

## ETUDE DE L'EFFET DES DEFATS INDUITS PAR L'IRRADIATION SUR L'OXYDATION ET LA PRISE D'HYDROGENE DE L'ACIER 316L EN MILIEU PRIMAIRE DES REP

Le chapitre précédent a porté sur l'étude de la prise d'hydrogène de l'acier 316L de référence et des aciers implantés aux ions fer par une approche modèle grâce à des chargements cathodiques en deutérium, utilisé comme traceur isotopique de l'hydrogène. Dans ce chapitre, la prise d'hydrogène de ces matériaux dans des conditions plus proches de la réalité sera étudiée grâce à la réalisation d'essais d'oxydation en milieu primaire simulé (et deutéré) des REP. Ainsi, l'objectif est ici de comprendre l'effet des défauts induits par l'implantation ionique et le grenailage sur les oxydes formés en milieu primaire ainsi que sur la prise d'hydrogène de l'acier 316L au cours de son oxydation. Pour cela, les essais d'oxydation réalisés seront d'abord décrits, puis les résultats de la caractérisation des couches d'oxyde seront présentés. Ensuite, la prise d'hydrogène dans l'oxyde et l'alliage de chaque matériau sera étudiée. Enfin, une discussion de ces résultats sera proposée.

### IV.1. Description des essais d'oxydation en milieu primaire simulé des REP

#### IV.1.a Conditions expérimentales des essais d'oxydation

Quatre essais d'oxydation, de durées 24 h, 150 h, 300 h et 500 h, ont été réalisés pour cette étude dans un autoclave statique en titane (UT40). L'utilisation du titane permet d'éviter le relâchement de cations métalliques (Fe, Cr, Ni) en provenance de l'autoclave au cours de l'essai, qui pourraient participer artificiellement à la formation de la couche d'oxyde externe des échantillons en présence. Avec son faible volume, 280 mL, cet autoclave est particulièrement adapté pour l'utilisation de traceurs isotopiques, comme le deutérium ( $^2\text{H}$  ou D), nécessaires à notre étude. Le milieu utilisé pour les essais d'oxydation est représentatif du milieu primaire détaillé dans l'introduction mais avec une base d'eau deutérée  $^2\text{H}_2\text{O}$  et du deutérium dissous. La composition chimique du milieu utilisé est donnée dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Composition chimique du milieu primaire deutéré utilisé pour les essais d'oxydation dans l'autoclave en titane

Bore	1000 ppm
Lithium	2 ppm
Température	320 °C
Deutérium dissous	$30 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{D}_2\text{O}}^{-1}$ visé

Le bore et le lithium sont ajoutés sous forme d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et de lithine ( $\text{LiOH}$ ), respectivement, dans le milieu. Celui-ci a été conservé et réutilisé d'un essai à l'autre. Le deutérium dissous est apporté par un mélange gazeux argon/deutérium à 4 %. La pression partielle de deutérium dans l'autoclave est mesurée grâce à une sonde palladium/argent et il est possible de remonter à la concentration en deutérium dissous dans le milieu grâce à la loi de Henry. Cependant, malgré un apport égal de deutérium gazeux avant montée en température, la pression partielle de deutérium varie suivant les essais entre  $22$  et  $36 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{D}_2\text{O}}^{-1}$ .

#### IV.1.b Echantillons oxydés

Un seul essai par durée d'oxydation a été réalisé, regroupant tous, ou une partie, des matériaux de l'étude. Pour des raisons d'encombrement de l'autoclave, il a fallu travailler avec des échantillons de petite taille. Les échantillons de matériaux de référence, implantés JANNuS et grenailé ont été découpés aux dimensions 10 x 20 x 1,5 (2-3 pour le matériau grenailé) mm<sup>3</sup>, quant aux matériaux implantés IPNL, leurs dimensions étaient de l'ordre de 10 x 30 x 1,5 mm<sup>3</sup>. L'ensemble des échantillons présentait avant oxydation un état de surface poli miroir ( finition à la silice colloïdale sur table vibrante).

L'ensemble des matériaux de l'étude (référence, grenailé et implantés JANNuS 1 et 2, et IPNL 200 et 400 keV) a été oxydé pendant 500 h en milieu primaire afin de comparer les couches d'oxyde formées dans ces conditions suivant les matériaux. Les échantillons oxydés au cours des essais de 300 h, 150 h et 24 h ont été principalement utilisés pour obtenir des cinétiques d'oxydation. Enfin, l'ensemble des échantillons oxydés (sauf 300 h) ont également servi à l'étude de la prise d'hydrogène de l'acier 316L au cours de son oxydation en milieu primaire. Le Tableau 19 résume l'ensemble des essais réalisés en termes de durée, d'échantillons présents et de concentration en deutérium dissous. Un échantillon de matériau de référence, sur lequel un dépôt d'or a été réalisé au préalable, a été oxydé 300 h afin de déterminer le sens de croissance des couches d'oxyde. Le dépôt d'or a été fait de sorte à avoir une couche discontinue, d'une épaisseur d'environ 1,5 nm, permettant le contact entre le milieu et le matériau.

Tableau 19 : Récapitulatif des essais d'oxydation réalisés dans l'autoclave en titane

Durée d'essai	Concentration <sup>2</sup> H <sub>2</sub> dissous	Echantillons oxydés
24 h	22 cm <sup>3</sup> .kg <sub>D2O</sub> <sup>-1</sup>	Référence, Grenailé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV
150 h (réelle : 142 h)	36 cm <sup>3</sup> .kg <sub>D2O</sub> <sup>-1</sup>	Référence, Grenailé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV
300 h (réelle : 290 h)	25 cm <sup>3</sup> .kg <sub>D2O</sub> <sup>-1</sup>	Référence, Référence doré, Grenailé
500 h (réelle : 480 h)	27 cm <sup>3</sup> .kg <sub>D2O</sub> <sup>-1</sup>	Référence, Grenailé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV, IPNL 200 keV

A la fin des essais, le système est refroidi à l'air. Une fois la température du milieu inférieure à 40 °C, l'autoclave est ouvert, les échantillons sont rincés à l'eau puis à l'éthanol et sont placés dans l'azote liquide afin d'éviter la diffusion et la désorption du deutérium.

Différentes techniques ont ensuite été utilisées pour caractériser les oxydes formés (MEB, MET, SDL, SIMS) et étudier la prise d'hydrogène (SDL, SIMS) au cours de l'oxydation. Le Tableau 20 résume les analyses réalisées sur chaque échantillon oxydé suivant la technique de caractérisation utilisée.

#### IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

Tableau 20 : Liste des échantillons oxydés analysés suivant les techniques de caractérisation (MEB : Microscopie Electronique à Balayage, MET : Microscopie Electronique en Transmission, SDL : Spectroscopie à Décharge Luminescente, SIMS : Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires)

Techniques de caractérisation	Echantillons essai 24 h	Echantillons essai 150 h	Echantillons essai 300 h	Echantillons essai 500 h
<b>MEB (surface)</b>	Référence, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV	Référence, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV		Référence, Grenaillé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV, IPNL 200 keV
<b>MEB (en coupe)</b>		Référence, JANNuS 2	Référence, Grenaillé	Référence, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV, IPNL 200 keV
<b>MET</b>			Référence doré	Référence, JANNuS 2, IPNL 400 keV
<b>SDL</b>	Référence, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV	Référence, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV		Référence, Grenaillé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV, IPNL 200 keV
<b>SIMS</b>				Référence, Grenaillé, JANNuS 1, JANNuS 2, IPNL 400 keV

#### IV.2. Caractérisation des oxydes formés sur l'acier inoxydable 316L en milieu primaire simulé des REP

La présence de défauts cristallins proches de la surface du matériau, tels que les cavités et les boucles de dislocation induites par l'implantation ionique et décrites dans le chapitre II., ou les dislocations provenant du grenailage, peuvent avoir une influence sur la croissance de l'oxyde et sa nature en milieu primaire des REP. Tous les matériaux étudiés présentent un oxyde duplex formé d'une couche de cristallites et d'une couche continue. Grâce à des observations au MEB, au MET, et des profils EDX, la morphologie, les mécanismes de croissance ainsi que la composition des couches d'oxyde ont été caractérisés. Les cinétiques d'oxydation des différents matériaux ont également été étudiées par ces techniques et grâce à des profils SDL et SIMS.

L'essai d'oxydation de 500 h a été choisi comme référence pour comparer les différents matériaux car cette durée permet d'avoir un oxyde stabilisé et suffisamment épais pour la caractérisation. Ce sont donc sur les échantillons oxydés 500 h que les caractérisations de la morphologie de l'oxyde formé (tous les matériaux) ainsi que la composition des couches (principaux matériaux : référence, implanté JANNuS 2 et IPNL 400 keV) ont été faites. Les essais de plus courte durée ont permis d'apporter des informations pour l'estimation des cinétiques d'oxydation.

IV.2.a Morphologie des couches d'oxyde

IV.2.a.i Couche d'oxyde externe

L'observation de la surface des échantillons oxydés par MEB a permis de mettre en évidence la présence de cristallites sur tous les types de matériaux de l'étude.

Les Figure 105-a) et -b) sont des micrographies MEB, à différents grossissements, de la surface de l'échantillon du matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire simulé. Elles montrent la couche de cristallites dense et relativement homogène formant l'oxyde externe sur ce matériau. On remarque à gauche sur la Figure 105-a) un contraste différent du reste de l'échantillon traduisant la présence d'une bande de ferrite en surface. L'oxyde formé sur celles-ci, présentes sur tous les échantillons, ne sera pas étudié dans ce travail. En comparaison, les Figure 105-c) et -d) présentent la population de cristallites formées sur le matériau grenailé après la même durée d'oxydation. On remarque qu'une grande partie des cristallites ont une taille supérieure à celles présentes sur le matériau de référence. De petites cristallites sont également présentes dans les espaces laissés libres par les grosses cristallites. On remarque ainsi un effet des défauts induits par le grenailage sur la germination et/ou croissance des cristallites. Pour le matériau de référence et le matériau grenailé, il n'y a pas d'orientation préférentielle des cristallites selon les grains métalliques sous-jacents, la surface des échantillons est homogène.

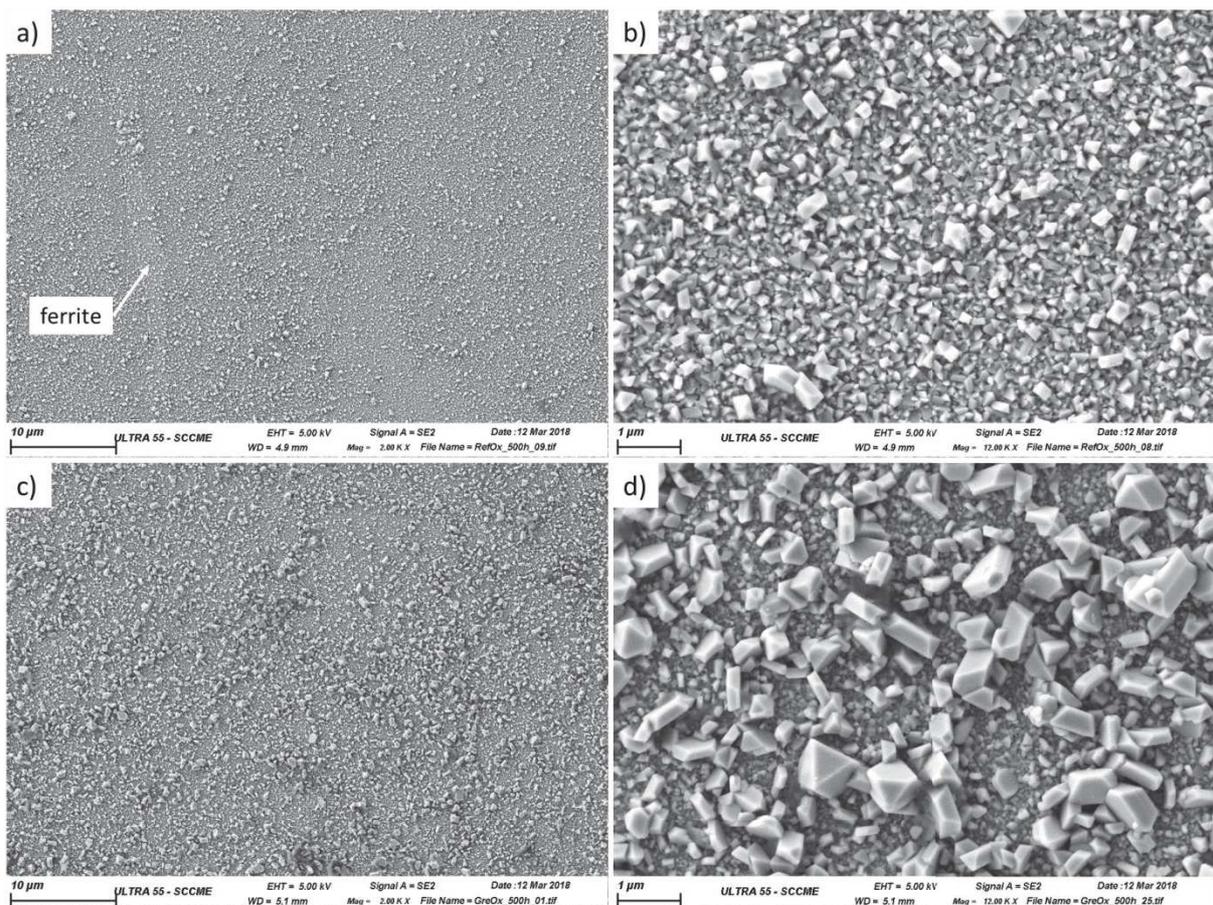


Figure 105 : Micrographies MEB en électrons secondaires des cristallites présentes en surface du matériau de référence (a et b) et du matériau grenailé (c et d) après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C

Pour ce qui est de l'influence des défauts d'irradiation sur les cristallites externes, la Figure 106 montre les cristallites formées sur chacun des matériaux implantés après 500 h d'exposition au milieu primaire des REP à 320 °C. Par rapport au matériau de référence, la densité de cristallites est inférieure sur les matériaux implantés JANNuS (Figure 106-a), -b), -c) et -d)) et celles-ci ne forment pas une couche homogène sur toute la surface. On peut également observer sur les micrographies de petites cristallites qui décorent les joints de grains (flèches jaunes sur les Figure 106-b) et -d)). Pour les matériaux implantés IPNL (Figure 106-e), -f), -g) et -h)), et particulièrement IPNL 400 keV, la densité de cristallites et leur orientation varient d'un grain à l'autre. La Figure 106-f) montre, sur le matériau IPNL 400 keV, un joint de grains (ligne pointillée jaune) séparant un grain présentant de grosses cristallites et un autre présentant quelques rares et petites cristallites. Pour le matériau IPNL 200 keV, la majorité des cristallites présentes sur la Figure 106-h) correspondent aux petites cristallites visibles sur la Figure 106-g).

IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

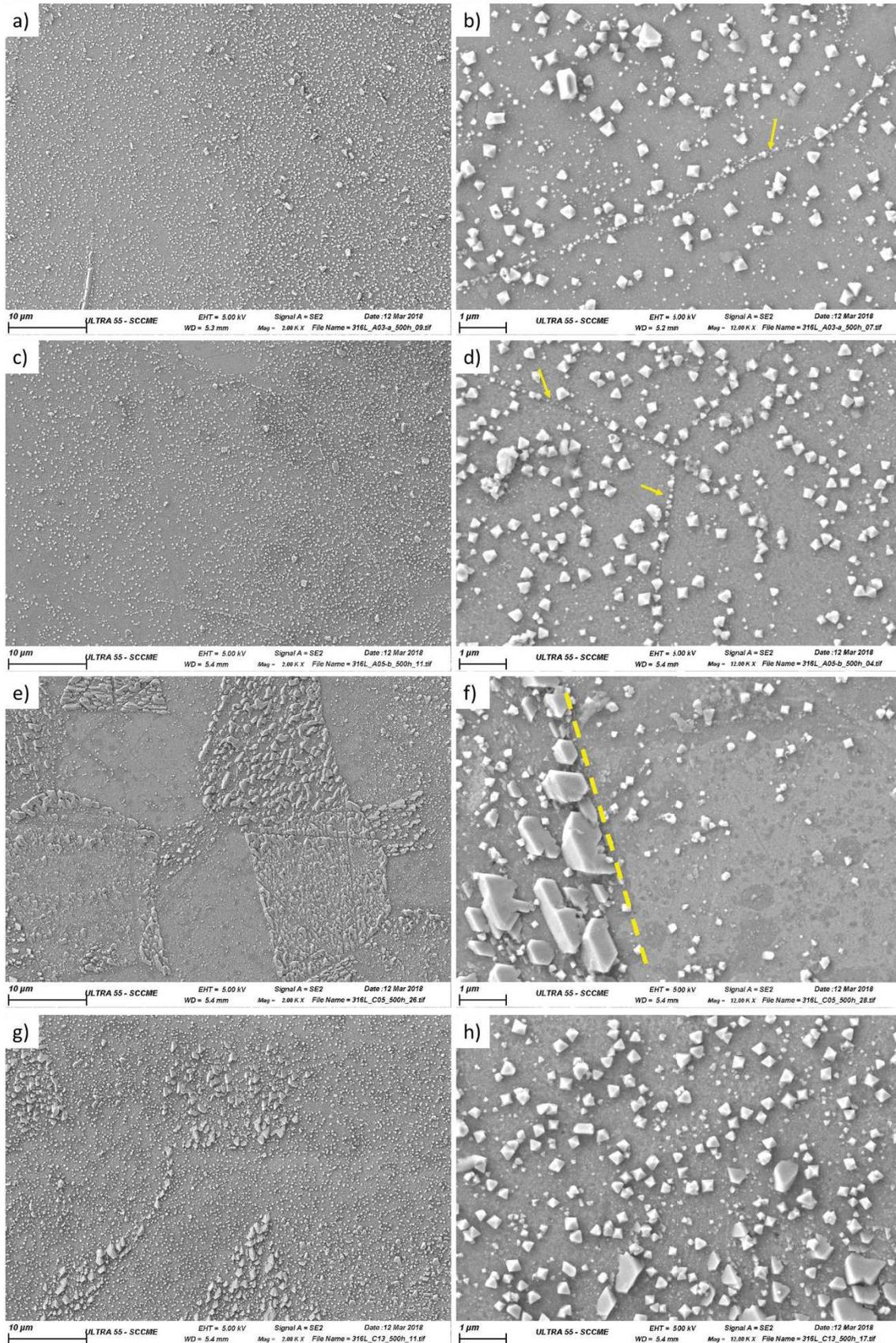


Figure 106 : Micrographies MEB en électrons secondaires des cristallites présentes en surface des matériaux implantés JANNuS 1 (a et b), JANNuS 2 (c et d), IPNL 400 keV (e et f) et IPNL 200 keV (g et h) après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C. Les lignes et flèches jaunes indiquent les joints de grains.

Ces observations mettent en évidence un rôle des défauts cristallins présents à proximité de la surface dans les matériaux, qu'ils proviennent d'un écrouissage ou de l'irradiation, sur la germination des cristallites (moins de cristallites sur les échantillons implantés par rapport à la référence) et leur croissance (plus grosses cristallites sur le matériau grenailé).

Il faut cependant noter que des observations au MEB de la surface d'échantillons oxydés 24 h et 150 h en milieu primaire simulé à 320 °C ont été réalisées. Elles sont présentées en Annexe 2 et montrent que les cristallites externes formées sur les différents matériaux ne suivent pas forcément les mêmes tendances que celles présentées pour les matériaux oxydés 500 h.

#### IV.2.a.ii. Couche d'oxyde interne

Des observations MEB des couches d'oxyde en coupe transverse ont été réalisées sur le matériau de référence et l'ensemble des matériaux implantés après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 320 °C. Pour cela, les échantillons ont été recouverts d'un dépôt d'or d'environ 10 nm puis d'une vingtaine de micromètres de nickel afin de protéger la couche d'oxyde lors des étapes d'enrobage et de polissage. Le dépôt d'or a été réalisé afin de bien visualiser l'interface entre l'oxyde et le dépôt de nickel au MEB et donc de faciliter les observations. Les échantillons ont ensuite été polis au papier SiC et à la pâte diamantée jusqu'à 3 µm. Un polissage manuel de 10 min à l'OPS (silice colloïdale 0,04 µm) a été effectué en finition. Les Figure 107 et Figure 108 présentent des micrographies MEB obtenues sur les échantillons de référence et implanté JANNuS 2 respectivement. Seul le matériau implanté JANNuS 2 est caractérisé ici car il est représentatif de l'ensemble des matériaux implantés. On y voit la couche d'oxyde externe formée des cristallites décrites plus haut, ainsi qu'une couche d'oxyde interne continue. Celle-ci est plus épaisse sur le matériau de référence (90 nm) que sur le matériau implanté (60 nm). Cette morphologie d'oxyde duplex est observée sur l'ensemble des échantillons après oxydation en milieu primaire. L'interface oxyde interne / alliage est très rugueuse et on observe également sur les matériaux de référence et implantés la présence de pénétration d'oxyde aux joints de grains. Celles-ci n'ont pas été caractérisées dans cette étude. De plus, l'interface oxyde interne / oxyde externe apparaît plane, laissant penser qu'elle constitue la surface initiale de l'échantillon.

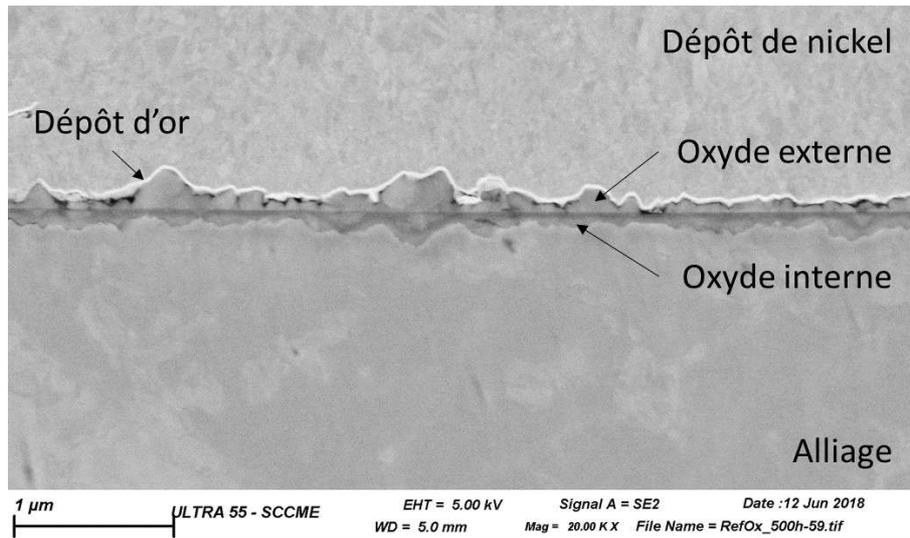


Figure 107 : Micrographie MEB en électrons secondaires de la couche d'oxyde formée en surface du matériau de référence après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C

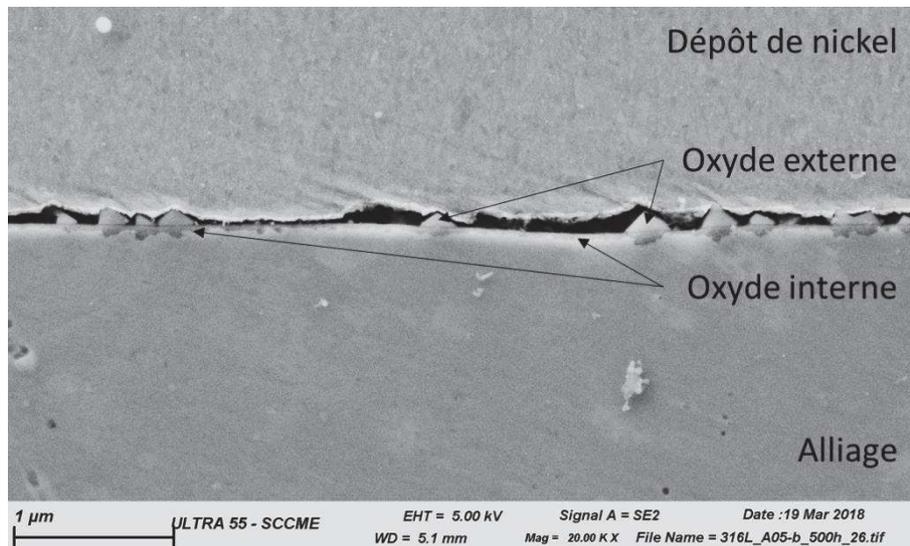


Figure 108 : Micrographie MEB en électrons secondaire d'une couche d'oxyde formée en surface du matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP 320 °C

Par ailleurs, des lames minces, prélevées par FIB (SERMA Technologies, Grenoble) sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation, ainsi que sur le matériau de référence doré puis oxydé 300 h, ont été observées au MET. Cela a permis de mettre en évidence, sur l'ensemble de ces matériaux, la présence de deux sous-couches distinctes dans la couche d'oxyde interne. Celles-ci semblent plus marquées sur le matériau de référence que sur le matériau implanté JANNuS 2 observé. Ces deux sous-couches sont visibles sur la Figure 109 qui est un ensemble de micrographies MET prises sur l'échantillon de référence doré puis oxydé 300 h en milieu primaire à 320 °C. Au vu des contrastes de Fresnel obtenus par MET en sur- et sous-focalisant, la sous-couche proche de l'oxyde externe, que l'on appellera sous-couche supérieure, semble poreuse et formée de grains de quelques nanomètres. Un profil EDX réalisé à travers l'oxyde fait apparaître une forte diminution du nombre de coups au passage de cette sous-couche, ce qui va dans le sens d'une couche moins dense. Cette sous-couche supérieure mesure entre 20 et 30 nm d'épaisseur, est continue et est séparée de la sous-couche inférieure, plus dense, par une interface plane, parallèle à

l'interface oxyde externe / oxyde interne. L'épaisseur totale de l'oxyde interne sur cet échantillon varie entre 20 et 70 nm (des mesures plus détaillées des épaisseurs d'oxyde interne sur les différents matériaux sont données dans la partie IV.2.d.iii).

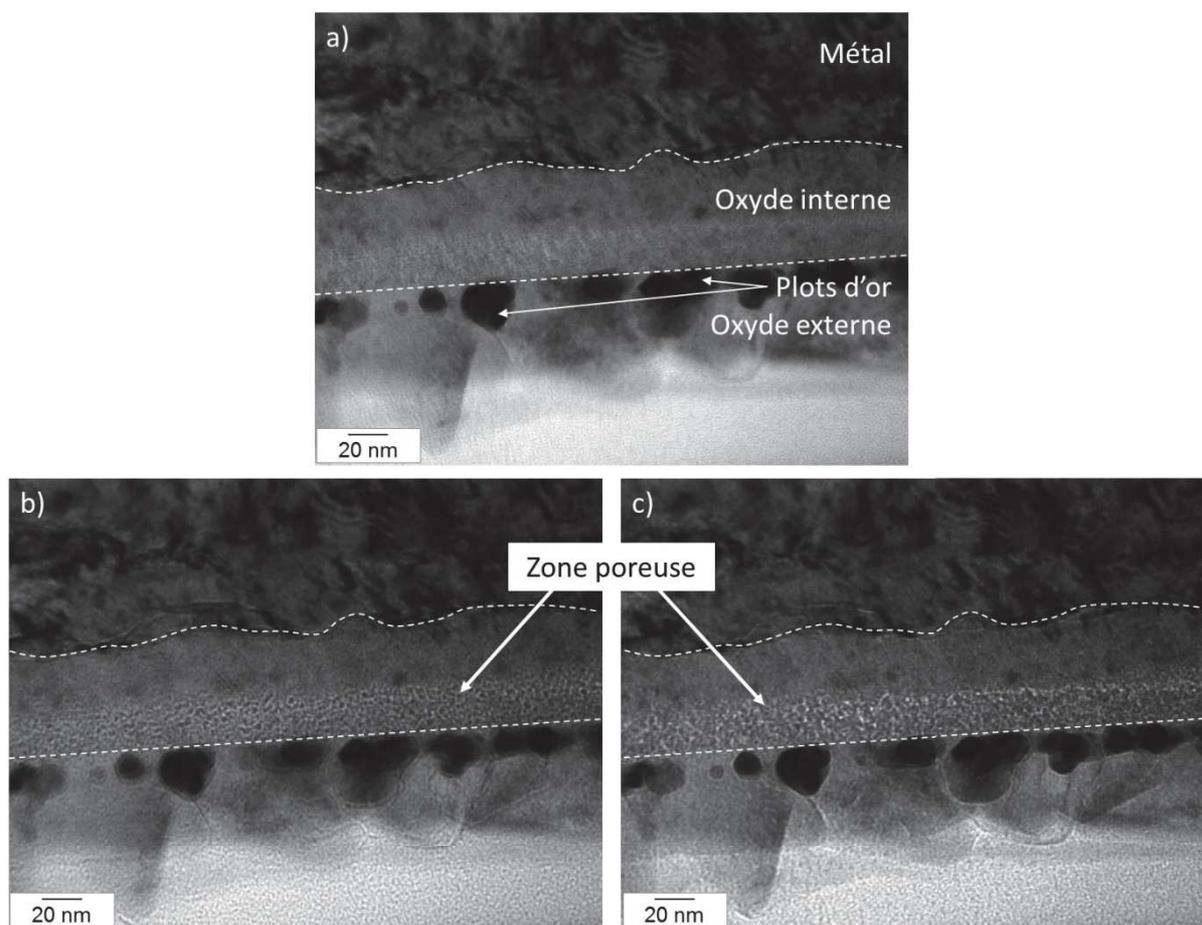


Figure 109 : Micrographies MET en fond clair de l'oxyde formé en surface d'un échantillon de référence doré puis oxydé 300 h en milieu primaire simulé des REP, a) image focalisée, images b) sur-focalisée (+ 1 µm) et c) sous-focalisée (- 1 µm) permettant de mettre en évidence la sous-couche supérieure de l'oxyde interne, moins dense, et proche de l'interface oxyde interne / oxyde externe

#### IV.2.b Mécanismes de croissance des couches d'oxyde

Afin de déterminer le sens de croissance des oxydes interne et externe formés sur les aciers inoxydables austénitiques, tels que l'acier 316L, en milieu primaire simulé des REP, un dépôt d'or a été réalisé sur un échantillon du matériau de référence pour marquer la surface initiale. Il a été montré que l'or n'est pas inerte par rapport à la cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable austénitique 316L mais il ne modifie pas les mécanismes de croissance des couches d'oxyde [19]. Cet échantillon doré a ainsi été oxydé en milieu primaire simulé à 320 °C pendant 300 h. La Figure 110 est une micrographie MET obtenue sur une lame mince prélevée par FIB sur ce matériau.

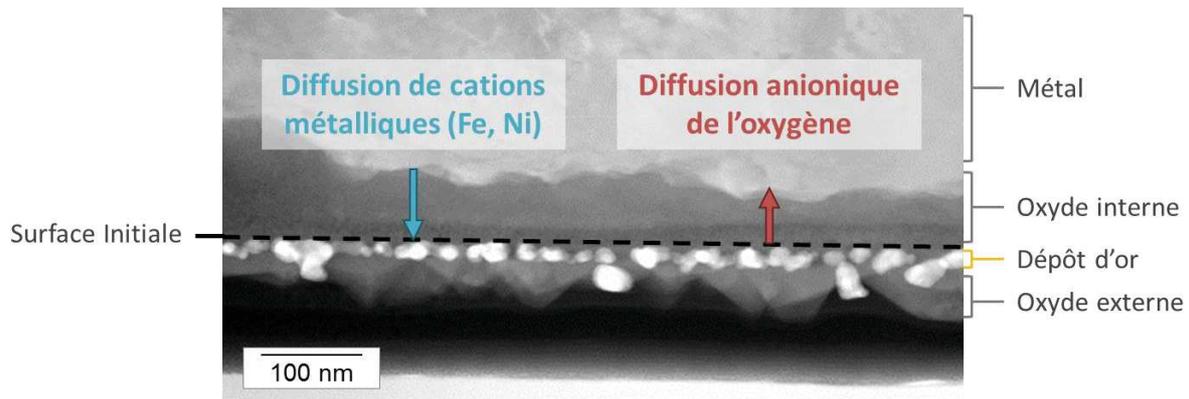


Figure 110 : Micrographie en mode STEM HAADF de l'oxyde formé sur le matériau de référence doré puis oxydé 300 h en milieu primaire simulé des REP à 320 °C. Le dépôt d'or indique la surface initiale de l'alliage avant oxydation, entre la couche d'oxyde interne et la couche d'oxyde externe

On remarque que le dépôt d'or réalisé avant oxydation est localisé, après oxydation, à l'interface oxyde interne / oxyde externe. Cela nous permet d'affirmer que la croissance de l'oxyde interne a lieu à l'interface oxyde interne / alliage. Les deux sous-couches de l'oxyde interne croissent donc par diffusion anionique de l'oxygène à travers celles-ci. Au contraire, la croissance de l'oxyde externe est due à la diffusion de cations métalliques, fer et nickel, depuis le métal jusqu'à l'interface oxyde interne / milieu où ils se dissolvent. Une fois la limite de saturation atteinte dans le milieu, ils précipitent sous forme de cristallites.

#### IV.2.c Composition des couches d'oxyde

Afin de connaître la composition des oxydes formés en milieu primaire des REP, des profils EDX ont été réalisés au MET sur les lames minces prélevées dans les matériaux de référence et implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV oxydés 500 h en milieu primaire à 320 °C.

La Figure 111-a) est une micrographie MET (STEM-HAADF, contraste de numéro atomique) de l'oxyde formé sur le matériau de référence après 500 h d'oxydation en milieu primaire à 320 °C. On y observe la couche d'oxyde externe en bas, puis la couche interne et l'alliage. L'interface alliage/oxyde est très rugueuse sur l'image, ce qui est représentatif de l'ensemble de la lame observée et se retrouve sur l'ensemble des matériaux étudiés. Une différence de contraste est également visible au sein de l'oxyde interne. Celle-ci pourrait provenir soit d'une différence de composition chimique, soit de densité. Pour connaître la composition chimique de l'oxyde, un profil EDX a été réalisé le long de la flèche rouge présente sur la Figure 111-a). Le profil associé est visible sur la Figure 111-b). L'oxygène étant un élément léger et majoritaire, sa quantification avec les éléments métalliques introduit des incertitudes. Il a donc été retiré de la quantification des autres éléments (Fer, Cr, Ni, Ti, Mo et Ca). Le profil de l'oxygène est donc présenté à titre indicatif sur le graphique. Ces résultats confirment la présence d'un oxyde duplex avec une couche externe contenant majoritairement du fer (80 à 90 % at.<sup>7</sup>) ainsi qu'un peu de nickel (10 à 20 % at.) et une couche interne contenant du fer, du chrome, du nickel et du molybdène (dans sa partie inférieure). Les deux couches sont de structure spinelle. On remarque également la présence de deux zones de composition différente dans la

<sup>7</sup> Pourcentage par rapport à l'ensemble des éléments métalliques

couche d'oxyde interne : une couche, proche de l'oxyde externe, plus riche en chrome qu'en fer et appauvrie en nickel, et une deuxième couche, proche de l'alliage, qui est plus riche en fer qu'en chrome et présente un enrichissement en nickel à l'interface avec la première. Cette différence de composition est traduite sur la micrographie MET associée au profil (Figure 111-a)) par la zone plus sombre proche de l'oxyde externe, qui correspond donc à une couche contenant une proportion plus importante de chrome. Celle-ci correspond également à la couche poreuse observée dans l'oxyde interne décrite précédemment et visible sur la Figure 109. La couche d'oxyde interne formée sur le matériau de référence, un acier inoxydable 316L recuit, en milieu primaire simulé des REP est donc duplex de par sa morphologie mais aussi sa composition chimique. Enfin, un enrichissement en nickel (25 - 30 % at.) dans l'alliage en-dessous de l'interface alliage / oxyde interne est également visible sur ce profil EDX. Les interfaces alliage / oxyde interne inférieur et oxyde interne supérieur / oxyde externe ont été matérialisées par des tirets gris sur la Figure 111-b). L'interface oxyde interne inférieur / oxyde interne supérieur est visible en pointillés gris. Leurs positions ont été déterminées à partir du signal du chrome ( $I_{Cr}$ ) qui varie significativement à ces interfaces. En considérant une valeur moyenne du signal de chrome dans l'alliage ( $I_{Cr}^{all}$ ), dans l'oxyde interne (OI) inférieur ( $I_{Cr}^{OI-inf}$ ) et supérieur ( $I_{Cr}^{OI-sup}$ ) et dans l'oxyde externe (OE) ( $I_{Cr}^{OE}$ ), la position de l'interface ( $P_{int}$ ) alliage / oxyde interne a été déterminée de sorte que  $I_{Cr}(P_{int}) = (I_{Cr}^{all} + I_{Cr}^{OI-inf}) / 2$ , celle de l'interface oxyde interne / oxyde externe avec  $I_{Cr}(P_{int}) = (I_{Cr}^{OE} + I_{Cr}^{OI-sup}) / 2$  et enfin celle de l'interface oxyde interne inférieur / oxyde interne supérieur avec  $I_{Cr}(P_{int}) = (I_{Cr}^{OI-inf} + I_{Cr}^{OI-sup}) / 2$ .

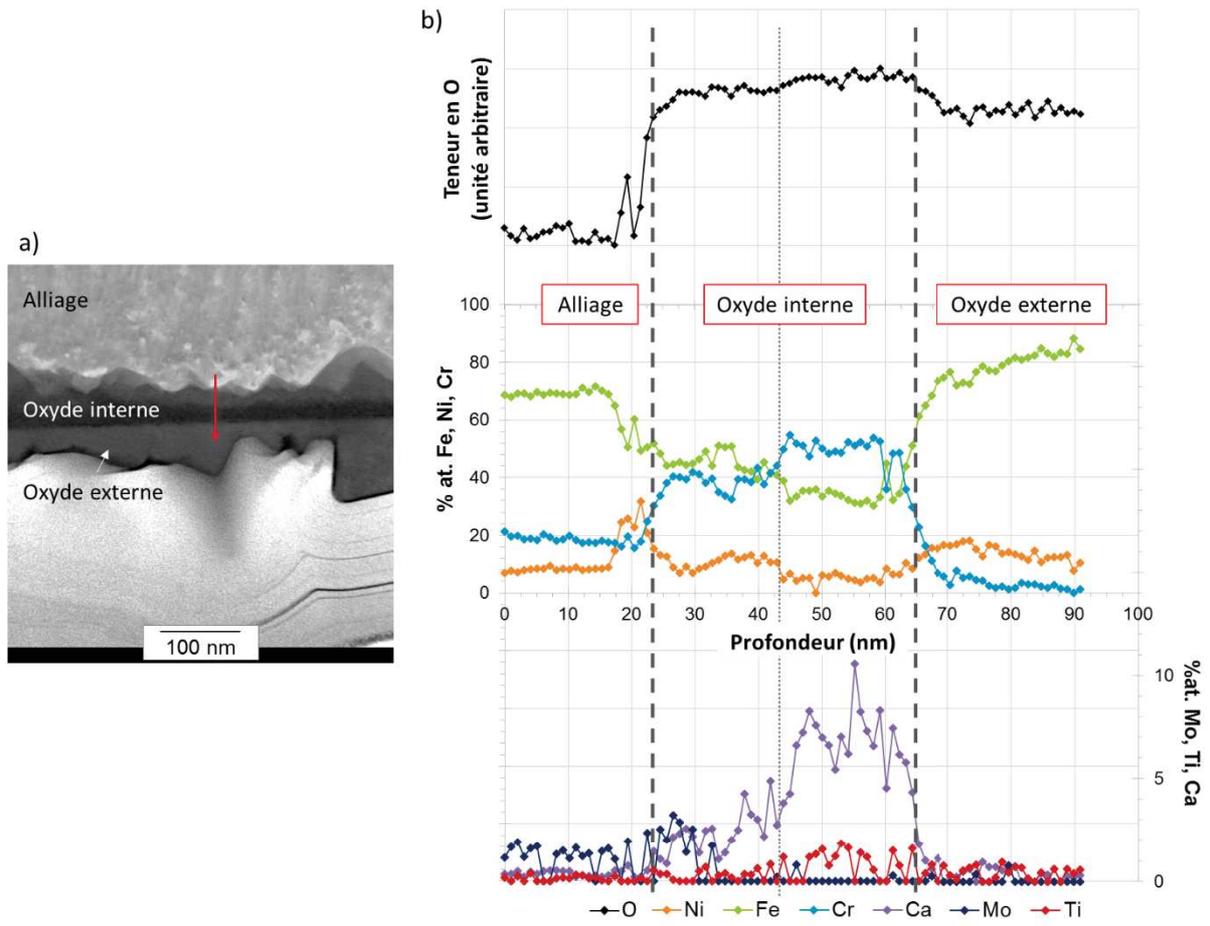


Figure 111 : a) Micrographie en mode STEM HAADF de l'échantillon de matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire simulé à 320 °C, b) profils de concentration obtenus par EDX à travers l'oxyde, le long de la flèche rouge présente sur la Figure 111-a)

Les profils EDX des éléments métalliques principaux (Fe, Ni, Cr, Mo) ont également été tracés en concentration molaire pour faire ressortir les variations de composition réelles entre alliage et oxyde. En effet, les pourcentages atomiques peuvent donner l'impression d'une augmentation de la teneur d'un élément alors qu'il s'agit en fait d'une augmentation de sa proportion par rapport aux autres éléments. La Figure 112 présente les profils EDX du fer, du nickel, du chrome et du molybdène en concentration molaire, obtenus sur le matériau de référence oxydé 500 h. Il s'agit des mêmes données EDX que les profils présentés sur la Figure 111.

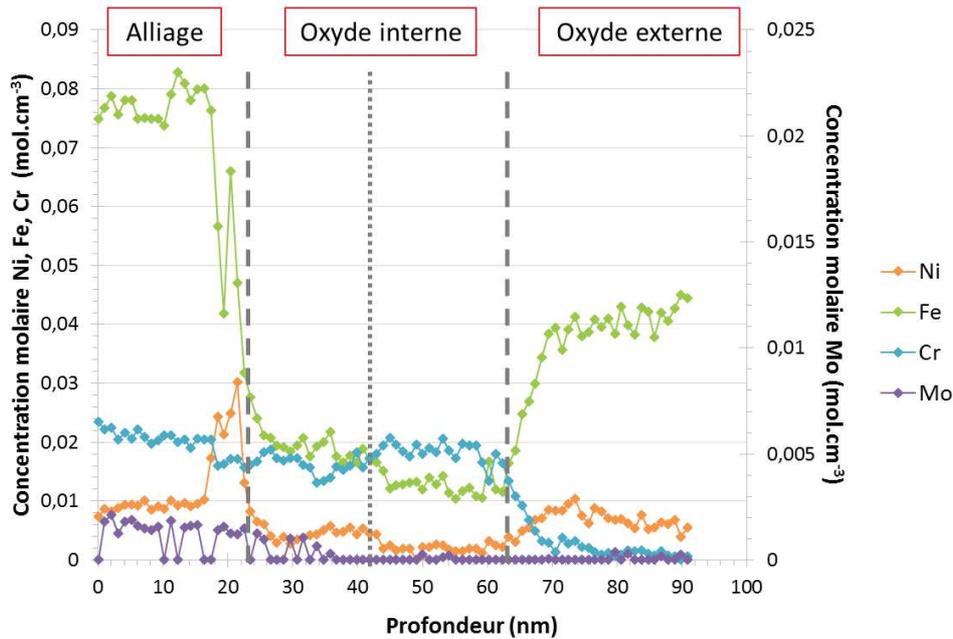


Figure 112 : Profils de concentration obtenus par EDX à travers l'oxyde formé sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire à 320 °C (profils réalisés le long de la flèche rouge présente sur la Figure 111-a))

On constate que la concentration molaire en chrome varie peu entre l'alliage et l'oxyde interne, mais qu'il y a une forte diminution des concentrations en fer et en nickel au passage de l'alliage à l'oxyde interne inférieur, ce qui va dans le sens d'une croissance anionique de l'oxyde interne avec diffusion cationique uniquement du fer et du nickel. On remarque également la présence bien marquée de l'accumulation de nickel à l'interface oxyde interne / alliage, côté alliage. Les concentrations en fer et en nickel diminuent encore lors du passage dans l'oxyde interne supérieur.

En plus des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni), les analyses EDX réalisées révèlent la présence, dans la sous-couche interne supérieure, de calcium et de titane comme visible sur la Figure 111-b). Pour le calcium, étant un élément relativement léger, sa quantification peut ne pas être fiable mais s'il est présent, il pourrait provenir d'une pollution du milieu. L'accumulation de titane n'est pas très marquée sur le profil EDX présenté sur la Figure 111-b) mais est bien présente sur les autres profils réalisés sur le matériau de référence oxydé 500 h avec des teneurs comprises entre 5 et 15 %. Le titane provient très certainement de l'autoclave en titane utilisé pour les essais. La présence de ces deux éléments suggère une arrivée d'éléments du milieu primaire dans l'oxyde interne supérieur au cours de l'oxydation.

La troisième partie de la Figure 111-b) montre également le profil du molybdène au travers de l'oxyde. On remarque, à partir de celui-ci et grâce aux autres profils EDX réalisés sur le matériau de référence oxydé 500 h, son absence dans la sous-couche interne supérieure et dans la couche externe.

Les proportions des éléments métalliques majoritaires et du molybdène, moyennées sur plusieurs profils EDX, ont été déterminées dans l'alliage, les oxydes internes inférieur et supérieur et dans l'oxyde externe pour le matériau de référence après 500 h d'exposition au milieu primaire REP à 320 °C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21. Ceux-ci confirment que la proportion relative du chrome par rapport aux autres éléments métalliques dans l'oxyde interne ( $\approx 49\%$ ) est supérieure

*IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP*

à celle dans l'alliage ( $\approx 19\%$ ). On remarque également que les teneurs en molybdène dans l'alliage et l'oxyde interne inférieur sont équivalentes ( $\approx 1,2\%$ ) mais que la couche interne supérieure n'en contient pas.

*Tableau 21 : Teneurs en éléments métalliques majoritaires et en molybdène (%) dans les différentes couches de l'oxyde formé sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire et dans l'alliage, obtenues à partir de profils EDX réalisés au MET (quantification atomique faite uniquement sur ces 4 éléments)*

	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>
Alliage	1,1	9,5	70,2	<b>19,2</b>
Oxyde interne inférieur	1,2	11,9	49,7	37,2
Oxyde interne supérieur	< 0,2	8,0	32,1	59,8
<i>Oxyde interne total</i>	<i>0,6</i>	<i>10,0</i>	<i>40,9</i>	<b>48,5</b>
Oxyde externe	0,3	19,0	72,9	7,8

Concernant les oxydes formés sur les matériaux implantés, ils ont été étudiés de la même façon. Les Figure 113 et Figure 114 sont représentatives des profils EDX réalisés sur les lames minces prélevées dans les matériaux implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV, respectivement, après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP, et couplés à des micrographies MET de la zone dans lesquelles ont été réalisés les profils. Les profils EDX calculés en concentration molaire pour ces deux matériaux sont assez similaires à ceux obtenus sur le matériau de référence avec de faibles variations de la quantité de chrome par unité de volume entre l'alliage et l'oxyde interne. Ils sont présentés en Annexe 3.

Les profils EDX à travers l'oxyde formé sur le matériau JANNuS 2 après 500 h d'oxydation sont très similaires à ceux obtenus sur le matériau de référence. On peut observer sur la Figure 113-b) la présence d'une couche d'oxyde interne contenant une proportion plus importante de chrome que de fer et d'une couche externe contenant majoritairement du fer. La couche interne est duplex de la même façon que celle formée sur le matériau de référence. Suivant les profils réalisés, une diminution du signal du chrome associée à une augmentation de celui du nickel dans l'oxyde interne inférieur est présente à l'interface avec l'oxyde interne supérieur, comme visible sur le profil présenté ici. L'interface oxyde interne inférieur / oxyde interne supérieur a été placée de la même façon que sur le profil EDX obtenu sur le matériau de référence et sa position a été vérifiée grâce à l'évolution du nombre de coups sur les spectres EDX, qui, lorsqu'il diminue, met en avant le passage dans une zone moins dense qui correspond à la sous-couche supérieure de l'oxyde interne. On observe également un enrichissement en nickel ( $\approx 20\%$ , mais qui peut atteindre  $30\%$  sur d'autres profils) à l'interface alliage / oxyde interne inférieur comme sur le matériau de référence.

Les profils EDX tracés sur la Figure 113-b) montrent également une accumulation de nickel à l'interface oxyde interne supérieur / oxyde externe associée à une diminution du signal de l'oxygène, phénomène qui n'est pas présent sur tous les autres profils réalisés sur la lame mince. Il pourrait s'agir d'un artefact lié à une décohésion entre les deux couches d'oxyde.

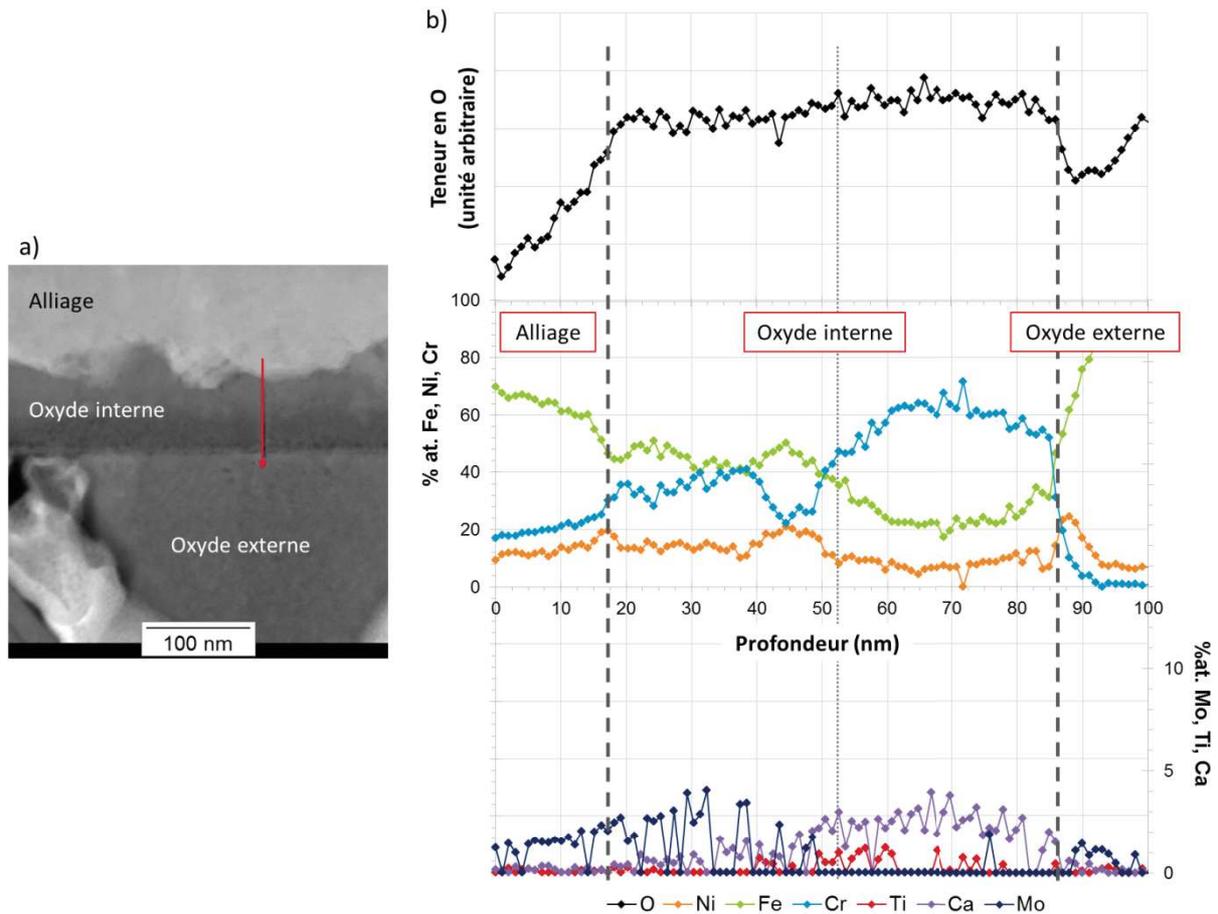


Figure 113 : a) Micrographie en mode STEM HAADF du matériau implanté JANNuS 2 et oxydé 500 h en milieu primaire simulé à 320 °C, b) profils de concentration obtenus par EDX à travers l'oxyde, le long de la flèche rouge présente sur la Figure 113-a)

On remarque une légère augmentation de la teneur en molybdène dans l'oxyde interne inférieur par rapport à sa teneur dans l'alliage dans le matériau implanté JANNuS 2 (Figure 113-b)). On retrouve également la présence de titane (peu marquée sur le profil présenté mais visible sur d'autres profils) et de calcium dans la sous-couche supérieure de l'oxyde interne.

Les teneurs en éléments métalliques majoritaires et en molybdène ont également été estimées dans l'oxyde et l'alliage à partir de plusieurs profils EDX réalisés sur la lame. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 22. Pour le matériau implanté JANNuS 2, la couche d'oxyde interne inférieure est enrichie en molybdène puisque sa teneur atteint près de 3,7 % en moyenne, près de 3 fois la valeur dans l'alliage. A contrario, la couche interne supérieure en contient peu ( $\approx 0,6$  %). On retrouve les mêmes résultats que pour le matériau de référence concernant la teneur moyenne en chrome dans l'oxyde interne ( $\approx 50$  %) par rapport à celle de l'alliage ( $\approx 19$  %).

#### IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

Tableau 22 : Teneurs en éléments métalliques majoritaires et en molybdène (%) dans les différentes parties de l'oxyde formé sur le matériau implanté JANNuS 2 oxydé 500 h en milieu primaire et dans l'alliage, obtenues à partir de profils EDX réalisés au MET (quantification atomique faite uniquement sur ces 4 éléments)

	Mo	Ni	Fe	Cr
Alliage	1,2	12,1	67,4	<b>19,3</b>
Oxyde interne inférieur	3,7	16,4	42,2	37,6
Oxyde interne supérieur	0,6	9,6	26,9	62,9
<i>Oxyde interne total</i>	<i>2,2</i>	<i>13,0</i>	<i>34,6</i>	<b><i>50,2</i></b>
Oxyde externe	0,2	7,0	91,3	1,6

Enfin, les profils EDX et la micrographie associée obtenus sur le matériau implanté IPNL 400 keV oxydé 500 h en milieu primaire à 320 °C sont présentés sur la Figure 114. On retrouve l'oxyde externe qui contient beaucoup de fer et un petit peu de nickel mais on remarque également que, au sein de la couche d'oxyde interne, il semble y avoir 3 couches, ce qui est confirmé par les contrastes visibles sur la micrographie STEM HAADF (Figure 114-a)). Il y a, proche de l'oxyde externe, une couche contenant autant de fer que de chrome ( $\approx 40\%$ ), puis en allant vers la profondeur, une zone où la quantité de chrome est plus importante que celle de fer ( $\approx 50\%$  de Cr contre  $\approx 30\%$  de Fe) et enfin la partie proche de l'alliage qui contient plus de fer que de chrome ( $\approx 50-55\%$  de Fe contre  $\approx 30-35\%$  de Cr). Ces deux dernières parties pourraient correspondre aux deux sous-couches mises en évidence dans l'oxyde interne formé sur les matériaux de référence et implanté JANNuS. On retrouve de plus un léger enrichissement en nickel à l'interface entre les deux, comme visible sur les Figure 111 et Figure 113. La dernière sous-couche, proche de l'oxyde externe, pourrait provenir de la couche d'oxyde native initiale. Cependant elle fait ici plus de 15 nm d'épaisseur alors que des analyses XPS faites sur ce matériau avant oxydation, dont les résultats sont présentés dans le chapitre II., mettent en évidence un oxyde natif d'épaisseur inférieure à 8-10 nm. De plus, la proportion entre chrome oxydé et fer oxydé donnée par XPS dans la couche native (Fe/Cr : 15/85) ne correspond pas à celle de la troisième couche visible ici (Fe/Cr : 50/50). Par ailleurs, tous les profils EDX réalisés sur le matériau implanté IPNL 400 keV oxydé 500 h ne mettent pas en évidence cette troisième sous-couche. Pour les deux autres sous-couches, elles ne sont pas toujours très marquées ou sont parfois inversées (la couche contenant plus de fer est proche de l'oxyde externe et celle contenant plus de chrome proche de l'alliage).

Concernant les éléments minoritaires, on remarque sur les profils présentés en bas de la Figure 114-b) que la présence de molybdène est corrélée aux zones où la quantité de fer est supérieure ou égale à celle de chrome et qu'à l'inverse, le calcium, et dans une moindre mesure le titane, sont présents dans les couches qui contiennent plus de chrome que de fer.

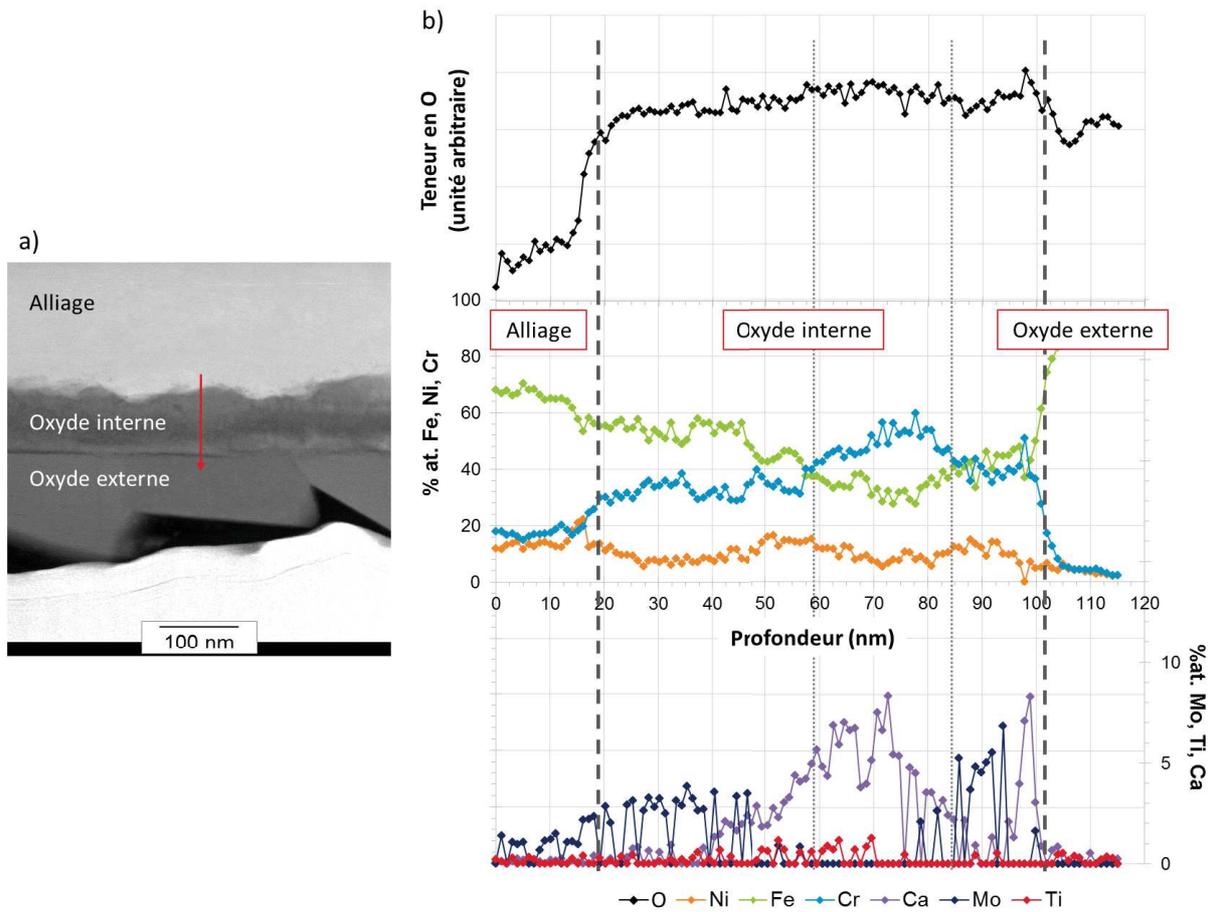


Figure 114 : a) Micrographie en mode STEM HAADF du matériau implanté IPNL 400 keV et oxydé 500 h en milieu primaire simulé à 320 °C, b) profils de concentration obtenus par EDX à travers l'oxyde, le long de la flèche rouge présente sur la Figure 114-a)

Pour ce matériau implanté IPNL 400 keV et oxydé 500 h en milieu primaire, les teneurs en éléments métalliques majoritaires et en molybdène ont été estimées, à partir de plusieurs profils EDX, dans l'oxyde externe, dans l'alliage et dans l'oxyde interne dans sa globalité (les deux sous-couches ne sont pas toujours marquées), comme présenté dans le Tableau 23. La teneur moyenne en chrome dans l'oxyde interne atteint 41 % ce qui est un peu inférieur à celles obtenues sur le matériau de référence (49 %) et sur le matériau implanté JANNuS 2 (50 %).

Tableau 23 : Teneurs en éléments métalliques majoritaires et en molybdène (%at.) dans les oxydes interne et externe formés sur le matériau implanté IPNL 400 keV oxydé 500 h en milieu primaire et dans l'alliage, obtenues à partir de profils EDX réalisés au MET (quantification atomique faite uniquement sur ces 4 éléments)

	Mo	Ni	Fe	Cr
Alliage	0,7	11,4	69,9	<b>18,0</b>
Oxyde interne total	1,5	11,1	46,5	<b>40,8</b>
Oxyde externe	< 0,2	10,0	86,5	3,4

Pour les trois matériaux étudiés dans cette partie, le matériau de référence et les matériaux implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV, la composition des couches d'oxyde interne et externe après 500 h d'oxydation en milieu primaire à 320 °C est similaire. La couche d'oxyde externe contient majoritairement du fer et un peu de nickel alors que la couche interne présente une teneur en

chrome allant jusqu'à 50 %. Cette dernière est également duplex, ce qui est bien marqué sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 2, avec une sous-couche supérieure contenant plus de chrome que de fer, autour de 60 %, généralement à l'interface oxyde interne / oxyde externe et une sous-couche inférieure contenant moins de chrome que de fer. Les teneurs moyennes en nickel varient peu entre l'alliage, l'oxyde interne et l'oxyde externe mais des accumulations de nickel sont visibles aux interfaces alliage / oxyde interne inférieur et à l'interface entre les sous-couches de l'oxyde interne.

#### IV.2.d Cinétique d'oxydation

Afin d'estimer la cinétique d'oxydation des différents matériaux étudiés ici, plusieurs techniques ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde formées, en particulier celle de la couche interne : le MEB, le MET, la SDL et le SIMS. Pour commencer, la méthodologie adoptée pour estimer l'épaisseur d'oxyde formée par chacune de ces techniques est explicitée puis les résultats obtenus sur les matériaux de référence, implantés et grenailés sont comparés.

##### IV.2.d.i. Méthodes de mesure de l'épaisseur d'oxyde interne

###### MEB

La première technique utilisée est l'observation de l'oxyde en coupe transverse au MEB. Une fois les échantillons préparés de la même manière que décrite dans la partie IV.2.a.ii, avec un dépôt d'or puis un nickelage, des micrographies MEB prises à différents endroits de chaque échantillon, comme celles présentées sur les Figure 107 et Figure 108, ont été réalisées. A partir de celles-ci, entre 50 et 100 mesures directes d'épaisseur de la couche d'oxyde interne ont été faites sur toute la longueur de l'échantillon ( $\approx 1$  cm) puis celles-ci ont été moyennées et un écart-type a été calculé.

###### MET

L'observation au MET des lames minces prélevées par FIB (SERMA Technologies, Grenoble) a également permis d'estimer l'épaisseur de l'oxyde interne formé sur les différents matériaux. Dans ce cas, la zone étudiée est très restreinte, de l'ordre d'une dizaine de microns de long. Cependant, la réalisation de cartographies EBSD avant oxydation a permis de choisir des zones regroupant plusieurs grains pour le prélèvement des lames minces afin d'obtenir une épaisseur d'oxyde interne moyennée au moins sur quelques grains.

Pour l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne formé sur les différents matériaux grâce au MET, plusieurs dizaines de mesures directes de l'épaisseur ont été réalisées sur chaque lame mince et une moyenne et un écart-type en ont été déduits.

###### SDL

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou Glow Discharge - Optical Emission Spectrometry (GD-OES) est une technique d'analyse élémentaire d'échantillons solides permettant la réalisation de profils de concentration de nombreux éléments simultanément et rapidement. Le système est

constitué d'une lampe à décharge couplée à un spectromètre optique, le tout relié à un système d'acquisition des données.

Grâce à une décharge entre une anode en cuivre et l'échantillon, qui joue le rôle de la cathode, un plasma d'argon est créé. Celui-ci va entraîner la pulvérisation progressive des atomes de surface de l'échantillon. Ces atomes, excités par le plasma, produisent des photons lors de leur retour à l'état fondamental. La longueur d'onde de ces photons est caractéristique de leur atome d'origine.

Dans cette étude, les profils SDL ont été réalisés par Michel Tabarant du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL) du CEA - Saclay. Le système utilisé est un GD-profiler-2 de chez Horiba Jobin Yvon. Il est équipé d'un polychromateur permettant d'analyser 23 éléments de longueur d'onde fixe (entre 115 et 620 nm) et d'un monochromateur permettant le choix d'une longueur d'onde à analyser entre 200 et 800 nm. La surface analysée dans les conditions choisies pour l'étude est un disque d'environ 12 mm<sup>2</sup>.

Les profils de concentration obtenus par SDL sont quantitatifs (sauf pour H) et donnés en fonction de la profondeur depuis la surface. Pour obtenir cette dernière, le logiciel calcule, pour chaque point de mesure, un flux d'atomes à partir de données d'étalonnage. A partir de ce flux, la vitesse d'érosion et donc la profondeur sont déterminées. Afin de vérifier les profondeurs calculées, des mesures de profondeur de certains cratères SDL ont été réalisées par interférométrie. Le détail de ces mesures est présenté en Annexe 4. Il en est ressorti des différences de profondeur qui peuvent donc mener à des erreurs dans l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne. L'incertitude sur les mesures d'épaisseur par SDL a ainsi été définie par rapport à l'écart maximal entre profondeur de cratères calculées et mesurées : 29 % d'incertitude positive et 23 % d'incertitude négative.

Pour l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne, comme cela a été mis en évidence dans la partie précédente, la proportion relative de chrome dans la couche interne est supérieure à celles de la couche externe et de l'alliage. En traçant le rapport des signaux Cr/(Cr+Ni+Fe), il est alors possible de faire ressortir l'oxyde interne (profil orange sur la Figure 115). Ainsi, pour le matériau de référence oxydé 500 h, on constate la présence d'un pic dans l'évolution du rapport des signaux métalliques qui traduit une zone enrichie en chrome et donc par extension la localisation de l'oxyde interne. A partir des valeurs obtenues pour le rapport des signaux métalliques ( $I_{\text{rapp}}$ ), l'interface oxyde externe / oxyde interne a été définie de telle sorte que  $I_{\text{rapp}}(P_{\text{int}}) = (I_{\text{rapp}}^{\text{min}} + I_{\text{rapp}}^{\text{max}}) / 2$  où  $I_{\text{rapp}}^{\text{min}}$  est la valeur du rapport des signaux métalliques en pied de pic, au début du profil, et  $I_{\text{rapp}}^{\text{max}}$  sa valeur au maximum du pic. Concernant l'interface oxyde interne / alliage, elle a été déterminée à partir du signal de l'oxygène qui est le meilleur témoin de la présence d'oxyde. Elle a été positionnée à la profondeur où  $I_{\text{o}}(P_{\text{int}}) = (I_{\text{o}}^{\text{oxyde}} + I_{\text{o}}^{\text{alliage}}) / 2$ .  $I_{\text{o}}^{\text{oxyde}}$  représente la valeur moyenne du signal d'oxygène dans l'oxyde et  $I_{\text{o}}^{\text{alliage}}$  celle dans l'alliage, comme indiqué sur la Figure 115.

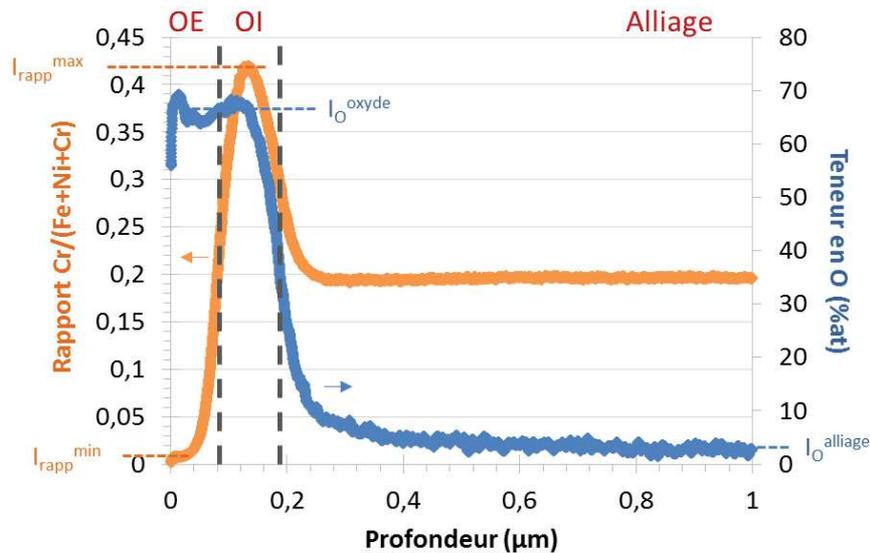


Figure 115 : Profil de l'oxygène et rapport  $Cr/(Cr+Fe+Ni)$  obtenus par SDL sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire simulé à 320 °C. Les interfaces entre l'oxyde externe (OE) et l'oxyde interne (OI) et entre l'oxyde interne et l'alliage sont représentées par des tirets gris.

Dans ce cas, l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne est donc indirecte mais elle constitue une valeur moyenne sur un grand nombre de grains.

### SIMS

Enfin, la dernière technique utilisée pour estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est le SIMS. Comme pour la SDL, la localisation de l'oxyde interne est suivie grâce à la teneur importante en chrome de ce dernier. Cette technique a le désavantage d'être sensible aux interfaces à cause d'une différence de rendement d'ionisation des éléments suivant la matrice dans laquelle ils se trouvent. Cependant, dans le cadre de l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne, cela est un avantage. En effet, le rendement d'ionisation du chrome et de l'oxygène, et de tous les éléments en général, est plus important dans l'oxyde que dans l'alliage. Cela permet ainsi de visualiser le passage de l'oxyde interne à l'alliage par la différence de ce rendement, comme visible sur la Figure 116. Ainsi, l'interface oxyde externe / oxyde interne a été définie de la même manière que pour la SDL mais en utilisant le signal du chrome (normalisé par le signal du nickel en profondeur) au lieu du rapport des signaux métalliques. L'interface oxyde interne / alliage a quant à elle été positionnée par rapport au signal de l'oxygène comme expliqué pour la SDL.

L'incertitude sur la valeur de l'épaisseur d'oxyde interne mesurée par cette technique a été estimée à partir des profils de mesure de profondeur réalisés au profilomètre avec contact au travers des cratères après analyse SIMS. Les trois profils réalisés par cratère ont permis d'obtenir une profondeur moyenne du cratère et un écart-type. Les valeurs d'écart-type obtenues sur plusieurs cratères sont comprises entre 10 et 20 % à cause de la forte rugosité des fonds de cratères, une incertitude de 20 % a donc été retenue pour l'épaisseur d'oxyde interne obtenue par cette technique.

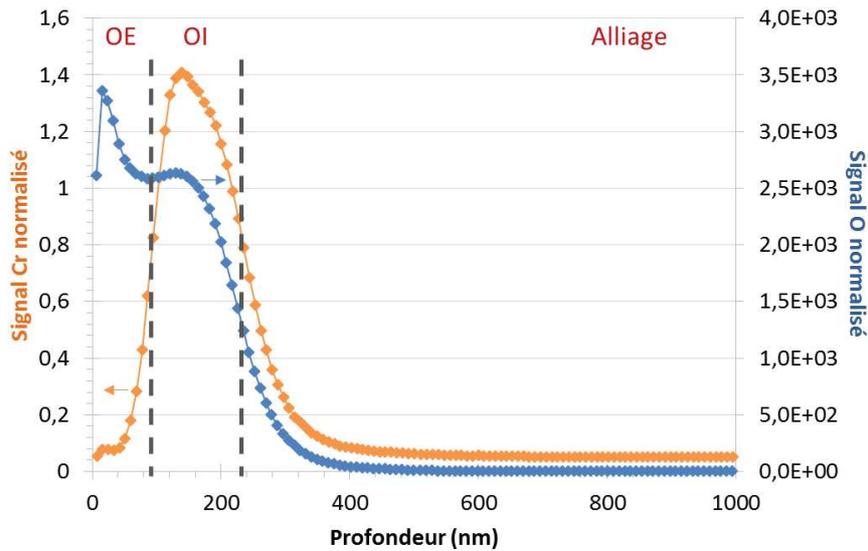


Figure 116 : Profils SIMS du Cr et de O, normalisés par le signal du nickel dans l'alliage, obtenus sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire des REP à 320 °C. Les interfaces entre l'oxyde externe (OE) et l'oxyde interne (OI) et entre l'oxyde interne et l'alliage sont représentées par des tirets gris.

L'épaisseur d'oxyde interne estimée par SIMS est également indirecte mais elle est locale contrairement à la SDL, car la surface analysée n'est que de 33  $\mu\text{m}^2$ .

Grâce à ces quatre méthodes, l'épaisseur moyenne d'oxyde interne formée sur les différents matériaux de l'étude a été estimée après 24 h, 150 h, 300 h et 500 h d'exposition en milieu primaire simulé des REP.

#### IV.2.d.ii. Effet de l'orientation cristallographique du grain d'alliage sous-jacent sur l'épaisseur d'oxyde interne formée

Les observations MEB et MET des oxydes en coupe ont mené à la mise en évidence d'un effet de l'orientation cristallographique des grains d'alliage sous-jacents sur l'épaisseur de la couche d'oxyde interne. La Figure 117 présente une micrographie MEB de l'oxyde formé sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire à 320 °C. On voit au milieu de l'image un joint de grains (tirets jaunes) et de part et d'autre, les couches d'oxyde interne et externe. La couche d'oxyde interne est plus épaisse dans le grain de gauche ( $\approx 100$  nm) que dans celui de droite ( $< 15$  nm). L'épaisseur de la couche interne semble également plus hétérogène à gauche qu'à droite.

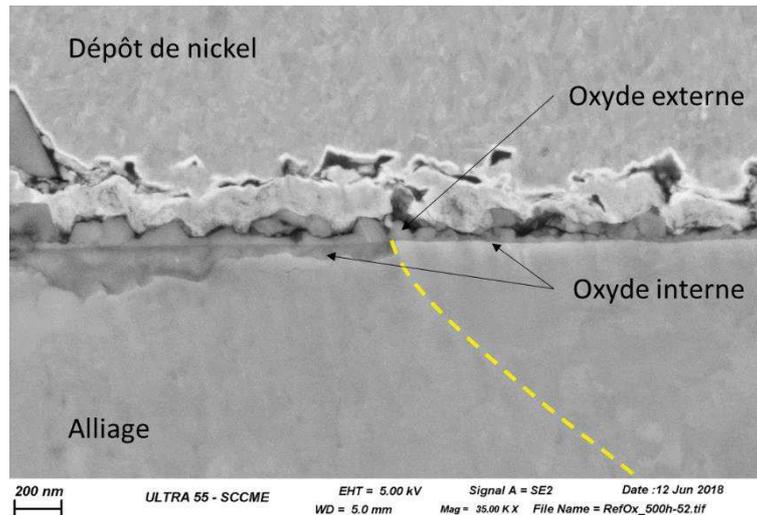


Figure 117 : Micrographie MEB de l'oxyde formé sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire des REP à 320 °C. Les tirets jaunes représentent un joint de grains.

Les observations MET des couches d'oxyde ont permis d'obtenir des mesures plus précises sur les épaisseurs d'oxyde interne et leur dépendance vis-à-vis de l'orientation des grains sous-jacents. La Figure 118-a) présente en exemple un ensemble de micrographies MET de l'oxyde formé sur le matériau de référence doré puis oxydé 300 h en milieu primaire (le même travail sur les matériaux de référence et implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV est présenté en Annexe 5). On y voit une différence d'épaisseur de l'oxyde interne formée sur les 3 grains présents dans la lame mince, ainsi que des pénétrations d'oxyde aux joints de grains, comme observées au MEB. On remarque de plus que l'oxyde interne formé sur le grain du milieu, dont l'épaisseur est la plus faible, semble constitué uniquement de la sous-couche supérieure, contrairement aux oxydes formés sur les deux autres grains. La Figure 118-b) est la superposition de la cartographie d'orientations cristallographiques obtenue par EBSD et de l'image MEB prise avant le prélèvement de la lame par FIB. Elle permet donc d'avoir une idée de l'orientation des grains d'alliage sur lesquels l'oxyde s'est formé dans la lame prélevée (ligne jaune). La Figure 118-c) montre l'épaisseur moyenne mesurée pour chacun de ces grains. Celle-ci varie entre  $20 \pm 5$  et  $70 \pm 20$  nm.

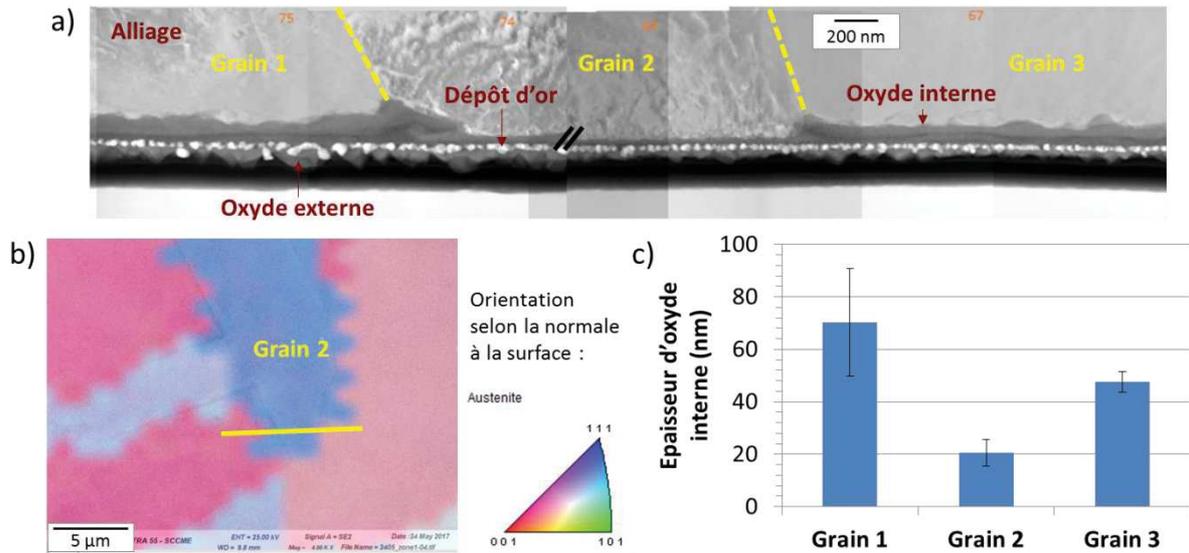


Figure 118 : Mise en évidence de l'influence de l'orientation cristallographique du grain d'alliage sur l'épaisseur d'oxyde interne formée sur le matériau de référence 316L doré puis oxydé 300 h en milieu primaire simulé : a) Micrographies STEM-HAADF de la couche d'oxyde, les tirets jaunes représentent les joints de grains ; b) superposition de la cartographie d'orientations cristallographiques (selon la normale à la surface) obtenue par EBSD et de l'image MEB prise avant prélèvement FIB, la lame ayant été prélevée le long de la ligne jaune, et c) estimation de l'épaisseur d'oxyde interne en fonction des grains présents dans la lame avec comme erreur les écart-types sur les mesures réalisées dans chaque grain

Grâce à ces observations, un effet de l'orientation cristallographique des grains métalliques sur l'épaisseur de la couche d'oxyde interne a été mis en évidence mais les résultats obtenus sur les quatre lames minces observées (matériau de référence doré puis oxydé 300 h, matériaux de référence et implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV oxydés 500 h) ne permettent pas de donner une tendance sur l'orientation cristallographique menant à l'épaisseur d'oxyde interne la plus importante. Ce résultat met tout de même en avant la nécessité de réaliser ces mesures d'épaisseur d'oxyde interne sur plusieurs grains afin d'en extraire une moyenne ou de comparer les épaisseurs d'oxyde formé sur différents matériaux en choisissant la même orientation cristallographique du grain métallique sous-jacent.

#### IV.2.d.iii. Comparaison de l'épaisseur d'oxyde interne formée après 500 h d'oxydation en fonction des matériaux

Les épaisseurs d'oxyde interne formées sur le matériau de référence, les matériaux implantés JANNuS et IPNL ainsi que le matériau grenailé après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 320 °C ont été estimées par les techniques décrites plus haut. Les résultats sont présentés sur la Figure 119. Matériau par matériau, les mesures faites au MEB (triangles bleus), au MET (carrés rouges) et par SDL (losanges verts) donnent des résultats proches avec des écarts très faibles au vu des incertitudes de mesure pour chaque technique. Les épaisseurs estimées pas SIMS (ronds oranges) sont un peu plus éloignées de celles obtenues avec les autres techniques mais il faut rappeler que cette technique est locale, avec une analyse d'un disque d'environ 33 μm de diamètre dans lequel ne peut être présent qu'un ou deux grain(s), ce qui n'est pas toujours suffisant pour avoir une moyenne représentative du matériau, et surtout indirecte.

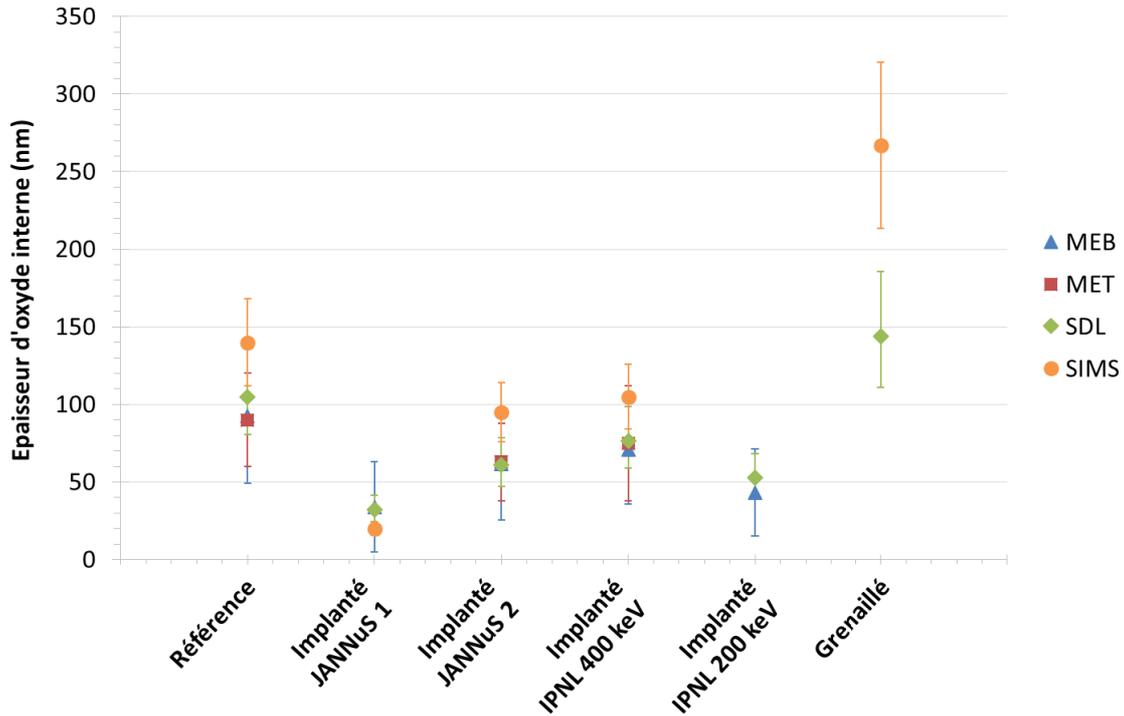


Figure 119 : Estimation de l'épaisseur d'oxyde interne formée après 500 h d'exposition au milieu primaire simulé en fonction des matériaux, obtenue par différentes techniques de mesure

La Figure 119 permet également de comparer l'épaisseur d'oxyde interne formée après 500 h d'oxydation en fonction des matériaux. On remarque que l'oxyde interne est de manière générale moins épais sur les matériaux implantés, JANNUS et IPNL, où son épaisseur varie entre 20 et 80 nm, que sur le matériau de référence où elle est d'environ 100 nm. On remarque également que l'épaisseur d'oxyde interne formée sur le matériau implanté JANNUS 1 est beaucoup plus faible que sur le matériau JANNUS 2 alors que les conditions d'implantation sont similaires pour les deux matériaux. Leur densité de boucles de dislocation dans l'alliage au voisinage de la surface est très proche, mais la densité de cavités, plus importante dans le matériau JANNUS 2, peut jouer un rôle dans la cinétique d'oxydation. De plus, il peut y avoir des différences au niveau de la quantité de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) induits par l'implantation ionique et qu'il n'est pas possible d'analyser par MET, qui peuvent également modifier la cinétique d'oxydation. Les teneurs en chrome et en fer dans l'oxyde natif après implantation constituent une autre différence entre les deux matériaux. En effet, le matériau JANNUS 1 a un rapport Fe/Cr dans l'oxyde natif (mesuré par XPS, cf. chap. II.) d'environ 40/60 contre 25/75 pour le matériau JANNUS 2, mais cela ne va pas dans le sens d'une cinétique d'oxydation plus lente pour JANNUS 1 dont l'oxyde natif est donc moins riche en chrome. Des différences existent également entre les matériaux implantés IPNL avec une épaisseur d'oxyde formée sur l'implanté IPNL 400 keV plus importante que sur l'implanté IPNL 200 keV.

En ce qui concerne le matériau grenailé, la Figure 119 fait apparaître que la couche d'oxyde interne formée après 500 h d'oxydation est plus épaisse que celle formée sur le matériau de référence. Celle-ci est comprise entre 140 et 270 nm d'épaisseur suivant la méthode de mesure.

IV.2.d.iv. Cinétique de croissance de la couche d'oxyde interne

Afin d'obtenir une cinétique d'oxydation en milieu primaire des REP de chacun des matériaux, des mesures d'épaisseur d'oxyde interne ont été réalisées pour différents temps d'exposition. Celles-ci n'ont pas toutes été faites avec les mêmes méthodes de mesure. Le Tableau 24 regroupe l'ensemble des matériaux dont l'épaisseur d'oxyde interne a été mesurée, en fonction de la durée d'oxydation et de la technique utilisée. L'essai d'oxydation de 500 h ayant été défini au départ comme essai de « référence » pour comparer les différents matériaux, l'épaisseur de l'oxyde interne formée sur les échantillons oxydés dans cet essai a été mesurée par l'ensemble des techniques. Pour cette durée, les épaisseurs d'oxyde sont suffisantes pour être mesurées à partir d'observations MEB en coupe. Ce type d'observations a également été réalisé pour le matériau de référence oxydé 300 h et 150 h et pour le matériau grenailé oxydé 300 h et le matériau implanté JANNuS 2 oxydé 150 h. Aucune mesure n'a été réalisée sur les échantillons oxydés 24 h car on a estimé que l'épaisseur d'oxyde interne serait trop faible pour obtenir une mesure fiable. Trois échantillons oxydés 500 h ont été observés par MET : le matériau de référence et les matériaux implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV. Le matériau de référence doré puis oxydé 300 h n'a pas été pris en compte pour l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne formée sur le matériau de référence oxydé 300 h car il a été montré que l'or n'est pas inerte vis-à-vis de l'oxydation [19]. La faible durée des analyses par SDL a permis d'analyser tous les matériaux oxydés 500 h et les matériaux de référence et implantés JANNuS 1, 2 et IPNL 400 keV après 150 h et 24 h d'oxydation. Enfin, des profils SIMS permettant d'estimer l'épaisseur d'oxyde interne ont été réalisés uniquement sur des échantillons oxydés 500 h du fait principalement du temps d'analyse nécessaire ( $\approx 1$  h par profil). Tous les matériaux ont été analysés sauf le matériau implanté IPNL 200 keV.

Tableau 24 : Résumé des échantillons dont l'épaisseur d'oxyde interne a été mesurée en fonction des techniques utilisées

Méthode de Durée mesure d'exposition	MEB	MET	SDL	SIMS
24 h	X	X	Référence JANNuS 1 JANNuS 2 IPNL 400 keV	X
150 h	Référence JANNuS 2	X	Référence JANNuS 1 JANNuS 2 IPNL 400 keV	X
300 h	Référence Grenailé	Référence doré	X	X
500 h	Référence JANNuS 1 JANNuS 2 IPNL 400 keV IPNL 200 keV	Référence JANNuS 2 IPNL 400 keV	Référence JANNuS 1 JANNuS 2 IPNL 400 keV IPNL 200 keV Grenailé	Référence JANNuS 1 JANNuS 2 IPNL 400 keV Grenailé

L'Annexe 6 présente l'ensemble des résultats des mesures d'épaisseurs d'oxyde interne obtenues par chaque technique en fonction de la durée d'oxydation.

Les épaisseurs d'oxyde interne formées en milieu primaire à 320 °C en surface de l'acier 316L à l'état de référence ainsi qu'en surface des matériaux implantés et grenailé, ont été déterminées en moyennant les valeurs d'épaisseur obtenues par les techniques décrites plus haut et sont tracées en fonction de la durée d'oxydation sur la Figure 120. Pour l'estimation de l'épaisseur d'oxyde moyenne formée sur les matériaux oxydés 500 h, les données obtenues par SIMS n'ont pas été prises en compte du fait de l'écart des résultats par rapport aux autres techniques, comme décrit plus haut (cf. Figure 119).

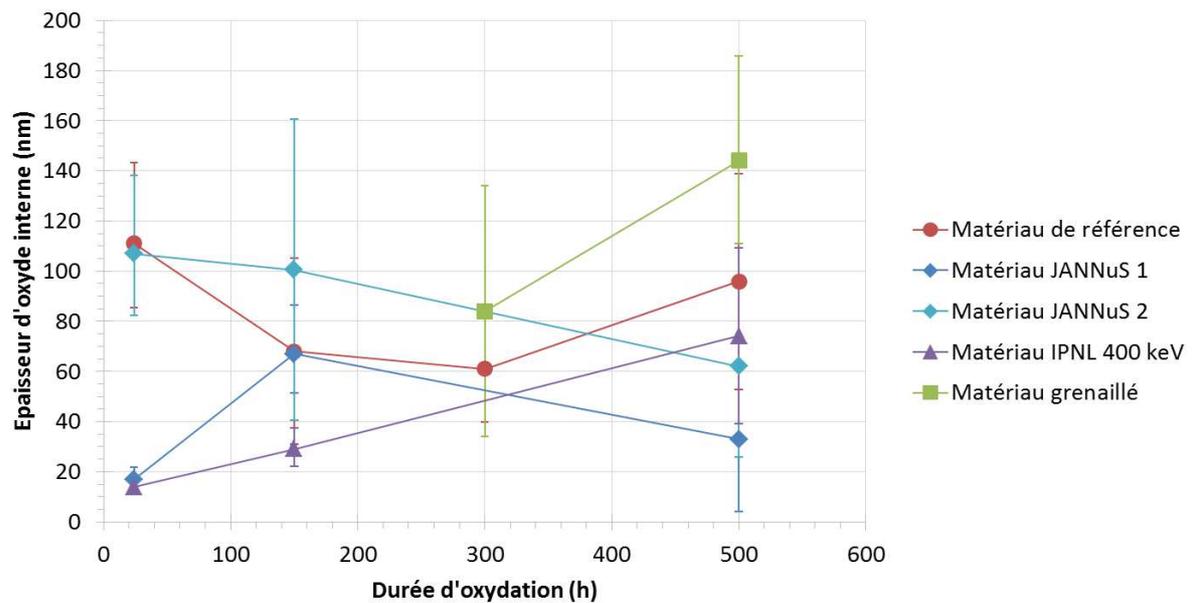


Figure 120 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde interne en fonction de la durée d'exposition en milieu primaire simulé des REP à 320 °C pour les matériaux de référence, implantés JANNuS 1, JANNuS 2 et IPNL 400 keV et grenailé.

Concernant la fiabilité des résultats présentés, les valeurs d'épaisseur d'oxyde interne estimées sur les échantillons oxydés 500 h ne posent pas question puisqu'elles ont été obtenues à partir de 3 méthodes de mesures différentes (MEB, MET, SDL) donnant des valeurs d'épaisseur très proches. Les épaisseurs d'oxyde interne formé sur les matériaux oxydés 300 h ont été obtenues par mesure sur des micrographies MEB. Celles-ci sont considérées comme fiables du fait de la représentativité de la méthode (nombreuses mesures à différents endroits d'un échantillon de 1 cm de long). Pour les mesures réalisées après 150 h d'oxydation, les résultats obtenus par SDL sont compris dans l'écart-type de ceux provenant des mesures MEB pour les échantillons de référence et implanté JANNuS 2 (cf. Annexe 6). On peut donc faire l'hypothèse que les valeurs d'épaisseur d'oxyde interne calculées par SDL sur l'ensemble des échantillons oxydés 150 h sont correctes, de même que celles obtenues sur les échantillons oxydés 24 h. Cependant, une difficulté a été rencontrée, principalement pour le matériau de référence oxydé 24 h, dans le positionnement des interfaces oxyde externe / oxyde interne et oxyde interne / alliage. En effet, comme visible sur la Figure 121-a), les cristallites externes formées sur ce matériau ne sont pas homogènes en taille et en répartition sur la surface. Il y a une population de grosses cristallites et une population de plus petites cristallites. Dans ces conditions, l'abrasion par SDL ne se fait pas à la même profondeur partout, comme illustré sur la Figure 122.

Dans certaines zones, l'oxyde interne puis l'alliage commencent à être abrasés alors que les grosses cristallites ne sont pas encore totalement abrasées dans d'autres zones. Cela mène à des profils sur lesquels les interfaces ne sont pas marquées, comme visible sur la Figure 121-b). Le rapport des signaux métalliques Cr/(Fe+Cr+Ni) (en bleu) obtenus par SDL augmente progressivement jusqu'à un maximum à environ 120 nm de profondeur. Le passage de l'interface oxyde externe / oxyde interne est particulièrement étalé et la méthodologie de positionnement de l'interface présentée au paragraphe IV.2.d.i ne semble pas adaptée dans ce cas. Il en va de même pour l'interface oxyde interne / alliage : le signal de l'oxygène (en rouge) décroît rapidement à partir d'une profondeur d'environ 120 nm avant de décroître plus lentement pour ne se stabiliser que vers une profondeur de 500 nm. Par conséquent, l'épaisseur de la couche interne estimée à partir du profil SDL pour ce matériau exposé pendant 24 h au milieu primaire est très certainement surestimée.

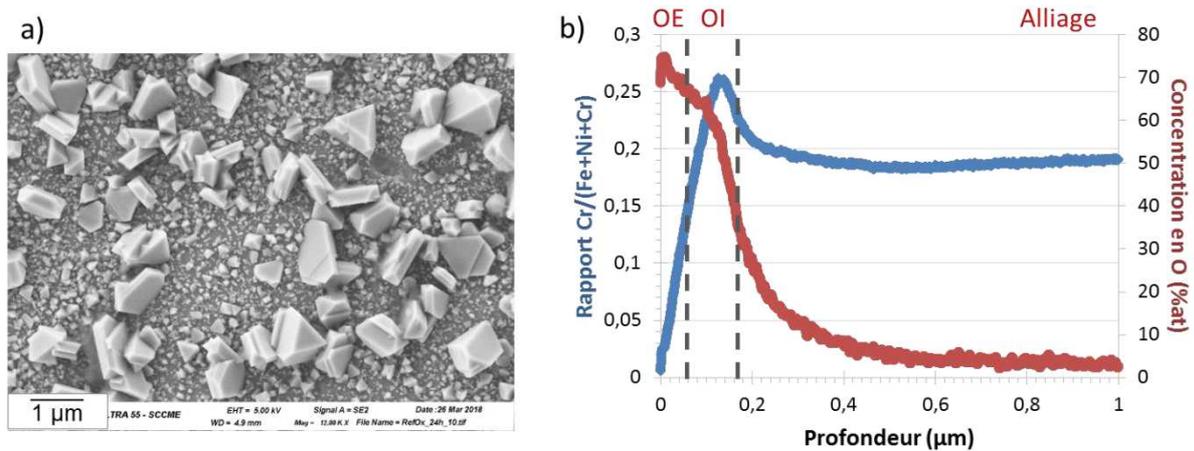


Figure 121 : a) Micrographie MEB (électrons secondaires) des cristallites présentes en surface du matériau de référence après 24 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C, b) profils SDL du rapport Cr/(Cr+Fe+Ni) et de l'oxygène obtenus sur ce matériau. De gauche à droite, les traits en tirets représentent les interfaces oxyde externe (OE) / oxyde interne (OI) et OI / alliage, positionnées par la méthode décrite dans la partie IV.2.d.i

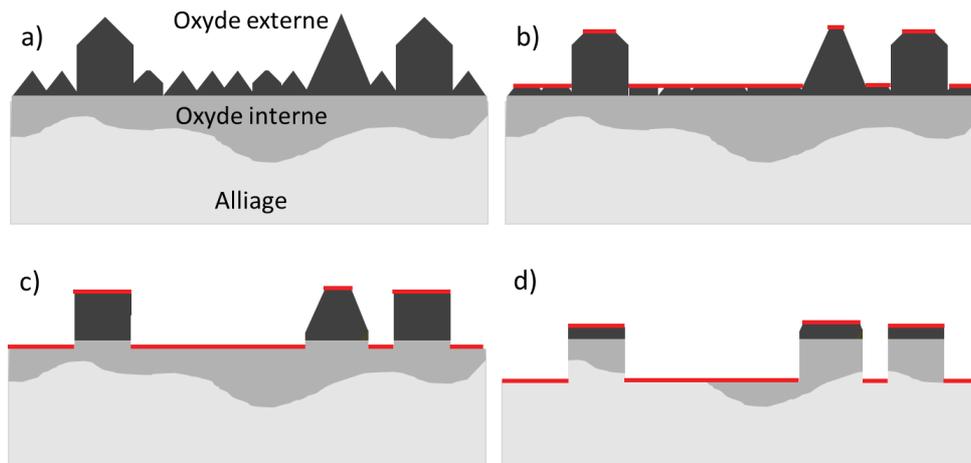


Figure 122 : Schémas en coupe de l'oxyde duplex formé sur un acier 316L en milieu primaire des REP et qui présente des cristallites de tailles différentes, a) avant abrasion pour l'analyse SDL, b) au début de l'abrasion (ligne rouge = front d'abrasion) : les petites et grosses cristallites sont abrasées, c) une fois que les petites cristallites sont totalement abrasées, abrasion de l'oxyde interne et des grosses cristallites, enfin, d) l'alliage commence à être abrasé alors que certaines cristallites participent encore au signal

Un exemple de couche d'oxyde externe plus homogène et qui permet de placer les interfaces sur les profils SDL avec moins d'incertitudes est donné sur la Figure 123. Il s'agit du matériau de référence oxydé 500 h. Les autres échantillons dont l'épaisseur d'oxyde interne n'a été déterminée que par SDL présentent des couches d'oxyde externe plus homogènes.

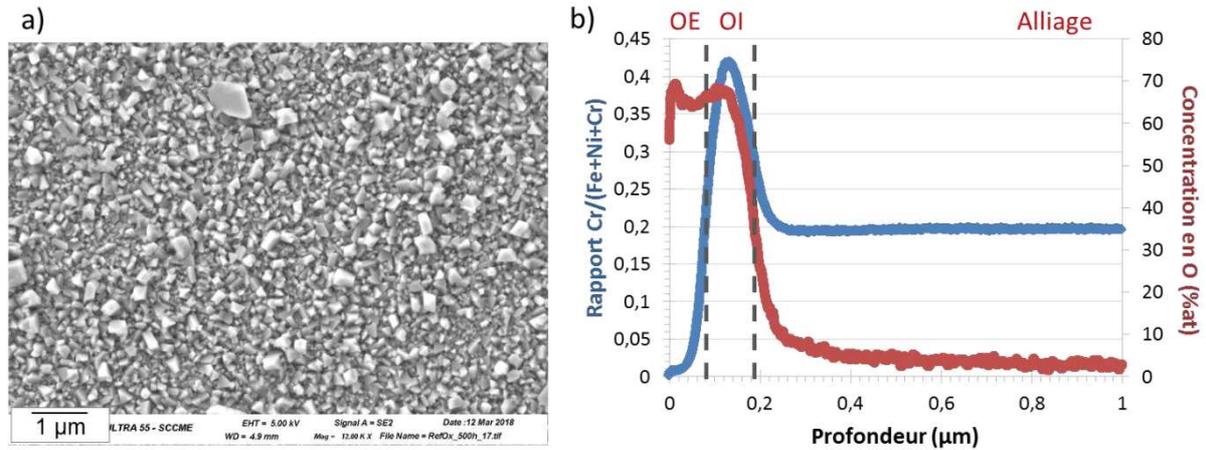


Figure 123 : a) Micrographie MEB (électrons secondaires) des cristallites présentes en surface du matériau de référence après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C, b) profils SDL du rapport Cr/(Cr+Fe+Ni) et de l'oxygène obtenus sur ce matériau. De gauche à droite, les traits en tirets représentent les interfaces oxyde externe (OE) / oxyde interne (OI) et OI / alliage, positionnées par la méthode décrite dans la partie IV.2.d.i

Concernant les tendances dans les cinétiques d'oxydation présentées sur la Figure 120, on peut voir que l'épaisseur d'oxyde interne formée sur le matériau de référence, en excluant la valeur obtenue pour 24 h d'oxydation à cause des incertitudes sur le positionnement des interfaces, est à peu près constante entre 150 h et 300 h d'exposition puis augmente pour 500 h. On observe également la croissance de la couche interne sur le matériau grenailé entre 300 et 500 h d'oxydation et sur le matériau implanté IPNL 400 keV entre 24 h et 500 h d'oxydation avec une augmentation continue de l'épaisseur de la couche interne. Ces matériaux ne présentent pas de stabilisation de l'épaisseur de leur couche interne pour les durées d'exposition considérées. Les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 présentent, quant à eux, des tendances opposées entre 24 h et 150 h : le premier voit son épaisseur d'oxyde interne décroître alors que c'est l'inverse pour le deuxième. Ensuite, l'oxyde interne présent sur les deux matériaux évolue de la même manière avec une diminution de l'épaisseur entre 150 et 500 h d'oxydation. L'épaisseur d'oxyde interne calculée pour le matériau JANNuS 2 oxydé 24 h ( $\approx 100$  nm) est très supérieure aux valeurs obtenues sur les matériaux implantés JANNuS 1 et IPNL 400 keV ( $\approx 15$  nm) mais l'observation de la couche d'oxyde externe et les profils SDL ne semblent pas mettre en évidence de problème de positionnement d'interface qui pourrait fausser la valeur comme sur le matériau de référence oxydé 24 h.

Il est possible que les valeurs obtenues après 150 h d'oxydation ne soient pas strictement comparables à celles obtenues après les autres durées d'oxydation. En effet, la teneur en deutérium dissous était plus importante dans l'essai de 150 h que dans les autres essais (cf. Tableau 19). Une concentration de  $36 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{D2O}}^{-1}$  a été atteinte pour l'essai 150 h contre  $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{D2O}}^{-1}$  en moyenne pour les autres durées d'oxydation. Cette différence peut avoir un impact sur l'épaisseur d'oxyde formé comme le montrent Terachi *et al.* dans leurs travaux [70]. Ils ont étudié l'influence de la concentration en hydrogène dissous dans le milieu primaire sur l'oxyde formé sur un acier inoxydable

316, et particulièrement son épaisseur. Ils ont montré que l'épaisseur d'oxyde (interne + externe) augmentait lorsque la teneur en hydrogène augmentait (les durées d'exposition n'étaient cependant pas les mêmes). Ainsi, bien que ces résultats soient valables pour l'ensemble oxyde interne-oxyde externe, il est possible qu'une teneur plus importante en hydrogène dissous implique une épaisseur d'oxyde interne plus importante. Donc dans notre cas, les épaisseurs d'oxyde interne obtenues sur l'ensemble des matériaux pour l'essai de 150 h pourraient être légèrement surestimées.

#### IV.2.e Bilan

L'étude et la caractérisation des couches d'oxyde formées sur les matériaux de référence, implantés aux ions et grenailé après oxydation en milieu primaire simulé des REP à 320 °C a permis de mettre en évidence que l'oxyde formé dans ces conditions, pour tous les matériaux, a une structure duplex composée d'une couche externe formée de cristallites contenant majoritairement du fer et un peu de nickel, et d'une couche interne continue avec une teneur en chrome importante. Une accumulation de nickel dans l'alliage à l'interface oxyde interne / alliage a également été observée sur les matériaux de référence et implantés JANNuS 2 et IPNL 400 keV. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [19,57,59–62,70,72,80].

Les cristallites formant la couche d'oxyde externe sont réparties de manière plus homogène et semblent plus nombreuses sur le matériau de référence que sur les matériaux implantés, ce qui n'est pas en accord avec les travaux de Perrin *et al.* et Deng *et al.* [62,80] mais est similaire aux résultats de Dumerval [19]. Les matériaux implantés IPNL présentent des cristallites dont l'orientation est très dépendante de l'orientation cristallographique des grains d'alliage sous-jacents. Enfin les cristallites formées sur le matériau grenailé sont de taille plus importante que celles formées sur les autres matériaux.

La couche d'oxyde interne présente elle aussi un caractère duplex, ce qui a déjà été mis en évidence par Dumerval et Han *et al.* [19,63]. Les observations MET et les profils EDX réalisés sur les matériaux référence et implanté JANNuS 2 ont mis en évidence la présence d'une sous-couche supérieure, proche de l'oxyde externe, contenant majoritairement du chrome ( $\approx 60\%$ ) et peu dense, et d'une sous-couche inférieure, contenant à peu près autant de fer que de chrome et dense. Un enrichissement en nickel est présent dans la sous-couche inférieure proche de l'interface avec la sous-couche supérieure. L'interface entre oxyde interne supérieur et oxyde interne inférieur est quasiment plane et parallèle à la surface initiale de l'alliage au contraire de l'interface oxyde interne inférieur / alliage qui est très rugueuse. Le matériau implanté IPNL 400 keV ne présente pas de manière aussi définie ces deux couches.

Concernant la croissance de l'oxyde, un dépôt d'or préalable à l'exposition en milieu primaire sur le matériau de référence a permis de confirmer que la couche d'oxyde externe croît de manière cationique, via la diffusion de cations métalliques de fer et de nickel depuis l'alliage, et que les deux sous-couches de l'oxyde interne croissent par diffusion anionique de l'oxygène depuis la surface vers l'interface oxyde interne / alliage. Ces résultats sont similaires à ceux de la littérature [19,62,70].

Concernant les épaisseurs d'oxyde interne, elles ont été estimées sur tous les matériaux après 500 h d'oxydation en milieu primaire à 320 °C grâce à plusieurs techniques. Il en ressort que la couche

d'oxyde interne formée sur les matériaux implantés est plus fine que celle formée sur le matériau de référence, comme mis en évidence par Dumerval et Perrin *et al.* [19,62], qui est elle-même plus fine que celle formée sur le matériau grenillé [77,78]. De plus, grâce à des observations MET, il a été mis en avant l'influence de l'orientation cristallographique du grain d'alliage sur l'épaisseur d'oxyde interne formée, en accord avec les travaux de Lozano-Pérez et al. [77]. Enfin, des cinétiques d'oxydation ont été estimées pour les matériaux de référence, implantés JANNuS et IPNL 400 keV et grenillé entre 24 h et 500 h d'exposition au milieu primaire des REP. Celles-ci présentent certainement un biais sur les mesures d'épaisseur d'oxyde interne faites sur les échantillons oxydés 150 h à cause d'une concentration plus élevée en deutérium dissous dans le milieu. En mettant de côté cette durée d'oxydation, les cinétiques montrent quand même une croissance continue de l'oxyde interne sur les matériaux de référence, implanté IPNL 400 keV et grenillé entre 24 h et 500 h d'oxydation ce qui n'est pas en accord avec les cinétiques obtenues dans la littérature. Dumerval [19] a mesuré les épaisseurs d'oxyde interne formées en milieu primaire simulé à 325 °C sur des aciers 316L traité thermiquement (équivalent au matériau de référence de cette étude) et implantés aux ions xénon et aux protons. Pour chacun, elle a conclu que l'oxyde croît très rapidement dans les premiers temps de l'exposition au milieu primaire. Ensuite, pour le matériau non implanté, la couche d'oxyde continue de croître mais de manière beaucoup plus lente alors que pour les matériaux implantés, elle se stabilise dès 24 h d'oxydation. Pour ces derniers, l'auteure a décrit la cinétique d'oxydation par une loi de type logarithmique.

#### IV.3. Etude de l'absorption de deutérium dans l'acier inoxydable 316L implanté et non implanté, au cours de son oxydation en milieu primaire deutéré

L'exposition au milieu primaire des REP entraîne la formation d'une couche d'oxyde duplex sur l'ensemble de la surface de l'acier inoxydable 316L comme montré dans la partie IV.2 et dans la littérature. Dumerval *et al.* [18] ont mis en évidence que, durant l'oxydation, de l'hydrogène pénètre dans le matériau et se piègeait dans l'alliage sous la couche d'oxyde. Cette partie traite de ce phénomène et du potentiel piégeage de l'hydrogène au niveau des défauts induits par l'implantation ionique.

Les essais d'oxydation de cette étude ont tous été réalisés en milieu primaire deutéré afin de pouvoir étudier la prise de deutérium au cours de l'oxydation des matériaux tout en s'affranchissant des difficultés et incertitudes liées au suivi l'hydrogène. En effet, la présence de cet élément dans le matériau avant oxydation, son apport artificiel à cause de pollution à la surface des échantillons ou la présence d'hydrogène résiduel dans l'environnement de la chambre d'analyse sont autant de facteurs qui rendent difficiles la détection et le suivi de l'hydrogène généré par la réaction d'oxydation elle-même. Dans cette partie, la présence de deutérium à l'interface oxyde / alliage sera étudiée par SDL et celle au sein de chaque phase, c'est-à-dire dans l'oxyde et dans l'alliage sera étudiée par SIMS, comme illustré sur la Figure 124.

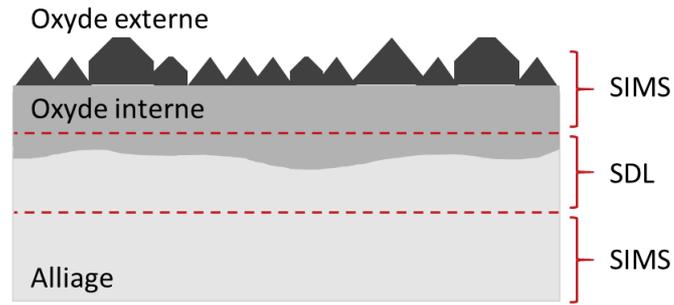


Figure 124 : Représentation schématique des techniques d'étude du deutérium utilisées sur un échantillon oxydé en fonction de la zone d'intérêt : oxyde et alliage par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) et interface oxyde / alliage par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

En effet, le couplage des deux techniques est nécessaire car, d'une part, les effets de matrice existant avec le SIMS ne permettent pas d'obtenir des profils satisfaisants au passage des interfaces, contrairement à la SDL, et d'autre part, le SIMS a une meilleure limite de détection que la SDL. Dans la suite, la prise d'hydrogène dans l'oxyde a d'abord été étudiée puis celle à l'interface avec l'alliage et enfin plus en profondeur dans l'alliage.

#### IV.3.a Prise de deutérium dans l'oxyde

Dans un premier temps, la prise de deutérium dans l'oxyde formé sur l'acier 316L au cours d'une exposition en milieu primaire des REP a été étudiée grâce à la réalisation de profils de concentration en deutérium, oxygène et éléments métalliques (Fe, Cr, Ni) par SIMS sur les matériaux de référence, implantés JANNuS 1 et 2 ainsi que IPNL 400 keV et grenailé après 500 h d'exposition en milieu primaire deutéré à 320 °C. La caractérisation par SIMS a été choisie car le rendement d'ionisation dans l'oxyde est favorable à un signal important du deutérium et que la résolution en profondeur de cette technique est importante, de l'ordre du nanomètre. Les conditions d'abrasion ont été choisies afin d'avoir une faible vitesse d'abrasion de l'ordre de 0,5-0,6 nm.s<sup>-1</sup>.

Les profils SIMS du deutérium (<sup>2</sup>H), du chrome (<sup>52</sup>Cr) et de l'oxygène (<sup>16</sup>O) obtenus sur l'échantillon du matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C sont présentés sur la Figure 125. Ces profils ont été normalisés par la valeur du signal du nickel dans l'alliage.

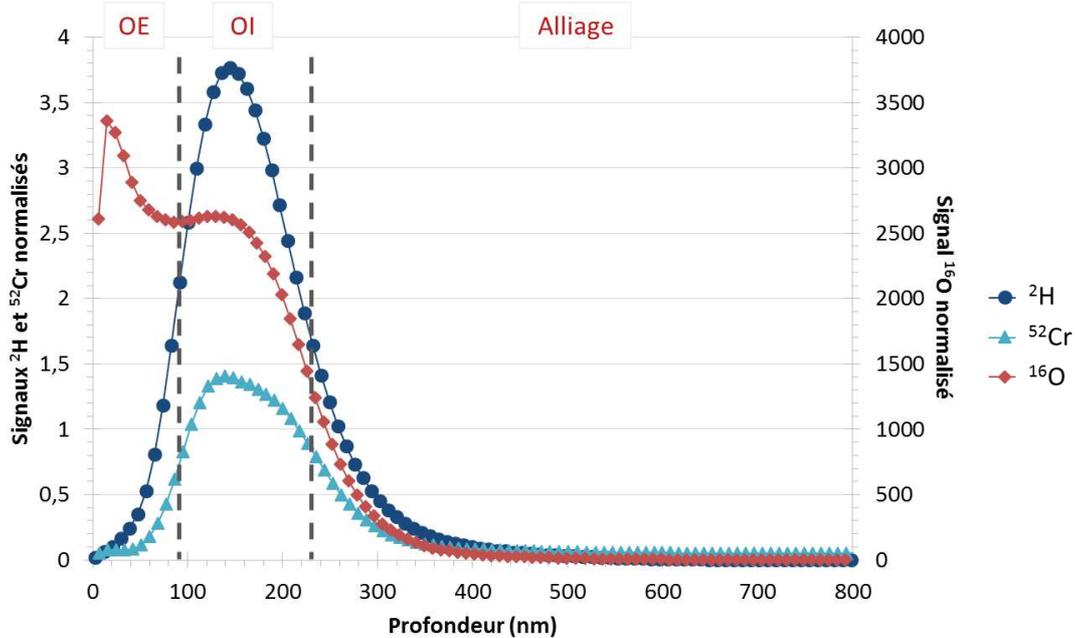


Figure 125 : Profils du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du chrome ( $^{52}\text{Cr}$ ) obtenus par SIMS sur le matériau de référence après une oxydation de 500 h en milieu primaire deutéré et normalisés par le signal du nickel dans l'alliage ; les tirets gris représentent les interfaces oxyde externe (OE) / oxyde interne (OI) et oxyde interne / alliage

Le signal de l'oxygène permet de localiser l'interface oxyde / alliage, alors que le signal du chrome permet de situer plus spécifiquement la couche d'oxyde interne. On remarque que le signal du deutérium évolue de la même façon que celui du chrome, le deutérium est donc présent dans l'oxyde interne mais pas dans l'oxyde externe. Ce résultat est représentatif de ceux obtenus sur les matériaux implantés et grenailé analysés après 500 h d'oxydation.

#### IV.3.b Prise de deutérium dans l'alliage proche de l'interface oxyde interne / alliage

Grâce à la méthode d'analyse mise en place par Marie Dumerval pendant sa thèse [19], il est possible de séparer avec précision les longueurs d'onde du deutérium et de l'hydrogène permettant ainsi de réaliser des profils de concentration en deutérium par SDL. Pour obtenir des données sur les éléments « standards » analysés par le polychromateur (Fe, Cr, Ni, O, C, Si, Mn, Cu, Mo, V et H) et sur le deutérium, la réalisation de 2 cratères est nécessaire. Pour le premier, le polychromateur est légèrement décalé en longueur d'onde afin d'analyser le deutérium et non plus l'hydrogène (longueur d'onde du deutérium : 121,517 nm et de l'hydrogène : 121,586 nm), et le monochromateur est réglé pour analyser la longueur d'onde du chrome (425,439 nm). Pour le deuxième cratère, le polychromateur est replacé dans sa position d'origine, ce qui permet d'analyser les éléments standards, et le monochromateur est à nouveau utilisé pour l'analyse du chrome. Le lien entre les deux cratères se fait grâce aux données du chrome obtenues avec le monochromateur.

Les avantages de cette technique sont la rapidité d'exécution puisque la mise en place de l'échantillon, les réglages et l'analyse durent généralement moins de 15 min, mais également la grande surface analysée, d'environ 12 mm<sup>2</sup> avec une anode cuivre d'un diamètre 4 mm, qui permet de moyennner les profils en évitant une contribution trop importante d'éventuelles hétérogénéités

locales. Cependant, ce dernier aspect peut également être un inconvénient car cela nécessite des échantillons de taille suffisante qui ne peuvent pas être réutilisés par la suite.

Ainsi, dans un deuxième temps, la prise de deutérium dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde a été étudiée par SDL. Des profils ont été réalisés sur les matériaux de référence, implantés JANNuS 1, 2 et IPNL 400 keV après 24 h, 150 h et 500 h d'oxydation en milieu primaire à 320 °C. Les matériaux implantés IPNL 200 keV et grenailés ont également été analysés après 500 h d'oxydation. Ici, seuls les résultats obtenus sur les échantillons oxydés 500 h seront présentés et comparés. Le deutérium détecté ici correspond à du deutérium piégé et non interstitiel. On fait l'hypothèse que ce dernier a pu désorber facilement lors de la descente en température de l'autoclave, de 320 °C à 40 °C, avant la mise dans l'azote liquide des échantillons.

Pour commencer, la Figure 126 présente les profils SDL du deutérium, de l'oxygène, du fer, du chrome et du nickel obtenus sur le matériau de référence oxydé 500 h. Les tirets violets illustrent la position des interfaces oxyde externe / oxyde interne et oxyde interne / alliage telle que définie grâce aux profils SDL dans la partie IV.2.d.i. On observe dans ce cas que le pic de deutérium est situé dans la couche d'oxyde interne signifiant que la majorité du deutérium piégé au cours de l'oxydation l'est dans l'oxyde interne.

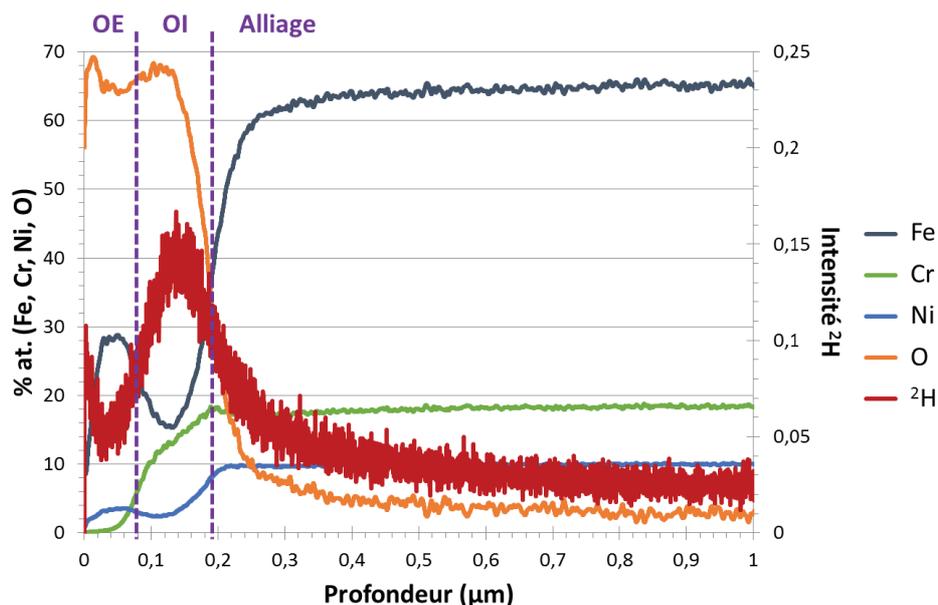


Figure 126 : Profils SDL obtenus sur le matériau de référence oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C (OE : Oxyde Externe, OI : Oxyde Interne)

Concernant les matériaux implantés JANNuS, la Figure 127 illustre les profils SDL obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation et qui sont représentatifs de ceux obtenus sur le matériau implanté JANNuS 1. On constate ici que le pic de deutérium est situé à l'interface oxyde interne / alliage et non dans l'oxyde interne comme pour le matériau de référence. On n'observe aucune accumulation de deutérium plus en profondeur. Pour rappel, ce matériau est implanté sur une profondeur d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  avec une densité importante de cavités entre 500 et 1000 nm à partir de la surface.

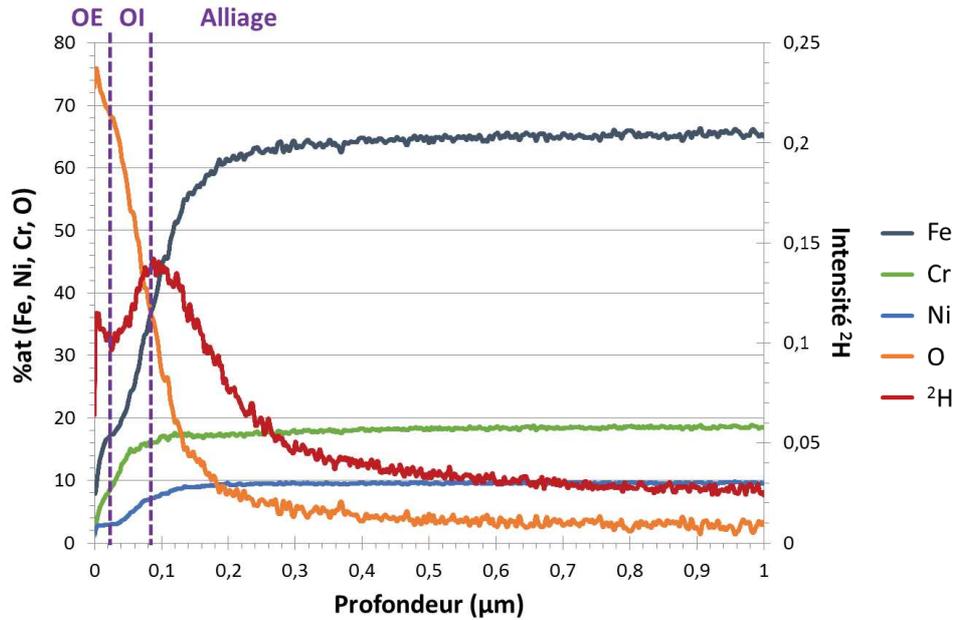


Figure 127 : Profils SDL obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C (OE : Oxyde Externe, OI : Oxyde Interne)

Les profils SDL réalisés sur le matériau implanté IPNL 400 keV sont présentés sur la Figure 128. La fin de la profondeur affectée par l'implantation est matérialisée par une ligne en tirets bleus. Le rectangle bleu en transparence situé autour de cette ligne correspond à l'incertitude sur la profondeur des cratères SDL définie dans la partie IV.2.d.i. On voit ici que l'accumulation de deutérium est nettement localisée dans l'alliage, autour de la profondeur maximale d'implantation, On peut penser que cette accumulation est liée aux défauts induits par l'implantation dans cette zone.

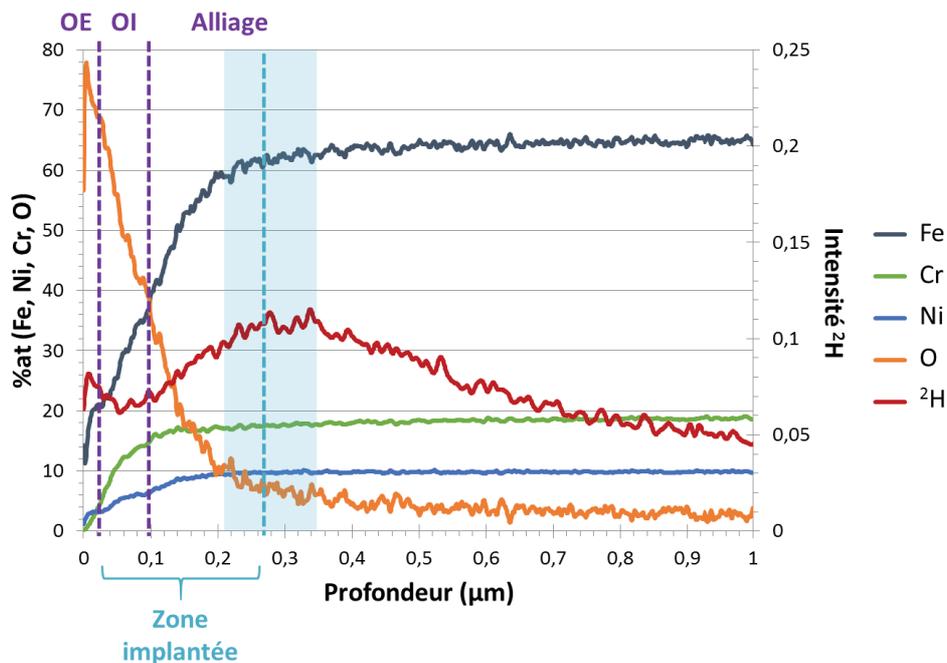


Figure 128 : Profils SDL obtenus sur le matériau implanté IPNL 400 keV oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C (OE : Oxyde Externe, OI : Oxyde Interne)

IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

La Figure 129 présente les profils SDL réalisés sur le matériau implanté IPNL 200 keV, après 500 h d'oxydation en milieu primaire. Le deutérium semble localisé dans l'oxyde interne et dans l'alliage proche de l'interface oxyde interne / alliage, ce qui correspond à la zone affectée par l'implantation ionique.

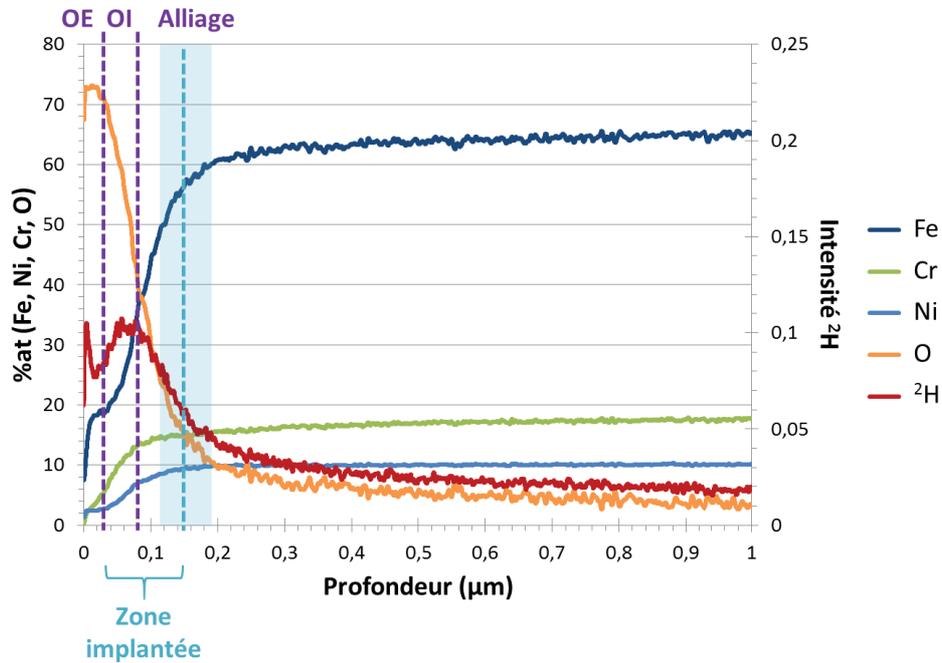


Figure 129 : Profils SDL obtenus sur le matériau implanté IPNL 200 keV oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C (OE : Oxyde Externe, OI : Oxyde Interne)

Enfin, les profils SDL obtenus sur le matériau grenailé après 500 h d'oxydation en milieu primaire deutéré sont présentés sur la Figure 130.

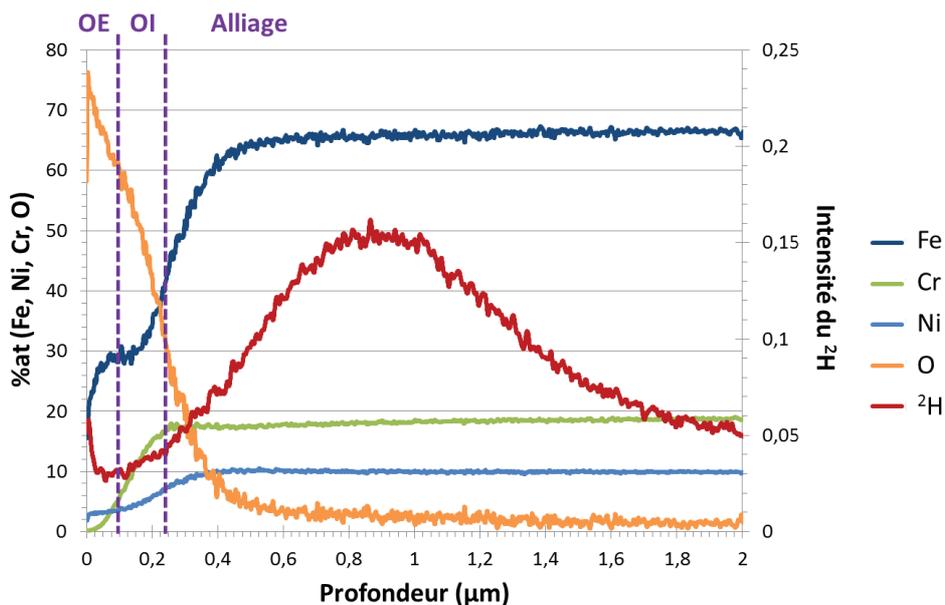


Figure 130 : Profils SDL obtenus sur le matériau grenailé oxydé 500 h en milieu primaire deutéré à 320 °C (OE : Oxyde Externe, OI : Oxyde Interne)

L'échelle en profondeur (abscisse) a été allongée jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  afin de visualiser l'ensemble de l'accumulation de deutérium présente dans ce matériau. En effet, comme visible sur ce graphique, le deutérium est localisé dans la profondeur dans l'alliage avec une intensité maximale à environ 600 nm de profondeur depuis l'interface oxyde interne /alliage.

#### IV.3.c Piégeage du deutérium en profondeur au niveau des défauts induits par l'implantation ionique

A partir des profils SDL de deutérium obtenus sur les matériaux implantés JANNuS et présentés plus haut, les accumulations de deutérium après oxydation en milieu primaire des REP sont localisées à proximité de la surface et de l'oxyde et ne s'étendent pas sur l'ensemble de la profondeur affectée par l'implantation. Cependant, un profil de concentration de deutérium a été réalisé par SIMS, qui présente une meilleure limite de détection que la SDL (jusqu'à  $5 \times 10^{16}$   $\text{at.cm}^{-3}$  pour de l'hydrogène dans du silicium par SIMS, autour de  $5-10 \times 10^{17}$   $\text{at.cm}^{-3}$  pour la SDL) sur le matériau implanté JANNuS 2 oxydé 500 h en milieu primaire deutéré dans les mêmes conditions d'abrasion que celles utilisées lors de la mise en évidence du piégeage par les défauts d'implantation à partir de chargements cathodiques (voir partie III.). La vitesse d'abrasion plus importante que pour l'étude des couches d'oxyde, de l'ordre de  $1,5-1,6$   $\text{nm.s}^{-1}$ , a permis d'obtenir un profil de concentration du deutérium jusqu'à une profondeur supérieure à 2  $\mu\text{m}$  dans un temps raisonnable. Ce profil, réalisé sur le matériau implanté JANNuS 2 oxydé 500 h, est présenté sur la Figure 131 avec les profils de l'oxygène et du chrome. Les deux axes des ordonnées sont en échelle logarithmique et l'origine de l'axe des abscisses correspond à la surface de l'échantillon oxydé.

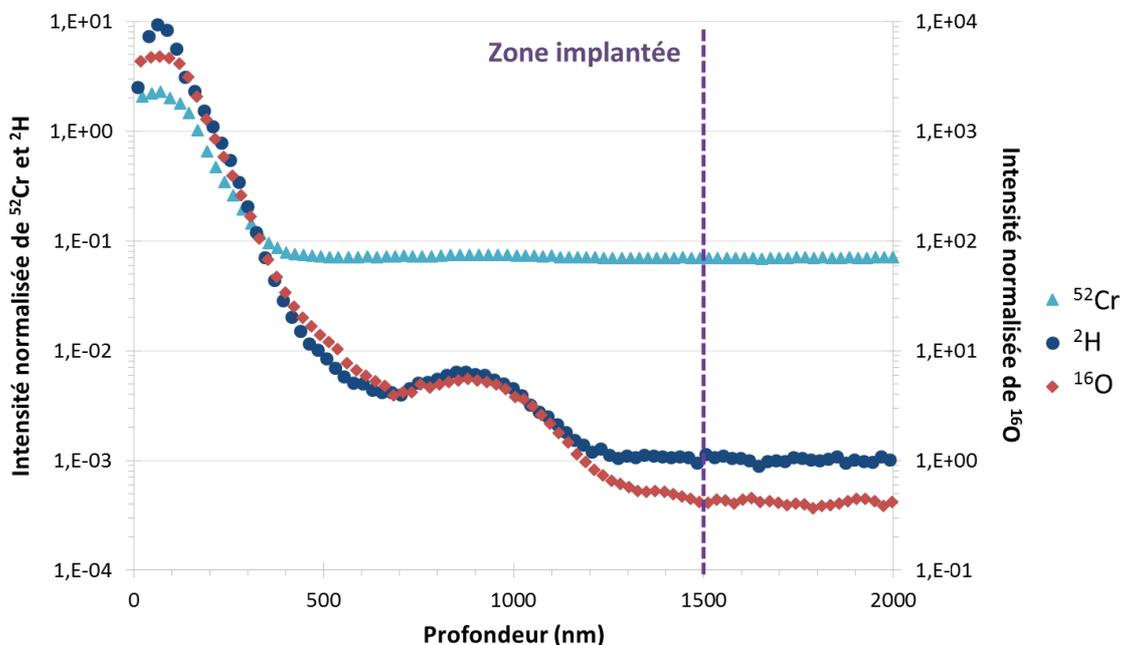


Figure 131 : Profils SIMS du deutérium ( $^2\text{H}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et du chrome ( $^{52}\text{Cr}$ ) obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après une oxydation de 500 h en milieu primaire deutéré et normalisés par le signal du nickel dans l'alliage

On peut voir sur le profil de deutérium, en bleu foncé, à partir d'environ 700 nm de profondeur la présence d'une « bosse » qui correspond à une accumulation de deutérium dans l'alliage. Au vu de sa

position, celle-ci pourrait être liée à la présence des cavités induites par l'implantation ionique dans ce matériau et caractérisées dans le chapitre II. De plus, cette accumulation de deutérium est corrélée à celle de l'oxygène, visible sur le graphique en rouge. Ce couplage était déjà présent lors de la mise en évidence du piégeage du deutérium par les défauts d'implantation grâce à des chargements cathodiques (chap. III) et confirme qu'il s'agit bien de la zone dans laquelle le deutérium a été piégé après chargement et qui présente une forte concentration de cavités. La Figure 132 montre le profil SIMS du deutérium obtenu sur le matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C, le profil SIMS du deutérium obtenu sur le matériau implanté JANNuS 2 chargé cathodiquement et l'évolution de la fraction volumique de cavités mesurée par MET dans ce matériau. Pour cette dernière, des barres d'erreur de  $\pm 20\%$  ont été ajoutées pour chaque point afin de représenter de façon lisible l'incertitude sur la profondeur du cratère SIMS et donc sur l'axe des abscisses. L'origine de cet axe a été définie comme la surface initiale du matériau donc l'interface oxyde externe / oxyde interne pour le matériau oxydé. On voit que les accumulations de deutérium sur les deux profils SIMS sont localisées à la même profondeur et que la fraction volumique maximale de cavités se situe au niveau de ces accumulations également. Tous ces éléments permettent d'affirmer qu'une partie du deutérium qui pénètre dans l'acier étudié au cours de son oxydation en milieu primaire simulé diffuse dans l'oxyde et dans l'alliage et est piégé par les défauts induits par l'implantation ionique en profondeur, très certainement les cavités. Etant donné que ce deutérium n'est pas visible par SDL, cette part est cependant faible en comparaison de la quantité de deutérium piégé dans l'alliage sous la couche d'oxyde.

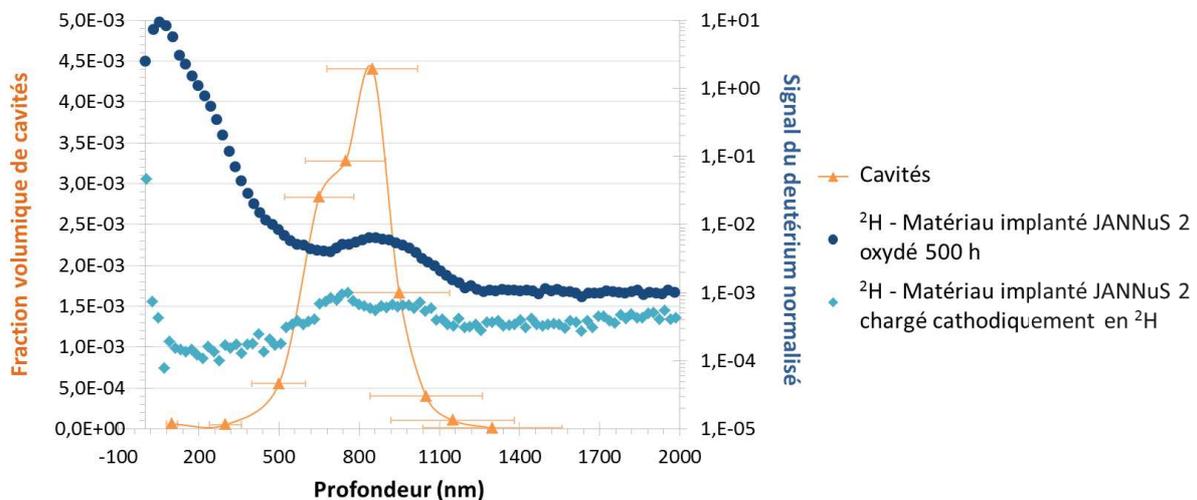


Figure 132 : Comparaison des profils SIMS de deutérium, normalisés par le signal du Ni en profondeur de chacun des profils, obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C et après chargement cathodique en deutérium avec la fraction volumique de cavités en fonction de la profondeur caractérisée par MET sur ce matériau. L'origine de l'axe des abscisses correspond à la surface initiale du matériau donc l'interface oxyde externe / oxyde interne pour le matériau oxydé.

Aucun piégeage en profondeur n'a été mis en évidence dans le matériau implanté JANNuS 1.

#### IV.3.d Bilan

La réalisation des essais d'oxydation en milieu primaire deutéré a permis de s'affranchir des problèmes liés à l'hydrogène et d'analyser uniquement la prise d'hydrogène (deutérium) liée à l'oxydation des matériaux. Pour cela, des profils de concentration en deutérium ont été réalisés par SIMS pour étudier la prise de deutérium dans l'oxyde et dans l'alliage ainsi que par SDL pour la zone à proximité de l'interface oxyde interne / alliage.

Ainsi, des profils de concentration du deutérium obtenus par SIMS sur les matériaux de référence, implantés JANNuS 1, 2 et IPNL 400 keV et grenailé après 500 h d'exposition en milieu primaire deutéré à 320 °C, ont permis de montrer que, dans l'oxyde, le deutérium est piégé uniquement dans la couche interne. Il n'y en a pas, ou très peu, dans la couche externe comme l'a montré Dumerval dans ses travaux [19].

Concernant la prise de deutérium dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde, des profils de concentration en deutérium réalisés par SDL sur l'ensemble des matériaux de l'étude oxydés 500 h en milieu primaire ont permis de mettre en évidence plusieurs choses. Dans le matériau de référence, la majorité du deutérium piégé se trouve dans l'oxyde interne et il y en a peu dans l'alliage sous cette couche d'oxyde. Ce résultat est en contradiction avec les résultats de Dumerval *et al.* [18,19]. En effet, ceux-ci ont mis en évidence une accumulation de deutérium dans l'alliage à proximité de l'interface oxyde interne / alliage dans un acier inoxydable 316L, traité thermiquement donc équivalent au matériau de référence de cette étude, après 600 h d'oxydation en milieu primaire deutéré à 325 °C. Ils ont attribué ce phénomène à un piégeage du deutérium au niveau des lacunes induites par le processus d'oxydation (diffusion des cations métalliques de l'alliage vers la surface) dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde.

Pour les matériaux implantés JANNuS et IPNL, l'accumulation de deutérium se situe dans l'alliage proche de l'interface oxyde / alliage. La localisation du deutérium peut être mise en relation avec la profondeur affectée par l'implantation ionique dans les matériaux implantés IPNL. Grâce à un profil SIMS, le piégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation ionique dans la profondeur (> 500 nm) dans le matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation en milieu primaire à 320 °C a été mis en évidence. La quantité de deutérium piégé par ces défauts est cependant très faible devant celle piégée proche de l'interface oxyde interne / alliage. A l'inverse, aucune accumulation de deutérium plus en profondeur dans l'alliage n'a été mise en évidence dans le matériau JANNuS 1. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus suite aux chargements cathodiques et présentés dans le chapitre précédent. Ils confirment que les cavités sont des sites de piégeages préférentiels du deutérium.

Enfin, les profils SDL obtenus sur le matériau grenailé oxydé 500 h mettent en évidence une accumulation de deutérium dans l'alliage en profondeur, à environ 600 nm de l'interface oxyde interne /alliage.

#### IV.4. Discussion

##### IV.4.a Effet de l'implantation ionique et du grenailage sur les oxydes formés sur l'acier 316L en milieu primaire des REP

Les résultats obtenus dans cette étude montrent, comme ceux de la littérature, que l'implantation ionique et le grenailage n'influent pas sur la morphologie duplex de l'oxyde formé sur l'acier inoxydable austénitique 316L en milieu primaire des REP. En revanche des différences sont visibles en termes de densité et de taille des cristallites externe ainsi qu'au niveau de l'oxyde interne.

L'essai d'oxydation de 500 h a été choisi depuis le début comme essai de référence afin de comparer les matériaux entre eux. Les résultats discutés ici sont donc basés sur la caractérisation des couches d'oxyde pour cette durée d'oxydation.

Il est à noter, tout d'abord, que les essais d'oxydation ayant été faits en autoclave à cause de l'utilisation du deutérium et non en boucle de recirculation avec des résines échangeuses d'ions, il est plus difficile de maîtriser les conditions de saturation du milieu et de précipitation associées. De plus, le milieu primaire deutéré a été réutilisé d'un essai à l'autre ce qui a possiblement augmenté la saturation de celui-ci au fur et à mesure des essais. Cependant, on n'observe pas d'augmentation de taille ou de densité des cristallites externes avec le nombre d'essais (cf. Annexe 2).

Concernant les matériaux implantés JANNuS, ils présentent moins de cristallites externes après 500 h d'oxydation que le matériau de référence. Ce résultat est contraire à celui de Perrin *et al.* [62] qui ont mis en évidence une densité de cristallites plus importantes sur un acier 316L implanté aux protons que sur le même acier non implanté. Ils ont expliqué cela par la présence de sites de germination plus nombreux à la surface du matériau implanté, au début de l'oxydation, du fait des défauts induits par l'implantation (boucles de dislocation, lacunes, cavités) augmentant ainsi la vitesse de germination des cristallites. Cela n'a pas été mis en évidence dans les travaux de Dumerval [19]. En revanche, ces deux études rapportent une taille de cristallites plus faible sur les matériaux implantés que non implantés. Dumerval [19] et Perrin *et al.* [62] expliquent cela par une modification de la couche interne liée à l'implantation qui contrôle la diffusion des cations métalliques depuis l'alliage vers la surface. En effet, ils ont mis en évidence une teneur en chrome plus importante dans l'oxyde interne formé sur les matériaux implantés que non implantés qui serait à l'origine d'une diminution du coefficient de diffusion du fer dans l'oxyde (spinelle) comme mis en évidence par Töpfer *et al.* [158] pour la diffusion du fer à travers un spinelle de type  $(Cr_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$  (avec  $\delta$  l'écart à la stœchiométrie) à 1200 °C. Dans les travaux présentés ici, la taille des cristallites est plutôt similaire entre matériaux de référence et implantés JANNuS. Les profils EDX réalisés sur les oxydes montrent une proportion de chrome par rapport au fer légèrement plus importante dans l'oxyde interne formé sur le matériau JANNuS 2 par rapport au matériau de référence, différence qui n'est peut-être pas suffisante pour observer un effet sur la taille des cristallites. Enfin, dans le matériau implanté JANNuS 2, la nature duplex de l'oxyde interne n'a pas été modifiée par l'implantation mais le caractère poreux de la sous-couche supérieure semble un peu moins marqué avec implantation.

Concernant la deuxième famille de matériaux implantés, les matériaux implantés IPNL, des observations MEB ont permis de constater que la densité et l'orientation des cristallites externes formées sur ceux-ci sont très dépendants de l'orientation cristallographique du grain d'alliage sous-

jacent. Ces matériaux présentent un fort endommagement proche de la surface ( $\approx 15$  dpa sur une profondeur inférieure à 200 nm) et donc de nombreux défauts, principalement des boucles de dislocation caractérisées par MET (cf. chap. II.) mais aussi des lacunes et des interstitiels, induits par l'implantation ionique. La présence de ces défauts permettrait une diffusion très rapide des cations métalliques vers la surface, entraînant ainsi une saturation rapide du milieu en cations métalliques puis leur précipitation. Ainsi, la dépendance de la densité de cristallites par rapport à l'orientation du grain d'alliage sous-jacent peut provenir d'un effet de l'inclinaison des plans {111} dans lesquels se forment les boucles de dislocation par rapport à la surface de l'échantillon et de leur possible émergence en surface. En effet, cette inclinaison dépend de l'orientation du grain et peut accentuer la diffusion des cations métalliques ou, au contraire, la ralentir. Ce phénomène n'est pas présent dans les matériaux implantés JANNuS peut-être du fait d'un endommagement plus faible en surface ( $\approx 1-2$  dpa).

Concernant l'oxyde interne, celui formé sur le matériau implanté IPNL 400 keV ne présente pas les deux sous-couches comme décrit dans les matériaux précédents. Les observations MET et les profils EDX font parfois ressortir la présence de trois parties dans l'oxyde interne, une inversion de la localisation des deux sous-couches décrites précédemment ou une seule partie avec des teneurs en fer et en chrome équivalentes. La teneur moyenne en chrome dans l'oxyde interne formé sur ce matériau est inférieure à celles estimées dans les matériaux de référence et implanté JANNuS 2. Ceci suggère une croissance de cette couche d'oxyde différente à cause de la présence en grand nombre de défauts proche de la surface.

Enfin, le matériau grenailé présente une population de cristallites dont la densité est plutôt similaire à celle formée sur le matériau de référence mais de taille plus importante. Cela pourrait provenir de la présence de dislocations dans l'alliage qui peuvent servir de courts-circuits de diffusion pour les cations métalliques depuis l'alliage en profondeur vers l'interface oxyde interne / alliage permettant ainsi un apport plus important de ces derniers vers la surface.

#### IV.4.b Effet de l'implantation ionique et du grenailage sur les cinétiques d'oxydation de l'acier 316L en milieu primaire des REP

Après avoir comparé la morphologie des oxydes formés sur les matériaux de référence, implantés et grenailé, on cherche maintenant à comprendre l'effet de l'implantation ionique et du grenailage sur la cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable austénitique 316L. Pour cela, les épaisseurs d'oxyde formées après 500 h d'oxydation (valeurs obtenues par trois méthodes de mesures donc fiables) ont été comparées. Elles sont rappelées dans le Tableau 25. Les incertitudes présentées pour les matériaux de référence et implantés correspondent aux écart-types des mesures d'épaisseur d'oxyde interne faites sur des micrographies MEB car les mesures réalisées par les différentes méthodes étaient toutes comprises dans ces écarts pour chaque matériau. Ceux-ci sont importants du fait de la rugosité de l'interface oxyde interne / alliage et de la différence d'épaisseur d'oxyde suivant les grains d'alliage. L'incertitude estimée pour le matériau grenailé correspond à la valeur maximale d'erreur de 29 % sur la profondeur du cratère SDL.

#### IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

Tableau 25 : Epaisseurs moyennes de l'oxyde interne formé sur les matériaux de référence, implantés et grenillés après 500 h d'oxydation en milieu primaire des REP à 320 °C

	Epaisseur d'oxyde interne (nm)
Matériau de référence	96 ± 43
Matériau implanté JANNuS 1	33 ± 29
Matériau implanté JANNuS 2	62 ± 36
Matériau implanté IPNL 400 keV	74 ± 35
Matériau implanté IPNL 200 keV	48 ± 28
Matériau grenillé	144 ± 42

Ce tableau permet de mettre en évidence une couche d'oxyde interne plus fine en moyenne sur les matériaux implantés que sur le matériau de référence, ce qui est en accord avec les travaux de Dumerval et Perrin *et al.* sur des aciers 316L implantés ou non aux protons [19,62]. Ils expliquent cela par une teneur en chrome plus importante dans l'oxyde interne formé sur les matériaux implantés que non implantés. L'oxyde interne serait ainsi plus protecteur vis-à-vis de l'oxydation. Dumerval a d'ailleurs mesuré, grâce à l'utilisation de l'<sup>18</sup>O comme traceur isotopique de l'oxygène, les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde interne formé sur l'acier 316L et le même acier traité thermiquement et les a mis en relation avec leur teneur en chrome dans la couche d'oxyde interne. En comparant avec des données supplémentaires de la littérature [62], elle a mis en évidence une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde interne avec l'augmentation de sa teneur en chrome. Dans le cas de cette étude, la différence de teneur moyenne en chrome dans l'oxyde interne n'est pas très élevée entre le matériau de référence ( $\approx 49$  % at.) et le matériau implanté JANNuS 2 ( $\approx 50$  % at.), ce qui ne permet pas d'affirmer que l'épaisseur plus faible d'oxyde interne pour le matériau JANNuS 2 soit la conséquence de sa teneur moyenne en chrome. Les teneurs en chrome de la couche d'oxyde interne n'ont pas été mesurées pour les matériaux implantés JANNuS 1 et IPNL 200 keV. Pour le matériau implanté IPNL 400 keV, la teneur en chrome dans l'oxyde interne est plus faible ( $\approx 41$  %) que celle du matériau de référence mais son épaisseur est tout de même inférieure. On peut faire l'hypothèse que la couche d'oxyde native, présente avant oxydation et qui est très riche en chrome (rapport Fe/Cr oxydé mesuré par XPS : 13/87, cf. chap. II), a pu retarder ou ralentir la croissance de l'oxyde interne sur ce matériau, même si elle n'est plus détectable après 500 h d'oxydation. La couche d'oxyde native présente sur les matériaux implantés contient de manière générale plus de chrome que celle présente sur le matériau de référence. Cela peut être en partie à l'origine de la plus faible épaisseur de la couche d'oxyde interne formée sur les matériaux implantés par rapport au matériau de référence.

Concernant le matériau grenillé, les mesures réalisées à partir des profils SDL mettent en avant une couche interne plus épaisse sur ce matériau que sur le matériau de référence. Lozano-Perez *et al.* [77] ont obtenu les mêmes conclusions en comparant l'épaisseur d'oxyde formée sur un acier inoxydable austénitique 304 recuit et sur le même acier écroui à froid par laminage lors d'une exposition de 1500 h en milieu primaire simulé à 360 °C. Perrin *et al.* [62] ont montré que la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde interne se fait principalement par les joints de grains ou autres courts-circuits de diffusion. On peut donc faire l'hypothèse que l'écrouissage de surface induit par le grenillage a mené à la formation d'une couche interne permettant à l'oxygène de diffuser plus

rapidement jusqu'à l'interface oxyde interne / alliage, avec une diminution de la taille des grains ou une diminution de sa teneur en chrome par exemple. Des caractérisations de l'oxyde et/ou d'autres expériences sur le matériau grenailé auraient été nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

#### IV.4.c Proposition d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde interne formée sur l'acier 316L en milieu primaire des REP

A partir des observations MET et des profils EDX réalisés dans cette étude, il apparaît que l'oxyde interne formé sur l'acier inoxydable austénitique 316L de référence en milieu primaire des REP est duplex de par sa composition et sa morphologie, comme mis en évidence dans la littérature [19,63]. Les deux sous-couches formées (supérieure : poreuse avec une forte teneur en chrome, inférieure : dense avec des teneurs en fer et en chrome équivalentes) sont séparées par une interface quasiment plane.

L'exposition de 300 h en milieu primaire simulé à 320 °C d'un échantillon de référence préalablement doré montre que la croissance des deux sous-couches de l'oxyde interne est la conséquence d'un processus de diffusion anionique. Ainsi, deux scénarios sont envisageables :

- soit les deux sous-couches croissent en même temps, ce qui signifierait que la sous-couche supérieure croît au détriment de la sous-couche inférieure qui elle-même croît au détriment de l'alliage,
- soit les deux sous-couches croissent l'une après l'autre avec au départ la croissance de la sous-couche supérieure puis celle de la sous-couche inférieure.

Les travaux de Soulas *et al.* [61,159] sur les temps courts d'oxydation d'un acier 316L en milieu primaire simulé n'ont pas mis en évidence la présence de ces deux couches dans l'oxyde interne. On peut donc penser que la croissance de la sous-couche inférieure commence lorsque s'achève celle de la sous-couche supérieure.

Les résultats présentés ici ont également fait ressortir la présence d'une légère accumulation de nickel dans la sous-couche inférieure de l'oxyde interne, à l'interface avec la sous-couche supérieure. Cet enrichissement pourrait provenir d'un enrichissement en nickel dans l'alliage apparu au cours de la croissance de la sous-couche supérieure, comme celui observé dans l'alliage à l'interface oxyde interne inférieur / alliage. Ainsi, un oxyde riche en chrome croît au premier temps d'oxydation accompagné d'un enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent. Puis, cet enrichissement modifiant localement la composition de l'alliage (augmentation de la proportion de nickel, diminution de celle de chrome), un « nouvel oxyde » se formerait de composition différente et en lien avec la composition de l'alliage à l'interface.

Pour que ce nouvel oxyde croisse de manière anionique, un apport d'oxygène est nécessaire à l'interface oxyde / alliage, via la sous-couche supérieure. L'oxygène doit donc diffuser à travers la sous-couche supérieure, puis passer dans la sous-couche inférieure avant de diffuser dans celle-ci et d'atteindre l'interface avec l'alliage. Cette diffusion est assurée par les lacunes d'oxygène.

La diffusion de l'oxygène étant dépendante de la teneur en chrome dans l'oxyde (stœchiométrie), celle-ci est plus lente dans l'oxyde interne supérieur que dans l'oxyde interne inférieur, ce qui

pourrait engendrer une accumulation de lacunes dans la sous-couche supérieure. Ces lacunes pourraient être à l'origine de la diminution de la densité (augmentation de la porosité) dans la sous-couche supérieure, mise en évidence sur les micrographies MET. De plus, cette porosité semble avoir permis au milieu de s'infiltrer jusqu'à l'interface oxyde interne supérieur / oxyde interne inférieur, mis en avant par la présence de titane et de calcium dans cette couche.

#### IV.4.d Effet de l'implantation et du grenailage sur la localisation du deutérium piégé dans l'acier 316L après oxydation en milieu primaire des REP

La Figure 133 présente une synthèse des profils de deutérium obtenus par SDL sur tous les matériaux de l'étude, après une exposition de 500 h au milieu primaire deutéré à 320 °C. Afin de comparer ces profils, l'hypothèse a été faite que la teneur en deutérium dans l'alliage en volume (profondeur  $\geq 5 \mu\text{m}$ ) est identique pour tous les matériaux. Ceci a permis de normaliser chaque profil de deutérium par la valeur moyenne du signal en profondeur. De plus, pour une meilleure visibilité de la localisation du deutérium dans l'oxyde ou l'alliage, l'abscisse de chaque signal a été décalée de telle sorte que l'origine corresponde à l'interface oxyde interne / alliage (position déterminée suivant la méthodologie décrite dans la partie IV.2.d.i).

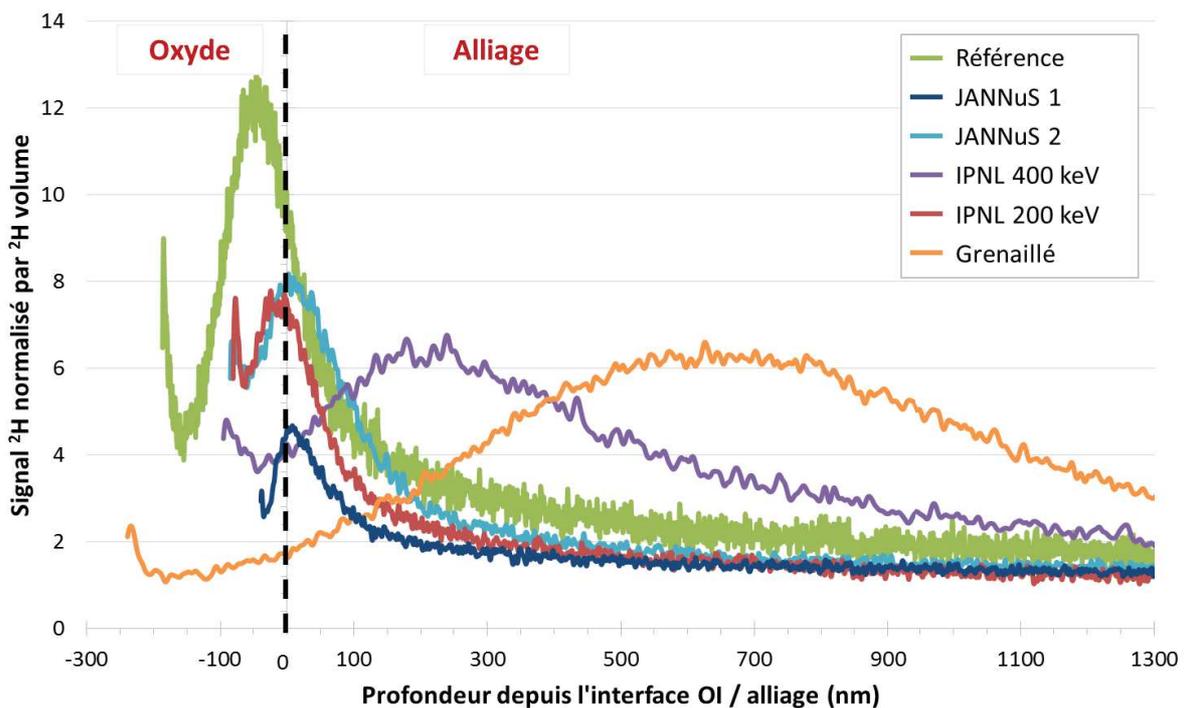


Figure 133 : Profils SDL du deutérium, normalisés par la valeur du signal en profondeur, obtenus sur les matériaux de référence, implantés JANNuS 1 et 2, IPNL 400 et 200 keV et grenailé après 500 h d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C. L'origine de l'axe des abscisses (trait noir en tiret) correspond à l'interface oxyde interne / alliage pour chacun des profils

Ainsi, comme décrit dans la partie IV.3.b, cette figure fait ressortir le fait que, sur le matériau de référence, le deutérium est majoritairement localisé dans l'oxyde interne après une exposition de 500 h en milieu primaire deutéré ce qui n'est pas en accord avec les résultats de Dumerval *et al.* [18,19]. Cela pourrait signifier que l'oxyde interne formé sur le matériau de référence contient ici

plus de pièges pour le deutérium et que la contribution du deutérium piégé dans l'oxyde pourrait masquer une possible accumulation de deutérium au niveau des lacunes, générées par le processus d'oxydation, dans l'alliage.

A contrario, les matériaux implantés JANNuS et IPNL oxydés 500 h en milieu primaire deutéré présentent tous une accumulation de deutérium dans l'alliage, plus ou moins proche de l'interface oxyde interne / alliage. Dans ce cas, deux sources de piégeage sont possibles : les lacunes générées par le processus d'oxydation et les défauts induits par l'implantation ionique (boucles de dislocation, cavités, lacunes,...) avant oxydation.

Pour le matériau implanté IPNL 400 keV, le pic de deutérium est localisé à proximité de la zone présentant le maximum de défauts dus à l'implantation ionique (cf. Figure 128), vers 300 nm de profondeur depuis la surface initiale. Leur caractérisation par MET a montré qu'il s'agissait de boucles de dislocation, ce qui suggère un possible piégeage du deutérium par ce type de défauts. Le profil obtenu sur le matériau implanté IPNL 200 keV présente une accumulation de deutérium au niveau de l'interface oxyde interne / alliage jusqu'à environ 150 nm (cf. Figure 129). Cette profondeur peut également être mise en relation avec la profondeur affectée par l'implantation estimée par SRIM à une centaine de nanomètres. Ainsi, pour les matériaux implantés IPNL, il n'est pas aisé de déconvoluer un effet de piégeage par les défauts induits par l'implantation ionique d'un effet de piégeage par les lacunes générée par le processus d'oxydation. Il s'agit très certainement d'une combinaison de ces effets.

Pour les matériaux implantés JANNuS, on constate sur la Figure 133 que le profil SDL de deutérium obtenu sur le matériau implanté JANNuS 1, bien qu'ayant une intensité plus faible, est similaire à celui obtenu pour le matériau JANNuS 2. L'accumulation de deutérium visible par cette technique est localisée dans l'alliage à l'interface oxyde interne / alliage. Celle-ci est certainement la combinaison du piégeage par les défauts d'implantation avec le piégeage lié aux lacunes générées par le processus d'oxydation, comme pour les matériaux implantés IPNL. A cette profondeur, moins d'une centaine de nanomètre depuis la surface initiale avant oxydation, l'endommagement des matériaux implantés JANNuS est tout de même beaucoup plus faible que celui des matériaux implantés IPNL (moins de 1 dpa contre 15 à 20 dpa estimés par SRIM (cf. partie II), laissant penser à une contribution plus importante des lacunes formées lors de l'oxydation dans le cas des matériaux implantés JANNuS. Enfin, les profils de deutérium réalisés par SIMS sur le matériau implanté JANNuS 2 après 500 h d'oxydation en milieu primaire deutéré a permis de mettre en évidence le piégeage du deutérium dans la zone présentant la plus grande quantité de défauts d'implantation, autour de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur. Cette accumulation de deutérium est uniquement due au piégeage par les défauts induits par l'implantation ionique, majoritairement les cavités, comme mis en évidence dans le chapitre précédent. La plus faible densité de cavités produites par l'implantation sur le matériau implanté JANNuS 1 pourrait expliquer le fait qu'aucune accumulation de deutérium n'ait été mise en évidence en profondeur dans celui-ci après oxydation. La densité de boucles de dislocation dans JANNuS 1 est également quatre à cinq fois inférieure à celle dans le matériau implanté IPNL 400 keV.

Enfin, le profil SDL du deutérium obtenu sur le matériau grenailé, en orange sur la Figure 133, fait apparaître une accumulation de deutérium en profondeur, autour de 600 nm depuis la surface. Celle-ci pourrait être due à la présence de dislocations induites par le grenailage qui auraient joué le rôle

de court-circuit de diffusion pendant l'oxydation, permettant au deutérium de progresser plus rapidement en profondeur. Celui-ci a ensuite été piégé au niveau de défauts formés lors du grenailage ou dus au processus d'oxydation.

#### IV.4.e Relation entre l'absorption d'hydrogène et l'oxydation en milieu primaire

Afin de comparer les quantités de deutérium piégé au cours de l'oxydation dans les matériaux, en fonction du temps d'oxydation, une quantification relative du deutérium présent entre la surface des échantillons et 3  $\mu\text{m}$  de profondeur, comprenant donc oxyde externe et interne et une partie de l'alliage, a été réalisée sur tous les matériaux étudiés après des temps d'oxydation de 24 h, 150 h et 500 h grâce aux profils SDL.

Comme décrit précédemment, les profils SDL de deutérium ont été normalisés par la valeur moyenne du signal en profondeur afin de les comparer. Les profils de deutérium obtenus pour le matériau de référence après 24, 150 et 500 h d'oxydation ont ainsi été superposés (Figure 134). L'Annexe 7 présente les mêmes résultats pour les matériaux implantés JANNuS 1, 2 et IPNL 400 keV. Pour le matériau de référence, une augmentation de l'intensité du signal de deutérium est observée lorsque la durée d'oxydation augmente. Pour l'échantillon oxydé 150 h, le pic du deutérium se situe dans l'oxyde interne, comme pour celui oxydé 500 h. Le profil de deutérium réalisé sur le matériau de référence oxydé 24 h est plus étalé entre l'oxyde interne et l'alliage. Ceci est dû certainement à l'abrasion simultanée de l'oxyde interne et de l'alliage du fait de la morphologie de la couche externe formée de grosses cristallites éparses et de plus petites, comme détaillé dans la partie IV.2.d.iv.

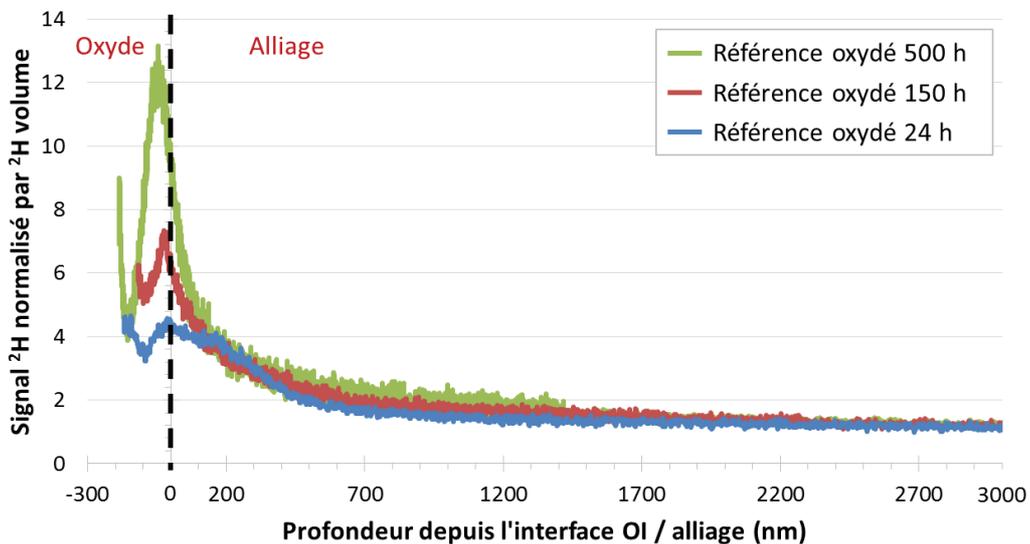


Figure 134 : Profils SDL de deutérium (normalisés par la valeur du signal dans l'alliage en profondeur) obtenus sur le matériau de référence après une exposition au milieu primaire deutéré à 320 °C de 24 h, 150 h et 500 h. L'origine de l'axe des abscisses (tirets noirs) correspond à l'interface oxyde interne / alliage pour chacun des profils.

Ensuite, la quantification du deutérium est faite en calculant l'aire sous les profils normalisés de deutérium des différents matériaux et pour plusieurs durées d'oxydation. Le choix a été fait de limiter cette quantification aux trois premiers microns depuis la surface des échantillons, prenant ainsi en compte le deutérium piégé dans l'oxyde mais également dans l'alliage.

La Figure 135 illustre l'évolution de la quantité de deutérium piégé dans les différents matériaux en fonction de la durée d'oxydation. On constate qu'il n'y a pas de tendance générale avec l'augmentation du temps d'oxydation, la quantité de deutérium est multipliée par 3,5 dans le matériau implanté IPNL 400 keV entre 150 et 500 h d'oxydation et est, à l'inverse, divisée par 3,2 dans le matériau implanté JANNuS 1. Il n'y a pas non plus d'écart marqué de cette quantité entre les différents matériaux.

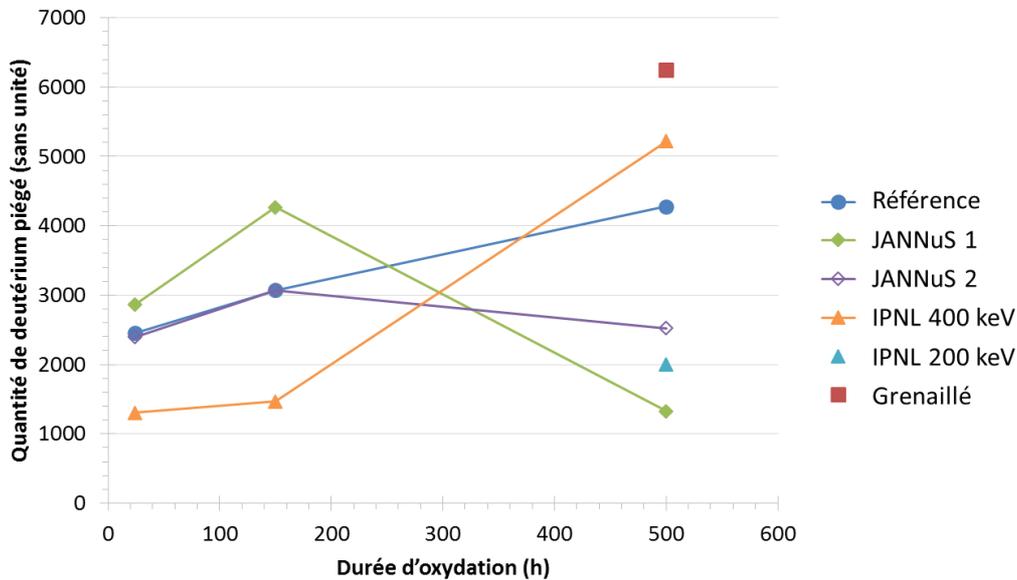


Figure 135 : Evolution de la quantité de deutérium piégé introduit au cours d'essais d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C par matériau et en fonction du temps d'oxydation. Estimations faites à partir des profils SDL de deutérium réalisés sur chaque échantillon

Grâce aux mesures d'épaisseurs d'oxyde réalisées dans la partie IV.2.d.iv, ces résultats peuvent être mis en parallèle avec le processus d'oxydation. La quantité de deutérium piégé et l'épaisseur d'oxyde interne mesurée sont superposées en fonction du temps d'oxydation pour les matériaux de référence et grenailé (Figure 136), les matériaux implantés JANNuS (Figure 137) et les matériaux implantés IPNL (Figure 138). On constate que les évolutions des deux données sont corrélées, particulièrement pour les matériaux implantés JANNuS 1 et IPNL 400 keV (Figure 137, Figure 138). Concernant le matériau de référence, la quantité de deutérium et l'épaisseur d'oxyde interne suivent la même tendance entre 150 et 500 h d'oxydation mais pas pour 24 h d'oxydation (Figure 136). Cependant, on a montré que l'estimation par SDL de l'épaisseur d'oxyde pour ce temps d'oxydation n'était pas fiable à cause de l'inhomogénéité de la couche de cristallites. La quantité de deutérium calculée dans cet échantillon irait donc dans le sens d'une surestimation de l'épaisseur d'oxyde interne pour le matériau de référence oxydé 24 h. Enfin, de la même façon que pour le matériau de référence, les quantités de deutérium piégé et les épaisseurs d'oxyde interne formées sur le matériau implanté JANNuS 2 sont corrélées pour 150 et 500 h d'oxydation mais pas pour 24 h (Figure 137). Ici aussi cela pourrait traduire une erreur sur l'estimation de l'épaisseur d'oxyde interne pour ce temps d'oxydation mais son origine n'est pas définie.

IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

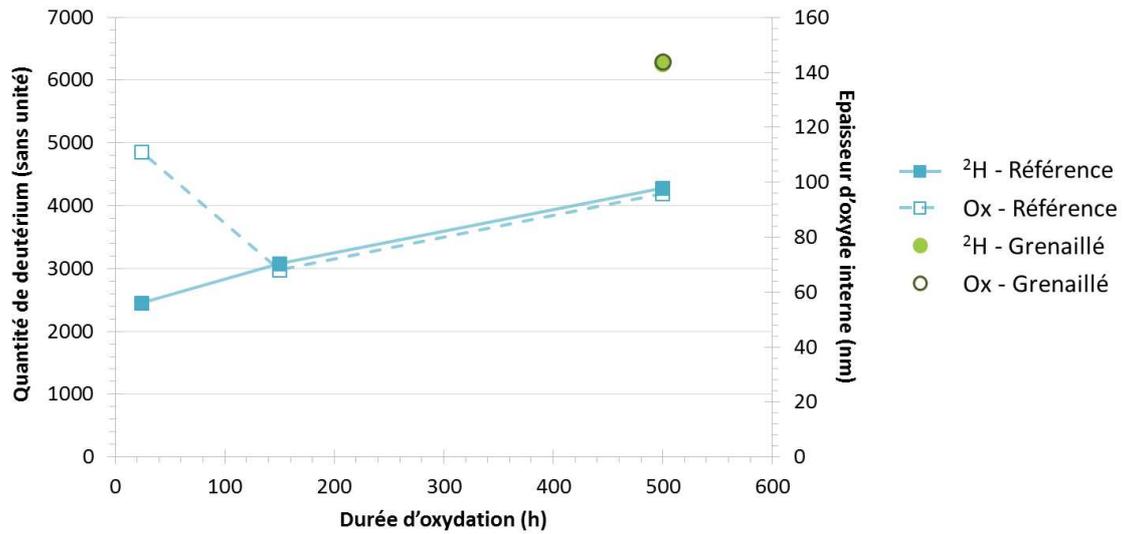


Figure 136 : Evolution de la quantité de deutérium piégé calculée à partir des données SDL ( $^2\text{H}$  - trait plein) et de l'épaisseur d'oxyde interne formée (Ox - tirets) pour les matériaux de référence et grenailé au cours d'essais d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C en fonction du temps d'oxydation

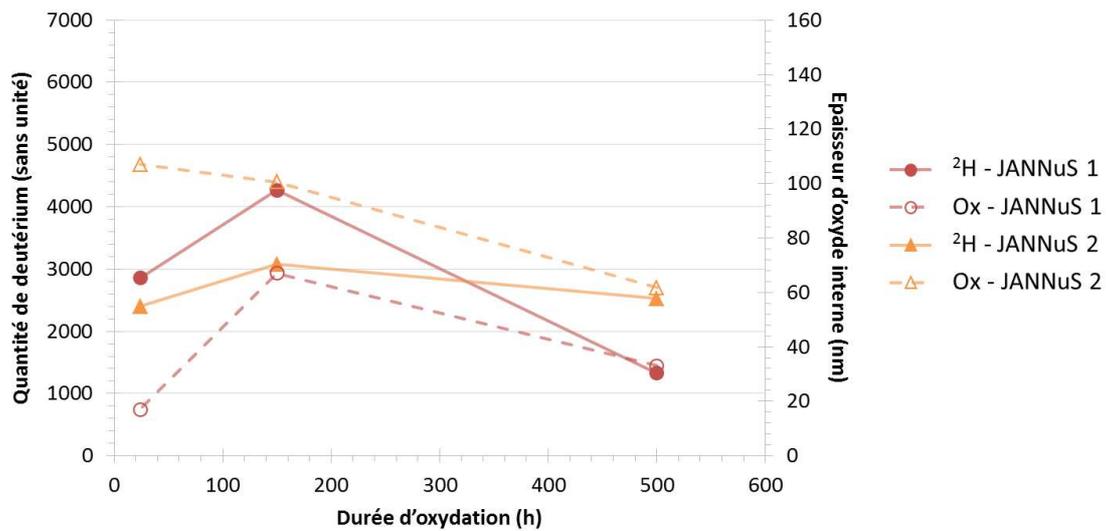


Figure 137 : Evolution de la quantité de deutérium piégé calculée à partir des données SDL ( $^2\text{H}$  - trait plein) et de l'épaisseur d'oxyde interne formée (Ox - tirets) pour les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 au cours d'essais d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C en fonction du temps d'oxydation

IV. Etude de l'effet des défauts induits par l'irradiation sur l'oxydation et la prise d'hydrogène de l'acier 316L en milieu primaire des REP

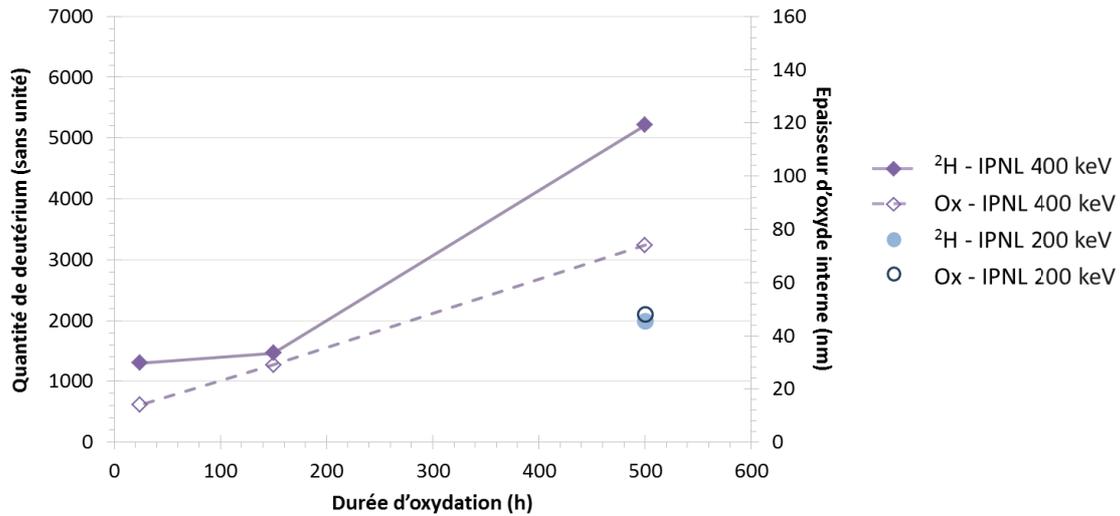


Figure 138 : Evolution de la quantité de deutérium piégé calculée à partir des données SDL ( $^2\text{H}$  - trait plein) et de l'épaisseur d'oxyde interne formée (Ox - tirets) pour les matériaux implantés IPNL 400 keV et IPNL 200 keV au cours d'essais d'oxydation en milieu primaire deutéré à 320 °C en fonction du temps d'oxydation

A partir de ces résultats, la quantité de deutérium piégé a été tracée en fonction de l'épaisseur d'oxyde interne formée pour chaque matériau de l'étude. Les valeurs obtenues sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 2 oxydés 24 h n'ont pas été prises en compte du fait des erreurs possibles sur l'estimation de l'épaisseur d'oxyde. Le résultat est présenté sur la Figure 139 et fait apparaître une relation linéaire entre les deux données, aux incertitudes de mesure près. Ceci signifie que le piégeage du deutérium est en lien avec la croissance de l'oxyde interne pour tous les matériaux étudiés et donc que les lacunes générées par cette croissance jouent un rôle important dans le piégeage du deutérium, même sur les matériaux implantés et grenailés.

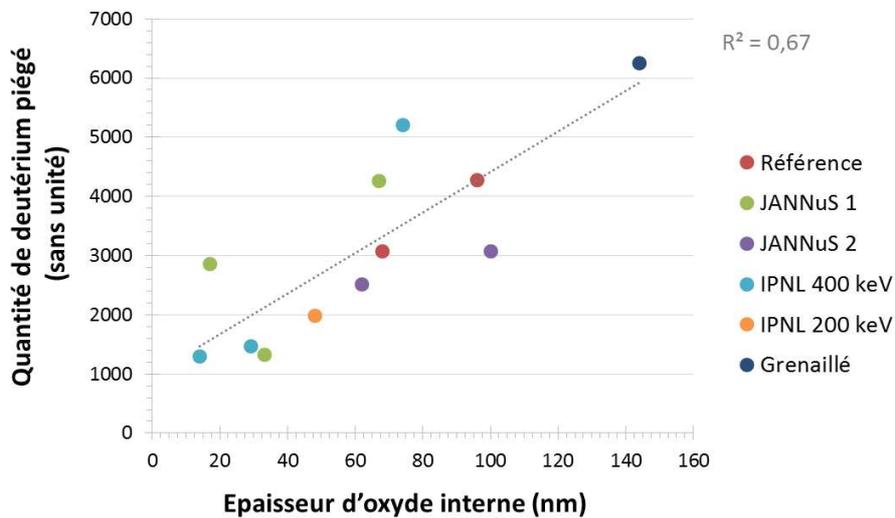


Figure 139 : Evolution de la quantité de deutérium piégé en fonction de l'épaisseur d'oxyde interne formée au cours de l'oxydation d'un acier 316L en milieu primaire deutéré à 320 °C

De plus, on peut également mettre en relation pour chaque matériau après 500 h d'oxydation, l'épaisseur sur laquelle le deutérium est piégé dans l'alliage, visible sur la Figure 133, avec l'épaisseur d'oxyde interne formée. Pour cela, on a choisi de fixer la fin de la zone de piégeage du deutérium dans l'alliage lorsque la valeur de son signal SDL normalisé devient inférieure à 2. On obtient ainsi les

valeurs présentées sur la Figure 140 en bleu, qui correspondent à l'épaisseur de la zone de piégeage du deutérium depuis l'interface oxyde interne / alliage en fonction des matériaux après 500 h d'oxydation. Ce graphique présente également les épaisseurs d'oxyde interne estimées pour chacun des matériaux. Le matériau de référence n'est pas représenté car la plus grande partie du deutérium piégé l'est dans l'oxyde et non dans l'alliage.

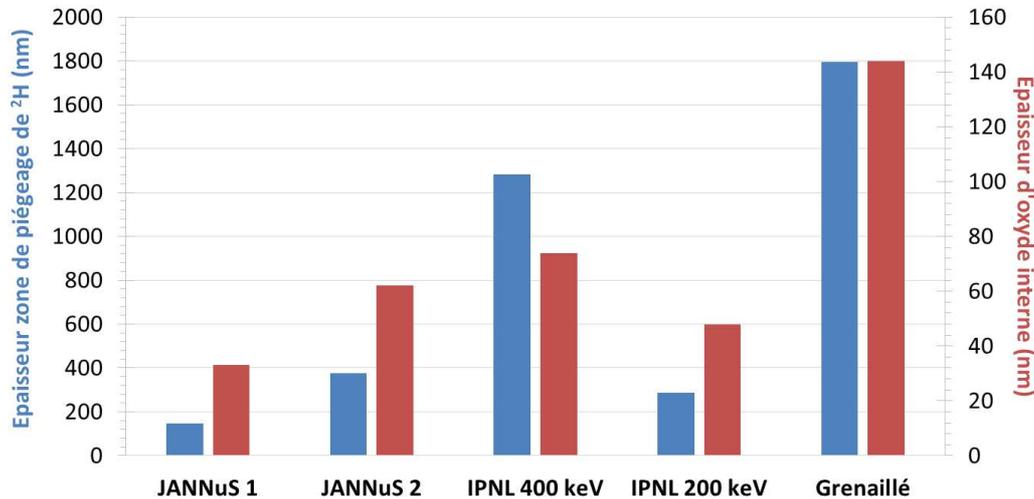


Figure 140 : Épaisseur de la zone de piégeage du deutérium  $^2\text{H}$  dans l'alliage (valeurs signaux SDL du  $^2\text{H}$  normalisés > 2, cf. Figure 133) comparée à l'épaisseur d'oxyde interne après 500 h d'oxydation en milieu primaire simulé des REP en fonction des matériaux

On peut voir sur ce graphique que l'épaisseur de la zone de piégeage du deutérium en fonction des matériaux est corrélée à l'épaisseur d'oxyde interne mais pas parfaitement. Cela confirme qu'il existe un lien entre le piégeage du deutérium et les lacunes dues au processus d'oxydation dont la quantité et la localisation dépendent de l'épaisseur d'oxyde formé. Ce ne sont donc pas seulement les défauts induits par l'implantation et le grenailage qui piègent le deutérium mais également, comme l'a montré Dumerval *et al.* [18,19], les lacunes dues à la diffusion des cations métalliques depuis l'alliage vers la surface lors de l'oxydation. Il peut également exister des interactions entre les défauts induits par l'implantation, les lacunes générées par le processus d'oxydation et le deutérium. Pour les matériaux implantés JANNuS, celles-ci ne seraient pas très importantes du fait de la densité de défauts d'implantation réduite dans la zone où se forment les lacunes au cours de l'oxydation, contrairement aux matériaux implantés IPNL. On pourrait imaginer par exemple des interactions entre les lacunes provenant de l'implantation et de l'oxydation avec le deutérium, menant à la formation de cavités, mais cela n'a pas été mis en évidence sur l'échantillon de matériau implanté IPNL 400 keV oxydé 500 h en milieu primaire observé par MET. En revanche, il est possible que les lacunes générées par le processus d'oxydation aient tendance, en diffusant vers la profondeur, à entraîner un mouvement de certains défauts d'implantation. Cet effet pourrait être visible sur le matériau implanté IPNL 400 keV pour lequel la zone de piégeage du deutérium est plus épaisse par rapport à l'épaisseur d'oxyde interne formée que sur les autres matériaux (cf. Figure 140), laissant penser à un piégeage dont la localisation ne serait pas seulement liée aux lacunes générées par l'oxydation. Ainsi, le mouvement de ces lacunes aurait pu entraîner certains défauts d'implantation, dont la densité est très importante dans la zone implantée à proximité de l'interface avec la zone non implantée, vers la profondeur, d'où une accumulation de deutérium due aux lacunes produites par le

processus d'oxydation et aux défauts d'implantation, localisée de part et d'autre de l'interface zone implantée / zone non implantée (cf. Figure 128).

#### IV.5. Bilan

Dans ce chapitre, des essais d'oxydation, de différentes durées, en milieu primaire simulé (et deutéré) des REP à 320 °C ont été réalisés sur l'ensemble des matériaux de l'étude (acier inoxydable austénitique 316L) : le matériau de référence, les matériaux implantés JANNuS et IPNL ainsi que le matériau grenailé. Ces essais visaient dans un premier temps à caractériser les couches d'oxyde formées sur les différents matériaux au cours de leur oxydation en milieu primaire. Dans un second temps, ces essais avaient pour objectif d'étudier la prise d'hydrogène dans les matériaux étudiés pendant leur oxydation.

Pour commencer, des caractérisations par MEB, MET et EDX des couches d'oxyde formées sur les matériaux de référence, implantés aux ions et grenailé après oxydation en milieu primaire simulé à 320 °C ont permis de montrer que l'oxyde formé dans ces conditions a une structure duplex regroupant une couche externe discontinue composée de cristallites dont la composition est majoritairement du fer et un peu de nickel, et une couche interne continue présentant une teneur en chrome importante. Cette dernière présente elle-aussi un caractère duplex, très marqué sur le matériau de référence, moins marqué sur les matériaux implantés JANNuS 2 et surtout IPNL 400 keV, avec une sous-couche supérieure, coté oxyde externe, peu dense et contenant une forte proportion de chrome et une sous-couche inférieure, proche de l'alliage, dense et dont les teneurs en fer et en chrome sont similaires. L'utilisation d'un marqueur d'or a permis de vérifier les résultats de la littérature concernant la croissance des couches d'oxyde : la couche externe croît de manière cationique, via la diffusion de cations métalliques de fer et de nickel depuis l'alliage, et les deux sous-couches de l'oxyde interne croissent par diffusion anionique de l'oxygène depuis la surface vers l'interface oxyde interne / alliage. Enfin, les épaisseurs d'oxyde interne estimées par différentes techniques (MEB, MET, SIMS et SDL) sur les matériaux après 500 h d'oxydation en milieu primaire montre que la couche interne formée sur les matériaux implantés est plus fine que celle formée sur le matériau de référence ; celle formée sur le matériau grenailé est au contraire plus importante que celle présente sur le matériau de référence. L'origine des différences observées entre l'oxyde formé sur le matériau de référence et les matériaux implantés ou grenailé a été discutée dans ce chapitre, et un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde interne a été proposé.

Ensuite, la distribution du deutérium dans les échantillons oxydés en milieu primaire deutéré a été étudiée grâce à la réalisation de profils de concentration en deutérium par SDL et par SIMS. Il a été montré qu'au sein des couches d'oxyde, le deutérium se piège uniquement dans la couche interne. Grâce aux profils SDL réalisés sur l'ensemble des matériaux étudiés après 500 h d'exposition au milieu primaire, des accumulations de deutérium ont été observées dans l'alliage à proximité de l'interface oxyde interne / alliage, sauf pour le matériau de référence qui ne présentait qu'une accumulation dans la couche d'oxyde interne. Ces accumulations dans l'alliage sont la combinaison d'un piégeage du deutérium par les lacunes générées par le processus d'oxydation et d'un piégeage par les défauts induits par l'implantation ionique ou le grenailage. Des interactions entre ces défauts peuvent également exister, menant à la formation de nouveaux défauts et/ou à leur diffusion. Pour