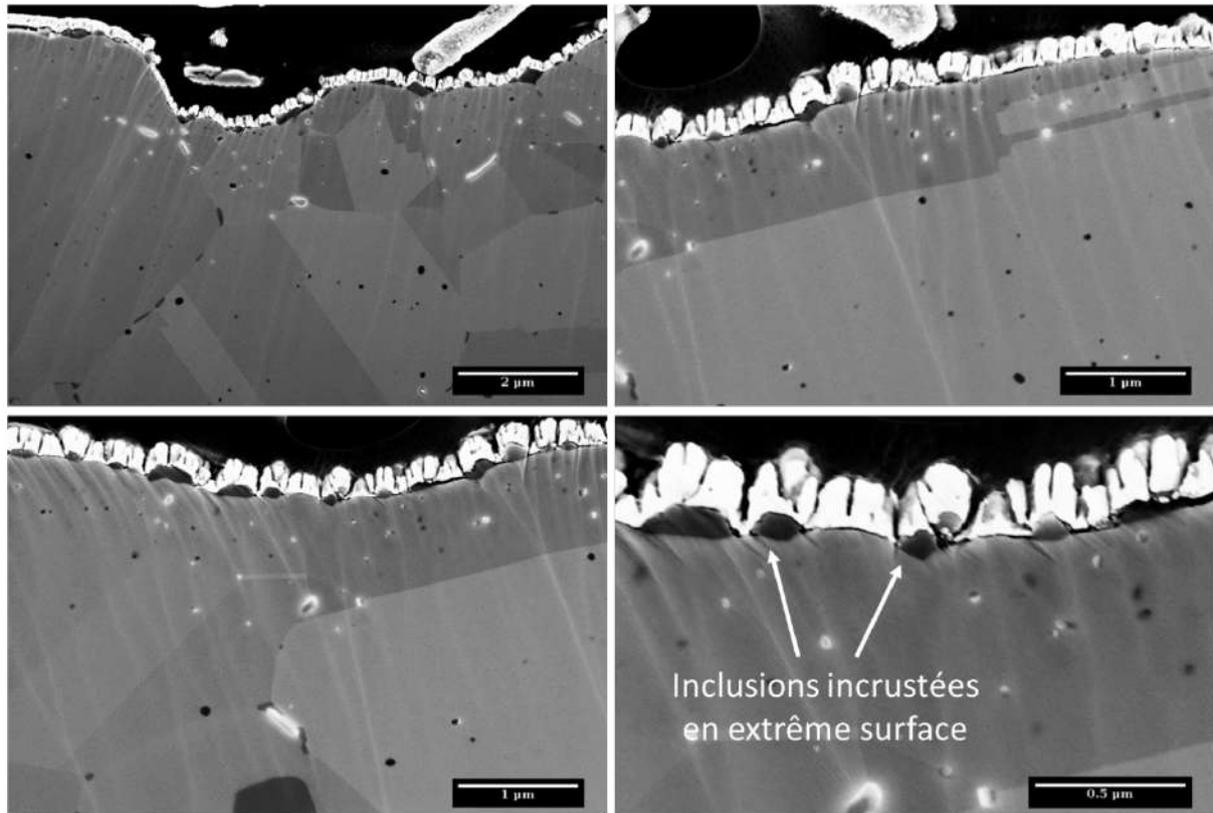


Figure 61 : Images MEB en coupe transverse (ilion 2) après corrosion du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) jusqu'au palier 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

1.2.4. BILAN DES OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSES

Les morphologies des oxydes et l'impact de l'oxydation sur le matériau sous-jacent sont fortement similaires pour les tubes ayant été soumis à une corrosion jusqu'à 325°C : aucune différence n'est observée entre une corrosion directe à 325°C (essai de référence : essai n°1) et une simulation des étapes de redémarrage avant l'étape à 325°C (essais n°2 et 3).

A l'étape intermédiaire de 170°C (essai n°5), soit avant l'étape critique vis-à-vis du relâchement, la surface du tube est plutôt similaire à celle de l'état de réception. Une couche de très petites cristallites semble se former sur toute la surface mais sans impact majeur sur le matériau sous-jacent. En revanche, les marches sont très peu visibles à cette étape, ce qui semble indiquer une réduction de la rugosité.

2. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Dans cette partie, les couches d'oxydes sont examinées par MET mais aussi en mode STEM EDS, après préparation des échantillons au FIB en coupe transverse. Ceci permet d'effectuer une caractérisation fine et une analyse chimique de la couche d'oxyde. Les épaisseurs moyennes de la couche sont déterminées à partir de plusieurs mesures effectuées à différents endroits de chaque lame. Il est cependant important de rappeler que les observations en MET sont réalisées de manière très locale. Même si le choix de la zone à étudier peut-être défini avec précision au MEB/FIB, la représentativité des observations reste discutable.

Au vu de la complexité de l'étude de ces oxydes, il n'a pas été possible d'étudier chaque éprouvette à l'échelle du MET. Il a été décidé de se focaliser sur un essai arrêté à la fin du palier à 170°C et un essai représentatif d'un redémarrage avec les changements de chimie et température associés suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C. Ces caractérisations rendent ainsi compte de l'évolution de l'oxyde au cours du redémarrage et permettent de proposer un mécanisme d'oxydation et de relâchement.

2.1. OXYDE FORME LORS DE L'ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)

La Figure 62 présente les cartographies d'analyse chimique obtenues en mode STEM EDS réalisées sur un tronçon de tube de générateur de vapeur corrodé dans les conditions représentatives du réacteur en fonctionnement pleine puissance à 325°C (essai de référence). La cartographie du fer n'est pas présentée car aucun enrichissement n'est détecté. Ces analyses permettent d'étudier la composition chimique des oxydes et l'impact sur le matériau sous-jacent. Les aiguilles et bâtonnets, d'une longueur de 40 à 100 nm, sont bien visibles en extrême surface. Cependant, il est difficile de déterminer leur composition au vu de leur petite taille et de la présence importante de titane. En effet, le titane déjà présent à l'état de réception diffuse en surface et peut s'intégrer à l'oxyde. L'alumine est observable un peu plus en profondeur, une dizaine de nanomètres sous la surface. Les inclusions qui ne sont pas en contact avec le fluide primaire sont toujours présentes alors que celles qui étaient au contact du fluide en extrême surface ont été dissoutes dans le fluide à haute température. Des poches d'oxyde de chrome sont également observées dans le matériau sous-jacent jusqu'à une profondeur d'environ 200 nm. La couche d'oxydes « continue » semble très fine et n'est pas très régulière. Ceci semble cohérent au vu de la surface perturbée et hétérogène du tube à l'état de réception.

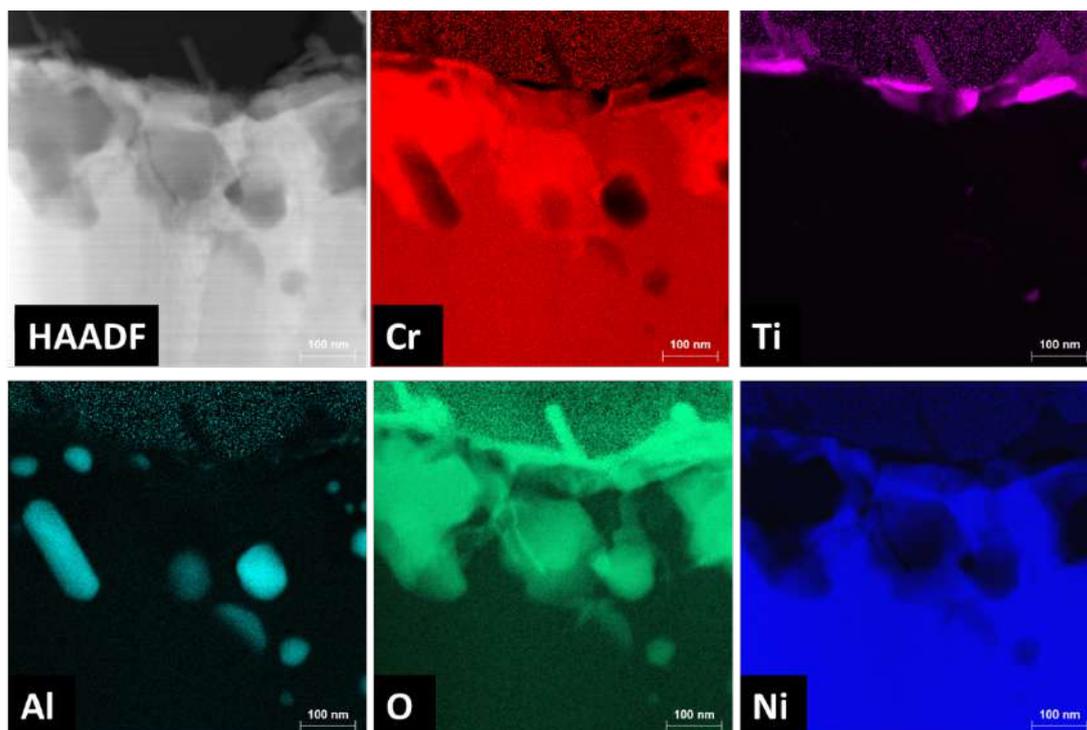


Figure 62 : Image STEM HAADF et cartographies STEM EDS des éléments chimiques principaux de l'oxyde formé en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives du réacteur en fonctionnement pleine puissance à 325°C pendant 1004 heures (essai de référence – essai n°1)

2.2. OXYDE FORME LORS DE LA SIMULATION D'UN REDEMARRAGE DE REACTEUR (ESSAIS N°2)

Les échantillons ayant vécu la simulation d'un redémarrage de réacteur, avec les changements de chimie et température associés, ont été étudiés en MET. La Figure 63 présente un montage d'images MET en champ clair de la surface interne du tube de générateur de vapeur. La surface se révèle perturbée et non parfaitement plane. Des macles thermiques, formées lors du traitement thermique de fin de fabrication sont observées. Les aiguilles et bâtonnets sont bien visibles ainsi que de très petites cristallites en extrême surface. La Figure 64 présente les cartographies STEM EDS sur une zone présentant des aiguilles et des bâtonnets. Ces aiguilles et bâtonnets peuvent atteindre une taille de 100 à 150 nm et semblent être de l'oxyde et/ou hydroxyde de chrome et nickel. Une couche continue d'oxyde est visible et ne semble pas présenter d'enrichissement particulier. En revanche, les petites cristallites qui recouvrent la surface présentent bien un enrichissement en chrome. La Figure 65 montre un profil en ligne STEM EDS de l'extrême surface de l'échantillon représentant l'évolution chimique de la couche d'oxydes. Cette analyse met en évidence une couche de matrice oxydée, d'une épaisseur d'environ 2-3 nm dans ce cas, et une cristallite d'oxyde de chrome en extrême surface. De plus, l'extrême surface du tube a aussi été étudiée en mode STEM champ clair sur la Figure 66. Des analyses chimiques EDS ont été réalisées sur différentes zones de l'oxyde de

même dimension, numérotées de 1 à 4. Les cristallites nanométriques réparties de façon homogène en extrême surface peuvent mesurer entre 2 et 6 nm. Ces cristallites sont composées d'oxyde de chrome comme le montre l'analyse de la zone 1. Une couche d'oxydes plutôt continue est identifiée, son épaisseur peut varier de 2 à 5 nm. Cette couche correspond à la matrice oxydée sans enrichissement particulier (analyses EDS des zones 2 et 3). L'analyse EDS de la zone 4 correspond à la composition chimique de l'alliage 690.

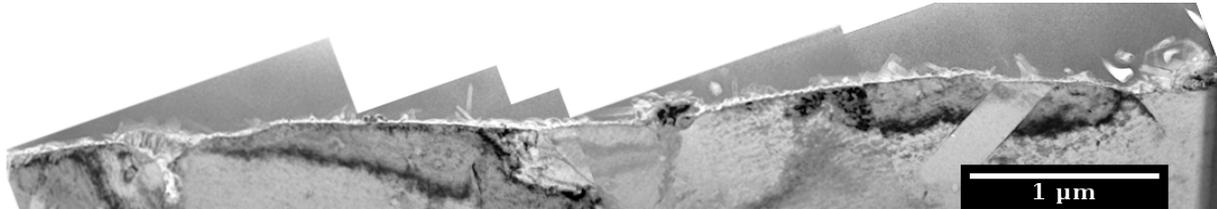


Figure 63 : Montage d'images MET en champ clair de la couche d'oxydes formée sur l'échantillon du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

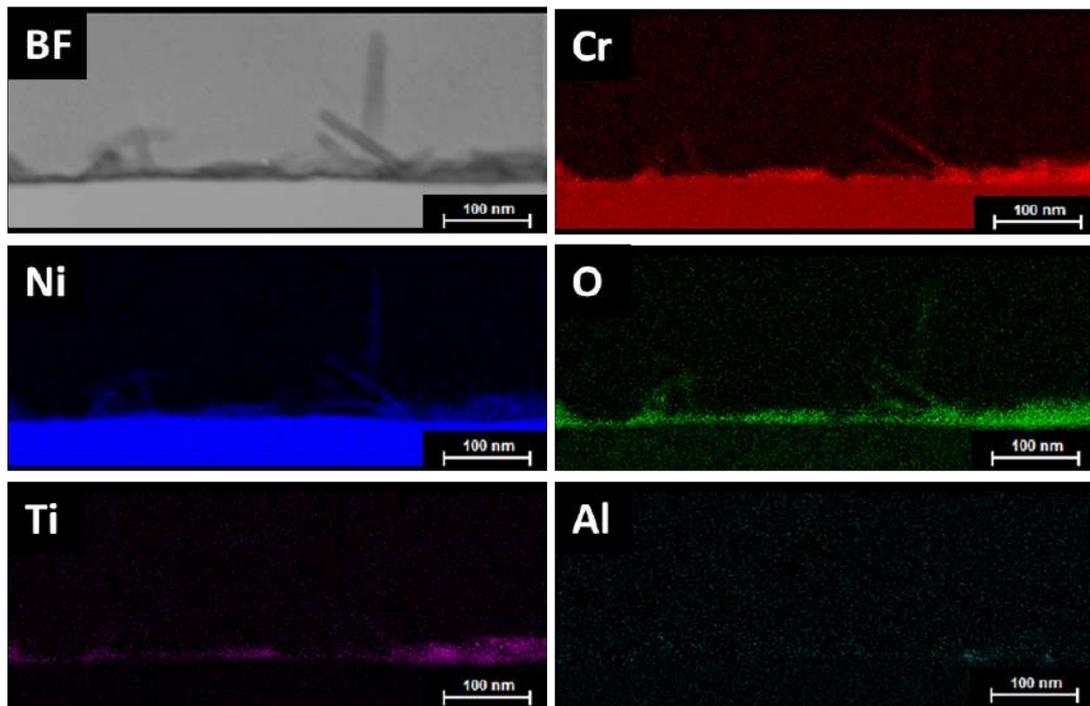


Figure 64 : Image STEM champ clair et cartographies STEM EDS des éléments chimiques principaux de l'oxyde formé en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

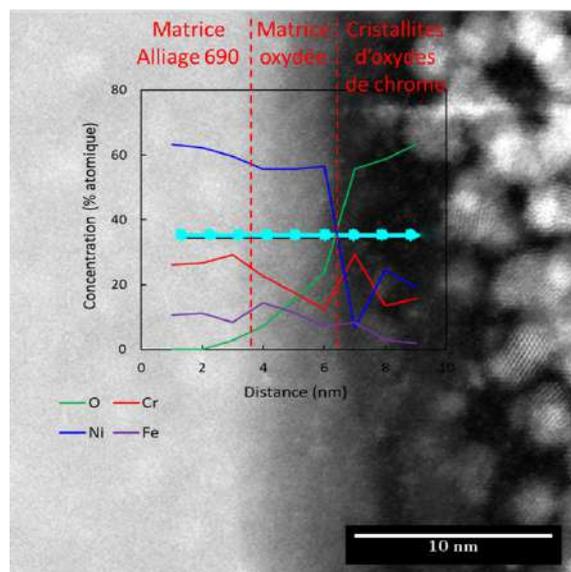
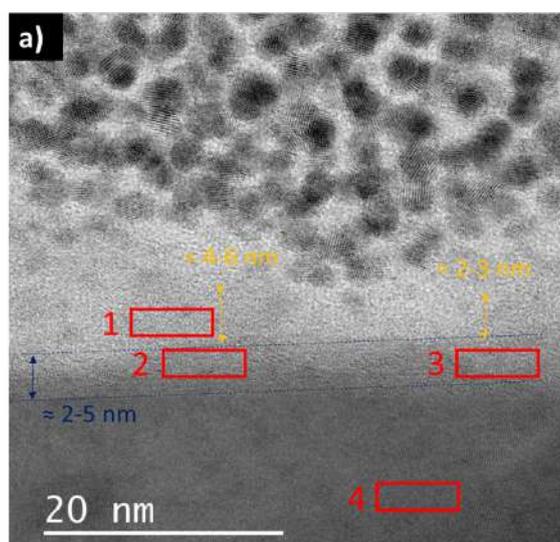


Figure 65 : Image STEM HAADF de l'oxyde combiné au profil EDS permettant de suivre les éléments chimiques tels que l'oxygène, le chrome, le nickel et le fer en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée d'essai de 1155 heures (essai n°2)



b)	O	Cr	Ni	Fe
1	62	29	7	2
2	20	19	54	7
3	21	21	51	7
4	1	28	61	10

Figure 66 : a) Image STEM en champ clair de l'extrême surface du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée d'essai de 1155 heures (essai n°2) et b) Composition chimique déterminée par EDS des zones repérées en rouge sur l'image a) (en % atomique)

La Figure 67 correspond à une image STEM HAADF d'un bâtonnet à fort grandissement. Ce bâtonnet correspond à un oxyde ou hydroxyde de nickel, chrome et titane. Le titane qui était présent sur cette zone a dû diffuser en surface et s'intégrer à la couche d'oxyde. L'alumine n'est pas retrouvée en extrême surface sur ces échantillons, ce qui indique qu'elle a dû se dissoudre dans le milieu. L'image STEM en champ clair (Figure 68) met en évidence la formation d'une couche d'oxyde de chrome autour des précipités de titane. En extrême surface, au-dessus du précipité, on retrouve la formation des cristallites d'oxyde de chrome nanométriques et des bâtonnets sont détectés. Cette cartographie met également en évidence la pénétration de cet oxyde au niveau d'un joint de grains.

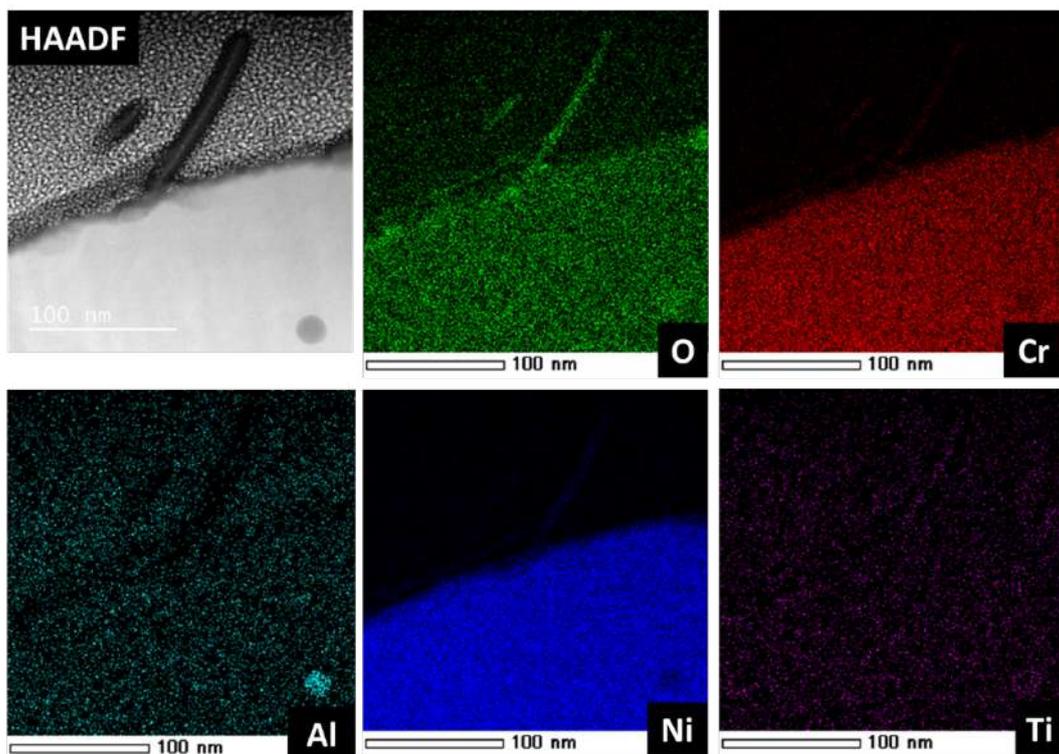


Figure 67 : Image STEM HAADF et cartographies STEM EDS des éléments chimiques principaux de l'oxyde formé en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

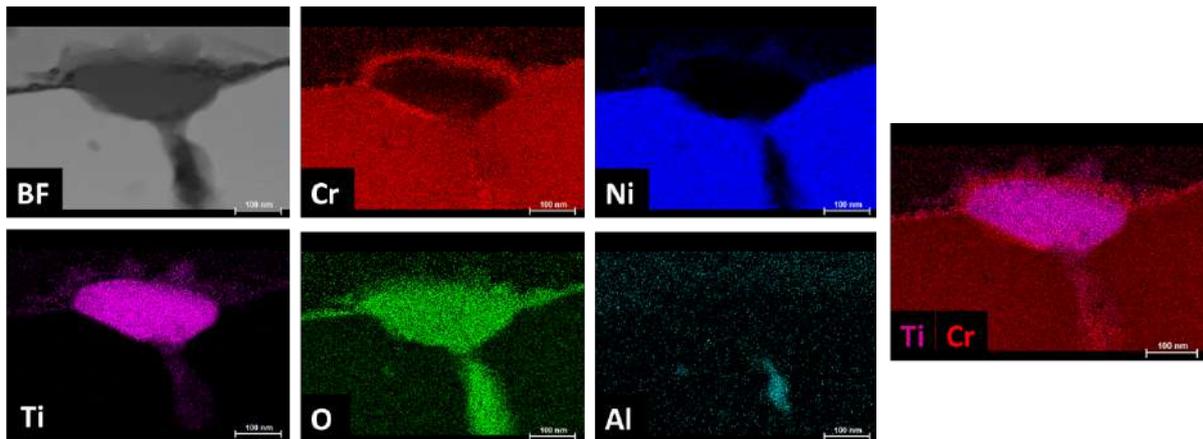


Figure 68 : Image STEM champ clair et cartographies STEM EDS de l'oxyde formé autour d'un précipité riche en titane en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) suivi d'une phase en fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

2.3. OXYDE FORME EN FIN D'ETAPE INTERMEDIAIRE A 170°C LORS DE LA SIMULATION D'UN REDEMARRAGE DE REACTEUR (ESSAI N°5)

Le montage d'images MET en champ clair présenté sur la Figure 69 correspond à une section transverse d'un tube de générateur de vapeur oxydé suite à un essai de simulation du redémarrage d'un réacteur jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures. En effet, cette étape est très intéressante à étudier puisque les premiers phénomènes de relâchement commencent à être observés à cette température. De plus, il est nécessaire de connaître la morphologie et la nature de l'oxyde avant le saut de relâchement afin de tenter d'expliquer les mécanismes mis en jeu.



Figure 69 : Montage d'images MET en champ clair de la couche d'oxydes formée en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

Comme le montre les images STEM champ clair et HAADF de la Figure 70, les inclusions et précipités sont principalement concentrés dans les 2 premiers micromètres depuis la surface. Ceci rejoint les observations réalisées sur le matériau à l'état de réception (cf. Chapitre 2 : §3. Caractérisation de la surface initiale du tube).

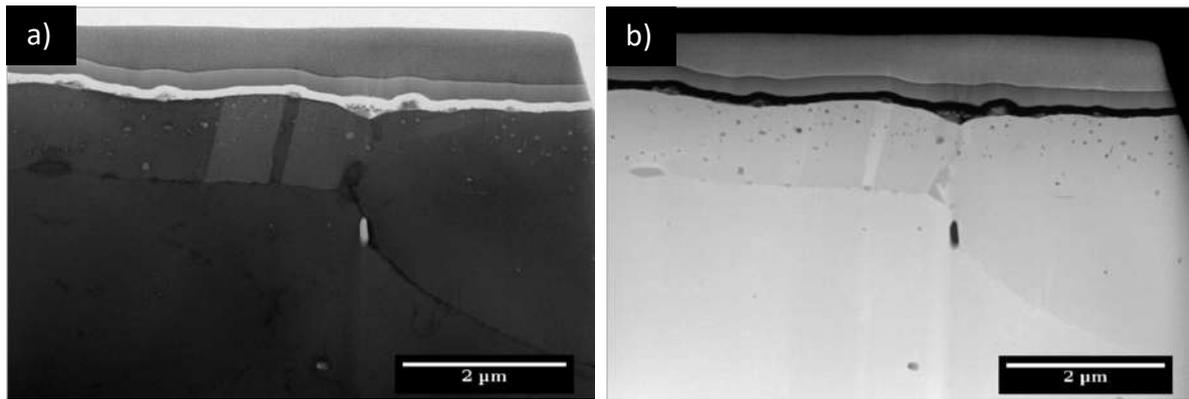
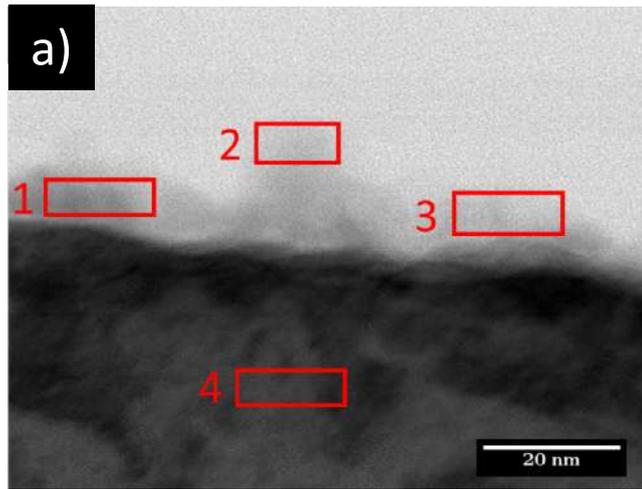


Figure 70 : Images a) STEM en champ clair et b) HAADF de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

La Figure 71 présente une image STEM en champ clair de l'extrême surface interne du tube oxydé ainsi que des analyses chimiques effectuées sur les zones repérées par des rectangles, numérotées de 1 à 4. Les petites cristallites (10 à 20 nm) observées en surface se révèlent être fortement enrichies en chrome (rectangles 1, 2 et 3). Le profil STEM EDS permet de suivre la nature de l'oxyde formé à la fin du palier à 170°C depuis le matériau sous-jacent jusqu'à l'extrême surface (Figure 72). Les profils STEM EDS du fer et du nickel chutent fortement au niveau de l'oxyde alors que ceux du chrome et de l'oxygène augmentent significativement. La couche d'oxydes formée jusqu'à l'étape intermédiaire à 170°C du redémarrage d'un réacteur est donc constituée d'une très fine couche d'oxyde de chrome, d'une épaisseur variant de 2 à 3 nm.

Des cartographies en mode STEM EDS ont été réalisées, deux d'entre elles sont présentées sur les Figure 73 et Figure 74. Les cartographies de la Figure 73 permettent d'étudier le comportement des inclusions d'alumine initialement présentes sur le matériau à l'état de réception. En effet, elles sont toujours présentes à cette température. Les cartographies STEM EDS du fer et du chrome mettent en évidence la fine couche d'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon ainsi qu'autour de l'inclusion d'alumine. L'inclusion d'alumine est recouverte et entourée d'une fine couche d'oxyde de chrome. L'image STEM champ clair et les cartographies STEM EDS des éléments chimiques essentielles représentées sur la Figure 74 montrent un précipité d'oxyde de titane. Ces précipités sont initialement présents à l'état de réception. Comme pour l'inclusion d'alumine, le précipité semble enrobé d'oxyde de chrome et il est surmonté d'un agrégat de petites cristallites nanométriques d'oxyde de chrome.



b)	O	Cr	Ni	Fe
1	37	59	2	2
2	58	36	4	2
3	68	26	2	4
4	0	29	61	10

Figure 71 : a) Image STEM en champ clair de l'extrême surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5) et b) Composition chimique en % atomique des zones repérées par des rectangles rouges sur l'image a)

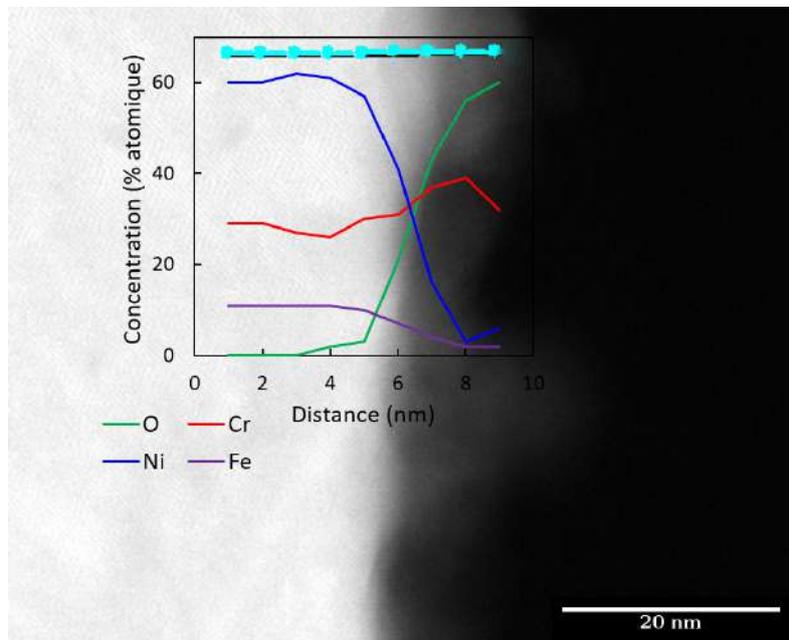


Figure 72 : Image STEM HAADF de l'extrême surface et profil EDS (Ni, Cr, Fe et O) le long de la surface interne du tube de générateur de vapeur corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

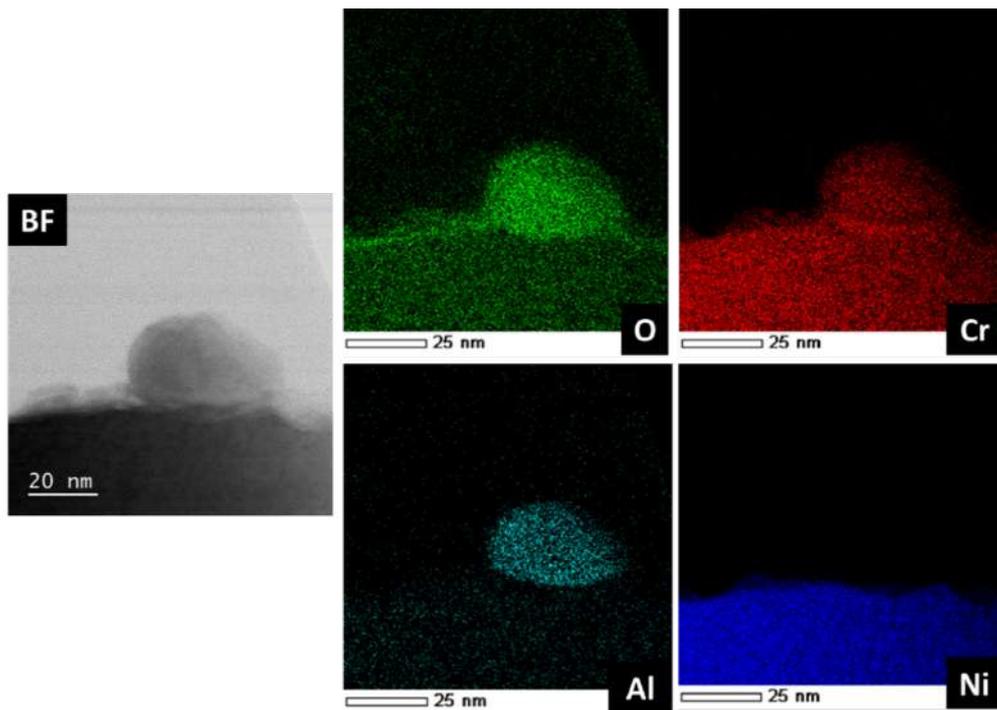


Figure 73 : Image STEM en champ clair (BF) et cartographies STEM EDS au niveau d'une inclusion d'alumine en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

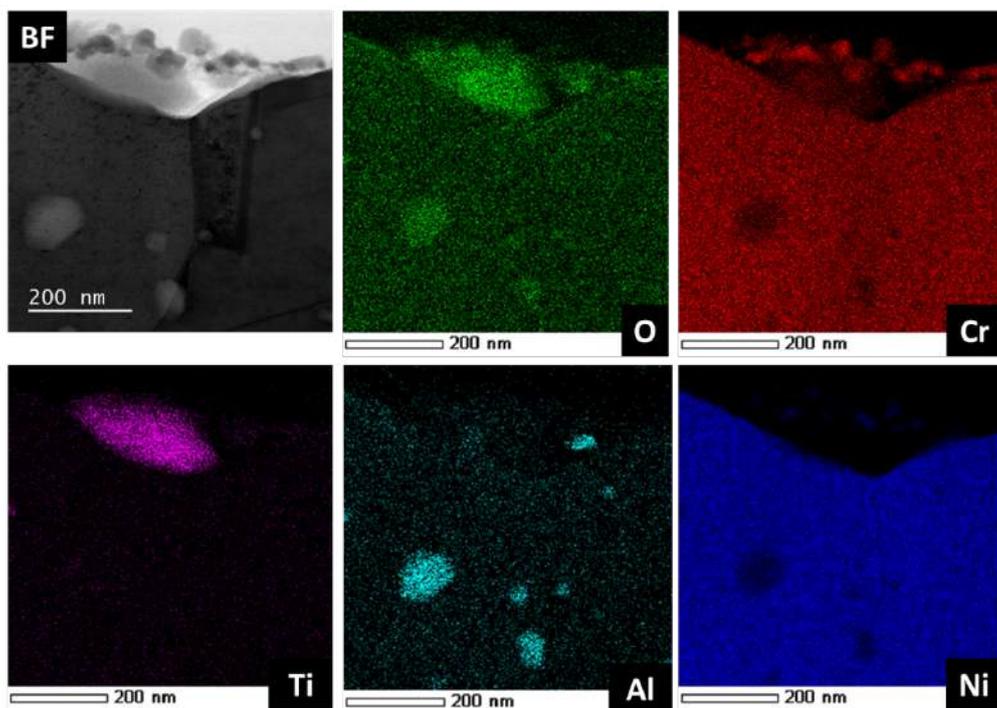


Figure 74 : Image STEM en champ clair (BF) et cartographies STEM EDS au niveau d'un précipité de titane en surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur (changements de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

2.4. BILAN DES OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

A l'état de réception, la couche d'oxyde natif observé est constituée d'une très fine couche (1 à 2 nm) de matrice oxydée, sans enrichissement particulier (cf. Chapitre 2). Jusqu'à 170°C, une fine couche d'oxyde de chrome amorphe est formée. Cet oxyde de chrome recouvre la surface et notamment les précipités d'oxyde de titane et les inclusions d'alumine présentes en extrême surface. A 325°C, l'oxyde ne présente pas d'enrichissement particulier et correspond à une couche de métal oxydé. Les inclusions d'alumine ne sont plus observables en extrême surface, il reste celles du matériau sous-jacent. De plus, des bâtonnets et aiguilles ont été mis en évidence en extrême surface, ils sont composés d'oxydes et/ou d'hydroxyde de nickel et chrome, parfois de titane lorsqu'un précipité d'oxyde de titane est avoisinant.

La finesse des couches d'oxydes observées pour ces essais, associée à l'épaisseur de la lame mince, peut générer des effets de volume qui rendent difficile une interprétation plus fine des résultats. De plus, au vu de la très fine épaisseur des zones d'intérêts et de l'état de surface initial du matériau, il n'a pas été possible d'obtenir de cliché de diffraction exploitable permettant de mieux caractériser les films d'oxydes.

3. ANALYSES PAR TOF-SIMS

La nature et la composition chimique des oxydes ont également été étudiées par spectrométrie ToF-SIMS. Pour chaque échantillon, correspondant à des conditions d'essais particulières, des profils ToF-SIMS de la surface jusqu'au métal ont été réalisés.

3.1.1. ANALYSE SUITE A L'ESSAI DE REFERENCE (ESSAI N°1)

Les profils ToF-SIMS obtenus après l'essai de référence, soit directement dans les conditions de fonctionnement pleine puissance d'un REP à 325°C, sont présentés sur la Figure 75. L'ion Ni_2^- est caractéristique de la matrice de l'échantillon. Les couches d'hydroxydes et d'oxydes sont définies à l'aide des marqueurs OH^- , pour l'hydroxyde, et $^{18}O^-$, pour l'oxyde. A première vue, les profils semblent indiquer une pénétration de l'oxygène en profondeur dans le matériau. Le profil de l'ion $^{18}O^-$, généralement utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxydes, traîne dans l'épaisseur de la zone analysée. En première approximation, l'épaisseur de la couche d'oxydes peut être déterminée grâce à l'intersection du profil $^{18}O^-$, caractéristique des oxydes, et du profil Ni_2^- , caractéristique du matériau. Ainsi, la couche d'oxydes peut être estimée à 362 nm. Cette estimation est en contradiction avec les résultats obtenus par microscopie mais cette surestimation de l'épaisseur d'oxyde est à relier à l'importante pénétration d'oxygène dans le matériau. De plus, il faut garder en mémoire que ces analyses sont réalisées sur un matériau industriel présentant une rugosité non nulle avec des irrégularités de surface, ce qui rend la détermination des interfaces entre les couches d'oxydes et l'alliage très incertaine.

Une analyse plus fine peut être faite grâce aux profils des ions caractéristiques des oxydes pouvant se former à la surface de l'alliage 690. Les profils sont décomposables en trois zones. Une première zone comprise entre 0 et 12 secondes de temps d'érosion (soit de 0 à 3,8 nm) qui est caractérisée par un signal intense de l'ion OH^- et CrO_3H^- , et dans une moindre mesure de l'ion NiOH^- . Cette première région correspond donc à la présence en extrême surface d'hydroxydes principalement de chrome et minoritairement de nickel.

A partir de 12 secondes d'érosion, correspondant à environ 3,8 nm, débute la deuxième zone qui est caractérisée par une nette diminution des signaux caractéristiques des hydroxydes et une augmentation des signaux caractéristiques de l'oxyde de chrome (CrO_2^- et CrO^-), de l'oxyde de nickel (NiO^-) mais aussi de l'oxyde de titane (TiO_2^- et TiO^-). Cette zone semble correspondre à la matrice oxydée avec un léger enrichissement en chrome possible et une présence non négligeable de titane dans cet oxyde.

Plus en profondeur, de 130 secondes jusqu'à environ 700 secondes (soit de 42 nm à 225 nm), une troisième zone est observée. Cette zone ne peut pas être considérée comme partie intégrante de la couche d'oxyde mais plutôt comme l'impact de l'oxydation sur le matériau sous-jacent. Cette zone est caractérisée par une légère baisse du signal caractéristique du nickel métallique de la matrice, Ni_2^- et une augmentation significative des profils des ions caractéristiques de l'oxyde de chrome (CrO_2^- et CrO^-). Cette zone peut correspondre aux poches d'oxydes de chrome présents dans le matériau sous la couche d'oxydes, ce qui confirmerait les observations précédentes réalisées par microscopie, ou à une zone perturbée. Les signaux représentatifs de l'oxyde de titane (TiO_2^- et TiO^-) présentent une diminution très lente, ils traînent dans cette zone.

L'oxyde étudié est riche en titane. Cette couche d'oxydes riche en titane a déjà été observée par le passé [9], [17] grâce à des profils de concentration en SIMS et STEM EDS mais aussi par des profils obtenus en ToF-SIMS. Pour cet échantillon, l'intensité importante du signal se justifie par une contamination par précipitation du titane, issu de la boucle d'essai. En effet, une pollution au titane dans le milieu a été mise en évidence pour cet essai. Cet enrichissement en titane de l'oxyde s'explique également par la présence relativement importante de titane en extrême surface du tube à l'état de réception.

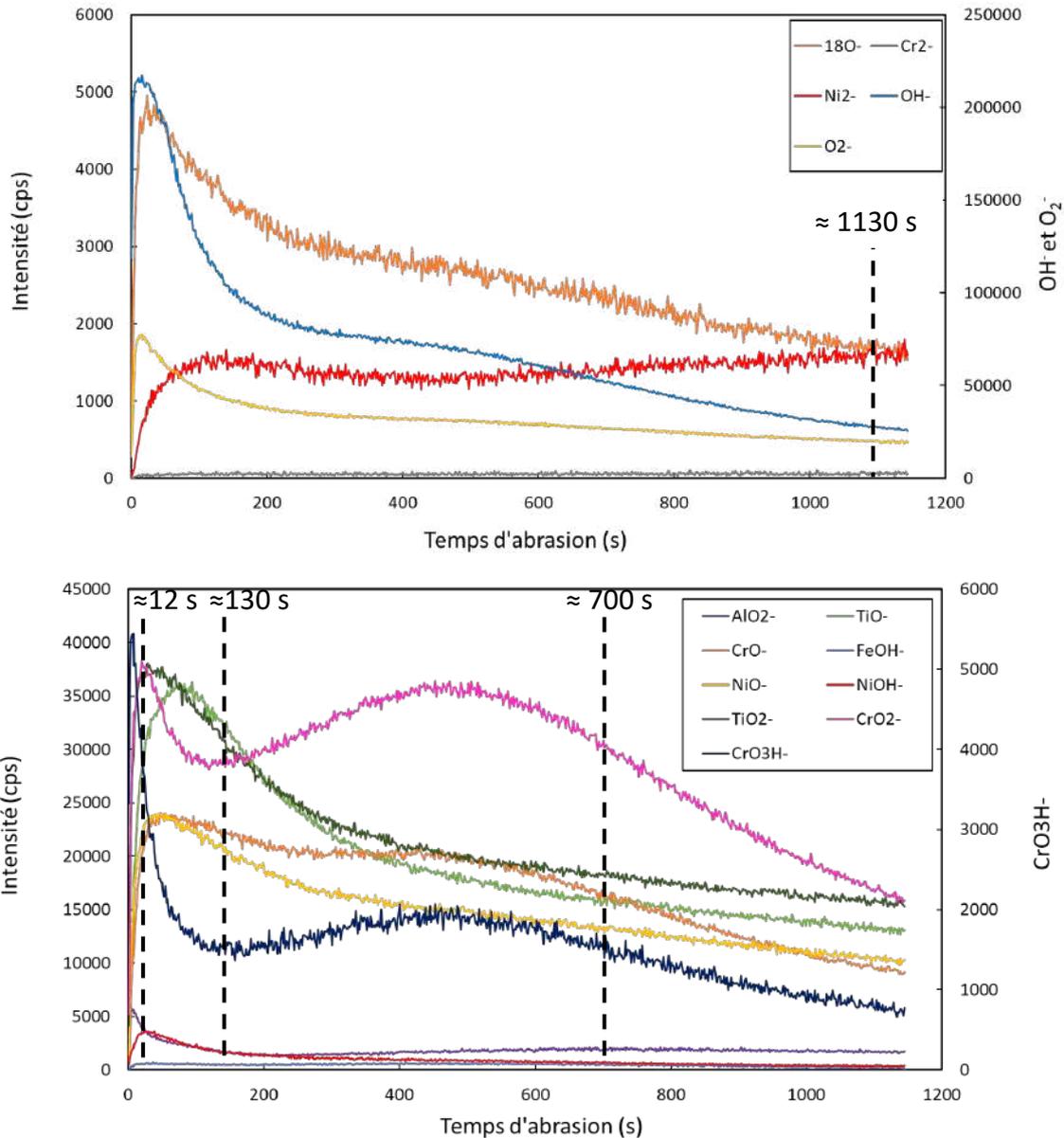


Figure 75 : Profils ToF-SIMS (2 kV, 80 nA) de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions de fonctionnement pleine puissance à 325°C pendant 1004 heures (essai de référence – essai n°1)

3.1.2. ANALYSE SUITE AUX ESSAIS DE REDEMARRAGE D'UN REACTEUR (ESSAIS N°2 ET 3)

La Figure 76 présente les profils ToF-SIMS obtenus sur l'échantillon corrodé dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur (changement de température et de chimie) suivi d'une phase simulant un fonctionnement à pleine puissance à 325°C (essai n°2). A partir du croisement entre le profil $^{18}\text{O}^-$, caractéristique des oxydes, et du profil Ni_2^- , caractéristique du matériau, l'épaisseur de la couche d'oxydes est estimée à environ 48 nm. En mettant en regard les observations précédentes, cette valeur semble également surestimée. La zone au-delà du croisement entre

les profils des ions $^{18}\text{O}^-$ et Ni_2^- , c'est-à-dire présentant une intensité constante du signal Ni_2^- , correspond à l'alliage métallique non perturbé par les phénomènes liés à l'oxydation.

Le profil ToF-SIMS, représentatif de l'oxyde formé lors d'un redémarrage de réacteur, peut être divisé en deux zones. Une première entre 0 et 20 secondes d'abrasion ionique, soit entre 0 et 6,4 nm. Cette région est semblable à la première zone observée en surface de l'échantillon précédent (correspondant à l'essai de référence), le signal de OH^- et celui de CrO_3H^- sont très intenses. Cette zone d'extrême surface de la couche d'oxydes est donc principalement constituée d'hydroxyde de chrome ou oxo-hydroxyde de chrome. En partie interne de cette zone, le signal de CrO_2^- augmente fortement, correspondant à l'oxyde de chrome présent juste en dessous de l'hydroxyde ou oxo-hydroxyde. En effet, il est probable que l'oxyde de chrome en contact avec le fluide soit sous forme d'hydroxyde alors que la partie qui n'est pas en contact direct soit sous forme d'oxyde.

Entre 20 et 40 secondes d'abrasion (soit de 6,4 à 12,8 nm), une deuxième zone est caractérisée par l'augmentation des signaux d'oxydes de chrome, nickel et titane. Les profils ont la même forme, ce qui semble indiquer que cette zone correspond à une couche d'oxydes de matrice oxydée. Le titane est toujours présent dans cette couche d'oxydes, cependant dans ce cas sa détection ne s'explique pas par une pollution du moyen d'essai mais par la présence relativement importante de titane en extrême surface à l'état de réception qui diffuserait ensuite dans les couches d'oxydes pendant l'oxydation.

En s'intéressant plus en détail à l'interface métal/oxyde, il est visible que l'interface est caractérisée par une diminution lente des signaux caractéristiques des oxydes et une augmentation lente du signal Ni_2^- , caractéristique du métal. Ces évolutions lentes avec des profils trainants sont attribuées à la formation d'une interface rugueuse résultant de la rugosité initiale de la surface de l'échantillon et/ou d'une oxydation préférentielle avec, par exemple, une oxydation plus rapide au niveau des joints de grains ou des zones perturbées. Ces phénomènes entraînent donc la surestimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Les profils restent cependant une information intéressante et complémentaire aux observations effectuées par microscopie. Néanmoins, il est nécessaire d'être vigilant quant aux interprétations que l'on peut en donner.

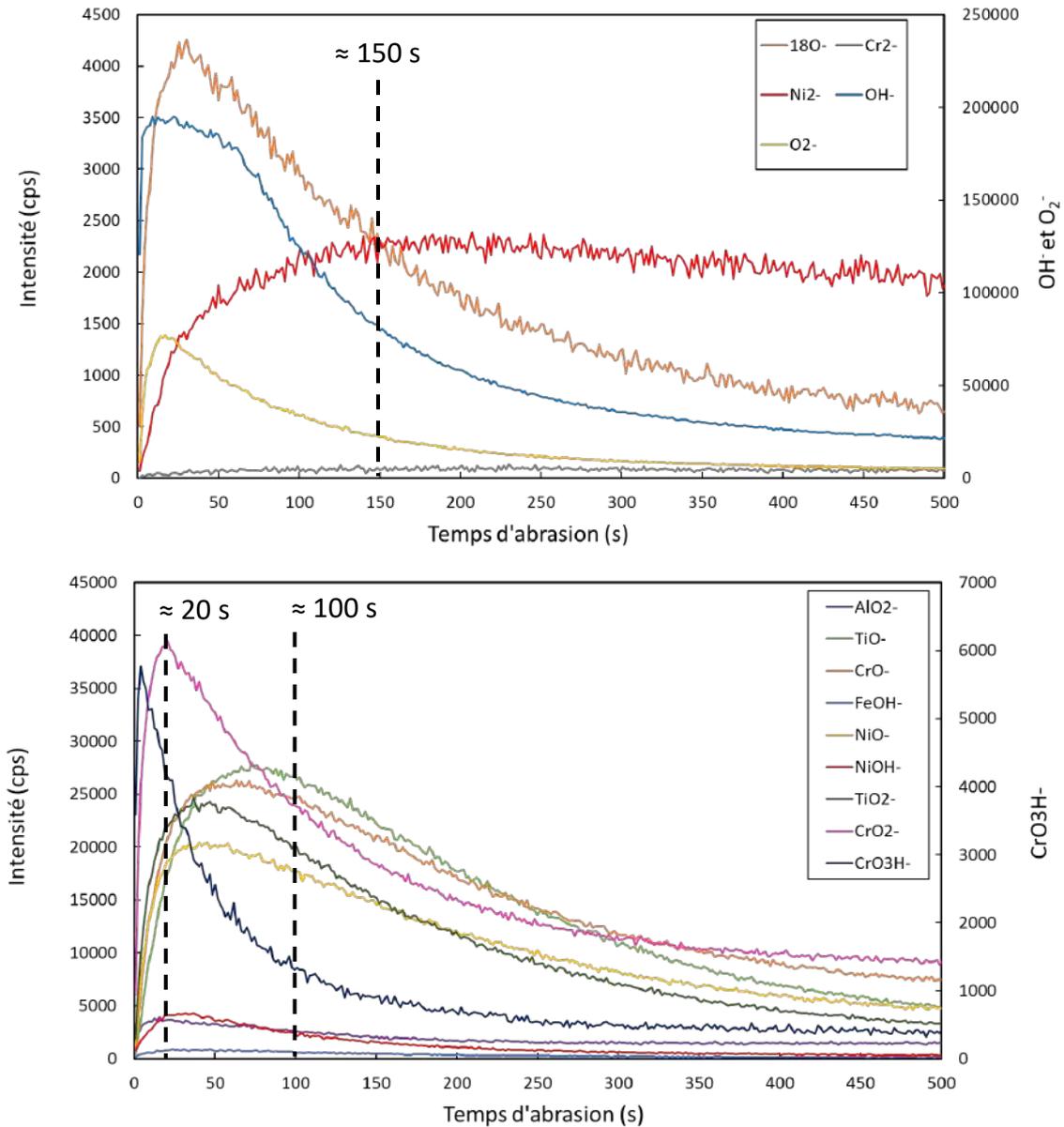


Figure 76 : Profils ToF-SIMS (2 kV, 80 nA) de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) suivi d'une phase simulant un fonctionnement pleine puissance à 325°C avec une durée totale d'essai de 1155 heures (essai n°2)

La Figure 77 présente les profils ToF-SIMS obtenus sur le tube de générateur de vapeur de l'essai ayant pour but de décorrélérer l'effet de la température et celui de la chimie du milieu durant un redémarrage de réacteur (essai n°3). Ainsi, cet échantillon a été corrodé dans les conditions de température représentatives du redémarrage de réacteur mais à chimie fixée (chimie de fonctionnement pleine puissance) suivi d'une phase simulant un fonctionnement à pleine puissance à 325°C. Les profils ToF-SIMS obtenus sont strictement comparables à ceux obtenus pour l'essai de redémarrage avec changements de température et de chimie

présentés ci-dessus. Les observations sont donc les mêmes, ce qui indique l'absence d'impact de la chimie sur la morphologie et l'épaisseur de la couche oxydée.

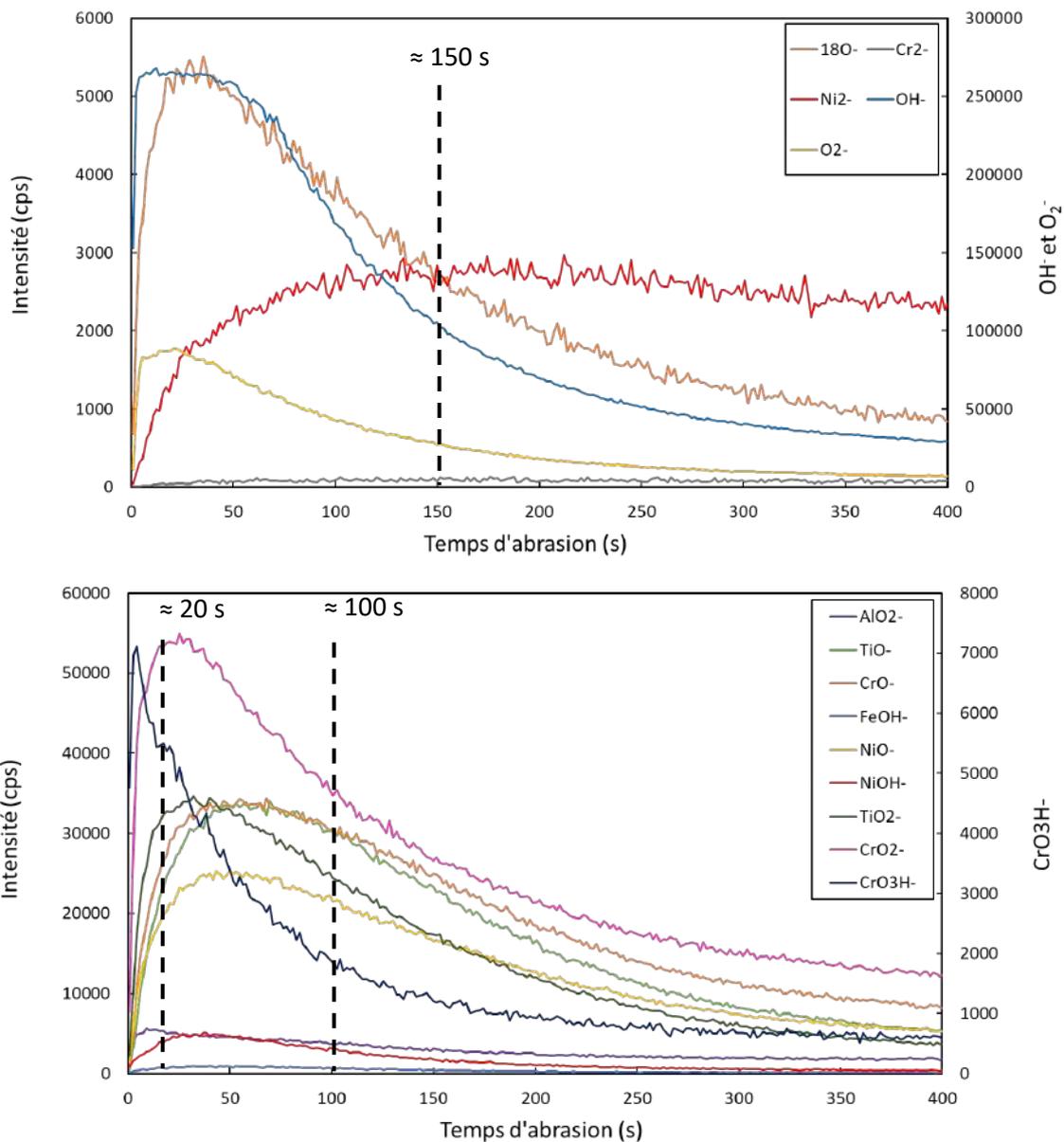


Figure 77 : Profils ToF-SIMS (2 kV, 80 nA) de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions thermiques d'un redémarrage de réacteur (changement de température et chimie nominale fixée) suivi d'une phase simulant un fonctionnement pleine puissance à 325 °C avec une durée totale d'essai de 814 heures (essai n°3)

3.1.3. ANALYSE SUITE A L'ESSAI D'UN REDEMARRAGE DE REACTEUR JUSQU'À LA FIN DU PALIER A 170°C (ESSAI N°5)

Les profils représentés sur la Figure 78 ont été réalisés sur l'échantillon après oxydation dans les conditions d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateur de vapeur (changement de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures. Cela permet de caractériser l'oxyde avant le saut de relâchement. Premièrement, il est évident que la couche d'oxydes est plus fine que sur les échantillons précédents, ce qui est logique puisque la durée de l'essai est inférieure et que le fluide n'a pas dépassé 170°C. A partir du croisement entre le profil $^{18}\text{O}^-$, caractéristique des oxydes, et du profil Ni_2^- , caractéristique du matériau, l'épaisseur de la couche d'oxydes est estimée à environ 7,3 nm. Cette épaisseur est légèrement surestimée au vu des estimations réalisées via les observations effectuées par microscopie. Néanmoins, il est à noter que la surestimation de l'épaisseur induite par cette technique est moindre lorsque l'échantillon est peu oxydé, aux effets de rugosité près. Cela s'explique par le fait que l'oxyde est moins rugueux, par l'absence des aiguilles et bâtonnets, mais aussi par le fait que la contribution des phénomènes d'oxydation préférentiels n'est pas encore significative à cette étape.

Dès cette étape, les profils peuvent être différenciés en deux zones. Une première zone en extrême surface de 0 à 4 secondes d'abrasion, soit 1,3 nm de profondeur, est caractérisée par la présence d'hydroxydes de chrome (ions OH^- et CrO_3H^-). La deuxième zone correspondant à des temps d'abrasion de 4 à 10 secondes, soit jusqu'à une profondeur de 3,2 nm, est caractérisée par un signal important des ions caractéristiques de l'oxyde de chrome (CrO_2^- et CrO^-), de l'alumine (AlO_2^-) et de l'oxyde de titane (TiO_2^- et TiO^-). Cette couche est donc très enrichie en chrome, et le titane initialement présent à l'état de réception est également mis en évidence dans la couche d'oxydes de ce tube. Concernant l'alumine, elle est initialement détectée à l'état de réception et est toujours présente à la surface de l'échantillon à cette étape du redémarrage. Ensuite, elle doit se dissoudre à plus haute température dans le milieu puisque le signal de cet ion était beaucoup plus faible sur les profils précédents (échantillons ayant atteint 325°C).

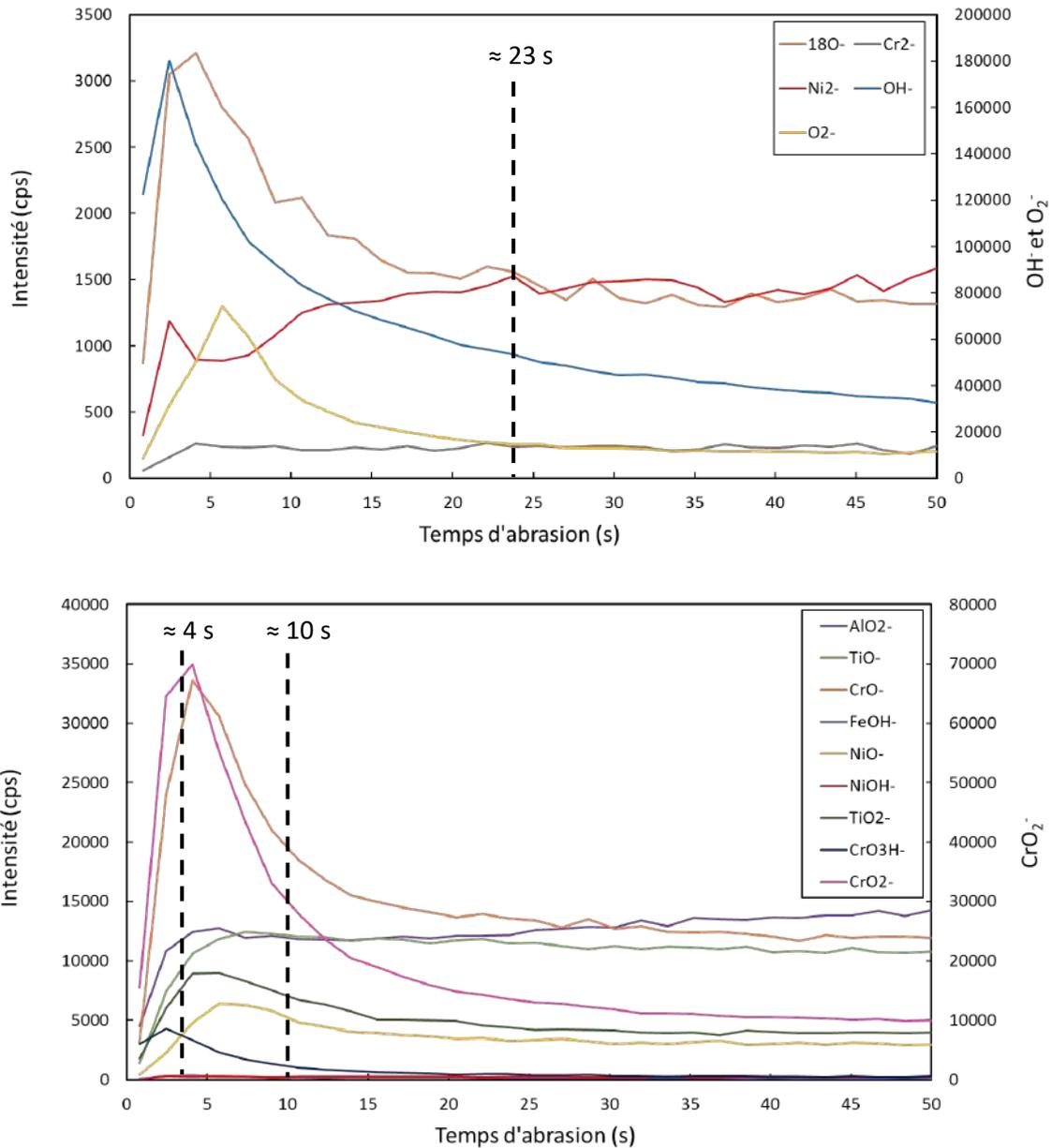


Figure 78 : Profils ToF-SIMS (2 kV, 80 nA) de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 corrodé dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (changement de température et de chimie) jusqu'à la fin du palier à 170°C d'une durée de 200 heures (essai n°5)

3.1.4. BILAN DES ANALYSES TOF-SIMS

Les analyses par spectrométrie ToF-SIMS donnent des indications intéressantes mais ne sont pas suffisantes à elles seules. En effet, du fait des contraintes liées au caractère industriel du matériau d'étude (rayon de courbure, rugosité, irrégularités et inhomogénéité de surface), il est difficile d'en tirer des résultats concluants. Cependant, du point de vue de l'analyse chimique, la spectrométrie ToF-SIMS complète les techniques d'analyses telles que la

microscopie (MEB et MET) pour ce qui concerne la nature des couches d'oxydes formées. Elles permettent par exemple de distinguer les oxydes des hydroxydes.

Il semble plus judicieux d'estimer l'épaisseur des couches d'oxydes par l'étude des profils ToF-SIMS via la détermination des zones correspondant à des évolutions brutales des profils de concentration et de les valider grâce aux mesures faites en MET. En effet, le critère de croisement des profils $^{18}\text{O}^-$ et O_2^- n'est pas vraiment adapté à la morphologie des couches et de la surface initiale beaucoup trop rugueuse en regard des échelles des phénomènes étudiés.

Pour obtenir des résultats par ToF-SIMS plus fiables, il serait nécessaire de mettre en place une méthode d'abrasion par l'envers c'est-à-dire de partir de la matrice pour arriver jusqu'à l'oxyde. Ceci permettrait de mieux déterminer l'interface matériau/oxyde. Cette mise en place reste toutefois compliquée puisqu'il faut des échantillons d'une épaisseur inférieure à 10 μm , ce qui est expérimentalement difficile à atteindre du fait du rayon de courbure des tubes. De plus, avec le spectromètre ToF-SIMS utilisé dans cette étude il n'était pas possible de choisir la zone à analyser. Le système ne permet pas de visualiser finement la surface abrasée, et l'aire analysée est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, soit supérieure à la taille des grains du tube étudié (50 μm en moyenne). En ce sens, il fournit des profils intégrant les diverses hétérogénéités présentes en surface à l'état de réception.

4. ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Des analyses Raman ont été effectuées afin de détecter les éventuelles modifications de structure des couches d'oxydes entre les différents échantillons corrodés dans des conditions différentes. La spectroscopie Raman permet d'identifier la structure chimique des phases présentes à une échelle plus importante ($40\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ou $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$). L'identification des pics en Raman passe par la comparaison de leurs nombres d'onde avec ceux des phases connues dans la littérature ou par l'analyse de références connues. La Figure 79 présente les spectres Raman des poudres d'oxydes de référence analysées dans les mêmes conditions que les échantillons et utilisées pour l'analyse de nos échantillons.

La

Figure 80 montre les spectres Raman obtenus pour les échantillons correspondant aux différentes conditions étudiées. Les images MEB ont été mises en regard de ces caractérisations. Malgré un travail conséquent d'optimisation des conditions d'acquisition, il a été très difficile d'exploiter les spectres obtenus. En effet, les pics sont élargis révélant un oxyde peu cristallisé en plus de sa faible épaisseur. De plus, il est très délicat d'associer les

modes de vibration des références étudiées aux spectres obtenus sur les échantillons au vu de la convolution de différents éléments.

Néanmoins, l'étude du domaine de photoluminescence (vibrations à 4370 cm^{-1} et 4398 cm^{-1}) révèle la présence d'alumine sur les échantillons avant oxydation et sur ceux corrodés jusqu'au palier à 170°C . Ceci est en accord avec les analyses précédentes. Quant aux échantillons ayant atteint les conditions à 325°C , ces modes de vibrations sont beaucoup moins visibles.

Bilan des analyses Raman :

Deux familles de spectres semblent se distinguer :

- L'une constituée des spectres Raman des échantillons à l'état de réception et corrodés dans les conditions de redémarrage jusqu'au palier à 170°C (essai n°5) qui présentent des allures similaires. Le spectre associé au tube corrodé jusqu'à la fin du palier à 170°C semble se rapprocher de l'allure de celui de la référence NiFe_2O_4 . Il est donc possible que des amas de NiFe_2O_4 se soient formés et que les analyses très locales par MET n'aient pas pu les mettre en évidence. Un pic significatif est apparu, suite à cet essai, aux alentours de 270 cm^{-1} , mais pour le moment aucun élément n'a pu y être associé.
- L'autre constituée des spectres associés aux échantillons ayant atteint 325°C (essais n°1, 2 et 3). Dans ce cas, les spectres se ressemblent et se distinguent des deux autres. Il semble que l'échantillon ayant subi les changements de chimie en plus des évolutions de température représentatives d'un redémarrage de réacteur (essai n°2) soit légèrement différent des deux autres, avec notamment la persistance du pic inconnu (270 cm^{-1}) déjà formé à l'étape à 170°C . Ce pic semble être caractéristique des tubes ayant subi les changements de chimie.

Ces résultats sont globalement cohérents avec les observations précédentes. Il est néanmoins difficile de se prononcer sur la nature exacte des oxydes au vu de ces analyses car il semble y avoir de nombreuses contributions relativement complexes. A partir de ces seuls spectres, il paraît difficile de conclure à un éventuel effet de la chimie sur l'oxyde. Cette méthode se révèle ne pas être la mieux adaptée à l'analyse d'une surface industrielle. Cela résulte, entre autres, du fait que les références utilisées sont des poudres d'oxyde polycristallin alors que l'oxyde est un ensemble de monocristaux orientés suivant le grain sous-jacent, les oxydes se formant généralement en épitaxie avec le substrat.

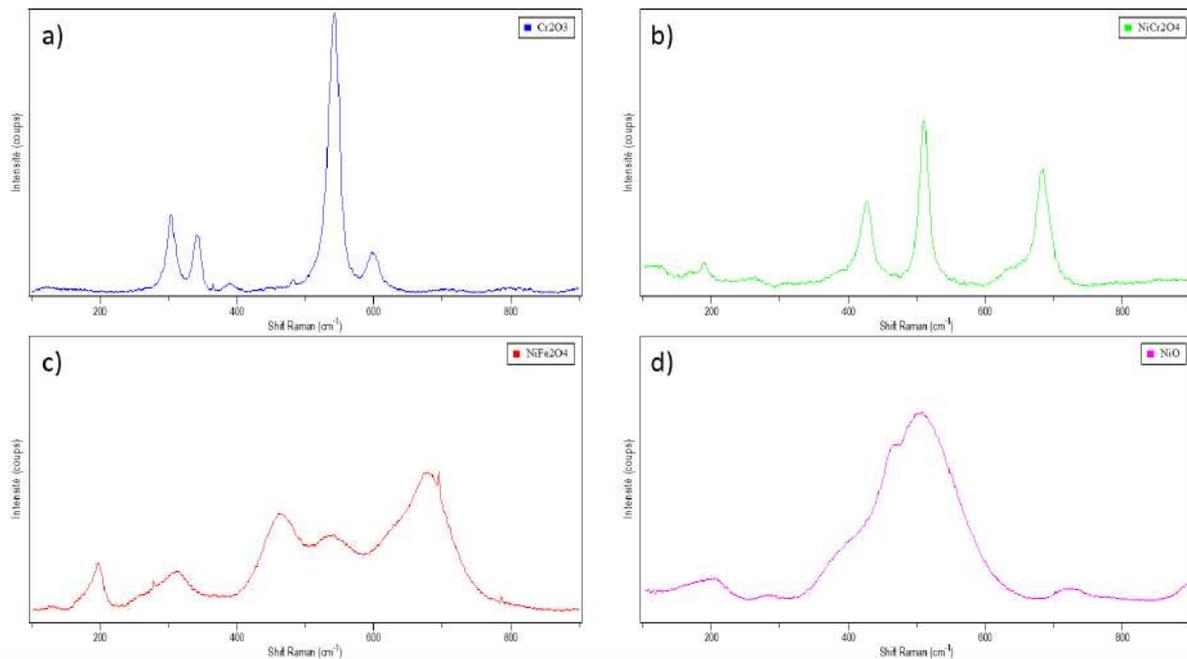
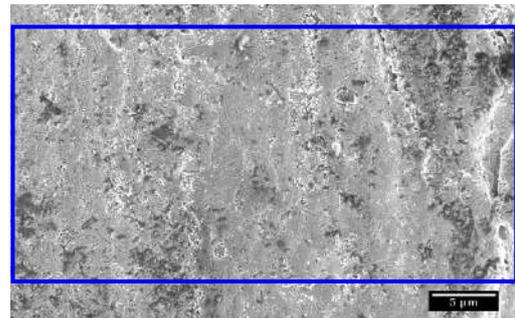
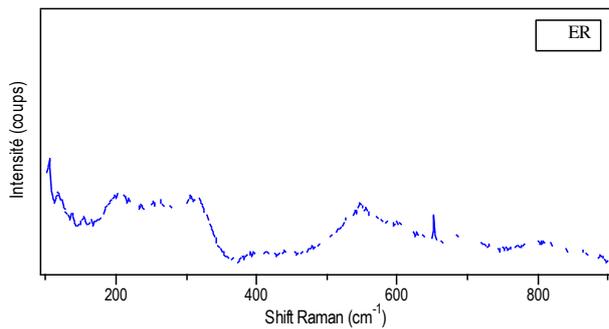
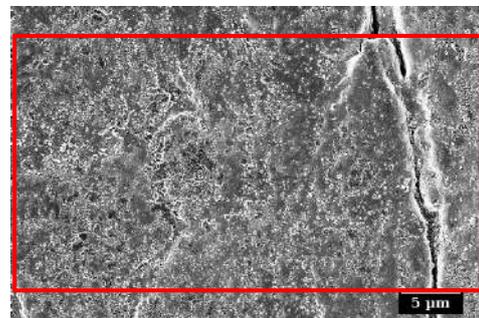
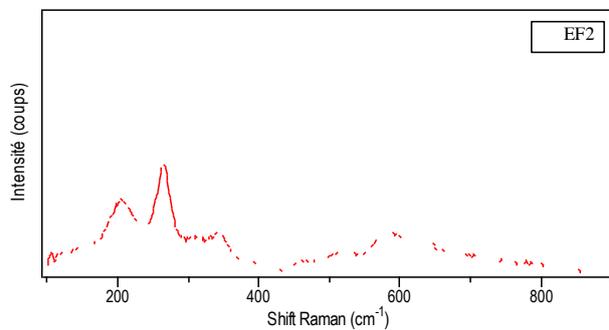


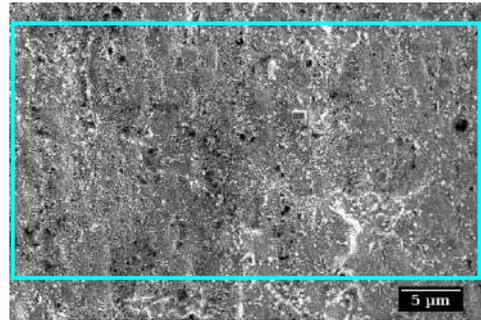
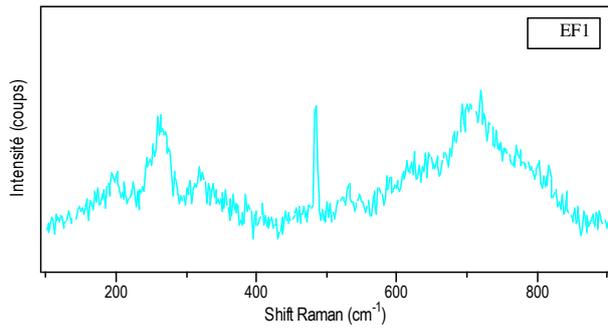
Figure 79 : Spectres Raman des oxydes de référence a) Cr_2O_3 , b) NiCr_2O_4 , c) NiFe_2O_4 et d) NiO



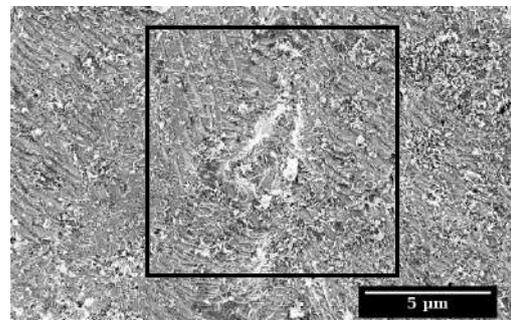
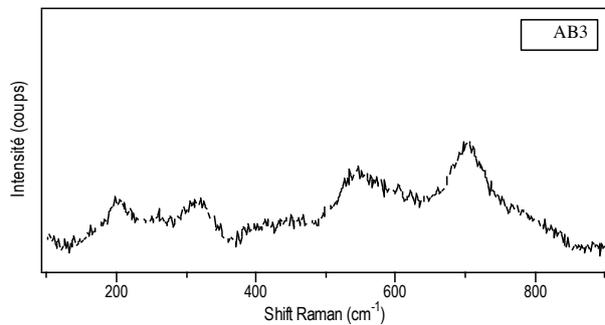
A l'état de réception : avant oxydation



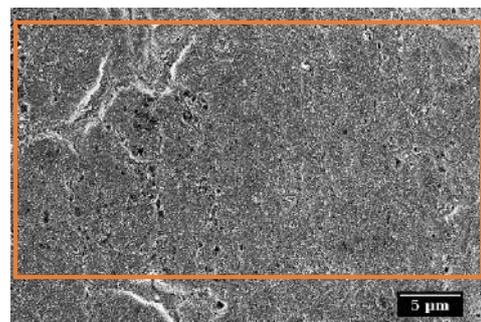
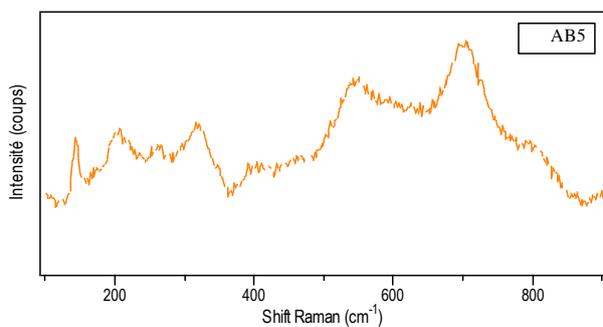
Après oxydation dans les conditions de chimie et température d'un redémarrage de réacteur jusqu'à la fin du palier 170°C (essai n°5)



Après oxydation dans les conditions de chimie et température d'un redémarrage de réacteur suivi d'une phase à 325°C simulant le fonctionnement pleine puissance (essai n°2)



Après oxydation dans les conditions de réacteur en fonctionnement pleine puissance : chimie nominale / 325°C (essai n°1)



Après oxydation dans les conditions de température d'un redémarrage de réacteur et chimie nominale fixée suivi d'une phase à 325°C (essai n°3)

Figure 80 : Spectres Raman réalisés sur la face interne des échantillons du tube de générateur de vapeur en alliage 690 correspondant aux différentes conditions testées

5. BILAN DES CARACTERISATIONS

Grâce aux informations obtenues au travers des différentes techniques d'analyses déployées pour caractériser la morphologie et la composition chimique des oxydes, une évolution de la couche d'oxyde formée à la surface interne d'un tube en alliage 690 au cours des différentes étapes simulant un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur est proposée sur la Figure 81. Par simplification, la surface du tube est représentée plane sur les schémas. En toute rigueur, il faut garder en mémoire que nos échantillons ne sont pas plans, qu'ils sont rugueux et qu'ils présentent une structure hétérogène (inclusions diverses, replis, etc.) et que ces nombreux paramètres liés à l'état de surface peuvent jouer un rôle sur les phénomènes mis en jeu.

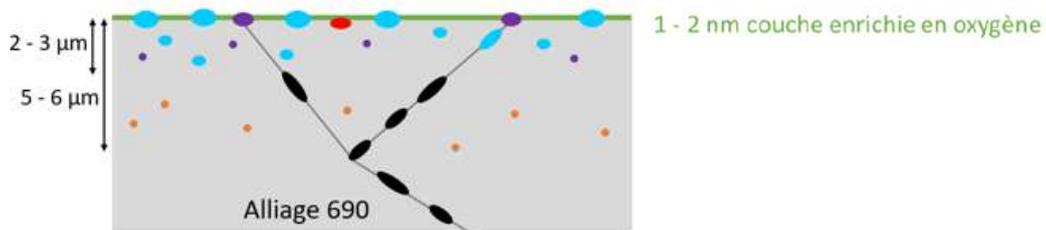
A l'état de réception, une couche enrichie en oxygène d'une épaisseur de 1 à 2 nm a été mise en évidence. Cette couche d'oxydes ne présente pas d'enrichissement en un élément chimique particulier. Cette couche formée lors de la fabrication du tube peut avoir deux origines : la réduction de l'oxyde en une couche de matrice enrichie en oxygène lors du traitement thermique sous hydrogène ou l'oxydation d'une fine couche de matrice lors du traitement thermique sous vide à 715°C. La surface interne du tube présente également de nombreuses inclusions d'alumine, qui sont des particules exogènes provenant de corindon utilisé lors d'étapes de laminage à froid. Ces inclusions, d'une taille variant de 10 à 300 nm, sont incrustées à la surface du tube et sont observées jusqu'à 2 - 3 µm de profondeur. Des précipités de nitrure de titane sont également présents jusqu'à une profondeur pouvant aller jusqu'à 5-6 µm, ces précipités sont sous forme d'oxydes de titane quand ils sont proches de la surface. La présence de quelques poches d'oxydes, peu nombreuses, peut être détectée.

A la fin du palier à 170°C (essai n°5), c'est-à-dire avant la forte augmentation du relâchement observée lors des essais BOREAL, une fine couche d'oxyde de chrome, d'une épaisseur de 2 à 3 nm, s'est formée. Cette couche est amorphe et extrêmement fine. Les inclusions d'alumine, présentes à la surface, se recouvrent également d'une fine couche d'oxyde de chrome, cet oxyde entoure l'inclusion. Le même phénomène est observé au niveau des oxydes de titane. Des petites cristallites (10-20 nm) d'oxyde de chrome sont observées en extrême surface. Les inclusions d'alumine et les précipités d'oxyde de titane initialement présents à l'état de réception sont moins incrustés dans le matériau. Les précipités situés plus en profondeur dans le matériau n'ont pas évolué.

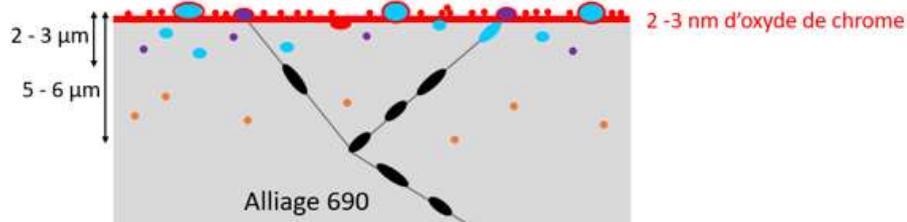
A la fin de l'essai, une fois les conditions de fonctionnement du réacteur en pleine puissance à 325°C (essai n°2) atteintes et maintenues pendant 3 à 4 semaines, une couche d'oxydes de 2 à 5 nm a été mise en évidence. Cette couche ne présente pas d'enrichissement d'un élément chimique de l'alliage en particulier. Les petites cristallites nanométriques d'oxyde de chrome sont toujours observées, comme à la fin du palier à 170°C, il semble que leur densité soit un peu plus élevée. Des aiguilles et bâtonnets, d'une longueur moyenne de 100– 150 nm et d'une

épaisseur de quelques nanomètres, recouvrent la surface avec une densité plus élevée au niveau des joints de grains, des zones perturbées et des contremarches. Ces oxydes de forme particulière semblent être composés d'oxydes et/ou hydroxydes de nickel et de chrome. Les inclusions d'alumine d'extrême surface, qui étaient en contact avec le milieu primaire, ne sont plus observées. Elles ont été dissoutes dans le milieu lors de la montée en température. Il semblerait que quelques poches d'oxyde de chrome puissent se former à ces endroits. Les précipités d'oxyde de titane sont quant à eux toujours présents. Les précipités situés plus en profondeur dans le matériau n'ont pas évolué.

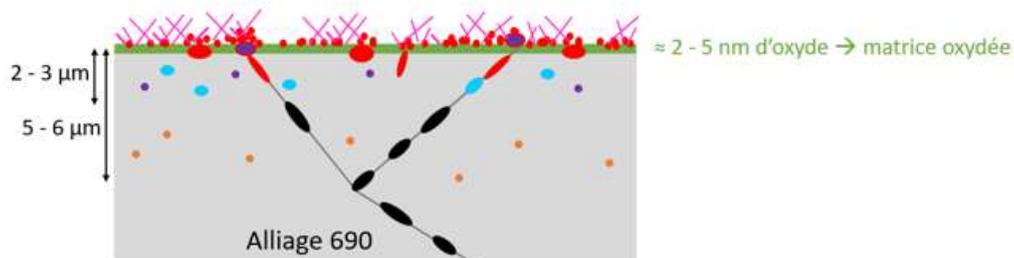
A l'état de réception



A la fin du palier 170 °C



A la fin d'essai 325 °C



- | | |
|--|---|
| ● Inclusion d'alumine | ● Carbure de chrome |
| ● Précipité d'oxyde de titane | ● Petites cristallites d'oxyde de chrome |
| ● Poches d'oxyde de chrome | / Pénétrations intra/inter-granulaires |
| ● Précipité de nitrure de titane | / Bâtonnets - Aiguilles |

Figure 81 : Schéma de l'évolution de la couche d'oxydes formée et du matériau sous-jacent à l'état de réception, après corrosion du tube de générateur de vapeur en alliage 690 dans les conditions représentatives d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur à l'étape intermédiaire du palier 170°C mais aussi à la fin de ces transitoires (325°C)

Chapitre 5 : Discussion – Proposition d'un mécanisme d'oxydation et de relâchement

Ce dernier chapitre a pour but de mettre en regard l'ensemble des résultats, de les comparer aux données de la littérature et de proposer un mécanisme d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion durant les transitoires d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur.

Une première partie traite de la stabilité des oxydes, selon la thermodynamique, dans les différentes conditions étudiées afin d'avoir une idée de ce qui serait attendu pour un système à l'équilibre. Un mécanisme d'oxydation et de relâchement est ensuite proposé et les cinétiques de relâchement obtenues dans cette étude sont comparées à un modèle actuellement utilisé à EDF R&D. Pour clôturer ce chapitre, les résultats sont rapportés à l'échelle industrielle.

1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Les essais de corrosion entraînent la formation d'oxydes sur les tubes de générateur de vapeur en alliage 690. Ces couches d'oxydes ont été étudiées et décrites grâce à différentes techniques de caractérisation dans le chapitre précédent. Il est maintenant pertinent de s'intéresser aux données thermodynamiques concernant la stabilité des oxydes et hydroxydes dans les conditions des essais.

Des calculs de diagramme de stabilité ont été effectués après oxydation de l'alliage 690 dans le milieu primaire [10] (Figure 82). Ils révèlent que, thermodynamiquement, les oxydes formés peuvent être classés par taux de stabilité dans l'ordre décroissant suivant :



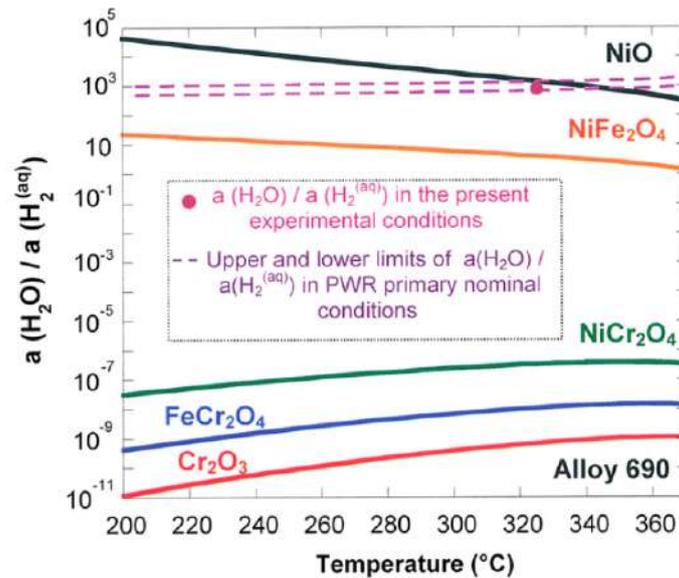


Figure 82 : Diagramme de stabilité des oxydes susceptibles de se former durant l'exposition de l'alliage 690 au milieu primaire en fonction de la température [10]

Les diagrammes potentiel-pH du système ternaire Ni-Cr-Fe (Figure 83 - Figure 84- Figure 85), établis à différentes températures (25°C, 100°C, 200°C et 300°C) [80], permettent de connaître les oxydes potentiellement stables selon les données thermodynamiques durant les différentes étapes d'un redémarrage de réacteur. Les conditions chimiques du fluide primaire aux différentes températures sont représentées par un cercle rouge sur les différents diagrammes. De manière générale, les données donnent une indication mais ne sont pas parfaitement représentatives du système réel puisqu'il est considéré dans les calculs : $[\text{Fe}_{(\text{aq})}] = [\text{Cr}_{(\text{aq})}] = [\text{Ni}_{(\text{aq})}] = 10^{-6}$ mol.

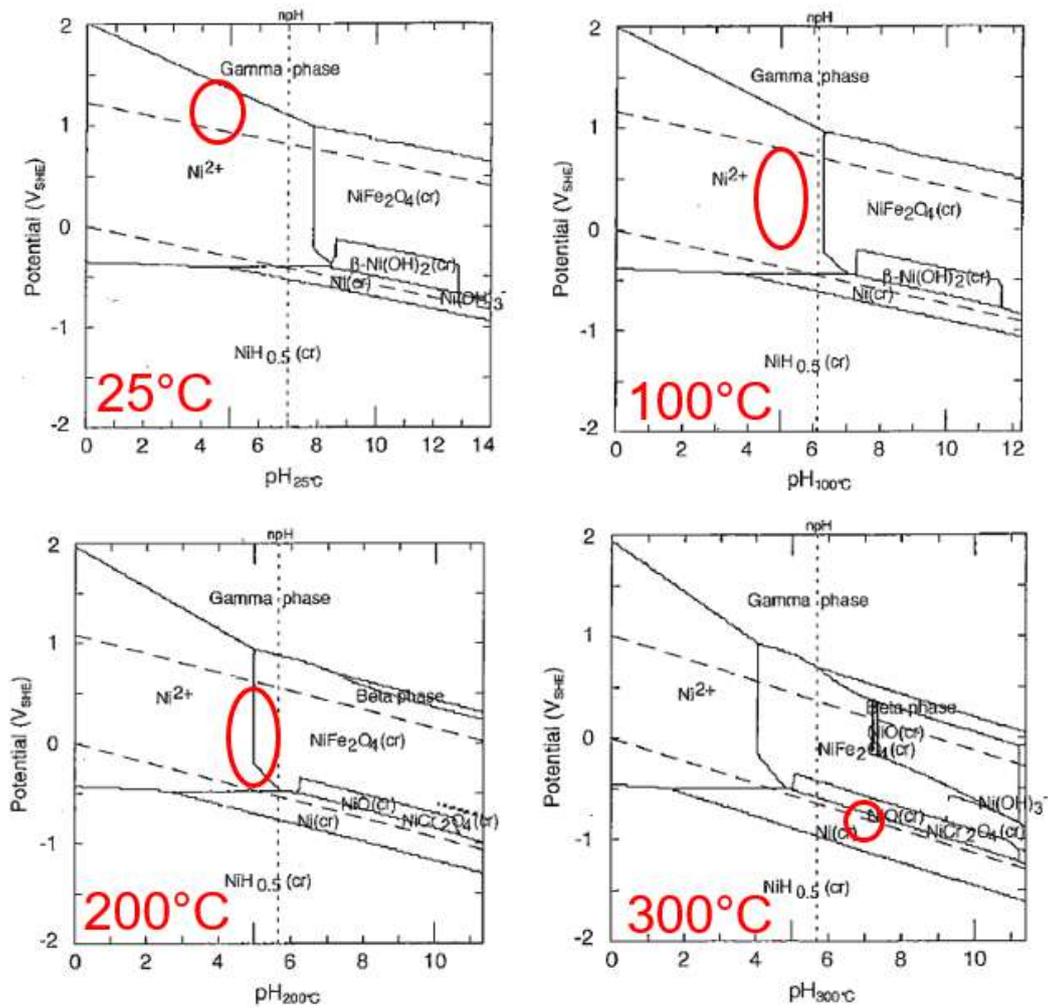


Figure 83 : Diagrammes potentiel-pH du nickel dans le système Ni-Cr-Fe à 25°C, 100°C, 200°C et 300°C [80]

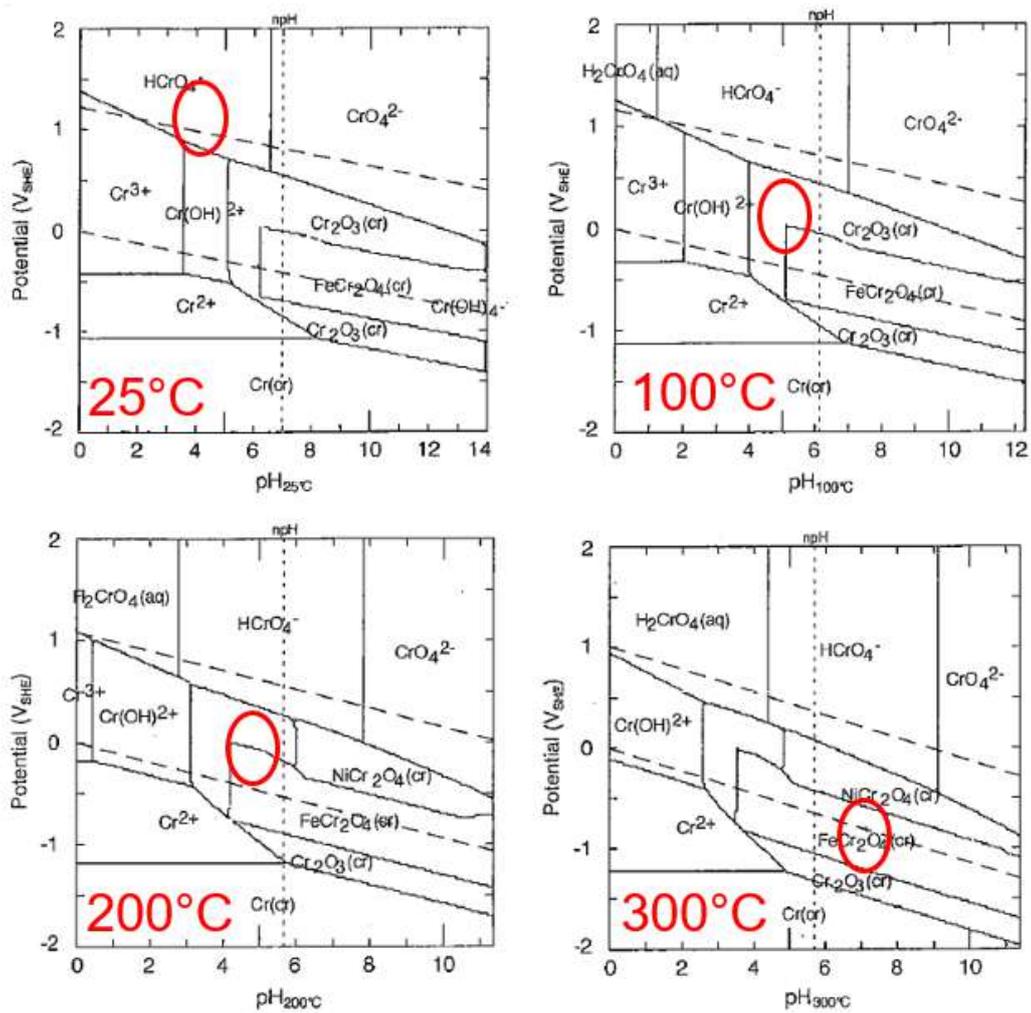


Figure 84 : Diagrammes potentiel-pH du chrome dans le système Ni-Cr-Fe à 25°C, 100°C, 200°C et 300°C [80]

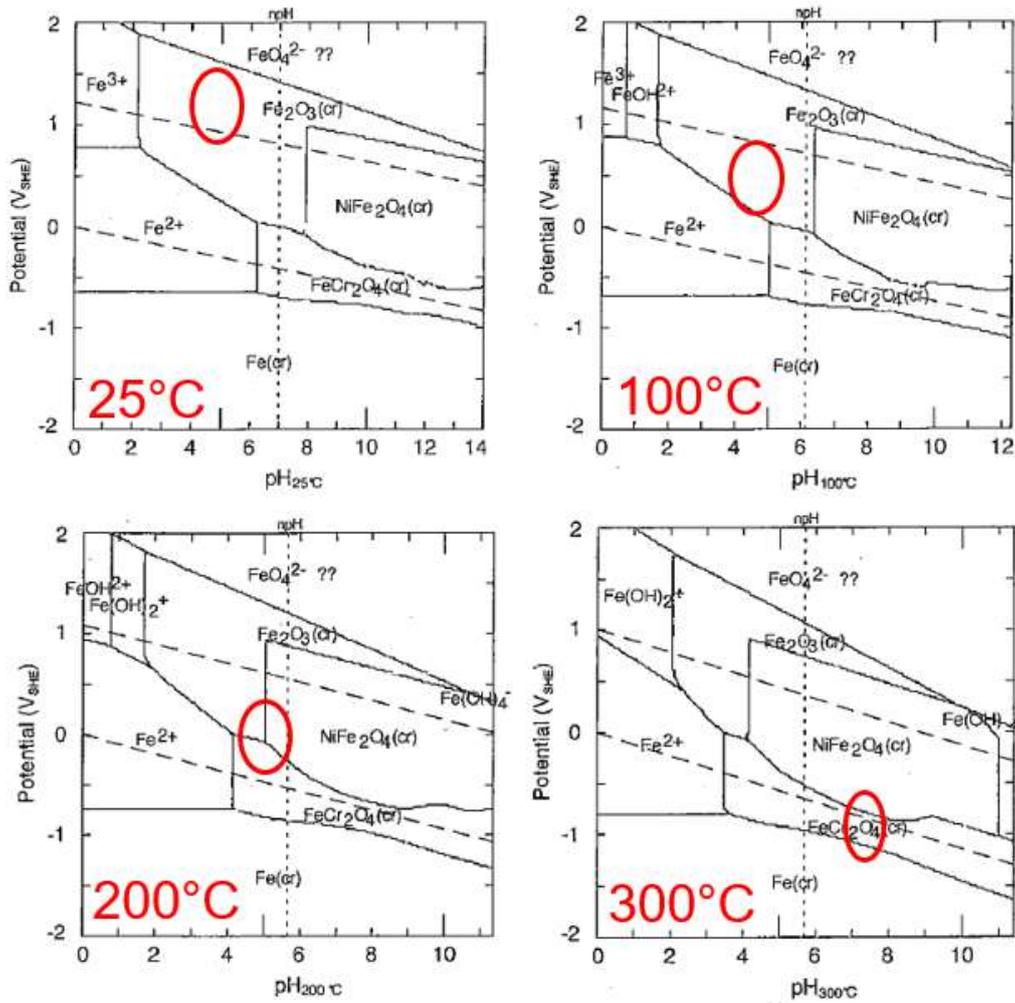


Figure 85 : Diagrammes potentiel-pH du fer dans le système Ni-Cr-Fe à 25°C, 100°C, 200°C et 300°C [80]

Le Tableau 13 résume les données thermodynamiques précédentes. Il présente les oxydes thermodynamiquement stables durant les étapes de redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur. Les espèces stables sont ainsi :

- A 25°C en milieu acide et oxydant : Fe_2O_3 , HCrO_4^- , Ni_2^+ .
- A 100°C en milieu acide et désaéré : Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2^+ .
- A 200°C en milieu acide et désaéré : Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, NiFe_2O_4 , Ni_2^+ .
- A 300°C en milieu alcalin et réducteur : FeCr_2O_4 , Ni / NiO .

Tableau 13 : Tableau récapitulatif de la stabilité des oxydes dans les conditions d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur d'après les données thermodynamiques

Température (°C)	25	50	80	130	170	297	306	325
O ₂ - H ₂	O ₂ ++		O ₂ --			H ₂		
B / Li	B					B - Li		
pH	4,6		4,7			6,6	6,9	7,2
Données thermodynamiques								
Température (°C)	25	100	200	300				
Oxydes stables	Fe ₂ O ₃ HCrO ₄ ⁻ Ni ²⁺	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ FeCr ₂ O ₄ Ni ²⁺	Fe ₂ O ₃ FeCr ₂ O ₄ NiFe ₂ O ₄ Cr(OH) ₃ Ni ²⁺	FeCr ₂ O ₄ Ni / NiO				

Il peut être relevé qu'étonnamment, l'hydroxyde de nickel ne semble pas stable dans les conditions standards du milieu primaire, alors que la littérature fait souvent état de sa présence en couche externe et qu'il est supposé être présent dans les aiguilles et bâtonnets observés dans cette étude. Cet hydroxyde de nickel observé au sein de la couche externe peut s'expliquer par son existence à l'état métastable en milieu aqueux. En revanche, la forme aqueuse prédominante des cations de nickel en solution, au-delà de 200°C dans les conditions du milieu primaire en fonctionnement normal, est le complexe aqueux non chargé Ni(OH)_{2(aq)}. Une présence d'hydroxyde de nickel solide au sein de la couche externe peut donc s'expliquer par une précipitation des complexes aqueux neutres lorsque le milieu est saturé en cations de nickel, soit localement, soit en volume [15]. De même, pour les pH et températures correspondants aux conditions nominales du fluide primaire, les formes aqueuses prédominantes des cations de chrome et de fer sont, comme dans le cas du nickel, les complexes aqueux non chargés Cr(OH)_{3(aq)} et Fe(OH)_{2(aq)} [81]–[83].

Concernant la problématique d'oxydation et de relâchement, il est intéressant de regarder les données sur la dissolution et la précipitation des produits de corrosion [5]. Comme décrit dans le chapitre 1 (§1.1 Dissolution/Précipitation), la solubilité d'un solide correspond à la concentration en ions dissous lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, si la concentration en ions est inférieure à la solubilité du produit, la solution est sous-saturée et le solide se dissout. A l'inverse, si la concentration en ions est supérieure à la solubilité, alors la solution est sursaturée et les ions précipitent. Globalement, les phases contenant du chrome sont très peu solubles et la thermodynamique prévoit la formation de Cr₂O₃. Entre 30°C et 60°C, le milieu est oxydant et acide. La concentration en nickel dans le fluide est plutôt

pilotée par une limitation cinétique que par un équilibre de solubilité. D'après les connaissances actuelles sur la cinétique, des réactions impliquant le nickel métallique et l'oxyde de nickel sont plus rapides à température élevée et pH acide. Entre 60°C et 130°C, le milieu est désaéré et peut devenir réducteur. Dans ces conditions, la concentration en nickel dans le fluide semble également pilotée par une limitation cinétique, la solubilité doit augmenter avec la température et diminuer quand le pH augmente. Lors de la montée en température entre 130°C et 297°C, le pH passe de 4,7 à 6,6. La solubilité du nickel (sous forme oxydée et métallique) diminue alors quand la température augmente. Lors de la phase de fonctionnement « pleine puissance », les solubilités des différentes phases sont très faibles, donc très délicates à mesurer.

En effet, en conditions nominales, il est probable que l'équilibre thermodynamique soit établi et donc que les phénomènes soient sous contrôle thermodynamique. A l'inverse, en conditions transitoires, les paliers sont relativement courts et peuvent donc entraîner une instabilité du système. Lors des phases transitoires, les phénomènes sont plutôt sous contrôle cinétique. L'étude des aspects thermodynamiques fournit donc des indications mais il faut être prudent puisque l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint sur l'échelle de temps d'un redémarrage.

Ces diagrammes de stabilité thermodynamiques mettent en perspective les phases potentiellement formées dans les différentes conditions. Les caractérisations réalisées ne sont pas en accord avec ces données thermodynamiques, ce qui indique que notre système est hors équilibre. De plus, l'étude a été menée sur un matériau industriel dont l'état de surface joue un rôle sur les mécanismes de formation/croissance de la couche d'oxydes et par conséquent sur la structure de cette dernière. Les diagrammes de stabilité thermodynamique décrivent ce qui se passe à la seule interface matériau/milieu aqueux. Ils ne tiennent pas compte des autres interfaces définies par la structure duplex, de la couche d'oxydes soit les interfaces matériau/couche interne et couche interne/couche externe.

2. COMPARAISON DE L'OXYDE AVEC LES DONNEES DE LA LITTERATURE

La description des oxydes formés sur l'alliage 690 en milieu primaire, réalisée dans le bilan du chapitre 4 (§5. Bilan des caractérisations), est assez éloignée des descriptions habituellement disponibles dans la littérature. Entre autres, la couche interne (ou le film interne) d'oxyde enrichie en chrome à 325°C n'a pas été observée. L'origine de ce constat provient probablement du fait que les conditions d'essais rapportées dans la littérature se distinguent des conditions de la présente étude. En particulier, deux différences majeures peuvent être relevées.

La première concerne le matériau d'étude. Les essais présentés dans ce mémoire ont tous été réalisés sur le composant industriel sans modification de sa géométrie et surtout de l'état de surface interne. Or, la quasi-totalité des études de la littérature ont utilisées des matériaux dit modèles comme des plaquettes ou des tubes (potentiellement écrasés), avec des surfaces le plus souvent planes et maîtrisées (polies voire électropolies).

La seconde concerne les conditions d'essai notamment les conditions de circulation du fluide à l'intérieur du tube au cours des essais. Dans cette étude, la boucle BOREAL est capable de reproduire à l'échelle du tube un régime hydraulique turbulent, très proche des conditions observées à l'intérieur du faisceau tubulaire des générateurs de vapeur du circuit primaire d'une centrale REP (nombre de Reynolds relativement proche). Le débit de fluide est nettement plus élevé que celui pratiqué dans les moyens d'essais de la littérature, allant d'essais réalisés en condition statique en autoclave à des essais en boucle avec des régimes d'écoulement laminaire de l'ordre de 20L/h maximum.

Ces deux différences majeures peuvent en grande partie expliquer les différences observées entre les résultats de cette étude et ceux de la littérature.

Néanmoins, les résultats de cette étude sont en accord avec ceux issus de la récente expertise de la surface interne d'un tube de générateur de vapeur en alliage 600TT extrait d'une centrale nucléaire après 200 000 heures de mise en service [84]. L'expertise réalisée au MEB et au MET a en effet montré un oxyde constitué d'une couche externe, d'environ 5 µm comme le montre la Figure 86, discontinue et très poreuse interprétée comme un oxyde exogène provenant du milieu primaire (plus ou moins riche en fer et nickel). Cette couche ne serait donc pas directement due à l'oxydation du tube. Puis, une oxydation du métal de base sur environ 2 µm, riche en nickel, chrome et fer, avec des zones plus ou moins enrichies en nickel, chrome ou fer, est observée. De plus, des particules partiellement oxydées d'une centaine de nanomètres, dans la couche de matrice oxydée sont enrichies en chrome. Des particules enrichies en titane ont également été détectées, qui doivent provenir du tube à l'état de réception comme constaté dans le cadre de cette thèse. Enfin, des pénétrations d'oxyde dans le matériau sous-jacent ont également été observées jusqu'à une profondeur de 15 µm. Les

épaisseurs des couches d'oxydes sont nettement supérieures (facteur 100) à celles observées dans cette thèse, mais restent en cohérence par rapport aux durées d'exposition en milieu primaire (200 fois plus longues).

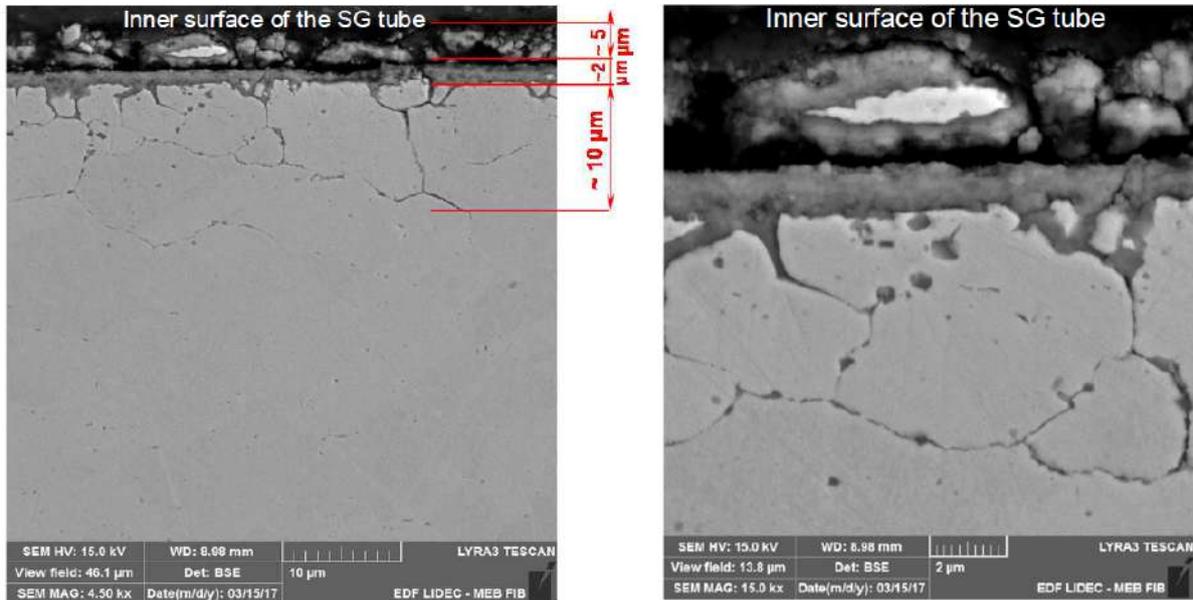


Figure 86 : Morphologie de la couche d'oxydes sur la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 600TT extrait de la centrale de Cattenom après 200 000 heures de mise en service [84]

3. PROPOSITION D'UN MECANISME D'OXYDATION ET RELACHEMENT

A partir des résultats des différentes caractérisations et des cinétiques de relâchement obtenues, un mécanisme d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion peut être proposé. Préalablement, l'évolution de l'état de surface interne du tube au cours d'un redémarrage de réacteur après le remplacement des générateurs de vapeur va être discutée à l'aide de la Figure 88.

A la fin du palier à 170°C, le relief des joints de grains et des marches est adouci. Le développement d'une couche principalement constituée d'oxyde de chrome recouvre le relief initial par dissolution sélective du nickel et du fer. Les nez de marches sont dissous ou oxydés et sont ainsi moins visibles. Le spectre Raman correspondant à cette surface cumule alors le spectre lié à la matrice oxydée (état de réception) et celui lié à la couche d'hydroxydes/oxydes de chrome, aux tout petits cristaux qui recouvrent la surface des grains et aux gros cristaux pouvant être associés au composé NiFe_2O_4 . Le signal issu des gros cristaux masque probablement celui venant des petits cristaux. La présence d'oxyde de chrome et de ferrite de nickel NiFe_2O_4 mis en évidence par spectroscopie Raman est en accord avec les diagrammes de Pourbaix à 200°C. A cette étape, les inclusions d'alumine sont toujours présentes.

Après la montée en température du fluide depuis la fin du palier à 170°C et la phase à 325°C, le relief géométrique observé à l'état de réception est réapparu. Ce retour à un tel état de surface peut s'expliquer par un phénomène de dissolution sélective et localisée. La hauteur des marches semble accentuée et les joints de grains sont plus creusés. Ce type de surface semble caractéristique d'une corrosion anodique où l'anode correspondrait aux marches et la cathode aux plans denses (111). Le tube étant isolé électriquement, il n'y a pas de couplage galvanique avec le matériau du moyen d'essais. La dissolution hétérogène de matière entraîne une surface effective réactionnelle très importante de sorte que la cinétique réelle à l'échelle locale devient très lente et très dépendante de l'orientation cristallographique du grain. Les marches révèlent les plans denses (111) qui minimisent l'énergie de surface. En fin d'essai, un équilibre serait établi en terme d'énergie d'interface via la dissolution hétérogène.

La présence d'aiguilles et bâtonnets, composés d'oxydes/hydroxydes de nickel et chrome, à la fin de l'essai peut être due à la précipitation du nickel et du chrome en solution lors du refroidissement sur des germes déjà présents à haute température représentant des sites de croissance. Cette formation s'expliquerait par un phénomène de dissolution/précipitation lors du refroidissement du fluide. La solution se serait localement sursaturée à certains endroits de la surface d'où la précipitation. La réactivité de surface peut être différente sur certaines zones et la géométrie peut modifier localement le comportement du fluide, ce qui entraîne une sursaturation locale des produits de corrosion dans le fluide qui peuvent ensuite précipiter. Au vu du débit dans l'installation, il est peu probable que ces éléments puissent résister au régime d'écoulement du fluide très turbulent. La densité de ces aiguilles et bâtonnets est plus importante au niveau des joints de grains, des zones perturbées et des cavités comme illustré sur la Figure 87. Ces observations renforcent l'hypothèse de la sursaturation du fluide qui conduit à la précipitation lors du refroidissement. De plus, lors de l'arrêt de l'essai, l'éprouvette est isolée, le fluide ne circule plus à l'intérieur, le refroidissement est donc réalisé en statique.

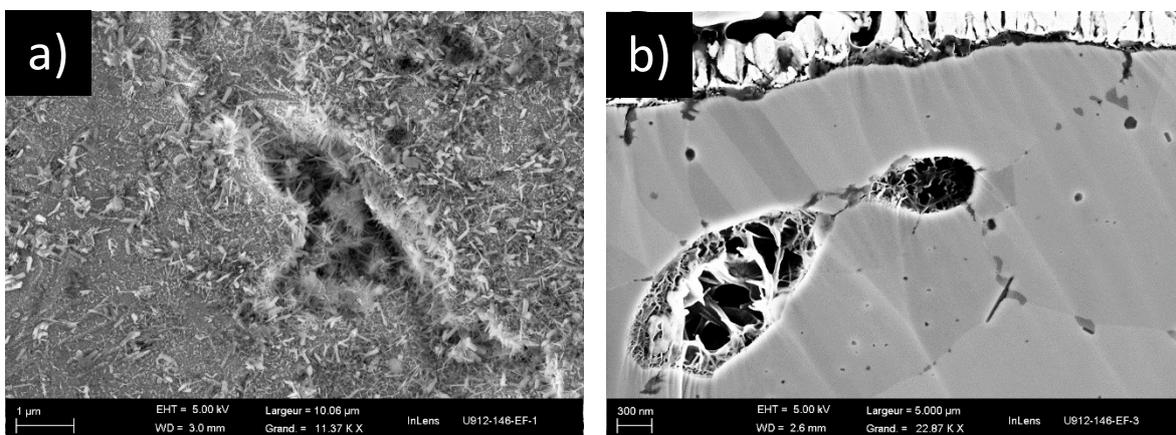


Figure 87 : Image MEB de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 après corrosion dans les conditions de redémarrage d'un réacteur jusqu'à 325°C a) présentant une zone perturbée et b) une cavité vue en coupe

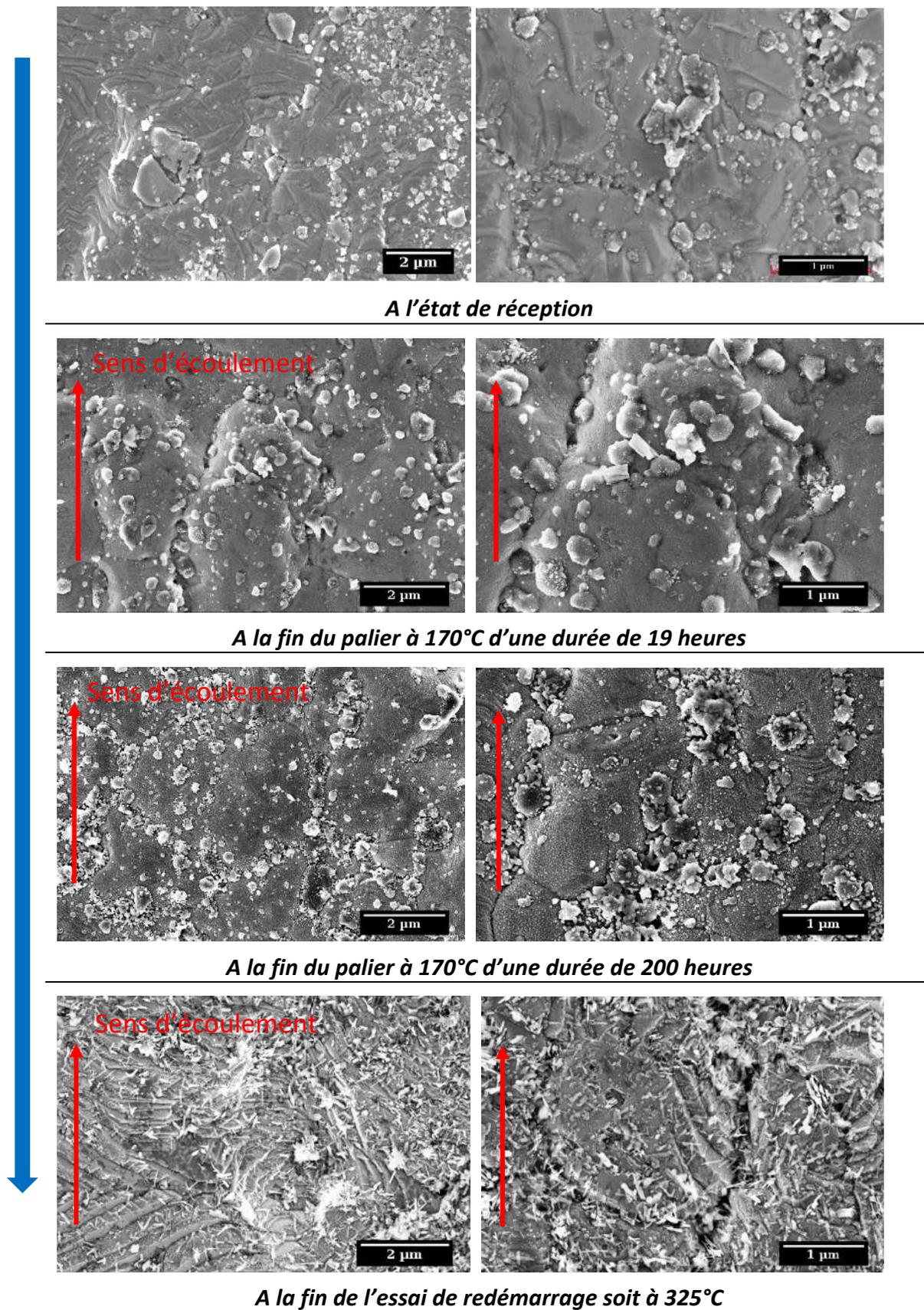


Figure 88 : Images MEB représentant l'évolution de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 au cours du redémarrage d'un réacteur

A partir de ces observations, un mécanisme d'oxydation et de relâchement des produits de corrosion est proposé et schématisé sur la Figure 93. Comme précédemment par soucis de simplification, la surface du tube est représentée lisse et plane sur le schéma, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Le lien entre les différentes étapes du mécanisme avec la cinétique de relâchement est présenté sur la Figure 94 :

- Jusqu'à la fin du palier à 170°C, le mécanisme majoritaire serait la dissolution sélective du nickel et du fer. En effet, la solubilité du nickel métallique, de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer est plus importante à ces températures qu'à 325°C [5]. Quant aux phénomènes de diffusion, ils sont minoritaires puisque les températures de ces premières phases sont trop basses pour activer significativement la diffusion. L'extrême surface s'enrichit donc en chrome et s'oxyde/s'hydroxyde via la diffusion des hydroxydes OH^- présents dans le fluide. La cinétique de relâchement est alors pilotée par la limitation cinétique de la solubilisation des produits de corrosion. Cette couche d'oxyde de chrome amorphe, entoure également les inclusions exogènes d'alumine, ces inclusions ne faisant pas partie intégrante de l'alliage, la diffusion autour de celles-ci est facilitée. La température du milieu primaire n'est pas encore suffisante pour dissoudre l'alumine. Cependant ces inclusions d'alumine sont moins incrustées en profondeur qu'à l'état de réception, il semblerait donc que le métal s'oxydant autour de ces inclusions se relâche dans le milieu. Cette évolution est illustrée sur les Figure 89 et Figure 90, où les inclusions ressortent plus de la surface après oxydation jusqu'à 170°C (Figure 89b) qu'à l'état de réception (Figure 89a). Les cartographies STEM EDS mettent en évidence qu'environ 10 nm de métal semble s'être localement dissout autour de l'inclusion. Pour rappel à ce palier, l'épaisseur moyenne de métal relâchée est d'environ 3 nm et la vitesse de relâchement pseudo-stationnaire, ce qui est plutôt cohérent avec ces interprétations. L'oxyde/hydroxyde de chrome peut se solubiliser dans le fluide, les formes hydroxylées (CrOOH^- et $\text{Cr}(\text{OH})_3^-$) sont instables et sont donc susceptibles de se solubiliser et précipiter sous forme de cristallites nanométriques.

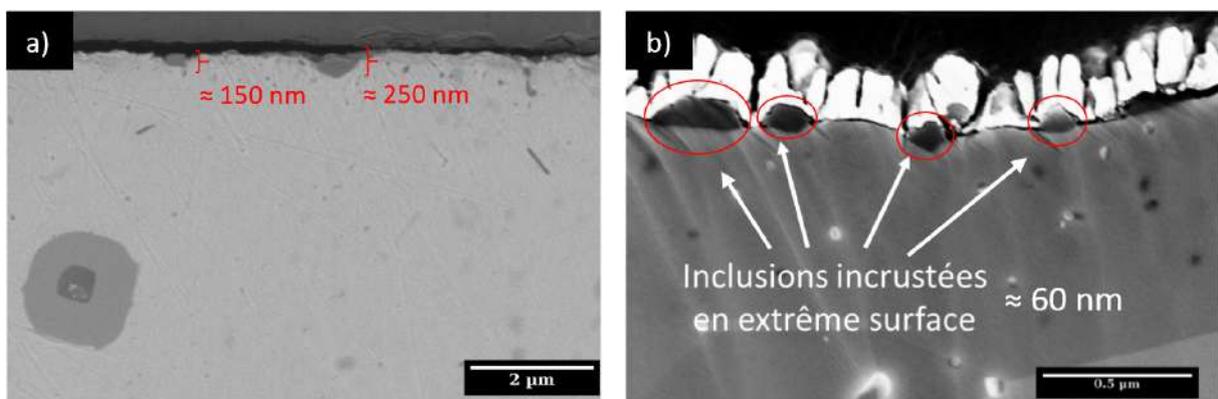


Figure 89 : Images MEB en électrons secondaires du tube de générateur de vapeur en alliage 690 en coupe transverse permettant de mesurer la taille des inclusions d'alumine incrustées a) à l'état de réception et b) après oxydation du tube jusqu'à 170°C

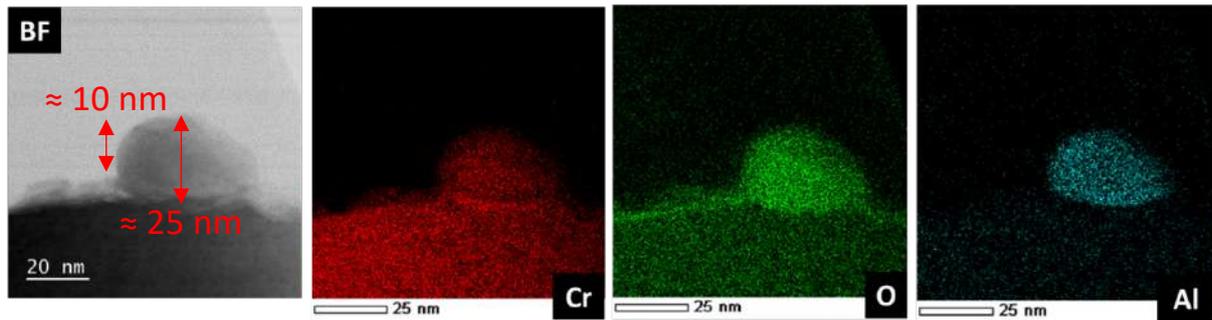


Figure 90 : Image STEM en champ clair et cartographies en mode STEM EDS des inclusions d'alumine après oxydation du tube jusqu'à 170°C

- Au cours de la montée en température entre 170°C et 297°C, le relâchement augmente fortement. Selon les mesures réalisées dans la boucle BOREAL, une dizaine de nanomètre de métal est relâché dans le fluide. Durant cette étape, la couche d'oxyde de chrome formée jusqu'à l'étape à 170°C se dissout, soit une contribution de 2 - 3 nm. Cette couche d'oxyde de chrome étant amorphe et très fine, elle n'est pas protectrice vis-à-vis de l'oxydation et du relâchement. Lors de cette montée en température, les inclusions d'alumine se dissolvent également dans le milieu et contribuent au relâchement mesuré expérimentalement dans la boucle d'essai. Il est à noter que ce phénomène de relâchement d'alumine au démarrage ou redémarrage d'un réacteur équipé de générateurs de vapeur neufs a déjà été observée industriellement sur des centrales nucléaires comme dernièrement lors de la mise en service du réacteur EPR à Taishan. La Figure 91 [85] présente la forte augmentation de la concentration en aluminium observée dans le milieu primaire (nuage de points vert) de l'EPR de Taishan lors de la montée en température entre 150°C et 300°C (cycle thermique, représenté en rouge sur la figure). L'alumine ainsi libérée dans le circuit primaire est éliminée grâce aux circuits d'épuration. Ce phénomène n'est pas observé lors de la montée en température du démarrage suivant.

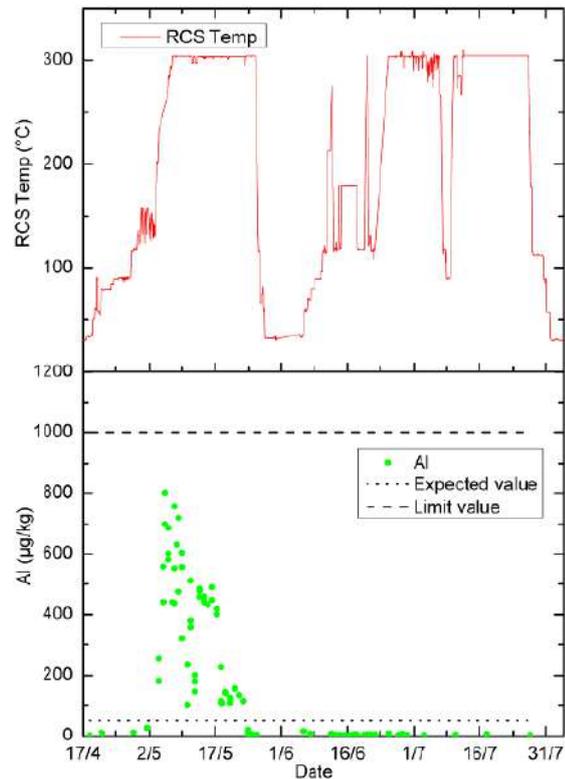


Figure 91 : Programme en température mis en parallèle du suivi de la concentration en aluminium dans le fluide durant la première exposition des tubes de générateur de vapeur au milieu primaire à haute température à Taishan (EPR) [85]

- Lors du passage de 170°C à 297°C, il est également supposé que certaines zones comme les joints de grains, les zones perturbées et les nez de marches (Figure 92) contribuent majoritairement au relâchement. Avec l'augmentation de la température, les phénomènes de diffusion des cations métalliques migrant depuis le matériau vers le milieu s'activent. Les anions hydroxydes OH^- vont également diffuser plus rapidement à haute température, ce qui entraîne l'oxydation de la surface du matériau d'où la fine couche de matrice oxydée. La surface à l'état de réception possédant une microstructure perturbée, la diffusion peut également être favorisée via les courts-circuits (joints de grains, dislocations, lacunes). L'oxydation aux joints de grains, correspondant aux pénétrations intergranulaires, indique bien un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde majoritairement anionique.

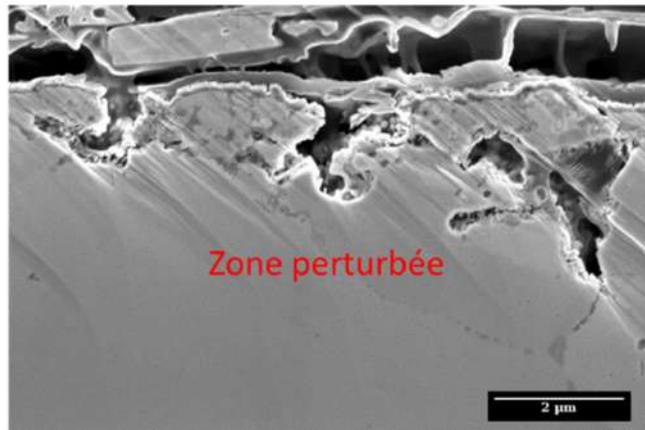


Figure 92 : Image MEB en coupe de la surface interne du tube de générateur de vapeur en alliage 690 après corrosion dans les conditions de redémarrage d'un réacteur jusqu'à 325°C au niveau d'une zone perturbée

- Les cinétiques de relâchement présentent un régime quasi-stationnaire en fin d'essai, cela implique que la diffusion est le phénomène limitant le relâchement. De plus, un état d'équilibre s'établit entre la couche limite de diffusion et l'oxyde expliquant la cinétique de relâchement relativement faible et constante en fin d'essai. Cet état correspond au régime pseudo-stationnaire repéré sur les cinétiques. La reformation des marches sur les grains de plan dense (111) permet d'atteindre un équilibre en matière d'énergie d'interface aidée par la dissolution et par la suite seuls les nez de marche participeraient au relâchement. Ceci limiterait la surface réactionnelle de sorte qu'à l'échelle du nez des marches et des joints de grains la cinétique de relâchement serait plus élevée. Cette surface exposée étant très faible, macroscopiquement la cinétique apparaît très lente (autour de $2 \cdot 10^{-3}$ nm/h). Quelques poches d'oxydes de chrome ont été observées, l'hypothèse proposée est qu'elles peuvent se former là où une inclusion d'alumine s'est dissoute. Une cavité enrichie en chrome favoriserait le développement local de l'oxyde de chrome.

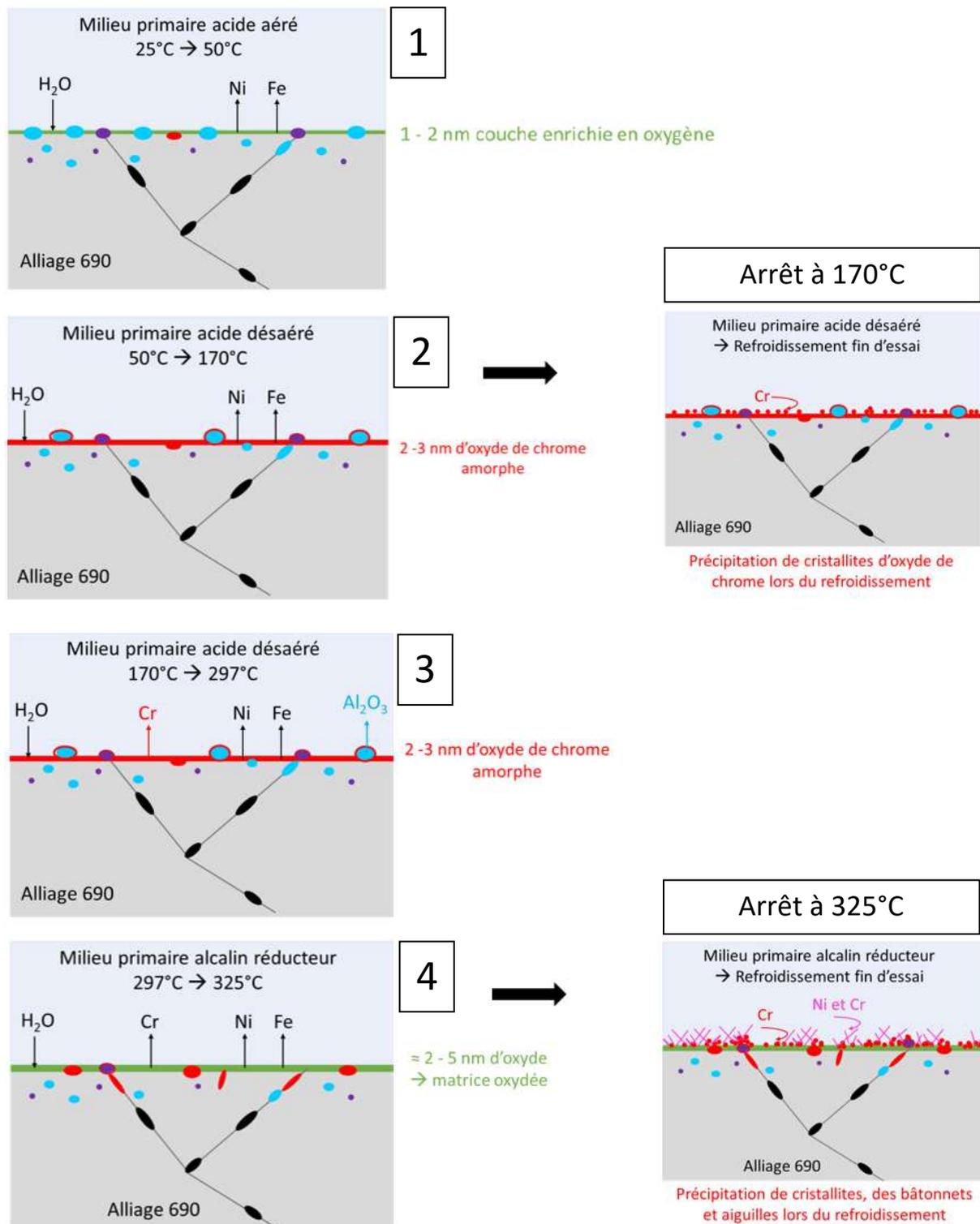


Figure 93 : Schéma du mécanisme d'oxydation et de relâchement pendant un redémarrage de réacteur sur un tube de générateur de vapeur neuf

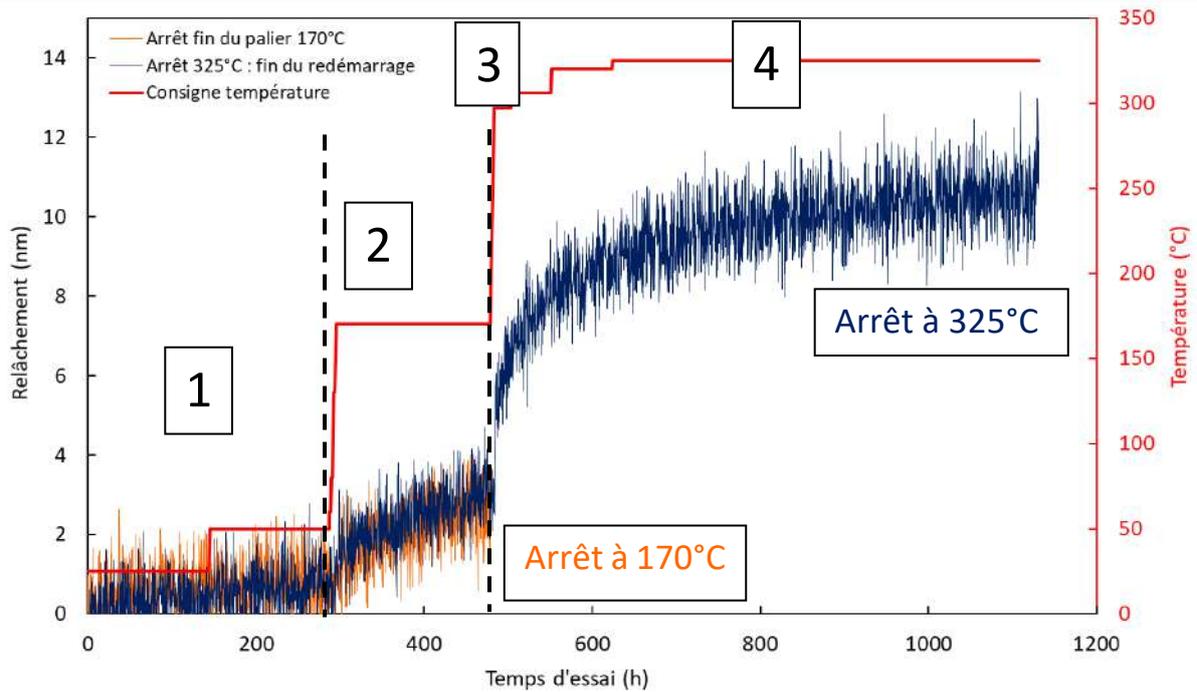


Figure 94 : Lien entre les étapes du mécanisme d'oxydation et de relâchement pendant un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur avec la cinétique de relâchement associée

L'effet de la chimie au cours des transitoires de redémarrage n'a pas été clairement mis en évidence dans cette étude. Cela est très probablement lié à un effet cinétique, l'échelle de temps des transitoires est trop rapide pour vraiment rendre compte des effets de chimie. Dans ce cas, l'effet de la température est prédominant. Il serait cependant nécessaire d'approfondir les caractérisations de la couche d'oxyde de l'essai ayant subi les changements de température sans les changements de chimie (essai n°3), puisque les analyses par spectroscopie Raman semblent révéler une différence avec l'essai ayant également subi les changements de chimie (essai n°2).

Ce modèle couple les phénomènes d'oxydation et de relâchement, hors équilibre, et il s'appuie sur la réalité industrielle (matériaux et conditions d'essai). Afin de simuler et modéliser les cinétiques de relâchement, il faut donc se baser sur des modèles hors équilibre s'appuyant sur des essais représentatifs de la réalité.

4. COMPARAISON AVEC UN MODELE EXISTANT

Un modèle de corrosion a été établi par Carrette [9], [46], en tenant compte à la fois de la croissance et de la dissolution de la couche d'oxydes. Ce modèle cinétique est basé sur des essais en milieu dynamique dans la boucle BOREAL, il a été détaillé dans le premier chapitre (§3.5.3 Modèle de Carrette). Pour rappel, la loi cinétique de relâchement est de la forme :

$$r = At + C \left(1 - \exp \left(-Bt^{\frac{1}{2}} \right) \right)$$

Avec r l'épaisseur équivalente relâchée de métal (en nm), A la vitesse de relâchement en régime stationnaire (en nm/h), B le temps au bout duquel le régime stationnaire est atteint (en $h^{-1/2}$), C l'épaisseur de métal relâché en fin de régime transitoire (en nm). Cette loi met en évidence deux régimes : un régime transitoire $\left(1 - \exp \left(-Bt^{\frac{1}{2}} \right) \right)$ suivi d'un régime stationnaire linéaire $At + C$.

Ce modèle a été appliqué aux cinétiques obtenues dans le cadre des essais représentatifs du redémarrage d'un réacteur après remplacement des générateurs de vapeur.

La superposition des courbes théoriques et expérimentales est présentée sur les Figure 95, Figure 96 et Figure 97. Pour les essais qui reproduisent les transitoires de redémarrage, la cinétique est modélisée à partir du saut significatif de relâchement. Les paramètres A , C et B , précisés dans chaque cas, peuvent être reliés aux divers processus physico-chimiques du relâchement des produits de corrosion et de croissance-dissolution de la couche d'oxydes formée sur les tubes de générateur de vapeur.

Le paramètre A correspond à la vitesse de relâchement lorsque l'état pseudo-stationnaire est établi. Ce paramètre est cohérent avec les vitesses de relâchement obtenues expérimentalement. Il correspond parfaitement pour l'essai de référence (essai n°1), avec une valeur expérimentale de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ et une valeur calculée de $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$, et pour l'essai de redémarrage avec le palier à 170°C de 200 heures (essai n°4), avec une valeur expérimentale de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ et une valeur calculée de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette valeur est légèrement sous-estimée pour l'essai de redémarrage d'un réacteur (essai n°2) avec une valeur expérimentale de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ et une valeur calculée de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le paramètre C est identifié à partir d'une mesure du relâchement se produisant au cours du régime transitoire, sa valeur est d'autant plus faible que l'état pseudo-stationnaire s'établit rapidement et que la couche d'oxydes est protectrice. Il peut être relevé que la valeur de ce paramètre est plus faible dans le cas de l'essai de référence sans transitoires (essai n°1) avec une valeur de 7,81 nm. La valeur de ce paramètre est proche de 10 nm pour les essais ayant subi les transitoires d'un redémarrage. L'état pseudo-stationnaire est donc plus rapidement atteint dans le cas de l'essai de référence à 325°C. Ce constat s'explique facilement puisque

dans le cas des essais avec transitoires, les étapes transitoires entre la fin du palier à 170°C et le palier final à 325°C ralentissent légèrement l'établissement du régime pseudo-stationnaire.

Le paramètre B détermine la durée du régime transitoire. Cette durée dépend de la cinétique de formation de la couche d'oxydes. La définition donnée précédemment des paramètres B et C démontre bien la corrélation entre eux : la valeur du paramètre C est d'autant plus faible que celle du paramètre B est grande. Les présents résultats sont bien en accord avec cette corrélation.

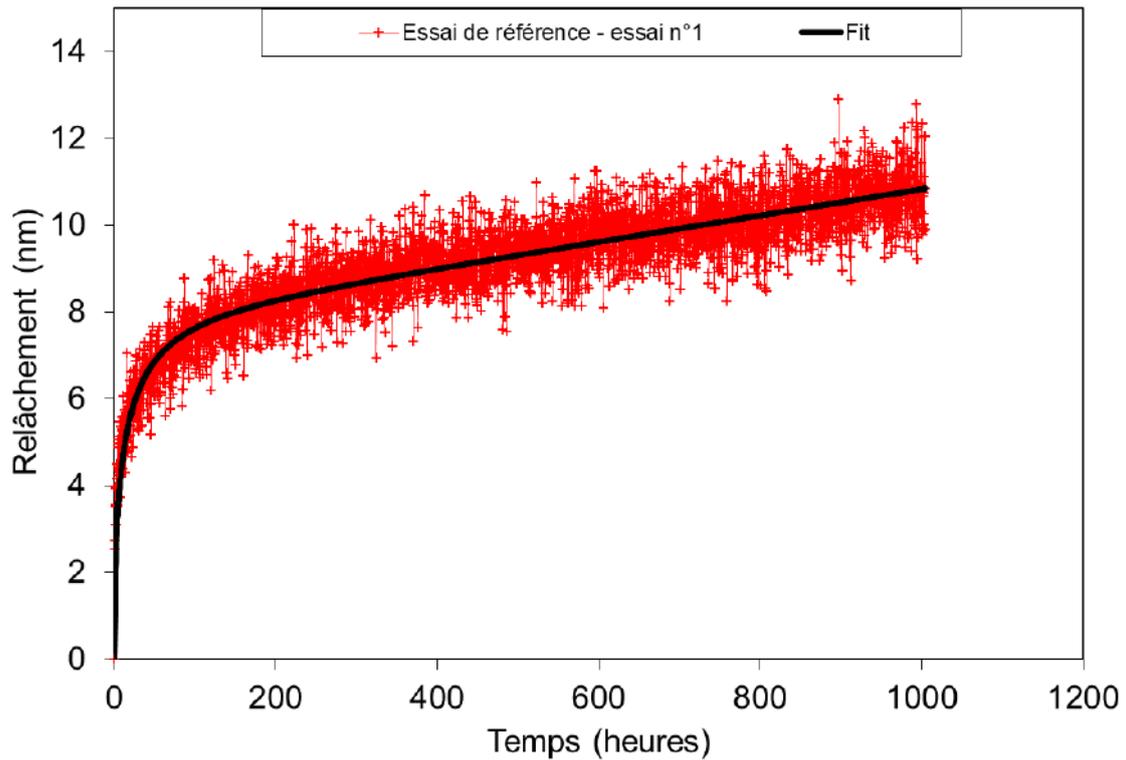


Figure 95 : Courbes de relâchement expérimentale et calculée ($A = 0,0030 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$; $B = 0,2772 \text{ h}^{-1/2}$, $C = 7,810 \text{ nm}$) de l'essai de référence (essai n°1)

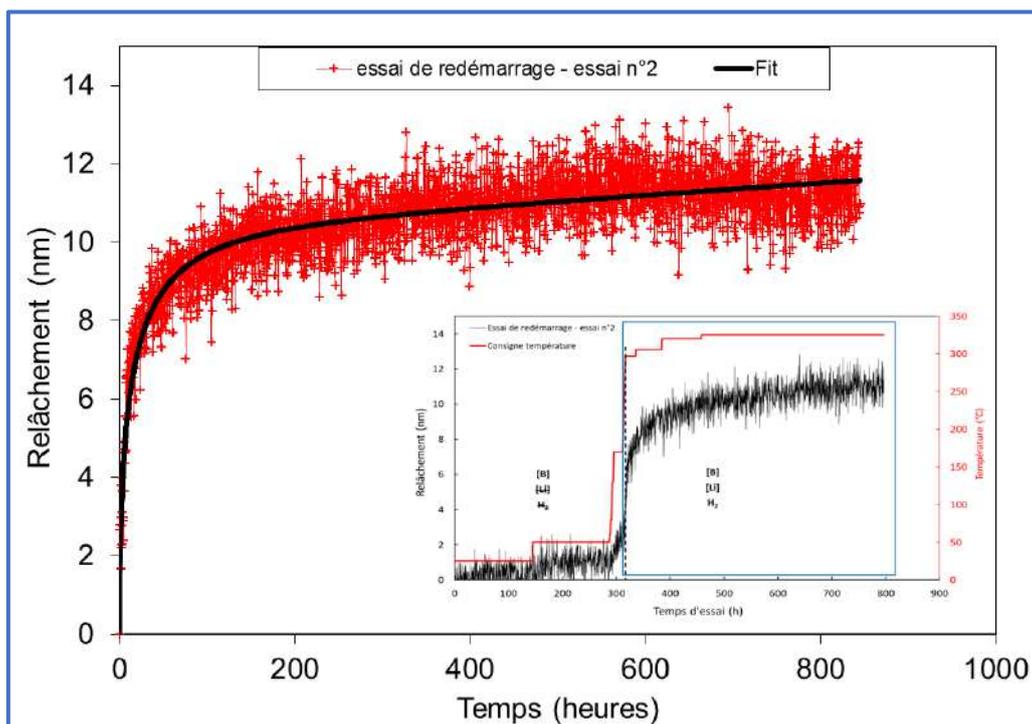


Figure 96 : Courbes de relâchement expérimentale et calculée ($A = 0,0015 \text{ nm.h}^{-1}$; $B = 0,2628 \text{ h}^{-1/2}$, $C = 10,31 \text{ nm}$) de l'essai dans les conditions d'un redémarrage de réacteur (essai n°2)

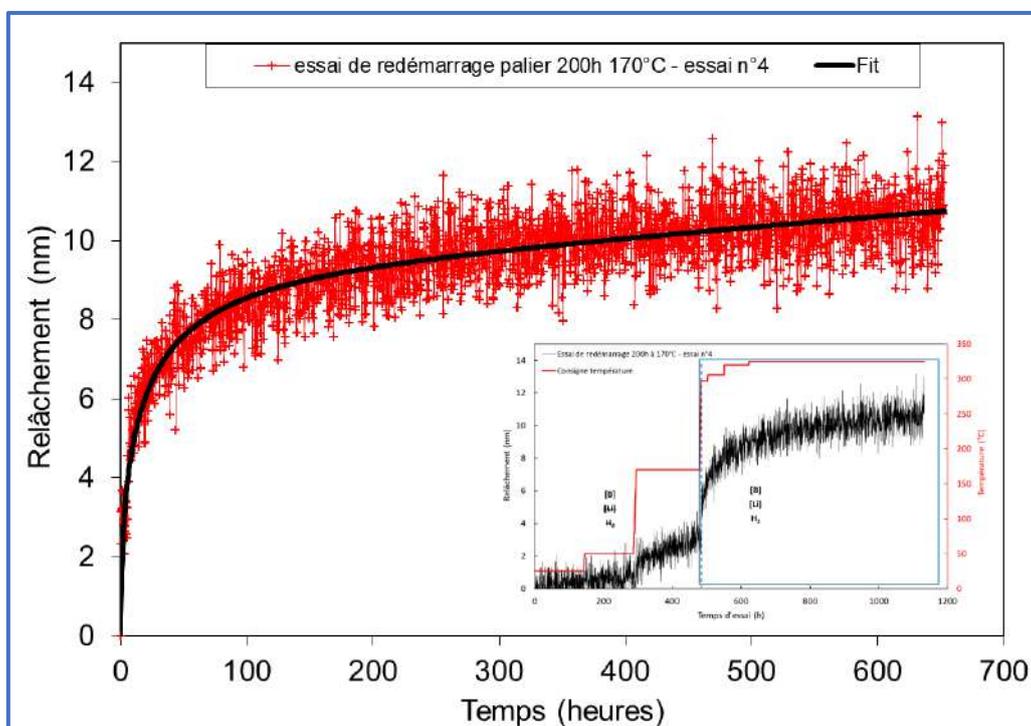


Figure 97 : Courbes de relâchement expérimentale et calculée ($A = 0,0025 \text{ nm.h}^{-1}$; $B = 0,2429 \text{ h}^{-1/2}$, $C = 9,103 \text{ nm}$) de l'essai dans les conditions d'un redémarrage de réacteur avec un palier à 170°C de 200 heures (essai n°4)

La Figure 98 présente la courbe calculée superposée à la courbe expérimentale de l'essai dans les conditions d'un redémarrage de réacteur de la montée en température à 170°C jusqu'à la fin de ce palier d'une durée de 200 heures (essai n°5). Cette modélisation est en accord avec la courbe expérimentale. Le paramètre A, correspondant à la vitesse de relâchement en régime pseudo-stationnaire, est cohérent avec la vitesse de relâchement obtenue expérimentalement sur les 150 dernières heures du palier à 170°C : avec une valeur expérimentale et calculée identique de $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$. La valeur du paramètre C assez faible (1,446 nm) et celle du paramètre B plus élevée ($0,6245 \text{ h}^{-1/2}$) montre que le régime pseudo-stationnaire s'établit rapidement à 170°C. Cependant, la vitesse de relâchement est plus élevée qu'à 325°C. Après une phase transitoire relativement rapide, un certain équilibre semble donc s'établir durant ce palier correspondant au régime pseudo-stationnaire.

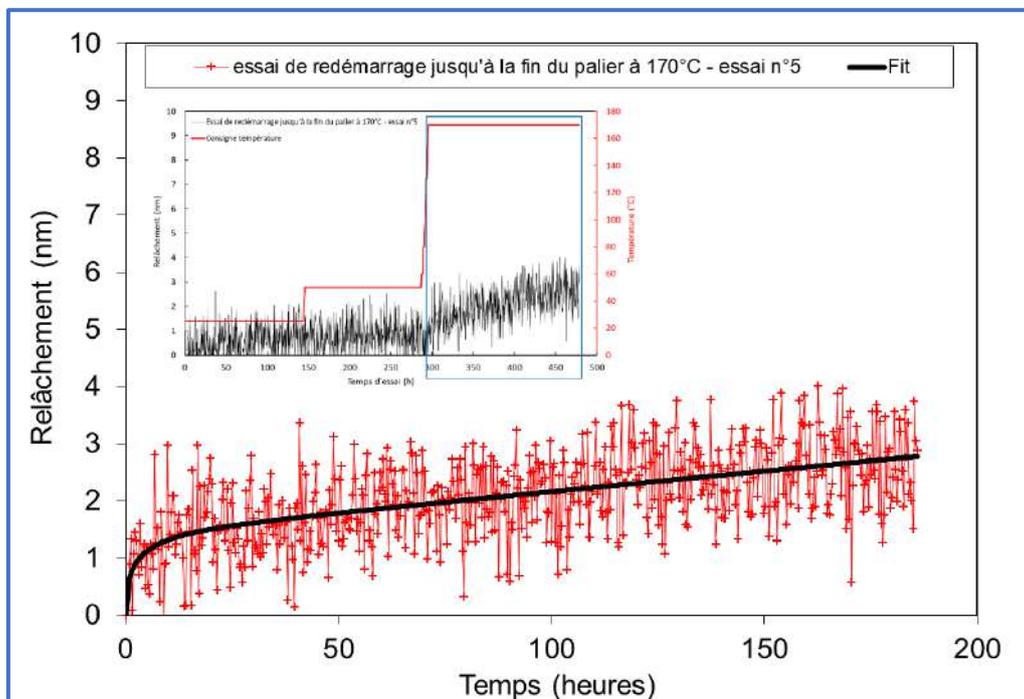


Figure 98 : Courbes de relâchement expérimentale et calculée ($A = 0,0072 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$; $B = 0,6245 \text{ h}^{-1/2}$, $C = 1,446 \text{ nm}$) de l'essai dans les conditions d'un redémarrage de réacteur jusqu'à la fin du palier à 170°C de 200 heures (essai n°5)

Ainsi, la modélisation des phénomènes d'oxydation et de relâchement établie en régime nominal permet de rendre compte de manière satisfaisante des cinétiques globales de relâchement durant un redémarrage à partir de l'augmentation significative du relâchement soit à partir du palier à 170°C. Cependant, il semble probable que ce modèle apporte une surévaluation des quantités relâchées sur le long terme. Il apparaît en effet qu'un

fléchissement du relâchement à long terme est possible. De plus, comme montré par l'étude d'un tube de générateur de vapeur extrait de la centrale de Cattenom [84], sur du plus long terme le milieu n'est plus vraiment en contact avec le matériau initial mais avec la couche d'oxydes exogène, provenant d'autres contributions du circuit primaire. Le modèle peut donc difficilement représenter la réalité sur du très long terme (une vingtaine d'années). L'accord avec cette modélisation démontre que la croissance des couches d'oxydes n'est pas régie par un processus purement diffusionnel puisqu'il ne s'agit pas d'une loi parabolique.

5. VITESSES DE RELACHEMENT ET QUANTITES DE METAL RELACHE

Il est important de souligner la différence d'interprétation selon que sont considérées la surface projetée ou la surface effective (prenant en compte la rugosité de surface). La vitesse de relâchement obtenue en fin d'essai lors du régime pseudo-stationnaire est moyennée sur l'ensemble de la surface projetée. Elle est donc globalement surestimée vis-à-vis de la surface réactive effective qui est exacerbée par la rugosité. Cependant, il a été démontré précédemment que le phénomène de relâchement est hétérogène c'est-à-dire localement plus important au niveau des joints de grains, des nez de marche et des zones perturbées. La vitesse de relâchement est relativement faible lorsqu'elle est rapportée à toute la surface mais localement beaucoup plus rapide lorsqu'elle est rapportée à la surface réellement active. La surface réactionnelle étant finalement bien plus petite que la surface réelle, la vitesse de relâchement est localement sous-estimée.

Il est primordial de garder en tête les changements d'échelle, via les essais dans la boucle BOREAL, le relâchement est étudié à l'échelle macroscopique. Alors que les caractérisations par MEB et MET permettant de mieux comprendre les mécanismes qui se produisent à une échelle beaucoup plus locale (microscopique et nanoscopique).

Afin de mieux se rendre compte de l'enjeu industriel, la quantité de métal relâché dans le circuit que représente cette dizaine de nanomètre à l'échelle d'un réacteur a été calculée. La surface déployée des générateurs de vapeur pour une tranche nucléaire varie entre 15 000 m² et 28 000 m². En utilisant la masse volumique de l'alliage 690 (8,2 g/cm³) et les données des essais BOREAL (en moyenne 11 nm de métal relâché en fin d'essai), il peut être estimé que cela représente entre 1,4 kg et 2,5 kg (pour 15 000 m² et 28 000 m² respectivement) de métal relâché dans le circuit primaire et qui pourra ensuite être activé au passage dans le cœur. Cette quantité correspond au démarrage avec environ trois semaines en fonctionnement pleine puissance soit 1000 heures d'essai. Cependant les générateurs de vapeur sont en service pour une vingtaine d'année, soit environ 200 000 heures de fonctionnement. Avec une vitesse de relâchement en régime pseudo-stationnaire mesurée entre 2.10⁻³ et 3.10⁻³ nm/h, la quantité de métal relâché sur la durée de vie des générateurs de vapeur d'une tranche nucléaire est estimée entre 50 kg et 140 kg en fonction des paliers. Ce qui peut paraître

négligeable à petite échelle représente une centaine de kilogramme de métal relâché dans le fluide à l'échelle industrielle. Suite à ces calculs, l'enjeu industriel en termes de contamination du circuit primaire est plus évident.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La principale source de contamination radioactive des parois du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression provient de l'activation dans le cœur du réacteur des produits de corrosion relâchés par les tubes de générateur de vapeur en alliage base nickel. Afin de réduire cette contamination et par conséquent les débits de dose reçus par le personnel de maintenance et la durée des arrêts de tranche, il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes d'oxydation et de relâchement à l'origine de cette contamination et cette dosimétrie du personnel. Les phénomènes d'oxydation et de relâchement des tubes de générateur de vapeur en milieu primaire ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche relatés dans la littérature. Cependant, ces travaux portent le plus souvent sur des essais réalisés sur des matériaux modèles et dans des conditions d'essais représentatives d'un milieu physico-chimique stationnaire (haute température et chimie constante). Afin de se rapprocher le plus possible de la problématique industrielle, l'ambition de ce travail de thèse était double : d'une part, étudier l'impact des étapes de redémarrage d'un réacteur nucléaire, après remplacement des générateurs de vapeur, caractérisées par des transitoires de température et des conditions de chimie évolutives sur les mécanismes d'oxydation et de relâchement, et d'autre part, étudier le matériau industriel (tube de générateur de vapeur en alliage 690) directement sans passer par l'étude de matériaux modèles. Ce deuxième point était particulièrement ambitieux et s'est traduit d'un point de vue expérimental par la caractérisation de couches d'oxydes d'une dizaine de nanomètres maximum d'épaisseur sur un matériau industriel non plan, présentant une rugosité avec un Ra de l'ordre de 0,3 μm et de nombreux défauts de surface.

La plupart des méthodes de caractérisation usuellement utilisées ne sont pas vraiment adaptées à ce type de surface. Il a donc été nécessaire de croiser différentes techniques (profilométrie, MEB-EDS, MEB-EBSD, MEB-FIB, MET, ToF-SIMS, Raman) pour obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique des couches d'oxydes. La surface du tube s'est révélée être très perturbée avec des stries et des replis de matière parallèles à l'axe du tube, c'est-à-dire dans le sens du laminage. Les joints de grains étaient très bien définis et des marches, révélant les plans denses, étaient visibles aux forts grossissements. Les caractérisations ont montré un gradient de microstructure avec une taille de grain hétérogène dans l'épaisseur du tube et la présence de nombreux précipités et inclusions. Des précipités de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) ont été observés aux joints de grains. Des inclusions d'alumine sont incrustées à la surface et peuvent même être observées jusqu'à 3 μm de profondeur. Les précipités riches en titane sont observés sous forme d'oxyde à la surface ou plus en profondeur sous forme de nitrure. Les éléments analysés tels que le titane et

l'aluminium, éléments de l'alliage, proviennent des procédés de fabrication et de mise en forme des tubes. La couche très fine enrichie en oxygène de 1 à 2 nm d'épaisseur mise en évidence en extrême surface peut avoir deux origines : la réduction de l'oxyde lors du traitement thermique de recuit final sous hydrogène qui crée une couche de solution solide enrichie en oxygène ou la formation d'une couche de matrice oxydée lors du traitement thermique complémentaire sous vide. Il était important de bien connaître la surface interne du matériau d'étude à l'état de réception pour mieux interpréter les caractérisations réalisées par la suite. Le fait de travailler sur un tube industriel a rendu les caractérisations plus compliquées, cependant, l'étude suscite un grand intérêt car elle est réellement représentative de l'application considérée.

Au cours de cette étude, les différentes étapes d'un redémarrage de réacteur ont été fidèlement reproduites à l'aide de la boucle expérimentale BOREAL pour suivre les cinétiques de relâchement. La difficulté de cette approche expérimentale de ce travail de thèse réside dans la mise au point des essais avec des changements de températures et de chimie au cours d'essai sans interruption de l'essai. L'étude des cinétiques au cours d'un redémarrage a révélé une évolution très lente du relâchement et une quantité très faible de métal relâché dans le fluide, à une température inférieure à 170°C. Le relâchement a commencé à devenir significatif à partir de 170°C, mais la cinétique a montré sans équivoque que l'étape critique vis-à-vis du relâchement correspond au passage de 170°C à 297°C, puisqu'une augmentation importante du relâchement est mise en évidence durant cette rampe de température. A 325°C, c'est à dire en conditions de fonctionnement nominal, la vitesse de relâchement a diminué rapidement et s'est stabilisée pour atteindre un régime pseudo-stationnaire avec un relâchement final similaire. Grâce aux cinétiques obtenues, EDF connaît l'étape critique vis-à-vis du relâchement des produits de corrosion lors d'un redémarrage de réacteur après remplacement des générateurs de vapeur. Il serait judicieux, dans la mesure du possible, d'épurer au maximum le milieu pendant et juste après la rampe de montée en température de 170°C à 297°C.

Ainsi, sur un tube neuf, il a été montré que quelles que soient les conditions d'essais préalables (avec ou sans changement de chimie, palier à 170°C plus long) à l'atteinte du palier à 325°C, le taux de relâchement final est toujours le même durant la phase de fonctionnement nominal. Pour un tube neuf, la quantité de métal relâché lors de la première exposition du tube au milieu primaire à 325°C semble uniquement dépendre de l'état de surface initial du tube et non des conditions de démarrage. Ce paramètre matériau, fortement lié aux conditions de fabrication et de mise en forme, reste cependant à identifier. Ce résultat est important car il valide tous les essais antérieurs menés sur la boucle BOREAL sans simulation des étapes de redémarrage pour déterminer le comportement au relâchement de tubes de générateur de vapeur provenant de différentes gammes de fabrication. Cela valide également les modèles de relâchement développés à EDF R&D pour simuler les essais en boucle BOREAL

[36], [46] notamment le modèle de Perron, plus complet, développé récemment [37]. Ce modèle pourra être complété avec les données de cette thèse et plus précisément avec celles des essais isothermes à différentes températures. Ce travail aidera aussi à la corrélation des pics à l'oxygénation, mesurés sur site, avec les résultats obtenus sur les faisceaux tubulaires dans la boucle BOREAL. En effet, lors de l'arrêt du réacteur, une oxygénation du circuit primaire à 80°C est effectuée afin de dissoudre plus rapidement puis épurer au maximum les produits de corrosion actifs et déposés sur le combustible (et le circuit primaire) avant l'ouverture de la cuve. Cette oxygénation conduit donc à une augmentation de l'activité volumique du fluide primaire qui est mesurée et se traduit par un véritable pic d'activité en ^{58}Co .

Ces essais ont pour but de reproduire le plus fidèlement possible les conditions industrielles mais ils restent néanmoins des essais de laboratoire. Il faut donc transposer ces résultats avec prudence à l'échelle du circuit primaire. Il est notamment important de noter la grande différence dans le rapport entre la surface de tube exposée et la masse d'eau, entre la boucle BOREAL ($0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{t}^{-1}$) et une centrale ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{t}^{-1}$).

Par ailleurs, les essais de relâchement réalisés pour décorrélérer les effets de la température des effets de la chimie ont mis en évidence que les phénomènes de relâchement sont principalement dépendants de la température. Cette dépendance n'est pas linéaire, ainsi le relâchement augmente (pour une chimie donnée) entre 50 et 250°C puis diminue entre 250 et 350°C. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature. Ces essais ont également montré que la chimie ne semble pas avoir d'impact sur le relâchement durant les phases transitoires. Ces résultats en contradiction avec les données de la littérature sont à mettre en regard des paliers très courts de ces phases transitoires. En effet sur des temps courts, les effets de la chimie doivent être limités par la cinétique.

Les essais réalisés au cours de cette thèse ont également permis de montrer des comportements au relâchement différents lors d'une phase à 170°C en conditions acido-réductrices, sur un tube neuf ou sur un tube pré-oxydé. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que l'oxyde formé à haute température en quelques centaines d'heures n'est pas suffisamment stable et va se dissoudre dans ces conditions d'exposition. De plus, la pénétration de l'oxygène dans le matériau et plus particulièrement au niveau des joints de grains rend la surface du tube plus vulnérable et favorise l'oxydation et la dissolution de l'oxyde. Ce résultat révèle le potentiel impact non négligeable des phases d'arrêt et de redémarrage d'un second cycle d'un réacteur sur le relâchement des produits de corrosion.

Les cinétiques de relâchement et les caractérisations des oxydes ont permis de proposer un mécanisme d'oxydation et de relâchement du tube étudié au cours d'un redémarrage après remplacement des générateurs de vapeur. La première étape, de 25 à 170°C, consiste en la formation d'une couche d'oxyde de chrome principalement par dissolution sélective du nickel

et du fer dans le milieu. La couche externe de cet oxyde, en contact avec le milieu, est très probablement sous forme d'hydroxyde de chrome. Au cours de la montée en température entre 170°C et 297°C, c'est-à-dire au moment où le relâchement augmente fortement, la couche d'oxyde de chrome formée précédemment se dissout. Cette couche d'oxyde de chrome étant amorphe et très fine, elle n'est pas protectrice vis-à-vis de l'oxydation et du relâchement. De plus, c'est au cours de cette étape que les inclusions d'alumine se dissolvent également dans le milieu. Avec l'augmentation de la température, les phénomènes de diffusion des cations métalliques migrant depuis le matériau vers le milieu s'activent. Les anions hydroxydes OH^- vont également diffuser plus rapidement à haute température, ce qui entraîne l'oxydation de la surface du matériau d'où la fine couche de matrice oxydée observée en fin d'essai à 325°C. Les cinétiques d'oxydation présentent un régime pseudo-stationnaire en fin d'essai, cela implique que la diffusion est le phénomène limitant le relâchement, un état d'équilibre s'établit alors entre la couche limite de diffusion et l'oxyde. Les cristallites de chrome ainsi que les bâtonnets/aiguilles observées en extrême surface se formeraient lors du refroidissement par un phénomène de dissolution/précipitation du milieu localement sursaturée en chrome et nickel. Ce mécanisme n'est pas comparable à ceux présents dans la littérature, ce qui s'explique par le fait d'étudier un tube industriel dans des conditions représentatives. Les conditions d'essais, notamment le débit, et les matériaux considérés n'étant pas les mêmes, les phénomènes observés sont différents.

Cette étude a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur le comportement des alliages base nickel vis-à-vis du relâchement en milieu primaire. A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être proposées pour compléter ces résultats :

- Le fait que pour tous les essais réalisés dans cette étude, sur un tube neuf donné, le taux de relâchement final soit toujours le même durant la phase de fonctionnement nominal laisse penser que la quantité de métal relâché est plutôt dépendante de l'état de surface du tube et donc de paramètres matériaux. En effet, les essais réalisés dans les mêmes conditions sur divers tubes montrent des cinétiques de relâchement différentes. Il pourrait donc être proposé de réaliser un essai simulant un redémarrage sur un tube présentant une cinétique de relâchement, durant un essai de référence, différente du tube de cette étude. De plus, il serait judicieux de tester un tube dont la surface interne est préalablement polie et donc dépourvu des défauts, inclusions, hétérogénéités de surface afin de rendre compte de leur influence sur l'oxydation et le relâchement.
- La question de l'effet d'un arrêt de réacteur sur l'oxydation et le relâchement se pose. La couche d'oxyde formée à haute température peut être suffisamment stable et protectrice dans les conditions d'un arrêt pour limiter le relâchement ou la phase d'arrêt du réacteur peut fortement contribuer au relâchement et donc ultérieurement à la contamination du circuit primaire. Pour cela, il serait judicieux de reproduire un

redémarrage, suivi d'une phase à 325°C de 4 semaines et de réaliser un arrêt représentatif de réacteur tout en suivant la cinétique de relâchement. Il serait également intéressant d'effectuer un essai représentatif d'un redémarrage après un cycle de fonctionnement, soit sur un tube préalablement oxydé. Cet essai pourrait rendre compte de l'effet des redémarrages effectués sur des faisceaux tubulaires déjà installés. En effet, les générateurs de vapeur subissent de nombreux arrêts et redémarrages avant d'être remplacés.

- L'effet du taux d'oxygène dissous lors des phases transitoires de redémarrage pose également question. Tous les essais de cette étude ont été réalisés avec la valeur basse de la spécification du taux d'oxygène dissous, cependant au vu des contraintes industrielle cette teneur peut être plus haute lors du redémarrage. Un essai avec une concentration en oxygène dissous plus importante au cours des phases transitoires de redémarrage permettrait de comparer la cinétique de relâchement à celles de cette étude et ainsi de rendre compte de l'effet de ce paramètre.
- Dans le but de rechercher le paramètre matériau qui dicte le comportement au relâchement, trois axes d'études peuvent être suggérés. Un travail approfondi sur la rugosité de surface, couplé à une étude de microfluidique pourrait révéler l'influence de la rugosité et des défauts de surface dus à la fabrication sur les phénomènes de diffusion et de transfert de masse. La gravure d'un défaut de géométrie maîtrisée pourrait être réalisée et caractérisée avant et après essai afin de rendre compte de l'évolution de celui-ci. De plus, la présence importante d'aluminium et titane a été révélée à la surface du tube étudié. Il serait nécessaire de s'intéresser à l'influence de ces éléments sur l'oxydation et le relâchement notamment en analysant un panel de tubes à l'état de réception. Il est légitime de se demander si cette proportion importante présente à la surface de ce tube est une particularité de celui-ci ou si cela est généralement le cas. Il serait également intéressant de caractériser la surface interne du tube au cours de la fabrication afin de connaître l'origine de la couche enrichie en oxygène à l'état de réception : avant et après le traitement thermique de recuit final sous hydrogène mais aussi avant et après le traitement thermique complémentaire sous vide. Cette étude pourrait être réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le(s) tubiste(s).
- Cette étude peut également poser des questions concernant la corrosion sous contrainte des tubes de générateurs de vapeur en alliage 600. Les essais de corrosion sous contrainte sur les tubes de générateur de vapeur sont le plus souvent réalisés en autoclave statique ou en régime laminaire. Il serait donc intéressant de réaliser des essais de traction en régime turbulent dans la boucle BOREAL ou bien des tests reproduisant la différence de pression entre le circuit secondaire et le circuit primaire en régime dynamique afin d'évaluer le risque de fissuration sous contrainte du tube. L'état de la surface interne du tube motive cette dernière proposition de perspectives.

Références

- [1] « Site internet de l'IRSN » .
- [2] C. Mansour, S. Leclercq, et A. Stutzmann, « Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises », *Techniques de l'ingénieur*, vol. BN 3748. juill. 2015.
- [3] I. Lambert et J. Lecomte, « Corrosion product solubility in the PWR primary coolant ». 1986.
- [4] F. Nordmann et G. Pinard-Legry, « Chimie de l'eau et corrosion dans les REP », *Techniques de l'ingénieur*, vol. BN 3700. 2000.
- [5] M. Bachet, « Solubilité des produits de corrosion dans les conditions de mise à l'arrêt et de démarrage des centrales REP », Document EDF R & D H-T29-2007-02237-FR, 2008.
- [6] B. Martin-Cabanas, « Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs », Université Paris Sud - Paris XI, 2010.
- [7] A. Bellefleur, « Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression », Université de Toulouse Paul Sabatier, 2012.
- [8] S. Gardey, « Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire - Contribution à la compréhension des mécanismes », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1998.
- [9] F. Carrette, « Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliages 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des REP », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [10] M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, et M. Pijolat, « A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, n° 2-3, p. 147-156, 2010, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.05.010.
- [11] S. Leclercq et A. Mazenc, « Vers une modélisation du relâchement des tubes de générateur de vapeur basée sur les modèles d'oxydation des alliages Inconel », EDF R&D, Rapport technique H-T29-2012-00906-FR, 2012.
- [12] J. Panter, M. Foucault, J. M. Clou, P. Combrade, et B. Viguier, « Surface layers on Alloys 600 and 690 in PWR primary water : possible influence on stress corrosion cracking initiation », *In Corrosion 2002*, Nace International 2002.
- [13] A. Machet *et al.*, « XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 22-23, p. 3957-3964, sept. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.04.032.
- [14] F. Carrette, M.C. Lafont, L. Legras, L. Guinard, et B. Pieraggi, « Analysis and TEM examinations of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to PWR environment »,

Materials at High Temperatures, vol. 20, n° 4, p. 581-591, janv. 2003, doi: 10.1179/mht.2003.067.

- [15] L. Marchetti, « Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [16] F. Carrette, M.C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard, et B. Pieraggi, « Analysis and TEM examinations of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 °C: Corrosion scales on Alloy 690 grown in pressurized water », *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, n° 1, p. 135-138, août 2002, doi: 10.1002/sia.1269.
- [17] A. Mazenc, « Caractérisation par TOF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateur de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.
- [18] F. Delabrouille, « Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte par d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [19] A. Machet, « Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température », Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- [20] F. Carrette, S. Leclercq, et L. Legras, « Characterisation of oxides formed on the internal surface of steam generator tubes in alloy 690 corroded in the primary environment of pressurised water reactors », présenté à Nuclear Plant Chemistry Conference, Paris, 2012.
- [21] A. Mazenc et S. Leclercq, « Caractérisation des oxydes formés à la surface des tubes de générateurs de vapeur en milieu primaire », EDF R&D, Rapport technique H-T29-2011-02361-FR, 2012.
- [22] F. Carrette, « Formation/ croissance des oxydes de surface et des oxydes intergranulaires des alliages de nickel en milieu primaire », H-T29-2011-02565-FR.
- [23] F. Carrette, « Formation/ croissance des oxydes de surface et des oxydes intergranulaires des alliages de nickel en milieu primaire », *Note EDF H-T29-2011-02565-FR*, 2011.
- [24] H. Lefaix-Jeuland, L. Marchetti, S. Perrin, M. Pijolat, M. Sennour, et R. Molins, « Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary conditions: Influence of subsurface defects », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 12, p. 3914-3922, déc. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.07.024.
- [25] J. Panter, « Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de REP. Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [26] C. Wagner, « Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1933.
- [27] J. E. Castle et H. G. Masterson, « The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solutions », *Corrosion Science*, vol. 6, p. 93-104, 1966.

- [28] Evans, « Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids », *Corrosion Science*, n° 17, p. 105-124, 1977.
- [29] J. Robertson, « The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels », *Corrosion Science*, vol. 32, p. 443-465, 1991.
- [30] N. F. Mott, « The theory of the formation of protective oxide films on metals », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 43, p. 429, 1947.
- [31] N. Cabrera et N. F. Mott, « Theory of the oxidation of metals », *Reports on progress in physics*, vol. 12, n° 1, p. 163, 1949.
- [32] F.P. Fehlner et N.F. Mott, « Low-temperature oxydation », dans *Oxidation of Metals*, vol. 2, 1970, p. 59-99.
- [33] D.D. Macdonald, « The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects », *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 1761-1772, 2011.
- [34] D. D. Macdonald, « Some personal adventures in passivity—A review of the point defect model for film growth », *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 48, p. 235-258, 2012.
- [35] D. H. Lister, R. D. Davidson, et E. McAlpine, « The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water », *Corrosion Science*, vol. 27, p. 113-140, 1987.
- [36] F. Carrette et B. Pieraggi, « Modélisation du relâchement des produits de corrosion en milieu primaire insaturé des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 », EDF R&D, H-T29-2007-01904-FR, 2007.
- [37] H. Perron, « Etablissement d'une loi semi-empirique permettant de décrire le relâchement mesuré dans la boucle BOREAL », EDF R&D, H-T28-2015-04683-FR, 2015.
- [38] X. Li, J. Wang, E. H. Han, et W. Ke, « Corrosion behavior for Alloy 690 and Alloy 800 tubes in simulated primary water », *Corrosion Science*, vol. 67, p. 169-178, 2013.
- [39] P. Moulin, A. M. Huntz, et P. Lacombe, « Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l'alliage Ni-Cr 80/20 », *Acta Metallurgica*, vol. 27, p. 1421-1443, 1979.
- [40] L. Guinard, O. Kerrec, D. Noel, S. Gardey, et F. Coulet, « Influence of initial surface condition on the release of nickel alloys in the primary circuit of PWRs », *Nucl. Energy*, vol. 36, n° 1, p. 19-27, 1997.
- [41] F. Carrette, « Caractérisation de l'état de surface interne de tube de GV en alliage 690 - Proposition de spécification de fabrication de ces tubes », EDF R&D, Note confidentielle HT29/07/003A, 2010.
- [42] F. Huang, J. Q. Wang, E. H. Han, et W. Ke, « Short-time Oxidation of Alloy 690 in High-temperature and High-pressure Steam and Water », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 28, n° 6, p. 562-568, juin 2012, doi: 10.1016/S1005-0302(12)60098-X.

- [43] Myung Ji Seo, Hee-Sang Shim, Kyung Mo Kim, Sun-Ig Hong, et Do Haeng Hur, « Influence of surface roughness on the corrosion behavior of Alloy 690TT in PWR primary water », *Nuclear Engineering and Design*, n° 280, p. 62-68, 2014.
- [44] F. Carrette, « Etat d'avancement des essais de relâchement réalisés dans la boucle BOREAL (début 1998 - fin 2002) », EDF R&D, Rapport technique HT-29/02/065/A, 2002.
- [45] S. Leclercq, F. Carrette, A. Mazenc, et M. Mahé, « Influence de la taille de grains sur la corrosion et le relâchement des alliages base nickel », EDF R&D, Rapport technique HT29-2012-01703-FR, 2013.
- [46] F. Carrette, L. Guinard, et B. Pieraggi, « Modelling of Corrosion Product Release from Steam Generator Tubes in Primary Water », présenté à International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, Berlin, sept. 2008.
- [47] L. Guinard et D. Myszkiewicz, « BOREAL: a new facility for studying the release of steam generator tubes. », présenté à VIIIth International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth, England, oct. 2000.
- [48] F. Cattant et F. Carrette, « Centrales à eau sous pression. influence de l'accroissement de la teneur en bore en début de cycle sur la radioactivité du circuit primaire principal. Retour d'expérience et études en laboratoire. », EDF R&D, Rapport technique HT29/2005/00428FR, 2005.
- [49] J. Huang, X. Wu, et E. H. Han, « Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 12, p. 2976-2982, 2009.
- [50] F. Carrette, M. Bachet, L. Guinard, S. Taunier, et J. L. Bretelle, « Passivation of Steam Generator Tubes for Reducing the Activity in PWR Environment », présenté à International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems, Berlin, sept. 2008.
- [51] F. Carrette, « Essais de passivation de tubes neufs de générateurs de vapeur en alliage 690. Etude de la mise en service d'un nouveau réacteur et étude de redémarrage du réacteur après remplacement de générateur de vapeur. », EDF R&D, Rapport technique HT29/2008/01086FR, 2008.
- [52] J. Yokoyama, « Water chemistry management during hot functional test », présenté à International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Japon, 1988.
- [53] E. Yamada, « Corrosion rate reduction by chemistry control during hot functional test », présenté à International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Japon, 1991.
- [54] S. Leclercq et M. Bachet, « Pré-oxydation optimisée et mise en propreté des tubes de générateur de vapeur - Essais dans les boucles Boréal et Titane. », Note EDF H-T29-2011-00157-FR, 2011.
- [55] S. Leclercq et M. Bachet, « Steam generators tube pre-oxydation and cleaning-effect on release and oxides formation », présenté à 14th International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Paris, sept. 2012.

- [56] G. Ranchoux *et al.*, « Optimized high temperature oxidation and cleaning at BUGEY 3 », présenté à 14th International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Paris, sept. 2012.
- [57] F. Carrette, E. Riquelme, L. Guinard, et J. Deshon, « Impact of boron content of corrosion product release rate in PWRs », San Francisco, 2004.
- [58] EPRI, « Effect of Boron Concentration on alloy 690 Corrosion Product Release Rates - Results at 325 °C and 285 °C », 2001.1011744, 2001.
- [59] F. Carrette, « Influence de la teneur en hydrogène et oxygène du fluide primaire sur la corrosion et le relâchement des produits de corrosion des matériaux du circuit primaire des centrales REP », EDF R&D, Rapport technique HT29-2006-00441FR, 2006.
- [60] C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, et T. Magnin, « PWSCC of Alloy 600: A Para-metric Study of Surface Film Effects », *Ninth International Symposium on Environmental De-gradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, p. 105-113, 1999.
- [61] Q. Peng, J. Hou, K. Sakaguchi, Y. Takeda, et T. Shoji, « Effect of dissolved hydrogen on corrosion of Inconel Alloy 600 in high temperature hydrogenated water », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 24, p. 8375-8386, oct. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.07.032.
- [62] S.-H. Jeon, E.-H. Lee, et D. H. Hur, « Effects of dissolved hydrogen on general corrosion behavior and oxide films of alloy 690TT in PWR primary water », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 485, p. 113-121, mars 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.12.020.
- [63] C. Monchy-Leroy, « Impact de l'optimisation de la teneur en hydrogène sur le terme source », EDF R&D, Rapport technique 6125-2112-2018-00875-FR, mars 2018.
- [64] D.H. Lister, « Corrosion product release in light water reactors », Rapport EPRI NP6512, 1989.
- [65] Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Influence of dissolved oxygen on oxide films of Alloy 690TT with different surface status in simulated primary water », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 11, p. 3623-3635, nov. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.07.012.
- [66] F. Huang, J. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325°C », *Corrosion Science*, vol. 76, p. 52-59, nov. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.023.
- [67] W. Kuang, X. Wu, E.-H. Han, et J. Rao, « The mechanism of oxide film formation on Alloy 690 in oxygenated high temperature water », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 11, p. 3853-3860, nov. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.07.038.
- [68] Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Influence of later-dissolved oxygen on microstructural changes in oxide films formed on Alloy 690TT in hydrogenated primary water », *Corrosion Science*, vol. 94, p. 245-254, mai 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.02.003.

- [69] W. Kuang, X. Wu, et E.-H. Han, « Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on Alloy 690 in high temperature water », *Corrosion Science*, vol. 69, p. 197-204, avr. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.12.003.
- [70] M. Warzee, « Corrosion of carbon steels and stainless steels in pressurized water at high temperature », US Atomic Energy Commission, Rapport technique, 1967.
- [71] F. Carrette, « Comparaison des gammes de fabrication récentes des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 vis-à-vis du relâchement des produits de corrosion. », EDF R&D, Note confidentielle HT-29/05/031/A, 2007.
- [72] G. J. Abraham, R. Bhambroo, V. Kain, R. Shekhar, G. K. Dey, et V. S. Raja, « Electrochemical characterization of oxide film formed at high temperature on Alloy 690 », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 243, p. 69-75, 2012.
- [73] F. Carrette, « Influence du suivi de charge et du stretch out sur le relâchement des produits de corrosion des tubes de générateurs de vapeur en alliage 690 du circuit primaire des REP », EDF R&D, Rapport technique HT29-2007-01526FR, 2007.
- [74] F. Carrette, « Corrosion product release tests of steam generator tubes on nickel base alloy in Ni saturated primary water - Contribution to the understanding of mechanisms (Deliverable 2 - Task 1 MTS2 project) », EDF R&D, Rapport technique H-B60-2008-01951-EN, 2008.
- [75] F. Carrette, « Effet à long terme de l'électropolissage des tubes de générateur de vapeur en alliage 690 vis-à-vis du relâchement des produits de corrosion », EDF R&D, Rapport technique HT29/2006/02213FR, 2006.
- [76] M. Boisson, « Irradiation effects on the oxidation first stages of a 316L austenitic stainless steel », Institut National Polytechnique de Toulouse, 2018.
- [77] Karlik, « Etude des métaux par microscopie électronique en transmission », *Technique de l'ingénieur*. 2008.
- [78] O. Lacroix, « Développement d'une méthode d'activation en couche ultra-mince : potentialité de la méthode, applications à l'étude des phénomènes d'usure et/ou de corrosion. », Université Blaise Pascal, 1996.
- [79] S. Uchida, M. Kitamura, et Y. Ozawa, « Estimation of cobalt release from feed water heater tubes of BWRs. », présenté à Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3, Londres, 1983.
- [80] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel », *Corrosion Science*, vol. 55, n° 11, p. 1077-1087, 1999.
- [81] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300 °C », *Corrosion Science*, vol. 38, n° 12, p. 2121-2135, 1996.
- [82] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300 °C », *Corrosion Science*, vol. 39, n° 5, p. 969-980, 1997.

- [83] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C », *Corrosion Science*, vol. 39, n° 1, p. 43-57, 1997.
- [84] C. G. Panait *et al.*, « Microstructural investigations of a steam generator tube oxide after zinc injection », présenté à Fontevraud 9, Avignon, 2018.
- [85] M. Corbineau, J.-B. Doucet, L. P. Wang Zhu, N. Engler, et A. Tigeras, « Taishan EPR Commissioning: Chemistry of the primary and Secondary Water Circuits During Hot Functional Tests », présenté à International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, 2018.

RESUME

Les tubes de générateurs de vapeur des réacteurs à eau sous pression sont constitués d'alliages à base de nickel. La surface d'échange associée à ces tubes représente environ 75% du circuit primaire. En s'oxydant au contact du milieu primaire, des produits de corrosion sont relâchés dans le circuit. Les phénomènes de relâchement des produits de corrosion et leurs activations dans le cœur du réacteur, sous flux neutronique, sont majoritairement responsables de la contamination radioactive du circuit primaire. La limitation de ce phénomène constitue un des enjeux industriels majeurs permettant de réduire la dosimétrie du personnel de maintenance intervenant dans le bâtiment réacteur des centrales nucléaires. Le contrôle et la modélisation d'un tel processus impliquent une compréhension détaillée des cinétiques de relâchement et des couches d'oxydes formées.

Le relâchement et la formation de la couche d'oxyde se formant à la surface interne des tubes, en alliage 690, sont fortement influencés par les paramètres matériaux du tube, ainsi que par les conditions physico-chimiques du milieu primaire. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de l'évolution des conditions thermiques et chimiques du fluide primaire lors des phases transitoires d'un redémarrage de réacteur après le remplacement du générateur de vapeur sur le comportement au relâchement et sur la formation des oxydes/hydroxydes en peau interne des tubes. En effet, la grande majorité des études ont été menées dans les conditions de fonctionnement pleine puissance d'un réacteur. Ce travail a pour but d'être le plus représentatif possible des conditions industrielles, pour cela l'étude est réalisée sur un tube industriel dans les conditions caractéristiques d'un redémarrage de réacteur dans une boucle d'essai expérimentale. La caractérisation fine de la surface interne du tube est effectuée avant et après oxydation à l'aide de plusieurs techniques (profilométrie, Raman, MEB-EDS, MEB-EBSD, MEB-FIB, MET, ToF-SIMS).

La couche d'oxyde natif est constituée d'une très fine couche (1-2 nm) de matrice oxydée, sans enrichissement particulier. Au cours du redémarrage, l'étape la plus critique vis-à-vis du relâchement s'est révélée être le passage de 170°C à 297°C. En effet, la majorité du métal est relâché dans le fluide au cours de cette étape. De plus, des essais isothermes, dans la gamme 25-325°C, ont démontrés que le relâchement le plus important se situe autour de 250°C. Jusqu'à 170°C, une fine couche d'oxyde de chrome amorphe est formée par la dissolution sélective du fer et du nickel. Lors de la montée en température, cette couche d'oxyde de chrome n'est pas suffisamment stable pour être protectrice et les phénomènes de diffusion s'activent. A 325°C, l'oxyde ne présente pas d'enrichissement particulier et correspond à une couche de métal oxydé, un équilibre s'établit et la vitesse de relâchement atteint un régime pseudo-stationnaire.

Mots clés : alliage 690, circuit primaire (REP), relâchement, corrosion, oxydation, mécanismes d'oxydation et de relâchement

ABSTRACT

Steam generator tubes in pressurized water reactors are made of nickel-based alloys. The exchange surface of these tubes represents nearly 75% of the primary circuit. Due to oxidation in primary environment, corrosion products are released into the circuit. The phenomenon of release of corrosion products and their activations in the core of reactor, after neutron flux exposure, are mainly responsible for radioactive contamination of the primary circuit. The limitation of this phenomenon represents one of the major industrial issues to reduce the radiation exposure of maintenance personnel during shutdown. The controlling and modelling of such phenomenon requires a detailed understanding of release kinetics and oxide layers formed.

The release and the oxide film formation, on the internal surface of 690 alloy tubes, are strongly impacted by the materials parameters of the tube, as well as by the physico-chemical conditions of the primary water. The objective of this work is to study the impact of thermal and chemical conditions during transient phases of the reactor restart after the replacement of steam generator on the release and on the formation of oxides/hydroxides. Usually, tubes are tested under conditions of nominal primary chemistry at constant high temperature. To be as representative as possible of industrial conditions, this study is carried out on an industrial tube under the conditions characteristic of a reactor restart in an experimental test loop. Fine characterizations of the internal surface of the tube are performed before and after oxidation using several techniques as profilometry, Raman, SEM-EDS, SEM-EBSD, SEM-FIB, TEM, ToF-SIMS.

The native oxide layer is formed of a very thin layer (1-2 nm) of oxidized matrix, without specific enrichment. During the restart, the most critical step for the release phenomenon is revealed from 170 ° C to 297 ° C. In fact, the majority of the metal is released into the fluid during this step. In addition, isothermal tests, between 25 ° C and 325 ° C, have shown that the most significant release is around 250 ° C. Up to 170 ° C, a thin layer of amorphous chromium oxide is formed by selective dissolution of iron and nickel. When the temperature rises, this chromium oxide layer is not stable enough to be protective and the diffusion phenomena are activated. At 325 ° C, the oxide does not exhibit any particular enrichment and corresponds to oxidized metal layer, an equilibrium is established and the rate of release reaches a pseudo-stationary regime.

Keywords: alloy 690, primary circuit (PWR), release, corrosion, oxidation, mechanisms of oxidation and release