

## Effets de l'irradiation

Dans les réacteurs nucléaires, les composants proches du combustible subissent l'irradiation par les neutrons produits lors de la réaction de fission de l'uranium. Ces neutrons couvrent un large spectre d'énergie comme le présente la Figure 5 [23]. Une énergie inférieure à un eV correspond aux neutrons thermiques ; au-dessus de 0,1 MeV environ, il s'agit de neutrons rapides et entre les deux on trouve les neutrons épithermiques. Dans les REP, des neutrons faisant partie de chaque catégorie sont présents.

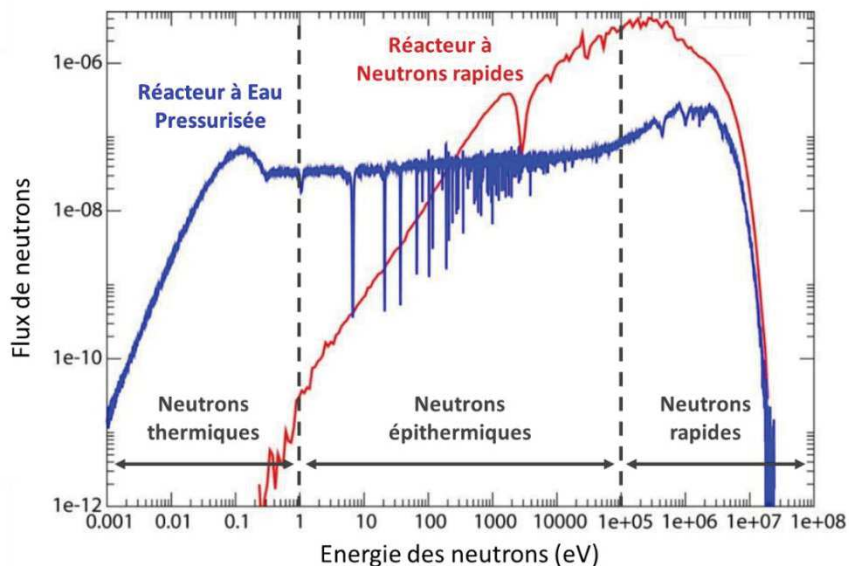


Figure 5 : Spectre énergétique des neutrons provenant de la fission dans un réacteur à eau pressurisée (REP) en bleu, et dans un réacteur à neutrons rapides en rouge [23]

Concernant le vocabulaire employé dans le cadre de l'irradiation neutronique (et de l'implantation ionique), on parle de dose d'irradiation pour définir la quantité totale de neutrons (ou autres particules) reçus par unité de surface du matériau considéré ( $\text{neutrons.cm}^{-2}$ ). Celle-ci est associée à un flux correspondant à la quantité de neutrons incidents par unité de surface et par seconde ( $\text{neutrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). On peut également parler de dose d'irradiation comme une mesure de l'endommagement provoqué par les particules incidentes. Dans ce cas, l'unité est le dpa, ou déplacements par atome, qui correspond au nombre de déplacements effectués par chacun des atomes du matériau au cours de l'irradiation. On parle de débit de dose ( $\text{dpa.s}^{-1}$ ) pour illustrer la vitesse d'endommagement des matériaux sous irradiation.

Les neutrons énergétiques produits par la réaction de fission entrent en collision avec les atomes qu'ils rencontrent et entraînent des modifications des milieux qu'ils traversent. Dans les REP, la température d'irradiation des aciers inoxydables austénitiques est en général comprise entre 285 et 340 °C. En dessous de 300 °C, les modifications microstructurales induites par irradiation sont dominées par la formation de nombreux petits amas de défauts et de petites boucles de dislocation. Lorsque la température augmente, d'autres défauts entrent en jeu : de plus grandes boucles de dislocation se forment, ainsi que des cavités, et de la ségrégation intergranulaire induite par l'irradiation est observée [14]. L'ensemble de ces défauts sera présenté plus loin dans ce chapitre.

#### I.1.a. Impact de l'irradiation neutronique sur le milieu primaire : radiolyse

Le premier milieu traversé par les neutrons est l'eau du milieu primaire. L'interaction des neutrons avec l'eau du milieu primaire entraîne la radiolyse de celle-ci et participe à la formation de différentes espèces : des radicaux ( $e^-_{aq}$ ,  $H\bullet$ ,  $OH\bullet$ ,  $HO_2\bullet$ ) et des molécules ( $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) pouvant être oxydants ou réducteurs.

Ce phénomène peut induire une variation du potentiel électrochimique du milieu. En effet, l'apport d'espèces oxydantes dans le milieu peut mener à une élévation du potentiel de corrosion et ainsi accroître la sensibilité à la Corrosion Sous Contrainte (CSC) des composants internes de cuve [10]. Dans les REP, la présence d'hydrogène dissous dans le milieu primaire favorise la formation par radiolyse d'espèces réductrices, contrairement aux Réacteurs à Eau Bouillante (REB), dans lesquels ce problème est de plus grande importance [11].

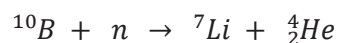
#### I.1.b. Impact sur le matériau

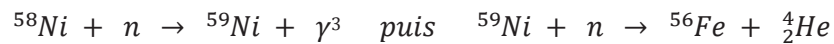
##### I.1.b.i. Interactions particule/particule

Au cours du fonctionnement d'un REP, dans les pièces en acier inoxydable proches du cœur du réacteur, les neutrons produits par la réaction de fission de l'uranium entrent en collision avec les atomes de l'alliage via différents types d'interactions :

- des réactions nucléaires,
- des interactions élastiques,
- des interactions inélastiques.

Lors d'une réaction nucléaire, un neutron incident entre en collision avec le noyau d'un atome de l'alliage. Suivant l'atome cible, cette collision peut engendrer une réaction de transmutation, modifiant la nature de l'atome cible et peut mener à la formation d'hélium. C'est le cas pour les aciers inoxydables, avec des collisions entre les neutrons et les atomes de bore et de nickel, via les réactions suivantes [10] :





L'hélium produit, peu soluble dans l'acier, peut s'accumuler au niveau de cavités formées par l'irradiation et donner naissance à des bulles d'hélium sous pression, pouvant contribuer au phénomène de gonflement du matériau. Ces réactions de transmutation sont la conséquence de collisions avec des neutrons de faible énergie, dits neutrons thermiques ( $\leq$  eV). Les neutrons de plus forte énergie ( $> 1$  MeV) peuvent produire, quant à eux, des atomes d'hydrogène par réaction de transmutation.

Les interactions inélastiques correspondent à l'absorption d'un neutron par un atome de l'alliage, qui se trouve ainsi dans un état excité. Celui-ci émet alors un autre neutron et, afin de retourner à un état d'équilibre, un ou plusieurs photons  $\gamma$ , menant à un échauffement localisé du matériau.

Enfin, dans le cadre d'interactions élastiques, lorsqu'un neutron entre en collision avec un atome du réseau, il lui transmet une partie de son énergie cinétique. Si celle-ci est inférieure à l'énergie limite de déplacement ( $E_d \approx 0,4$  eV pour le fer), l'atome vibre autour de sa position d'équilibre. Si elle est supérieure, l'atome est éjecté de sa position initiale dans le réseau cristallin. Il laisse derrière lui une lacune et entraîne la formation d'une paire lacune-interstitiel, dite paire de Frenkel [10]. Le premier atome éjecté est appelé Primary Knock-on Atom (PKA). Il entre ensuite en collision avec d'autres atomes du réseau et a encore souvent assez d'énergie pour créer de nouvelles paires de Frenkel, ce qui conduit à une cascade de collisions. Ces réactions sont extrêmement rapides (Tableau 2) ce qui ne permet pas de les observer expérimentalement.

Tableau 2 : Temps caractéristiques pour la création de défauts par irradiation [10]

Time (s)	Event	Result
$10^{-18}$	Energy transfer from the incident particle	Creation of a primary knock-on atom (PKA)
$10^{-13}$	Displacement of lattice atoms by the PKA	Displacement cascade
$10^{-11}$	Energy dissipation, spontaneous recombination and clustering	Stable Frenkel pairs (single interstitial atoms (SIA) and vacancies) and defect clusters
$> 10^{-8}$	Defect reactions by thermal migration	SIA and vacancy recombination, clustering, trapping, defect emission

La plupart de ces défauts ponctuels s'élimine en se recombinant. Pour le reste, une partie peut migrer jusqu'à des puits de défauts, comme les interfaces par exemple, et ainsi induire des phénomènes de ségrégation intergranulaire due à l'irradiation [10]. L'autre partie peut coalescer pour former des agrégats de quelques lacunes ou interstitiels à l'origine des différents défauts microstructuraux, tels que les black dots, les boucles de dislocation et les cavités. Ceux-ci peuvent conduire à la modification des propriétés mécaniques du matériau.

<sup>3</sup>  $\gamma$  : photon

## I.1.b.ii. Modifications de la microstructure

## ❖ Black dots et boucles de dislocation

Les « black dots » sont des défauts caractéristiques de l'irradiation à faible température (< 300-350 °C) et à faible dose. Ce sont des amas de défauts ponctuels qui apparaissent par Microscopie Electronique en Transmission (MET) sous forme de points noirs, d'où leur nom. Il s'agirait de très petites boucles de dislocation [24–27] ou de petits amas de lacunes [28] mais leur taille, inférieure à 2-3 nm, ne permet pas de déterminer avec certitude leur nature.

Les boucles de dislocation formées par irradiation aux neutrons sont des boucles fautées sessiles<sup>4</sup>, dites boucles de Frank. Celles-ci se forment directement, à partir de la cascade de collisions, dans les plans {111} dans un cristal cubique à faces centrées (cfc) et ont pour vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}/3 \langle 111 \rangle$ . D'après plusieurs études [24,25,29], il s'agit uniquement de boucles de dislocations de type interstitiel. Bruemmer *et al.* [14] expliquent ceci par la mobilité plus importante des interstitiels par rapport aux lacunes. Ceux-ci seraient donc capables de former de plus gros agrégats à l'origine de boucles de dislocation de taille plus importante (> 4-5 nm). Edwards *et al.* [26] suggèrent plutôt un mélange de boucles de type interstitiel et lacunaire, au moins pour des boucles de Frank allant jusqu'à 10 nm.

La densité et la taille des boucles de Frank dépendent de la température d'irradiation. Entre 300 °C et 350 °C, la densité de boucles de Frank est maximale comme l'illustre la Figure 6 [30].

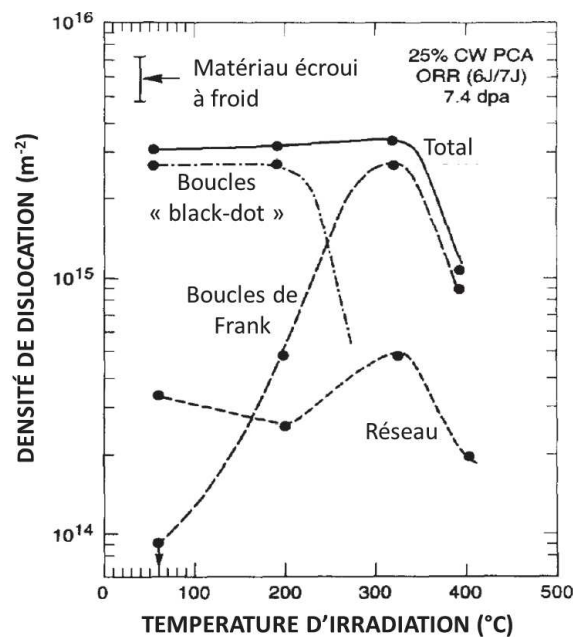


Figure 6 : Effet de la température d'irradiation sur la densité de dislocations totale et ses différentes contributions (petites boucles dites black-dots, boucles de Frank plus grandes et dislocations parfaites du réseau) dans un acier inoxydable austénitique écroui à froid (25%) et irradié aux neutrons à une dose de 7,4 dpa [30,31]

<sup>4</sup> Boucle fautée sessile : boucle de dislocation présentant une faute d'empilement dans le réseau cristallin et dont le vecteur de Burger, orienté perpendiculairement au joint de grains, ne permet pas le déplacement par glissement mais uniquement par montée de celle-ci.

Au-delà de ces températures, la chute du nombre de boucles s'accompagne d'une augmentation de leur taille jusqu'à ce qu'elles se défont pour former des boucles de dislocation parfaites et glissiles<sup>5</sup> de moindre énergie [14,31].

Un autre facteur ayant une influence sur les populations de boucles de Frank est la dose d'irradiation. En effet, à une température donnée, la taille des boucles augmente avec celle-ci jusqu'à atteindre une saturation autour de 5 dpa. Pour des températures d'irradiation comparables à celles existant dans les REP, la taille moyenne à saturation est d'environ 9-10 nm [14,26]. La densité des boucles est également impactée par la dose d'irradiation puisqu'on observe ici aussi une augmentation du nombre de boucles avec la dose puis une saturation à partir d'environ 1 dpa. On obtient alors une densité de boucles de Frank comprise entre  $10^{22}$  et  $10^{23}$  m<sup>-3</sup> [14,26,27]. L'évolution de ces deux paramètres est illustrée sur la Figure 7 [26].

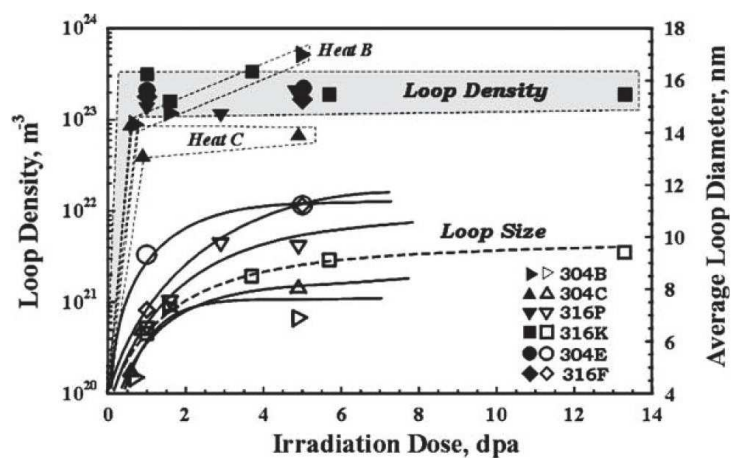


Figure 7 : Evolution de la densité (symboles pleins) et de la taille (symboles vides) des boucles de dislocation en fonction de la dose d'irradiation pour différentes coulées d'aciers inoxydables 304 et 316 irradiées dans le réacteur expérimental Barsebäck à 275°C [26]

De plus, certains éléments d'alliage peuvent également affecter la population de boucles de Frank. Par exemple, le phosphore, le titane et le niobium ont tendance à augmenter leur densité tout en réduisant leur taille [14].

#### ❖ Cavités

En plus de la formation de boucles de dislocation, les amas de lacunes induits par l'irradiation entraînent la formation de cavités. Celles-ci peuvent grossir par absorption d'autres lacunes ou rétrécir par émission de lacunes ou absorption d'interstitiels.

Si ces cavités contiennent un gaz dont la pression est suffisante (supérieure à la tension de surface de la cavité), on les appelle des bulles. Le gaz, comme l'hélium provenant des réactions de transmutation par exemple, stabilise les petites cavités. Cavités et bulles peuvent coexister mais sur une plage de température qui dépend fortement du rapport He/dpa, du débit de dose (dpa.s<sup>-1</sup>) et de la composition de l'alliage [31].

<sup>5</sup> Boucle défectée glissile : boucle de dislocation ne présentant pas de faute d'empilement et dont le vecteur de Burger, contenu dans le plan du joint de grains, permet le glissement de celle-ci.

Les cavités et les bulles sont généralement observées pour des températures d'irradiation supérieures à 300 °C [25,26,30]. Elles sont alors en nombre assez important, autour de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour les bulles et  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  pour les cavités, et leur taille moyenne dépasse rarement 5 nm. A partir de 400 °C, leur densité diminue rapidement avec l'augmentation de la température, comme le montre la Figure 8 extraite des travaux de Zinkle *et al.* [31] et réunissant plusieurs résultats de la littérature.

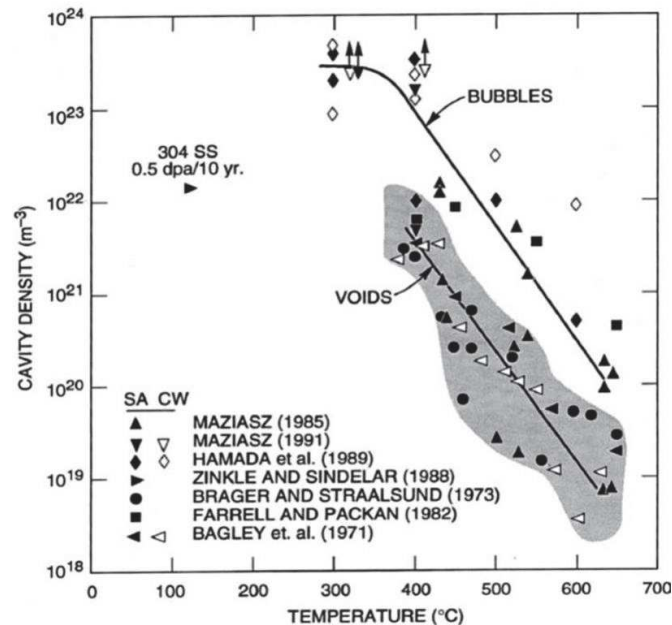


Figure 8 : Effet de la température d'irradiation sur la densité de cavités (voids) et de bulles (bubbles) dans des aciers inoxydables irradiés aux neutrons [31]

La dose d'irradiation ainsi que le débit de dose ont également un impact sur la population de cavités. Plus la dose est importante, plus la densité de cavités est importante. De plus, Allen *et al.* et Okita *et al.* [32,33] ont montré, pour des aciers austénitiques Fe-Cr-Ni irradiés en réacteur à neutrons rapides autour de 400 °C, que la densité des cavités et leur taille augmentent en diminuant le débit de dose. En effet, un faible débit de dose promouvrait la germination et la croissance des cavités.

### I.1.b.iii. Modifications chimiques

#### ❖ Ségrégation induite par l'irradiation (RIS)

La production de défauts ponctuels par irradiation et leur migration vers des puits de défauts conduisent à des phénomènes de ségrégation induite par l'irradiation (en anglais, RIS pour *Radiation-Induced Segregation*).

Deux mécanismes de RIS, décrits plus bas, ont été particulièrement mis en avant dans la littérature [10,14,34] :

- l'effet Kirkendall inverse,
- l'association d'interstitiels.

➤ L'effet Kirkendall inverse

Ce mécanisme de RIS est de type lacunaire. Les lacunes induites par l'irradiation migrant, pour des raisons énergétiques, vers un puits de défauts (comme un joint de grains par exemple) entraînent un flux contraire et égal d'atomes depuis ce puits vers la matrice (Figure 9-a)). Certains éléments migrent plus rapidement que d'autres via les lacunes ce qui provoque un appauvrissement de ceux-ci au niveau du puits, et inversement.

Pour un acier inoxydable austénitiques, on retrouve ainsi un enrichissement en Ni et des appauvrissements en Fe et Cr aux joints de grains.

➤ Le mécanisme d'association d'interstitiels

Ce deuxième mécanisme est basé sur des interactions élastiques entre un atome de l'alliage et un interstitiel qui créent ainsi des complexes « soluté-interstitiel ». Ce mécanisme s'applique particulièrement aux éléments de petite taille comme Si et P, plus prompts à se lier avec les interstitiels. Ces derniers migrent vers un puits de défauts en entraînant les solutés (Figure 9-b)). Au niveau du puits, les défauts s'éliminent, conduisant ainsi à un enrichissement local en soluté.

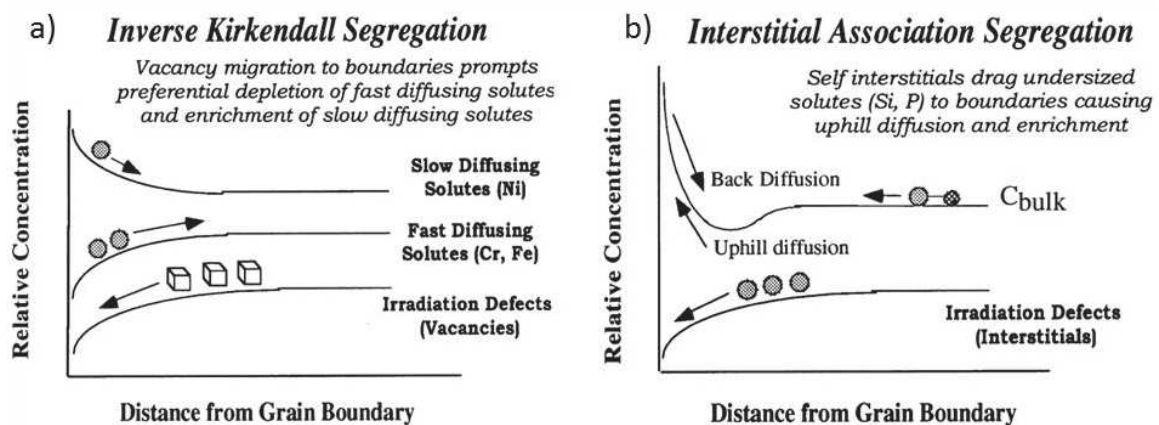


Figure 9 : Représentation schématique des deux mécanismes de RIS : a) l'effet Kirkendall inverse et b) l'association d'interstitiels [14]

Pour Allen *et al.* [35], le mécanisme prédominant dans les phénomènes de RIS est de type lacunaire par effet Kirkendall inverse ce qu'ils ont démontré en analysant 7 nuances différentes d'aciers Fe-Cr-Ni irradiés aux protons.

La ségrégation induite par l'irradiation n'a pas une évolution linéaire avec la température. En effet, d'après Was [10], pour une faible température d'irradiation, la faible mobilité des lacunes créées par l'irradiation induit une concentration importante de celles-ci dans le matériau ce qui va rendre prédominant le phénomène de recombinaison des défauts. Ceci va diminuer le flux de défauts vers les puits, et ainsi, ne pas donner lieu à une ségrégation particulière. En revanche, lorsqu'on augmente la température d'irradiation, la mobilité des défauts augmente ce qui va permettre à ceux-ci de migrer rapidement depuis leur point d'origine vers des puits de défauts entraînant une diminution de leur concentration dans l'alliage à un temps  $t$  et donc de leur vitesse de recombinaison. Le flux de défauts vers les puits est ainsi plus important et conduit à une ségrégation marquée. Enfin à haute température, la forte concentration en lacunes thermiques induit une vitesse

de diffusion des éléments d'alliages élevée et donc la possibilité d'une réhomogénéisation de la composition chimique par « rétro-diffusion » des éléments d'alliages ségrégués du fait du gradient de concentration. La présence des lacunes thermiques entraîne également une vitesse de recombinaison élevée et donc une diminution des flux de défauts vers les puits. Ces deux phénomènes combinés mènent à la diminution de la ségrégation au niveau des puits de défauts à haute température. L'évolution de la ségrégation en fonction de la température d'irradiation est illustrée sur la Figure 10 [10].

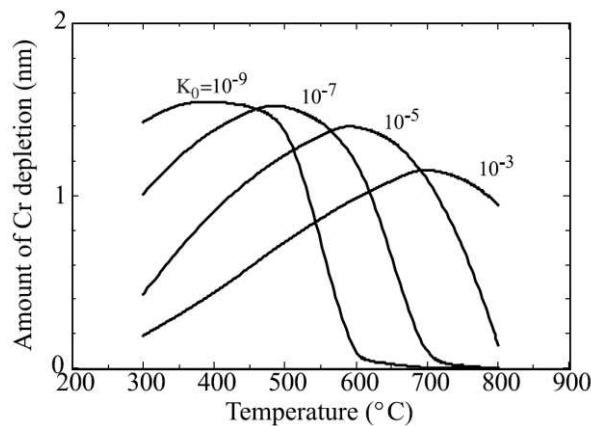


Figure 10 : Evolution de la largeur de la zone appauvrie en chrome aux joints de grains en fonction de la température d'irradiation et du débit de dose dans un acier ternaire Fe-20Cr-9Ni ( $K_0$  : taux de génération de défauts ponctuels lié au débit de dose) [10] (données calculées [36])

De plus, la Figure 10 met également en évidence le rôle du débit de dose sur la ségrégation. En effet, en diminuant la vitesse de création des défauts (facteur  $K_0$ ), on décale la largeur maximale de la zone appauvrie en chrome aux joints de grains vers les températures plus faibles. Was [10] explique cela de la manière suivante. En se plaçant à une température donnée, un débit de dose plus faible implique une création de lacunes et d'interstitiels plus lente, espacée dans le temps et dans l'espace. Sachant que ces défauts ont la même mobilité thermique que ceux créés à plus forte dose, la probabilité de trouver un puits de défauts par rapport à celle de se recombinaison est accrue dans le cas du faible débit de dose. Ainsi, en considérant uniquement les phénomènes se déroulant à faible et moyenne températures (cf. plus haut), une vitesse de création de défauts ponctuels faible tend à augmenter l'importance des puits par rapport aux recombinaisons et donc induit une ségrégation plus importante. Ce résultat a été mis en évidence expérimentalement par Allen *et al.* [32] dans un acier 304 irradié dans l'EBR-II (Experimental Breeder Reactor-II) entre 380 et 390 °C pour des doses comprises entre 10 et 20 dpa.

Concernant les aciers inoxydables, la majorité des études rapporte un enrichissement en nickel et en silicium ainsi qu'un appauvrissement en chrome et en molybdène au niveau des joints de grains après irradiation aux températures de fonctionnement d'un REP. La largeur de la zone modifiée chimiquement, en volume de part et d'autre du joint de grains, est généralement comprise entre 5 et 10 nm [37] comme le montre la Figure 11 [38].



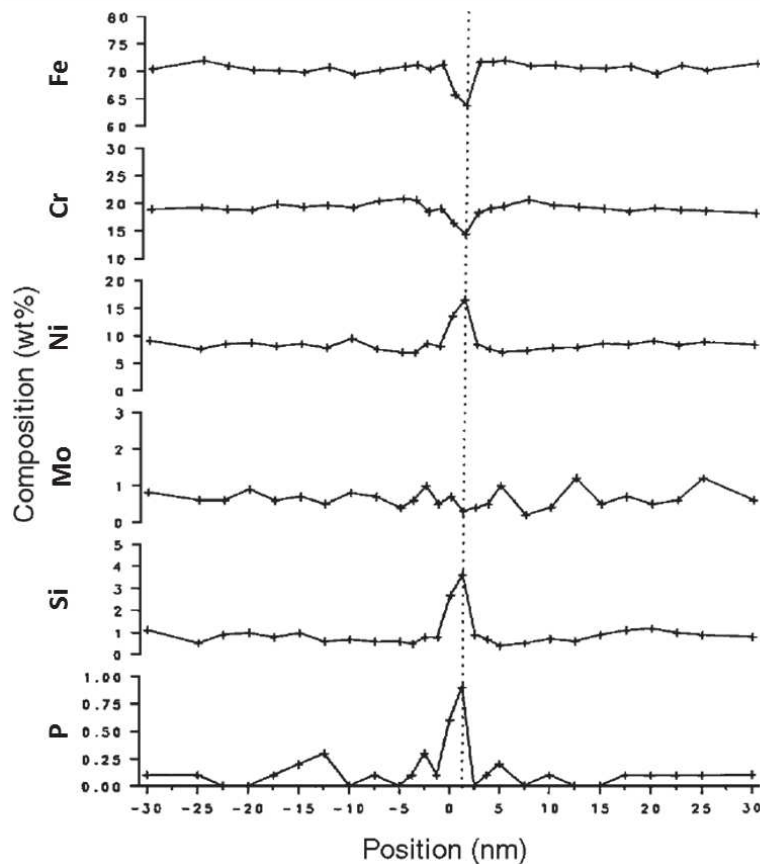


Figure 11 : Profils de concentration EDX réalisés sur un échantillon d'acier inoxydable 304 au niveau d'un joint de grains après exposition dans le réacteur expérimental Barsebäck (REB) à 275 °C (dose  $\approx 10^{22}$  n.cm<sup>-2</sup>,  $E > 1$  MeV) [38]

En plus de la ségrégation induite par l'irradiation au niveau des joints de grains, Kenik et Hojou [39] ont mis en évidence dans un acier inoxydable irradié aux neutrons (15 dpa à 520 °C) la présence de ségrégation au niveau des boucles de dislocation dont la taille dépasse une quarantaine de nanomètres. Ils ont pu voir sur les plus grandes boucles (> 80 nm) des enrichissements importants en nickel, de l'ordre de 3,5 fois la quantité moyenne de nickel dans la matrice, et en silicium ( $\approx 3$  fois la quantité dans la matrice) et des appauvrissements en fer ( $\approx 0,6$  fois la quantité dans la matrice) et en chrome, environ moitié moins que la teneur en chrome dans la matrice. La RIS au niveau des boucles de dislocation a également été observée dans les travaux de Dong *et al.* après des irradiations autour de 450 °C (0,4 et 28 dpa) et dans ceux de Fujii et Fukuya après des irradiations à 305 °C (74 dpa) [40,41].

#### ❖ Précipitation

Le phénomène de précipitation mis en évidence dans des matériaux irradiés peut être en partie induit par les flux de défauts ponctuels intervenant dans la RIS. En effet, un enrichissement en certains éléments d'alliage peut mener à la précipitation de différentes phases si la concentration locale en soluté dépasse sa limite de solubilité dans la matrice. Des phases dont la précipitation est facilitée ou retardée par l'irradiation peuvent apparaître, de même que des phases dont la composition change légèrement par rapport à leur équivalent après traitement thermique ou encore

des phases qui ne se forment pas habituellement lors d'un traitement thermique comme  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) ou encore la phase G ( $\text{M}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$  avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  ou  $\text{Ti}$ ) [31].

D'après plusieurs auteurs [14,42], la précipitation dans les conditions normales de fonctionnement d'un REP, c'est-à-dire en dessous de 400 °C, est peu probable.

Cependant, Edwards *et al.* [43] ont mis en évidence dans une vis en acier 316 irradiée en REP (Tihange, 12,2 dpa, 343 °C) la présence de précipités fins de  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) avec une densité de  $0,6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et une taille moyenne de 3 nm comme illustré sur la Figure 12. Ils ont également observé d'autres précipités en moins grande quantité mais de taille plus importante ( $\approx 8,5 \text{ nm}$ ) qu'ils n'ont pas pu identifier avec certitude. D'après les auteurs, en se basant sur les travaux de Hashimoto *et al.* et Bond *et al.* [44,45], il pourrait s'agir de carbures.

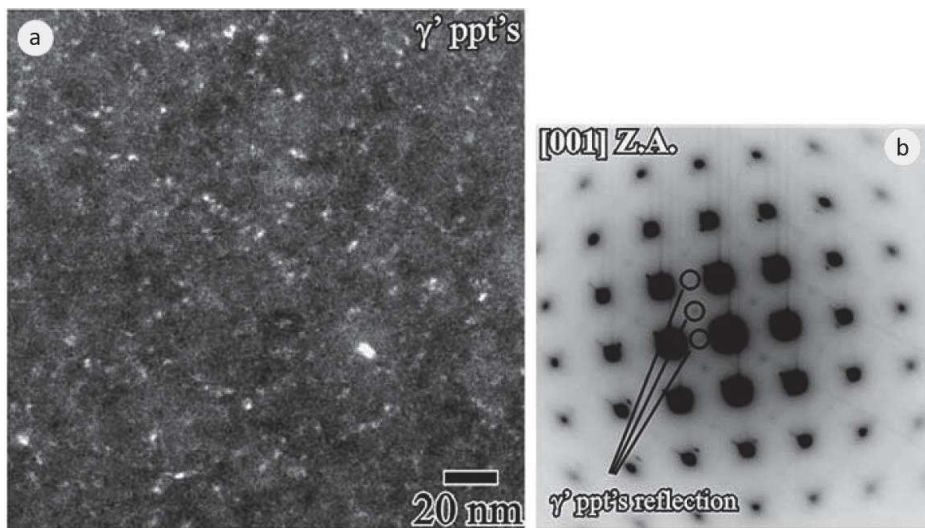


Figure 12 : a) Fins précipités de la phase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) imagés au MET et b) cliché de diffraction associé obtenus sur un acier 316 irradié en REP (12,2 dpa, 343 °C) [43]

Isobe *et al.* [46] ont, de leur côté, observé une grande quantité de petits précipités de phase G ( $\text{M}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ) dans un acier de type AISI 304 irradié à 20,5 dpa et 370-375 °C et à très faible débit de dose ( $10^8$ - $10^9 \text{ dpa.s}^{-1}$ ). Leur étude montre l'influence du débit de dose sur la précipitation sous irradiation car, dans les mêmes conditions d'irradiation, mais avec un débit de dose plus élevé, la présence de ces précipités n'a pas été rapportée.

A plus haute température, plusieurs types de précipités se forment tels des phases de Laves et des carbures. Comme le montre la Figure 13 [10], la température d'irradiation est un facteur clé dans la précipitation de nouvelles phases, tout comme la dose reçue.

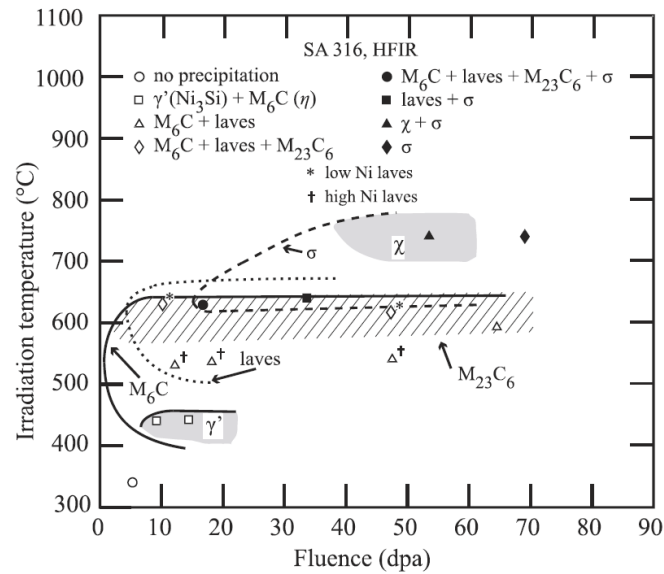


Figure 13 : Influence de la température et de la dose sur la formation de précipités dans un acier inoxydable 316 recuit irradié dans HFIR (High Flux Isotope Reactor, USA) [10]

### I.1.c. Utilisation de l'implantation ionique pour simuler l'irradiation neutronique

L'étude de l'irradiation par les neutrons des matériaux présents dans le cœur des REP, comme les internes de cuve, demande beaucoup de temps et de ressources et est surtout problématique du fait de l'activation de la matière. En effet, pour réaliser des échantillons irradiés en conditions réelles, il faut compter 1 à 3 ans en réacteur expérimental ( $\approx 1$  dpa) puis plusieurs années pour pouvoir analyser l'échantillon et exploiter les données à cause de l'activation (conditionnement, transport et équipements spécifiques...). Ainsi, des alternatives ont été trouvées afin de faciliter l'étude des effets de l'irradiation sur les propriétés mécaniques, la corrosion... Il s'agit de l'implantation de particules chargées. En effet, l'implantation d'électrons, d'ions légers ou d'ions lourds permet de simuler les effets de l'irradiation neutronique en permettant des expériences plus rapides (de quelques heures à quelques jours suivant les particules choisies et les dose et flux visés) et plus faciles à réaliser et des échantillons plus faciles à manipuler par la suite (pas ou peu de problème d'activation de la matière).

Cependant, afin d'être en adéquation avec l'irradiation neutronique, les conditions d'implantation ionique doivent être bien contrôlées que ce soit au niveau de la particule choisie, de la dose ou de la température d'implantation. Les deux principaux critères de comparaison entre irradiation neutronique et implantation ionique sont la ségrégation aux joints de grains et la microstructure d'irradiation (nature, taille et densité des boucles de dislocation, black dots, cavités ou réseau de dislocations).

Quel que soit le type de particules choisi, il existe une différence principale avec les neutrons qui est la profondeur de pénétration dans le matériau. En effet, grâce à leur neutralité électrique et leur petite taille, les neutrons peuvent pénétrer dans le matériau sur de grandes profondeurs, allant jusqu'à plusieurs millimètres. Ce n'est pas le cas des ions légers et lourds qui subissent une perte d'énergie électronique élevée et sont donc rapidement ralentis et stoppés. L'énergie des particules incidentes n'a pas d'influence sur la microstructure d'irradiation mais elle a un effet important sur

leur profondeur de pénétration, généralement comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$  pour les ions légers et lourds, comme l'illustre la Figure 14 [10] sur laquelle sont comparées les profondeurs de pénétration d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  à 5 MeV, de protons à 3,2 MeV et de neutrons à 1 MeV dans un acier inoxydable. On remarque également sur cette figure que le nombre de dpa créé par un ion lourd est supérieur d'un à trois ordres de grandeur par rapport à celui induit par un proton qui est lui-même environ trois ordres de grandeur supérieurs au nombre de dpa créés par un neutron. Ceci s'explique d'une part par la taille et la charge des particules et d'autre part par leur énergie, plus importante pour les ions, et particulièrement les ions lourds, ce qui permet plus de collisions avant que ceux-ci ne soient stoppés. Enfin, on peut voir que la forme des profils n'est pas la même suivant la particule incidente. Les neutrons donnent lieu à un profil d'endommagement homogène sur les distances comparées ici, les protons présentent un profil quasi homogène avant un pic d'endommagement proche de leur profondeur de pénétration maximale et le profil de dommage induit par les ions lourds, comme le nickel, ne présente pas de plateau homogène proche de la surface mais une augmentation est visible jusqu'à arriver à un maximum, le pic d'endommagement, avant de décroître rapidement.

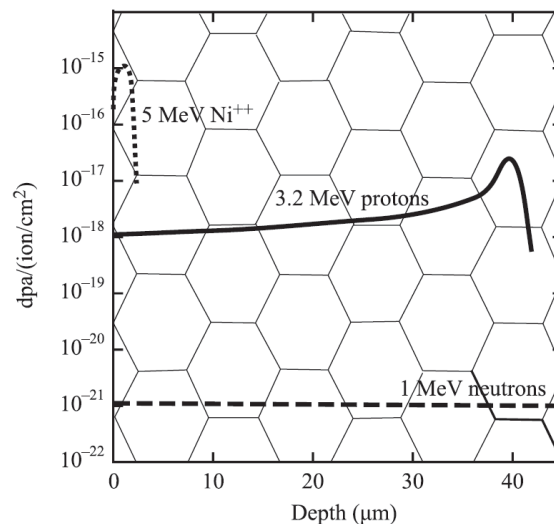


Figure 14 : Comparaison des profils de dommages obtenus pour des neutrons (1 MeV), des protons (3,2 MeV) et d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  (5 MeV) dans un acier inoxydable [10]

Was a listé dans son ouvrage [10], les avantages et inconvénients de l'implantation de chaque type de particules (électrons, ions lourds et protons) en comparaison avec l'irradiation neutronique. On peut retenir que les ions lourds ont l'avantage de nécessiter des temps courts d'implantation du fait de leur débit de dose important. L'implantation aux protons demande, quant à elle, plus de temps pour atteindre la même dose finale mais a une plus grande profondeur de pénétration ainsi qu'un profil homogène de dommages sur plusieurs microns (Figure 14). Par ailleurs, l'implantation d'ions peut potentiellement induire une modification de composition chimique du matériau implanté mais ce problème peut être limité en choisissant un ion correspondant à l'élément de base de l'alliage.

L'utilisation des ions entraîne un débit de dose beaucoup plus important que l'irradiation aux neutrons (ions lourds :  $10^{-4}$  dpa. $\text{s}^{-1}$ , protons :  $10^{-6}$  dpa. $\text{s}^{-1}$ , neutrons :  $10^{-8}$  dpa. $\text{s}^{-1}$ ). Pour compenser les effets de ce débit de dose élevé, les ions sont implantés à plus haute température afin d'augmenter la vitesse de recombinaison / annihilation des défauts ponctuels et ainsi contrebalancer la création plus rapide de ceux-ci afin d'obtenir des conditions plus proches de celles de l'irradiation neutronique [47–51].

Concernant les effets de l'implantation ionique par rapport à l'irradiation neutronique, il a été montré que l'implantation de protons permet de reproduire le phénomène de RIS dans des aciers inoxydables. En effet, Was *et al.*, dans leur étude comparative entre protons et neutrons [48], ont observé une ségrégation de Cr, Ni, Si et Mo aux joints de grains d'aciers 304 et 316 irradiés aux protons à 360°C, tout à fait similaire à celle induite par les neutrons. Ce résultat est appuyé par les travaux de Jiao *et al.* [49] sur un acier 304 implanté dans les mêmes conditions.

Was *et al.* [48] et Gan *et al.* [47] ont mis en évidence la présence de boucles de dislocation dans des aciers inoxydables implantés aux protons 3,2 MeV à 360 °C. L'évolution de ces défauts avec la dose d'implantation est similaire à celle observée dans le même type d'acier irradié aux neutrons dans leur étude. Was a estimé une taille des boucles à saturation un peu plus importante et une densité environ trois fois supérieure dans le cas des neutrons à 275 °C mais les résultats restent très cohérents comme l'illustre la Figure 15 [48].

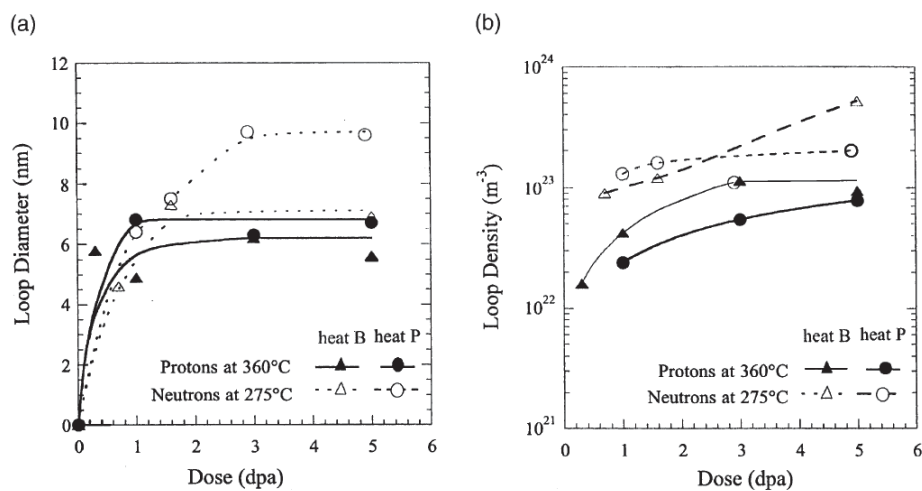


Figure 15 : Evolution a) du diamètre et b) de la densité des boucles de dislocation en fonction de la dose dans des aciers 304 (triangles) et 316 (ronds) irradiés aux neutrons à 275 °C (symboles vides) ou aux protons à 360 °C (symboles pleins) [48]

Gan *et al.* [47] ont également montré que la population de cavités induites par irradiation aux neutrons à 390 °C, et son évolution en fonction de la dose reçue, sont reproductibles par implantation de protons à 400 °C. La Figure 16 montre également que l'évolution des densités de boucles de dislocation et de cavités avec la température d'irradiation sont en accord entre neutrons et protons [47].

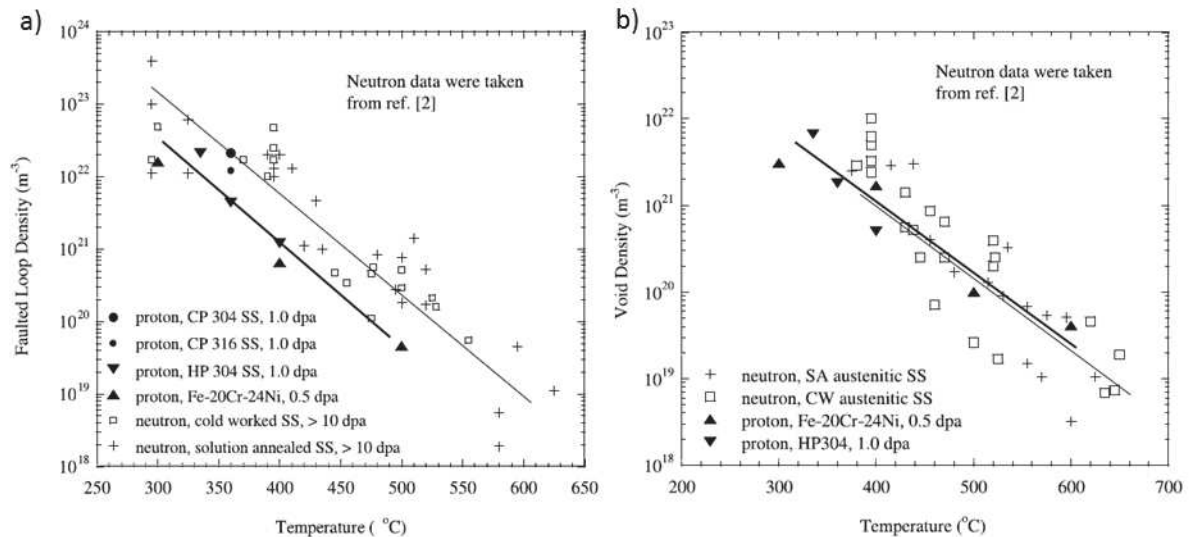


Figure 16 : Evolution de la densité a) de boucles de dislocation et b) de cavités en fonction de la température d'irradiation dans des aciers inoxydables irradiés aux neutrons (symboles vides) ou aux protons (symboles pleins) [47]

Concernant l'utilisation d'ions lourds pour simuler les effets de l'irradiation neutronique, plusieurs auteurs ont mis en évidence que les populations de défauts d'implantation obtenues (boucles de dislocation et cavités) sont en accord avec celles induites par l'irradiation aux neutrons [50–55]. Chen *et al.* [50] ont réalisé des implantations d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de 3 MeV à 400 °C jusqu'à une dose au pic d'endommagement de 5 dpa ( $4 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>) sur un acier inoxydable 316L. Grâce à une caractérisation des boucles de dislocation induites par l'implantation en fonction de la profondeur, ils ont pu mettre en évidence une répartition inhomogène de ces défauts dans la profondeur. Leur densité augmente jusqu'à atteindre un maximum au niveau du pic de dpa avant de diminuer rapidement, comme présenté sur la Figure 17 et en accord avec le profil d'endommagement décrit plus haut (Figure 14). De plus, l'ordre de grandeur de la densité de boucles de dislocation induites dans ces conditions d'implantation, autour de  $10^{22}$  m<sup>-3</sup>, est cohérent avec ce que l'on peut trouver pour des implantations neutroniques au-dessus de 300 °C, de même que leur taille moyenne d'environ 10 nm.

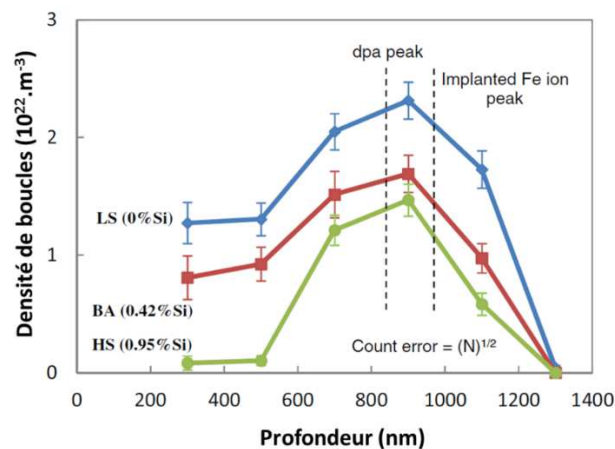


Figure 17 : Evolution depuis la surface implantée de la densité de boucles de dislocation induites par implantation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  - 3 MeV à 400 °C avec une dose d'environ 5 dpa au pic dans trois aciers inoxydables 316L modèles contenant 0 % mass. de Si (LS, courbe bleue), 0,42 % mass. de Si (BA, courbe rouge) et 0,95 % mass. de Si (HS, courbe verte) [50]

Selon la température d'implantation choisie, la densité et la taille des boucles de dislocation peut varier. En effet, lorsque l'on augmente celle-ci, la densité de boucles a tendance à diminuer en même temps que leur taille augmente. Miura *et al.* [52] ont réalisé des implantations d'ions Fe<sup>2+</sup> (2,8 MeV) à 300 °C sur des aciers inoxydables 304 et 316 recuits. Dans la zone du maximum de défauts, la dose a été estimée à 5 dpa et la densité de boucles de dislocation est comprise entre 1 et 2 x 10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup> avec une taille moyenne de 10-12 nm. Dans les travaux de Gupta *et al.* [51,55], les implantations d'ions Fe<sup>5+</sup> (10 MeV) à 450 °C ont mené à une densité de boucles d'environ 5 x 10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup> avec une taille moyenne de 13,4 nm. Ces mesures ont été faites dans une zone où la dose est également estimée à 5 dpa, mais en surface, ce qui pourrait peut-être participer à la diminution de la densité de boucles par un effet d'annihilation de celles-ci par la surface. Enfin, entre ces deux températures d'implantation, Etienne *et al.* [53,56] ont fait le choix d'implantations d'ions Fe<sup>+</sup> (160 keV) à 350 °C pour atteindre une dose d'environ 5 dpa et ont obtenu une densité de boucles intermédiaire, d'environ 4,1 x 10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>. En revanche, la taille moyenne des boucles mesurée dans cette dernière étude est d'environ 8 nm, ce qui est inférieur à celle obtenue par Miura *et al.* Ainsi, une augmentation de la température d'implantation (au-dessus de 300 °C) entraîne effectivement une diminution de la densité de boucles de dislocation dans les aciers inoxydables ce qui est similaire aux résultats de la littérature sur les irradiations neutroniques (Figure 6).

Par ailleurs, les travaux de Miura *et al.* et Le Millier (implantation de Ni<sup>2+</sup> à 500 keV à 500 °C dans un acier inoxydable 304L pour une dose de 2 dpa) ont également mis en évidence la présence de cavités dues à l'implantation ionique [52,54]. Pour Miura *et al.* [52], l'implantation d'ions Fe<sup>2+</sup> (2,8 MeV) à 300 °C a donné naissance, dans la zone d'endommagement maximum, à 1,6 x 10<sup>24</sup> cavités.m<sup>-3</sup> dans l'acier inoxydable 304 et 6,7 x 10<sup>23</sup> dans le 316, avec une taille moyenne de 1,5 nm et 1,2 nm respectivement. Le Millier a réalisé des implantations d'ions Ni<sup>2+</sup> (500 keV) à 500 °C dans un acier inoxydable 304L pour une dose de 2 dpa. Elle a observé une population de cavités d'une densité de 8,5 x 10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup> avec une taille moyenne de 2,5 nm.

#### I.1.d. Bilan

Cette première partie a permis de décrire les effets de l'irradiation neutronique sur le milieu primaire des REP et sur les matériaux exposés. Les neutrons résultant de la réaction de fission de l'uranium entrent en collision avec les atomes du milieu traversé. Dans le milieu primaire, cela donne lieu à la radiolyse de l'eau et dans les alliages métalliques, à la création de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels). Ces derniers sont à l'origine de modifications microstructurales et chimiques du matériau telles que :

- La formation de boucles de dislocation,
- La formation de cavités,
- La ségrégation induite par l'irradiation (RIS),
- La précipitation de phases nouvelles ou non.

Cette partie a également mis l'accent sur l'implantation ionique, très utilisée pour étudier le comportement des matériaux irradiés en réacteur. Elle permet principalement de ne pas (ou peu)

activer la matière tout en créant des défauts, tels que les boucles de dislocation et les cavités, similaires en termes de nature, densité et taille, à ceux induits par l'irradiation neutronique.

## I.2. Oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire nominal

Dans cette partie, les différentes caractéristiques des couches d'oxyde et les facteurs ayant une influence sur l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP vont être détaillés. En effet, ces aciers, considérés comme résistants à l'oxydation même en milieu primaire, s'oxydent tout de même de manière généralisée en formant un oxyde « protecteur » à leur surface. Cependant, du fait d'un couplage oxydation / contrainte, les aciers inoxydables austénitiques peuvent être sensibles à la CSC et se corroder de manière localisée. Dans ce qui suit, on ne s'intéresse qu'à la corrosion généralisée de surface du matériau.

### I.2.a. Oxydation des aciers inoxydables austénitiques non irradiés

#### I.2.a.i. Nature de l'oxyde

L'ensemble des études concernant l'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire des réacteurs à eau légère (REP) [57–62] rapporte la formation en surface d'un oxyde duplex avec une couche interne continue et riche en chrome et une couche externe formée de cristallites riches en fer, comme illustré sur la Figure 18. Certaines études rapportent un caractère duplex de l'oxyde interne et une zone enrichie en nickel dans l'alliage sous l'oxyde. Ces points sont détaillés ci-après.

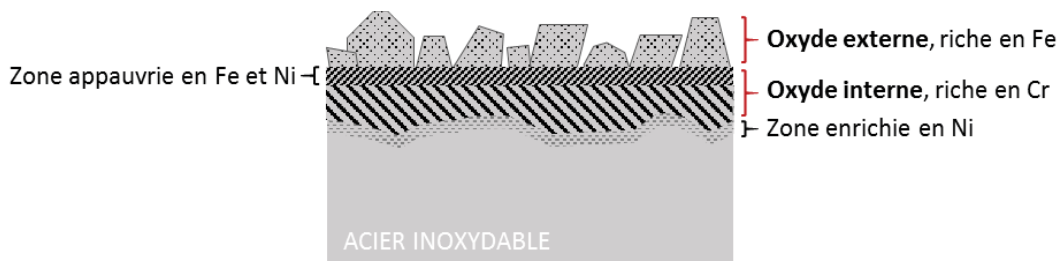


Figure 18 : Représentation schématique de la couche d'oxyde duplex formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP

#### ❖ Couche externe

La couche d'oxyde externe formée sur un acier inoxydable austénitique en milieu primaire des REP est non continue et se compose de cristallites de taille variant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. Ce sont des spinelles, principalement de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou des spinelles mixtes de fer et de nickel [57–59,61–63]. Cette couche d'oxyde externe, discontinue, est non protectrice vis-à-vis de la corrosion du métal sous-jacent, contrairement à la couche interne [57].



## ❖ Couche interne

La couche interne est de type spinelle, riche en chrome, mais sa stœchiométrie est variable d'une étude à l'autre et au sein même de la couche [63]. En effet, Lister *et al.* [57] ainsi que Terachi *et al.* [59] ont caractérisé dans leurs études sur l'oxydation d'aciers 304 et 316 respectivement, une couche interne de chromite de fer,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , alors que pour Soulas *et al.* [61], qui ont étudié des temps d'oxydation très courts, il s'agit plutôt de  $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ . D'autres auteurs [64] parlent également de spinelle mêlant fer, chrome et nickel.

Han *et al.* [63] ont étudié l'oxydation en milieu primaire simulé des REP d'échantillons d'acier 316L présentant des préparations de surface différentes. Pour les échantillons polis au papier SiC 600 et à la pâte diamantée 1  $\mu\text{m}$ , ils ont mis en évidence une couche d'oxyde interne inhomogène chimiquement. A l'interface oxyde interne – oxyde externe, la couche interne est enrichie en Cr et appauvrie en Fe et en Ni (Figure 19, b)) et apparaît avec un contraste plus sombre sur les images prises au microscope électronique en transmission (STEM-HAADF<sup>6</sup>) (Figure 19, a)). Les auteurs font l'hypothèse que cela serait dû à une plus forte densité de courts-circuits de diffusion (dislocations, joints de grains) présents avant oxydation en surface de l'alliage, permettant aux atomes de Fe et de Ni de diffuser plus rapidement au premier stade d'oxydation. Ces courts-circuits proviendraient de l'érouissage non homogène du matériau lors de la préparation initiale. Cette hypothèse n'explique cependant pas pourquoi ils observent ce phénomène, bien que de manière moins marquée, pour un échantillon poli électrolytiquement, supposé sans érouissage de surface.

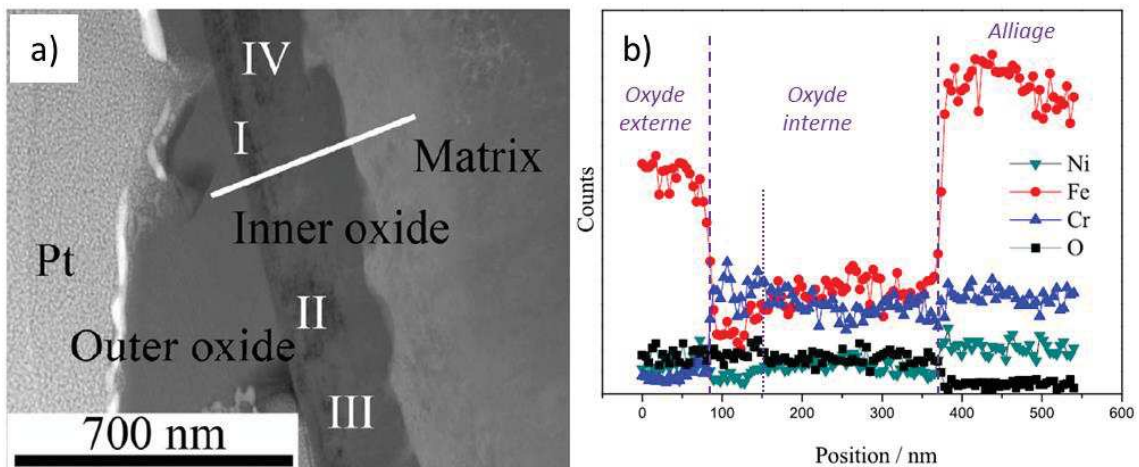


Figure 19 : a) Micrographie STEM-HAADF de la couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable 316L (poli jusqu'au micron à la pâte diamantée) après 500 h d'exposition en milieu primaire simulé des REP (310 °C). Les marqueurs I, II, III et IV sont placés sur des zones de contraste plus sombre (inhomogénéité chimique) ; b) Profils EDS traversant l'oxyde suivant le trait blanc sur a) [63]

Dans ses travaux de thèse, Marie Dumerval [19] a également observé une couche d'oxyde interne duplex, similaire à celle décrite par Han, sur un acier inoxydable 316L poli jusqu'à la silice colloïdale (0,04  $\mu\text{m}$ ) après 600 h d'exposition en milieu primaire simulé des REP (325 °C).

<sup>6</sup> STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy - High-Angle Annular Dark Field) : analyse des électrons diffusés de manière inélastique à grands angles à l'aide d'un détecteur annulaire de fond sombre grâce au MET en mode balayage permettant d'obtenir des informations chimiques (contraste de numéro atomique)

D'autres auteurs, sans évoquer ce phénomène, décrivent une couche d'oxyde interne formée de grains mesurant une dizaine de nanomètres [59,62].

De plus, Terachi *et al.* [59] et Soulas *et al.* [61] ont mis en évidence un enrichissement en nickel dans l'alliage à l'interface oxyde interne – métal après exposition d'un acier inoxydable 316 en milieu primaire simulé. Ceci a été confirmé par Lozano-Perez *et al.* [60] grâce à des analyses par sonde atomique tomographique et par Perrin *et al.* [62] sur le même type d'acier. De la même façon, des enrichissements en nickel ont également été observés en avant de fissures de CSC induites lors d'essais en milieu primaire des REP et au niveau des joints de grains non fissurés avec pénétration d'oxyde intergranulaire [59,65–67]. L'hypothèse avancée par Lozano-Perez *et al.* [66] et Kruska *et al.* [67] pour expliquer ce phénomène est le fait que, lors de la formation de la couche interne riche en chrome, le fer diffuse vers la surface mais le nickel reste lui immobile jusqu'à une certaine concentration en oxygène (20 % at.), puis il est repoussé vers l'alliage par la croissance de l'oxyde et s'accumule à l'interface oxyde - métal et particulièrement aux joints de grains si oxydation de ceux-ci. Perrin *et al.* [62] évoque également le fait que cette accumulation, qui peut atteindre 20 % mass. alors que la teneur en nickel dans l'alliage n'est que de 12 % mass., serait liée à la présence d'une zone de défauts (nature non précisée) sous l'oxyde, visibles par MET.

#### I.2.a.ii. Mécanismes de croissance de l'oxyde duplex

Dès les premières minutes d'oxydation d'un acier inoxydable austénitique en milieu primaire, l'oxyde croît de manière duplex comme l'ont mis en évidence Soulas *et al.* dans leurs travaux [61]. Plusieurs théories sur les mécanismes de croissance de cet oxyde ont été proposées. Robertson [68], dans les années 90, a attribué la croissance de l'oxyde interne à l'entrée d'eau par les micropores de l'oxyde, et celle de l'oxyde externe à la diffusion d'ions métalliques à travers l'oxyde interne vers la surface du matériau. La vitesse de corrosion d'un acier inoxydable est contrôlée, selon lui, par la diffusion à l'état solide des ions fer le long des joints de grains de l'oxyde. A contrario, Winkler *et al.* [69] ont émis l'hypothèse que la croissance des deux couches d'oxydes ne se ferait que par dissolution du métal puis précipitation de l'oxyde. Stellwag en 1998 [58] écarte cette dernière théorie et avance plutôt une combinaison des mécanismes proposés par Robertson et Winkler : croissance de la couche interne par une réaction de passivation du métal (diffusion à l'état solide) et celle de la couche externe par dissolution des ions métalliques (fer et nickel qui diffusent plus vite que le chrome) et précipitation de l'oxyde.

Terachi *et al.* [70] ont précisé ces mécanismes de croissance grâce à des essais d'oxydation en milieu primaire simulé sur un acier inoxydable 316. L'aspect plat et régulier de l'interface oxyde interne/oxyde externe leur a permis d'affirmer qu'elle correspond à la surface d'origine du métal. Dumerval [19] l'a mis en évidence grâce à un dépôt d'or réalisé avant oxydation sur un échantillon d'acier 316L et qui a été observé, après oxydation, à l'interface oxyde interne/oxyde externe. Ainsi, Terachi *et al.* [70] et Perrin *et al.* [62] ont fait l'hypothèse d'une diffusion « croisée » pour la croissance de l'oxyde duplex : la couche externe croît par diffusion cationique des ions métalliques Fe et Ni à travers l'oxyde interne et l'oxyde interne croît par diffusion (anionique) de l'oxygène depuis le milieu primaire vers l'interface oxyde/métal. A partir d'essais d'oxydation en double séquence mettant en jeu  $^{18}\text{O}$  comme traceur isotopique de  $^{16}\text{O}$ , Perrin *et al.* [62] ajoutent que la diffusion de

l'oxygène dans l'oxyde se fait essentiellement via les joints de grains ou autres courts-circuits de diffusion comme démontré par Marchetti sur les alliages base nickel A600 et A690 oxydés en milieu primaire [71].

Pour étudier la croissance de la couche interne aux temps très courts, Soulas *et al.* [61] ont réalisé, sur un acier inoxydable 316L laminé et recristallisé, des essais d'oxydation à 325 °C en milieu primaire simulé d'une durée allant de 1 min à plusieurs heures. Ils ont montré que la couche d'oxyde continue présente après 1 min d'oxydation est amorphe, comme l'oxyde natif, puis commence à cristalliser. Après 2 min d'oxydation, des grains d'environ 2 nm côtoient de l'oxyde amorphe, qui n'a pas encore cristallisé (épaisseur d'oxyde d'environ 3 nm). Ensuite, après 5 h d'oxydation, les auteurs constatent la présence d'une couche d'oxyde interne d'une quinzaine de nm d'épaisseur, monocristalline, de type spinelle, en relation d'épitaxie avec le métal. Il semble qu'il y ait ensuite peu d'évolution de cette structure jusqu'à 24 h d'oxydation.

Concernant l'espèce diffusante à l'origine de la croissance de l'oxyde interne, quelques études ont été faites sur des alliages austénitiques base fer [18,72] et base nickel [73,74]. Pour les alliages base nickel, Jambon *et al.* [74], en étudiant la prise d'hydrogène d'un Alliage 600 au cours de son oxydation en milieu primaire REP, ont mis en évidence le couplage de l'hydrogène et de l'oxygène lors de leur diffusion à travers l'oxyde interne. En utilisant des traceurs isotopiques de ces deux éléments ( $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ ) au cours d'essais d'oxydation en double séquences, ils ont obtenu des coefficients de diffusion de  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  très proches, leur permettant de faire l'hypothèse d'un transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde interne via des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ . A contrario, Dumerval *et al.* [18] ont mis en évidence, par une procédure similaire, que les diffusions de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde interne formé sur un acier inoxydable 316L ne sont pas couplées, et donc, que l'espèce diffusante à l'origine de la croissance de la couche d'oxyde interne sur un acier n'est pas  $\text{OH}^-$ . Les auteurs font l'hypothèse que l'oxygène diffuse vers l'interface oxyde/métal par la diffusion des lacunes d'oxygène depuis cette zone vers la surface.

Par ailleurs, grâce à des essais d'oxydation en milieu lithié exempt ou saturé de produits de corrosion, Lister *et al.* [57] ont montré que la germination et la croissance de la couche d'oxyde externe sont liées à la saturation du milieu. En effet, après un essai en milieu lithié à 280 °C saturé en produits de corrosion, ils observent de nombreuses cristallites, riches en fer, à la surface d'un échantillon d'acier 304 alors qu'un essai similaire mais dans un milieu sans produit de corrosion, ne donne pas lieu à la formation de ces cristallites. Des observations similaires ont été faites sur un alliage base nickel A690 en milieu primaire [71].

#### I.2.a.iii. Influence des paramètres environnementaux et matériaux

##### ❖ Concentration en hydrogène dissous

Le milieu primaire des REP se distingue par la présence d'hydrogène dissous dans l'eau, environ 30 cc/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Plusieurs auteurs ont ainsi étudié l'influence de la concentration en hydrogène dissous dans le milieu sur l'oxydation d'aciers inoxydables austénitiques [70,75]. Ils ont observé que la structure duplex de l'oxyde n'est pas impactée par la concentration en hydrogène dissous mais que l'épaisseur d'oxyde augmente lorsque la teneur en hydrogène dans le milieu augmente, comme l'illustre la

Figure 20 [70]. On y voit l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la concentration en hydrogène dissous pour deux essais à 320 °C en milieu primaire simulé pour deux concentrations en bore différentes dans le milieu. Terachi *et al.* ont obtenu ces données à partir de plusieurs essais de traction lente (CERT) réalisés en milieu primaire contenant différentes teneurs en hydrogène dissous. Ces tests ayant été menés jusqu'à rupture, la durée d'oxydation n'est pas identique d'un échantillon à l'autre. Les auteurs précisent que celle-ci varie entre 245 h et 500 h.

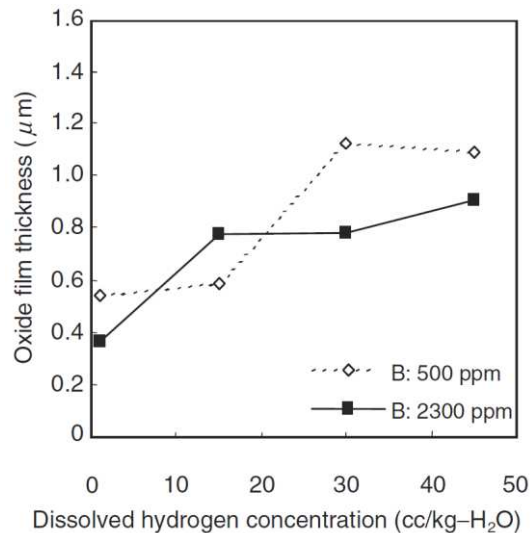


Figure 20 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde formée sur un acier 316 au cours d'essais d'oxydation à 320 °C en milieu primaire simulé en fonction de la concentration en hydrogène dissous pour deux concentrations en bore différentes, mesurée à partir de profils réalisés par spectrométrie Auger [70]

On voit sur ce graphique que l'épaisseur d'oxyde est multipliée par deux entre 0 cc/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et 45 cc/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> pour les deux concentrations en bore et on remarque également que les épaisseurs d'oxyde présentées sont plus élevées que celles habituellement obtenues dans la littérature. Ceci pourrait être dû à la présence de contraintes appliquées au cours de l'oxydation du fait de l'essai de traction lente. Bien que ces résultats soient le fruit du couplage de plusieurs facteurs (hydrogène, contraintes, durées d'oxydation), on peut penser que la tendance selon laquelle l'épaisseur d'oxyde augmente avec la teneur en hydrogène dissous dans le milieu est valable. Dong *et al.* [75] ont réalisé des essais d'oxydation de 500 h à 288 °C dans de l'eau hydrogénée sur des échantillons d'acier 316NG. Ils n'ont pas réalisé de mesure de l'épaisseur d'oxyde interne formée en fonction de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu mais ils ont observé une augmentation de la concentration en fer et une diminution de celle en chrome dans la couche d'oxyde interne avec l'augmentation de cette teneur. Ils expliquent cela par une diffusion plus rapide des ions fer dans l'oxyde grâce à l'hydrogène. En effet, l'hydrogène en solution peut entrer dans l'oxyde et s'ioniser pour former H<sup>+</sup>. Ce proton peut se lier avec un anion d'oxygène pour former un hydroxyde en substitution qui a une charge effective positive du fait de sa localisation dans le réseau. Pour compenser, des défauts de charge négative se forment. Ce sont soit des défauts électroniques soit des lacunes de cations métalliques. Ces dernières sont consommées par injection de cations métalliques depuis l'alliage ce qui permet la diffusion des éléments métalliques vers la surface à travers l'oxyde. Ainsi, une quantité plus importante d'hydrogène dissous entraînerait la formation de plus d'ions hydroxyde et donc de lacunes de cations métalliques ce qui accélérerait le transport de ces derniers dans l'oxyde. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la quantité de fer dissous dans le milieu lors de l'augmentation de

la teneur en hydrogène [76] mais cette hypothèse est en contradiction avec les résultats obtenus par Marie Dumerval [19] selon lesquels la diffusion de l'hydrogène à travers l'oxyde n'est pas couplée à l'oxygène.

#### ❖ Ecrouissage et état de surface

Des travaux ont été réalisés pour étudier les effets de l'écrouissage du matériau sur son oxydation. Lozano-Perez *et al.* [77] ont comparé les oxydes formés sur un acier inoxydable 304 laminé à froid (réduction d'épaisseur de 20 %) ou non avant essai d'oxydation de 1500 h à 360 °C en milieu primaire simulé des REP. L'épaisseur moyenne d'oxyde interne obtenue sur l'échantillon non écroui est d'environ 115 nm, contre 130 nm pour l'échantillon écroui. Ainsi, l'écrouissage entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion. Celle-ci serait due à la présence de dislocations qui jouent le rôle de courts-circuits de diffusion pour le fer dans l'alliage. Cette augmentation n'est pas très importante mais les auteurs l'expliquent par une épaisseur d'oxyde sur l'échantillon non écroui supérieure à celle attendue, certainement du fait de la présence involontaire de microrayures à la surface de celui-ci, ayant entraîné des zones de déformation et donc une oxydation plus importante. En plus de cette légère augmentation de la vitesse de corrosion de l'ensemble de la surface écrouie, l'écrouissage peut engendrer la formation de bandes de déformation dans le matériau, qui s'oxydent plus rapidement, de même que les joints de grains (corrosion localisée), à cause d'un nombre accru de courts-circuits de diffusion (réseau de dislocations), comme l'expliquent Lozano-Perez *et al.* [77].

La préparation de surface des échantillons peut également induire un écrouissage de surface menant à une modification de leur cinétique d'oxydation. Plusieurs auteurs [63,64,78] ont comparé l'oxydation d'aciers inoxydables 304 ou 316 en fonction de leur état de surface : polis électrochimiquement, avec de la pâte diamantée, du papier SiC ou simplement brut d'usinage. Tous ont montré une meilleure résistance à la corrosion pour les échantillons polis électrochimiquement. Ce comportement est attribué à une concentration plus importante de chrome dans le film d'oxyde formé sur ces échantillons, induite par le polissage électrochimique qui provoque un enrichissement en Cr de l'extrême surface de l'alliage. Cet oxyde forme ainsi une barrière à la diffusion du fer et de l'oxygène ioniques et diminue la vitesse de croissance de l'oxyde. De plus, le polissage électrochimique diminue l'écrouissage de surface provenant des étapes de préparation antérieures, il y a donc moins de courts-circuits de diffusion facilitant la formation de l'oxyde dans un échantillon poli de cette manière, contrairement à un polissage « classique » ou après un usinage.

#### ❖ Orientation des grains

Plusieurs études ont mis en évidence l'influence de l'orientation cristallographique du grain d'alliage sous-jacent sur l'épaisseur d'oxyde formée [61,66,77,79] faisant ainsi ressortir l'importance de comparer les oxydes formés sur des grains de même orientation. Soulas *et al.* [61] ont étudié l'oxydation d'un acier 316L en milieu primaire REP à 325 °C et ont remarqué, grâce à la comparaison de micrographies optiques et de données EBSD et MET, que les grains dont la normale à la surface est orientée selon la direction <111> sont ceux qui présentent la couche d'oxyde la plus épaisse. De

plus, l'orientation et la quantité de cristallites de la couche d'oxyde externe dépendent elles aussi de l'orientation des grains sous-jacents, comme l'illustre la Figure 21.

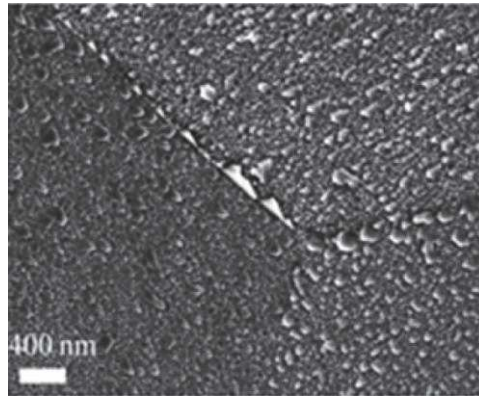


Figure 21 : Micrographie MEB en électrons secondaires (4 keV) présentant des joints de grains sur un échantillon d'acier 316L oxydé 24 h [61]

Sans évoquer une orientation cristallographique en particulier, Lozano-Perez *et al.* [77] ont observé des différences d'épaisseur d'oxyde interne suivant les grains sur un acier 304 après oxydation en milieu primaire simulé à 360 °C. Par analyse d'images de nombreuses lames minces préparées par FIB (Focused Ion Beam), une grande quantité de données a été recueillie et a permis aux auteurs d'établir des histogrammes de la fréquence de l'épaisseur d'oxyde en surface suivant les grains, comme l'illustre la Figure 22 qui met en évidence les variations d'épaisseur d'oxyde interne d'un grain à l'autre (différence d'orientation cristallographique).

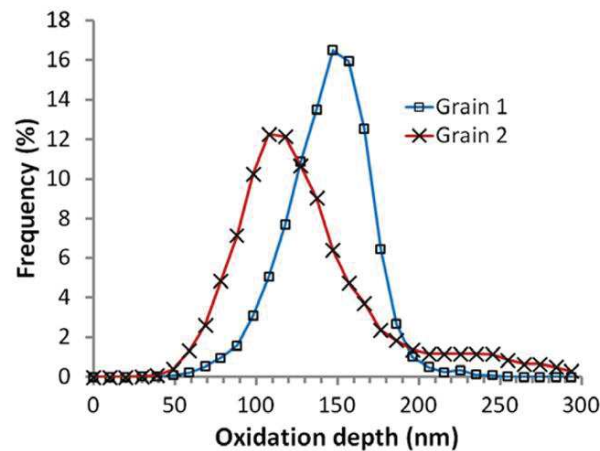


Figure 22 : Histogrammes présentant les différences d'épaisseur d'oxyde interne entre 2 grains sur un échantillon d'acier 304 non écroui et non contraint après 1500 h d'oxydation à 360 °C en milieu primaire simulé [77]

Jiao et Was [79] ont obtenu des résultats similaires sur un acier 316 oxydé à 288 °C en milieu primaire des REB simulé. Ils expliquent cela par l'influence de l'orientation cristallographique sur la diffusion des ions métalliques et de l'oxygène qui peut donc jouer un rôle sur la vitesse d'oxydation, au moins pour des temps courts.

## I.2.b. Influence de l'implantation ionique

Deng *et al.* [80] ont étudié l'influence de l'implantation ionique sur l'oxyde formé sur un acier 304NG au cours de son oxydation en milieu primaire simulé des REP. Pour cela, ils ont réalisé des implantations de protons 2 MeV à 360 °C pour atteindre 0,5 - 1,5 - 3 et 5 dpa, suivies d'essais d'oxydation de 500 h à 320 °C. Ils ont constaté tout d'abord que la structure duplex de l'oxyde, avec une couche externe formée de cristallites riches en fer et une couche interne continue riche en chrome, n'est pas modifiée par l'implantation ionique. Ils ont également observé que le nombre et la taille des cristallites de l'oxyde externe croissent avec la dose d'irradiation. Pour une dose de 0,5 dpa, la population de cristallites est assez similaire à celle du matériau non implanté, pour 1,5 dpa, les cristallites sont de taille supérieure à celles présentes sans implantation et à partir de 3 dpa, les cristallites formées sur les matériaux implantés sont plus grandes et plus nombreuses que celles formées sur le matériau non implanté. Ils expliquent, de la même façon que Perrin *et al.* [62] dans leurs travaux, que la variation du nombre de cristallites serait liée à la présence de défauts induits par l'implantation, comme les boucles de dislocation, qui constitueraient des sites de germination pour les cristallites en surface. L'augmentation de la taille des cristallites serait, elle, due à une réduction de la taille de grains de l'oxyde interne permettant une diffusion des ions métalliques plus rapides par les joints de grains et également à la présence de défauts induits par l'implantation dans l'alliage pouvant jouer le rôle de courts-circuits de diffusion permettant d'amener plus et plus rapidement les cations métalliques en surface. Dumerval [19] a cependant observé un comportement inverse avec une diminution de la densité de cristallites formées sur un acier inoxydable austénitique 316L implanté aux protons (230 keV -  $2,8 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> - T<sub>amb</sub>) par rapport au même acier non implanté, après 600 h d'oxydation à 325 °C en milieu primaire simulé. Concernant leur taille, l'auteur rapporte des cristallites formées sur le matériau implanté plus grandes que celles formées sur l'acier 316L recuit mais plus petites que celles formées sur l'acier 316L brut d'usinage.

De plus, Deng *et al.* [80] ont également observé, grâce à des lames minces analysées par MET, que l'épaisseur de la couche interne d'oxyde était plus importante sur les matériaux implantés que sur le matériau non implanté et qu'elle croissait avec la dose d'irradiation. Gupta [55] a montré de la même façon que l'épaisseur d'oxyde interne formé sur un acier inoxydable austénitique 304L implanté aux ions fer (10 MeV - 5 dpa en surface - 450 °C) au cours d'une exposition de 360 h à 340 °C en milieu primaire simulé était plus importante que celle formée dans les mêmes conditions sur l'acier 304L non implanté. Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de Dumerval et Perrin *et al.* [19,62] qui ont, dans leurs conditions d'implantation, mis en évidence un oxyde interne plus fin sur l'acier 316L implanté aux protons que non implanté. Il faut cependant noter que, dans ces études, il n'est pas toujours mentionné si les mesures ont été faites ou non sur plusieurs grains et il n'y a pas de précision sur l'orientation cristallographique des grains observés au MET et comparés (cf. partie précédente).

Dumerval *et al.* [19,72] ont également réalisé des implantations d'ions xénon d'une énergie de 240 keV avec une dose de  $2 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> sur des échantillons d'acier inoxydable 316L. Les 90 nm affectés en profondeur par ce traitement sont divisés en deux zones : la zone proche de la surface présente une grande quantité de cavités alors que la zone côté alliage ne présente que très peu de défauts. Une couche d'oxyde d'une vingtaine de nanomètre s'est, de plus, formée à la surface du

matériau à cause d'une augmentation de la température au cours de l'implantation. Grâce à des essais d'oxydation en milieu primaire simulé à 325 °C de durées différentes, les auteurs ont mis en évidence une oxydation très rapide de l'ensemble de l'épaisseur affectée par l'implantation : dès 24 h d'oxydation, la zone est oxydée, puis une stagnation (ou évolution très lente) de l'épaisseur d'oxyde interne jusqu'à 600 h d'oxydation est observée. Des essais d'oxydation en double séquence avec traceur isotopique ( $^{18}\text{O}$ ) ont également mis en évidence que la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde interne est corrélée aux défauts créés par l'implantation. En effet, comme l'illustre la Figure 23, le profil SIMS de  $^{18}\text{O}$  (en blanc) présente deux régimes de diffusion dans l'oxyde interne, en relation avec les deux zones de défauts de la microstructure d'implantation avant oxydation [72]. Ceci montre que la présence de défauts induits par l'implantation ionique peut entraîner la formation de couches d'oxyde présentant des propriétés différentes par rapport à la diffusion anionique de l'oxygène et peut donc influencer sur la croissance de l'oxyde formé en milieu primaire des REP sur un acier inoxydable austénitique.

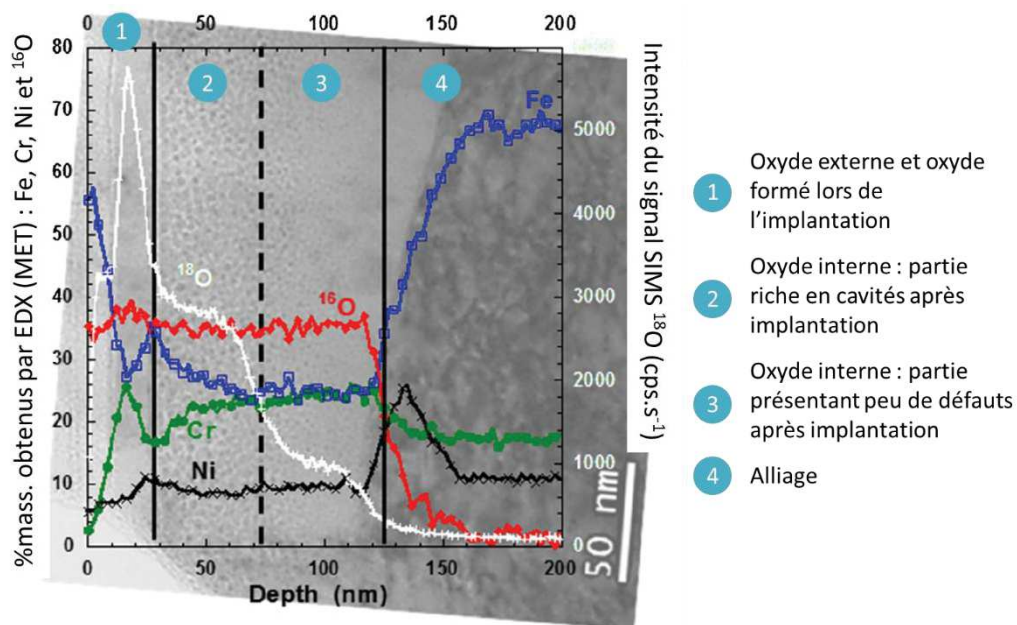


Figure 23 : Superposition de résultats obtenus sur un échantillon d'acier 316L implanté aux ions xénon (240 keV) : i) micrographie MET présentant la couche affectée par l'implantation avant oxydation, ii) les profils EDX du fer, du chrome, du nickel et de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) après oxydation de 600 h en milieu primaire à 325 °C et iii) le profil d'oxygène ( $^{18}\text{O}$ ) obtenu par SIMS après oxydation en double séquence (durée totale : 616 h) [72]

A contrario, Jiao et Was [79] n'ont pas observé de différence notable entre les couches d'oxyde formées en milieu primaire REB sur des aciers 316 implantés ou non aux protons. Ils émettent cependant l'hypothèse que ces résultats seraient différents si l'oxydation et l'irradiation se passaient de manière simultanée. En effet, l'irradiation augmente les processus de diffusion par le flux de lacunes et d'interstitiels qu'elle produit et qui pourraient faciliter le transport de l'oxygène et des ions métalliques et ainsi accélérer l'oxydation dans l'alliage. De plus, la radiolyse de l'eau induite par l'irradiation peut modifier le potentiel électrochimique du milieu primaire et ainsi modifier les cinétiques d'oxydation.

Par ailleurs, l'implantation ionique peut également avoir un effet sur la couche d'oxyde native formée sur les aciers inoxydables. En effet, une augmentation du rapport Cr/Fe dans l'oxyde natif



après implantation d'ions Ce, Mo ou Si dans différents aciers a été mise en évidence par plusieurs auteurs [81–83].

### I.2.c. Bilan

Cette partie a permis de présenter les résultats de la littérature concernant l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP. L'oxyde qui se forme dans ces conditions est constitué d'une couche externe discontinue, formée de cristallites riches en fer, et d'une couche interne continue riche en chrome. Certains auteurs ont également mis en évidence le caractère duplex de la couche interne. La croissance de l'oxyde externe se fait par diffusion des cations métalliques à travers l'oxyde interne avant dissolution dans le milieu primaire et précipitation sous forme oxydée. L'oxyde interne croît de manière anionique avec la diffusion d'ions oxygène depuis la surface vers l'interface oxyde / alliage. Des paramètres environnementaux et matériaux influent sur ces couches d'oxyde. Ainsi, la teneur en hydrogène dissous dans le milieu serait à l'origine d'une augmentation de la vitesse de croissance de l'oxyde interne, de même que l'écrouissage. Enfin, l'orientation cristallographique des grains métalliques sous-jacents modifie la croissance de l'oxyde interne de manière importante.

Cette partie a également regroupé des résultats de la littérature sur l'influence de l'implantation ionique sur les oxydes formés en milieu primaire des REP sur les aciers inoxydables austénitiques. La morphologie de l'oxyde formé sur ce type d'acier n'est pas modifiée par l'implantation. Concernant l'oxyde interne, certains travaux rapportent une augmentation de son épaisseur alors que d'autres ont montré une diminution de celle-ci avec l'implantation ionique.

### I.3. Interactions hydrogène-matériau

Dans cette partie, le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes d'endommagement des matériaux sera d'abord expliqué en séparant ce qui se passe en dessous d'environ 200 °C (basse température) et ce qui peut se passer lors de l'exposition en milieu primaire (haute température). Ensuite, un point sera fait sur l'utilisation des traceurs isotopiques dans l'étude des interactions hydrogène-matériaux avant une description des mécanismes d'absorption, de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans un matériau (principalement métallique). Enfin, une approche numérique permettant la simulation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène sera présentée.

#### I.3.a. Rôle de l'hydrogène dans l'endommagement des matériaux

##### I.3.a.i. Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène (basse température)

Dès la fin du XIXe siècle, l'effet néfaste de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du fer et des aciers a été identifié [84] et cette « fragilisation par l'hydrogène » (FPH) est depuis étudiée afin de comprendre quels en sont les mécanismes.

L'endommagement d'un matériau par FPH se caractérise par une chute de la ductilité ainsi que de la striction et une diminution de la ténacité. Les faciès de rupture caractéristiques sont intergranulaires ou intragranulaires fragiles (quasi-clivage) avec des signes de plasticité localisée. Depuis une cinquantaine d'années, de nombreux mécanismes de FPH ont été avancés par rapport à la grande quantité de données expérimentales associées. Comme l'explique Lynch [85], on distingue actuellement 4 grands mécanismes de FPH qui peuvent soit agir seul, soit être couplés les uns aux autres pour mener finalement à la rupture du matériau :

- La formation et la rupture d'hydrures [85–88] : ce phénomène a lieu principalement dans les alliages de titane et de zirconium et dans des plages de températures et de vitesses de déformation permettant la diffusion de l'hydrogène vers les régions de forte contrainte, à l'avant des fissures par exemple, et la formation d'hydrures stables et fragiles à cet endroit. Une fois une taille critique atteinte, une rupture fragile peut avoir lieu au sein de l'hydrure ou à l'interface hydrure/alliage permettant, si l'hydrure se situe en avant d'une pointe de fissure, la propagation rapide de la fissure, ou pouvant sinon, constituer une amorce de fissure. Ensuite, la fissure peut se propager par la formation d'un nouvel hydrure dans la zone contrainte en pointe de fissure et le processus se répète.
- La décohésion induite par l'hydrogène (Hydrogen-Enhanced Decohesion HED) [85,87,89,90] : dans ce modèle, une concentration élevée d'hydrogène dans le réseau cristallin mène à une perturbation du champ électronique du métal à l'origine d'une diminution de l'énergie de cohésion interatomique des éléments métalliques. La rupture est alors fragile et intervient lorsque les contraintes locales appliquées excèdent les forces de liaisons interatomiques.
- La plasticité localisée induite par l'hydrogène (Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity HELP) [17,85,87,88,91,92] : ce modèle suggère que l'hydrogène en solution dans l'alliage diffuse vers la pointe de fissure du fait des contraintes hydrostatiques et interagit avec les dislocations en facilitant leurs mouvements vers cette zone. Le résultat est un empilement de dislocations qui induit un fort champ de contrainte menant à une rupture localisée du matériau en pointe d'empilement.
- L'émission de dislocations induite par l'hydrogène adsorbé (Adsorption-Induced Dislocation Emission AIDE) [85]: dans ce modèle, c'est l'hydrogène adsorbé ou en site interstitiel dans les premières couches atomiques qui est important. En diminuant les forces interatomiques du métal, cet hydrogène facilite la germination de dislocations à la surface du matériau qui pourront, à la manière du modèle HELP, s'accumuler en avant de la fissure et entraîner la rupture du matériau.

Un autre mécanisme avancé, qui n'est pas évoqué par Lynch, est la formation de lacunes due aux contraintes induites par l'hydrogène (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies HESIVE) [93,94]. Celui-ci postule que l'hydrogène présent dans le matériau promeut la création de lacunes lors de la déformation plastique et leur stabilisation en avant des pointes de fissure. Le métal est alors fragilisé du fait d'une surconcentration en lacunes du matériau, et non pas directement par la présence d'hydrogène, qui n'est ici que le promoteur de la FPH.

## I.3.a.ii. Influence de l'hydrogène dans la CSC / l'IASCC (haute température)

Dans le cas de la CSC ou de l'IASCC, le rôle de l'hydrogène est plus difficile à expliquer et à démontrer. En effet, les températures élevées présentes dans le milieu primaire des REP ne sont pas compatibles avec les mécanismes décrits plus haut (pas d'effet observé au-dessus de 200 °C). Cependant, les résultats de Symons [95] montrent que le faciès de rupture d'un alliage base nickel X-750 testé sous atmosphère gazeuse H<sub>2</sub> (13.8 MPa) à 338 °C est très similaire au faciès de rupture du même alliage testé en milieu aqueux hydrogéné à 360 °C (cf. Figure 24). Ceci laisse penser à un rôle important de l'hydrogène dans les mécanismes de CSC en milieu primaire.

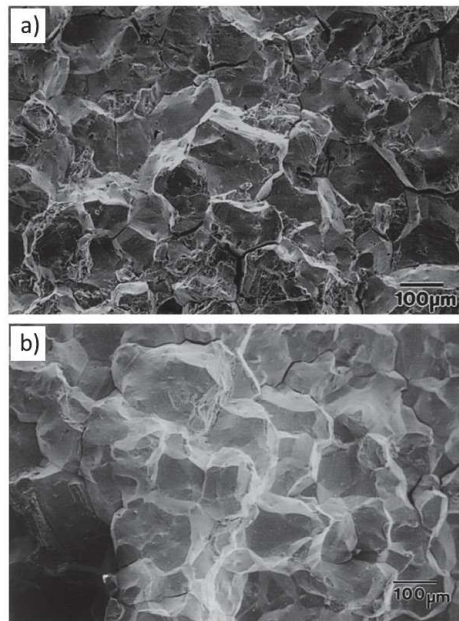


Figure 24 : Faciès de rupture d'échantillons d'alliage base nickel X-750 testés a) en atmosphère gazeuse H<sub>2</sub> à 338 °C et b) en eau hydrogénée à 360 °C [95]

Le rôle de l'hydrogène dans les mécanismes de CSC et d'IASCC fait débat dans la communauté scientifique [6,17,96]. En effet, plusieurs théories sont avancées mais l'influence de l'hydrogène à haute température n'a pas été prouvée. Andresen et Angeliu [17] ont fait un bilan des résultats de la littérature en 1997 et ont répertorié les mécanismes de FPH les plus souvent évoqués dans ce cadre: (1) la formation d'hydrures, principalement dans les alliages base titane ou zirconium, (2) l'apparition de plasticité localisée due à l'hydrogène (HELP), (3) les mécanismes de décohésion (HED) et (4) la formation de bulles de gaz, principalement du méthane par réaction avec le carbone de l'alliage au-dessus de 500 °C. Pour ce dernier cependant, la présence de méthane n'a jamais été confirmée.

Chêne et Brass [97] ont étudié la rupture intergranulaire induite par l'hydrogène dans un alliage base nickel A600 et ont mis en évidence la nécessité d'une ségrégation de l'hydrogène aux joints de grains au cours de la déformation plastique pour que la fragilisation par l'hydrogène ait lieu. A température ambiante et jusqu'à environ 200-230 °C, le mouvement des dislocations au cours d'essais de traction peut être à l'origine de cette ségrégation mais à plus haute température, les auteurs observent un retour vers une rupture ductile, l'énergie de liaison associée au piégeage de l'hydrogène par les dislocations étant trop faible par rapport à la diffusivité de cet élément à haute température. Dans le cadre de la CSC, une activité locale importante de l'hydrogène en pointe de fissure pourrait maintenir la contribution directe des interactions hydrogène - dislocations dans la rupture, mais d'une part,

cela n'a pas été prouvé expérimentalement et d'autre part, les activités atteintes en milieu primaire sont inférieures aux valeurs requises [97–99]. Ainsi, même si ces résultats viendraient contredire un potentiel effet de l'hydrogène dans la CSC en milieu primaire par le mécanisme HELP, Chêne et Brass ont remarqué qu'un transport de l'hydrogène par les lacunes, dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante, est possible à plus haute température. Il serait ainsi possible d'avoir un effet de l'hydrogène dans les ruptures intergranulaires de CSC en milieu REP grâce aux lacunes formées lors du processus d'oxydation ou d'irradiation.

Dans le cadre de la CSC en milieu primaire, l'hydrogène pourrait donc avoir un rôle dans les mécanismes se produisant aux joints de grains, de manière localisée. Dans cette étude, les mécanismes de FPH dans ces conditions ne seront pas étudiés mais l'attention sera portée sur la façon dont l'hydrogène interagit avec le matériau et les défauts présents, particulièrement ceux induits par l'irradiation neutronique, ce qui pourrait conduire *in fine* à un effet de FPH.

Afin de répondre à cette problématique et d'étudier les interactions entre l'hydrogène et les matériaux, de nombreux auteurs utilisent des traceurs isotopiques de l'hydrogène, comme décrit dans la partie suivante.

### I.3.b. Utilisation des traceurs isotopiques pour étudier les interactions hydrogène - matériau

L'étude des interactions entre l'hydrogène et les matériaux est parfois rendue compliquée par l'abondance naturelle de l'isotope  $^1\text{H}$  dans l'environnement (hydrogène provenant des étapes d'élaboration, pollution de surface, ...). C'est pourquoi de nombreuses études sont réalisées en utilisant des isotopes de l'hydrogène, comme le deutérium ( $^2\text{H}$ ) et le tritium ( $^3\text{H}$ ), dont l'abondance naturelle est beaucoup plus faible sur terre (environ  $1,5 \times 10^{-4}$  atome de  $^2\text{H}$  par atome de  $^1\text{H}$ , et  $10^{-18}$  atome de  $^3\text{H}$  par atome de  $^1\text{H}$ ). L'objectif est de pouvoir distinguer l'hydrogène résiduel provenant de pollutions sur la surface analysée par exemple de celui provenant de la méthode expérimentale (chargement cathodique, essai d'oxydation,...).

La question s'est posée de la représentativité des isotopes par rapport au comportement de l'hydrogène. Paxton et Katarov [100] ont récemment étudié de manière théorique les différences entre isotopes de l'hydrogène au niveau quantique sur la diffusion et le piégeage de cet élément dans le fer. Leurs calculs *ab initio* suggèrent, principalement pour des températures inférieures à 100 K, des différences de comportement non négligeables entre les différents isotopes, ce qui pourrait donc remettre en question leur utilisation. Cependant, les expériences se font généralement à des températures supérieures et de telles différences n'ont pas été mises en évidence au niveau expérimental. Frank *et al.* [101] ont montré un faible écart entre les coefficients de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans un acier au carbone ( $D_{1\text{H}}/D_{2\text{H}} \approx 1,37$ ), qui peuvent être reliés par l'équation (1) ci-dessous. De même, Serra *et al.* [102], dans leur revue des paramètres de transport de l'hydrogène et de ses isotopes dans des aciers martensitiques pour les réacteurs à fusion, n'ont pas mis en évidence de variation notable entre les différents isotopes.

$$D_{\text{isotope}} = D_H \sqrt{\frac{m_H}{m_{\text{isotope}}}} \quad (1)$$

$$\approx D_H * 0,71 \text{ pour le deutérium}$$

$$\approx D_H * 0,58 \text{ pour le tritium}$$

Chêne et Martin [103] ont fait une synthèse des résultats apportés par l'utilisation des isotopes de l'hydrogène dans les matériaux pour le nucléaire (CSC des alliages base nickel, interactions hydrogène-défauts,...) et concluent sur le bénéfice de l'utilisation de ceux-ci dans la compréhension des phénomènes liés à l'hydrogène.

### I.3.c. Prise d'hydrogène au cours de l'oxydation en milieu primaire

Au cours de l'oxydation d'un alliage base nickel ou d'un acier en milieu primaire des REP, plusieurs auteurs ont mis en évidence la prise d'hydrogène dans la couche d'oxyde et dans le métal sous-jacent [18,19,66,73,74,104,105]. Cette partie traitera d'abord de l'absorption de l'hydrogène et de son origine, puis de sa diffusion dans l'oxyde interne et enfin de la mise en évidence d'une accumulation de celui-ci dans l'alliage à l'interface oxyde/alliage.

#### I.3.c.i. Absorption de l'hydrogène et son origine

L'absorption de l'hydrogène par un métal a été beaucoup étudiée [106–110]. La plupart des mécanismes d'absorption proposés sont indirects avec une absorption en deux étapes. Une première étape d'adsorption d'hydrogène atomique à la surface du matériau est nécessaire avant son absorption à proprement parler. Selon ce processus, illustré sur la Figure 25, l'entrée de l'hydrogène se passe de la manière suivante :

- Réduction du proton  $H^+$  ou de l'eau  $H_2O$  en hydrogène atomique  $H$  au niveau de la surface, et adsorption de  $H$  sur la surface métallique : formation d'un hydrogène adsorbé  $M-H_{\text{ads}}$
- Absorption de  $H_{\text{ads}}$  en subsurface : l'hydrogène  $H_{\text{abs}}$  pénètre sous forme atomique dans le matériau (alliage ou métal ici)

ou

- Recombinaison des  $H_{\text{ads}}$  et dégagement de dihydrogène gazeux  $H_2$

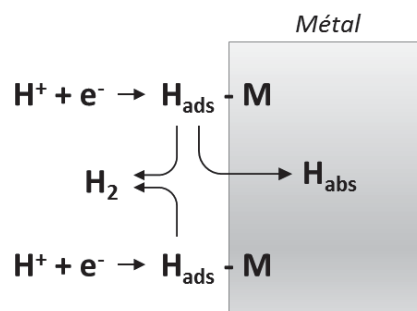


Figure 25 : Représentation schématique du processus d'absorption de l'hydrogène à la surface d'un matériau métallique

Dans le cas de l'absorption de l'hydrogène en milieu primaire des REP, la situation peut être différente. En effet, la formation d'une couche d'oxyde à la surface du métal peut modifier les réactions qui y ont lieu, ou leur cinétique, mais aussi constituer une barrière de diffusion pour l'hydrogène depuis la surface vers la matrice métallique [111]. De plus, il y a deux sources d'hydrogène possibles dans ce cas : le dihydrogène gazeux dissous dans le milieu et l'hydrogène produit par la réduction de l'eau lors de l'oxydation.

L'origine de l'hydrogène pénétrant dans le matériau a été étudiée pour un alliage A600 et un acier 316L [19,73,105]. Dans les deux cas, des essais d'oxydation, de relativement courte durée (120 h pour le 316L et 45 h pour l'A600), en milieu primaire marqué isotopiquement ont été réalisés : un essai en marquant l'eau du milieu ( $^2\text{H}_2\text{O} / ^1\text{H}_2$ ) et un essai en marquant le dihydrogène dissous dans le milieu ( $^1\text{H}_2\text{O} / ^2\text{H}_2$ ). Les profils de concentration du deutérium réalisés par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) ou Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) ont permis de mettre en évidence une très grande quantité de deutérium incorporée dans les matériaux exposés au milieu  $^2\text{H}_2\text{O} / ^1\text{H}_2$ , contrairement aux échantillons oxydés en milieu  $^1\text{H}_2\text{O} / ^2\text{H}_2$ . Ces résultats ont permis aux auteurs de conclure que la prise d'hydrogène de l'acier 316L et de l'alliage base nickel A600 aux premiers temps de leur oxydation en milieu primaire provient principalement de la réduction de l'eau du milieu primaire et non du dihydrogène gazeux dissous dans le milieu.

Afin de vérifier si cela est toujours vrai pour des durées d'oxydation longues, Dumerval [19] a réalisé des essais d'oxydation en double séquences : une première séquence de 450 h dans un milieu primaire non marqué ( $^1\text{H}_2\text{O} / ^1\text{H}_2$ ) suivi d'une deuxième séquence de 16 h, soit en milieu  $^2\text{H}_2\text{O} / ^1\text{H}_2$ , soit en milieu  $^1\text{H}_2\text{O} / ^2\text{H}_2$ . Elle a pu mettre en évidence que même après des temps d'oxydation longs la principale source d'hydrogène reste la dissociation des molécules d'eau en surface.

### I.3.c.ii. Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

Jambon *et al.* et Dumerval *et al.* ont mis en évidence une différence de mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde formée en surface d'un alliage base nickel A600 [73,74,105] et d'un acier inoxydable austénitique 316L [18,19]. En effet, grâce à des essais d'oxydation en 2 étapes avec des traceurs isotopiques, le deutérium  $^2\text{H}$  et l'oxygène  $^{18}\text{O}$ , Jambon *et al.* [73,74,105] ont constaté un mécanisme de diffusion de l'hydrogène associé à l'oxygène par un transport sous forme d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  à travers l'oxyde, suivi d'une absorption de l'hydrogène par l'alliage de nickel. De leur côté, Dumerval *et al.* [18,19] ont décrit pour le 316L un mécanisme de diffusion de l'hydrogène non couplé à l'oxygène avec le transport de l'hydrogène sous forme de proton dans l'oxyde, avant son absorption dans l'acier. Le schéma en Figure 26 illustre ce mécanisme [19]. Les auteurs ont obtenu un résultat similaire sur la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde interne formé sur un échantillon d'acier 316L implanté aux ions Xénon (240 keV).

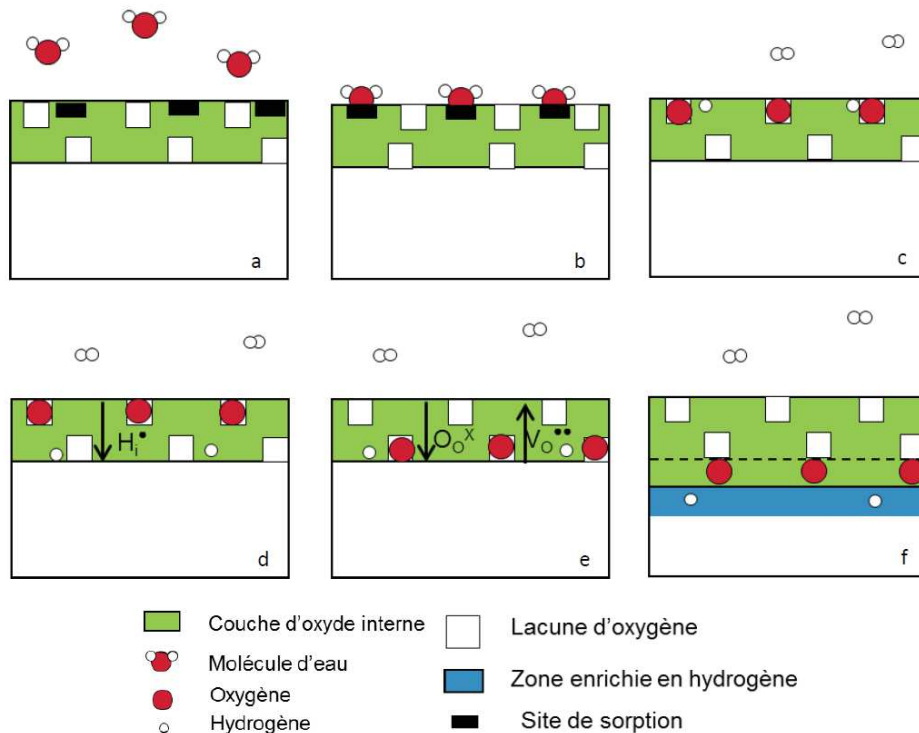


Figure 26 : Schéma illustrant le transport de l'hydrogène et de l'oxygène à travers l'oxyde croissant sur un acier 316L en milieu primaire des REP : a) Etat initial : couche d'oxyde et présence d'eau dans le milieu, b) adsorption des molécules d'eau en surface, c) dissociation des molécules d'eau et entrée de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde et de l'hydrogène probablement en interstitiel, d) diffusion rapide de l'hydrogène de l'interface milieu/oxyde à l'interface oxyde/alliage, e) diffusion plus lente de l'oxygène de l'interface externe à l'interface interne de l'oxyde et contre-diffusion des lacunes anioniques, f) croissance de l'oxyde, absorption, diffusion, et accumulation de l'hydrogène dans l'alliage. [19]

### I.3.c.iii. Accumulation d'hydrogène dans l'alliage sous l'oxyde

Enfin, après l'absorption de l'hydrogène à la surface des matériaux et sa diffusion dans la couche d'oxyde interne formée en milieu primaire, Dumerval *et al.* [18,19] ont mis en évidence le piégeage de cet élément dans l'alliage proche de l'interface oxyde/alliage. En effet, grâce à des profils de concentration SDL, une accumulation de deutérium a été observée dans l'alliage sous l'interface oxyde/alliage sur un acier 316L après 600 h d'oxydation en milieu primaire deutéré à 325 °C (Figure 27). Ils ont fait l'hypothèse que cette accumulation pouvait être attribuée à (1) un piégeage du deutérium au niveau des lacunes formées par la diffusion des cations métalliques lors du processus d'oxydation ou à (2) une diffusion plus lente de l'hydrogène dans l'alliage que dans l'oxyde, la première hypothèse étant privilégiée.

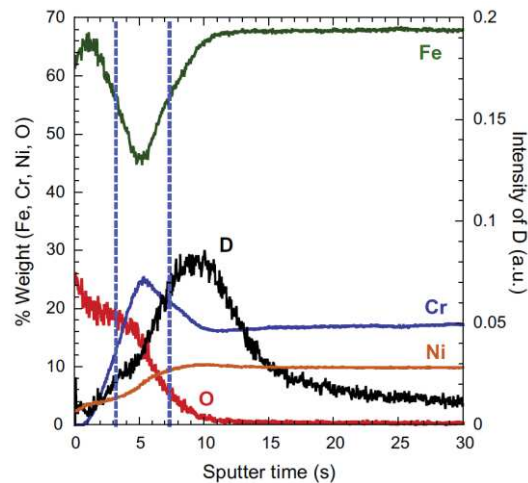


Figure 27 : Profils SDL réalisés sur un échantillon d'acier 316L traité thermiquement puis oxydé 600 h en milieu primaire deutéré, la 1<sup>ère</sup> ligne en pointillés bleus délimite l'oxyde externe (à gauche) de l'oxyde interne, la 2<sup>nd</sup>e ligne correspond à l'interface oxyde/alliage [18]

La zone sous l'oxyde où les lacunes se forment au cours de l'oxydation est également une zone enrichie en nickel. Ainsi, l'hydrogène et le nickel sont tous les deux présents à cet endroit. Kruska *et al.* [66] ont étudié par sonde atomique tomographique l'oxydation en milieu primaire simulé d'un acier 304 écroui. Ils ont observé dans certaines zones enrichies en nickel (sous l'oxyde, aux joints de grains) la présence d'un signal correspondant au rapport  $m/z = 59$  qui pourrait correspondre aux ions  $NiH^+$ . Les auteurs font l'hypothèse que l'hydrogène retenu au niveau des dislocations ou des lacunes sous l'oxyde pourrait se lier de manière suffisamment forte avec les atomes de nickel pour s'évaporer sous forme d'ions lors de l'analyse. Ce résultat n'a pas été confirmé par d'autres données.

Ces différentes études ont mis en évidence que l'hydrogène qui pénètre dans le matériau au cours de son oxydation en milieu primaire provient de la réduction de l'eau du milieu et qu'il peut s'accumuler dans le métal sous l'oxyde. Cette grande quantité d'hydrogène pourrait avoir des effets néfastes sur la tenue mécanique des matériaux et jouer un rôle dans les phénomènes de corrosion sous contrainte et de corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation.

Afin d'étudier plus en détails les interactions hydrogène – matériaux dans ce cadre, il faut s'intéresser au devenir de l'hydrogène : diffusion et piégeage éventuel dans l'alliage.

#### I.3.d. Diffusion de l'hydrogène

La diffusion interstitielle de l'hydrogène dans un métal est souvent décrite par la seconde loi de Fick, qui est applicable car le système peut être considéré comme dilué, donnée dans l'équation (2) unidimensionnelle.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2)$$

Elle décrit l'évolution de la concentration locale  $C_L$  en hydrogène dans l'alliage en fonction du temps  $t$  et de la position dans l'échantillon  $x$ , et fait intervenir  $D$ , le coefficient de diffusion de H dans le



métal. Il est généralement admis que ce coefficient suit une loi d'Arrhenius, le reliant à la température (équation (3)) :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (3)$$

dans laquelle  $D_0$  est la constante pré-exponentielle de diffusion,  $E_D$  l'énergie d'activation associée à la diffusion interstitielle (enthalpie libre de migration),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Comme le fait Hurley dans sa thèse [20], on peut schématiser la diffusion interstitielle par un diagramme énergétique, comme représenté sur la Figure 28. Les creux représentent les sites interstitiels par lesquels diffuse l'hydrogène. Suivant la valeur de  $D_0$ , l'atome d'hydrogène aura une certaine probabilité de « sauter » d'un site interstitiel à l'autre, ce qui dépendra également de la valeur de la « barrière énergétique » à franchir  $E_D$ .

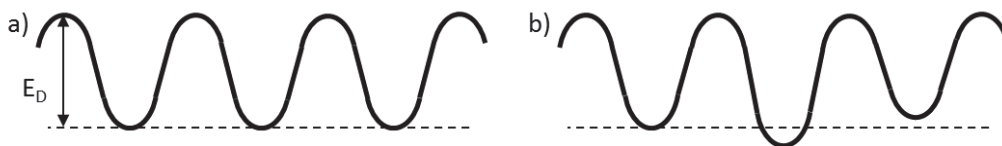


Figure 28 : Schéma d'un diagramme énergétique pour la diffusion interstitielle de l'hydrogène dans a) un métal pur et b) un alliage

Le rôle des joints de grains dans la diffusion a été très étudié. Pour certains auteurs, ils agiraient comme courts-circuits de diffusion [112,113] avec un coefficient de diffusion plus important aux joints de grains que dans le volume, et pour d'autres, les joints de grains ralentiraient la diffusion de H à cause des dislocations et lacunes qui s'y trouvent [114,115]. Oudriss *et al.* concluent plutôt à un effet des joints de grains qui dépend de la nature de ceux-ci et de la désorientation relative des grains. Les joints aléatoires de grand angle, considérés comme des phases désordonnées, accélèreraient la diffusion de l'hydrogène contrairement aux joints spéciaux qui seraient de potentiels zones de piégeage pour l'hydrogène (présence de dislocations et lacunes) [116,117]. Au vu des difficultés à séparer précisément les contributions de la diffusion interstitielle et de la diffusion aux joints de grains, on mesure souvent un coefficient de diffusion « apparent » qui regroupe les deux contributions.

La Figure 29 regroupe les données de la littérature concernant la diffusion de l'hydrogène ou de ses isotopes dans des aciers inoxydables 316L [111,118,119]. Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues avec les isotopes ont été corrigées à l'aide de l'équation (1). On remarque que pour l'ensemble des études, les valeurs du coefficient de diffusion  $D$  de l'hydrogène sont similaires et évoluent de la même manière avec la température, malgré quelques variations probablement dues à des différences microstructurales dans les matériaux testés (taille de grains, traitement thermique,...).

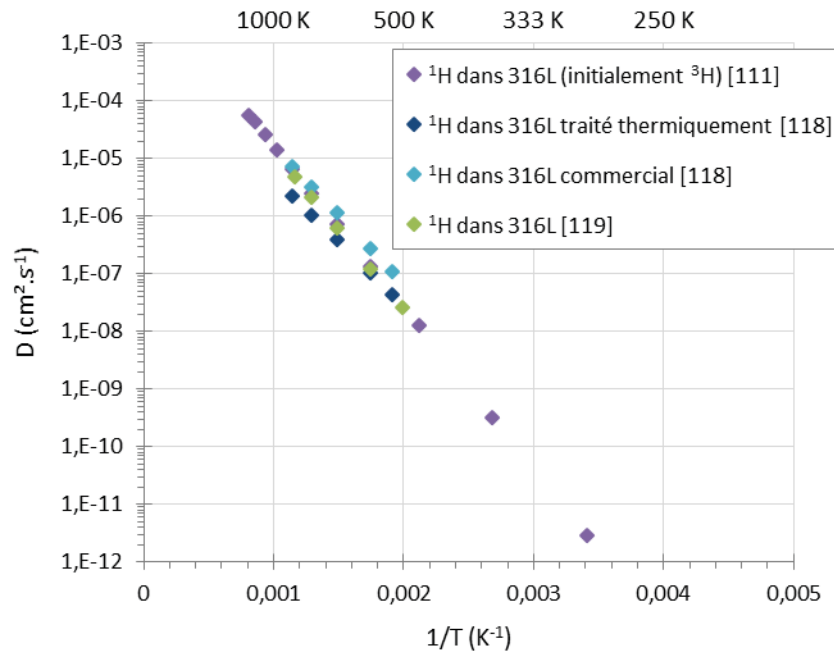


Figure 29 : Données de la littérature concernant l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène (et ses isotopes, correction avec l'équation (1)) dans des aciers 316L en fonction de la température (loi d'Arrhenius) [111,118,119]

### I.3.e. Piégeage de l'hydrogène

#### I.3.e.i. Principe

Comme évoqué plus haut à propos des mécanismes de FPH, l'hydrogène peut, au cours de son transport dans l'alliage via les sites interstitiels, rencontrer des défauts ponctuels, linéaires, surfaciques ou volumiques. Certains de ces défauts constituent des sites énergétiquement attractifs pour l'hydrogène. On dit qu'il s'y piège. Le piégeage de l'hydrogène induit une modification (en général une baisse) de la vitesse de diffusion apparente, et peut conduire à des accumulations locales d'hydrogène.

La Figure 30 est un schéma général d'un diagramme énergétique comportant deux sites de piégeage. Le principe de ces sites est de posséder une énergie de dépiégeage  $E_p$  supérieure à l'énergie d'activation de la diffusion  $E_D$  d'où le « pouvoir piégeant » sur les atomes d'hydrogène. De plus, pour entrer dans ces pièges, l'hydrogène doit d'abord passer une barrière d'énergie, l'énergie de piégeage  $E_k$ , supérieure ou inférieure à  $E_D$  [120,121]. Souvent cette énergie de piégeage  $E_k$  est assimilée à  $E_D$ . De nombreuses études évoquent plutôt l'énergie de liaison  $E_b$  qui correspond à la différence entre énergies de dépiégeage et de piégeage ( $E_b = E_p - E_k$ ) pour caractériser les différents types de pièges.

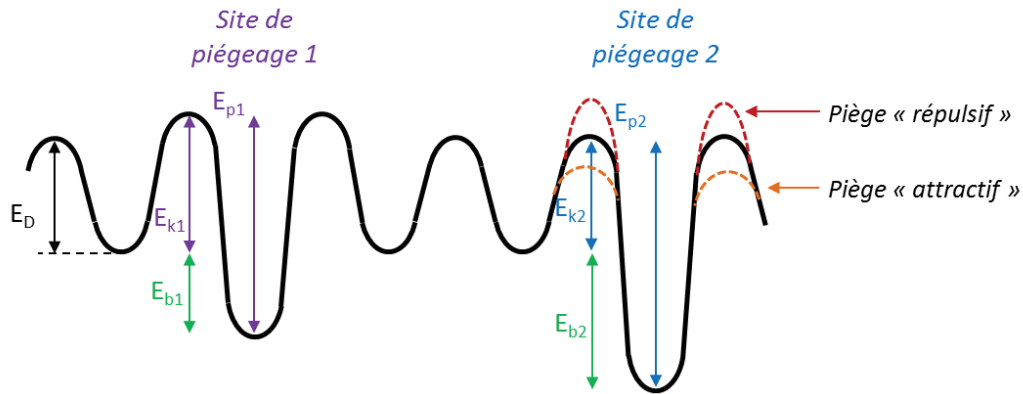
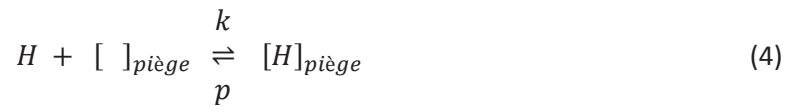


Figure 30 : Schéma d'un diagramme énergétique de la diffusion et du piégeage au niveau de 2 sites de piégeage de nature différente

La réaction d'équilibre entre l'hydrogène et les pièges est la suivante (équation (4)) :



où  $[ ]_{\text{piège}}$  correspond à un site de piégeage potentiel et  $[H]_{\text{piège}}$  à un atome d'hydrogène piégé. Elle fait également intervenir une constante cinétique de piégeage,  $k$ , et une constante cinétique de dépiégeage,  $p$ , qui, comme le coefficient de diffusion, suivent des lois d'Arrhenius (équations (5) et (6)). On y retrouve les énergies de piégeage,  $E_k$ , et de dépiégeage,  $E_p$ , ainsi que les coefficients pré-exponentiels de piégeage  $k_0$  et de dépiégeage  $p_0$ .

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right) \quad (5)$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{E_p}{RT}\right) \quad (6)$$

Suivant leur énergie de dépiégeage, les pièges peuvent être séparés en 2 catégories : les pièges de « faible énergie » d'où l'hydrogène pourra sortir même à température ambiante (parfois appelés également pièges « réversibles »), et les pièges de « haute énergie » pour lesquels une activation thermique est nécessaire afin que l'hydrogène puisse se dépiéger (pièges « irréversibles »).

### 1.3.e.ii. Nature des sites de piégeage

#### ❖ Interactions hydrogène - dislocations

Les interactions entre l'hydrogène et les dislocations, qui interviennent dans le mécanisme de FPH HELP, ont fait l'objet de plusieurs études [122,123]. Il en ressort l'importance de distinguer les interactions de l'hydrogène avec des dislocations « immobiles » provenant d'une pré-déformation et avec des dislocations « mobiles » au cours d'une déformation in situ.

Dans le cas d'une pré-déformation, les dislocations peuvent se comporter comme des pièges pour l'hydrogène. C'est ce que rapportent Brass et Chêne [122] dans leur étude sur l'influence de la déformation sur le comportement de l'hydrogène dans des alliages base fer et base nickel. En effet,

des essais de perméation électrochimique réalisés sur des échantillons de nickel pur (cfc) recristallisé, monocristallin et pré-déformé à froid (98%), après chargement cathodique en hydrogène, ont montré un retard important de la détection de l'hydrogène dans le cas du nickel pré-déformé, comme visible sur la Figure 31. Celui-ci est attribué à un piégeage de l'hydrogène au niveau des dislocations (et d'autres défauts) présentes dans le matériau.

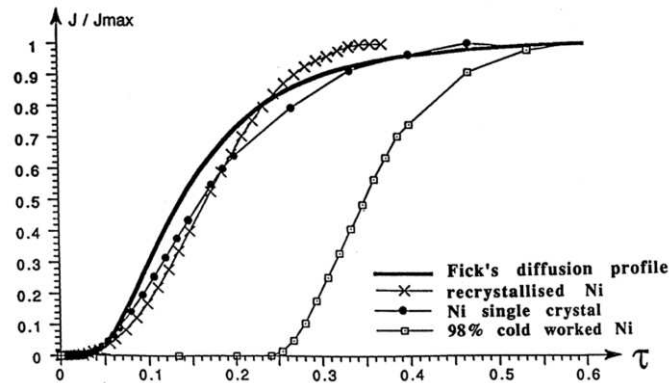


Figure 31 : Effet d'une pré-déformation sur la perméation de l'hydrogène dans du nickel pur à 20 °C [122]

Cependant, ils ont également mis en évidence un rôle de court-circuit de diffusion des dislocations vis-à-vis de l'hydrogène, principalement dans les alliages cfc [122]. En effet, Brass et Chêne ont observé une désorption du tritium ( $^3\text{H}$ ) plus importante, aux premiers stades de la désorption, pour un échantillon de nickel pur pré-déformé par rapport à du nickel recristallisé comme l'illustre la Figure 32. Ils précisent que ces phénomènes de court-circuit pourraient avoir lieu au niveau des pointes de fissures dans les alliages cfc à température ambiante. On remarque également sur cette figure, une désorption plus importante du  $^3\text{H}$  depuis le nickel recristallisé à petits grains par rapport à celui à gros grains, ce qui laisse penser ici à un rôle de court-circuit également des joints de grains.

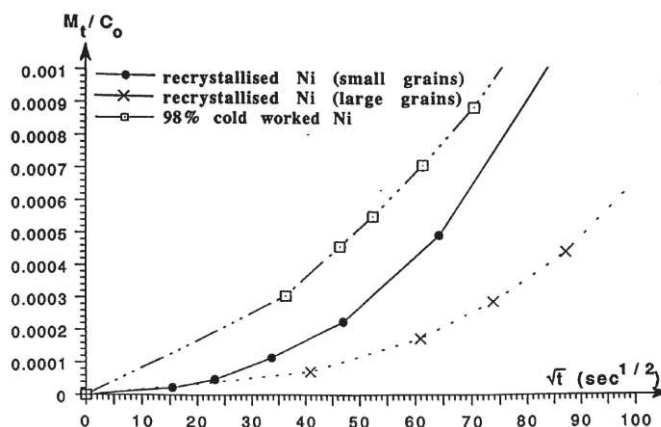


Figure 32 : Rôle d'une pré-déformation sur le début du processus de désorption du tritium à partir de nickel pur, mesuré par comptage  $\beta$  à 20 °C [122]

Concernant les interactions entre l'hydrogène et les dislocations « mobiles » au cours d'une déformation *in situ*, Brass et Chêne [122] ont montré une augmentation de la cinétique de désorption du  $^3\text{H}$  au cours de la déformation plastique d'un monocristal austénitique de superalliage base nickel (Figure 33). Ils ont expliqué ce résultat par les courts-circuits de diffusion sur le réseau de dislocation mais surtout par le transport de l'hydrogène par les dislocations induites par la déformation et qui émergent en surface. Ils précisent que la rupture du film passif a un rôle

négligeable. Lecoester *et al.* [123] ont obtenu un résultat similaire sur un alliage base nickel A600 recristallisé.

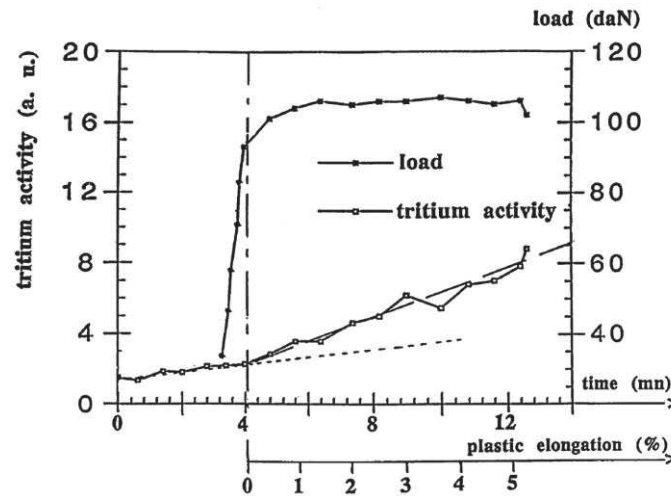


Figure 33 : Effet de la déformation sur la désorption du tritium à 20 °C depuis un monocristal austénitique d'un superalliage base nickel (comptage par scintillation liquide) [122]

De plus, Brass et Chêne [122] expliquent que la chute de la sensibilité à la FPH à 20 °C d'un acier inoxydable 304 L, pré-chargé cathodiquement en hydrogène, a lieu à partir d'une très grande vitesse de déformation (environ  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) ce qui signifie que seule une petite quantité d'hydrogène doit migrer vers les joints de grains ou autres régions critiques pour qu'il y ait fragilisation. Ils concluent que, sachant la très faible vitesse de diffusion de l'hydrogène dans les aciers inoxydables austénitiques 304 L, la ségrégation en hydrogène ne pourrait avoir lieu que grâce aux interactions avec les dislocations.

Ainsi, les interactions entre l'hydrogène et les dislocations peuvent se rapporter à du piégeage mais pas uniquement. Cela vient du fait que ces défauts ne sont pas des objets simples mais présentent diverses zones dont le comportement est différent vis-à-vis de l'hydrogène. En effet, les travaux de Chateau *et al.* [124], sur la simulation *ab initio* des interactions hydrogène-dislocation coin dans des aciers inoxydables cfc, font ressortir, comme illustré sur la Figure 34, une zone en compression « au-dessus » de la dislocation qui entraîne un appauvrissement en H et, à l'inverse, une zone en tension « en-dessous » de la dislocation qui, elle, piège H. Il y a de plus le cœur de la dislocation qui est également une zone de piégeage pour H et représente donc un deuxième type de piégeage par les dislocations.

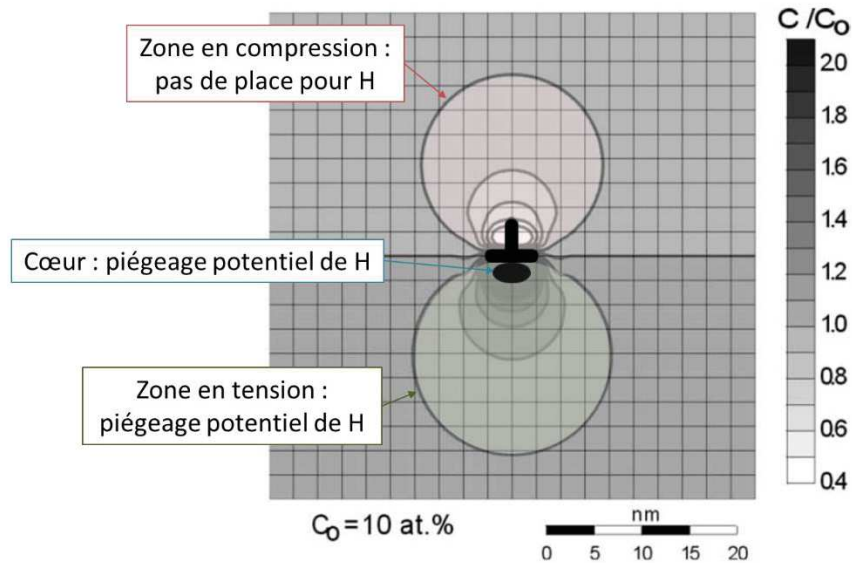


Figure 34 : Distribution d'hydrogène à l'équilibre, obtenu par des calculs *ab initio*, autour d'une dislocation coin à 390 K dans un acier inoxydable austénitique 316L présentant une concentration en hydrogène  $C_0$  dans l'alliage et des variations de concentration en hydrogène  $C$  proches de la dislocation [124]

#### ❖ Interactions hydrogène - lacunes et cavités

Plusieurs études théoriques sur les interactions hydrogène-lacunes ont été faites [125,126]. Counts *et al.* [125] ont calculé par DFT (Density Functional Theory) les énergies de liaison de l'hydrogène avec plusieurs défauts ponctuels comme les lacunes, les atomes de carbone interstitiels et les atomes de soluté en substitution dans du fer cubique centré. Ils ont déterminé que les lacunes étaient les pièges les plus forts avec l'énergie de liaison la plus importante. Connétable *et al.* [126] ont étudié par des calculs *ab initio* les interactions d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène avec une ou 2 lacunes dans du nickel. Ils ont mis en évidence la position préférentielle des atomes d'hydrogène piégés, jusqu'à 6 au maximum, dans les sites octaédriques de la lacune. Leurs simulations montrent également que l'hydrogène sous forme moléculaire  $H_2$  n'est pas stable dans une lacune ou un amas de deux lacunes.

Les travaux expérimentaux de Fukai *et al.* [127,128] ont permis de mettre en évidence la formation d'un nombre très important de lacunes (« superabundant vacancies ») dans différents métaux (cc et cfc) après exposition à une forte pression de  $H_2$  à haute température (800-900 °C). Ceci s'explique par la diminution de l'énergie de formation des lacunes par la présence de l'hydrogène, ce qui a été calculé par d'autres auteurs [126]. L'hydrogène stabilise et promeut ainsi la formation de lacunes grâce aux interactions fortes qui existent entre eux.

Enfin, concernant les amas de lacunes pouvant conduire à la formation de cavités, Choo et Lee [121] ont montré qu'en comparaison des dislocations et des joints de grains, les cavités formées par traction à froid dans du fer pur (suivi relatif du volume de cavités par la densité du métal), sont les pièges présentant l'énergie de dépiégeage  $E_p$  la plus importante. En effet, selon les auteurs, l'hydrogène pourrait se trouver sous forme moléculaire dans les cavités ce qui nécessiterait donc une étape supplémentaire de dissociation de  $H_2$  avant le dépiégeage de H.

Ainsi les lacunes et amas de lacunes sont des pièges de forte énergie pour l'hydrogène. Lorsque ces amas sont constitués d'une ou de quelques lacunes seulement, l'hydrogène se trouverait sous forme adsorbée à leur surface mais on pourrait le retrouver sous forme moléculaire dans les cavités. Les lacunes peuvent avoir plusieurs origines : l'insertion d'hydrogène comme décrit par Fukai *et al.* et détaillé plus haut (forte pression de H<sub>2</sub> et haute température), le processus d'oxydation qui entraîne la formation de lacunes dans l'alliage sous l'oxyde suite au départ des cations métalliques vers la surface, mais également l'irradiation neutronique qui entraîne au gré des collisions entre atomes de l'alliage et neutrons, la formation de lacunes et d'interstitiels. Ainsi, ces deux derniers éléments induisent la présence de lacunes dans les aciers inoxydables, ou les alliages base nickel, utilisés en réacteur nucléaire qui peut conduire à un piégeage de l'hydrogène.

### I.3.e.iii. Application aux matériaux irradiés

Le piégeage de l'hydrogène au niveau des défauts induits par l'implantation ionique ou l'irradiation neutronique n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études.

Jambon *et al.* [104] ont étudié le piégeage de l'hydrogène par les défauts induits par l'implantation d'ions Ni<sup>+</sup> à plusieurs énergies (80, 300 et 450 keV, profondeur affectée ≈ 250 nm) dans un alliage A690 base nickel. Directement après chargement cathodique en deutérium <sup>2</sup>H ou après chargement cathodique et vieillissement d'un mois à température ambiante, des profils de concentration de <sup>2</sup>H ont été réalisés par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) sur des échantillons implantés mais également sur des échantillons de référence, non implantés. Les auteurs ont constaté que la quantité de <sup>2</sup>H présent dans le matériau de référence était devenue nulle après un mois de vieillissement, mais que pour les échantillons implantés, après un mois à température ambiante, du deutérium était encore présent dans le matériau, comme l'illustre la Figure 35 [104]. Cette différence est attribuée au piégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation, c'est-à-dire boucles de dislocations, dislocations et cavités qui ont été caractérisées par MET dans l'étude.

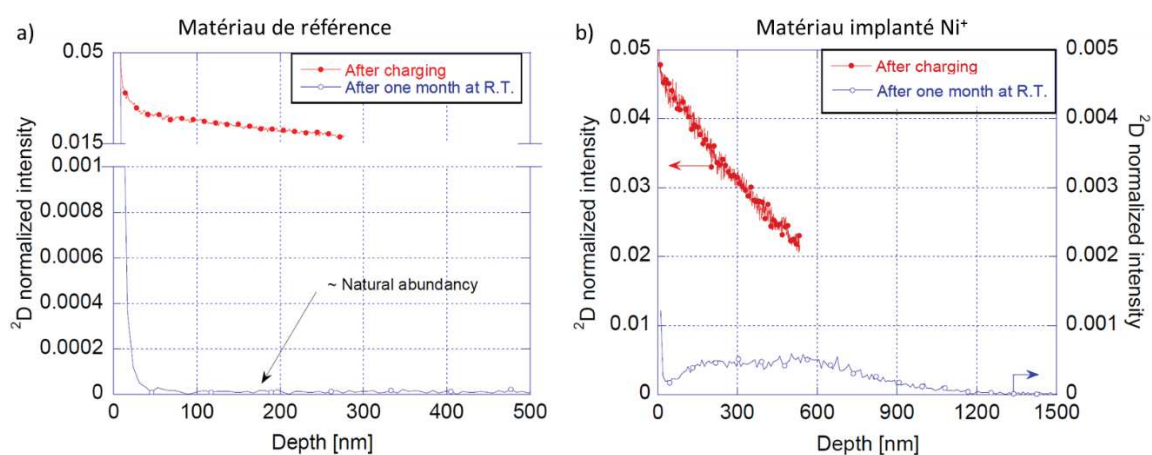


Figure 35 : Profils de concentration du deutérium obtenus par SIMS sur l'alliage 690 (base nickel) a) non implanté et b) implanté Ni<sup>+</sup>, directement après chargement cathodique (cercles rouges pleins) et après un mois de vieillissement à température ambiante (cercles bleus vides) [104]

La question qui se pose souvent pour le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux en réacteur nucléaire, donc à haute température, est si, à ces températures, le piégeage est encore effectif.

Jambon *et al.* [104] ont vérifié cela en réalisant un profil de concentration en deutérium par SIMS sur un échantillon implanté, chargé cathodiquement en deutérium puis traité thermiquement à 325°C pendant 1 min. Les auteurs ont pu alors constater qu'il y avait encore du deutérium piégé, en faible quantité, dans le matériau et ainsi mettre en avant l'importance de l'étude des interactions hydrogène - défauts d'irradiation dans les matériaux en contact avec le milieu primaire des REP.

Les défauts d'implantation ont été caractérisés par MET après implantation ionique mais également après implantation puis chargement cathodique en deutérium afin de connaître leur évolution en présence d'hydrogène. Jambon *et al.* [104] ont mis en évidence un effet de l'hydrogène sur les populations de défauts : il semble entraîner une coalescence des défauts. Les lacunes et amas de lacunes, invisibles lors de la caractérisation du matériau non chargé, coalescent pour former de nouvelles cavités, ou participent à la croissance des cavités et boucles de dislocation existantes ; les boucles de dislocation se développent et les plus grandes se défont pour former des dislocations lignes pouvant se déplacer dans la profondeur, sous la zone implantée. L'hydrogène assisterait ainsi aussi les mécanismes de relaxation des contraintes entre la zone implantée et le reste du matériau.

Dans l'objectif de pouvoir estimer la quantité d'hydrogène pouvant se piéger au niveau des défauts induits par l'irradiation dans les matériaux au cours de leur exposition en milieu primaire des REP, une solution est la simulation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans ceux-ci, comme cela va être expliqué dans la partie suivante.

#### I.3.f. Simulation des interactions hydrogène - matériaux

Plusieurs modèles de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les matériaux ont été proposés au fil des ans [22,120,129,130]. Dans cette revue bibliographique, seul le modèle proposé par McNabb et Foster en 1963 [22] est détaillé car il est la base du modèle numérique simulant la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les métaux développé par Hurley *et al.* [20,21] et qui est utilisé dans ce travail de thèse.

##### I.3.f.i. Principe du modèle de McNabb et Foster

Partant du constat que les études antérieures menées sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et l'acier présentaient de grands écarts au niveau des coefficients de diffusion, calculés à partir de la seconde loi de Fick, pour des faibles températures (< 400 °C), McNabb et Foster [22], en se basant sur les travaux de Darken et Smith [131], ont fait l'hypothèse que cela pouvait être dû à un phénomène de retenue ou de piégeage des atomes d'hydrogène dans certains sites du réseau cristallin, menant à une diminution apparente du coefficient de diffusion de cet élément.

McNabb et Foster ont ainsi développé un modèle basé sur la 2<sup>nd</sup>e loi de Fick de la diffusion (cf. I.3.d, équation (2)) dans laquelle ils ont inséré un terme associé au piégeage. L'équation (7) ci-dessous correspond à cette loi de Fick modifiée avec un terme de piégeage, dans laquelle  $C_L$  correspond à la concentration locale en hydrogène interstitiel,  $\theta$  au taux d'occupation des pièges, qui dépendent tous deux du temps  $t$  et de la position dans le matériau  $x$ ,  $N$  est la densité de pièges, supposée homogène dans tout le matériau et  $D$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène en interstitiel dans le matériau



considéré. Cette première équation est couplée à une deuxième équation (eq. (8)) traduisant la cinétique de piégeage et dépiégeage de l'hydrogène par le type de piège considéré (cf. réaction (4)). Elle fait intervenir les constantes cinétiques de piégeage,  $k$ , et de dépiégeage,  $p$ .

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k(1 - \theta)C_L - p\theta \quad (8)$$

Dans ce modèle, les paramètres  $N$ ,  $D$ ,  $k$ ,  $p$  et  $C_0$  (concentration initiale en surface apparaissant dans la définition des conditions aux limites) sont à déterminer de manière expérimentale. McNabb et Foster n'avaient pas encore de résultats au moment de la publication de leur article [22] mais suggèrent l'utilisation de la perméation électrochimique pour obtenir ces données, moyennant certaines simplifications permettant la résolution analytique des équations [120,132]. Certaines de ces données peuvent également être obtenues en couplant le modèle numérique associé à ces équations et des expériences de thermo-désorption, comme expliqué par la suite [21,133].

Ces équations sont fortement couplées et ce système tel quel ne présente pas de solution analytique simple. Deux solutions existent : soit faire des hypothèses afin de simplifier le modèle, soit utiliser un modèle de résolution numérique de ces équations. Afin d'éviter les simplifications, limitant l'utilisation à certaines conditions, la résolution numérique de ces équations a été mise en œuvre [20,21,133].

#### I.3.f.ii. Modèle numérique

Yagodzinskyy *et al.* [133] font partie des premiers à avoir utilisé un modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster. Ils ont simulé chaque étape du processus expérimental vu par des échantillons d'aciers inoxydables austénitiques (chargement cathodique, vieillissement et montée en température lors de l'analyse TDS) en faisant tout de même trois hypothèses principales : i) seul un type de pièges est présent dans les matériaux, ii) il n'y a pas de dépiégeage durant le chargement et iii) il n'y a pas de repiégeage de l'hydrogène pendant la désorption (TDS). Afin de déterminer les constantes cinétiques associées aux pièges considérés, ils ont cherché à ajuster les données de la simulation avec les spectres TDS expérimentaux. Le résultat final de simulation ne correspond pas totalement au résultat expérimental, ce qu'ils attribuent possiblement aux hypothèses de simplification utilisées dans leur simulation.

Hurley *et al.* [21] proposent une approche couplant expériences et simulation sans hypothèse supplémentaire pour simplifier le modèle de McNabb et Foster, afin de déterminer les constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage de l'hydrogène au niveau des pièges présents dans les métaux.

Pour cela, des échantillons d'alliages base nickel A600 et base fer 316L ont été chargés en hydrogène. Afin d'éliminer une partie de l'hydrogène interstitiel et de mettre en évidence l'hydrogène piégé, une étape de vieillissement a été mise en place après ces chargements. Ensuite, un travail préalable de simulation, en utilisant la seconde loi de Fick, a permis aux auteurs [21] d'extraire les constantes de diffusion de l'hydrogène,  $D_0$  et  $E_D$ , dans les deux matériaux à partir de résultats expérimentaux obtenus sur deux matériaux modèles, A600 et 316L, dans lesquels la quantité de défauts avait été

minimisée par une série de traitements thermiques. Ces données ont ensuite été injectées dans le modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster. Cette méthode leur a permis d'ajuster de manière satisfaisante les résultats de la simulation sur les spectres TDS de différents types de matériaux modèles présentant des pièges (A600 et 316L). Ils ont ainsi pu déterminer les paramètres de piégeage et dépiégeage associés à des carbures de chrome (inter- ou intragranulaire (IIC), ou seulement localisés aux joints de grains (GBC)), et aux dislocations présentes dans un alliage base nickel A600. Ces données sont reportées dans le Tableau 3 ci-dessous [20].

	Trapping ( $k$ )		Detrapping ( $p$ )	
	$k_0$ ( $s^{-1}$ )	$E_k$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$p_0$ ( $s^{-1}$ )	$E_p$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -IIC	$(1.5 \pm 0.2) 10^7$	$50 \pm 4$	$(1.5 \pm 0.2) 10^6$	$80 \pm 4.0$
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -GBC	$(1.5 \pm 0.2) 10^8$	$50 \pm 4$	$(1.5 \pm 0.2) 10^6$	$78 \pm 4.0$
Dislocations	$(1.5 \pm 0.2) 10^6$	$42 \pm 4$	$(1.5 \pm 0.2) 10^6$	$76.0 \pm 4.0$

Tableau 3 : Paramètres cinétiques de piégeage ( $k$ ) et de dépiégeage ( $p$ ) au niveau de carbures de chrome (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> – IIC : inter- et intragranulaires et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> – GBC : uniquement aux joints de grains) et de dislocations dans un alliage A600, obtenus en couplant données expérimentales et simulation numérique des équations de McNabb et Foster [20] prenant en compte l'historique de l'échantillon depuis le chargement jusqu'à la TDS

### I.3.g. Bilan

Cette dernière partie a permis de montrer le rôle de l'hydrogène dans l'endommagement des matériaux à basse température (< 200 °C) à travers les mécanismes de Fragilisation Par l'Hydrogène mais également sa possible influence à plus haute température dans les phénomènes de CSC et d'IASCC. Dans ce cas, l'hydrogène pourrait contribuer à l'endommagement de manière localisée, aux joints de grains ou en pointe de fissures principalement.

Plusieurs études ont été présentées concernant la prise d'hydrogène (sur toute la surface) d'aciers inoxydables austénitiques ou d'alliages base nickel au cours de leur oxydation en milieu primaire des REP. Elles ont montré que l'hydrogène qui pénètre dans les matériaux provient principalement de la dissociation des molécules d'eau du milieu au cours de l'oxydation. Cet hydrogène diffuse ensuite à travers la couche d'oxyde interne de manière couplée avec l'oxygène (OH<sup>-</sup>) dans les alliages base nickel et non couplée dans les aciers inoxydables, avant de s'accumuler dans l'alliage sous l'interface oxyde interne/alliage, certainement par un phénomène de piégeage au niveau des lacunes induites par le processus d'oxydation.

Les principes de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans l'alliage ont ensuite été présentés. Après la description des interactions entre l'hydrogène et les dislocations, et également entre l'hydrogène et les lacunes/cavités, les résultats de la littérature mettant en évidence le piégeage de l'hydrogène au niveau de défauts induits par l'irradiation ont été présentés.

Un dernier point a été fait sur la simulation de la diffusion et du piégeage de l'hydrogène dans les matériaux métalliques faisant ressortir l'intérêt du modèle de McNabb et Foster et de l'utilisation de l'outil numérique afin de pouvoir résoudre le couple d'équations proposé en évitant les simplifications.

#### I.4. Conclusion

L'objectif de cette dernière partie est de faire un bilan de l'état de l'art présenté ici et de proposer la démarche qui sera mise en place dans la suite de ce travail.

Concernant les effets de l'irradiation neutronique subie par les matériaux proches du combustible, comme les internes de cuve en acier inoxydable austénitique 316L par exemple, ils sont de nature chimique (ségrégation) et microstructurale (formation de défauts du réseau cristallin) et sont reproductibles en termes de nature et de densité par l'implantation ionique, ce qui permet d'étudier leurs effets en s'affranchissant des problèmes d'activation de la matière.

Grâce à cette technique et en découplant les étapes d'irradiation et d'oxydation, les effets de l'irradiation sur l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques ont été étudiés par des essais d'oxydation en milieu primaire simulé des REP. L'oxyde formé dans ces conditions sur un acier inoxydable austénitique, irradié ou non, est duplex avec une couche d'oxyde externe formée de cristallites riches en fer et une couche d'oxyde interne continue riche en chrome. Les variations de taille et de densité des cristallites formées sur des aciers irradiés par rapport à celles formées sur les mêmes matériaux non irradiés font débat, de même que l'évolution de l'épaisseur d'oxyde interne avec l'implantation. Un effet des défauts induits par l'implantation ionique sur les propriétés de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde interne a été mis en évidence.

L'étude de la prise d'hydrogène d'un acier inoxydable austénitique 316L au cours de son oxydation en milieu primaire a montré une accumulation importante d'hydrogène dans l'alliage proche de l'interface oxyde/alliage, provenant certainement d'un piégeage de cet élément au niveau des lacunes générées par le processus d'oxydation. Cet hydrogène peut avoir un rôle sur les mécanismes d'endommagement de la CSC et de l'IASCC, même si, aux températures mises en jeu, son effet n'a pas été démontré. De plus, dans les conditions réelles, l'irradiation neutronique entraîne la formation de défauts microstructuraux qui peuvent être autant de sites de piégeage supplémentaires pour l'hydrogène. En couplant résultats expérimentaux et simulation, les paramètres cinétiques de piégeage et de dépiégeage associés à ces défauts peuvent être déterminés, ce qui constitue un premier pas dans l'estimation de la quantité d'hydrogène pouvant se piéger au niveau des défauts induits par l'irradiation dans les matériaux au cours de leur exposition en milieu primaire des REP.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude sera, dans un premier temps, de caractériser les interactions entre l'hydrogène et les défauts d'irradiation dans l'acier inoxydable austénitique 316L et, si possible, de déterminer leurs constantes de piégeage et de dépiégeage ; et dans un second temps, d'étudier la prise d'hydrogène de ce même acier au cours de son oxydation en milieu primaire afin de déterminer l'influence des défauts d'irradiation sur celle-ci.

Pour cela, la première étape de la démarche de l'étude sera l'élaboration de matériaux modèles et leur caractérisation : un matériau « sans défaut » et des matériaux implantés aux ions afin de reproduire les défauts induits par l'irradiation neutronique.

Ensuite, la réalisation de chargements cathodiques en deutérium, utilisé comme traceur isotopique de l'hydrogène, permettront une prise d'hydrogène « artificielle » dans les matériaux dans le but

d'étudier les interactions hydrogène - défauts d'irradiation sans l'influence de l'oxydation. Les résultats obtenus seront couplés à la simulation pour caractériser le piégeage de l'hydrogène par les défauts d'implantation.

Enfin, la prise d'hydrogène dans des conditions proches de la réalité, ainsi que l'influence des défauts d'irradiation sur celle-ci et sur l'oxyde formé, seront étudiés grâce à des essais d'oxydation en milieu primaire simulé des REP.



## II. ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE