

Modélisation de la tribocorrosion d'aciers inoxydables dans l'eau à haute pression et haute température

THÈSE N° 4727 (2010)

PRÉSENTÉE LE 11 JUIN 2010

À LA FACULTÉ SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
LABORATOIRE DE MÉTALLURGIE CHIMIQUE
PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Julien PERRET

acceptée sur proposition du jury:

Prof. N. Baluc, présidente du jury
Dr S. Mischler, directeur de thèse
Dr C. Olsson, rapporteur
Prof. M. Rappaz, rapporteur
J.-Ph. Vernot, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2010

Préambule

D'après Y. Bertier, "*la tribologie porte la richesse de sa complexité*". J'ajouterai à cela que la corrosion agrmente les 625 paramètres, se trouvant au numérateur ou au dénominateur, des 182 lois d'usure rencontrées en tribologie ; et donne ainsi une saveur particulière à l'étude de la tribocorrosion. La réussite de ce travail passe par l'intérêt que j'ai pu y trouver, mais également par l'aide et le soutien que j'ai reçu de mes collaborateurs et de mes proches. Je tiens donc à les remercier chaleureusement dans ces quelques lignes.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Dr. Stefano Mischler, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse au laboratoire de métallurgie chimique. Je tiens à le remercier pour son encadrement, sa disponibilité et ses conseils avisés, qui m'ont sans aucun doute, permis de progresser durant ces années.

Je tiens à remercier Areva, qui par l'intermédiaire de Jean-Philippe Vernot, a entièrement financé ce projet de thèse. Je remercie également les collaborateurs Anne Beaudouin et Dr. Walter-John Chitty qui ont grandement participé à l'avancement du projet et pour avoir effectué des essais au centre technique.

Je veux remercier Pr. Michel Rappaz de l'EPFL, Dr. Claes Olsson de l'université d'Uppsala et Jean-Philippe Vernot d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de l'attention portée à mon travail.

Je remercie également Dr. Marco Cantoni qui rend la microscopie beaucoup plus facile qu'elle ne l'est, par ses nombreux conseils et démonstrations devant le microscope ; et Dr. Emmanuelle Boehm-Courjault pour son aide lors des observations EBSD.

Je remercie tous les ex-membres du LMCH pour les bons moments passés ensemble et leur aide au labo ; tout d'abord ma collègue Jelena avec qui j'ai partagé le bureau pendant trois années, puis mes deux nouveaux collègues depuis bientôt une année, Nikitas et Sebastien ; enfin les irréductibles Jean-Daniel, Nikos et Pierre, sans oublier nos secrétaires Nadia et Sylvie. Je leur souhaite une très bonne continuation au TIC !

Je remercie tous les membres de l'atelier et Werner qui m'ont permis de développer mon tribomètre et pour les nombreuses préparations d'échantillons.

Je n'oublierai pas les moments passés en compagnie des *epfliens* : Antoine, Anto, Alvaro, Arnaud, Bacc, Beenzo, Diolo, Edwina, Milan, Patrick et Rod, qui font la richesse de ces années ; ainsi que ceux passés avec Ju, Manu et Tanguy, et pour m'avoir toujours encouragé et soutenu tout au long de cette thèse. Un grand merci à Kasia, Joëlle et ma mamam pour les dernières relectures du manuscrit.

Je remercie toute ma famille, mes parents, Antoine et Camille pour m'avoir toujours encouragé et soutenu, ainsi que ma douce Kasia, pour avoir vécu mon quotidien. Je leur serai éternellement reconnaissant de m'avoir porté, et bien souvent supporté, jusque là ; Un grand MERCI !

Résumé

Ce projet de thèse rentre dans le cadre de l'étude de la tribocorrosion en milieu réacteur à eau pressurisée (REP). La tribocorrosion, ou la dégradation d'un corps par le frottement en milieu corrosif, résulte de l'interaction des phénomènes mécaniques et corrosifs. Areva, fabricant de composants pour centrale nucléaire, investit depuis plusieurs années dans la recherche en tribocorrosion. Il s'intéresse plus particulièrement aux mécanismes d'usure et de dégradation des crayons de grappe en eau pressurisée. Ceux-ci sont soumis au cœur du réacteur à de l'eau dans des conditions de température (300°C) et de pression (150 bars) qui rendent l'environnement très corrosif.

Dans ce travail, deux mécanismes particuliers de dégradation sont investigués sur des aciers inoxydables austénitiques : la déformation de la subsurface et la couche d'oxyde formée à haute température en eau pressurisée. Ces axes de recherche sont ensuite mis en relation avec leurs influences sur l'usure.

La déformation en subsurface est approchée par un système modèle à température ambiante qui permet de reproduire les phénomènes observés en eau pressurisée. Cette étude montre que la subsurface est recristallisée par l'effet du frottement et est composée de grains de taille nanométrique. De plus, l'étendue de la zone recristallisée est affectée de façon importante, jusqu'à un facteur deux, par la présence dans le contact d'une couche d'oxyde de quelques nm d'épaisseur. Il n'a par contre pas été montré de corrélation évidente entre l'étendue de la zone recristallisée et l'usure.

Le comportement de la couche d'oxyde dans le contact est étudié sur un simulateur équipé d'une mesure électrochimique (Aurore), qui reproduit les conditions de tribocorrosion rencontrées par les crayons de grappe dans le cœur du réacteur. La cinétique de formation de la couche d'oxyde suit une loi parabolique d'oxydation. Le frottement provoque des rayures à la surface, puis la multiplication des rayures engendre un malaxage de la couche d'oxyde. Ces observations phénoménologiques permettent de développer un modèle numérique pour la réponse électrochimique en tribocorrosion en eau pressurisée.

Ces deux approches de l'usure convergent vers une modélisation générale de la tribocorrosion en eau pressurisée qui permet d'expliquer en grande partie les expertises issues de centrales nucléaires et les phénomènes observés sur le simulateur Aurore.

Mots-clés : Tribocorrosion, acier inoxydable, réacteur à eau pressurisée, usure, déformation, cinétique d'oxydation, modélisation

Abstract

Several metallic components of pressurized water reactors (PWR) used in nuclear power plants are exposed to the combined degradation by friction and corrosion (tribocorrosion). In PWR, corrosion arises from the water pressurized at 150 bars and maintained at 300°C and results in the build up of a micrometer thick surface oxide film. Tribocorrosion is of complex nature as it involves multi-scale interactions between mechanical, chemical and material factors. Nevertheless, PWR component manufacturers are interested in understanding the deterioration mechanisms in order to select appropriate materials as well as predicting the component lifetime. This thesis is a contribution towards the elucidation of the tribocorrosion mechanisms of a specific PWR component (austenitic stainless steel control rods). The research is focused on two inter-related aspects related to the subsurface deformation induced by friction and to the high temperature and high-pressure oxidation kinetics of austenitic stainless steel under tribocorrosion conditions.

The subsurface deformation is investigated by using a model tribocorrosion system consisting in an alumina ball sliding against a 304L austenitic stainless steel in sulphuric acid at ambient temperature under electrochemical control. This model system allows studying subsurface deformation in absence of a thick high temperature oxide films that can complicate the interpretation of the results. Subsurface deformation was characterized using SEM, EBDS and FIB cross-sections. Good correlation was found with the deformation found in pressurized water. Subsurface deformation was found to result in the formation of a recrystallised layer of nano-grains close to the surface and an underlying layer exhibiting a deformation gradient. The thickness of the recrystallized zone is highly affected by the presence or the absence of a few nm thick oxide in the contact. However, no obvious correlation between the thickness of the recrystallized zone, or any other measured deformation appearance, and wear could be found.

The effect of oxidation was studied using a simulator (Aurore), reproducing the chemical and mechanical PWR conditions of control rods. It includes an electrochemical set-up allowing measuring in-situ and in real time the oxidation kinetic. The oxidation kinetic was found to follow a parabolic law (diffusion controlled oxide growth). Rubbing resulted in repeated scratching of the surface leading to a thinning of the oxide film and thus to an enhanced anodic oxidation. A

quantitative model of the electrochemical response of stainless steel in PWR conditions was developed.

Based on these results and on the third body theory of wear, a mechanistic model was proposed for describing the material behaviour in contacts operating in pressurized water. This model explains a certain number of practical observations obtained in nuclear plants or in simulators concerning chemical and materials effects on component degradation.

Keywords : Tribocorrosion, stainless steel, pressurized water reactor, wear, deformation, oxidation kinetic, modeling

Table des matières

1	Introduction	13
2	Théorie	17
2.1	Cadre de l'étude	17
2.2	Tribocorrosion	20
2.3	Corrosion des aciers inoxydables en eau pressurisée (EP)	31
2.4	Tribocorrosion en milieu eau pressurisée	38
2.5	Objectifs de la thèse	44
3	Essais de tribocorrosion à température ambiante	47
3.1	Méthode expérimentale	47
3.2	Résultats	56
3.3	Discussion	61
3.4	Conclusion	62
4	Caractérisation de la déformation en subsurface de l'acier 304L après essai de tribocorrosion à température ambiante : comparaison des techniques instrumentales	63
4.1	Coupes métallographiques MEB, EBSD	64
4.2	FIB	68

4.3	Résultats : caractérisation de la subsurface par MEB, EBSD et FIB	70
4.4	Comparaison des techniques d'observation	78
4.5	Conclusion	80
5	Effet du potentiel sur la déformation en subsurface après essai de tribocorrosion à température ambiante	81
5.1	Méthodes expérimentales	81
5.2	Résultats	82
5.3	Discussion	88
5.4	Conclusion	92
6	Essais en eau pressurisée	95
6.1	Méthodes expérimentales	96
6.2	Cinétique d'oxydation	106
6.3	Tribocorrosion : réponse électrochimique en frottement	113
6.4	Conclusion	119
7	Caractérisation morphologique de la surface après essais de tribocorrosion en eau pressurisée	121
7.1	Méthodes expérimentales	122
7.2	Résultats de l'analyse MEB de la surface	122
7.3	Discussion	139
7.4	Conclusion	142
8	Caractérisation chimique des couches d'oxyde par AES après essais de tribocorrosion en eau pressurisée	143

8.1	Méthode expérimentale	143
8.2	Analyse chimique de la surface	147
8.3	Discussion	161
8.4	Conclusion	162
9	Modélisation de la réponse électrochimique en eau pressurisée	163
9.1	Principe mécanistique du modèle	163
9.2	Hypothèses du modèle	164
9.3	Description analytique du courant	166
9.4	Application de la simulation	168
9.5	Discussion du modèle	174
9.6	Conclusion	175
10	Discussion générale	177
10.1	Mécanismes d'endommagement	177
10.2	Mécanismes d'usure	179
10.3	Effet du pH sur l'usure	183
10.4	Effet du matériau	184
10.5	Déformation en subsurface	184
11	Conclusion	187
	Références	191
A	Théorie de Hertz	199
B	Extraction des mesures de courant du simulateur Aurore électrochimie	203

B.1	Traitement des mesures brutes du courant	203
B.2	Etapes de la procédure d'extraction des courants	205
C	Liste des symboles et abréviations	211

Chapitre 1

Introduction

Ce projet de thèse en tribologie et en sciences des matériaux résulte d'une collaboration entre Areva, concepteur et fabricant de composants pour les réacteurs nucléaires, et le laboratoire de métallurgie chimique (LMCH) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Depuis plusieurs années, l'industrie nucléaire, dont Areva, entreprend des recherches dans le but de mieux comprendre les phénomènes d'usure qui peuvent avoir lieu dans le cœur du réacteur. Divers composants s'usent dans le réacteur et les crayons de grappe en sont un exemple particulier. Les crayons de grappe permettent, d'une part de contrôler la puissance du réacteur et donc la production en électricité ; ils font d'autre part, partie du système de sécurité. Ils arrêtent la réaction nucléaire du réacteur en cas de nécessité en s'intercalant entre les sources de combustible. Les crayons de grappe remplissent donc des fonctions essentielles au bon fonctionnement et à la sécurité du réacteur. Il paraît important alors, dans ces conditions, d'étudier et de comprendre les phénomènes de dégradation pouvant intervenir.

Les crayons de grappe en acier inoxydable sont maintenus par des cartes de guidage à intervalles réguliers. Ils sont exposés, à l'intérieur du réacteur, à de l'eau à haute température (300°C) et haute pression (150 bars) qui rendent l'environnement très corrosif. Ces conditions provoquent, à la surface des crayons, la formation d'oxydes épais comparés à ceux formés dans des conditions atmosphériques. De plus, les mouvements de fluide qui permettent l'évacuation forcée de la chaleur génèrent un mouvement des crayons de grappe dans leurs cartes de guidage. Ils créent ainsi de multiples contacts mécaniques entre les crayons et les cartes. La combinaison

d'un environnement très corrosif et de sollicitations tribologiques impliquent une situation de tribocorrosion. La tribocorrosion conduit, par des phénomènes particulièrement complexes, à la dégradation du matériau et des pièces mécaniques. Cette dégradation est contrôlée par l'action conjuguée de la mécanique (usure) et de la chimie (corrosion). Les développements théoriques concernant la tribocorrosion sont relativement limités. Un certain nombre de connaissances a été acquis pour les situations de tribocorrosion à température ambiante, c'est-à-dire pour des métaux recouverts d'un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur. Par contre, les connaissances de tribocorrosion en présence d'un film d'oxyde épais, c'est-à-dire d'une centaine de nanomètres aux micromètres, sont quasiment inexistantes.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes et mécanismes de tribocorrosion qui peuvent avoir lieu dans les réacteurs à eau pressurisée (REP). Tout particulièrement ceux produits par le contact entre les crayons de grappe de commande et leurs cartes de guidage.

Un simulateur spécifique a été développé par Areva afin de se placer dans des conditions se rapprochant le plus possible de celles rencontrées dans le réacteur au niveau de la température, de la pression, de l'environnement chimique et des sollicitations mécaniques. Ce simulateur, appelé Aurore électrochimie, est équipé d'une mesure électrochimique. Il reproduit les sollicitations des composants réels, tel les crayons de grappe dans les cartes de guidage, par le mouvement d'un tube dans une bague. Deux thèses, précédemment menées sur ce simulateur, montrent que la cinématique des sollicitations mécaniques a une grande influence sur l'usure. En particulier, la combinaison d'impacts et de glissement est la sollicitation la plus pénalisante pour l'usure. Elle conduit à la formation de morphologies de frottement comparables à celles observées dans les réacteurs. Le pH influence également grandement l'usure, elle augmente d'un facteur 7 lorsque le pH diminue de deux points. D'autre part, plusieurs phénomènes de transformation de la subsurface, tels que la formation d'une couche plastiquement déformée et de zones oxydées, apparaissent sous les zones de frottement. Ce travail de thèse s'articule en 4 phases :

- établissement de l'état de l'art et identification des questions scientifiques (chapitre 2)

Lors de cette phase, un aperçu des connaissances théoriques en corrosion (milieu REP) et en tribocorrosion (à température ambiante et milieu REP) est présenté. Puis, une analyse détaillée des connaissances relatives aux mécanismes d'endommagement lors d'une situation de

tribocorrosion est effectuée afin de préciser les sujets spécifiques de recherche. Cette analyse a mis en évidence des lacunes de connaissances notamment sur l'influence de la corrosion et de la déformation du métal sur l'usure ; d'autre part de l'influence du frottement sur l'oxydation.

- influence de la corrosion sur la réponse mécanique de l'acier inoxydable 304L (chapitres 3 à 5)

Dans cette phase, l'intérêt est porté sur la déformation en subsurface et sur la relation éventuelle entre déformation, usure et conditions électrochimiques. Pour simplifier l'approche, cette étude est réalisée avec un système modèle qui implique le frottement d'une bille en alumine sur une contre-pièce en acier inoxydable 304L dans de l'acide sulfurique à température ambiante. Ce système modèle s'affranchit de la présence d'un oxyde épais dans le contact et représente un cas limite d'usure sévère qui pourrait avoir lieu en milieu REP.

- corrosion en condition de frottement (chapitres 6 à 9)

Dans cette phase, le rôle du frottement sur la corrosion est étudié par une méthode impliquant des observations expérimentales sur Aurore, notamment la réponse électrochimique et la caractérisation de la couche d'oxyde par AES et MEB après des essais de tribocorrosion. Ces observations permettent une compréhension des phénomènes de détérioration dont les résultats sont ensuite validés par un modèle numérique de la réponse électrochimique. Ce modèle permet également de prédire l'état de la surface pendant le frottement.

- modélisation de l'usure (chapitres 10 et 11)

Dans cette phase, les analyses réalisées au cours du travail sont rassemblées dans une modélisation phénoménologique. L'approche utilisant un 3^{ème} corps, qui décrit les débits de matière se produisant dans le contact, est utilisée et appliquée à la tribocorrosion en eau pressurisée. Le modèle phénoménologique ainsi développé permet d'expliquer l'effet de certains facteurs critiques (pH, oxydation) sur les mécanismes de dégradation chimique et mécanique des tubes.

Chapitre 2

Théorie

Les aspects développés dans ce chapitre montrent l'importance de cette étude pour l'usure des crayons de grappe en milieu REP (réacteur à eau pressurisée). Il rappelle les notions de corrosion et de tribocorrosion nécessaires à une bonne compréhension de ces mécanismes. Ce chapitre comporte également une revue de la littérature sur la déformation en subsurface des zones de frottement résultant des situations de tribocorrosion. De plus, une synthèse des connaissances en tribocorrosion en eau pressurisée est présentée. Ceci permet d'identifier les problématiques, de définir les objectifs et la stratégie pour les atteindre.

2.1 Cadre de l'étude

Le programme de recherche et développement en tribocorrosion du centre technique d'Areva, en cours depuis plusieurs années, a pour but la compréhension des phénomènes d'usure en milieu REP. Divers composants sont concernés par des problèmes d'usure dans les centrales nucléaires à eau pressurisée et en particulier, les crayons de grappe. Ils sont un des constituants du système de sécurité et de contrôle du réacteur, et permettent de commander l'arrêt du réacteur en cas de besoin. En effet, le contrôle de la réaction nucléaire en chaîne s'obtient en faisant varier dans le cœur la quantité de matériau absorbant de neutrons. Pour cela, les crayons de grappe qui contiennent les matériaux absorbants, sont plus ou moins introduits entre les assemblages de combustible et contrôlent ainsi la réaction. L'insertion totale des crayons stoppe la réaction.

Leur chute, au travers des cartes de guidage, assurent alors l'arrêt immédiat du réacteur. Ceux-ci sont donc d'un intérêt particulier car nécessaires au bon fonctionnement et à la sécurité. Un dysfonctionnement de ce système pourrait avoir des conséquences désastreuses. De ce fait, Areva lui porte une attention particulière. Les crayons de grappe, en acier inoxydable, mesurent typiquement 4 m de long, pour un diamètre de 9.7 mm. Ils sont assemblés en grappe de commande par l'intermédiaire d'une araignée (figure 2.1). Les assemblages sont guidés à travers les cartes de guidage par des trous de 10.7 mm de diamètre. La figure 2.2 représente une partie des crayons de grappe et d'une carte de guidage.

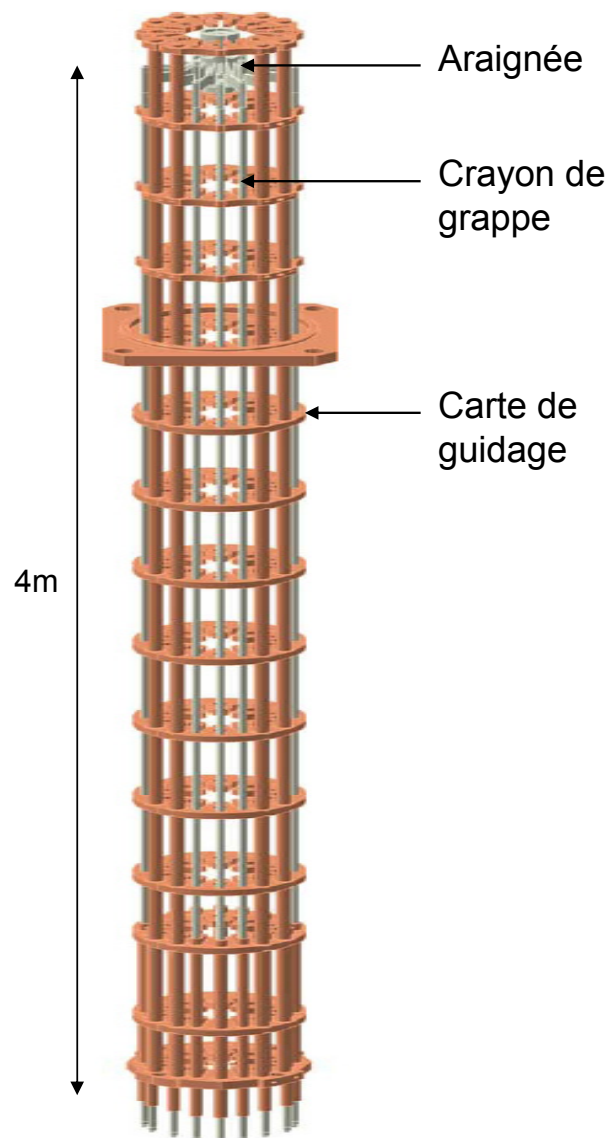


FIGURE 2.1 – Vue d'ensemble d'une grappe de commande et de ses cartes de guidage

Les crayons de grappe sont soumis au cœur du réacteur à un milieu fortement corrosif et à des sollicitations mécaniques intenses. L'eau pressurisée (150 bars) à haute température (300°C) produit les conditions nécessaires à l'oxydation. D'autre part, la circulation forcée de l'eau assure l'évacuation de la chaleur des assemblages de combustibles et induit d'importantes turbulences. Ces mouvements de fluide transmettent aux crayons un comportement vibratoire varié et complexe. Ils entrent alors en contact avec leurs cartes de guidage. Ces contacts sont multiples, toutefois les sollicitations mécaniques peuvent être apparentées à des impacts, du glissement et du fretting ainsi qu'à une combinaison de ces sollicitations (figure 2.2). Elles engendrent un endommagement et une usure des crayons de grappe et des cartes de guidage.

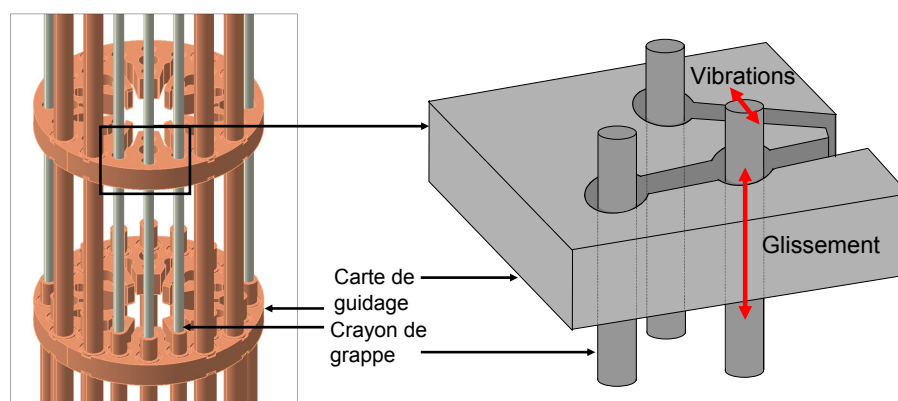


FIGURE 2.2 – Cinématique des crayons de grappe dans les cartes de guidage

La démarche consiste à identifier les paramètres significatifs lors des phénomènes de dégradation et d'usure des pièces mécaniques en milieu REP pour pouvoir ensuite y remédier. Cependant, les retours d'expériences sont peu nombreux du fait de la complexité à expertiser les matériaux issus des centrales nucléaires. Les paramètres physico-chimiques et mécaniques sont d'un intérêt particulier. Pour cela, un simulateur spécifique appelé Aurore a été développé par Areva et deux thèses ont été précédemment menées à bien sur le sujet par D. Kaczorowski (2002) [1] et A.-L Kaiser (2005) [2] dont les principaux résultats sont présentés au paragraphe 2.4. Le simulateur Aurore permet d'une part de reproduire les cinématiques de contact entre un crayon de grappe et sa carte de guidage d'une centrale par un tube en mouvement dans une bague, et d'autre part de reproduire l'environnement corrosif, c'est à dire de l'eau contenant du bore et du lithium pressurisée à 150 bars et à 300°C.

Areva a par la suite installé une boucle de circulation du fluide au tribomètre Aurore et adapté une mesure électrochimique à trois électrodes à haute température et haute pression (2004-2006). Les résultats de ce travail de thèse réalisés dans l'eau à haute température et haute pression bénéficient donc de la mesure électrochimique des tubes et bagues Aurore, et ceci doit permettre d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes d'usure des tubes et bagues Aurore dans le simulateur.

2.2 Tribocorrosion

2.2.1 Définitions et généralités

La tribocorrosion est la transformation irréversible d'un matériau induite par l'interaction de phénomènes physico-chimiques et mécaniques dans un contact tribologique. La figure 2.3 illustre schématiquement un cas de tribocorrosion dû à un indenteur chimiquement inerte glissant sur une surface métallique passivable exposée à un milieu corrosif. Deux mécanismes distincts contribuent à l'usure, d'une part la corrosion activée par l'usure (usure chimique V_{ch}) et d'autre part le détachement de particules (usure mécanique V_m). L'enlèvement de matière se fait par usure mécanique à l'interface indenteur-métal. Cette usure dépend essentiellement des propriétés mécaniques du système, mais aussi de la présence de produits de corrosion à la surface du métal. La surface métallique exposée à la solution agressive après le passage de l'indenteur subit une corrosion plus importante que la corrosion statique, i.e., la corrosion est accélérée par l'usure. Ceci est dû à l'enlèvement mécanique des couches de produits de corrosion qui limitent la dissolution du métal. Le processus de la corrosion accélérée par l'usure peut être fondamentalement différent de celui de la corrosion statique. L'usure totale correspond à la somme de ces deux contributions par la relation :

$$V_{tot} = V_{ch} + V_m \quad (2.1)$$

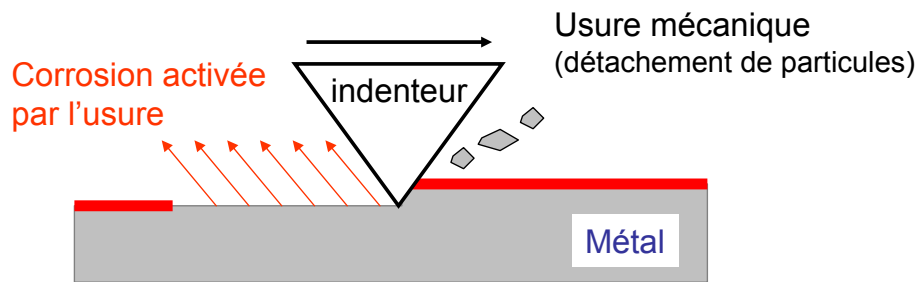


FIGURE 2.3 – Tribocorrosion d'un métal passif - Mécanisme d'usure chimique et mécanique [3]

2.2.2 Techniques expérimentales pour l'étude de la tribocorrosion

La tribocorrosion est effectuée en laboratoire sur des tribomètres et les techniques expérimentales sont relativement variées tant au niveau du design mécanique que des techniques électrochimiques pour contrôler les effets de la corrosion. Les systèmes mécaniques typiques utilisés en laboratoire et incluant une contre-pièce inerte frottant contre une pièce plate sont de quatre types [4]. Cela peut être un pion en rotation sur une pièce plate, un pion en mouvement alternatif de va-et-vient sur une contre-pièce, une sphère statique sous un disque en rotation ou un micro-tube céramique en rotation sur une contre pièce et servant de conduit à l'électrolyte. Les pions peuvent être également de géométries différentes tels que cylindrique, conique ou sphérique. Un pion sphérique en mouvement alternatif de va-et-vient est la géométrie la plus facile à contrôler, éliminant le problème de l'alignement entre le pion et la contre-pièce. La pression de contact entre une sphère et un plan est déterminée par la théorie de Hertz de la mécanique du contact (annexe 1). Mischler [5] a étudié les différentes techniques électrochimiques utilisées ces dernières années pour étudier la tribocorrosion. Les techniques principalement utilisées sont la mesure du potentiel, la cellule galvanique, les tests potentiostatiques avec une cellule à trois électrodes (figure 2.4) et les tests potentiodynamiques. Lors d'un test potentiostatique, un potentiel est imposé à l'électrode de travail par l'intermédiaire d'une cellule à trois électrodes (figure 2.4). Elle est constituée d'une électrode de travail (ET), qui est le métal à étudier, une électrode de référence (ER) qui sert à la mesure du potentiel et une contre-électrode (CE) en métal inerte. Les tests potentiostatiques de tribocorrosion, utilisés dans ce travail, permettent de bien contrôler la surface d'un métal passivable. L'imposition d'un potentiel cathodique, actif ou passif, conduit à l'absence (domaines de potentiel cathodique et actif) ou la présence (domaine

de potentiel passif) d'un film d'oxyde. La figure 2.5 illustre l'état de la surface ainsi que les réactions d'oxydation du métal se produisant en fonction du potentiel.

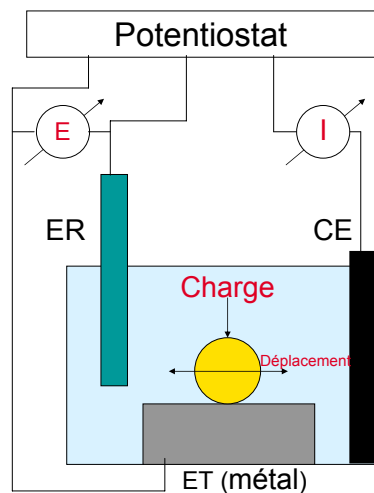


FIGURE 2.4 – Cellule électrochimique à 3 électrodes [5]

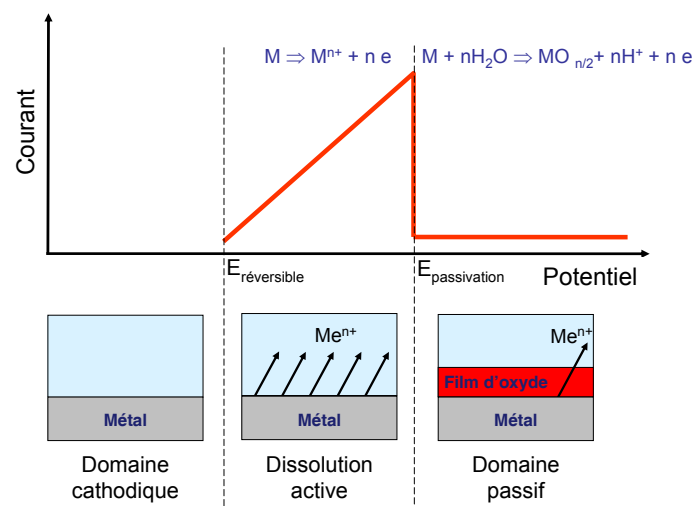


FIGURE 2.5 – Etat de surface du métal en fonction des conditions électrochimiques imposées. Absence de couche d'oxyde aux potentiels cathodiques et actifs, présence d'une couche d'oxyde aux potentiels passifs

Les techniques électrochimiques potentiostatiques sont bien adaptées à l'étude de la tribo-corrosion, car elles permettent de mesurer directement la contribution de l'oxydation sur l'usure totale par l'intermédiaire de la mesure du courant I_{moy} (figure 2.6). En effet, la mesure du courant permet de déterminer la charge correspondant à la quantité de métal oxydé et de déterminer

l'usure chimique par la loi de Faraday selon l'équation :

$$V_{ch} = \frac{QM_{mol}}{nF\rho} = \frac{I_{moy}tM_{mol}}{nF\rho} \quad (2.2)$$

avec M_{mol} la masse molaire (kg mol^{-1}), Q la charge (C), ρ la masse volumique (kg m^{-3}), I_{moy} le courant moyen pendant le frottement (A), t le temps (s), n le nombre de charge et F la constante de Faraday (C mol^{-1}).

La mesure du volume total d'usure est accessible à la fin de l'essai, par exemple par une mesure profilométrique. Le volume d'usure mécanique peut être alors déduit du volume total et du volume chimique par la relation 2.1.

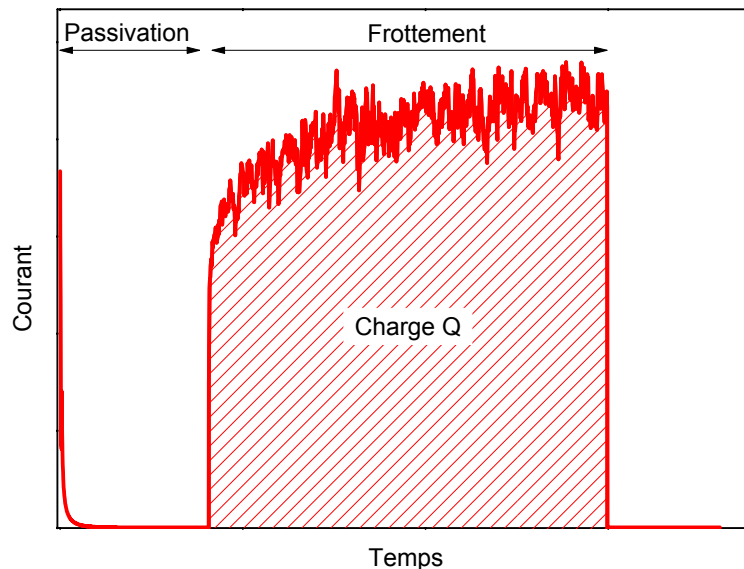


FIGURE 2.6 – Détermination de la charge à partir de l'évolution du courant pendant le frottement d'un métal à un potentiel passif imposé

2.2.3 Déformation en subsurface

La déformation à la subsurface lors des essais de tribologie ou tribocorrosion a été observée dans plusieurs situations différentes. Rigney [6] a réalisé une revue des changements structuraux en subsurface et de la relation aux mécanismes d'usure pour différents métaux en glissement. Une nomenclature commune pour la description de la subsurface a été proposée par Hutchings [7] qui comporte trois zones différentes illustrées schématiquement à la figure 2.7. La zone 1

correspond au matériau non déformé, la zone 2 est composée du matériau déformé plastiquement et dont la déformation augmente en s'approchant de la surface ; le matériau le plus proche de la surface est contenu dans la zone 3. Un affinement des grains et une réorientation peuvent se retrouver dans les zones 2 et 3. La zone 3 contient souvent une structure différente de la zone 2 avec des grains très fins et contient parfois des composés qui ne sont pas présents dans le matériau initial issus par exemple de la contre-pièce.

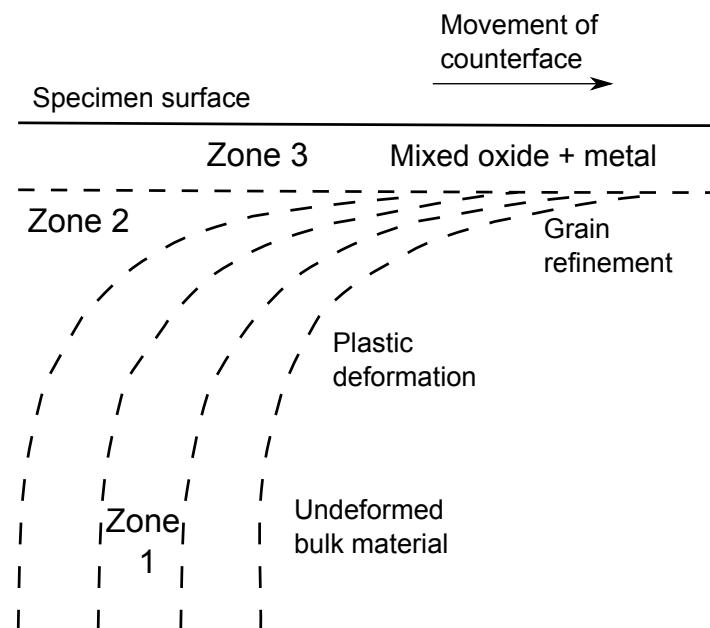


FIGURE 2.7 – Diagramme schématique montrant la déformation plastique en subsurface d'un métal usé dans un régime d'usure sévère [7]

Favero et *al.* [8] ont étudié le comportement à l'usure d'un acier 316L dans des conditions de laboratoire sur un tribomètre alternatif avec un contact bille-plan (bille en alumine) dans de l'acide sulfurique 0.5 M (pH 0.5) à pression atmosphérique et température ambiante. Il a été montré que l'usure mécanique (détachement de particules) est plus importante en présence d'un film passif que dans le domaine cathodique en l'absence d'un film. D'autre part, les analyses MET (Microscope Electronique à Transmission) effectuées sous la trace d'usure montrent une déformation plastique principalement confinée dans une couche d'environ $2 \mu\text{m}$. L'analyse MET a également montré que le matériau n'est pas déformé à une profondeur de $22 \mu\text{m}$ sous la trace d'usure.

Bidiville et *al.* [9] ont montré lors d'essais de tribocorrosion sur un acier inoxydable 316L dans de l'acide sulfurique à 0.5 M que la déformation à la subsurface est en interaction forte avec

la couche d'oxyde. En effet, ces auteurs ont mis en évidence qu'il y a un changement de phase en subsurface de la trace d'usure avec la présence d'un film passif à la surface de l'échantillon. L'austénite présente avant essai s'est partiellement transformée sous la contrainte en martensite. Cette transformation s'est produite pour les essais effectués au potentiel passif alors qu'elle n'a pas eu lieu pour ceux effectués au potentiel cathodique.

Büscher et *al.* [10] ont investigué les mécanismes d'usure des aciers inoxydables à haut taux d'azote. Pour cela des essais de tribocorrosion de type pion-disque ont été effectués dans de l'eau distillée. La surface d'usure et la subsurface ont été caractérisées par microscopie électronique. Les images MET indiquent qu'il y a eu une déformation plastique sous la trace d'usure et montrent que l'écroutissage augmente en se rapprochant de la surface de frottement. La structure proche de la surface subit une transformation de phase. La comparaison entre les images en champ sombre et en champ clair prises 5 μm sous la surface ont montré la présence de martensite.

Büscher et *al.* [11] ont également travaillé sur des alliages à base de cobalt et leurs applications aux prothèses de hanche. Des observations MET ont été réalisées sur des essais de tribocorrosion pion-disque et sur des prothèses ayant été extraites du milieu *in vivo*. Les images réalisées 10 μm sous la surface des échantillons indiquent qu'il y a eu une transformation de phase dans les deux cas, d'une part dans les essais pion-disque, et d'autre part dans les prothèses de hanche extraites de patients. Ces observations permettent de rendre compte que des milieux différents peuvent produire les mêmes transformations.

Lu et *al.* [12] ont étudié l'effet de la déformation de la surface sur l'usure d'acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique 1 M. Pour cela trois aciers différents ont été utilisés, un ferritique, un austénitique et un duplex (austénitique-ferritique), afin de faire des essais de frottements pion sur anneau. Des analyses MEB-MET et de microdureté des surfaces et subsurfaces montrent les transformations ayant été occasionnées au cours des essais. Les surfaces et subsurfaces des trois aciers ont été modifiées. Les aciers ferritique et austénitique ont formé une subsurface beaucoup plus dure que celle d'origine. La subsurface de l'acier duplex a été également modifiée, mais seule la phase austénitique est devenue plus dure. Les observations MET ont montré que la transformation de phase était de type martensitique pour l'austénite et celle-ci s'est produite durant les essais de frottement.

Lee et *al.* [13] ont étudié le comportement au fretting des matériaux constituant les tubes de générateur de vapeur, de l'Inconel 600MA contre une pièce en acier inoxydable ferritique. Les essais de type tube sur plat ont été faits à température ambiante, dans de l'eau distillée et à une fréquence de 30 Hz. Les images MEB des tubes en sections transversales montrent une couche à la subsurface ayant subi une très forte déformation plastique, l'épaisseur de cette couche est de quelques micromètres.

Emge et *al.* [14] ont récemment étudié la subsurface d'échantillons en cuivre après frottement contre un pion en acier inoxydable sous vide. Ils ont observé, en utilisant des analyses MET et FIB (Focus Ion Beam - faisceau d'ions focalisés), la formation d'une couche composée de grains nanocristallins sous la trace d'usure. De plus, ils ont montré que la couche dépend de la durée et de la vitesse du frottement.

D'autres études portant sur les couches fortement écrouies en subsurface ont été menées. Les systèmes et conditions diffèrent du milieu en eau pressurisée ou de celles d'un tribomètre pion-disque dans une solution aqueuse. Par exemple, Tarassov [15] a étudié la formation de ces couches dans de l'huile minérale alors qu'Inman et *al.* [16] ont mené ces études à sec et à des températures élevées. Il est à noter que ces conditions sont très différentes de celles précédemment citées, mais que des phénomènes tels que la formation d'une couche écrouie en subsurface et une transformation de phase martensitique ont été observés.

L'étude de littérature montre que la déformation de la subsurface a été observée avec divers systèmes et dans des conditions variées. Les résultats obtenus divergent quelque peu sur la profondeur de la couche concernée pouvant aller de quelques μm à 150 μm . Ces différences de profondeur sont probablement dues à la charge imposée à la surface. Lorsque celle-ci augmente, la profondeur atteinte augmente, la transformation martensitique ne se faisant que lorsque le taux de déformation a atteint une valeur critique. Il est donc raisonnable de penser d'une part que la déformation se produit suivant un gradient sous la surface, et d'autre part que la transformation martensitique s'observe à partir d'un seuil de déformation et de profondeur. Les paramètres modifiant la couche déformée tels que la force, le pH, le potentiel ne sont pas clairement identifiés et pourraient être en relation étroite avec les propriétés et les paramètres influant la couche d'oxyde à la surface. Il n'a pour l'instant pas été établi de corrélation évidente entre usure et déformation en subsurface. La diversité des essais permettant d'obtenir des couches

déformées en subsurface laisse à penser qu'il est possible d'en faire l'étude sur un système modèle simple de type pion-disque. Ceci devrait permettre de déterminer l'effet de la couche d'oxyde, du potentiel et de la force et une relation éventuelle entre usure et déformation. L'effet du film pourrait être étudié en se plaçant dans des conditions de potentiel du domaine actif, domaine pour lequel il n'y a pas de film d'oxyde à la surface.

2.2.4 Modèles

Archard [17] a proposé une loi pour l'usure. Cette loi s'appuie d'une part sur le fait que le contact des surfaces ne se fait que par un nombre réduit d'aspérités réparties aléatoirement sur la surface et d'autre part sur le fait que ces aspérités doivent supporter la charge et maintenir les déformations dans le domaine d'élasticité. Cela suppose donc que le volume d'usure V est proportionnel à la force normale F_N (N), à la distance de parcourue L (m) et inversement proportionnel à la dureté du matériau H (Pa) par la relation :

$$V = K \frac{F_N L}{H} \quad (2.3)$$

Le facteur de proportionnalité adimensionnel K s'appelle le coefficient d'usure. Il caractérise la sévérité du processus d'usure et dépend du mécanisme d'usure prédominant [18]. Cependant l'usure ne se résume pas, dans bien des cas, à la force appliquée, la dureté du matériau et la longueur parcourue. Le bilan de deux siècles d'effort pour la quantification de l'usure a abouti à 182 lois d'usure et 625 paramètres [19]. Les phénomènes sont donc beaucoup plus complexes.

Mischler et *al.* [20] et Landolt et *al.* [4] ont proposé un modèle simple pour la corrosion accélérée par l'usure pour le cas d'un métal passivable en glissement contre un corps inerte (bille en alumine). Ce modèle prend en compte les effets de la force normale et de la repassivation du métal entre deux cycles de frottement. Le courant de repassivation I_p peut être exprimé à partir du taux de génération d'aire dépassivée ($m^2 s^{-1}$) et de la densité de charge de repassivation Q_p en ($C m^{-2}$) :

$$I_p = R_{dep} Q_p \quad (2.4)$$

Le taux de génération d'aire dépassivée R_{dep} pour un cas d'usure abrasive est donné par la relation :

$$R_{dep} = K_b v_s A_r^{1/2} \quad (2.5)$$

avec K_b un facteur de proportionnalité, v_s la vitesse de glissement (m s^{-1}) et $A_r^{1/2}$ l'aire réelle de contact (m^2) définie par le rapport entre la force normale F_N et la dureté du matériau H suivant la relation :

$$A_r = F_N / H \quad (2.6)$$

Le courant de repassivation peut alors être réduit en introduisant le taux de génération d'aire dépassivée :

$$I_p = K_b v_s (F_N / H)^{1/2} Q_p \quad (2.7)$$

Le modèle décrit ci-dessus représente une situation très simplifiée de la tribocorrosion et ne tient pas compte de la formation éventuelle d'un 3^{ème} corps qui peut affecter de manière significative le comportement. Il est donc le plus souvent difficilement applicable à une situation réelle qui comporte ses particularités. De plus, la détermination de la densité de charge n'est pas forcément aisée, elle peut cependant être évaluée indépendamment par une mesure électrochimique.

Le 3^{ème} corps est formé par l'accumulation dans le contact des particules détachées du premier et du deuxième corps lors du frottement. Il sépare le premier du deuxième corps et détermine la poursuite du processus d'usure et le comportement au frottement. Une situation simplifiée est schématisée à la figure 2.8, et représente les flux de matière qui peuvent être de trois natures différentes : (a) un débit source J_s (alimentation du 3^{ème} corps), (b) un débit interne J_i (circulation et transformation du 3^{ème} corps), (c) un débit d'usure J_u (élimination du 3^{ème} corps). Ce concept, d'abord introduit par Godet [21, 22], fut adapté par Mischler [5] et Landolt et al. [23] à la situation, plus compliquée, d'un métal passivable en frottement contre un corps inerte.

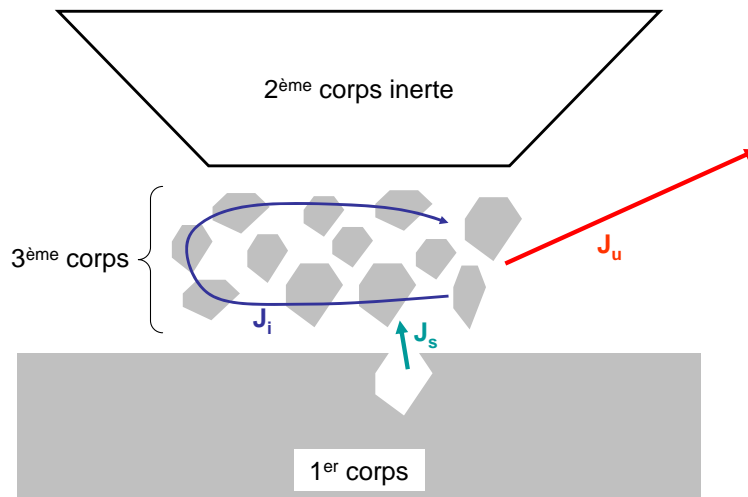


FIGURE 2.8 – Schéma des débits de matière dans une situation de frottement : (a) débit source J_s ; (b) débit interne J_i ; (c) débit d'usure J_u

Le schéma des débits de matière est présenté à la figure 2.9. Ce modèle propose une interprétation des essais de tribocorrosion contrôlés électrochimiquement. Il est basé sur la considération des flux de matière qui peuvent avoir lieu lors du frottement de deux corps et prend en compte la formation, la transformation et l'éjection du contact du 3^{ème} corps. Le schéma indique les déplacements de matière qui peuvent s'apparenter à des flux métallique J_m , d'oxydation J_{ox} et de dissolution J_{diss} . Les indices jouxtant les flux de matière indiquent d'abord leur source (le premier corps (1), le deuxième corps (2) et le troisième corps (3)), puis de la même manière leur destination. La destination n'est pas mentionnée lorsque le flux sort du contact tribologique. La dénomination de chacun des flux est récapitulée dans le tableau 2.1. Ce modèle a été développé pour des films d'oxyde minces (quelque nanomètres) et la figure 2.9 est un schéma général. Il est possible que certains débits de matière soient inactifs ou négligeables pour une situation particulière. Par exemple, la solubilité très faible des oxydes dans l'eau pressurisée (voir paragraphe 2.3 de ce chapitre), indique que la dissolution est négligeable, et cela induit que les flux de dissolution J_{diss} sont nuls.

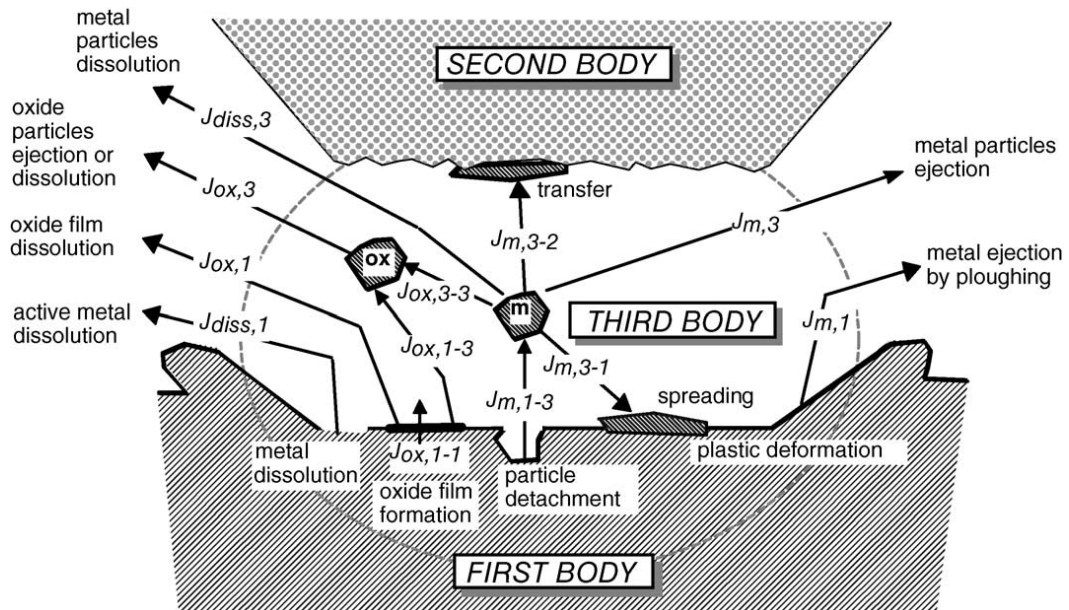


FIGURE 2.9 – Schéma des débits de matière et du 3^{ème} corps dans une situation de tribocorrosion proposé par Landolt et al. [23]

TABLE 2.1 – Dénomination des débits de matière présents dans le modèle du 3^{ème} proposé par Landolt et al. [23]

Flux	Phénomène
$J_{m,1-3}$	Détachement de particules du 1 ^{er} corps sous forme métallique pour former le 3 ^{ème} corps
$J_{m,3-1}$	Re-déposition du 3 ^{ème} corps sur le 1 ^{er} corps
$J_{m,3-2}$	Re-déposition du 3 ^{ème} corps sur le 2 ^{ème} corps
$J_{m,1}$	Ejection du contact du 1 ^{er} corps
$J_{m,3}$	Ejection du contact du 3 ^{ème} corps sous forme métallique
$J_{ox,1-1}$	Oxydation du 1 ^{er} corps, formation du film d'oxyde
$J_{ox,1-3}$	Détachement de particules du 1 ^{er} corps sous forme d'oxyde pour former le 3 ^{ème} corps
$J_{ox,3-3}$	Oxydation du 3 ^{ème} corps
$J_{ox,1}$	Dissolution du film d'oxyde
$J_{ox,3}$	Ejection du contact du 3 ^{ème} corps sous forme oxydée
$J_{diss,1}$	Dissolution active du métal
$J_{diss,3}$	Dissolution active du 3 ^{ème} corps sous forme métallique

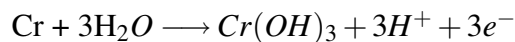
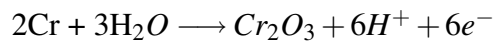
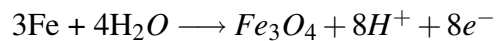
Le modèle du troisième corps représente une situation générale de tribocorrosion et est difficilement directement applicable à une situation réelle. Il ne permet pas de quantifier et de prédire les dégradations qui vont survenir. Par contre, le concept des flux de matière utilisé dans ce modèle est un outil bien adapté à la description phénoménologique de diverses situations

de tribocorrosion. Ce concept va pouvoir être avantageusement appliqué à la situation de tribocorrosion étudiée dans ce travail.

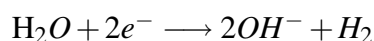
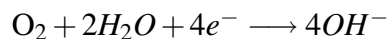
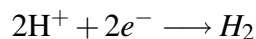
2.3 Corrosion des aciers inoxydables en eau pressurisée (EP)

2.3.1 Réaction d'oxydation du métal

La corrosion est due à une réaction d'oxydo-réduction entre un métal et un agent oxydant. La plupart des métaux peuvent se transformer en ions de différents degrés d'oxydation et les réactions anodiques suivantes sont possibles pour un acier inoxydable [18] :



Les réactions cathodiques possibles sont la réduction du proton en milieu acide, la réaction avec l'oxygène dissous ou la réaction avec l'eau selon les équations suivantes [5] :



2.3.2 Structure des couches d'oxyde

La littérature concernant les oxydes formés dans de l'eau pressurisée sur les aciers inoxydables montre que les oxydes peuvent avoir diverses structures et épaisseurs. Les différentes études sont récapitulées dans les tableaux 2.2 et 2.3. Les épaisseurs d'oxyde sont d'une grande variabilité et sont comprises entre une dizaine de nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres. La structure des oxydes diffère d'un cas à l'autre et dépend des conditions environnementales. Ils sont le plus souvent disposés en deux couches d'oxyde, une couche interne compacte et une couche externe poreuse tel que montré par Ziemniak [24] à la figure 2.10. Ces auteurs s'accordent à dire que les couches sont formées de spinelles ; des différences ont cependant été observées au niveau de la composition stœchiométrique de ces spinelles.

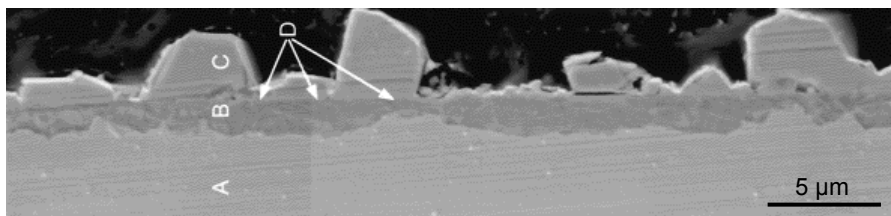


FIGURE 2.10 – Vue en coupe d'un film d'oxyde formé sur un acier inoxydable 304. La zone (A) correspond au substrat, (B) à la couche d'oxyde interne, (C) à la couche d'oxyde externe et (D) à l'interface entre l'oxyde interne et externe [24]

L'étude de la littérature montre que les paramètres tels que la circulation du fluide, le pH, la teneur en oxygène et en hydrogène, la température et la pression influencent l'épaisseur et la structure de l'oxyde. Dupin et *al.* [25] affirment que les changements de pH dans les milieux aqueux utilisés ont la plus grande influence sur la composition chimique, la morphologie et les propriétés semi-conductrices des films d'oxyde. Ils ont montré que lorsque le pH augmente, la concentration en chrome dans l'oxyde a tendance à diminuer et celles des deux autres éléments (Ni, Fe) a tendance à augmenter. A l'inverse, lorsque le pH diminue (pH 5 environ), la couche d'oxyde est riche en chrome. Kritzer [26] suggère que la dissociation des espèces dans le milieu, la solubilité des gaz et des produits de corrosion et la stabilité des oxydes contrôlent la corrosion des alliages dans l'eau pressurisée.

La stabilité de ces couches d'oxyde à 300°C a été étudiée par Beverskog [27] en fonction du pH et du potentiel et est reportée dans les diagrammes "potentiel - pH" de la figure 2.11. Ces diagrammes "potentiel - pH" reportent la stabilité des oxydes de chrome et de fer qui semblent

être les principaux oxydes formés sur les aciers inoxydables en eau pressurisée. Cette stabilité dépend de la solubilité des oxydes qui est cependant très faible comme reporté par Beverskog [28] et montré à la figure 2.12. Il faut rappeler que les diagrammes "potentiel - pH" sont une approche théorique basée sur la thermodynamique ; ceux-ci ne prédisent que les conditions d'équilibre et ne donnent pas d'information sur la cinétique.

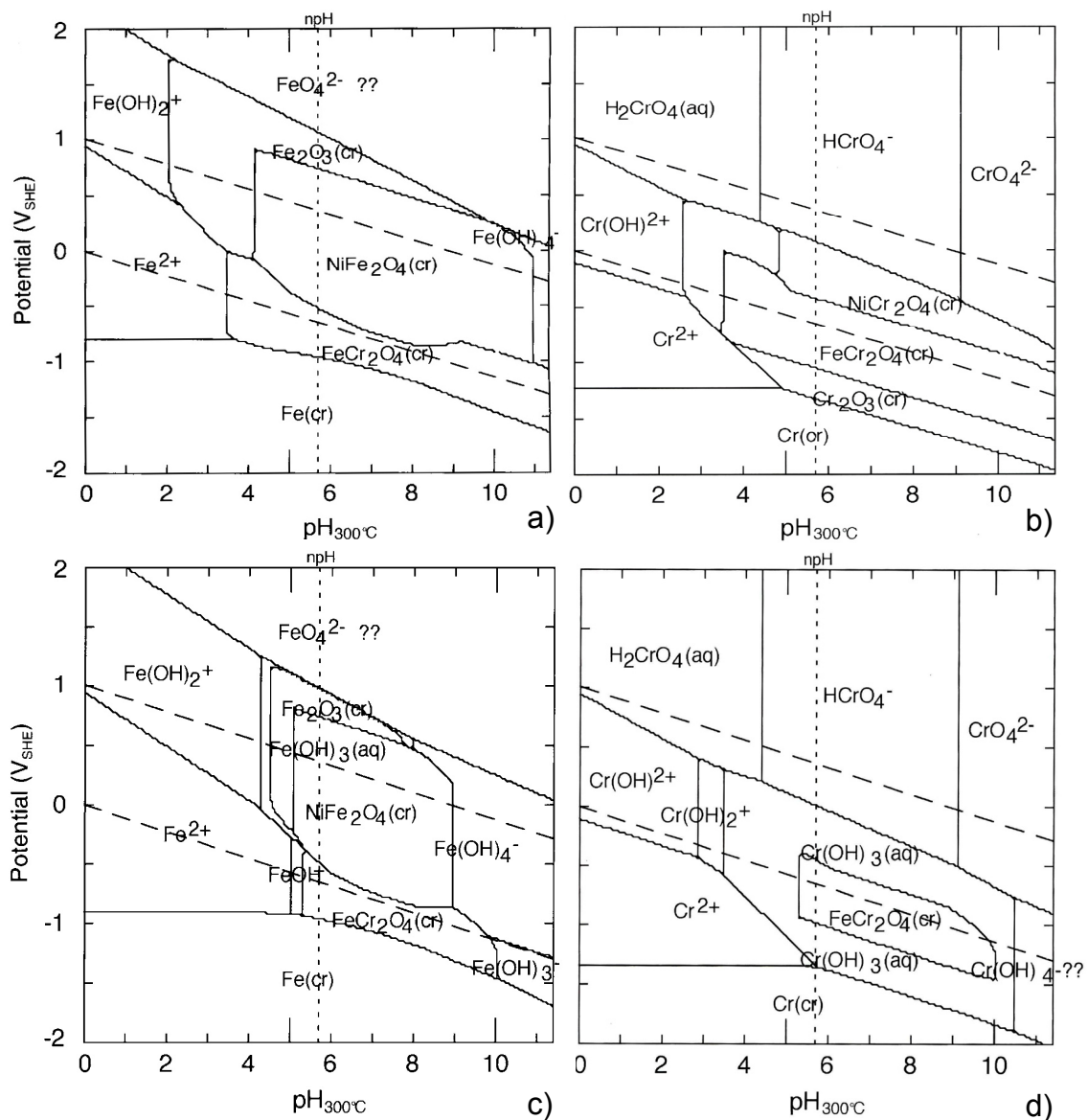


FIGURE 2.11 – Diagrammes potentiel - pH du système Fe-Cr-Ni à 300 °C pour les espèces : (a) de fer et (b) de chrome pour une concentration dissoute de $[Fe(aq)]_{tot} = [Cr(aq)]_{tot} = [Ni(aq)]_{tot} = 10^{-6} M$; (c) de fer et (d) de chrome pour une concentration dissoute de $[Fe(aq)]_{tot} = [Cr(aq)]_{tot} = [Ni(aq)]_{tot} = 10^{-8} M$ [27]

TABLE 2.2 – Structure et épaisseur des oxydes formés sur des aciers inoxydables austénitiques de type 304 ou 316 dans de l'eau pressurisée

Référence	Mx	Milieu	pH	P (MPa)	T (°C)	E (V) /RHE	Durée (h)	Analyse	épaisseur (nm)	Structure Interne	de l'oxyde Externe
Betova (2008) [29]	316L Poli	REP (1200 ppm B, 2.2 ppm Li)	-	9	280	OCP 0.5	de 120 à 300	XPS	96	-	-
Ziemniak (2008) [30]	304 Poli	Eau hydrogénée (45 cm ³ .kg ⁻¹ H ₂)	6.7	-	260	-	1000	XPS	de 430 à 920	(Ni _{0.3} Fe _{0.7})	(Ni _{0.3} Fe _{0.7})
Takeda (2006) [31]	316L Poli	REB (1 ppm O ₂)	-	10	288	-	96	MEB ESCA	960	riche en Cr	(Fe _{0.94} Cr _{0.06}) ₂ O ₄ riche en Fe
Bojinov (2005) [32]	316L Poli	Eau + 0.1 M Na ₂ B ₄ O ₇ , pH 9.3 (200°C), 9.1 (300°C)	9.3	4-10	150	-0.7	72	AES	de 12 à 650	-	-
Ziemniak (2002) [24]	304 poli	Eau ammoniacquée hy-drogénée (45 cm ³ .kg ⁻¹ H ₂)	6.7	-	260	-	1000	XPS	de 973 à 4514	(Ni _{0.2} Fe _{0.8})	(Ni _{0.2} Fe _{0.8})
Dupin (2002) [25]	316L Poli	Eau + H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄ NaOH	5 8 9.5	-	320	OCP	2250	SDL MEB AFM	1720 80 200	mixte Fe et Cr	oxyde de Cr
Kim (1999) [33]	304 Poli	Eau, +200 ppb O ₂ +200 ppb H ₂ O ₂ +150 ppb H ₂	-	-	288	OCP	336	MET MEB AES	1200 1350 900	FeCr ₂ O ₄ NiFe ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃ γ-Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ /FeCr ₂ O ₄

TABLE 2.3 – Structure et épaisseur des oxydes formés sur des aciers inoxydables austénitiques de type 304 ou 316 dans de l'eau pressurisée (suite)

Référence	Mx	Milieu	pH	P (MPa)	T (°C)	E (V)	Durée (h)	Analyse	e (nm)	Structure Interne	oxyde Externe
Kim (1999) [33]	304	Eau, +200 ppb O ₂	-	-	288	OCP	336	MET	1200	FeCr ₂ O ₄	α-Fe ₂ O ₃
	Poli	+200 ppb H ₂ O ₂ +150 ppb H ₂	-	-	288	OCP	336	MEB AES	1350 900	NiFe ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ /FeCr ₂ O ₄
Da Cunha Belo (1998) [34]	316L	REP (1200 ppm B, 2.2 ppm Li, 37 ppm H ₂)	-	-	350	-	2000	GDOES	200	Cr ₂ O ₃	intermédiaire
	Poli		-	-	350	-	2000	DRX MET		FeCr ₂ O ₄ et Fe ₃ O ₄	Ni _{0.75} Fe _{2.25} O ₄ et Fe ₃ O ₄
Kim (1995) [35]	316	Eau,	-	-	288	OCP	336	MET	850	(Fe ₃ Cr ₃ -X)O ₄	α, γ-Fe ₂ O ₃
	Poli	+200ppb O ₂ +20ppb H ₂ +150ppb H ₂ +15 ppb O ₂	-	-	288	OCP	336	MEB AES	640	(Fe ₃ Cr ₃ -X)O ₄	α-Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄
Tapping (1986) [36]	304	Eau lithium saturée en	10	10.3	300	-	5 - 168	MEB	de 27	riche Cr	riche Fe
	Poli	hydrogène						AES	à 166		
Bauch (1980) [37]	304	Eau (4-6 μg kg ⁻¹ O ₂)	15	-	300	-	1850	MEB	4000±	Interface M/O	Ratio Fe, Cr,
									2000	riche en Ni, riche en Cr et Mn	Ni similaire à masse

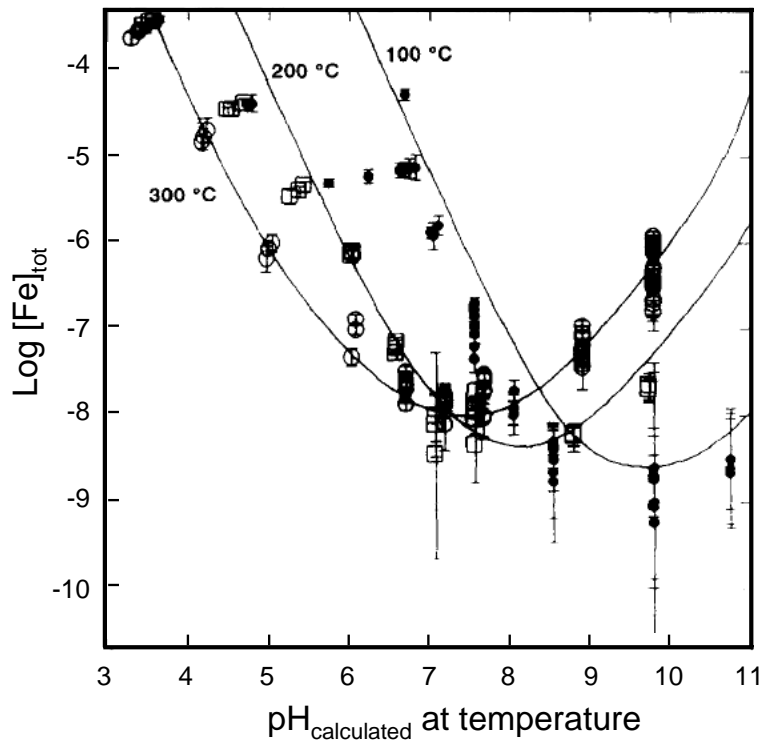


FIGURE 2.12 – Solubilité de la magnétite en solution aqueuse en fonction du pH calculé aux températures de 100, 200 et 300 °C [28]

2.3.3 Croissance des oxydes

La croissance des oxydes a été étudiée sur des alliages à base de fer ou de nickel par plusieurs auteurs dans des conditions d'eau pressurisée [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Tous conviennent que le mécanisme principal de croissance de l'oxyde en régime stabilisé est la diffusion. Ceci est dû à l'épaisseur des films d'oxyde qui dépasse en tous cas la dizaine de nanomètres et le plus souvent la centaine de nanomètres. Robertson [44] et Berverskog [38] considèrent que la diffusion devient non négligeable à partir d'environ 180°C pour la formation des films d'oxyde et vient s'ajouter au mécanisme de migration des cations présents à température ambiante. Certains auteurs proposent des mécanismes et des modèles quelque peu différents qui décrivent les espèces diffusants à travers l'oxyde [38, 39, 43, 44]. Lister [42] propose un mécanisme de dissolution de l'oxyde et de reprécipitation pour la formation de la couche externe de l'oxyde. Mais ces différents mécanismes proposés peuvent tous être décrits par une cinétique d'oxydation limitée par la diffusion.

La théorie de l'oxydation par diffusion de Wagner [18] donne une description quantitative de la vitesse de croissance des couches d'oxyde par la "loi parabolique d'oxydation". La vitesse de réaction est, dans ce cas, limitée par le transport des espèces ioniques à travers la couche d'oxyde en formation. La vitesse de croissance est souvent plus complexe dans la réalité comme mentionné au paragraphe précédent et il peut exister des discontinuités. Cette loi est basée sur la diffusion, or l'état initial ne comporte en théorie pas de couche initiale d'oxyde. Cette loi ne décrit donc pas, à priori, l'état initial de la formation de l'oxyde. La combinaison de la loi parabolique et de la loi de Faraday permet d'exprimer la densité de charge en fonction de la constante d'oxydation. De plus, la mesure expérimentale du courant électrochimique permet de déterminer facilement la densité de charge et d'en déduire la cinétique d'oxydation par l'intermédiaire des constantes d'oxydation.

La vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à la masse d'oxyde m_s formée par unité de surface (kg m^{-2}) :

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{K_p}{m_s} \quad (2.8)$$

où K_p représente la constante d'oxydation parabolique ($\text{kg m}^4 \text{s}^{-1}$). L'intégration de l'équation 2.8 avec la condition $m_s=0$ à $t=0$ donne la loi parabolique d'oxydation exprimée par l'équation :

$$m_s = (2K_p)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.9)$$

L'épaisseur oxydée L (m) s'exprime par la relation :

$$L = (2k_p)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.10)$$

avec la constante d'oxydation parabolique k_p ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). D'autre part, la mesure du courant par voie électrochimique permet de déterminer la charge par la loi de Faraday. Celle-ci exprime le fait que lors d'une réaction chimique, la quantité d'électricité Q (C) qui traverse l'interface est égale à la quantité de charges échangées entre les espèces impliquées. Elle est proportionnelle à la masse d'oxyde formée m (kg) par la relation :

$$m = \frac{QM_{mol}}{nF} \quad (2.11)$$

avec M_{mol} la masse molaire (kg mol^{-1}), n le nombre de charge et F la constante de Faraday (C mol^{-1}). En introduisant la densité de charge q (C m^{-2}), la masse volumique ρ (kg m^{-3}) et le volume V (m^3) de l'oxyde pour une surface unitaire A (m^2), l'épaisseur oxydée L est donnée par :

$$V = \frac{QM_{mol}}{\rho nF} = \frac{qAM_{mol}}{\rho nF} \quad (2.12)$$

$$L = \frac{V}{A} = \frac{qM_{mol}}{\rho nF} \quad (2.13)$$

En combinant les équations 2.10 et 2.13, la densité de charge pour une croissance parabolique de l'oxyde s'exprime comme :

$$q = \frac{\rho nF}{M_{mol}} (2k_p)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.14)$$

Les constantes d'oxydation parabolique k_p ont été déterminées sur des aciers inoxydables 304 en eau pressurisée par Robertson [44] qui a compilé les données de Maekawa [46] et Warzee [47]. Ces constantes sont de l'ordre de $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 350°C . Terachi [48] a également déterminé ces constantes d'oxydation et obtenu des valeurs de l'ordre de $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour un acier inoxydable 316L en eau pressurisée. Il faut noter que ces constantes ont été déterminées par gravimétrie. Bosch [49] et Stellwag [45] ont étudié la cinétique de passivation d'alliages en eau pressurisée par voie électrochimique, mais ils ont utilisé un modèle cinétique empirique et n'ont pas déterminé les constantes d'oxydation.

2.4 Tribocorrosion en milieu eau pressurisée

Les retours d'expériences de centrales sont peu nombreux du fait de la complexité à analyser le matériel irradié. Cependant, des contrôles réalisés sur l'usure des crayons de grappe ont révélé une usure anormalement rapide sur des grappes équipant certains types de réacteurs et une expertise des crayons de grappe présentant une usure forte a été réalisée. Cette expertise,

menée par Cauvin et *al.* [50], montre que la surface des crayons est composée d'une multitude de "cupules" comme montré pour la centrale du Bugey à la figure 2.13. Ces cupules, plus ou moins allongées suivant les cas, sont comprises entre 40 et 180 μm de long et de 10 à 50 μm de large. D'autre part, il a été observé que la subsurface des crayons de grappe est dans certains cas déformée (figure 2.14 (a)) alors qu'elle ne l'est pas dans d'autres (figure 2.14 (b)). Cette étude montre qu'il est important de mieux comprendre et d'étudier les phénomènes d'usure et de dégradation des crayons de grappe soumis à des sollicitations mécaniques complexes dans un milieu très corrosif.

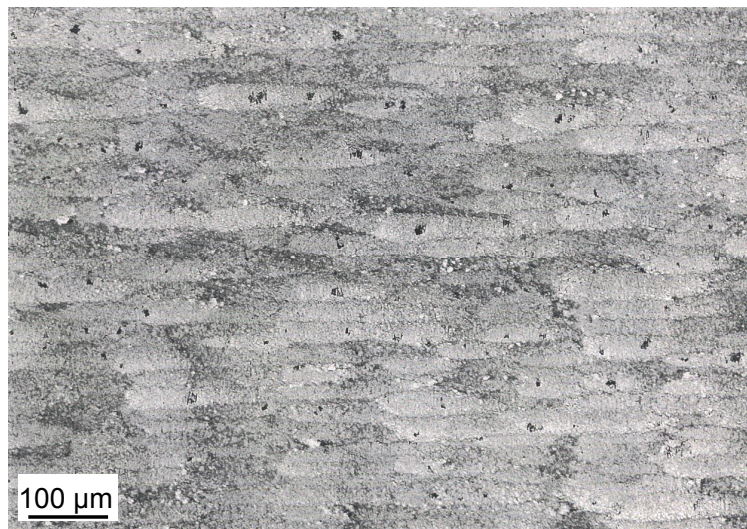


FIGURE 2.13 – Surface d'un crayon de grappe issu du réacteur du Bugey présentant des "cupules"

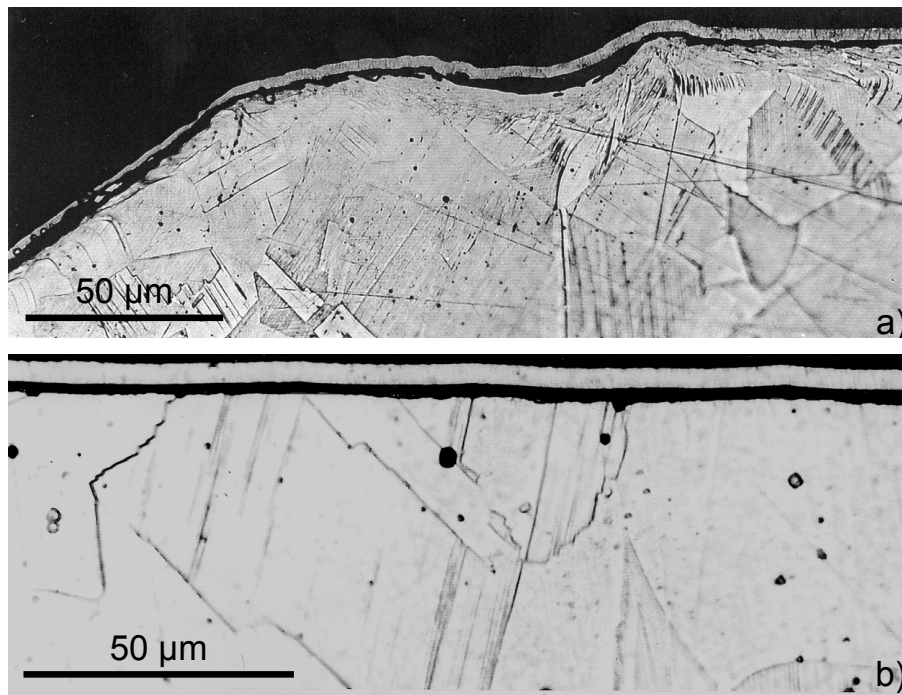


FIGURE 2.14 – Vue en coupe transversale de crayons de grappe issus de la centrale de Golfech ; (a) avec de la déformation en subsurface ; (b) sans déformation en subsurface

Hertz [51] et Kaczorowski [52] ont soulevé les problèmes de tribocorrosion existant dans une centrale nucléaire et la manière d’appréhender ces problèmes. Kaczowroski [1] a montré, à l’aide du simulateur Aurore, qu’une cinématique composée d’un impact plus du glissement du tube dans la bague conduit à la formation de cupules à la surface du tube. Par conséquent, le simulateur permet de reproduire les phénomènes de dégradation observés en centrale. Il a également montré [52] que l’abaissement de deux points de pH du milieu dans le simulateur, de 6.9 à 5, fait augmenter l’usure d’un facteur 7 environ (perte de masse sur le tube : -1.7 g à pH 6.9 ; -13.3 g à pH 5). Ces essais sont décrits plus en détail au chapitre 8. La subsurface du tube après l’essai de tribocorrosion en eau pressurisée à pH 6.9 (figure 2.15) a été observée au MET par Calonne [53]. Elle est composée de grains de l’ordre nanométrique.

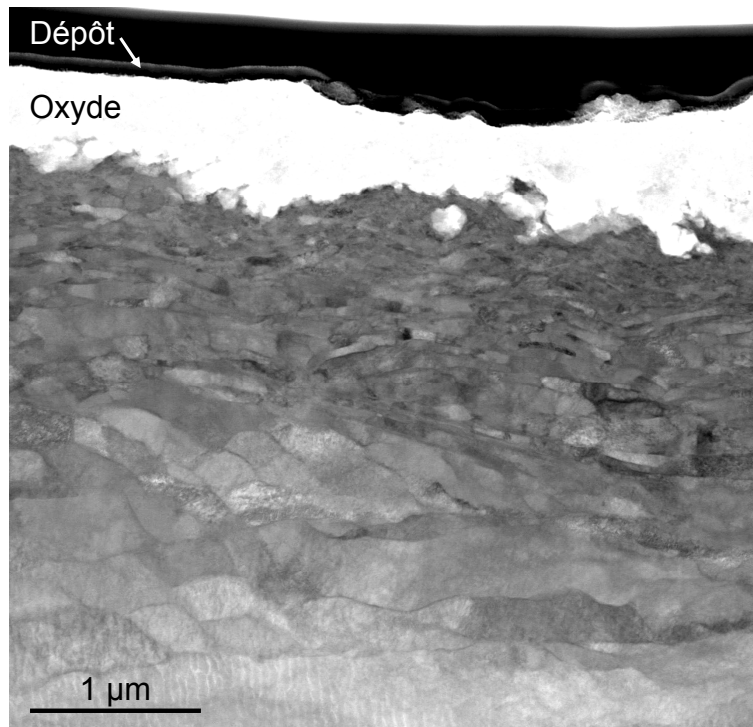


FIGURE 2.15 – Coupe MET sous la trace d'usure de l'essai KD15 réalisé à pH 6.9 [53]

Kaiser a étudié la tribocorrosion de tubes en acier inoxydable en impact-glisement avec un simulateur Aurore [2, 54]. Elle a réalisé des coupes de tubes Aurore sous la surface de frottement dont les observations sont résumées à la figure 2.16. Différentes caractéristiques des tubes sont mises en évidence : d'abord un film dont la formation résulte du frottement et de l'oxydation, puis une zone fortement écrouie d'environ $1\ \mu\text{m}$ (Figure 2.17), suivie par un gradient d'écrouissage présent sur environ 2 à $5\ \mu\text{m}$ qui sépare la zone fortement écrouie du substrat, et enfin des zones "lamellaires" qui sont plus dures que le substrat et partiellement oxydées. Les zones lamellaires (figure 2.18) sont composées de zones déformées, partiellement oxydées et fissurées ; de plus l'interface entre celles-ci et le substrat est oxydé.

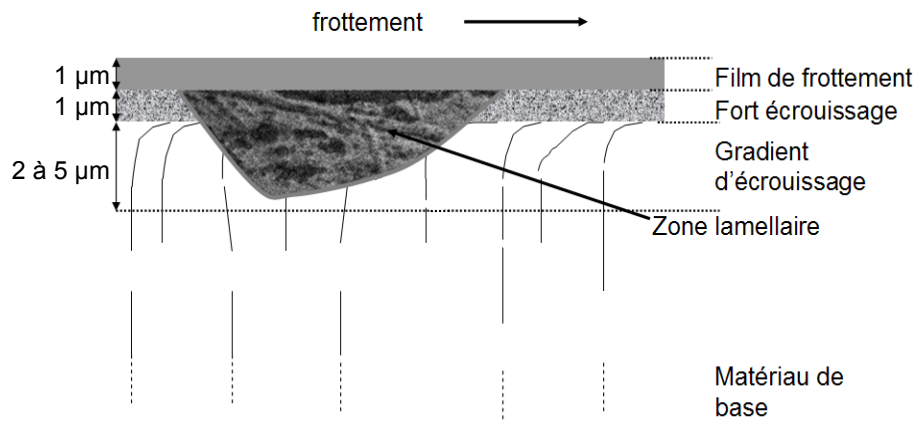


FIGURE 2.16 – Récapitulation des observations réalisées sous la surface frottée des tubes Aurore par Kaiser [2]

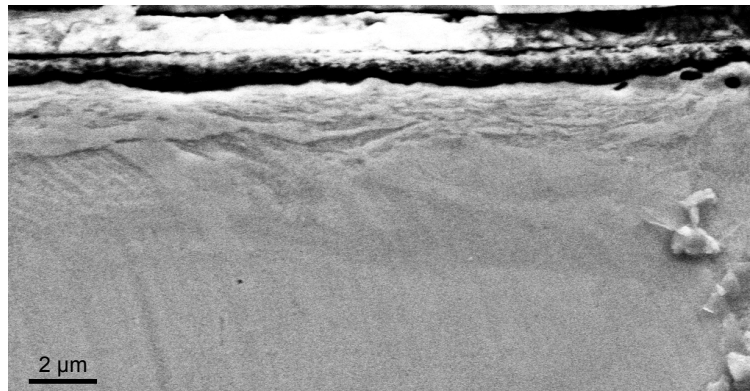


FIGURE 2.17 – Coupe métallographie de la couche écrouie sous la trace d'usure d'un tube Aurore [2]

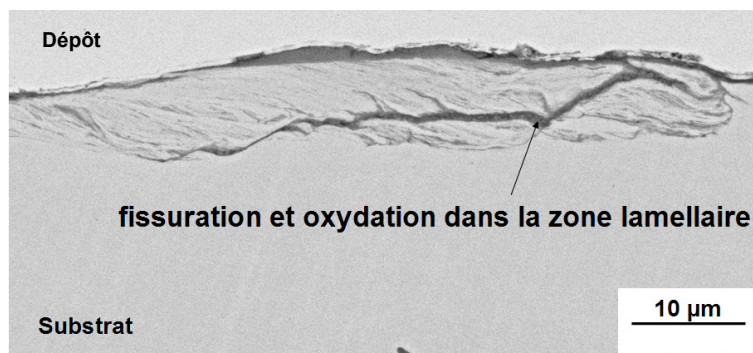


FIGURE 2.18 – Observation en coupe d'une zone "lamellaire". La zone est déformée, partiellement oxydée et fissurée [2]

Kermouche et *al.* [55] ont proposé une méthodologie basée sur la combinaison d'analyses par éléments finis et d'observations expérimentales pour mieux comprendre les phénomènes d'usure dans les simulateurs. Lina et *al.* [56] ont étudié l'effet de la circulation du fluide et

ont montré que l'augmentation de la vitesse de circulation augmente l'usure. Lemaire et Le Calvar [57] ont étudié l'effet d'une période de latence entre les sollicitations mécaniques sur des stellites et ont montré qu'une période plus longue faisait augmenter l'usure. Reynier et *al.*[58] ont également investigué l'effet du temps de latence sur des aciers inoxydables. Ils ont conclu que le mécanisme d'usure lors de sollicitations à faible fréquence est lié à la dissolution de l'acier et à une dépassivation mécanique des surfaces oxydées, suivie par une compaction de l'oxyde ou un détachement de particules. Deforge [59] a étudié la subsurface d'un acier 304L après essais de tribocorrosion sur simulateur en eau pressurisée. Il a observé un écrouissage sous la surface de frottement sur 10 μm environ, caractérisé par une augmentation de la dureté et par la présence de zones oxydées et fissurées.

Lina et *al.* [56] ont mené des expériences sur des aciers inoxydables 304L et 316L dans un simulateur d'usure dans des conditions d'eau pressurisée (mouvement orbital de glissement impact, $T=310^\circ\text{C}$, $P=120$ bars). Les observations en coupe par microscopie optique et à balayage ont montré que les tubes avaient subi une forte déformation dans la couche superficielle (subsurface), cette couche a été évaluée à environ 150 μm .

Des mesures électrochimiques sur un tribomètre en eau pressurisée ont été réalisées par Beaudouin [60] et Kaczorowski [61]. Ce dernier auteur a mis en évidence que le courant de repassivation est plus faible à pH 5 qu'à pH 7, et donc que la réaction d'oxydation est moins importante au pH 5. Bosch [49] et Stellwag [45] ont réalisé auparavant des mesures de cinétiques électrochimiques en eau pressurisée après rayage de la surface par un indenteur en contact avec l'alliage. Deforge [59] a effectué des mesures électrochimiques de l'acier 304L sur simulateur en eau pressurisée. Elles ont permis de mettre en évidence l'activation de la corrosion par le frottement en milieu primaire et de modéliser les cinétiques de repassivation par une loi empirique.

La déformation en milieu REP a été observée dans certains cas et pas dans d'autres. De plus, l'épaisseur de la zone déformée est variable. Ce phénomène est mal connu et difficilement explicable avec les connaissances actuelles (à température ambiante paragraphe 2.2.3). Par exemple, la zone déformée pourrait être rapidement abrasée dans le contact et disparaître, ou alors, la couche d'oxyde épaisse formée dans l'eau pressurisée pourrait fonctionner comme un amortisseur et jouer un rôle protecteur. Il est nécessaire pour cela de connaître le comportement

et l'état de la couche d'oxyde dans le contact, ainsi que de savoir si l'oxyde peut se reformer entre deux cycles de frottement.

2.5 Objectifs de la thèse

La thèse contribue à la compréhension d'un problème industriel de tribocorrosion par une démarche scientifique fondamentale visant à identifier les mécanismes de dégradation dominants des crayons de grappe de contrôle dans leur guidage en milieu REP. L'étude de littérature réalisée montre que la tribocorrosion en eau pressurisée a été peu étudiée et que les données disponibles sont fragmentaires. Les thèses de Kaczorowski et de Kaiser sur le simulateur Aurore ont permis de décrire l'effet des paramètres mécaniques sur l'usure. Elles ont également soulevé l'importance des phénomènes chimiques sur les mécanismes d'usure et d'endommagement. Ces phénomènes sont complexes, car ils font intervenir des propriétés très diverses et font appel à des connaissances rencontrées en mécanique, métallurgie, tribologie, corrosion, ce qui implique l'interaction de divers paramètres physico-chimiques. Cette complexité est accentuée par les conditions expérimentales de pression et de température qui rendent les observations plus difficiles que dans un environnement ambiant. Il paraît raisonnable, dans cette situation, de se concentrer sur des aspects précis, tels que la déformation en subsurface et le rôle de l'oxyde, en particulier de mieux comprendre les paramètres déterminant la déformation et la relation avec l'usure, pour ensuite confluer vers une modélisation globale des phénomènes de tribocorrosion en milieu REP.

– La déformation en subsurface après frottement

L'étude de la littérature a montré que la déformation en subsurface joue un rôle important sur l'usure. La couche de surface est grandement fragilisée lorsque la surface est soumise au frottement et à une charge. Un système modèle à température ambiante semble bien approprié à l'étude de la déformation en subsurface, car il permet de reproduire facilement la déformation, de s'affranchir de la présence d'une couche d'oxyde épaisse dans le contact qui peut interagir avec la déformation, et de bien contrôler les paramètres (force, contact, potentiel) pouvant agir sur le système. Cette étude du système modèle doit contribuer, en s'intéressant à une corrélation éventuelle entre la déformation et l'usure, à une meilleure caractérisation et compréhension de

la déformation en subsurface après les sollicitations en tribocorrosion en milieu REP. L'étude de la déformation, réalisée sur le système modèle à température ambiante, est présentée dans les chapitres 3 à 5.

– La couche d'oxyde

La littérature a montré que la couche d'oxyde formée en eau pressurisée est variable suivant les conditions expérimentales, mais son rôle sur les mécanismes d'usure n'est pas identifié. L'étude de la couche d'oxyde est conduite par voie électrochimique en eau pressurisée sur le système développé par Areva (contact tubes-bagues sur le simulateur Aurore) dans le but de mieux appréhender l'effet des paramètres électrochimiques. La caractérisation des surfaces après frottement doit permettre de mieux comprendre le comportement de l'oxyde dans le contact. Un modèle de la réponse électrochimique Aurore est développé. Il modélise, sur la base d'hypothèses physiques, le comportement de l'oxyde dans le contact tribologique et donc l'usure des tubes. L'étude de la tribocorrosion à haute température est traitée dans le chapitre 6. Ses conséquences sur la morphologie de la surface des tubes et la composition chimique de la couche d'oxyde formée sont traités dans les chapitres 7 et 8. Enfin, la modélisation de la réponse électrochimique Aurore est proposée au chapitre 9.

– Modélisation des phénomènes de tribocorrosion en milieu REP

Les résultats des deux axes de recherche étudiés dans ce travail, ainsi que les observations de tribocorrosion en eau pressurisée issues de la littérature, conduisent à établir un modèle mécanistique de la tribocorrosion des tubes en frottement dans le simulateur. Cette modélisation, proposée au chapitre 10, est basée sur le concept du 3^{ème} corps et des débits de matière. Elle doit permettre d'intégrer les aspects chimiques dans le processus de dégradation mécanique de surface des aciers inoxydables en eau pressurisée.

Chapitre 3

Essais de tribocorrosion à température ambiante

L'étude de la littérature a montré que la déformation en subsurface a été observée dans des conditions expérimentales variées. Par conséquent, l'étude de la déformation avec un système modèle qui permet de s'affranchir de contraintes, telles qu'un oxyde épais dans le contact, a un intérêt particulier. Pour cela, le système modèle étudié est composé d'une bille en alumine en frottement sur un plan en acier inoxydable dans de l'acide sulfurique. Ce chapitre décrit les moyens et les méthodes expérimentales de tribocorrosion utilisés pour réaliser les essais à température ambiante sur le système modèle. La réponse électrochimique et les méthodes d'analyses post-essai sont également décrits et permettent de déterminer les volumes d'usure pour les différentes conditions expérimentales.

3.1 Méthode expérimentale

3.1.1 Tribomètre alternatif KT06 : description générale

Le tribomètre KT06 présenté à la figure 3.1 est à mouvement réciproque bille-plan avec une mesure électrochimique, figure 3.2. Le plan est animé d'un mouvement de translation alternatif de va-et-vient, créant ainsi un frottement et une usure entre la bille et l'échantillon plan.

Le mouvement de translation aller-retour est imposé par un moteur linéaire ALS130-050 fabriqué par Aerotech. L'amplitude de déplacement est de 50 mm au maximum avec une répétabilité de $0.1 \mu\text{m}$. Le moteur est piloté par le contrôleur soloist CP20 qui permet d'imposer l'amplitude, la fréquence et la vitesse de déplacement. Ceci permet de contrôler la fréquence de passage de la bille sur la zone de travail et le temps de latence de la zone de métal activée.

La bille est fixée au capteur de force bidimensionnelle fabriqué par Reznicek et Hlach SA à Fribourg CH. Le capteur, constitué de ponts de jauges résistives, permet de mesurer la force axiale jusqu'à 40 N et la force tangentielle jusqu'à 20 N. La force axiale est appliquée par un poids sur le bras de charge. Ce bras de charge a été modifié après la première série d'expériences (série 1) : la liaison pivot du bras à l'arrière du tribomètre a été supprimée et le bras a été raccourci, comme indiqué à la figure 3.1 (b).

Un capteur de déplacement Keyence contrôle le déplacement vertical de la bille selon l'axe Z (perpendiculaire à la direction de frottement) avec une précision de l'ordre de $3 \mu\text{m}$.

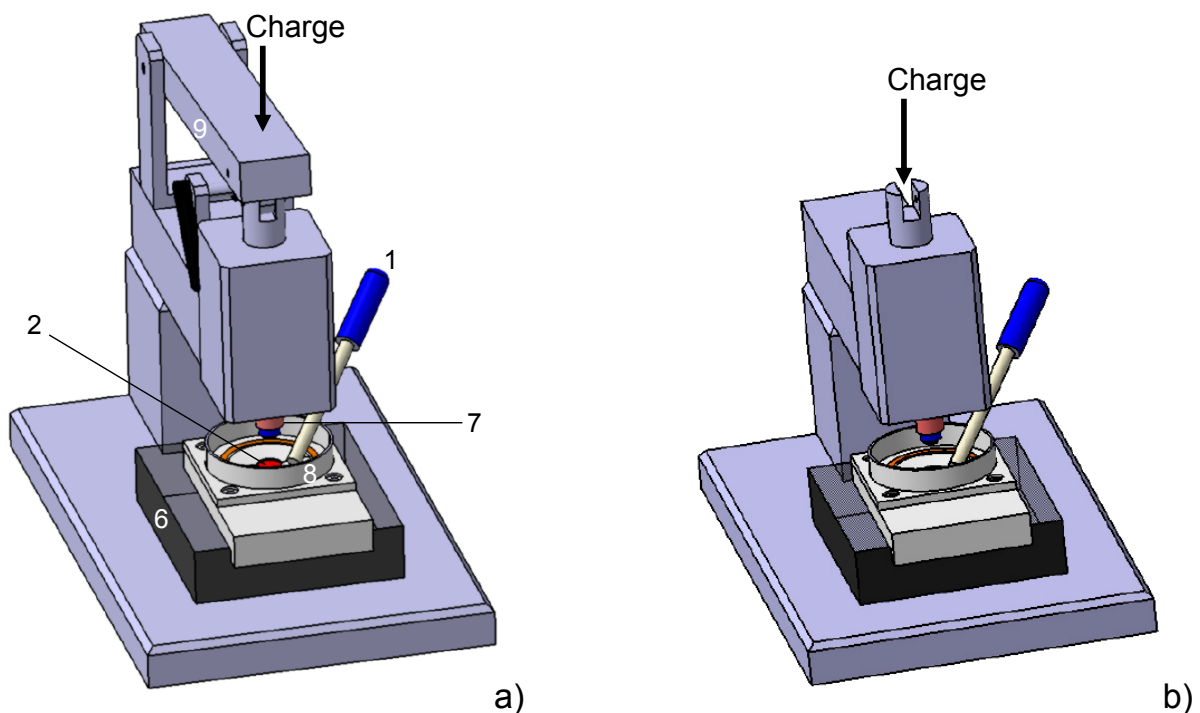


FIGURE 3.1 – Tribomètre KT06 : (a) vue 3D ; (b) vue 3D après suppression du bras. 1 : électrode de référence ESM ; 2 : électrode de travail ; 6 : Moteur linéaire ; 7 : Capteur de force bidimensionnelle ; 8 : Cellule électrochimique ; 9 : Bras de charge

Le contrôle électrochimique est effectué avec un potentiostat Bank Wenking LB 95 L. Les électrodes et l'électrolyte sont contenus dans une cellule électrochimique en PVC de diamètre 80 mm. L'électrode de référence est une électrode au mercure sulfureux (ESM) placée environ 3 mm au-dessus de l'échantillon (électrode de travail). Les potentiels exprimés à température ambiante dans la suite du manuscrit font donc référence à l'électrode au mercure sulfureux dont le potentiel est de 0.654 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. La contre-électrode en platine est un fil de 0.5 mm de diamètre enroulé en spires d'environ 70 mm de diamètre autour de l'électrode de travail. Le volume d'électrolyte dans la cellule électrochimique est d'environ 30 mL.

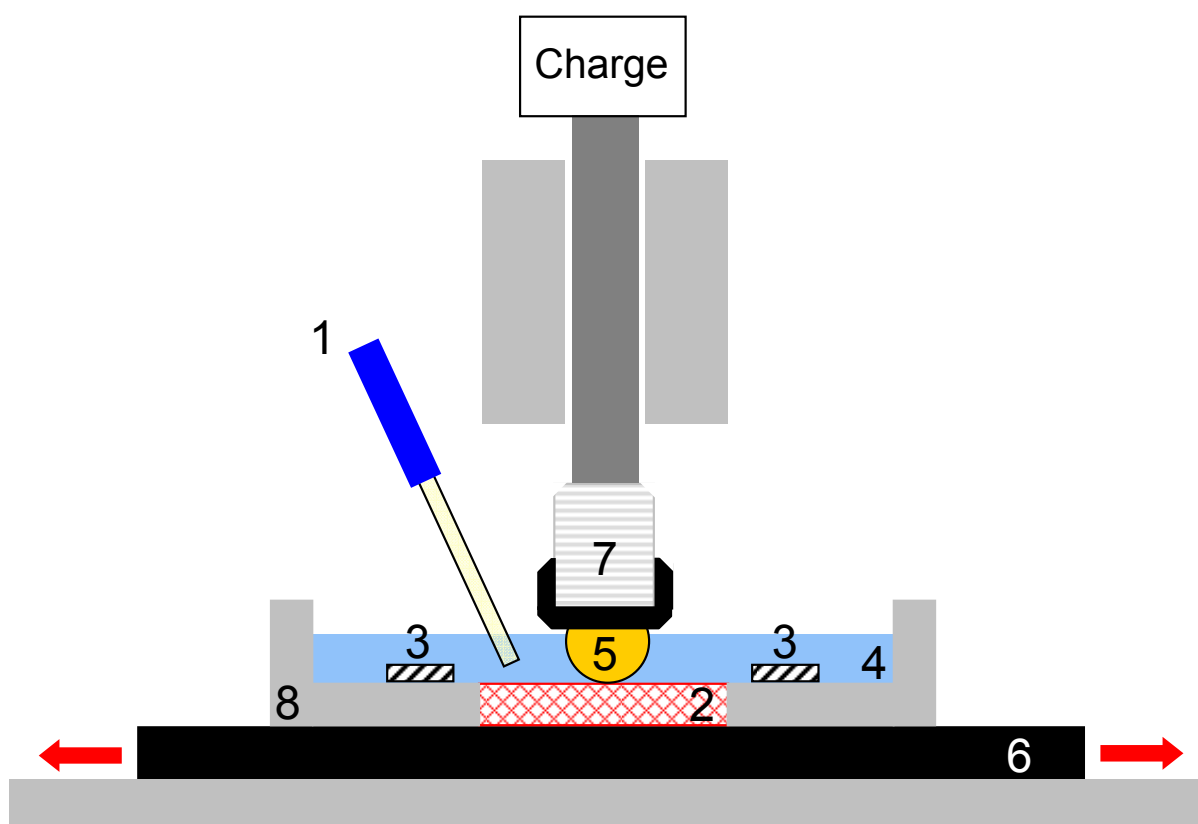


FIGURE 3.2 – Vue schématique en coupe du tribomètre KT06 et de la cellule électrochimique. 1 : électrode de référence ESM ; 2 : électrode de travail ; 6 : Moteur linéaire ; 7 : Capteur de force bidimensionnelle ; 8 : Cellule électrochimique ; 9 : Bras de charge

Un PC pilote et gère l'acquisition des signaux par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition NI PCI-6036E. Les signaux sont visualisés et analysés sur une interface Labview 7 développée par le LMCH. Cette interface permet de visualiser et d'acquérir les signaux des forces normale F_n et tangentielle F_t , le coefficient de frottement μ , la hauteur Z de la bille sur l'échantillon, le potentiel

E, le courant I. Ces paramètres sont enregistrés en valeur instantanée et en valeur moyenne pendant l'essai. Les valeurs instantanées sont enregistrées avec une fréquence d'échantillonnage de 1 kHz sur un cycle aller-retour et un fichier avec ces valeurs est sauvegardé toutes les minutes. Les valeurs moyennes sont calculées sur un cycle et sont enregistrées toutes les secondes.

3.1.2 Système modèle : matériau et électrolyte

Le système modèle utilisé est une bille en alumine frottant contre un plan en acier inoxydable 304L dans de l'acide sulfurique. Ce système permet de bien contrôler les conditions expérimentales, notamment la présence ou l'absence d'un film passif à la surface en appliquant différents potentiels.

– Acier inoxydable

L'acier inoxydable utilisé est austénitique de type 304L, il est fourni par Areva sous forme de cartes de guidage, et les échantillons sont découpés dans les cartes. L'analyse chimique a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X à l'aide de l'appareil XRF Omicron Kewex sur une carte de 304L. Elle révèle la composition chimique suivante (pourcentage massique) : Cr 19.9 %, Ni 10.6 %, Mo 0.2 %, Mn 2.5 % et Fe équilibré. La figure 3.3 donne un aperçu de sa microstructure. L'acier inoxydable a une structure austénitique, un module d'Young d'environ 200 GPa, une masse volumique de 7.86 g cm^{-3} , un coefficient de poisson de 0.3 et une masse molaire de 55.3 g mol^{-1} .

– Alumine

Les billes en alumine utilisées sont de diamètre 10 mm et fournies par Saphirwerk, (Brügg, CH) à l'état poli jusqu'au grade 10, ce qui signifie que $R_a < 0.02 \mu\text{m}$. Le module d'Young de cette alumine est de 390 GPa et le coefficient de poisson de 0.25.

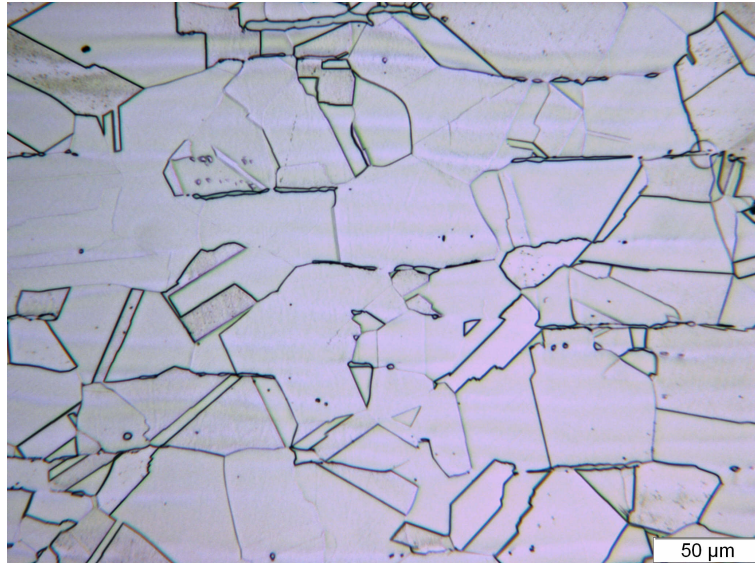


FIGURE 3.3 – Microstructure d'une carte de guidage en acier inoxydable 304L

– Electrolyte

L'électrolyte est de l'acide sulfurique 0.5 M. L'acide sulfurique 0.5 M a été préparé à partir d'acide sulfurique pour analyse à 95-97 % dont la masse molaire est de 98.08 g mol^{-1} et la masse volumique de 1.84 kg L^{-1} . Un volume de 27.8 mL de cet acide a été dilué avec de l'eau bidistillée pour obtenir 1 L de solution. La solution ainsi obtenue a un pH d'environ 0.5 et la conductivité a été mesurée à 200 mS cm^{-1} .

3.1.3 Préparation des échantillons

Les échantillons en acier inox sont extraits des cartes de guidage en disques de 20 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur. Ils sont ensuite polis jusqu'au micromètre à l'aide d'une polisseuse automatique Struers Abramin. Les échantillons sont polis sur du papier SiC jusqu'au grain 2400 et lubrifiés avec de l'eau. Le polissage final est réalisé avec des particules de diamant de $1 \mu\text{m}$ et le lubrifiant Struers DP rouge sur un drap de polissage.

3.1.4 Paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux sont la force normale et le potentiel. Deux séries expérimentales 1 et 2 sont menées. La série 1 permet d'étudier les différentes techniques expérimentales

d'analyse de la subsurface alors que la série 2 a pour but de montrer l'effet du potentiel sur la déformation en subsurface.

- Série 1 : étude des techniques expérimentales

Trois potentiels différents sont testés dans la série 1 : un potentiel cathodique de -1 V et deux potentiels passifs de -0.5 V et 0.25 V. Deux forces normales, 7 et 24 N, sont testées avec le potentiel passif -0.5 V. Trois répétitions sont réalisées pour chaque condition expérimentale.

- Série 2 : effet du potentiel

La force appliquée est de 7 N pour la série 2 et les potentiels étudiés sont :

- dans le domaine cathodique : -2 V
- dans le domaine actif : -0.84, -0.79 et -0.74 V
- dans le domaine passif : -0.5, -0.15, 0 et 0.45 V

Chaque condition de potentiel a été répétée deux fois.

3.1.5 Contact mécanique

Le contact entre la bille et le plan génère une contrainte dans l'échantillon qui est calculée à partir de la théorie de Hertz. Le tableau 3.1 montre le résultat des calculs des contraintes pour les deux forces appliquées ; le module réduit, la contrainte moyenne P_{moy} et maximum P_{max} , la contrainte tangentielle maximum τ_{max} et la profondeur de la contrainte tangentielle maximum.

TABLE 3.1 – Contrainte mécanique de Hertz pour une bille Al_2O_3 de diamètre 10 mm en contact contre un plan en acier inoxydable 304L

Force (N)	Module réduit (MPa)	P_{moy} (MPa)	P_{max} (MPa)	τ_{max} (MPa)	Profondeur τ_{max} (μm)
7	280	676	1016	340	37
24	280	1021	1532	510	55

3.1.6 Procédure expérimentale des essais de tribocorrosion

La procédure des essais de tribocorrosion est décrite ci-dessous pour les essais réalisés dans les trois domaines de potentiel : cathodique, actif et passif, et pour les deux séries expérimentales (1 et 2). Les essais de la série 1 et 2 suivent une procédure expérimentale qui comporte de très légères différences. Le nettoyage cathodique est de -1.8 V pour la série 1, alors qu'il est de -2 V pour la série 2. D'autre part, les essais au potentiel cathodique de la série 2 sont laissés au potentiel libre après le nettoyage cathodique alors que ce n'est pas le cas pour la série 1. Le déroulement des essais est montré dans le tableau 3.2. Tous les essais commencent avec une prépolarisation cathodique (nettoyage cathodique) de -2 V pendant 5 min (1), puis le potentiel est laissé libre pendant 5 min (2). Les essais ont ensuite des spécificités dues aux domaines de potentiels dans lesquels les essais sont réalisés. Ces spécificités sont données ci-dessous :

– Essai dans le domaine cathodique

la force est appliquée en même temps que le potentiel est laissé libre (2). Le potentiel cathodique prévu pour l'essai est appliqué et le frottement commence immédiatement (3). Le frottement est arrêté après les 1800 cycles et le potentiel est à nouveau laissé libre (4).

– Essai dans le domaine actif

Le potentiel actif est appliqué (3). La force est appliquée 10 min après le début de l'application du potentiel actif (4) et le frottement commence 5 min après l'application de la force (5) et est arrêté après les 1800 cycles (6). Le test est arrêté (7).

– Essai dans le domaine passif

Le potentiel passif est appliqué (3). La force est appliquée 10 min après le début de l'application du potentiel passif (4) et le frottement commence 5 min après l'application de la force (5) et est arrêté après les 1800 cycles (6). Le test est arrêté (7).

TABLE 3.2 – Essai tribocorrosion cathodique

N°	Temps (min)	Etapes	Potentiel (V/ESM)	Force (N)	Frottement
Essai dans le domaine cathodique					
1	0	Nettoyage cathodique	-2	0	0
2	5	OCP, application force	OCP	Fn	0
3	10	Application potentiel et frottement	E_{cat}	Fn	1
4	40	Arrêt frottement	OCP	Fn	0
5	45	Fin test	Arrêt	0	0
Essai dans le domaine actif					
1	0	Nettoyage cathodique	-2	0	0
2	5	Potentiel libre	OCP	0	0
3	10	Application potentiel	E_{act}	0	0
4	20	Application force	E_{act}	Fn	0
5	25	Application frottement	E_{act}	Fn	1
6	60	Arrêt frottement et potentiel imposé	OCP	Fn	0
7	65	Fin test	Arrêt	0	0
Essai dans le domaine passif					
1	0	Nettoyage cathodique	-2	0	0
2	5	Potentiel libre	OCP	0	0
3	10	Application potentiel	E_{pas}	0	0
4	20	Application force	E_{pas}	Fn	0
5	25	Application frottement	E_{pas}	Fn	1
6	60	Arrêt frottement et potentiel imposé	OCP	Fn	0
7	65	Fin test	Arrêt	0	0

A la fin de l'essai, les échantillons sont rincés à l'eau, puis séchés, avant d'être stockés dans la perspective de leur caractérisation.

3.1.7 Détermination du volume d'usure

Les tests de tribocorrosion provoquent un sillon d'usure, appelé communément "trace d'usure", sur la pièce en acier inoxydable. Le volume total de la trace d'usure est mesuré avec un profilomètre laser UBM Telefokus. Le profilomètre permet d'atteindre une résolution verticale de 10 nm sur la plage de mesure utilisée (50 μ m). Le profil de la trace d'usure, montré à la figure 3.4, est réalisé perpendiculairement à la trace d'usure. Cette mesure est répétée en trois

endroits différents de la trace. Une profondeur moyenne est déterminée sur la largeur de la trace à partir du profil et des trois répétitions de la mesure. Le volume d'usure V_{tot} est déterminé par le produit entre la profondeur moyenne et la longueur de la trace d'usure, soit 5 mm.

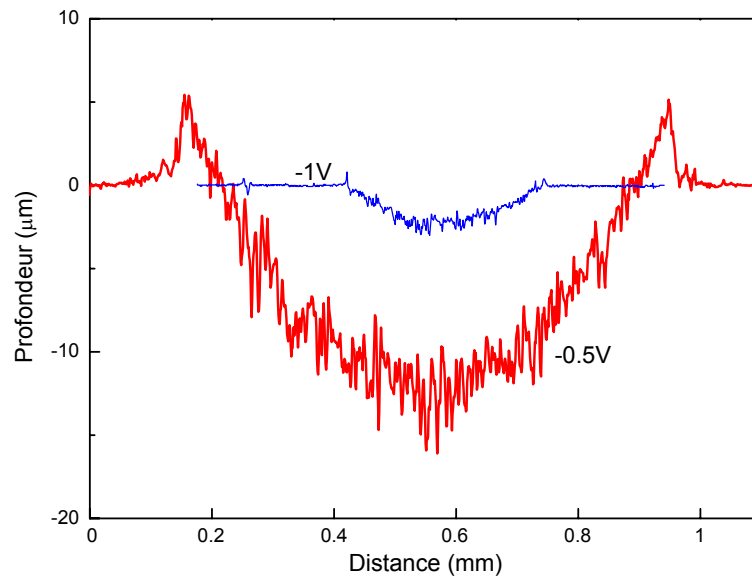


FIGURE 3.4 – Profils d'usure des essais de tribocorrosion de la série 1 réalisés avec une force de 7 N et pour les potentiels : cathodique -1 V et passif -0.5 V

Le volume mécanique est déduit par la relation 2.1, à partir du volume total mesuré après l'essai par profilométrie, et du volume chimique déterminé par la relation 2.2 et de la mesure électrochimique lors de l'essai de tribocorrosion.

Le nombre de charge des éléments oxydés (Fe, Cr et Ni) en milieu acide diffère selon Landolt [18] lorsqu'il s'agit d'une dissolution active ou d'une dissolution passive comme le montre le tableau 3.3. Les deux cas limites, une dissolution active et une dissolution passive, donne les nombres de charge 2 et 2.9 pour l'acier inoxydable 304L. Ces deux cas limites de valence sont utilisés plus loin pour déterminer l'usure chimique. L'usure mécanique est déterminée en soustrayant l'usure chimique à l'usure totale mesurée par le profilomètre.

TABLE 3.3 – Espèces ioniques formées lors de la dissolution du fer, du nickel et du chrome en milieu acide selon Landolt [18]

Métal	Dissolution active	Dissolution passive
Fer	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Nickel	Ni ²⁺	Ni ²⁺
Chrome	Cr ²⁺	Cr ³⁺

3.2 Résultats

3.2.1 Courbe de polarisation potentiodynamique

Deux essais de courbe de polarisation potentiodynamique ont été réalisés à 0.002 V s^{-1} sur un échantillon d'acier inoxydable issu d'une carte de guidage. Ces essais sont montrés à la figure 3.5 et ont été réalisés avec un Autolab PG STAT 30 potentiostat. Cet essai montre que le potentiel de corrosion se situe vers -0.85 V/ESM . Le domaine cathodique se situe au dessous du potentiel de corrosion. Le domaine actif se situe entre le potentiel de corrosion et le pic actif qui se situe vers -0.70 V/ESM . Le métal se passive lorsque le potentiel continue d'augmenter et le plateau passif (domaine passif) s'étend jusqu'à des valeurs d'environ 0.5 V/ESM , vient ensuite le domaine transpassif. Les essais de tribocorrosion de la série 1 sont réalisés dans le domaine cathodique et dans le domaine passif. Les essais de la série 2 sont réalisés dans les domaines cathodique, actif et passif.

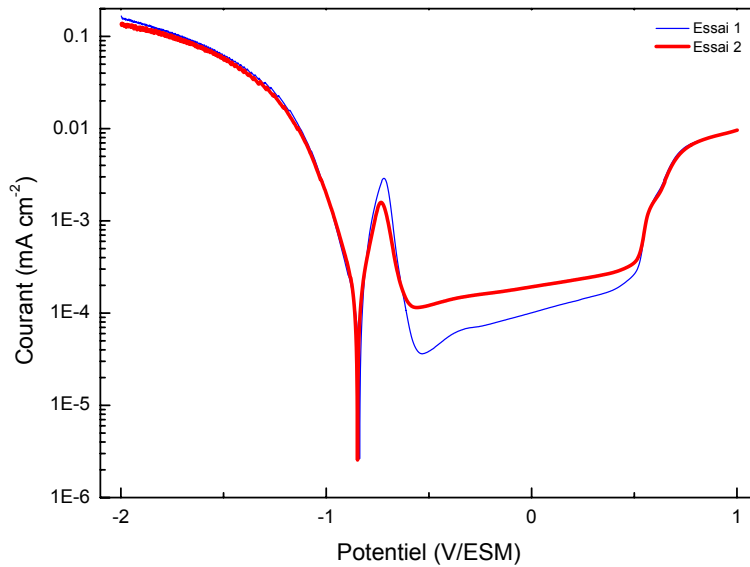


FIGURE 3.5 – Courbe de polarisation de l'acier inoxydable 304L dans de l'acide sulfurique 0.5 M

3.2.2 Essais de tribocorrosion

La réponse en courant et le coefficient de frottement sont enregistrés pendant les essais de tribocorrosion. Un exemple de ces réponses est présenté à la figure 3.6 pour la série 1 et à la figure 3.7 pour la série 2. Les valeurs moyennes du coefficient de frottement (COF) et du courant sont calculées sur toute la durée de frottement.

La moyenne du coefficient de frottement est calculée pour la série 1 avec le rapport des valeurs enregistrées au cours du frottement entre la force tangentielle et la force normale pour chaque cycle. Le coefficient de frottement est calculé pour la série 2 entre le rapport de la force tangentielle enregistrée pour chaque cycle et la force normale initiale de 7 N. La moyenne du courant I_{moy} est effectuée entre le début et l'arrêt du frottement et permet de déterminer, pour les essais dans le domaine passif, le volume d'usure chimique selon l'équation 2.2. Le volume mécanique est déduit par soustraction. Le volume d'usure chimique n'est pas quantifiable pour les essais aux potentiels actifs, car il n'est pas possible de distinguer la contribution au courant de la réaction cathodique de celle de la réaction anodique. Les conditions expérimentales des essais, les valeurs moyennes du coefficient de frottement et du courant pendant le frottement ainsi que les volumes d'usure sont récapitulés dans le tableau 3.4 pour les séries 1 et 2.

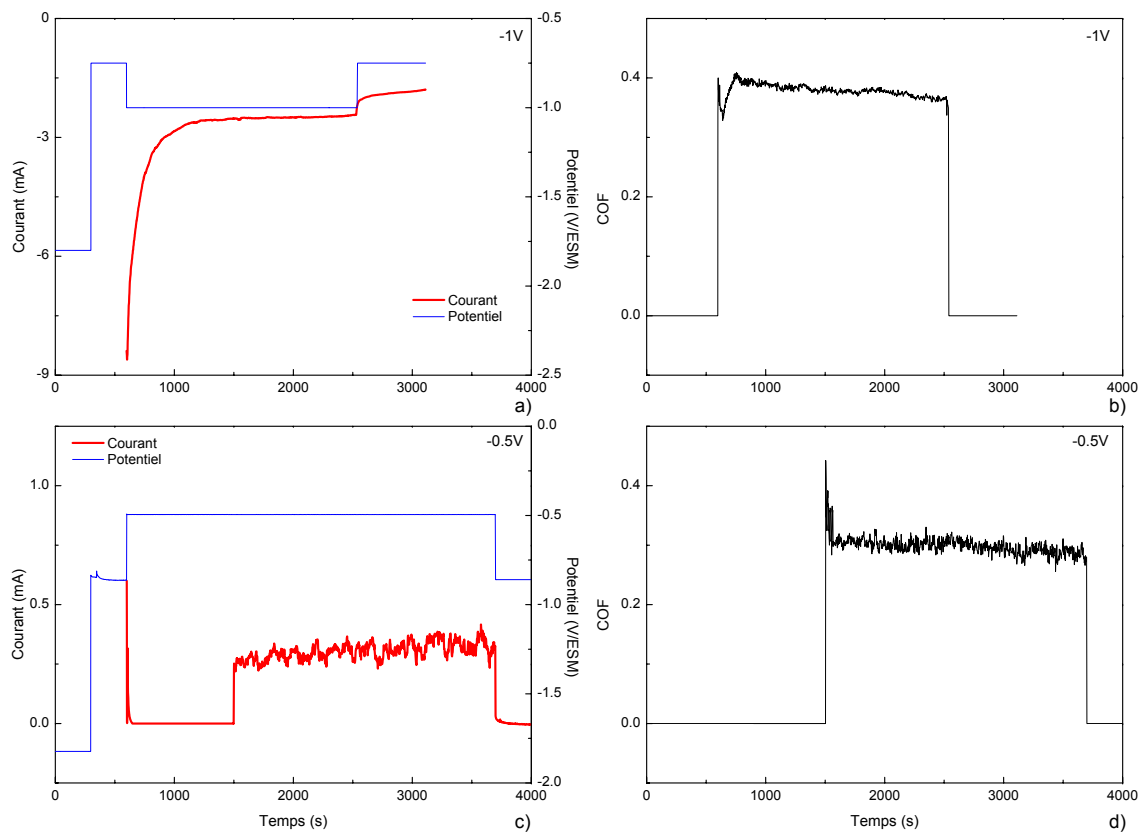


FIGURE 3.6 – Coefficient de frottement et réponse en courant lors des essais de tribocorrosion de la série 1 aux potentiels : (a) et (b) cathodique -1 V ; (c) et (d) passif -0.5 V

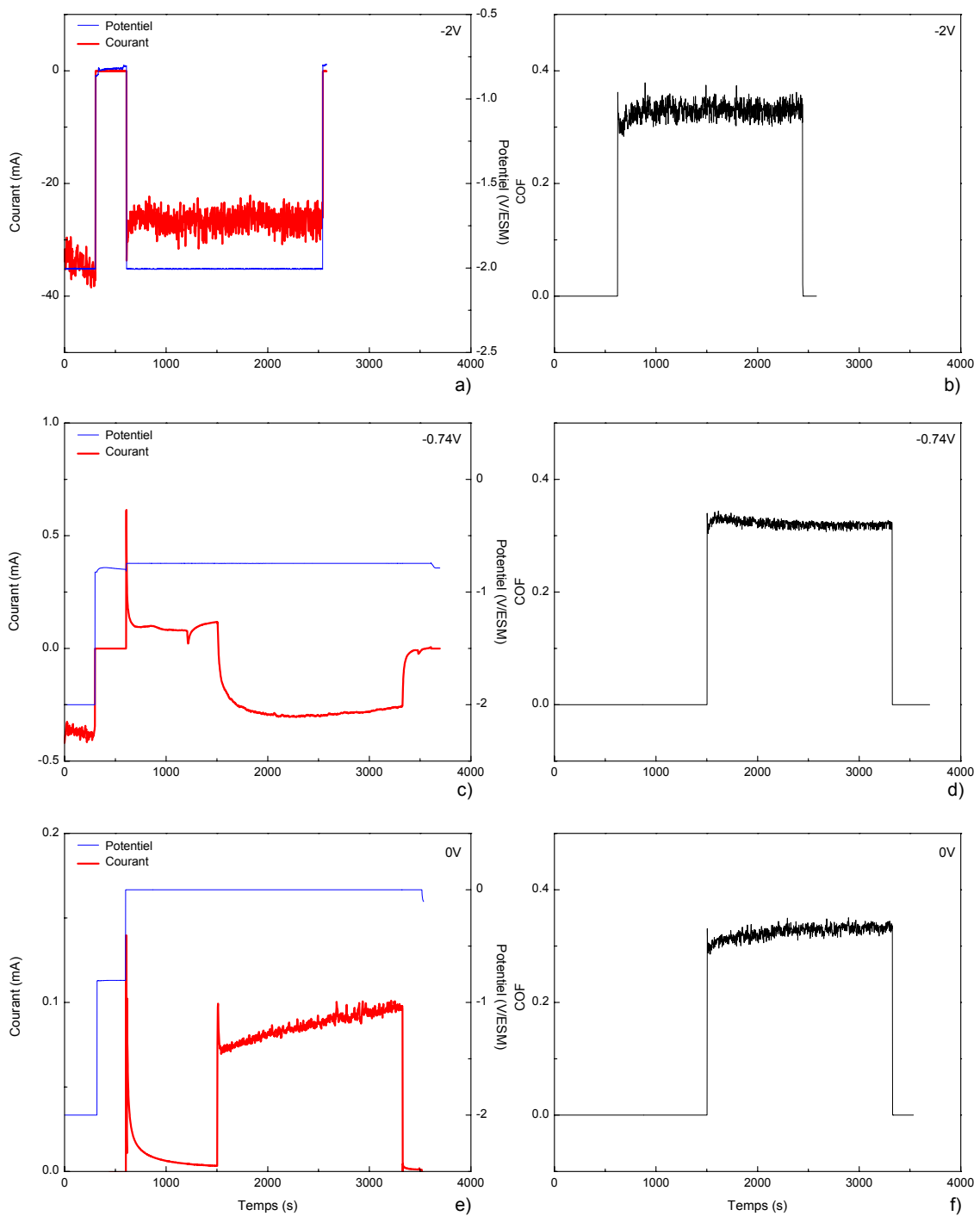


FIGURE 3.7 – Coefficient de frottement (COF) et réponse en courant lors des essais de tribocorrosion de la série 2 aux potentiels : (a) et (b) cathodique -2 V ; (c) et (d) actif -0.74 V ; (e) et (f) passif 0 V

TABLE 3.4 – Récapitulatif pour les essais de tribocorrosion des valeurs moyennes du coefficient de frottement COF et du courant I_{moy} pendant le frottement ainsi que les volumes d'usure associés : total V_{tot} , chimique V_{ch} et mécanique V_m en fonction de la valence d'oxydation correspondante. Les essais comportent 1800 aller-retours de 5 mm, soit une distance parcourue de 18 m

N°	Potentiel (V/ESM)	Force (N)	COF (-)	Courant I_{moy} (mA)	Volume usure (mm ³)				
					V_{tot}	$V_{ch,2}$	$V_{ch,2.9}$	$V_{m,2}$	$V_{m,2.9}$
série 1									
7	-0.5	24	0.35	0.68	0.0519	0.0433	0.0299	0.0086	0.0220
8	-0.5	24	0.35	0.59	0.0478	0.0381	0.0263	0.0097	0.0215
9	-0.5	24	0.36	0.78	0.0528	0.0504	0.0348	0.0024	0.0180
10	-1	7	0.35	-3.51	0.0028	-	-	-	-
11	-1	7	0.37	-2.64	0.0027	-	-	-	-
12	-1	7	0.38	-2.84	0.0034	-	-	-	-
22	-0.5	7	0.35	0.30	0.0196	0.0193	0.0133	0.0003	0.0063
23	-0.5	7	0.30	0.35	0.0231	0.0226	0.0156	0.0005	0.0075
24	-0.5	7	0.30	0.32	0.0254	0.0207	0.0143	0.0047	0.0111
série 2									
25	-0.5	7	-	0.28	0.0153	0.0179	0.0123	-0.0026	0.0029
26	-0.5	7	-	0.27	0.0149	0.0177	0.0122	-0.0029	0.0026
27	-0.15	7	-	0.13	0.0079	0.0081	0.0056	-0.0002	0.0023
28	-0.15	7	-	0.13	0.0093	0.0081	0.0056	0.0012	0.0037
29	-0.84	7	0.30	-0.54	0.0050	-	-	-	-
30	-0.84	7	0.33	-0.45	0.0036	-	-	-	-
31	-0.79	7	0.33	-0.38	0.0061	-	-	-	-
32	-0.79	7	0.32	-0.18	0.0052	-	-	-	-
33	-0.74	7	0.32	-0.17	0.0083	-	-	-	-
34	-0.74	7	0.28	-0.21	0.0081	-	-	-	-
35	0	7	0.34	0.09	0.0051	0.0059	0.0041	-0.0008	0.0010
36	0	7	0.33	0.09	0.0057	0.0056	0.0038	0.0001	0.0019
37	0.45	7	0.36	0.09	0.0044	0.0060	0.0041	-0.0016	0.0003
38	0.45	7	0.36	0.10	0.0053	0.0064	0.0044	-0.0011	0.0009
39	-2	7	0.32	-2.76	0.0016	-	-	-	-
40	-2	7	0.33	-2.73	0.0014	-	-	-	-

3.3 Discussion

– Volume d'usure

La valence d'oxydation est incertaine et se situe pour deux cas limites entre 2 et 2.9, cette incertitude est reportée sur les volumes d'usure chimique par la relation 2.2 et mécanique par la relation 2.1. La valence d'oxydation 2 conduit pour certains essais de la série 2 à une usure mécanique négative. Ces valeurs sont aberrantes et une limite inférieure pour l'usure mécanique réaliste se situe à 0.

– Effet du tribomètre sur l'usure

La modification du bras supérieur du tribomètre, qui semble mineure d'un point de vue mécanique, a engendré des différences de volumes d'usure significatives entre les essais de la série 1 et de la série 2 (voir tableau 3.4). En effet, l'usure dans le domaine cathodique a diminué approximativement d'un facteur 2, d'une valeur moyenne de 0.0030 mm^3 pour la série 1 à 0.0015 mm^3 pour la série 2. Cette usure a diminué dans le domaine passif d'un facteur 1.5 environ (essai à -0.5 V), de la valeur moyenne 0.0227 mm^3 pour la série 1 à la valeur moyenne 0.0151 mm^3 . Une explication possible pour les volumes d'usure différents entre la série 1 et 2, observés pour les mêmes conditions expérimentales, est que la transformation du tribomètre a très probablement augmenté sa stabilité. Les particules présentes dans le contact restent dans la trace d'usure du fait de la diminution des vibrations du système, alors qu'elles pourraient être éjectées du contact lorsque le système vibre. Mischler et *al.* [62] ont proposé que la probabilité d'une particule d'être éjectée du contact dépend des vibrations induites par le tribomètre, et donc que le volume d'usure mécanique dépend principalement des propriétés du tribomètre. Le volume d'usure mécanique pour l'essai au potentiel passif -0.5 V (pour la valence d'oxydation 2.9) et la force appliquée de 7 N est d'environ 0.0083 mm^3 pour la série 1 ; le volume d'usure mécanique est de 0.0028 mm^3 pour les mêmes conditions expérimentales après modification du bras (série 2). La modification du bras a diminué d'un facteur 3 environ le volume d'usure mécanique, et cela semble confirmer que l'usure mécanique dépend principalement des propriétés vibrationnelles du tribomètre.

– Effet du potentiel sur l'usure

Le film d'oxyde ne peut pas se former lorsqu'un potentiel cathodique est appliqué à la surface et ceci a une grande influence sur l'usure. Un comportement similaire est observé pour les deux séries d'essais où le volume d'usure est plus important dans le domaine passif que dans le domaine cathodique. En effet, l'usure (série 1) dans le domaine cathodique est d'environ 0.0030 mm^3 alors qu'elle est 8 fois plus importante dans le domaine passif (0.0227 mm^3). Favero *et al.* [8] et Bidiville *et al.* [9] ont trouvé des comportements similaires pour l'acier austénitique 316L, pour lequel l'usure est beaucoup plus importante dans le domaine passif que dans le domaine cathodique. Un comportement similaire a été mis en évidence par Mischler *et al.* [63, 62] pour un acier au carbone. D'autre part, les essais de la série 2 réalisés dans le domaine actif ont des volumes d'usure compris entre ceux obtenus dans le domaine cathodique et ceux obtenus dans le domaine passif.

3.4 Conclusion

Les deux séries d'essais réalisées ont montré que les modifications réalisées sur le bras du tribomètre ont une influence sur le volume total d'usure. Ceci indique que l'usure est fortement liée au comportement du 3^{ème} corps et à sa capacité de rester ou de sortir du contact. La quantification de l'usure chimique reste imprécise, car elle dépend de la valence d'oxydation qui est comprise entre 2 et 2.9, ce qui détermine deux cas limites qui sont reportés sur l'usure mécanique. Cette étude a montré que l'usure dépend du potentiel : elle est plus faible dans le domaine cathodique que dans les domaines actif et passif.

Chapitre 4

Caractérisation de la déformation en subsurface de l'acier 304L après essai de tribocorrosion à température ambiante : comparaison des techniques instrumentales

Différentes techniques d'investigation sont explorées dans le but d'observer le comportement de la subsurface après les essais de tribocorrosion de la série 1 à température ambiante. Ces techniques sont comparées et évaluées sur les essais de la série 1 avec trois conditions de potentiel différentes et deux conditions de force. Pour des conditions de tribocorrosion similaires, Favero [8] et Bidiville [9] ont étudié la déformation en subsurface d'un acier 316L en frottement contre une bille en alumine dans de l'acide sulfurique sous un potentiel appliqué. Ils ont observé par microscopie électronique en transmission la formation d'une structure nano-cristalline sous la trace d'usure dont l'étendue dépend du potentiel appliqué. L'objectif, dans ce travail, est en premier lieu de déterminer un ou des moyens d'observation permettant de rendre compte des phénomènes plus facilement, et à une plus large échelle, que ceux visualisés par la microscopie en transmission.

Les techniques utilisées sont la microscopie électronique à balayage en électrons secondaires (MEB), la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back Scattered Diffraction), et la combinaison d'un faisceau ionique et électronique (FIB : Focus Ion Beam). Les deux premières techniques ont été utilisées pour observer la déformation en subsurface sur toute la largeur de la trace d'usure. La technique FIB permet une analyse plus localisée et avec une meilleure résolution.

4.1 Coupes métallographiques MEB, EBSD

Les méthodes utilisées pour la caractérisation de la microstructure sont les observations métallographiques en coupe qui permettent de faire une observation de la déformation sous la trace d'usure. Une attaque chimique, après polissage de la coupe transversale, révèle la microstructure et rend possible l'observation de la déformation par microscopie électronique en électrons secondaires grâce au contraste topographique de la surface. La préparation des échantillons est décrite ci-dessous.

4.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés pour les observations en coupe après les tests de tribocorrosion (figure 4.1). Les étapes initiales de préparation sont identiques pour les échantillons observés avec le MEB et ceux observés avec l'EBSD. Les étapes finales, c'est-à-dire après le polissage au micromètre, diffèrent quelque peu.

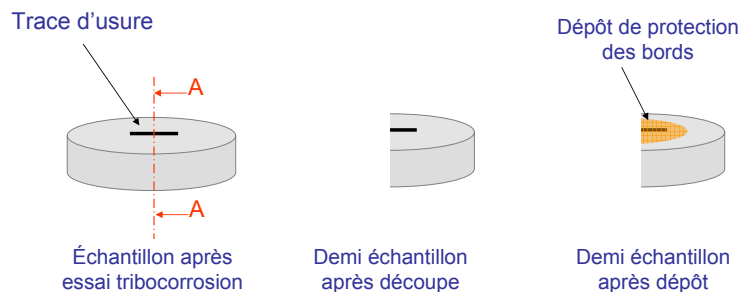


FIGURE 4.1 – Préparation d'un échantillon pour l'observation en coupe transversale

TABLE 4.1 – Etapes de préparation des échantillons pour l’observation en coupe transversale

Etapes	MEB	EBSD
a	Découpe	Découpe
b	Dépôt	Dépôt
c	Enrobage	Enrobage
d	Polissage	Polissage
e	Nettoyage	Découpe
f	Attaque chimique	
f'		Polissage + attaque chimique
g	Nettoyage	Nettoyage

– a. Découpe

Les échantillons sont coupés perpendiculairement à la trace d’usure à l’aide d’une scie à fil diamanté Well modèle 3032-4 de la société Well Ebner (Le Locle CH). Le fil utilisé est de diamètre 0.22 mm avec particules de diamants de 40 μm .

– b. Dépôt

Un dépôt technovit 5000 (Kulzer) contenant des particules de cuivre est déposé à la surface de l’échantillon. Au préalable, une couche d’agent adhésif (Kulzer) est déposée sur les échantillons pour faire adhérer le dépôt technovit 5000.

– c. Enrobage

Les échantillons ont ensuite été enrobés à chaud dans de la résine conductrice Konductomet II pour microscopie électronique. L’enrobage est réalisé avec une machine Struers modèle LaboPress 3. Les échantillons de diamètre 25 mm ont été pressés pendant 10 min à 25 kN à une température de 150°C et refroidis pendant 5 min.

– d. Polissage

Les échantillons sont polis jusqu’au micromètre à l’aide d’une polisseuse automatique Struers modèle Abramin avec disque de 300 mm. Les paramètres de polissage utilisés sont présentés dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Etapes de polissage des échantillons pour l'observation en coupe transversale

Temps (min)	Force (N)	Support
4	200	Papier SiC 1000
4	250	Papier SiC 2400
4	300	Particules diamant 6 μm
4	300	Particules diamant 1 μm

– e. Nettoyage

Les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons pendant 5 min avec de l'acétone, puis dans un nouveau bain avec de l'éthanol. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud pulsé.

– f. Attaque chimique pour les échantillons MEB

Les échantillons ont subi une attaque électrochimique pour mettre en évidence la microstructure granulaire. L'attaque est réalisée avec une source de tension sous un potentiel de 6 V pendant 20-25 s dans de l'acide oxalique. La solution contient 100 g L⁻¹ d'acide oxalique.

– f'. Attaque chimique et polissage pour les échantillons EBSD

Pour l'EBSD, les échantillons sont polis manuellement pendant 20 min avec une solution Struers OP-S contenant des particules de silice de 0.4 μm à laquelle il est ajouté 7% de H₂O₂.

g. Les échantillons sont finalement nettoyés dans un bain à ultrasons avec de l'acétone pendant 5 min, puis dans un bain d'éthanol et enfin dans un bain d'eau distillée. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés à l'argon.

4.1.2 MEB

Les analyses microscopiques ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Philips XLF 30 FEG. Ce microscope possède un canon à émission de champ avec une tension d'accélération de 1-30 kV et une résolution à haute tension inférieure à 8 nm. Le microscope est équipé de détecteurs à électrons secondaires, à électrons rétrodiffusés et permet une ana-

lyse chimique EDS. Les images ont été réalisées avec des électrons secondaires (contraste topographique) avec une tension d'accélération de 10 kV.

4.1.3 EBSD

Les analyses EBSD ont été réalisées avec un microscope modèle XL30FEG de Philips Electronics Instruments Corp. (Mahwah, NJ, USA) équipé avec un détecteur Nordlys I (HKL Technology A/S, Hobro, Denmark). Le logiciel HKL channel 5 Flamenco a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données de diffraction.

Deux structures issues de la base de données du logiciel ont été proposées à Flamenco pour l'indexation des phases rencontrées sous la trace d'usure : une phase cubique à faces centrées [64] correspondant à la phase austénitique d'un acier et une phase cubique centrée correspondant à la phase ferritique. La phase martensitique peut diffracter selon des figures de diffraction très proches de la phase ferritique, et ainsi être indexée selon cette phase.

Une figure de diffraction est réalisée par pas de $0.5 \mu\text{m}$ avec les paramètres suivants : tilt de 70° , tension d'accélération de 25 kV, distance de travail de 17 mm. Pour chaque figure de diffraction analysée, la phase est indexée s'il y a un minimum de dix bandes de Kikuchi correspondant à une des deux phases citées plus haut, sinon le point ne sera pas indexé.

Une simulation Monte Carlo a été réalisée avec le logiciel Casino V2.42 [65] sur un substrat en fer avec des conditions proches de celles employées pour l'analyse EBSD (tension d'accélération de 25 kV et substrat incliné de 70° par rapport à la source d'électron). Cette simulation montre que le volume d'interaction est d'environ 500 nm pour les électrons rétrodiffusés (figure 4.2) et donc que le volume d'interaction est supérieur à la taille de grains présents dans la zone nanocristalline sous la trace d'usure, et dont la taille varie entre 10 et 200 nm.

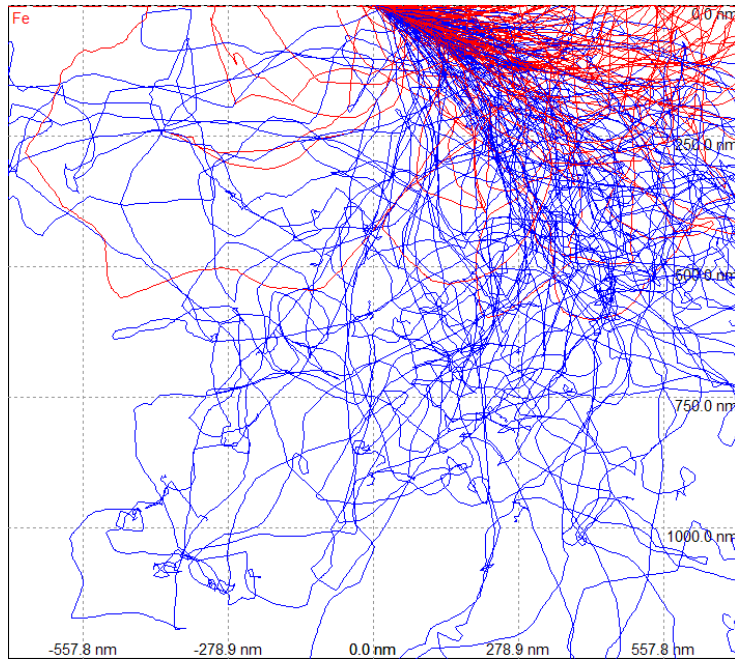


FIGURE 4.2 – Simulation Monte Carlo du volume d'interaction pour les électrons rétrodiffusés (en bleu) et des électrons secondaires (en rouge). Conditions de simulation : angle d'incidence de 70° , tension d'accélération de 25 kV, substrat en fer

4.2 FIB

La zone déformée a été observée avec un microscope Zeiss NVision 40 équipé d'un faisceau ionique confocal avec un faisceau électronique à haute résolution. Le faisceau d'ions gallium permet d'usiner et de polir une face dans l'échantillon et permet également de déposer différents substrats par décomposition de gaz. Le microscope est équipé d'un détecteur à électrons secondaires Everhart-Thornley et d'une colonne Gemini avec un détecteur d'électrons secondaires sélectif en énergie dans la lentille et un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Les conditions électroniques ont été optimisées pour avoir un contraste de grains avec une tension d'accélération entre 1.7 et 1.9 kV. Le contraste de grains ("tunnel channeling") est un contraste pseudo-topographique par lequel les grains sont vus en transparence de la surface. Ce contraste est dû à l'orientation différente des grains. Les observations ont été réalisées en électrons secondaires avec un diaphragme de $60 \mu\text{m}$. Une correction du tilt de 36° et un focus dynamique sont utilisés pour la netteté. Les conditions du faisceau ionique sont définies par le courant de

sortie et le temps pendant lequel le faisceau reste au même endroit. Celles-ci s'expriment de la manière suivante : (I, d_t) . La tension ionique d'accélération est de 30 kV.

La préparation de l'échantillon dans la chambre du microscope commence par la déposition à la surface de l'échantillon d'un dépôt protecteur en carbone d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épais (figure 4.3). Une coupe perpendiculaire à la direction de frottement (indiquée par la double flèche), est ensuite usinée avec le faisceau ionique (27 nA , $800 \mu\text{s}$) à l'extérieur du dépôt jusqu'à une profondeur de $20 \mu\text{m}$ environ. La coupe est réalisée sur une aire trapézoïdale pour dégager plus facilement la matière abrasée, et commence sur le côté le plus éloigné du dépôt protecteur. Les conditions du faisceau ionique sont diminuées en s'approchant du dépôt de carbone (6 nA , $200 \mu\text{s}$). Puis la face est minutieusement polie avec le faisceau (700 pA , $0.4 \mu\text{s}$) jusqu'à obtenir un contraste de grains et pour éviter des artefacts. Un effet de "rideau" sur l'image est l'artefact le plus couramment produit, il est la conséquence du polissage par les ions gallium. Cet artefact se manifeste par la présence sur l'image de vagues orientées dans la direction du faisceau ionique. L'observation de la subsurface est ensuite réalisée sur la coupe dressée qui se trouve face au faisceau électronique et à l'observateur (indiquée par la flèche sur la figure 4.3). Dans ce cas, la coupe est perpendiculaire à la direction de frottement.

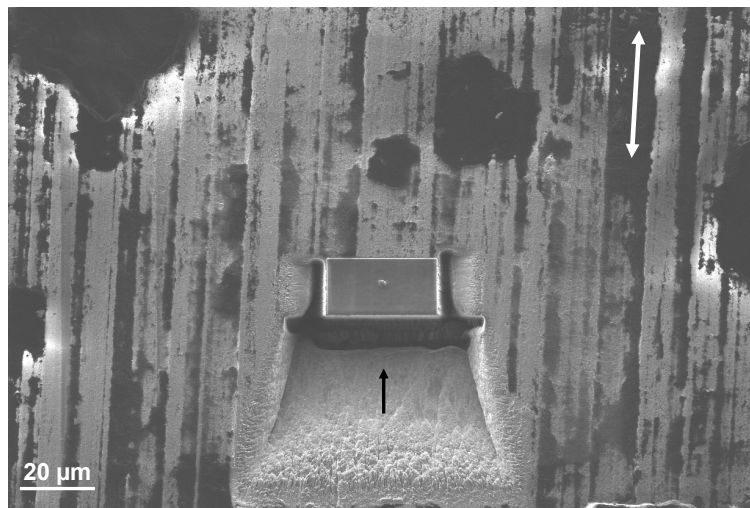


FIGURE 4.3 – Usinage d'une face avec le faisceau ionique pour l'observation de la microstructure sous la trace d'usure

4.3 Résultats : caractérisation de la subsurface par MEB, EBSD et FIB

Les résultats de l'observation de la subsurface après les essais de tribocorrosion sont présentés pour trois techniques instrumentales différentes, le MEB, l'EBSD et le FIB.

4.3.1 MEB

La figure 4.4 montre l'effet du frottement, de la force et du potentiel sur la déformation sous la trace d'usure. L'attaque chimique révèle l'étendue de la déformation. Plus une zone est déformée, plus l'attaque chimique révèle cette zone. Un trait pointillé blanc indique l'étendue de l'attaque chimique pour les deux essais réalisés au potentiel passif -0.5 V. La structure originale de l'acier inoxydable est visible sur la figure 4.4 (a) qui est réalisée hors de la trace d'usure ; il n'y a donc aucune déformation. Les joints de grains sont nettement visibles jusqu'à la surface. La déformation est très légère pour le potentiel cathodique -1 V (figure 4.4 (b)) et cette déformation est confinée aux abords de la trace d'usure dans une zone de moins de 1 μm d'épaisseur. Cependant les joints de grains n'atteignent pas la surface et des bandes de glissement sont visibles, indiquant la formation de m \acute{a} cles de déformation.

La déformation visible sur la figure 4.4 (c) pour l'essai au potentiel passif -0.5 V (avec la même force que l'essai au potentiel cathodique) est d'environ 10 à 20 μm . Elle est donc beaucoup plus importante qu'au potentiel cathodique. La profondeur de déformation n'est pas homogène et varie d'un grain à un autre. Un grain qui n'est pas en contact avec la surface n'est pas déformé, bien qu'il soit à une profondeur équivalente à un autre grain déformé, mais en contact avec la trace d'usure.

La figure 4.4 (d) montre l'effet de la force sur la déformation. La profondeur de déformation est comprise entre 20 et 30 μm pour l'essai à 24 N. Elle peut être comparée avec la figure 4.4 (c) où la force (7 N) est moins de trois fois inférieure et la profondeur de déformation est de 10 à 20 μm .

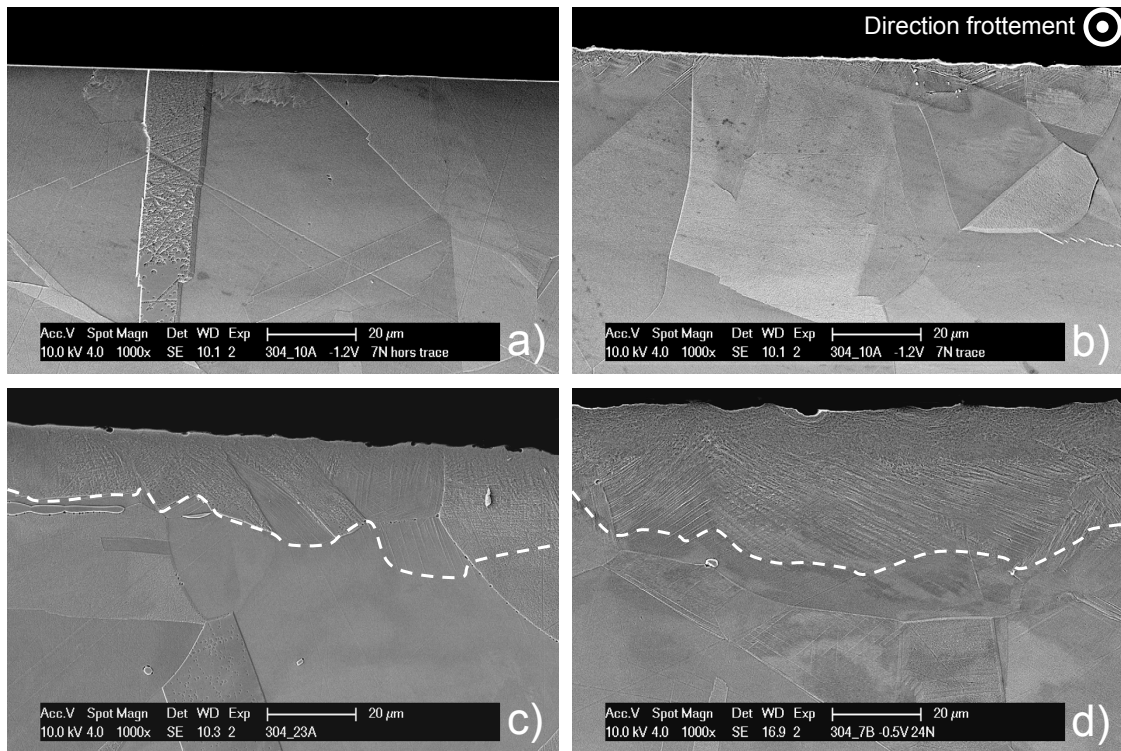


FIGURE 4.4 – Image MEB en coupe transversale de la subsurface des essais de tribocorrosion : (a) hors de la trace ; (b) potentiel cathodique -1 V et force appliquée de 7 N ; (c) potentiel passif -0.5 V et force appliquée de 7 N ; (d) potentiel passif -0.5 V et force appliquée de 24 N

4.3.2 EBSD

Les résultats obtenus avec la technique EBSD sont montrés sur les figures 4.5 et 4.6. La figure 4.5 montre la subsurface en coupe transversale sur toute la largeur de la trace d'un essai réalisé au potentiel passif -0.5 V et sous une force de 7 N. Les trois images différentes de la figure 4.5 montrent, en premier une image MEB en électrons secondaires du lieu de l'analyse EBSD (a), puis une figure de phases (b) suite à l'indexation de celles-ci et une figure de l'orientation des grains (c). L'image en électrons secondaires, bien que réalisée en basse résolution, permet de localiser la zone d'analyse et de faire la distinction entre la trace d'usure et la résine d'enrobage. Sur la figure de phase, la phase en rouge correspond à la phase austénitique alors que celle en bleu correspond à la phase ferritique. Les bourrelets latéraux sont bien visibles et indexés sur les côtés de la trace. La figure d'orientation montre que les grains et les joints de grains sont bien définis hors de la trace d'usure et en profondeur, alors que les grains et les joints de grains en

contact avec la trace d'usure sont beaucoup moins bien définis. Ceci est probablement dû à la très grande déformation que ces grains ont subie lors du frottement.

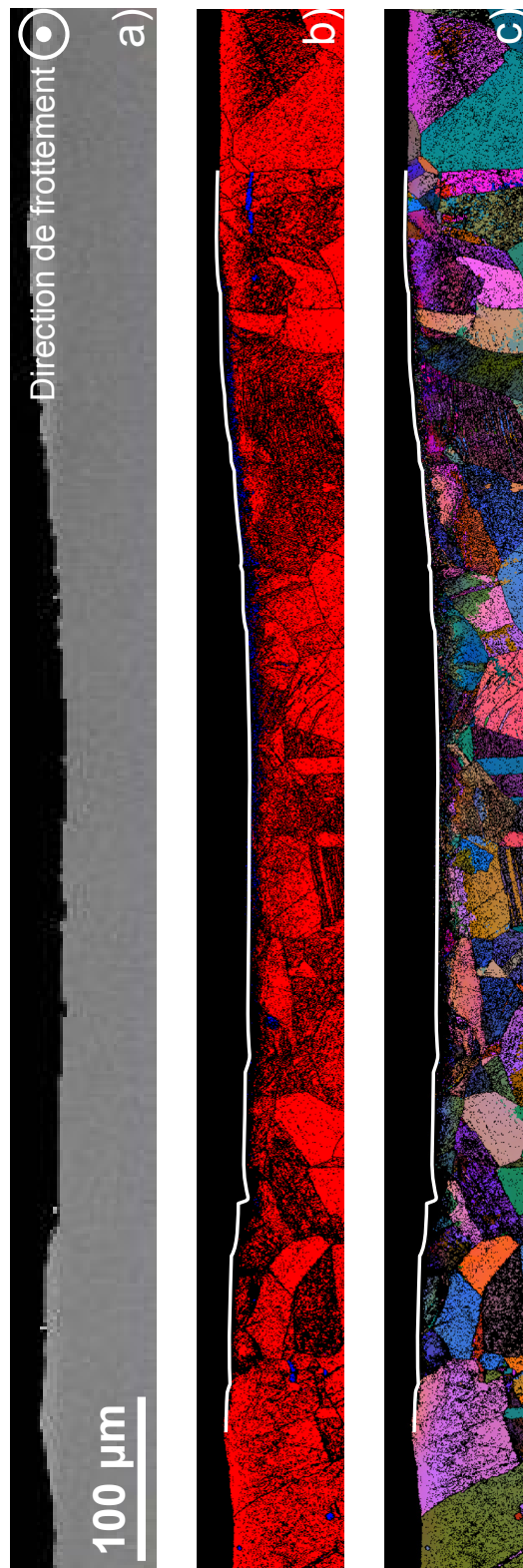


FIGURE 4.5 – Analyse EBSD de la subsurface en coupe transversale de la trace d'usure après essai de tribocorrosion réalisé avec une force appliquée de 7 N et au potentiel passif -0.5 V : (a) image MEB ; (b) indexation des phases (rouge phase cfc - bleu phase cc) ; (c) représentation en angles d'Euler

La figure 4.6 montre un agrandissement de l'image MEB et de la figure d'indexation pour deux conditions différentes de tribocorrosion. Les figures 4.6 (a) et (b) montrent le résultat de l'indexation pour les conditions cathodiques. L'indexation est réalisée jusqu'au bord de la trace d'usure. Ceci n'est pas réalisé pour l'essai dans le domaine passif (figure 4.6 (c) et (d)) où le métal est indexé jusqu'à environ 5 à 10 μm de la trace d'usure.

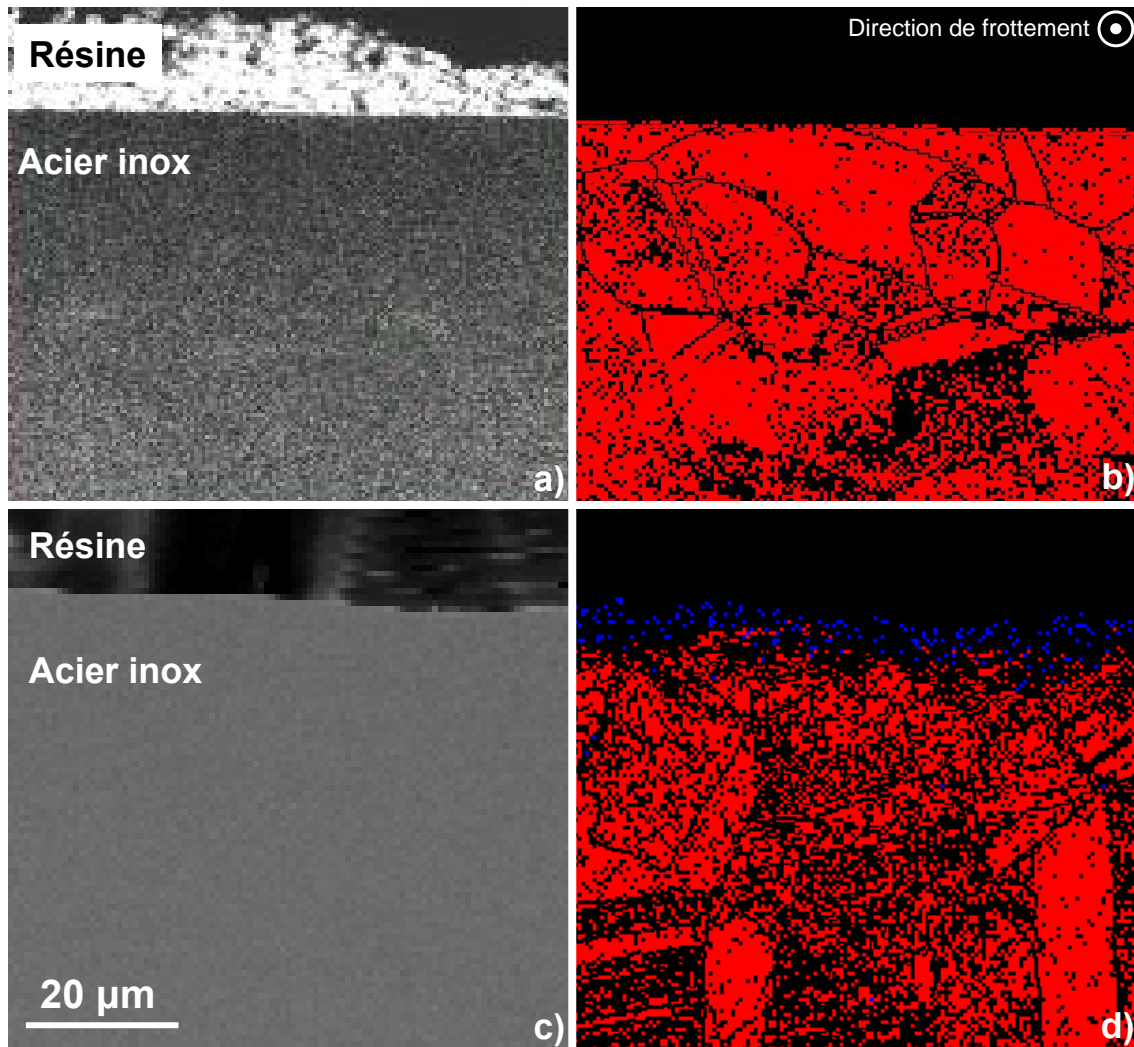


FIGURE 4.6 – Analyse EBSD en coupe transversale. Images MEB et d'indexation de phases (phase rouge cfc - phase bleue cc) sous la trace d'usure après essais de tribocorrosion réalisés avec une force appliquée de 7 N : (a) et (b) potentiel cathodique -1 V ; (c) et (d) potentiel passif -0.5 V

4.3.3 FIB

La figure 4.7 montre une image FIB réalisée hors de la trace d'usure. Les joints de grains sont nettement visibles et les grains, de taille micrométrique, ne sont pas déformés. Les figures 4.8 et 4.9 montrent les images FIB réalisées sous la trace d'usure en coupe transversale sur une largeur d'environ $20\ \mu\text{m}$ pour l'essai cathodique ($-1\ \text{V}$, $7\ \text{N}$) et l'essai passif ($-0.5\ \text{V}$, $7\ \text{N}$). Ces images montrent une multitude de grains nanométriques en subsurface. Les grains initiaux ont donc été grandement affinés par rapport à leur taille initiale (environ $30\ \mu\text{m}$) de la figure 4.7. La zone dans laquelle sont confinés les nano-grains est beaucoup plus restreinte et contenue dans les premiers μm sous la trace d'usure pour l'essai au potentiel cathodique, alors que dans le domaine passif, la zone varie entre $3-4\ \mu\text{m}$ jusqu'à environ $7-8\ \mu\text{m}$. Un affinement similaire des grains a été observé dans des processus de déformation plastique sévère par Mishra [66].

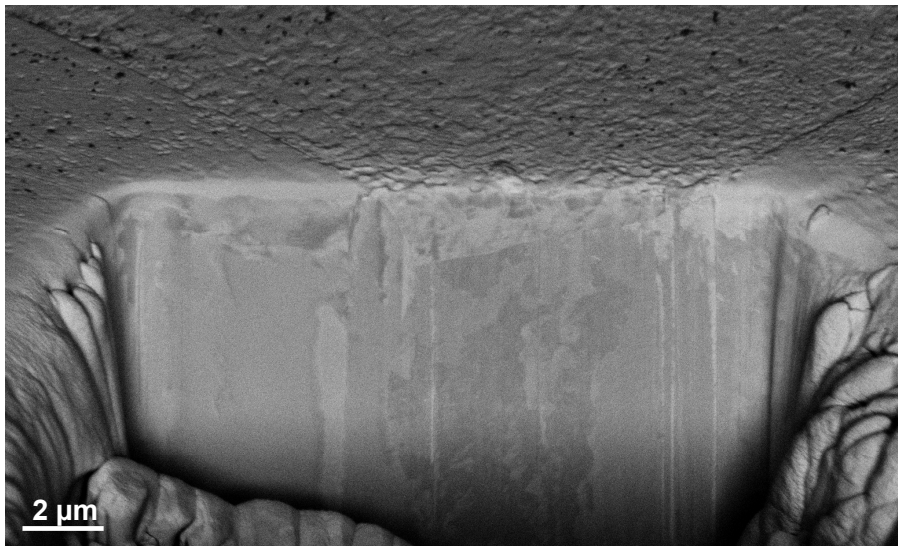


FIGURE 4.7 – Coupe FIB du matériau de base (acier inoxydable 304L)

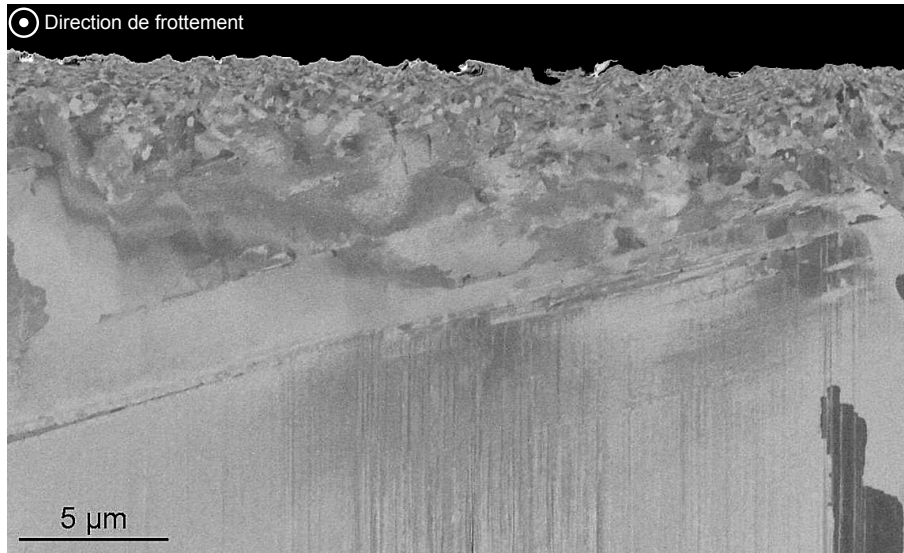


FIGURE 4.8 – Coupe transversale sous la trace d’usure d’un essai de tribocorrosion réalisé avec une force appliquée de 7 N et au potentiel cathodique -1 V

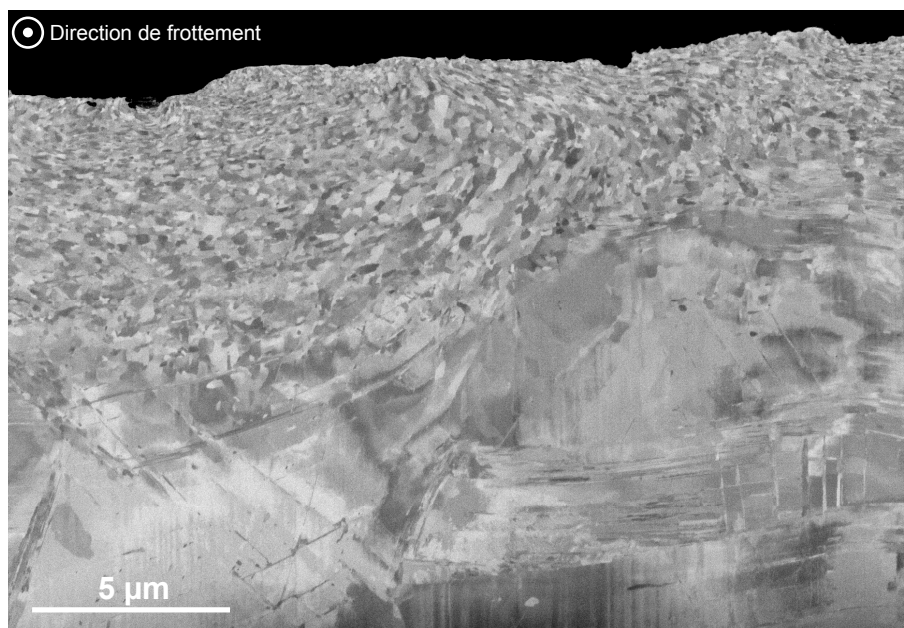


FIGURE 4.9 – Coupe transversale sous la trace d’usure d’un essai de tribocorrosion réalisé avec une force appliquée de 7 N et au potentiel passif -0.5 V

La figure 4.10 montre la subsurface en coupe longitudinale (dans le sens de la trace d’usure) de l’essai réalisé au potentiel passif. Les nano-grains sont alignés suivant une direction préférentielle depuis la surface jusque dans la profondeur et semblent être inclinés dans la direction de frottement. Cette orientation diminue avec la profondeur. D’autre part le mouvement de frottement s’effectue à chaque cycle dans le sens opposé, ce qui signifie que cet alignement

préférentiel résulte du dernier passage. Cela suppose que la couche nanocristalline est facilement et hautement déformable.

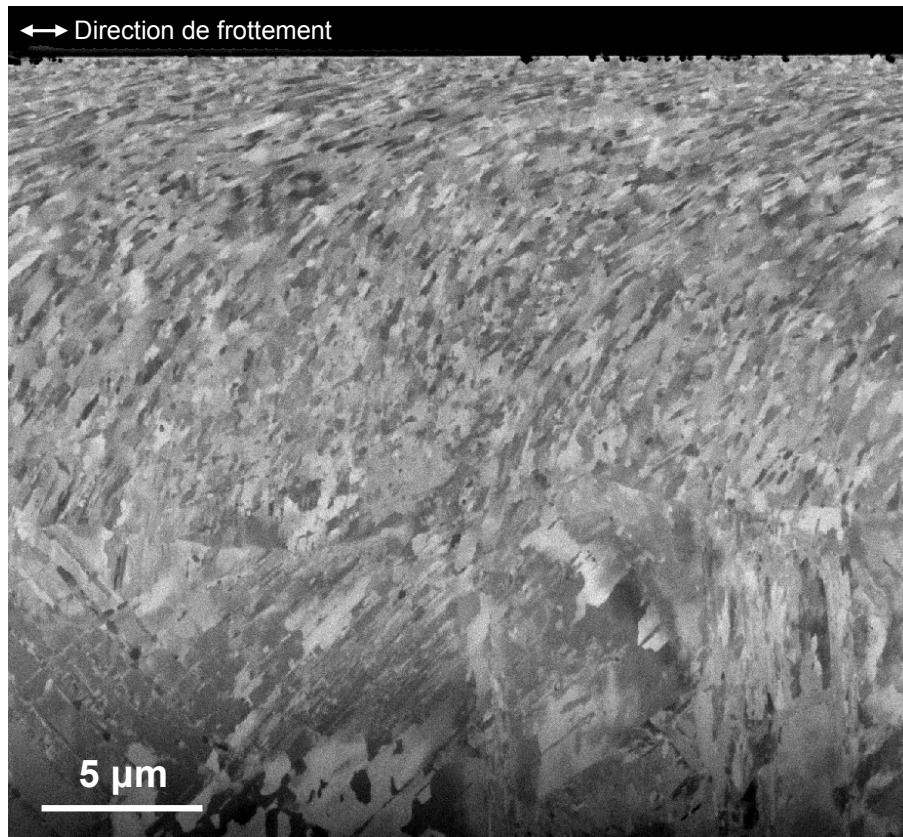


FIGURE 4.10 – Coupe longitudinale sous la trace d'usure d'un essai de tribocorrosion réalisé avec une force appliquée de 7 N et au potentiel passif -0.5 V

La taille moyenne des grains est représentée sur la figure 4.11 en fonction de la profondeur. Cette taille a été déterminée sur une bande d'environ 5 µm de large à deux endroits différents des images des figures 4.8 et 4.9. Elle a été déterminée en traçant sur les images des lignes horizontales et parallèles à différentes profondeurs depuis la surface ; puis en faisant le ratio entre la longueur des lignes et le nombre d'intersections de ces lignes avec les joints de grains. Les joints de grains ont été déterminés par les différences de tonalités de gris d'un grain à un autre. Une incertitude réside dans l'identification précise des joints de grains, cependant la répétabilité en deux endroits différents est bonne. Cette analyse montre un affinement des grains en se rapprochant de la trace d'usure. La taille des grains au contact de la trace d'usure est identique pour les essais dans le domaine cathodique et le domaine passif. Par contre, la taille

augmente plus rapidement avec la profondeur pour l'essai au potentiel cathodique (après 2 μm depuis la trace d'usure) que pour l'essai au potentiel passif (après 6 μm).

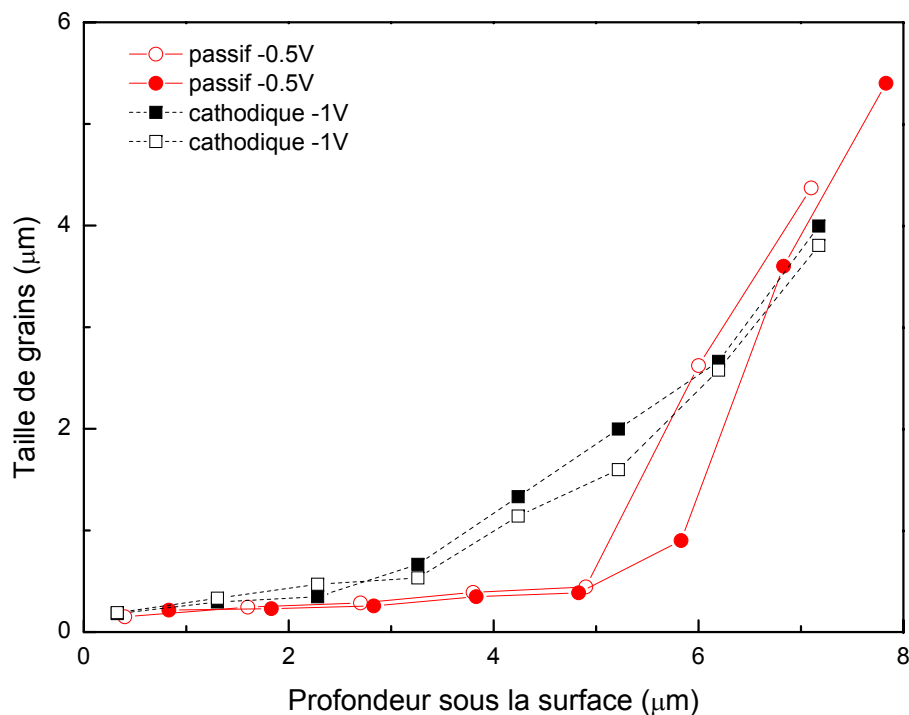


FIGURE 4.11 – Taille moyenne des grains sous la trace d'usure des essais de tribocorrosion réalisés avec une force appliquée de 7 N et aux potentiels : cathodique -1 V ; passif -0.5 V

4.4 Comparaison des techniques d'observation

Les techniques utilisées pour l'investigation de la déformation en subsurface montrent des résultats cohérents les uns avec les autres. En effet, les trois techniques utilisées mettent en évidence une déformation importante pour les essais réalisés dans le domaine passif, et beaucoup plus faible pour ceux réalisés dans le domaine cathodique. Cependant, la nature de l'observation et l'étendue de la déformation observée dépendent de la technique employée. Chaque technique a révélé certaines particularités de la zone. Le MEB a mis en évidence la formation de mâcles, dans les bords de la trace pour les essais dans le domaine cathodique (figure 4.4 (b)) et sous la première zone hautement déformée pour les essais dans le domaine passif (sous le trait pointillé blanc de la figure 4.4 (c)). L'EBSA a mis en évidence le taux et la profondeur de déformation en se basant sur un critère géométrique et donc dépourvu de l'appréciation humaine. Le FIB a révélé la structure de la zone hautement déformée, et ceci à une plus large échelle que ne peut

le faire le MET. De plus, la structure peut être analysée de manière quantitative sur une zone représentative (figure 4.11). Il est à noter qu'aucune fissure n'a été observée par les différentes techniques. Les avantages et les inconvénients de ces techniques sont comparés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

TABLE 4.3 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'observation de la subsurface

Techniques	Echelle d'observation	Avantages	Inconvénients
MEB	μm	Grande zone d'observation Observation des mâcles Observation rapide	Préparation d'échantillon longue Attaque mal contrôlée
EBSD	μm	Grande zone d'observation Critère géométrique	Préparation d'échantillon Observation longue
FIB	$\text{nm} - \mu\text{m}$	Analyse quantitative Résolution Contraste Pas de préparation échantillon	Artéfact possible Technique d'observation complexe

La déformation est étendue pour le potentiel passif -0.5 V et la force de 7 N sur environ 10 à 20 μm sur les images MEB. L'analyse EBSD montre qu'une zone comprise entre 5 et 10 μm n'est pas indexée sous la trace d'usure. L'épaisseur de cette zone non-indexée correspond assez précisément à l'épaisseur de la zone visible sur les images FIB contenant les nano-grains. La non indexation avec la technique EBSD résulte probablement du fait que plusieurs nano-grains diffractent ensemble dans cette zone et que la figure de diffraction produite par ces nano-grains ne correspond pas à une figure connue et indexable par le logiciel HKL. Ces trois techniques ont également montré que l'étendue de la déformation était beaucoup plus réduite dans le domaine cathodique ; le MEB montre une déformation inférieure au μm et cette déformation n'est pas observable avec l'EBS, alors que le FIB montre clairement que des nano-grains sont présents dans le premier μm sous la trace d'usure. Ces différences entre MEB, EBSD et FIB sont probablement dues à la meilleure résolution que le FIB permet d'atteindre par rapport aux deux autres techniques.

Les images FIB ont montré que les grains (initialement d'environ $30\ \mu\text{m}$) étaient grandement affinés dans la zone déformée et qu'ils étaient compris dans des tailles allant de 10 nm jusqu'à 200 nm. Cet affinement s'est produit pour les essais réalisés dans le domaine cathodique (-1 V) et pour ceux réalisés dans le domaine passif (-0.5 V). L'étendue de la déformation est différente, et ceci montre que le potentiel a un effet important. Par ailleurs, une augmentation de la force (de 7 à 24 N) provoque une augmentation de la déformation comme cela pouvait être pressenti.

Les observations réalisées sur le système modèle montrent que la subsurface est composée de nano-grains très similaires à ceux observés sur les tubes Aurore après les essais de tribocorrosion réalisés en eau pressurisée (figure 2.15). Leurs subsurfaces est également composée de grains d'une centaine de nanomètres.

4.5 Conclusion

Cette étude instrumentale a montré que toutes les techniques utilisées pour l'observation de la subsurface fournissent des résultats cohérents les uns avec les autres. Les techniques utilisées ont montré qu'elles pouvaient apporter des informations sur la déformation sur des zones d'observation plus larges que le MET ; elles sont complémentaires les unes avec les autres. Ces zones d'observation peuvent être d'environ $20\ \mu\text{m}$ de large pour le FIB et aller jusqu'à la largeur de la trace pour l'EBS. Le FIB permet d'avoir un très bon contraste d'image, de distinguer les nano-grains et d'obtenir ainsi une information quantitative de la subsurface. Ceci a permis de montrer un affinement de la structure granulaire sous la trace d'usure. La taille des grains est comprise entre 10 et 200 nm. Pour cela, le FIB est la technique privilégiée pour l'étude du potentiel dans le chapitre suivant. Comme montré auparavant par Bidiville [9], le potentiel a un rôle important sur la déformation. La zone déformée est beaucoup plus faible dans le domaine cathodique que dans le domaine passif. Une étude du potentiel sur une étendue plus large, réalisée au chapitre suivant, est nécessaire pour comprendre son rôle.

Chapitre 5

Effet du potentiel sur la déformation en subsurface après essai de tribocorrosion à température ambiante

Ce chapitre présente l'effet du potentiel sur la déformation en subsurface des essais de tribocorrosion. Pour cela, des essais de tribocorrosion sont réalisés dans les domaines cathodique, actif et passif de potentiel de l'acier inoxydable 304L. Un film passif est présent dans le domaine passif alors qu'il n'y a pas de film dans les domaines cathodique et actif. La déformation en subsurface est investiguée avec le FIB. Les observations réalisées précédemment ont montré que le potentiel a d'une part une influence sur l'usure (chapitre 3), et d'autre part qu'il pouvait avoir une grande importance sur la déformation (chapitre 4). L'usure et la déformation en subsurface sont présentées dans le but de vérifier s'il existe une corrélation éventuelle entre les deux.

5.1 Méthodes expérimentales

Les tests de tribocorrosion ont été préalablement présentés au chapitre 3 et sont réalisés sur le tribomètre KT06 avec la suppression du bras supérieur. Ceci a eu pour conséquence la stabilisation du système et de la force normale.

Les potentiels des essais de la série 2 menée pour étudier son influence sur la déformation, sont choisis dans trois zones distinctes du domaine de potentiel ; dans les domaines : cathodique (-2 V), actif (-0.84, -0.79, -0.74 V) et passif (-0.5, -0.15, 0, 0.45 V).

Les volumes d'usure sont déterminés par la méthode décrite et les relations 2.1 et 2.2 données au chapitre 2. La déformation est observée en subsurface à l'aide de coupes transversales réalisées au FIB suivant la procédure décrite au chapitre 4. Ceci permet de dresser une face dans la trace d'usure de largeur et de profondeur égales d'environ 20 μm , puis d'observer la microstructure par un effet de "tunnel channeling".

5.2 Résultats

5.2.1 Volume d'usure

Les volumes d'usure ont été présentés dans le tableau 3.4 (chapitre 3) et sont montrés à la figure 5.1 en fonction du potentiel pour deux nombres de charge limite ($n=2$ dans le cas d'une dissolution active, et $n=2.9$ dans le cas d'une dissolution passive), dont l'usure chimique et mécanique est directement proportionnel. Le potentiel a une influence sur le volume d'usure total, mais peu sur le volume d'usure mécanique. L'usure totale est la plus faible dans le domaine cathodique alors que celle-ci est plus importante dans les domaines actif et passif. L'usure la plus importante se trouve au potentiel de -0.5 V juste après le pic actif.

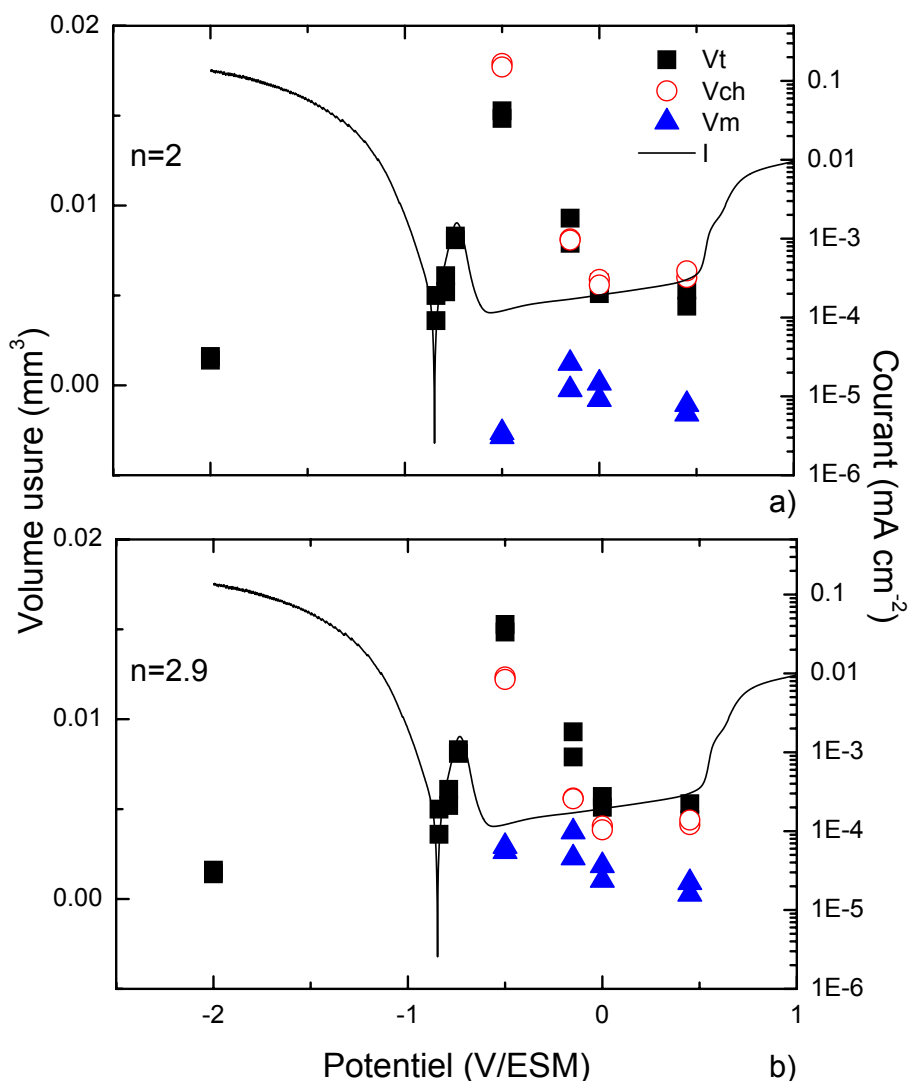


FIGURE 5.1 – Courbe de polarisation et volume d’usure après essai de tribocorrosion : (a) nombre de charge $n=2$; (b) nombre de charge $n=2.9$

5.2.2 Déformation en subsurface

La figure 5.3 montre les coupes FIB hors de la trace d’usure (a), au potentiel cathodique -2 V (b), et au potentiel actif -0.79 V (c). Les grains, hors de la trace d’usure, sont micrométriques et ne présentent pas de recristallisation. La subsurface des essais au potentiel cathodique et actif montrent une déformation en subsurface de l’ordre du micromètre. Dans cette zone de haute déformation, les grains sont recristallisés et ont une taille de la centaine de nanomètres.

La figure 5.4 montre les coupes réalisées aux potentiels passifs. La zone de déformation est plus étendue en profondeur que pour les essais dans le domaine cathodique et actif et s’étend sur

environ $5-7\ \mu\text{m}$. Les grains sont également recristallisés dans cette zone, et la taille des grains est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les grains recristallisés dans la zone hautement déformée sont parfois orientés sous la surface, suivant des lignes de courant en forme de U, comme cela est montré pour le potentiel $-0.5\ \text{V}$ à la figure 5.2. Les extrémités du U correspondent aux pointes de la surface ou aux points les plus hauts laissés par le sillon de frottement. Les creux entre ces pointes définissent un profil en U.

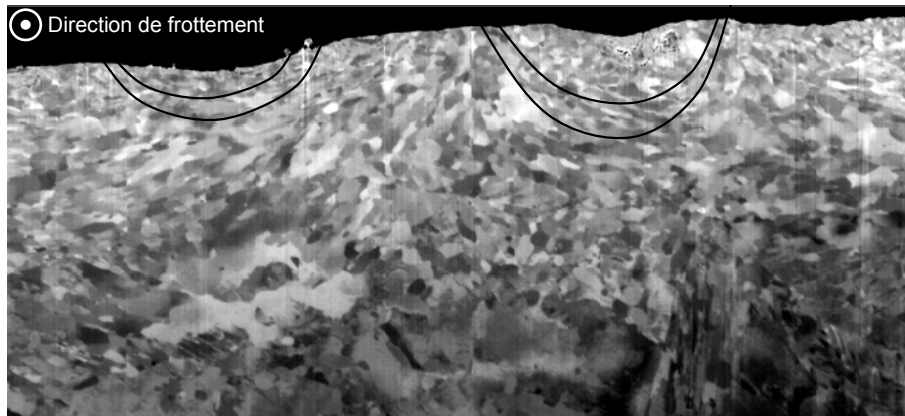


FIGURE 5.2 – Coupe transversale FIB sous la trace d'usure d'un essai de tribocorrosion réalisé au potentiel $-0.5\ \text{V}$. Les traits noirs indiquent l'orientation locales des nano-grains suivant des lignes de courant

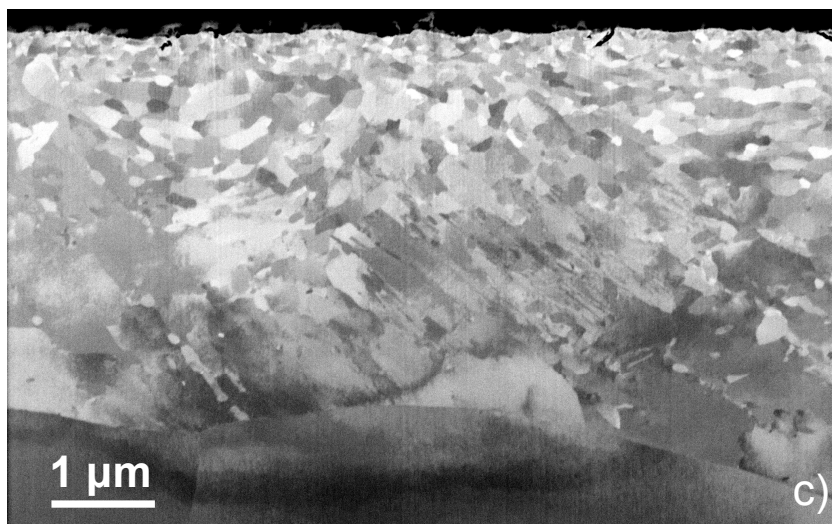
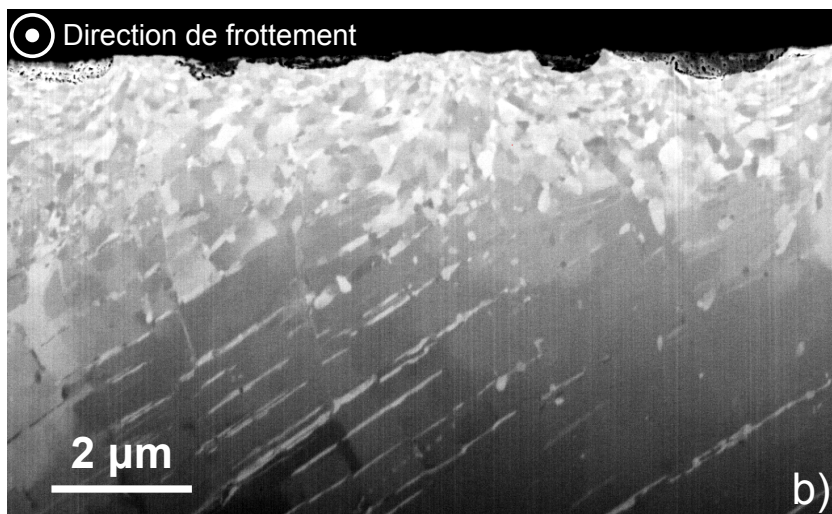
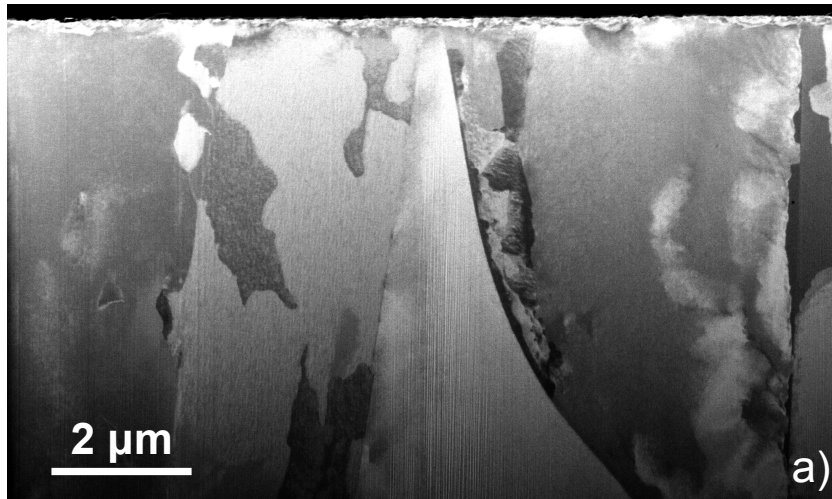


FIGURE 5.3 – Coupe transversale FIB : (a) hors de la trace d'usure réalisé au potentiel actif -0.79 V ; (b) sous la trace d'usure d'un essai de tribocorrosion réalisé au potentiel cathodique -2 V ; (c) sous la trace d'usure d'un essai de tribocorrosion réalisé au potentiel actif -0.79 V

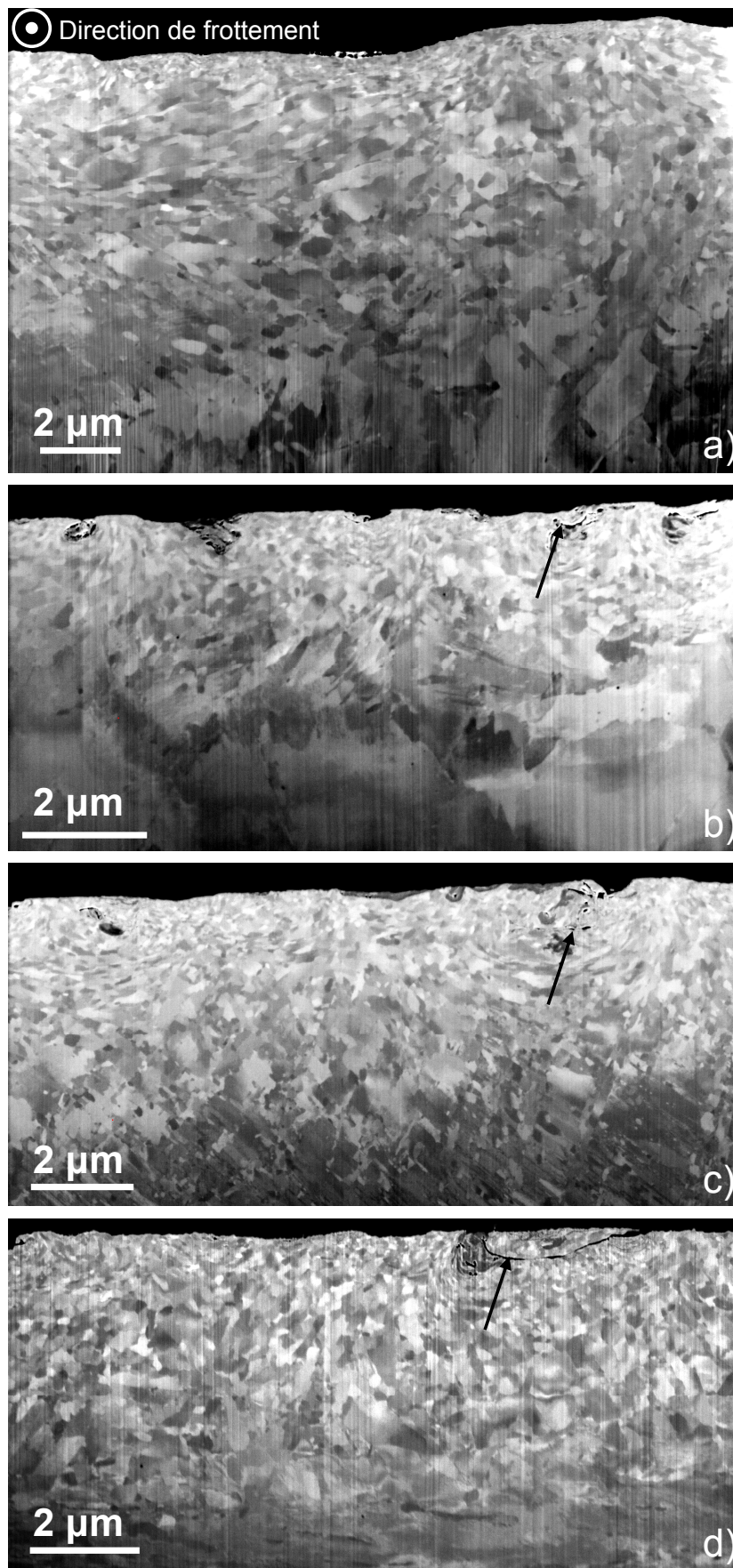


FIGURE 5.4 – Coupes transversales FIB sous la trace d'usure d'essais de tribocorrosion réalisés à différents potentiels passifs : (a) -0.5 V ; (b) -0.15 V ; (c) 0 V ; (d) 0.45 V

La figure 5.5 montre la taille moyenne des grains en fonction de la profondeur sous la trace d'usure. Cette analyse est réalisée à partir des images des figures 5.3 et 5.4 suivant la méthode décrite et utilisée au chapitre 4. L'analyse est réalisée pour chaque potentiel sur une moitié de la largeur des images soit environ 4 à 5 μm , et est répétée sur l'autre moitié. La répétabilité sur une même image et sur une largeur de 4 μm est satisfaisante. L'affinement des grains est observé quel que soit le potentiel appliqué, mais l'étendue de la zone contenant des grains de tailles moyennes égales ou inférieures à 100 nm varie avec le potentiel. En effet, cette zone est comparable pour les essais dans le domaine cathodique et le domaine actif, elle s'étend sur 3 μm environ. Cette zone est plus étendue pour les potentiels passifs et est comprise entre 5 et 7.5 μm environ.

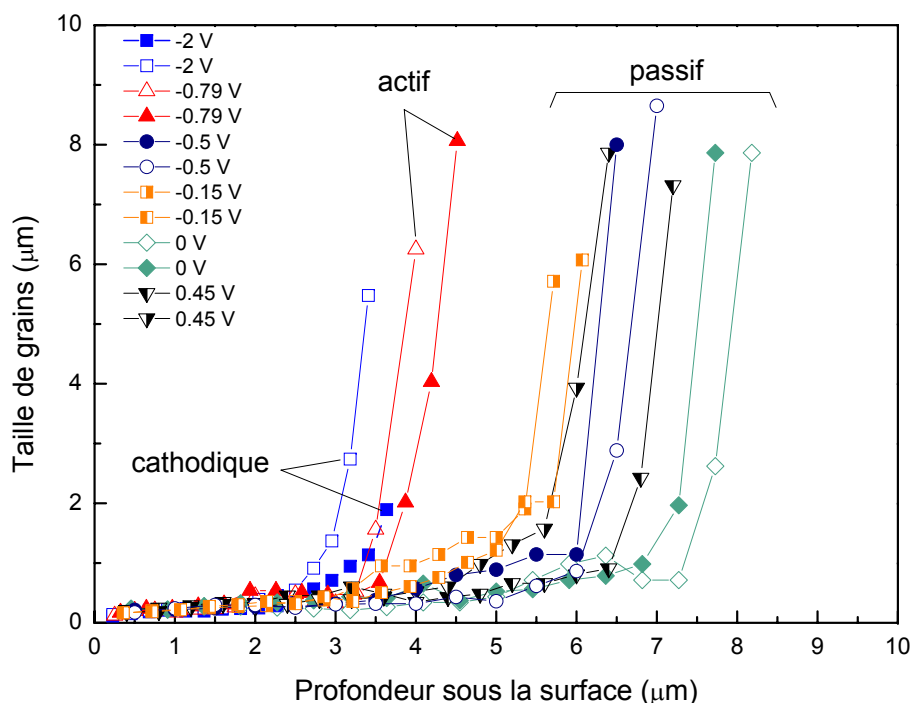


FIGURE 5.5 – Taille moyenne des grains en fonction de la profondeur sous la trace d'usure des essais de tribocorrosion réalisés pour les potentiels : cathodique -2 V ; actif -0.79 V ; passifs -0.5, -0.15, 0 et 0.45 V

5.3 Discussion

– Effet du film passif

Les coupes FIB montrent que la zone contenant des grains inférieurs ou d'environ 100 nm est équivalente en profondeur dans les domaines cathodique et actif alors qu'elle est plus importante environ d'un facteur 2 dans le domaine passif. Cependant, la variation du potentiel dans le domaine passif n'a pas d'effet identifiable sur l'étendue de la zone qui s'étend entre 5 et 7.5 μm environ suivant les potentiels dans ce domaine. Par conséquent le film passif à la surface est le principal responsable de l'augmentation de la zone contenant l'affinement des grains.

D'après Rigney [67], la source de dislocations se trouve à la surface où le cisaillement est à son maximum. Les dislocations ont alors la possibilité de se mouvoir dans la partie basse ou vers la surface comme montré à la figure 5.6. La surface est libre dans les cas cathodique et actif, alors qu'il y a la présence d'un film passif dans le domaine passif. Ainsi, les dislocations peuvent s'annihiler à la surface lorsqu'il n'y pas le film et s'accumulent derrière en sa présence. En effet, Viguiier [68] et Scukin [69] ont montré qu'un film pouvait être une barrière aux dislocations. D'autre part, Bidiville [9] et Favero [8] ont proposé que le film passif puisse également être une source de dislocations et engendre ainsi un plus grand nombre de défauts, donc une recristallisation accrue.

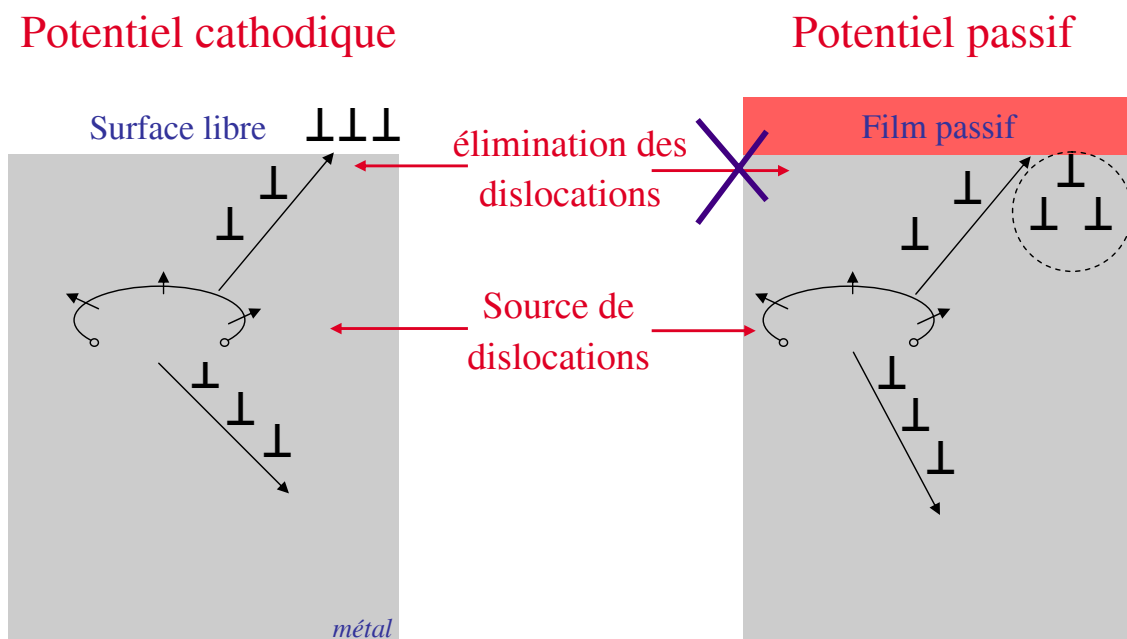


FIGURE 5.6 – Effet du film passif sur les dislocations

– Mécanisme d'usure

Les coupes FIB ne montrent pas de grandes fissures en subsurface. Les quelques fissures identifiées par des flèches sur les figures 5.4 (b), (c) et (d) sont très petites ; elles ne permettent pas d'expliquer l'usure par un mécanisme de délamination, car elles ne débouchent pas à la surface. De plus, dans le cas où des fissures auraient permis la délamination du matériau, il y aurait eu formation de débris d'usure et ceux-ci seraient apparus dans la cellule électrochimique à la suite des tests de tribocorrosion. Or, ces débris n'ont pas été observés.

Le mécanisme d'usure n'est pas clairement identifié, mais un mécanisme de nano-usure par détachement des grains nanométriques recristallisés semblable à celui proposé par Büscher [11] est envisageable. En effet, les nano-grains sont orientés suivant des lignes d'écoulement plastique. Ceci laisse à penser qu'ils ont subi de grands déplacements (à l'échelle nanométrique) et donc qu'ils ont pu se déplacer entre la surface et le fond de la zone contenant les nano-grains. Rigney [70] a montré, avec une simulation de dynamique moléculaire, que les atomes de cuivre dans un contact non-lubrifié étaient complètement mélangés entre la pièce et la contre-pièce. Il est alors concevable que ce mélange entre les nano-grains puisse s'être produit lors des essais de tribocorrosion réalisés ici. Grâce à ce mélange, les nano-grains ont pu s'oxyder à la surface dans les cas de potentiel appliqué passif et les liaisons intergranulaires ont pu ainsi se fragiliser. A la suite de cette oxydation, les nano-grains peuvent se retrouver plus en profondeur, toujours grâce au mélange. En suivant ce parcours de déplacement entre la surface et la profondeur, la cohésion de l'ensemble a inévitablement diminué au cours du malaxage de la zone. En conséquence les nano-grains pourraient se détacher lors d'une ultime apparition à la surface et participer à l'usure de manière beaucoup plus importante dans le cas passif, où il y a une oxydation, que dans le cas cathodique où il n'y a pas d'oxydation. Ceci expliquerait les quantités d'usure différentes dans le domaine cathodique et dans le domaine passif.

– Relation déformation-usure

La figure 5.7 montre la profondeur maximum à laquelle des grains d'une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$ sont présents sous la surface en fonction du volume mécanique d'usure et du volume total d'usure. Aucune corrélation évidente ne peut être établie entre la taille de la microstructure, représentative de la déformation, et le volume d'usure. Ceci signifie qu'il n'y a très probablement

pas de relation simple entre la déformation en subsurface et l'usure. Si le principal mécanisme d'usure était un mécanisme d'usure par délamination, il serait très probable que la profondeur de déformation soit liée à l'usure. Par contre, si le mécanisme d'usure se fait par un arrachage des nano-grains de la surface [11, 71], il paraît raisonnable qu'il n'y ait pas de corrélation entre profondeur de déformation et usure. Ceci est corroboré par les images FIB en coupe qui montrent qu'il y a des nano-grains dans le contact pour toutes les conditions de potentiel étudiées et ceux-ci sont très probablement un facteur déterminant pour l'usure.

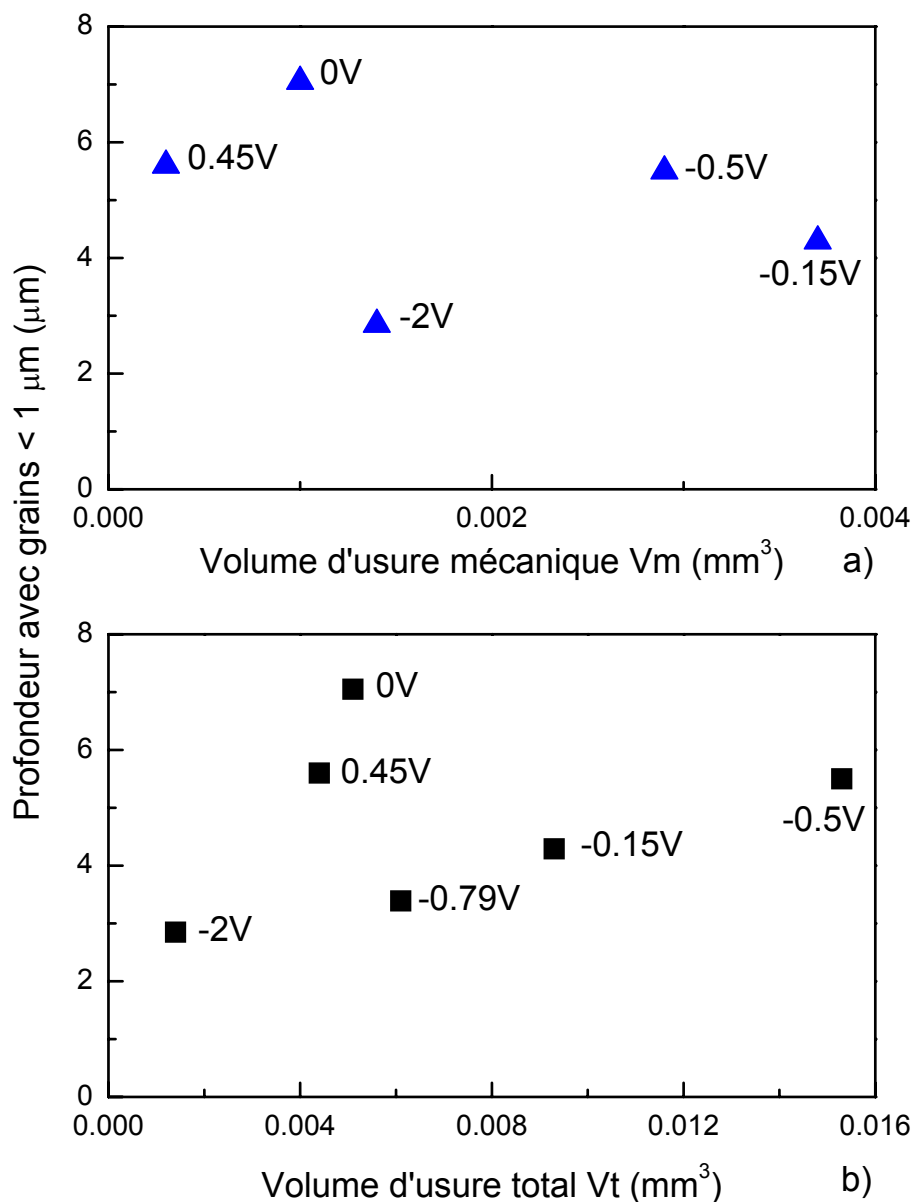


FIGURE 5.7 – Profondeur maximum sous la trace de frottement avec la présence de grains d'une taille inférieure au micromètre en fonction du volume d'usure : (a) mécanique ; (b) total

– Relation système modèle - essais en eau pressurisée

La subsurface des essais de tribocorrosion, réalisés à température ambiante et sur le simulateur Aurore en eau pressurisée (voir figure 2.15), est composée de nano-grains. Le phénomène de recristallisation et d'affinement des grains est donc indépendant de la température (pour les températures étudiées : ambiante et 300°C) à laquelle les essais sont menés. De plus, la profondeur de la zone recristallisée est du même ordre de grandeur : 3-7 μm à la température ambiante, de 3-4 μm dans l'eau pressurisée pour l'essai KD15 et d'environ 5 μm pour l'essai KD 26 [72].

Les essais KD15 et 26 sont issus de la thèse de Kaczorowski et testé dans de l'eau à H 6.9 (300°C, 154 bars). Les tubes, en acier inoxydable 304L, ont été sollicités pendant 70 h en impact plus glissement. Cette cinématique est détaillée au chapitre 6. La fréquence orbitale est de 10 Hz et comporte 15 impacts par cycle pour l'essai KD15, et 200 impacts par cycle pour l'essai KD26. La force normale est de 10 N pour l'essai KD15 et de 15 N pour le KD26.

Il faut noter que les essais réalisés à température ambiante sur le tribomètre KT06 sont plus contraignants mécaniquement que sur le simulateur Aurore dans l'eau pressurisée. En effet la contrainte maximum des essais à température ambiante est d'environ 1000 MPa pour une force normale de 7 N, alors que les essais en eau pressurisée subissent, d'après Kaczorowski [1], une contrainte maximum de 60 MPa environ pour une force normale de 15 N.

La comparaison des usures pour les essais à température ambiante et dans l'eau pressurisée doit être réalisée à partir du coefficient d'usure pour tenir compte des différences en force et en distance parcourue entre les essais. Pour cela, le volume d'usure est normalisé par la distance parcourue et la force appliquée. La figure 5.8 montre ces coefficients d'usure calculés pour les essais à température ambiante de la figure 5.7 (b), et pour les essais KD15 et KD26 réalisés en eau pressurisée. Ils sont plus élevés, de trois ordres de grandeur, pour les essais à température ambiante qu'en eau pressurisée, malgré des profondeurs de déformation similaires. Les essais à température ambiante représentent donc un cas limite où l'usure est accélérée. Aucune corrélation entre déformation et usure n'a été montrée par ces tests. De ce fait, il paraît peu probable qu'il y ait une relation entre déformation et usure pour des essais où l'usure est moins sévère, comme ceux réalisés dans l'eau pressurisée sur le tribomètre Aurore. Ceci

confirme, à plus grande échelle, qu'il n'y a pas de corrélation directe entre déformation et usure. D'autres facteurs tels que la pression de contact, l'épaisseur et la nature de l'oxyde, jouent probablement un rôle prépondérant.

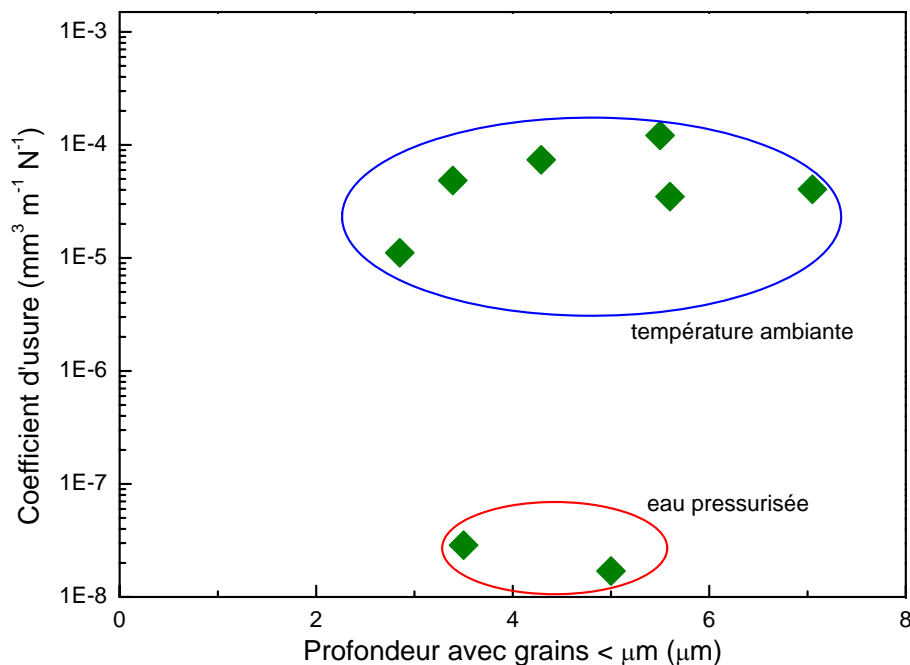


FIGURE 5.8 – Coefficients d'usure en fonction de la profondeur maximum sous la trace de frottement avec la présence de grains d'une taille inférieure au micromètre pour les essais de tribocorrosion réalisés à température ambiante et dans l'eau pressurisée

5.4 Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre qu'une recristallisation est présente en subsurface de tous les essais de tribocorrosion réalisés, quel que soit le domaine de potentiel appliqué. La recristallisation provoque un affinement des grains et les nano-grains observés sont compris entre 10 et plusieurs centaines de nanomètres. L'étendue de la zone recristallisée est dépendante de la présence ou de l'absence d'un film passif à la surface. En effet, la zone recristallisée (avec des grains d'une taille inférieure au micromètre) s'étend sur 5-7 μm pour les essais aux potentiels passifs et pour lesquels il y a la présence d'un film à la surface des échantillons. Cette zone est plus restreinte en absence de film d'oxyde, pour les essais dans les domaines cathodique et actif, où l'étendue de la zone recristallisée est de 3 μm environ.

Il a également été observé que la variation du potentiel dans le domaine passif n'influence pas l'étendue de la déformation de manière significative. Ceci indique que le potentiel impose la présence ou l'absence d'un film à la surface, mais n'influence pas la déformation en subsurface, alors que la présence du film détermine l'étendue de la zone recristallisée. Ceci montre que le contrôle de l'état de surface des échantillons, et donc la présence ou non d'une couche d'oxyde à la surface, permet de contrôler l'étendue de la zone recristallisée. Par ailleurs, il n'a pas été observé de corrélation évidente, pour les essais d'usure accélérée sur le système modèle, entre déformation en subsurface et usure. Par conséquent, cette observation indique qu'il n'existe pas de relation entre déformation et usure pour les essais dans l'eau pressurisée qui sont moins sévères en terme de coefficient d'usure.

Chapitre 6

Essais en eau pressurisée

Ce chapitre traite de la corrosion et tribocorrosion en eau pressurisée. Les dispositifs expérimentaux ainsi que les mesures réalisées sont exposés. Ces mesures sont réalisées par le centre technique d'Areva sur le tribomètre Aurore dans l'eau à haute température 300°C et à haute pression 150 bars (eau pressurisée). Ce chapitre décrit le simulateur Aurore électrochimie, les matériaux, les conditions expérimentales des essais, les réponses électrochimiques obtenues et leurs interprétations.

Le simulateur Aurore électrochimie permet d'appliquer en eau pressurisée des sollicitations mécaniques particulières entre un tube et une bague avec un contrôle et une mesure électrochimique simultanés. Deux mesures (réponses électrochimiques) différentes sont exploitées à partir d'un même essai de tribocorrosion. D'abord la mesure de la cinétique d'oxydation sans frottement, puis la mesure de la réponse électrochimique en période de frottement. Un essai potentiostatique, avec différents sauts de potentiel et sans frottement, complète les mesures de la cinétique d'oxydation et montre l'effet du potentiel sur celle-ci.

La cinétique d'oxydation est décrite par la loi parabolique d'oxydation. L'effet de différents paramètres est étudiés sur le comportement cinétique et en tribocorrosion. Les paramètres étudiés sont : le pH, le matériau, l'état de surface et la géométrie de l'échantillon. Ils permettent de conclure de leurs influences.

6.1 Méthodes expérimentales

6.1.1 Tribomètre Aurore électrochimie

Le tribomètre Aurore électrochimie est un simulateur représentant les conditions rencontrées dans un réacteur à eau pressurisée (REP) lors du frottement d'un crayon de grappe dans sa carte de guidage. Cette situation est simulée d'une part par le contact concentrique entre un tube (représentatif du crayon) et une bague (représentative de la carte) et d'autre part par l'environnement sévèrement corrosif qui contient de l'eau à la pression de 154 bars et à la température de 300°C. La composition chimique de l'eau est représentative de celle du milieu REP : elle contient de la lithine et de l'acide borique. Par contre, le tribomètre Aurore opère en l'absence de radioactivité et ne représente pas l'aspect médiateur de neutrons.

Le tribomètre est constitué de deux parties principales et d'un mât mobile sur lequel est fixé le tube alors que la bague est fixe. Une vue tridimensionnelle est donnée à la figure 6.1. Le mât est fixe à ses deux extrémités. La partie supérieure assure le centrage de la partie supérieure du mât. La partie inférieure lui sert d'encastrement.

La bague est maintenue dans un support rigide qui permet la mesure des forces de contact entre le tube et la bague. La partie inférieure contient l'ensemble de l'instrumentation (2 capteurs à courants de Foucault Kaman et 2 capteurs piezo-résistifs) ainsi que le système d'excitation par électro-aimants.

Les sollicitations entre le tube et la bague peuvent être de plusieurs natures, notamment du glissement, des impacts et des impacts plus du glissement. Ces sollicitations sont assurées par le dispositif d'excitation du tube. Celui-ci est constitué par quatre paires d'électro-aimants positionnés dans le plan médian disposés à 90° les uns des autres. Chaque couple d'électro-aimants est piloté indépendamment par une chaîne constituée d'une carte de génération de fonction et d'un amplificateur de puissance. Ces amplificateurs permettent le pilotage sur une large bande de fréquences et acceptent également une consigne continue. La sollicitation principalement utilisée est le glissement continu. Le tube (bleu) de la figure 6.2 (a) vient en contact de la bague (vert) et effectue un mouvement orbital dans la bague, le centre du tube matérialisé par le point noir suit le mouvement décrit par les flèches rouges. La sollicitation en

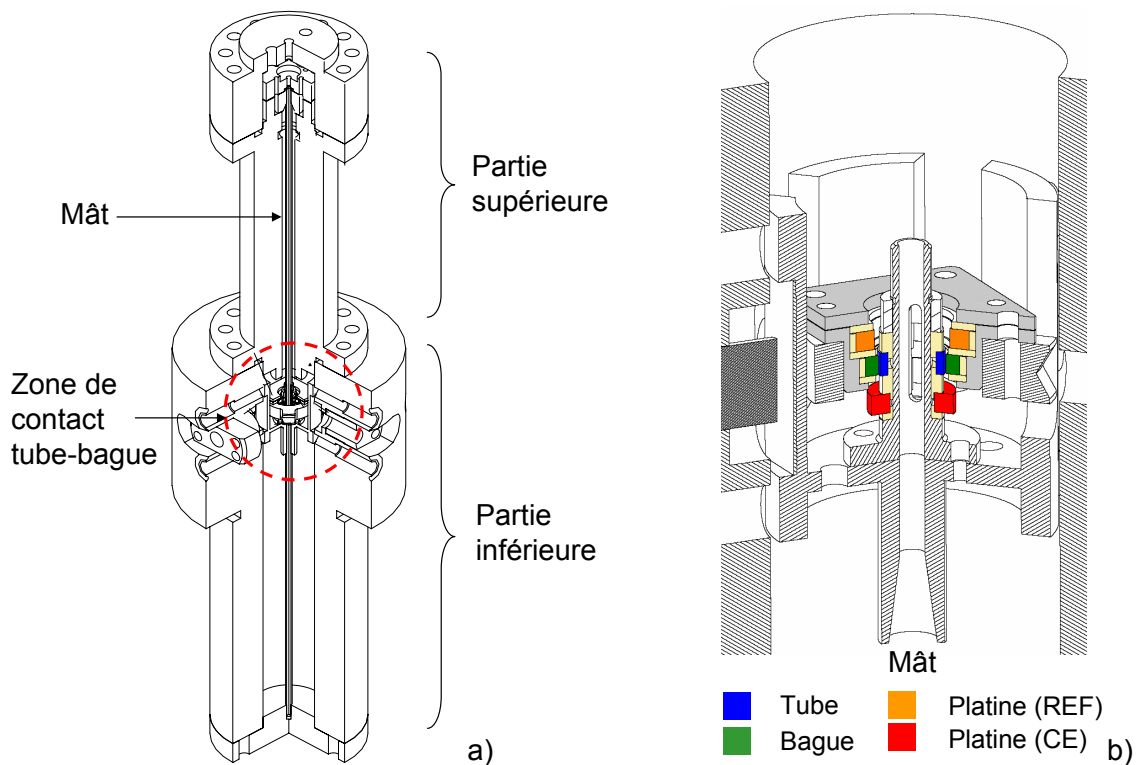


FIGURE 6.1 – Vue tridimensionnelle d’Aurore : (a) Vue d’ensemble ; (b) Vue de la zone de contact entre le tube et la bague

l’impact est réalisée de telle sorte que, sans rebond, le tube vient en contact normal avec la bague. Ce contact est schématisé à la figure 6.2 (b), et le tube est présenté pour deux positions (1 et 3) d’impact différentes. La sollicitation en impact plus glissement se réalise en superposant des impacts au mouvement de glissement. L’application aux électro-aimants de signaux composés de deux fréquences permet d’obtenir ces cinématiques. Une basse fréquence entretient le mouvement orbital et une seconde fréquence permet de rompre périodiquement le contact et introduit des impacts. Le résultat est une succession d’impacts obliques avec glissement, le tube est présenté pour deux positions (1 et 3) à la figure 6.2 (c).

Instrumentation électrochimique

Le tribomètre Aurore électrochimie est équipé d’une cellule électrochimique à trois électrodes représentée schématiquement à la figure 6.3 ainsi que d’une boucle de circulation du milieu. Il est ainsi possible de mesurer et de contrôler le potentiel et le courant de l’électrode de travail et de contrôler le milieu environnant par la boucle. La cellule électrochimique est

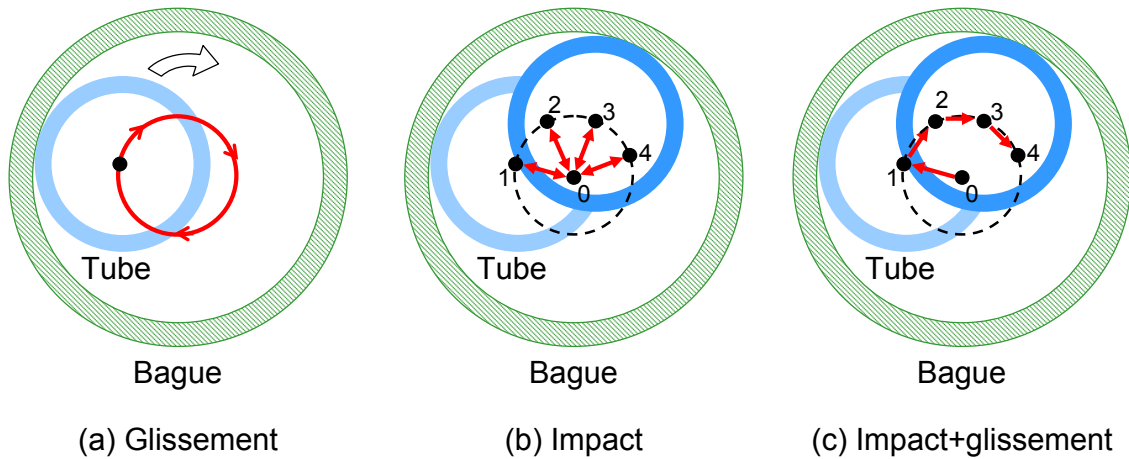


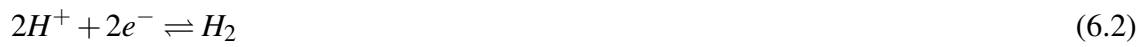
FIGURE 6.2 – Sollicitations mécaniques entre le tube et la bague dans le tribomètre Aurore : (a) glissement continu ; (b) impact ; (c) impact+glissement

composée d'une contre-électrode en platine et les électrodes de travail peuvent être soit le tube, soit la bague ou les deux. Lorsque seulement une électrode de travail est utilisée, la contre-pièce est en alumine. Le tube et la bague sont couplés lorsqu'ils sont raccordés simultanément en tant qu'électrode de travail. Les électrodes de travail sont raccordées au potentiostat par un fil de même matériau gainé avec du téflon. Les électrodes sont isolées électriquement les unes des autres par des pièces de zircone. Toutefois, l'étanchéité n'est pas parfaite entre la pièce en zircone et le tube : de l'eau peut s'infiltrer à l'intérieur du tube et donc oxyder les parois internes. Ceci a pour conséquence que la surface de l'électrode de travail correspond à la surface totale du tube (interne et externe ainsi que l'épaisseur de la paroi). Cette géométrie peut introduire des effets de chute ohmique par lesquels le potentiel à l'intérieur de l'électrode diffère de celui à l'extérieur. Le potentiel réel, E (V), est différent du potentiel appliqué E_{app} . Celui-ci est diminué de la chute ohmique par la relation :

$$E = E_{app} - RI \quad (6.1)$$

avec R (Ω) la résistance ohmique et I (A) le courant. La résistance ohmique est proportionnelle à la résistivité de l'électrolyte, à la distance entre l'électrode de travail et celle de référence. Elle dépend aussi de l'effet masquant exercé par la contre-pièce (effet de la géométrie). La bague se trouve dans une configuration similaire à celle du tube, et de l'eau peut également s'infiltrer entre la bague et son support.

L'électrode de référence est une bague en platine dont la réaction d'électrode est la réduction du proton et correspond à l'équation :



Les potentiels réversibles de la réduction du proton sont donnés dans le tableau 6.1 pour les trois pH étudiés à haute température et haute pression.

TABLE 6.1 – Potentiel réversible de l'électrode à hydrogène en fonction du pH à 300°C et 150 bars.

pH	$E_{rev}(V)$
5.2	-0.72
6.9	-0.91
7.9	-1.02

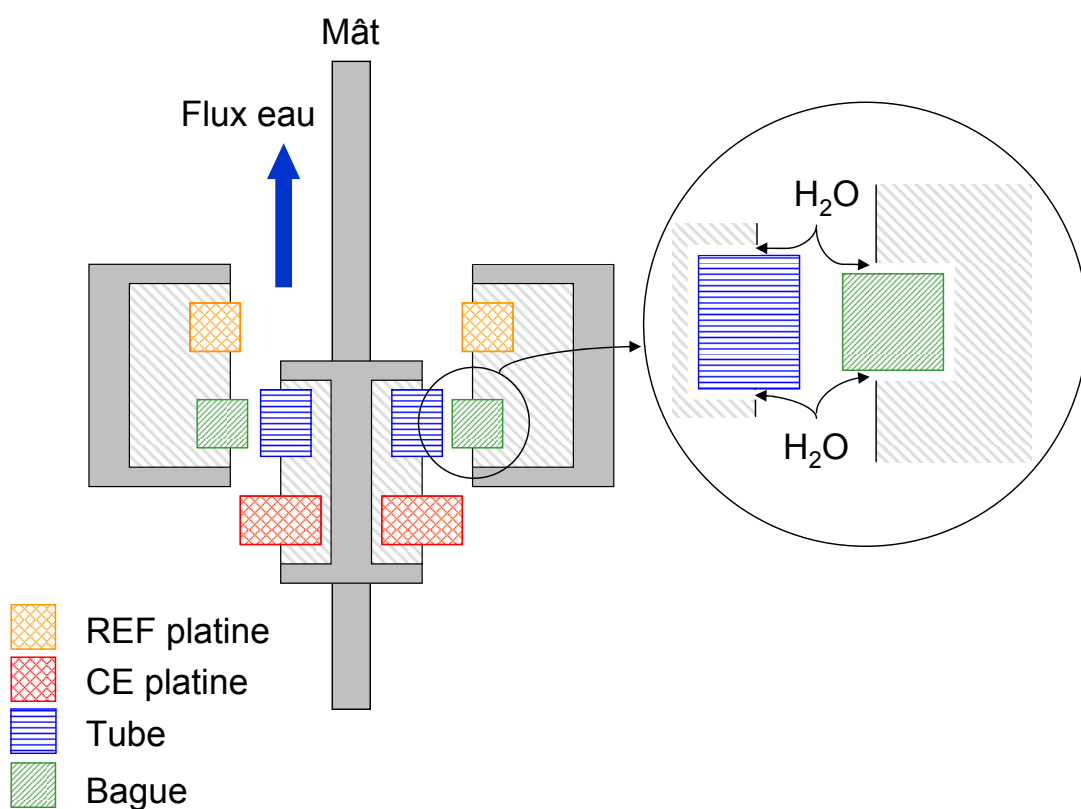


FIGURE 6.3 – Schéma de la cellule électrochimique sur Aurore

L'eau circule dans une boucle en titane (figure 6.4) qui contient entre 30 et 50 L. La boucle et le simulateur Aurore forment ainsi un circuit fermé. L'eau circule continuellement dans le simulateur, sans toutefois être renouvelée, avec un débit d'environ 5 L h^{-1} . Elle est à la température de 300°C et à la pression de 154 bars. Le pH, la conductivité, la teneur en oxygène, et la teneur en hydrogène de l'eau sont mesurés en continu. La teneur en gaz est calculée en fonction de sa pression partielle dans la boucle.

Une carte National Instrument pilotée par une interface Labview recueille les mesures du potentiostat Tacussel PRT 10.05 et du pHmètre. Les mesures du courant I, du potentiel E, des forces ainsi que les propriétés du milieu peuvent alors être tracées en fonction du temps. Ces données sont stockées sous forme de fichiers texte ou excel. La mesure du courant pour les différents essais réalisés doit être extraite de ces fichiers par la méthode décrite en annexe B et les résultats sont analysés dans la suite de ce chapitre.

6.1.2 Milieu environnant

L'eau utilisée dans Aurore électrochimie est représentative du milieu primaire des centrales nucléaires. Elle contient du bore sous forme d'acide borique H_3BO_3 et du lithium sous forme de lithine LiOH qui permet de réguler le pH. Le pH à 300°C est donné dans le tableau 6.2 en fonction des différentes teneurs en acide borique et en lithine.

TABLE 6.2 – Composition chimique de l'eau à 300°C

$\text{pH}_{300\text{C}}$	Acide borique (ppm)	Lithine (ppm)
5.2	2000	0
6.9	1200	2
7.9	0	2.2

6.1.3 Echantillons

Les échantillons utilisés sont un tube et une bague. Le tube a un diamètre extérieur de 9.7 mm, un diamètre intérieur de 7.7 mm et une hauteur de 3.5 mm. L'aire totale du tube est de 247 mm^2 (en considérant les surfaces : interne 85 mm^2 , externe 107 mm^2 et les bords 55 mm^2). La



FIGURE 6.4 – Photographie de la boucle en titane contenant le fluide en circulation dans le simulateur Aurore électrochimie

bague a un diamètre intérieur de 10.7 mm, un diamètre extérieur de 15.1 mm et une hauteur de 3 mm. La surface totale de la bague est de 421 mm² (en considérant les surfaces : interne 101 mm², externe 142 mm² et les bords 178 mm²).

Les tubes utilisés sont en acier inoxydable 304L ou 316L nitruré optimisé, ou en alumine. Dans un souci d'alléger la dénomination dans la suite du manuscrit, le terme 316L nit sera employé pour désigner l'alliage 316L nitruré optimisé. Les tubes en acier inoxydable sont des tronçons de crayons de grappe. L'acier inoxydable 304L est celui utilisé pour les essais de tribocorrosion à température ambiante et décrit au chapitre 3. Les tubes sont testés pour deux états de surface différents : brut de fabrication ou poli. Le polissage est effectué d'abord avec une toile de polissage 1000, puis avec une solution de particules diamantées de 6 μm, puis de

1 μm . Les échantillons en acier inoxydable 316L ont subi un traitement d'optimisation et de nitruration de surface. Celle-ci est obtenue dans un plasma contenant : 10% H_2 , 20% N_2 et 70% CH_4 à la pression de 1.4 mbars, pendant 56 h à 420°C . Ce traitement augmente la dureté de l'acier, sans précipitation de nitrure, sur environ $30\ \mu\text{m}$ de profond à environ 1600 Hv comme montré à la figure 6.6. La couche traitée selon ce procédé montre deux zones distinctes d'environ $15\ \mu\text{m}$ chacune (figure 6.5) : (a) externe riche en N et pauvre en C, (b) interne riche en C et pauvre en N.

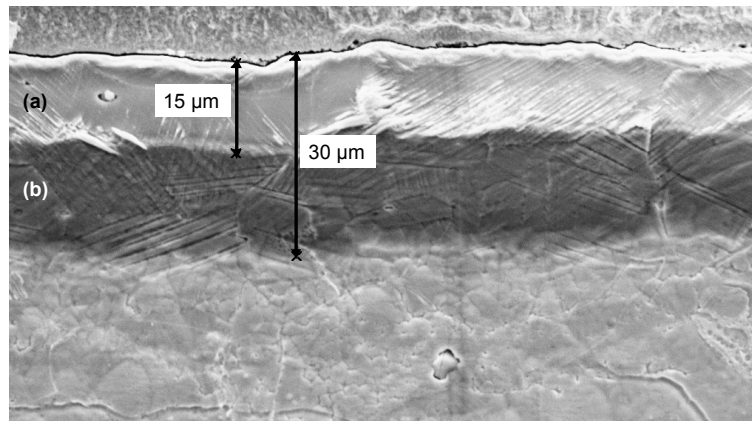


FIGURE 6.5 – Métallographie de l'acier inoxydable 316l nitruré optimisé sur une profondeur de $30\ \mu\text{m}$: (a) zone riche en N et pauvre en C ; (b) zone riche en C et pauvre en N [73]

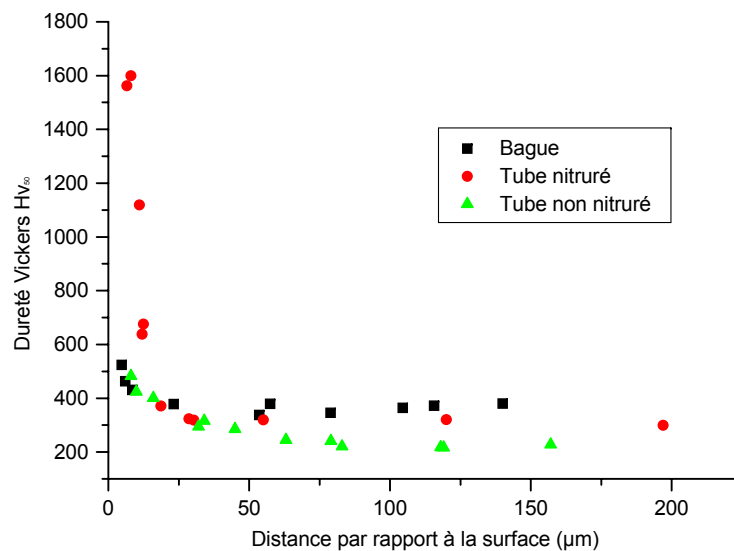


FIGURE 6.6 – Microdureté Vickers sous 50g sur les coupes d'un tube, d'une bague et d'un tube nitruré [1]

Les bagues utilisées sont en acier inoxydable 304L ou en alumine. Elles sont usinées dans des cartes de guidage lorsqu'elles sont en 304L. Les bagues en alumine sont fournies par Unicorp et utilisées avec l'état de surface de livraison. Le module d'Young est d'environ 390 GPa.

6.1.4 Effort mécanique et contact

Les sollicitations mécaniques imposées dans le tribomètre Aurore pour cette étude correspondent à du glissement. Au cours d'un cycle de frottement en glissement, le tube qui se situe dans la bague vient en contact de celle-ci et effectue un mouvement orbital dans la bague. Il n'y a pas de décollement du tube à la fin du mouvement orbital et les cycles s'enchaînent sans interruption pendant toute la séquence de frottement. La contrainte engendrée par la sollicitation mécanique est calculée à partir de la théorie de Hertz pour les couples de matériaux utilisés lors des essais de tribocorrosion. Le résultat du calcul est montré dans le tableau 6.3 pour deux couples tube/bague ; pour un tube en 304L contre une bague en alumine, et pour un tube en 316L nit contre une bague en 304L.

TABLE 6.3 – Contact mécanique entre le tube et la bague selon la théorie de Hertz

Contact	Module ré- duit (GPa)	Force (N)	P_{moy} (MPa)	P_{max} (MPa)	τ_{max} (MPa)	Profondeur τ_{max} (μm)
Tube(304L) Bague(Al_2O_3)	290	1	11	17	0.5	47
Tube(316Lnit) Bague(304L)	220	10	3.8	4.8	1.5	170

6.1.5 Déroulement des essais Aurore électrochimie

– Courbe potentiostatique

Un essai (EC10) avec des sauts de potentiel en mode potentiostatique a été réalisé avec Aurore électrochimie sur une bague en acier inoxydable 304L dans un milieu à pH 6.9. Les potentiels appliqués sont successivement de 0, 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 V/Pt. Le potentiel et le courant sont enregistrés tout au long de l'essai, et ceci permet de déterminer les cinétiques d'oxydation en fonction du potentiel.

– Essai de tribocorrosion JP

Les essais JP1 à JP11 ont été polarisés à 200 mV par rapport à la référence au platine et ont été soumis aux séquences de frottement les unes à la suite des autres, environ trois heures après la passivation. La figure 6.7 montre les séquences de frottement et de polarisation imposées. Le potentiel est laissé libre pendant la montée en température, puis un potentiel cathodique de -1V est appliqué pendant 10 min. Ce nettoyage cathodique est suivi d'une période à potentiel libre de deux heures pendant laquelle est effectué un cycle de rotation du tube dans la bague. Après deux heures à potentiel libre, une polarisation anodique de 200 mV est appliquée pendant laquelle les séquences de frottement sont réalisées. Les séquences de frottement réalisées sont :

- 3 fois 1 cycle
- 1 fois 10 cycles
- 1 fois 100 cycles
- 1 fois 1000 cycles (uniquement pour les essais JP6, 7, 8bis et 12)

(Les échantillons sont donc sollicités 113 fois pour certains et 1113 fois pour les autres pendant la polarisation anodique). Le potentiel est à nouveau laissé libre après les séquences de frottement et pendant la descente en température et pression. L'essai JP12 a suivi la même séquence de frottement que les autres essais, mais au potentiel anodique de 0.015 V. Les essais JP sont sollicités mécaniquement en glissement continu à une fréquence de 1 Hz et une force de 1 N.

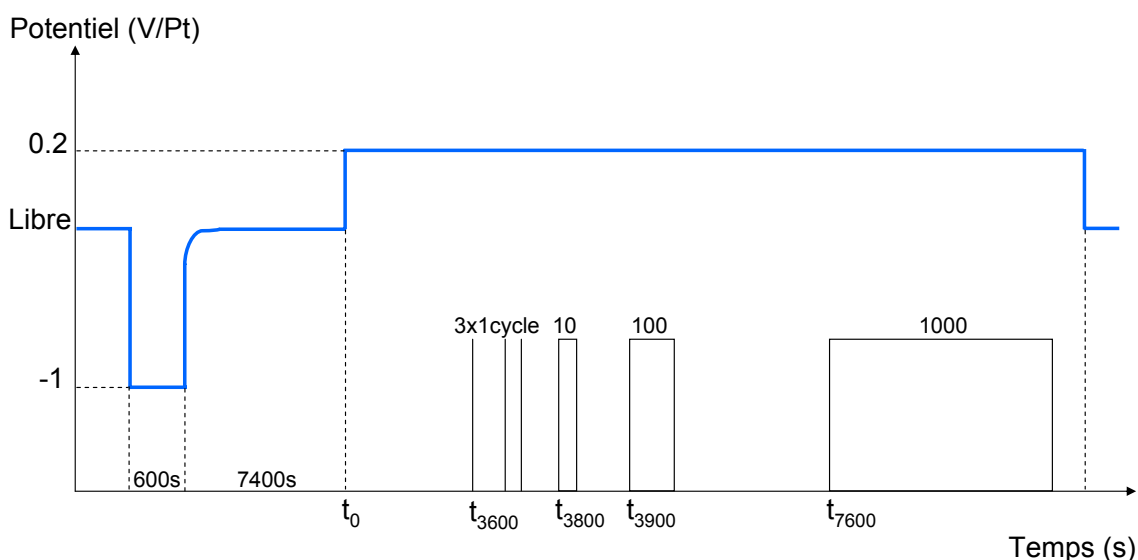


FIGURE 6.7 – Sollicitations mécaniques des essais JP1 à JP12 et séquence de polarisation imposée

– Essai de tribocorrosion EC12

L'essai de tribocorrosion EC12 est réalisé entièrement au potentiel libre. L'essai EC12 est sollicité en glissement pendant 70 heures sur un quart de la circonférence du tube avec une force de 10 N. Cette série de frottement est ensuite répétée sur le quart opposé également pendant 70 h.

6.1.6 Conditions expérimentales des essais réalisés

Le tableau 6.4 récapitule les conditions expérimentales pour les essais effectués. Dans l'ordre des colonnes, il apparaît : le nom de l'essai (1), les matériaux du tube (2) et de la bague (3), l'état de surface du tube (excepté pour l'essai JP8bis où il s'agit de l'état de surface de la bague) (4), le pH de la solution (5), le potentiel anodique appliqué par rapport à l'électrode au platine (6), les séquences de frottement avec le nombre de cycles effectués (7), et enfin la force de contact appliquée pendant le frottement (8).

TABLE 6.4 – Conditions expérimentales pour les essais réalisés sur Aurore électrochimie

Essai	Tube	Bague	Etat de surface	pH	Potentiel (V/Pt)	Nbr de cycles	Force (N)
JP1	304L	Al ₂ O ₃	polie	6.9	0.2	1	1
JP3	304L	Al ₂ O ₃	polie	6.9	0.2	3x1, 10, 100	1
JP4	304L	Al ₂ O ₃	polie	7.9	0.2	3x1, 10, 100	1
JP5	304L	Al ₂ O ₃	brut	7.9	0.2	3x1, 10, 100	1
JP6	304L	Al ₂ O ₃	brut	7.9	0.2	3x1, 10, 100, 1000	1
JP7	316L nit	Al ₂ O ₃	brut	7.9	0.2	3x1, 10, 100, 1000	1
JP8bis	Al ₂ O ₃	304L	brut	7.9	0.2	3x1, 10, 100, 1000	1
JP10	304L	Al ₂ O ₃	polie	5.2	0.2	3x1, 10, 100	1
JP11bis	304L	Al ₂ O ₃	polie	5.2	0.2	3x1, 10, 100	1
JP12	304L	Al ₂ O ₃	polie	5.2	0.015	3x1, 10, 100, 1000	1
EC12	316L nit	304L	brut	6.9	OCP	2 x 70 h	10

Il est à noter que la solution n'est pas changée d'un essai à l'autre lorsqu'il s'agit d'essais se succédant dans des conditions de pH identiques. Par exemple, la solution mise en place pour l'essai JP4 à pH 7.9 est la même pour tous les essais réalisés jusqu'à l'essai JP8bis inclus. Les tubes sont soumis à une expertise post-essai pour visualiser leur surface après frottement et

comprendre le comportement de la surface dans le contact tribologique. Les données des essais sont enregistrées et discutées plus loin dans ce chapitre. Elles permettent de déterminer les constantes d'oxydation, et d'étudier le comportement en tribocorrosion en fonction des différents paramètres d'études suivants :

- l'état de surface du tube : poli ou non poli
- la géométrie de l'échantillon : tube ou bague
- la composition chimique de la solution : pH 5.2, 6.9 ou 7.9
- la nature de l'alliage, acier inoxydable 304L ou 316L nit
- le nombre de cycles de frottement : cent et mille cycles.

6.2 Cinétique d'oxydation

La cinétique d'oxydation est déterminée à partir de la réponse électrochimique Aurore lors de la passivation. Le calcul des cinétiques est basé sur la loi parabolique d'oxydation. Les cinétiques sont déterminées pour chaque saut de potentiel réalisés sur l'essai EC10 et lors de la passivation des essais de tribocorrosion JP. Les cinétiques des essais JP sont utilisées par la suite pour la modélisation de la réponse électrochimique Aurore en situation de tribocorrosion. L'effet du potentiel est étudié sur l'essai EC10 pour une bague en acier inoxydable 304L à un pH de 6.9, alors que les effets du polissage, de la géométrie, du matériau et du pH sont étudiés avec les essais JP.

6.2.1 Résultats électrochimiques

La réponse en courant suite aux différents sauts potentiostatiques de l'essais EC10 est montrée à la figure 6.8. Une courbe de passivation permettant de déterminer la cinétique d'oxydation est extraite pour chaque saut de potentiel par la méthode décrite en annexe. Cette procédure permet d'extraire également pour chaque essai de tribocorrosion JP, d'une part le courant lors de la passivation (encadré (a) de la figure 6.9, qui permet de calculer la densité de charge en fonction du temps) et d'autre part les courbes de la variation du courant avec le

frottement (issues de l'encadré (b) de la figure 6.9, qui sont analysées pour déterminer l'effet des paramètres expérimentaux sur le comportement à la tribocorrosion).

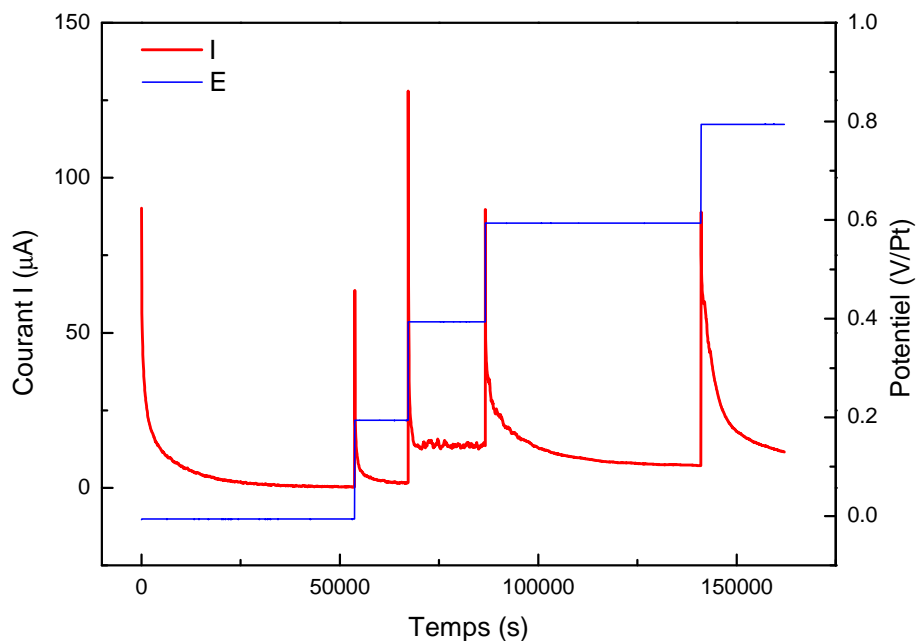


FIGURE 6.8 – Courbe potentiostatique EC10 pour les différents sauts de potentiel, $E = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8 V/Pt

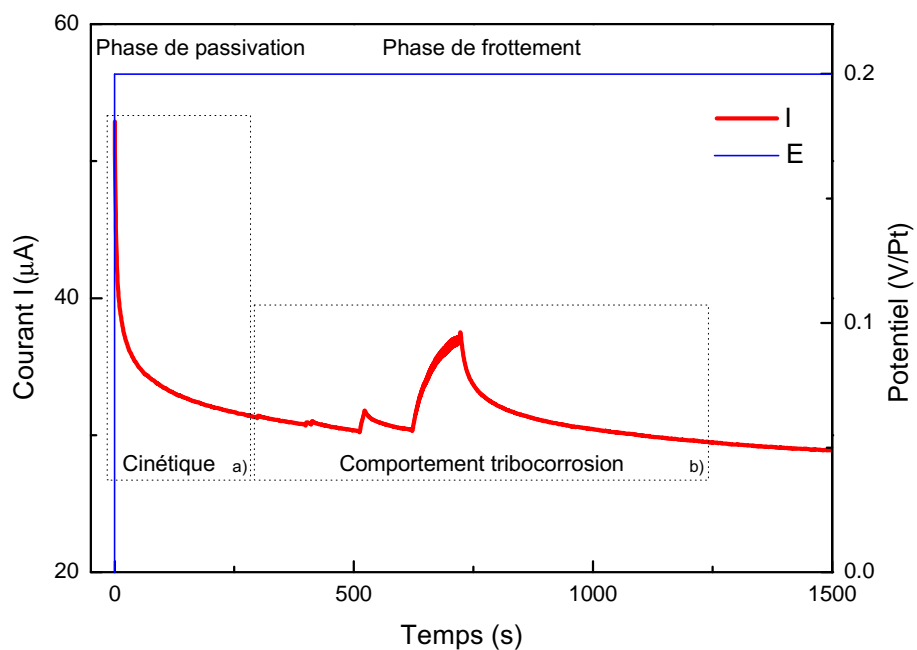


FIGURE 6.9 – Mesure du courant et du potentiel lors de la polarisation de l'essai JP3 sur Aurore électrochimie

6.2.2 Détermination des constantes d'oxydation

Les constantes d'oxydation sont déterminées à partir de la mesure du courant électrochimique qui permet de calculer la densité de charge en fonction de la racine carrée du temps. La densité de charge s'exprime comme montré au chapitre 2, et est fonction de la constante d'oxydation :

$$q = \frac{\rho n F}{M_{mol}} (2k_p)^{1/2} t^{1/2} = \alpha t^{1/2} \quad (6.3)$$

La constante d'oxydation est déduite de l'équation précédente et donnée par la relation :

$$k_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha M_{mol}}{\rho n F} \right)^2 \quad (6.4)$$

Le coefficient α correspond à la pente de la croissance de la densité de charge en fonction de la racine carrée du temps. La densité de charge q pendant la passivation peut être déterminée en intégrant la densité de courant en fonction du temps, en considérant que la seule réaction électrochimique est celle de l'oxydation du métal :

$$q = \int i dt \quad (6.5)$$

La figures 6.10 montre la variation de la densité de charge avec le temps pour l'essai potentiostatique EC10. De la même façon, la figure 6.11 représente la densité de charge lors de la passivation pour les essais de tribocorrosion JP.

Le temps zéro de la figure 6.10 correspond à l'application du potentiel ; et le temps est remis à zéro avant chaque saut de potentiel. Cette figure montre que les courbes contiennent de grands domaines linéaires pour les potentiels 0.2 V, 0.6 V et 0.8 V, pour lesquels ont été déterminées les pentes α . Les potentiels 0 V et 0.4 V contiennent chacun deux domaines avec une assez bonne linéarité entre 30 et 100 s^{1/2} et entre 140 et 200 s^{1/2} pour le potentiel 0 V et entre 30 et 80 s^{1/2} et entre 100 et 140 s^{1/2} pour le potentiel 0.4 V. Une pente α différente a été déterminée dans chacun de ces deux domaines conduisant à deux mesures de constante d'oxydation, transitoire dans le premier domaine et stabilisée dans le deuxième, dont les valeurs sont données dans le tableau 6.5.

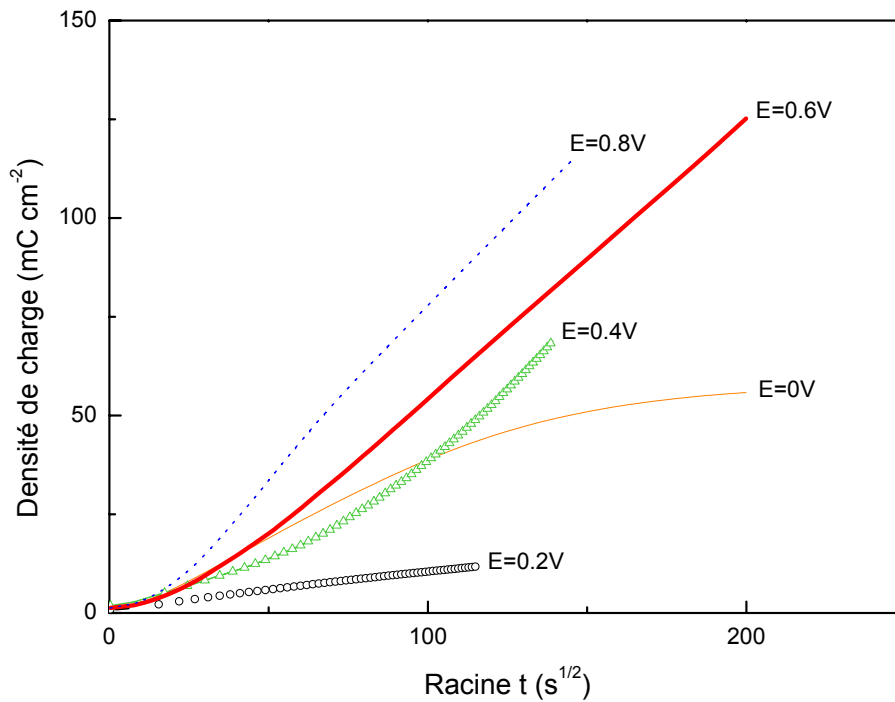


FIGURE 6.10 – Densité de charge en fonction de la racine carrée du temps pour les différents potentiels appliqués à l'essai EC10

TABLE 6.5 – Constantes d'oxydation de l'essai EC10 en fonction du potentiel à pH 6.9

E (V/Pt)	k_p ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	
	transitoire	stabilisée
0	$0.6 \cdot 10^{-16}$	$3.6 \cdot 10^{-18}$
0.2	-	$3.3 \cdot 10^{-18}$
0.4	$0.4 \cdot 10^{-16}$	$1.9 \cdot 10^{-16}$
0.6	-	$1.9 \cdot 10^{-16}$
0.8	-	$2.8 \cdot 10^{-16}$

La figure 6.11 montre les résultats de la charge en fonction de la racine carrée du temps pour les essais JP. Le temps zéro correspond au début de la passivation pour chaque essai effectué. Le temps de stabilisation est plus court pour ces essais que pour l'essai EC10. La figure montre que les courbes ne sont pas parfaitement linéaires. Ceci indique qu'une composante non-diffusionnelle est présente et influence le comportement. Cette influence peut être due à la chute ohmique qui introduit une rampe de potentiel et un décalage dans la réponse en courant [74], ou alors à un phénomène de conduction de champ élevé pour les couches minces (au début

de l'oxydation) sous l'effet du potentiel. Toutefois, la pente α a été déterminée pour ces essais dans une partie relativement linéaire, soit entre 30 et 50 $s^{1/2}$ pour les essais JP4 à JP12 et entre 10 et 25 $s^{1/2}$ pour l'essai JP3 ; cette zone correspond au régime transitoire observé sur l'essai EC10.

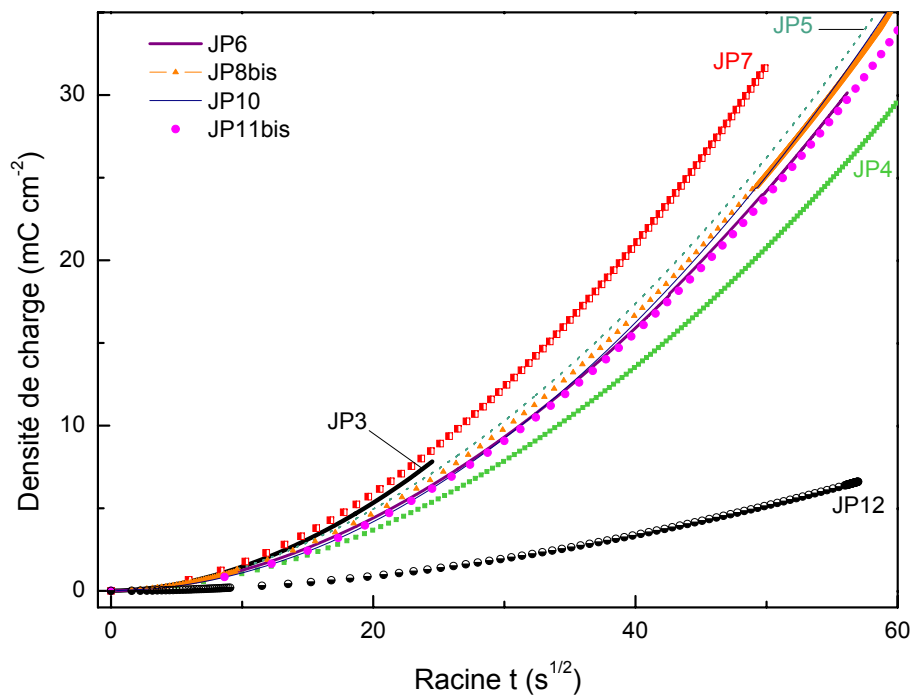


FIGURE 6.11 – Densité de charge en fonction de la racine carrée du temps pour les différents essais JP

TABLE 6.6 – Constante d'oxydation des essais Aurore JP

Essai	Matériau	état de surface	pH	E (V/Pt)	k_p ($cm^2 s^{-1}$)
JP3	304L	polie	6.9	0.2	$1.0 \cdot 10^{-16}$
JP4	304L	polie	7.9	0.2	$1.6 \cdot 10^{-16}$
JP5	304L	brut	7.9	0.2	$2.5 \cdot 10^{-16}$
JP6	304L	brut	7.9	0.2	$2.5 \cdot 10^{-16}$
JP7	316L	brut	7.9	0.2	$2.9 \cdot 10^{-16}$
JP8bis	304L	brut	7.9	0.2	$1.8 \cdot 10^{-16}$
JP10	304L	polie	5.2	0.2	$1.9 \cdot 10^{-16}$
JP11bis	304L	polie	5.2	0.2	$2.1 \cdot 10^{-16}$
JP12	304L	polie	5.2	0.015	$0.1 \cdot 10^{-16}$

Les constantes d'oxydation évaluées pour les essais JP entre 30 $s^{1/2}$ et 50 $s^{1/2}$ correspondent à celles trouvées dans la littérature compilées par Robertson [44] et présentées à la figure 6.12.

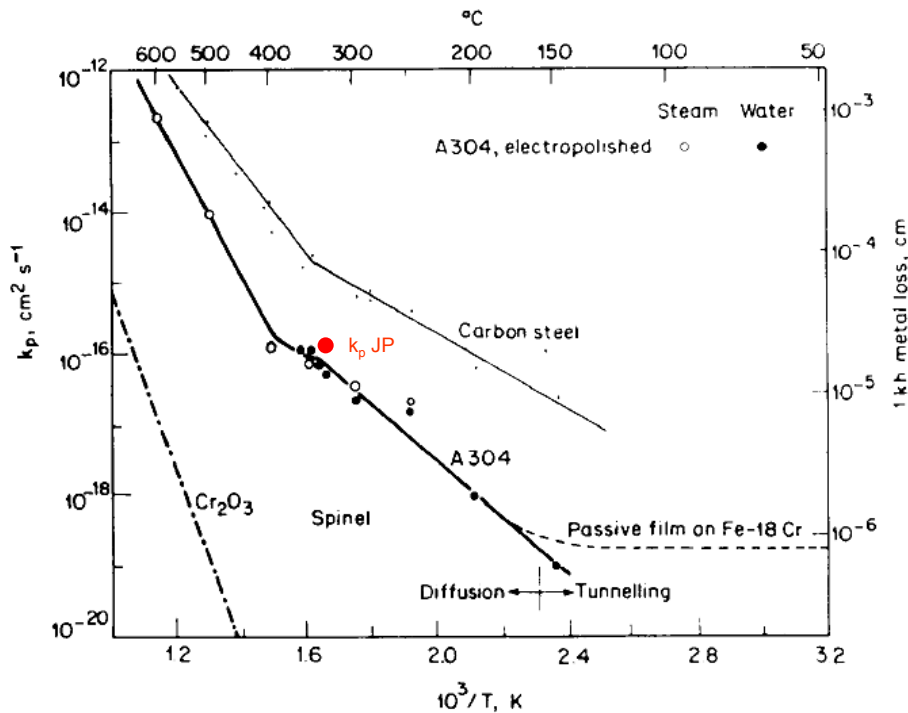


FIGURE 6.12 – Comparaison des constantes d’oxydation compilées par Robertson [44] avec les constantes d’oxydation des essais Aurore JP

6.2.3 Effet du potentiel sur la constante d’oxydation

La figure 6.13 et le tableau récapitulatif 6.5 montrent l’effet du potentiel sur les constantes d’oxydation de la bague EC10 en acier inoxydable 304L à pH 6.9. La constante déterminée à l’essai JP3 pour le tube en 304L au pH 6.9 et au potentiel de 0.2 V est ajoutée sur cette figure à titre de comparaison. La figure 6.13 montre qu’il y a une transition d’environ deux ordres de grandeur entre le potentiel 0.2 et 0.4 V pour les constantes stabilisées. En effet, les constantes sont de l’ordre de $10^{-18} cm^2 s^{-1}$ pour 0 et 0.2 V alors qu’elles sont de l’ordre de $10^{-16} cm^2 s^{-1}$ aux potentiels plus élevés. Cette transition de la cinétique peut être la conséquence d’un changement du mécanisme diffusionnel [41] ou d’un changement de phase de l’oxyde. En effet, les diagrammes de Pourbaix prédisent de nombreux changements possibles comme montré sur la figure 2.11. Les constantes transitoires EC10 et la constante JP3 sont du même ordre de grandeur et comprises entre 0.4×10^{-16} et $1 \times 10^{-16} cm^2 s^{-1}$. Ces constantes d’oxydation sont calculées dans le but d’être exploitées dans un modèle de tribocorrosion dont la fréquence de frottement est de 1 Hz. Cette fréquence de frottement est élevée comparée à la croissance de

l'oxyde. Il croît d'environ 0.3 nm entre deux cycles de frottement. Cette valeur est obtenue à partir du courant stabilisé en phase de frottement (5 μ A) et l'application de la loi de Faraday sur la surface du tube. Il s'ensuit que la croissance de la couche d'oxyde se trouve dans un régime transitoire lors du frottement. Par conséquent, il paraît raisonnable de déterminer les constantes d'oxydation dans le régime transitoire.

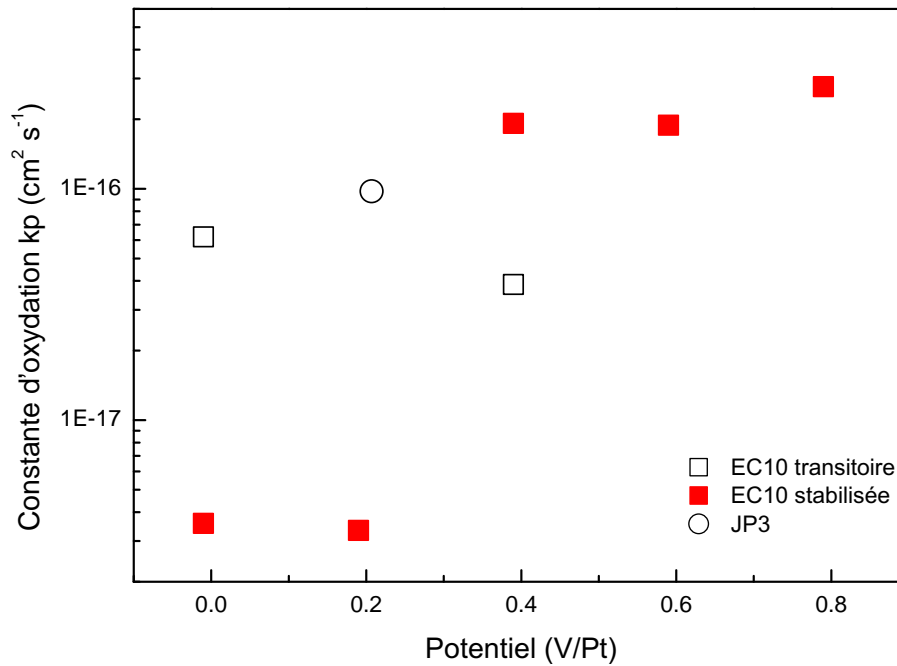


FIGURE 6.13 – Effet du potentiel sur les constantes d'oxydation pour l'essai EC10 - Comparaison avec essai JP3

6.2.4 Effet des paramètres : polissage, géométrie, matériau et pH sur la constante d'oxydation

Le résultat des constantes d'oxydation pour les essais JP est présenté à la figure 6.14 et dans le tableau 6.6. La moyenne pour toutes les constantes d'oxydation pour ces essais JP est de $1.8 \pm 0.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La constante d'oxydation de l'essai JP12 est plus faible d'un facteur 10 par rapport à cette moyenne, mais cette valeur doit être prise avec prudence, car elle est effectuée à un potentiel d'environ 40 mV au-dessus du potentiel libre. Une contribution du courant cathodique n'est donc pas à exclure. Une contribution importante du courant cathodique pourrait faire diminuer le courant mesuré et donc fausser la mesure de la cinétique d'oxydation. Ceci expliquerait que cette constante soit plus basse que les autres.

Les constantes d'oxydation déterminées pour les différentes conditions expérimentales lors des essais JP ne présentent pas une grande variabilité et sont comprises dans un facteur 2. La constante à pH 6.9 est plus faible que celles à pH 5.2 et 7.9 pour le même potentiel de 0.2 V. Le matériau (304L ou 316L nit) et l'état de surface (poli ou non) ne semblent pas influencer les constantes d'oxydation.

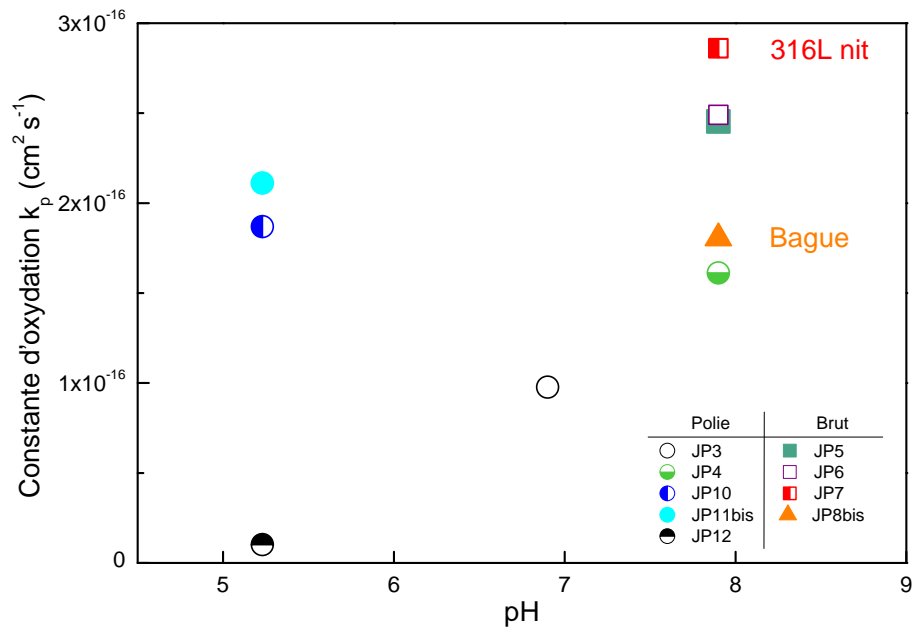


FIGURE 6.14 – Constante d'oxydation des essais Aurore JP en fonction du pH

6.3 Tribocorrosion : réponse électrochimique en frottement

Cette section traite de la réponse électrochimique Aurore pendant le frottement, et l'effet des différents paramètres expérimentaux sur la réponse est étudié. La réponse électrochimique lors du frottement est extraite des données brutes suivant la méthode décrite en annexe B. Le temps et le courant sont remis à zéro pour chaque nouvelle série de frottement et le résultat est illustré pour une séquence de 100 cycles de frottement à la figure B.6 en annexe B.

6.3.1 Effet des paramètres : polissage, géométrie, matériau, pH

La figure 6.15 montre les différents effets des paramètres d'étude : l'état de la surface, la géométrie, le matériau et le pH sur le comportement en frottement. La reproductibilité des

mesures peut également être observée sur ces mesures. Les cent cycles de frottement effectués sur les essais JP5 et JP6 ainsi que ceux des essais JP10 et JP11bis sont réalisés dans des conditions identiques et avec le même historique expérimental. La reproductibilité des essais peut donc être discutée sur ces essais. L'écart des courants de pic entre les essais JP5 et JP6 est d'environ 17% alors que celui pour les essais JP10 et JP11bis est d'environ 30%. La reproductibilité dépend des intensités mesurées, et donc indirectement des conditions expérimentales, notamment pour le cas des essais à pH 5.2 où les courants sont très faibles. La reproductibilité pour les essais avec de l'inox 304L à pH 7.9 est inférieure à 20% alors qu'elle est de 30% à pH 5.2.

Le polissage de la surface de l'échantillon n'a pas d'effet sur le courant de pic atteint pendant l'essai (figure 6.15 (a)). Toutefois l'allure de la courbe du tube poli (JP4) est quelque peu différente de celles des tubes non-polis (essais JP5, JP6). La courbe du tube poli est, en effet, plus ascendante au début du frottement que celle des tubes non-polis. Elle atteint un plateau alors que ce n'est pas le cas pour les tubes non-polis. Cette différence d'allure, plus ascendante sur le tube poli, est probablement due au fait que le polissage enlève les aspérités de la surface et que le contact entre le tube et la bague est plus important dès le début du frottement. Elle conduit ainsi à un courant plus important. Pour les tubes non-polis, le contact se fait sur des aspérités au début du frottement. Il en résulte une surface de frottement effective plus faible et donc moins de courant. Une fois les aspérités usées, la surface de frottement devient similaire à celle de la surface polie et les courants produits sont équivalents. Cela arrive dans ce cas après 100 cycles de frottement, lorsque les courbes se rejoignent au courant de pic.

La géométrie de l'échantillon (tube ou bague) n'a pas d'effet sur la réponse électrochimique (figure 6.15 (b)). En effet, les courants de pic entre l'essai avec un tube (JP6 ; I 7.4 μA) et l'essai avec une bague (JP8bis ; I 5.9 μA) ont 20% d'écart. D'autre part, après 25 s de frottement, l'allure de la courbe avec la bague est différente de celles avec un tube.

Le matériau a un effet important sur la réponse électrochimique (figure 6.15 (c)). En effet, le courant est environ deux fois plus important pour l'inox 304L que pour le 316L nit. Ceci peut être dû aux propriétés mécaniques des alliages, en effet le 316L nit est quatre fois plus dur que le 304L. Par conséquent, le 316L nit se déforme plus difficilement et donc se dépasse moins, ce qui induit une réponse en courant plus faible. Mais ceci peut également être dû à la nature différente des oxydes qui sont formés à la surface de ces deux alliages. Les oxydes

formés peuvent également avoir des propriétés mécaniques différentes, modifiant ainsi la réponse électrochimique.

Le pH n'a pas d'effet marqué sur le courant entre les pH 6.9 et 7.9, où une différence inférieure à la répétabilité (environ 16%) est observée (figure 6.15 (d)). Par contre l'effet est très marqué avec le pH 5.2 où la réponse électrochimique est environ dix fois plus faible qu'aux pH 6.9 et 7.9. Ceci est probablement dû à la nature des oxydes formés dans les différentes conditions. Ceux formés à pH 5.2 sont probablement beaucoup plus résistants mécaniquement que ceux formés aux pH 6.9 et 7.9.

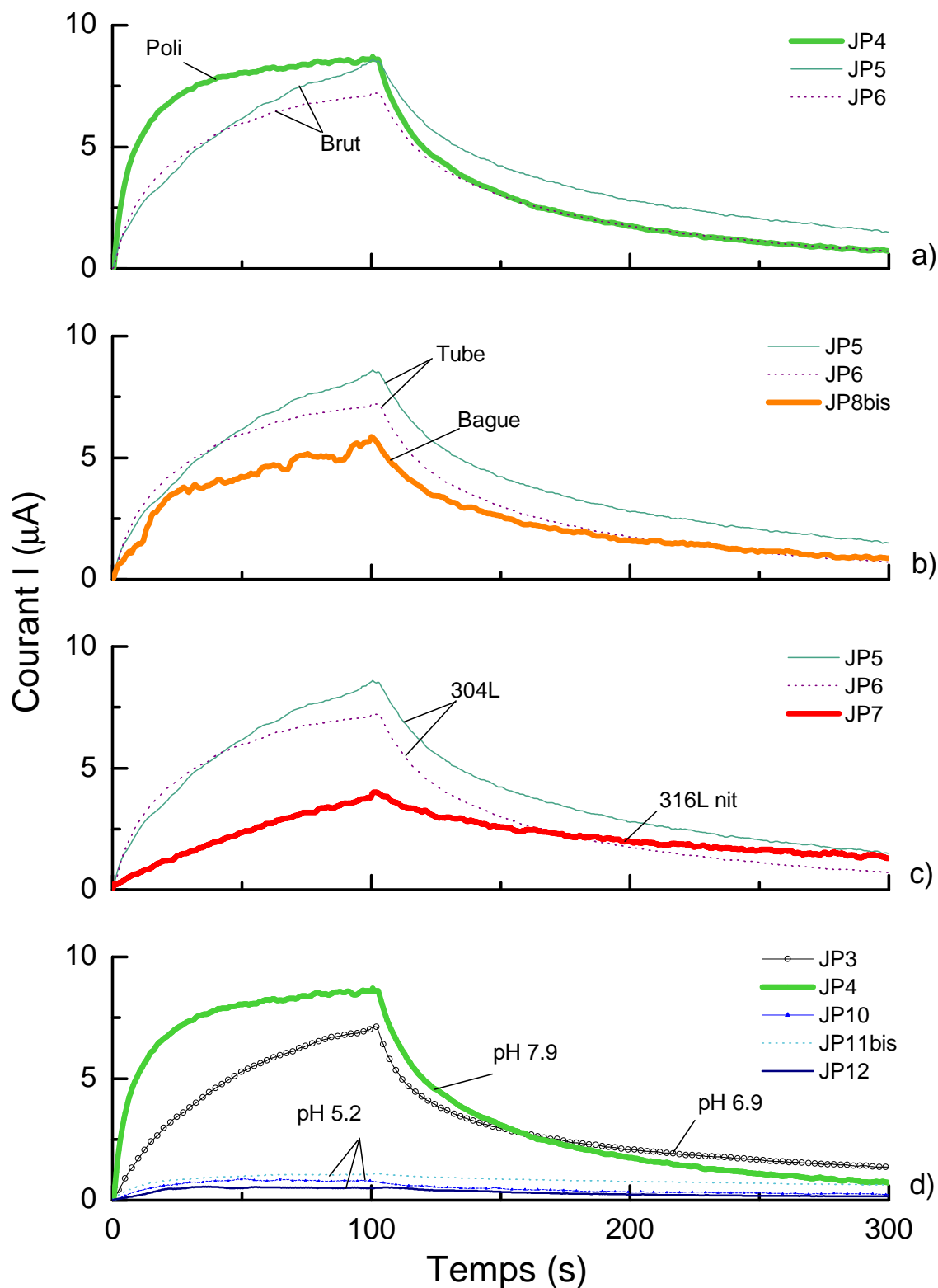


FIGURE 6.15 – Effet des paramètres d'étude sur la réponse électrochimique : (a) effet du polissage (surface polie et brut) ; (b) effet de la géométrie (tube et bague) ; (c) effet du matériau (304L et 316L nit) ; (d) effet du pH (5.2, 6.9 et 7.9)

6.3.2 Effet du nombre de cycles

La figure 6.16 montre l'effet du nombre de cycles sur la réponse électrochimique Aurore. Les réponses électrochimiques pour cent cycles et pour mille cycles sont reportées dans le même diagramme pour trois conditions expérimentales différentes : (a) pour un pH 7.9 et l'acier 304L (essai JP6) ; (b) pour un pH 7.9 et l'acier 316L nit (essai JP7) ; et (c) pour un pH 5.2 et l'acier 304L (essai JP12). La réponse en courant pour mille cycles atteint un plateau de saturation, et ce plateau semble être atteint dans les trois cas après 100 à 200 cycles de frottement environ. Le plateau de courant est très probablement dû au fait que le frottement se fait sur une zone qui a déjà été activée au préalable pendant le frottement. Deux hypothèses sont possibles : soit toute la surface du tube est alors activée, ce qui représente environ un centimètre carré, soit seulement une fraction de la surface du tube est activée, et le frottement s'effectue toujours sur cette zone bien que des surfaces du tube restent inactivées (non frottées). La deuxième hypothèse semble correspondre aux observations MEB réalisées au chapitre 7. Dans ce cas, des essais plus longs (dont la durée est à déterminer) devraient montrer que la surface active augmente au bout d'un certain temps. Le courant devrait également alors ré-augmenter jusqu'à ce que toute l'aire du tube soit activée. Les courants lors des cent premiers cycles de frottement (pour les essais à cent cycles et mille cycles) se superposent presque parfaitement pour les trois conditions expérimentales. Ceci indique que la cinétique de dépassivation, en d'autres termes la dégradation de la couche d'oxyde, n'a pas été modifiée entre les séries de frottement de cent et mille cycles. Par conséquent, le temps entre les deux séquences de frottement a permis à l'oxyde de se reconstruire à l'identique.

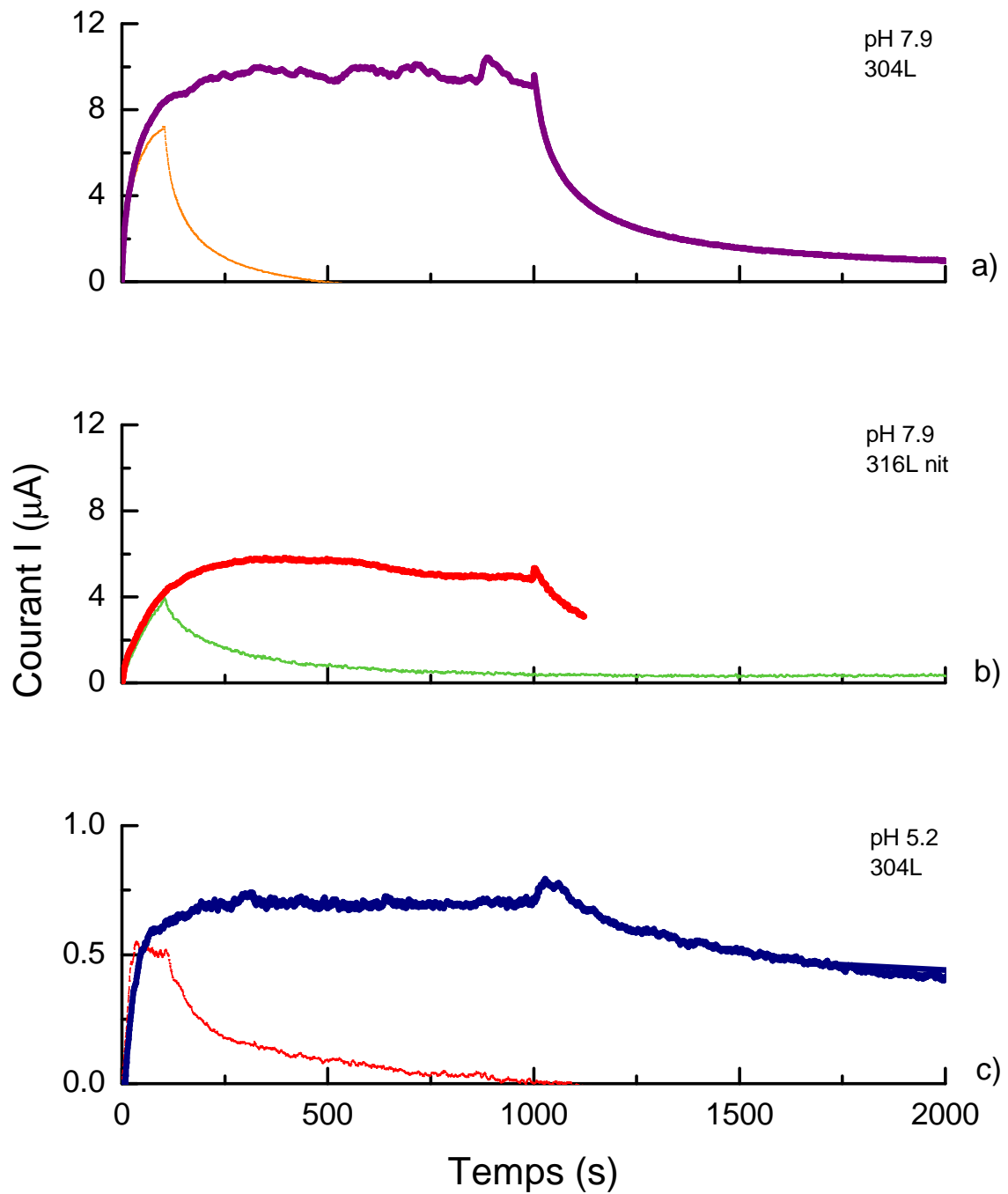


FIGURE 6.16 – Effet du nombre de cycles lors de la phase de frottement sur la réponse électrochimique : (a) essai JP6 à pH 7.9 avec l'acier 304L ; (b) essai JP7 à pH 7.9 avec l'acier 316L nit ; (c) essai JP12 à pH 5.2 avec acier l'304L

6.4 Conclusion

Cette étude a montré que les cinétiques d'oxydation peuvent être assez bien décrites par une cinétique parabolique. Les valeurs obtenues correspondent bien à celles de la littérature. Les cinétiques ne semblent pas être influencées de manière significative par l'état de surface, la géométrie, le matériau et le pH. L'étude du comportement en tribocorrosion a montré que le courant augmente lors du frottement et diminue quand il s'arrête, ceci indique qu'il y a une dépassivation suivie d'une repassivation. Les paramètres importants pour l'évolution du courant lors de la phase de frottement sont le matériau et le pH.

Chapitre 7

Caractérisation morphologique de la surface après essais de tribocorrosion en eau pressurisée

Les essais de tribocorrosion, effectués sur le simulateur Aurore et présentés au chapitre 6, ont provoqué un endommagement de la surface lors du frottement. Cet endommagement de surface des tubes est analysé par microscopie électronique dans le but de le comprendre et de le caractériser. Les observations sont réalisées à la suite d'essais effectués dans différentes conditions expérimentales et à différents stades d'avancement de l'endommagement (augmentation du nombre de cycles). Deux échantillons réalisés dans le cadre de la thèse de Kaczorowski [1] ont été analysés dans le but de disposer d'essais réalisés à long terme. Ceci permet de proposer et de discuter d'un mécanisme d'endommagement et d'usure des tubes dans le simulateur Aurore.

Les essais issus de la thèse de Kaczorowski, KD15 et KD18, ont été réalisés sans mesure électrochimique et sont brièvement décrits ici. Les tubes ont été sollicités, pendant 70 h, en impact plus glissement. Cette cinématique a été rappelée au chapitre 6 : la fréquence orbitale est de 10 Hz et comporte 15 impacts par cycle, pour une force normale de 10 N. Les tubes et les bagues sont en acier inoxydable 304L. L'essai KD15 est réalisé dans de l'eau à pH 6.9 (300°C, 154 bars), alors que l'essai KD18 est réalisé à pH 5 (300°C, 154 bars).

7.1 Méthodes expérimentales

Les tubes sont examinés depuis la surface avec le MEB en électrons secondaires pour obtenir un contraste topographique. Le mécanisme d'usure est déterminé en observant la topographie de la zone de frottement des tubes (304L et pH 6.9) ayant un nombre de cycles de frottement croissant, 1 puis 113 et 1113 cycles respectivement pour les tubes JP1, JP3 et JP6. Ensuite l'effet du pH est comparé sur des zones de frottement à 1113 cycles pour le pH 6.9 avec ceux réalisés à pH 5.2 et 7.9, respectivement les tubes JP11bis et JP4. L'effet du matériau est montré avec le tube en 316L nit de l'essai JP7 (pH 7.9) et comparé au tube JP4 en 304L (pH 7.9). Les tubes observés sont récapitulés dans le tableau 7.1.

TABLE 7.1 – Essai tribocorrosion Aurore

Essai	Tube	Etat de surface	pH	Potentiel (V/Pt)	Nbr de cycles	Force (N)
JP1	304L	polie	6.9	0.2	1	1
JP3	304L	polie	6.9	0.2	113	1
JP4	304L	polie	7.9	0.2	113	1
JP6	304L	brut	7.9	0.2	1113	1
JP7	316L nit	brut	7.9	0.2	1113	1
JP11bis	304L	polie	5.2	0.2	113	1
EC12	316L nit	brut	6.9	OCP	2 x 70h	10
KD15	304L	brut	6.9	OCP	70h	10
KD18	304L	brut	5	OCP	70h	10

7.2 Résultats de l'analyse MEB de la surface

7.2.1 Tube JP1 : 304L, pH 6.9, 1 cycle de frottement

Les figures 7.1 et 7.2 montrent la surface du tube JP1 après 1 cycle de frottement. La direction de frottement est verticale. Ces figures montrent les cristaux d'oxyde qui ne sont pas endommagés à la surface du tube et des rayures dispersées et ponctuelles. Les rayures à la surface du tube sont comprises entre 20 et 50 μm de long environ et entre 5 et 10 μm de large. Le

fond de la rayure est lisse comparé à la surface de l'oxyde qui est rugueuse ; quelques cristaux d'oxyde sont présents dans le fond de la rayure de la figure 7.1.

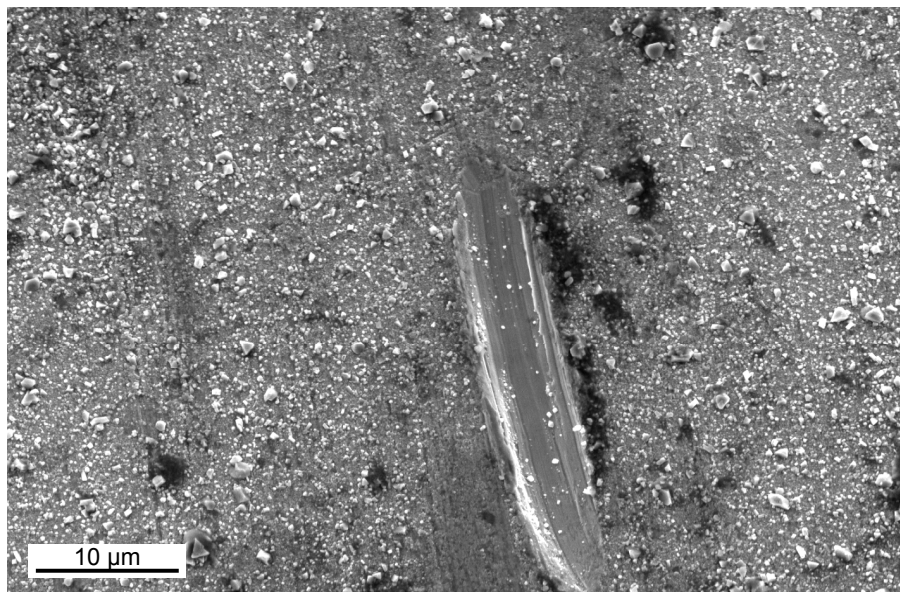


FIGURE 7.1 – Tube JP1 (304L, pH 6.9) : rayure localisée à la surface après 1 cycle de frottement

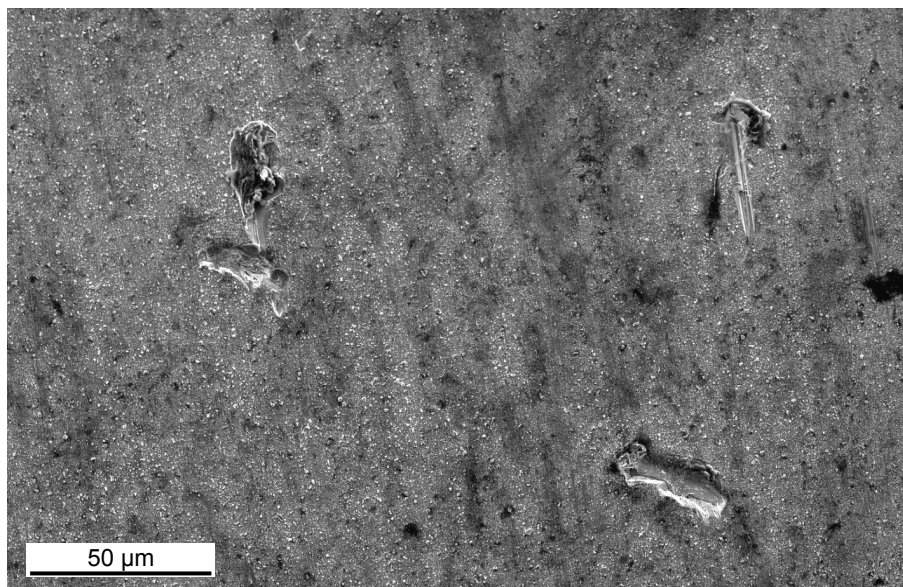


FIGURE 7.2 – Tube JP1 (304L, pH 6.9) : présence de 3 rayures dispersées à la surface après 1 cycle de frottement

7.2.2 Tube JP3 : 304L, pH 6.9, 113 cycles de frottement

Les figures 7.3 et 7.4 montrent la surface d'usure après 113 cycles de frottement. La direction de frottement est horizontale (suivant la double flèche de la figure 7.3). Les rayures sont situées sur la partie centrale du tube, et il n'y a pas de rayures sur les parties inférieure et supérieure du tube (sur environ 1/4 de la hauteur). La zone qui a frotté, située au centre du tube, est seulement partiellement recouverte de rayures (figure 7.4). Les rayures sont de plus grande taille par rapport à JP1 et mesurent jusqu'à 200 μm de long environ, pour une largeur comprise entre 20 et 50 μm . Les rayures sont, en général, bordées par un bourrelet latéral et certaines par un bourrelet frontal. Les bourrelets sont également visibles sur les résultats de la profilométrie de la figure 7.5.



FIGURE 7.3 – Tube JP3 (304L, pH 6.9) : trace de frottement localisée sur la partie centrale du tube

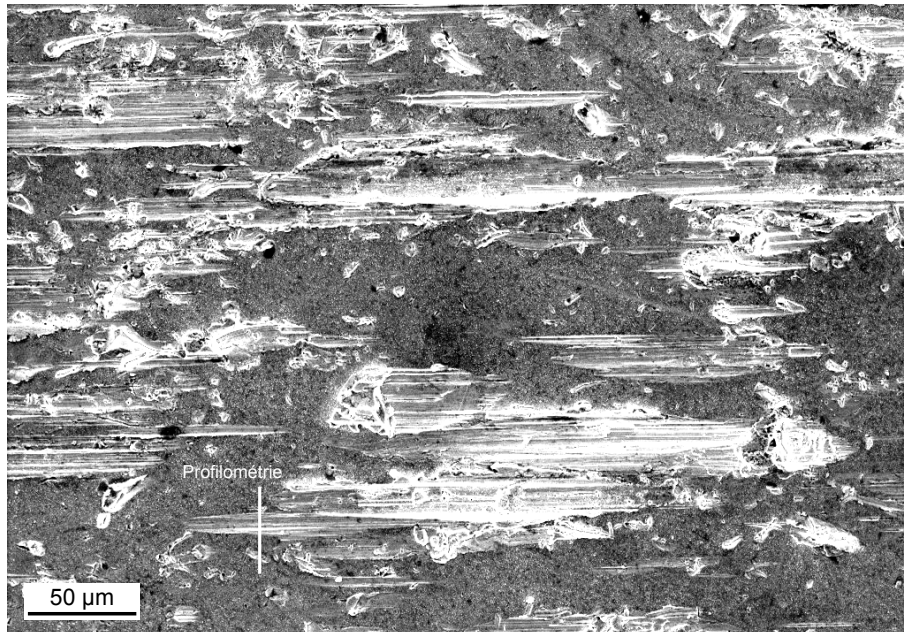


FIGURE 7.4 – Tube JP3 (304L, pH 6.9) : multiplication des rayures après 113 cycles de frottement

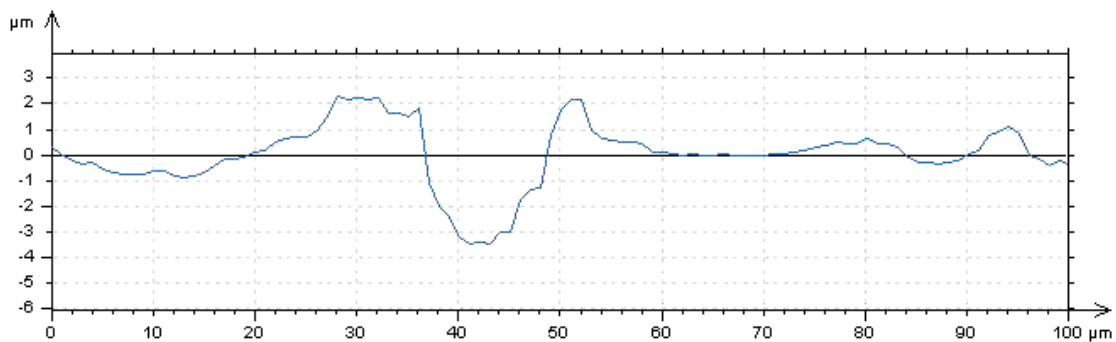


FIGURE 7.5 – Tube JP3 (304L, pH 6.9) : profilométrie perpendiculaire au frottement d'une rayure de la figure 7.4 - bourrelet latéral

7.2.3 Tube JP4 : 304L, pH 7.9, 113 cycles de frottement

La figure 7.6 montre la surface du tube JP4 après 113 cycles de frottement. La direction de frottement est horizontale. La surface est partiellement recouverte de rayures. Les rayures ont approximativement les mêmes dimensions que celles observées sur le tube JP3, c'est-à-dire 200 μm de long environ, pour une largeur comprise entre 20 et 50 μm. La figure 7.7 montre la surface hors de la zone de frottement recouverte de cristaux d'oxyde.

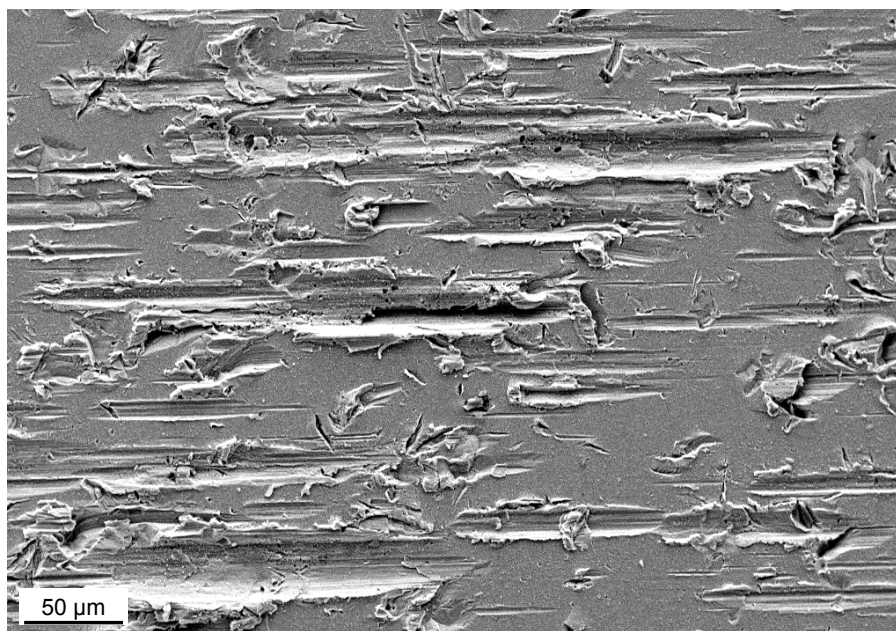


FIGURE 7.6 – Tube JP4 (304L, pH 7.9) : multiplication des rayures après 113 cycles de frottement

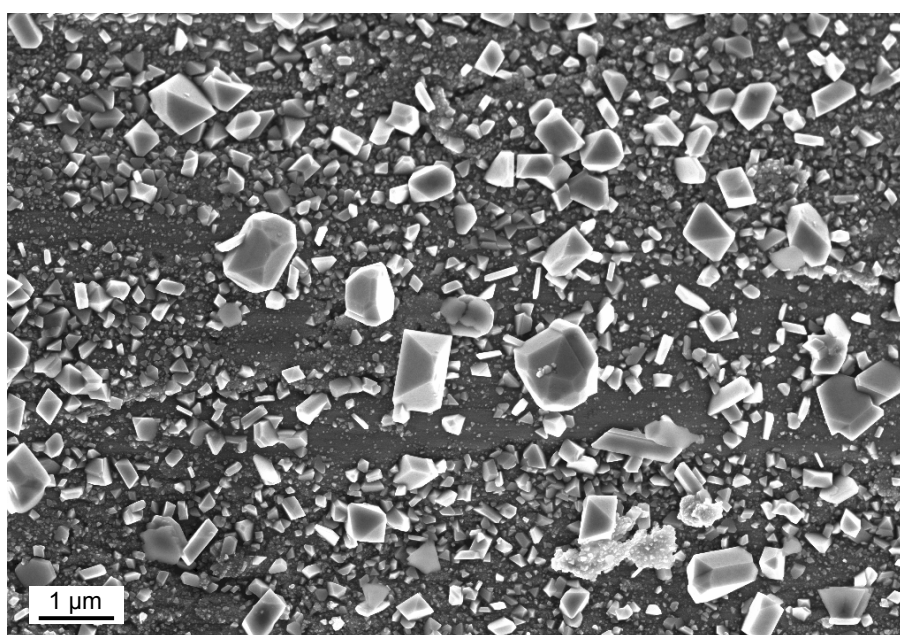


FIGURE 7.7 – Tube JP4 (304L, pH 7.9) : cristaux d'oxyde hors de la trace de frottement

7.2.4 Tube JP6 : 304L, pH 7.9, 1113 cycles de frottement

La figure 7.8 montre la surface du tube JP6 après 1113 cycles de frottement. Des rayures similaires à celles du tube JP1, JP3 et JP4 sont présentes en plus grand nombre sur le tube JP6.

Les rayures se superposent les unes aux autres et la surface est entièrement recouverte de rayures. La figure 7.9 montre un agrandissement d'une rayure avec des zones lisses et compactes dans le fond de la rayure, ainsi que des zones non compactées. Des cristaux d'oxyde sont répartis sur presque l'ensemble de la rayure. La figure 7.10 montre des cristaux d'oxyde dans une zone non compactée d'une rayure. Ces cristaux d'oxyde sont couverts de fines particules.

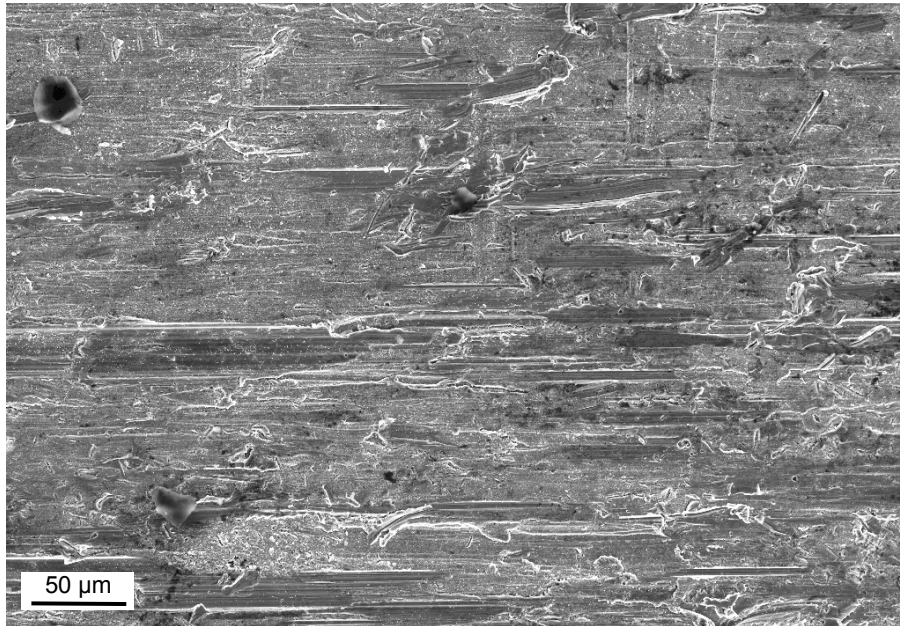


FIGURE 7.8 – Tube JP6 (304L, pH 7.9) : surface couverte de rayures après 1113 cycles de frottement

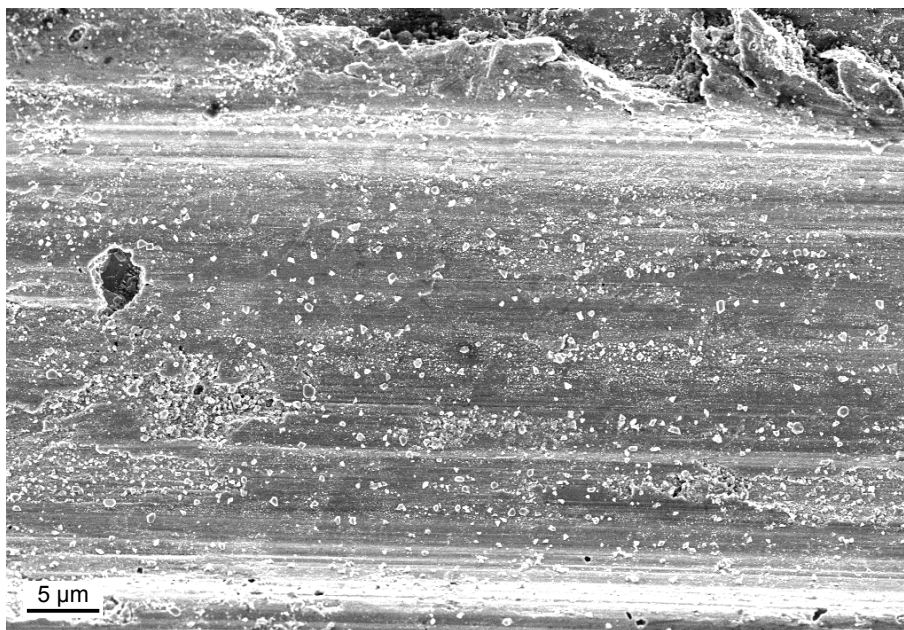


FIGURE 7.9 – Tube JP6 (304L, pH 7.9) : rayures dans la trace de frottement

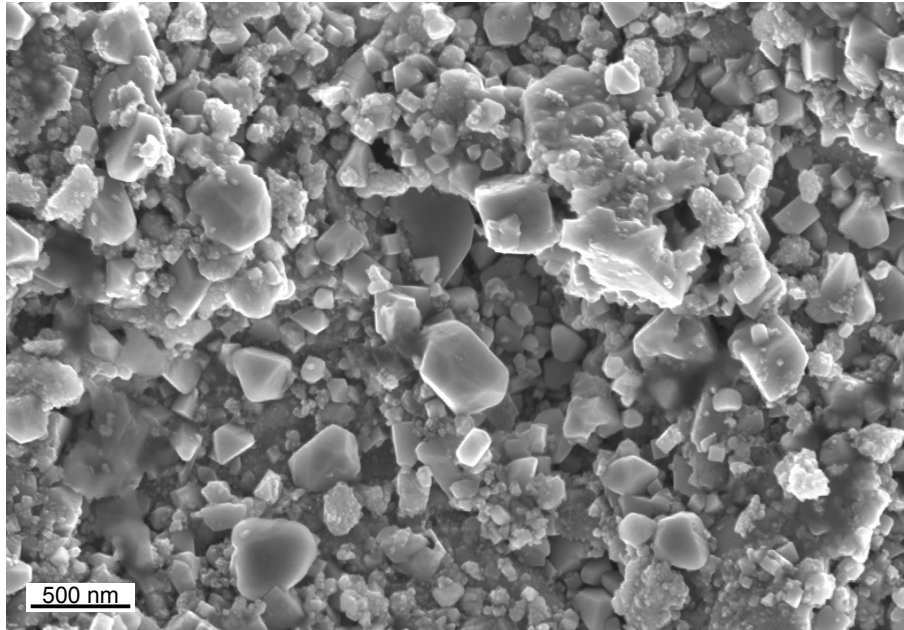


FIGURE 7.10 – Tube JP6 (304L, pH 7.9) : cristaux d'oxyde dans la trace de frottement recouverts de particules

7.2.5 Tube JP7 : 316L nit, pH 7.9, 1113 cycles de frottement

La figure 7.11 montre la surface du tube JP7 après 1113 cycles de frottement dont la direction est horizontale. La surface ne présente pas de rayures comme cela était le cas pour les autres tubes. La surface est lisse et compacte par endroits, et ne l'est pas à d'autres. La figure 7.12 montre un agrandissement de la zone lisse et compacte. Cette image montre une zone très compacte et des lignes horizontales (dans la direction du frottement). La figure 7.13 montre un agrandissement d'une zone non compacte. Les cristaux d'oxyde sont visibles dans cette zone et sont recouverts de petites particules.



FIGURE 7.11 – Tube JP7 (316L nit, pH 7.9) : surface avec des zones lisses et compactes par endroits et des zones non compactes

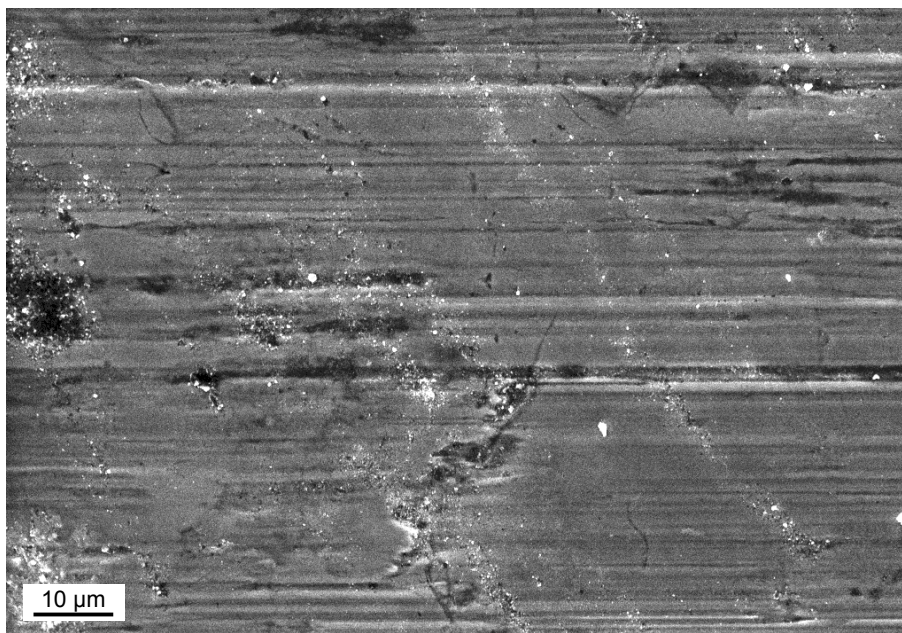


FIGURE 7.12 – Tube JP7 (316L nit, pH 7.9) : zone compacte de la surface lissée

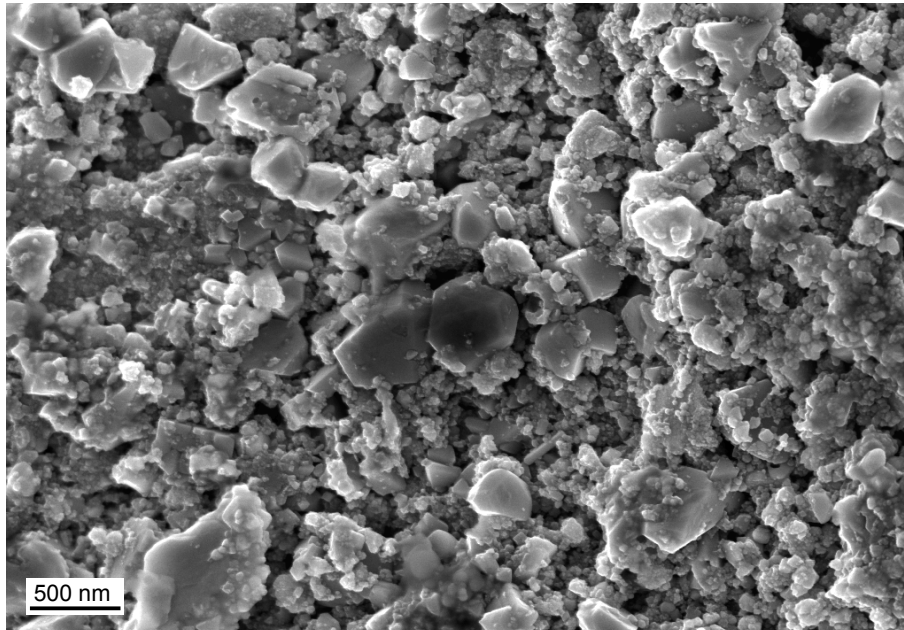


FIGURE 7.13 – Tube JP7 (316L nit, pH 7.9) : cristaux d’oxyde recouverts de particules dans les zones non compactes

7.2.6 Tube JP11bis : 304L , pH 5.2, 113 cycles de frottement

La figure 7.14 montre la surface du tube JP11bis après 113 cycles de frottement. La surface présente des rayures d’environ 50 μm de long. Elles sont plus petites que celles observées sur les tubes JP3, JP4 et JP6 où elles sont d’environ 150 à 200 μm . La figure 7.15 montre l’agrandissement de l’une de ces rayures avec la présence de cristaux d’oxyde.

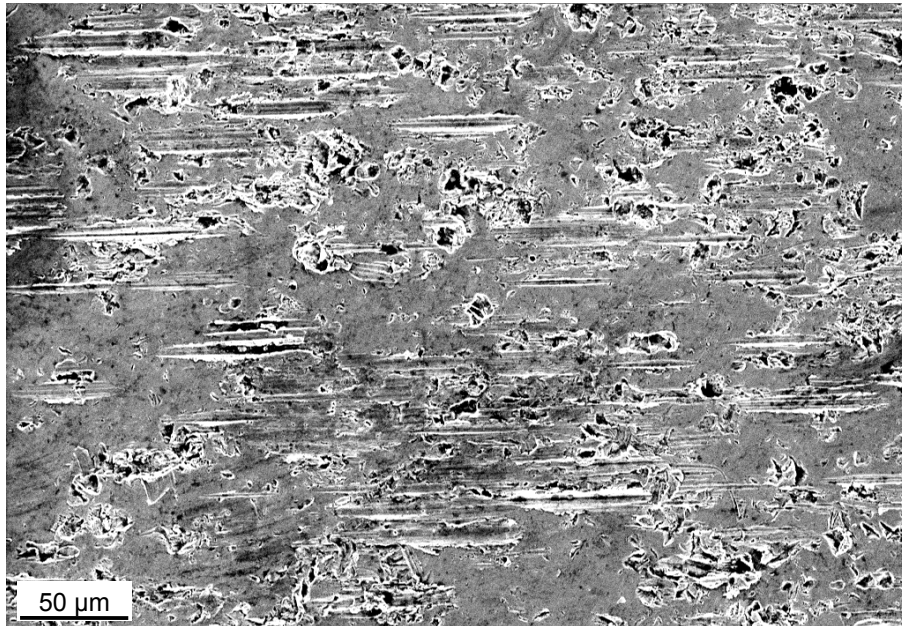


FIGURE 7.14 – Tube JP11bis : Rayures à la surface

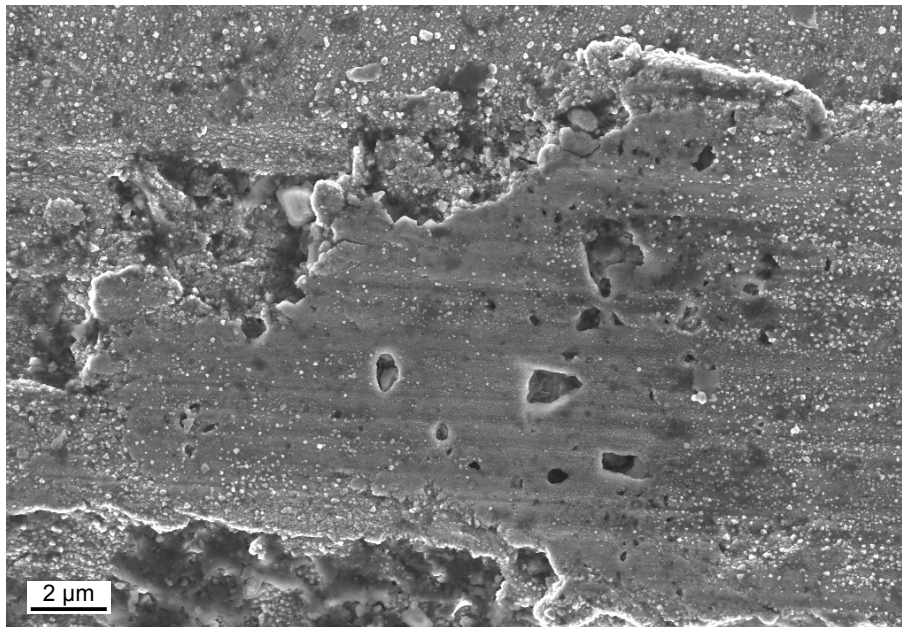


FIGURE 7.15 – Tube JP11bis : Rayures à la surface

7.2.7 Tube EC12 : 316L nit, pH 6.9, 70 h de frottement

La figure 7.16 montre la surface du tube EC12 où le frottement a été réalisé dans la direction horizontale. Il n'est cependant pas effectué sur toute la hauteur du tube, et seule la moitié

inférieure du tube a été en contact. La figure 7.18 montre les cristaux d'oxyde hors de la trace d'usure, c'est-à-dire dans la moitié supérieure où il n'y a pas eu de frottement (à l'endroit de la croix de la figure 7.18). La figure 7.17 a été réalisée à l'endroit du cercle de la figure 7.16 et montre qu'il y a deux zones différentes, l'une lisse et compacte, l'autre rugueuse avec la présence de cristaux d'oxyde. Les figures 7.20 et 7.21 sont un agrandissement de la zone lisse et compacte réalisé à l'endroit du rectangle de la figure 7.17, et la figure 7.19 est réalisée à l'endroit du triangle de la figure 7.17. Elle montre la présence de cristaux d'oxyde recouverts de fines particules.

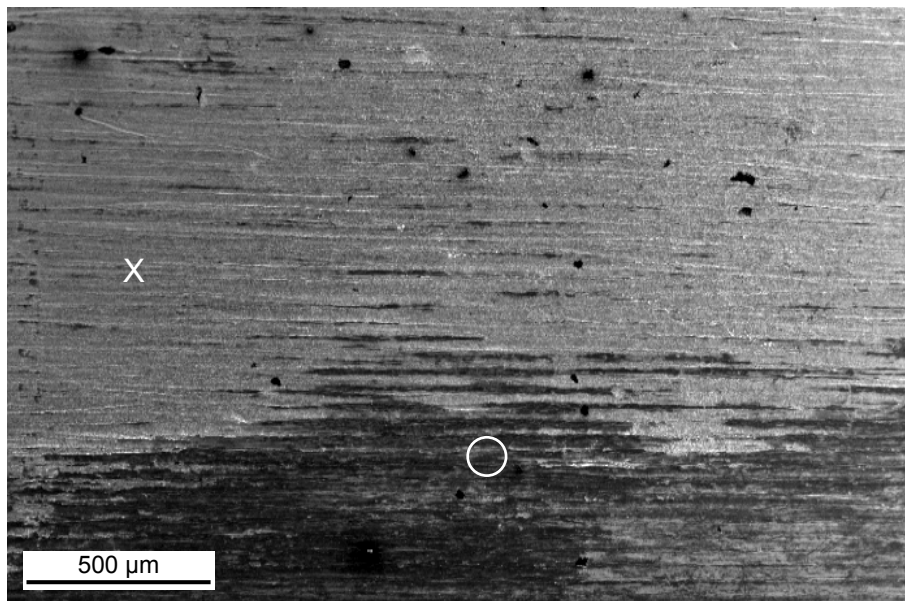


FIGURE 7.16 – Tube EC12 : surface du tube avec zone de frottement située sur la partie inférieure (zone foncée)

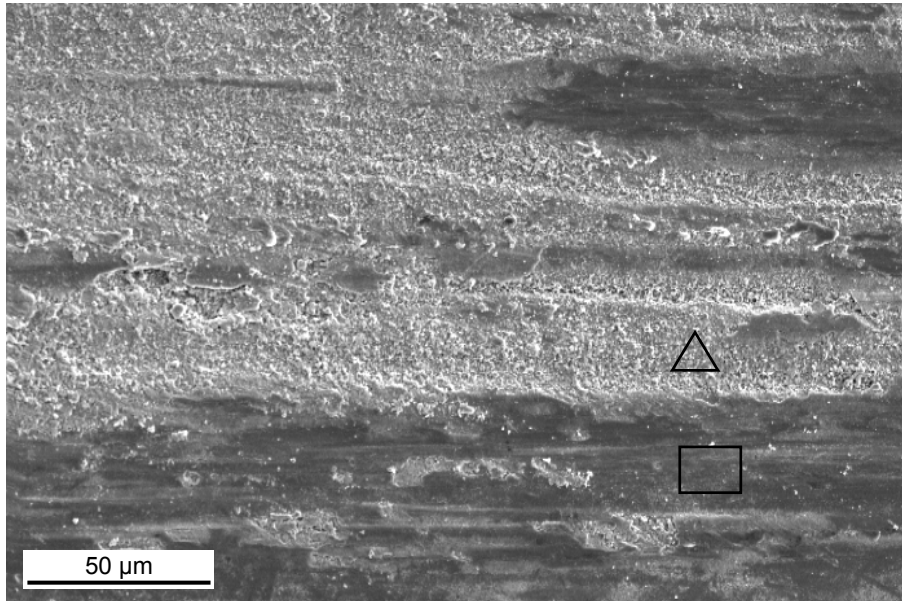


FIGURE 7.17 – Tube EC12 : image réalisée à l'endroit du cercle de la figure 7.16 montrant une zone non compactée (triangle) et une zone compactée (rectangle) dans la trace de frottement

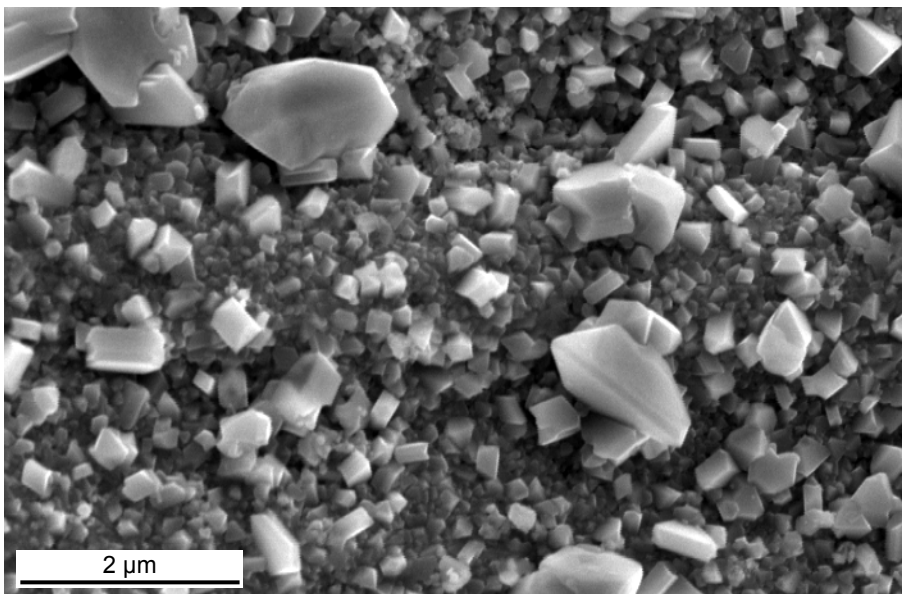


FIGURE 7.18 – Tube EC12 : image réalisée à l'endroit de la croix de la figure 7.16 montrant les cristaux d'oxyde hors de la trace de frottement

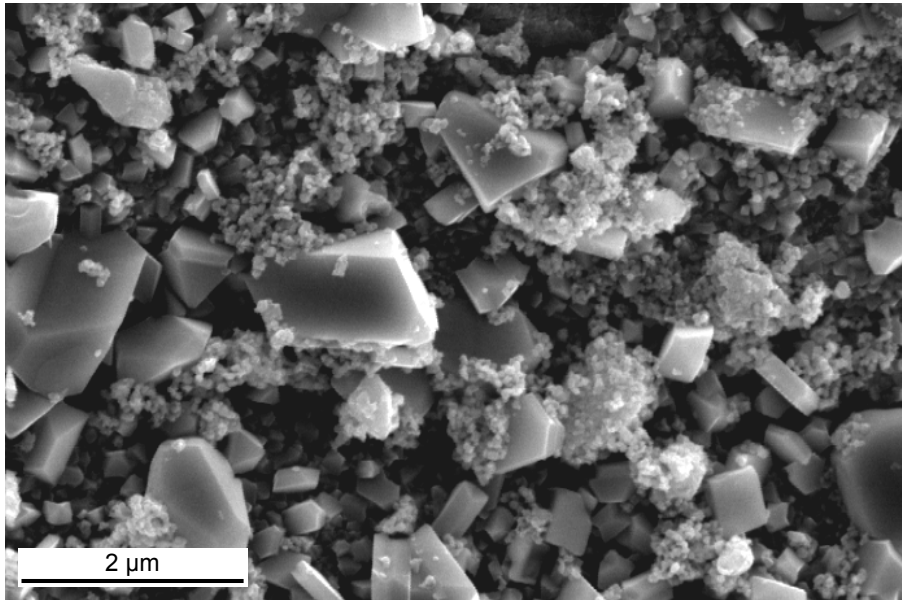


FIGURE 7.19 – Tube EC12 : image réalisée à l'endroit du triangle de la figure 7.17 montrant les cristaux d'oxyde recouverts de particules dans la zone non compactée de la trace de frottement

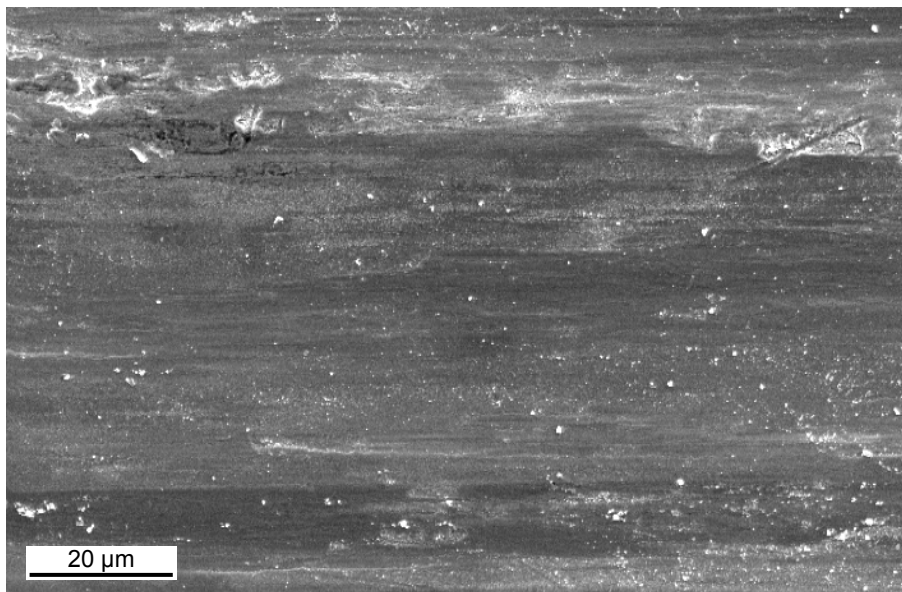


FIGURE 7.20 – Tube EC12 : image réalisée à l'endroit du rectangle de la figure 7.17 montrant la zone compactée dans la trace de frottement

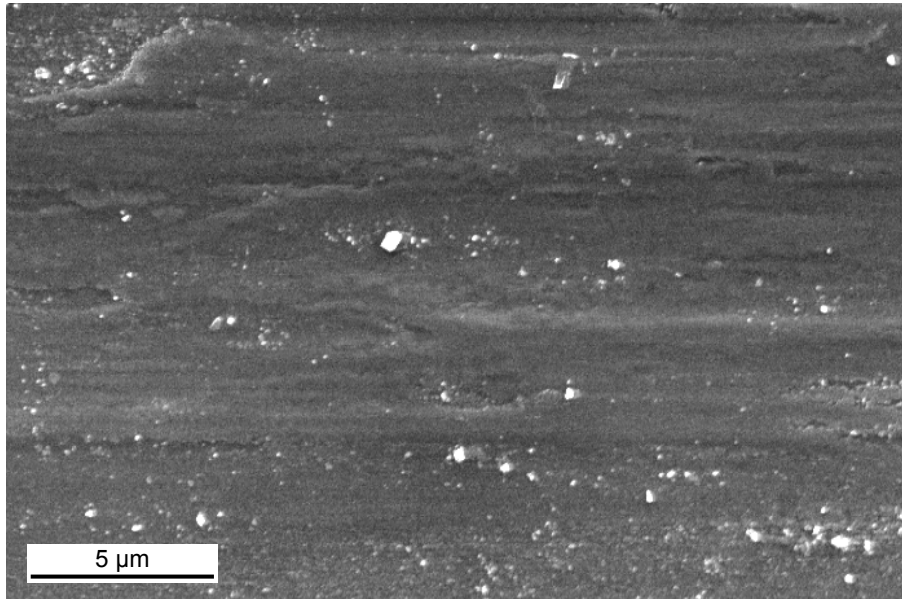


FIGURE 7.21 – Tube EC12 : image réalisée à l'endroit du rectangle de la figure 7.17 montrant la zone compactée dans la trace de frottement

7.2.8 Tube KD15 : 304L, pH 6.9, 70 h de frottement

La figure 7.22 de la surface du tube KD15 montre la zone de frottement lisse et compacte, et la présence de "cupules". Le terme cupule a été employé par Kaczorowski [1] pour décrire la formation de creux de forme allongée de 100 à 150 μm de long et de 20 μm de large environ. Un agrandissement des cupules est montré à la figure 7.23 et montre que la zone compacte est rompue à certains endroits. Des cristaux d'oxyde sont présents dans les endroits où la zone compacte est rompue (figure 7.24).

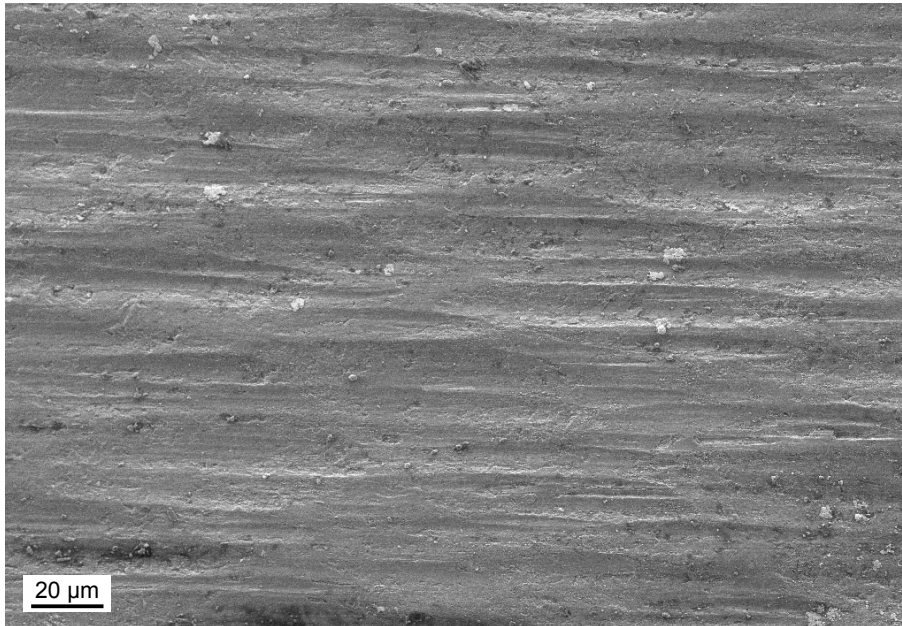


FIGURE 7.22 – Tube KD15 : trace de frottement

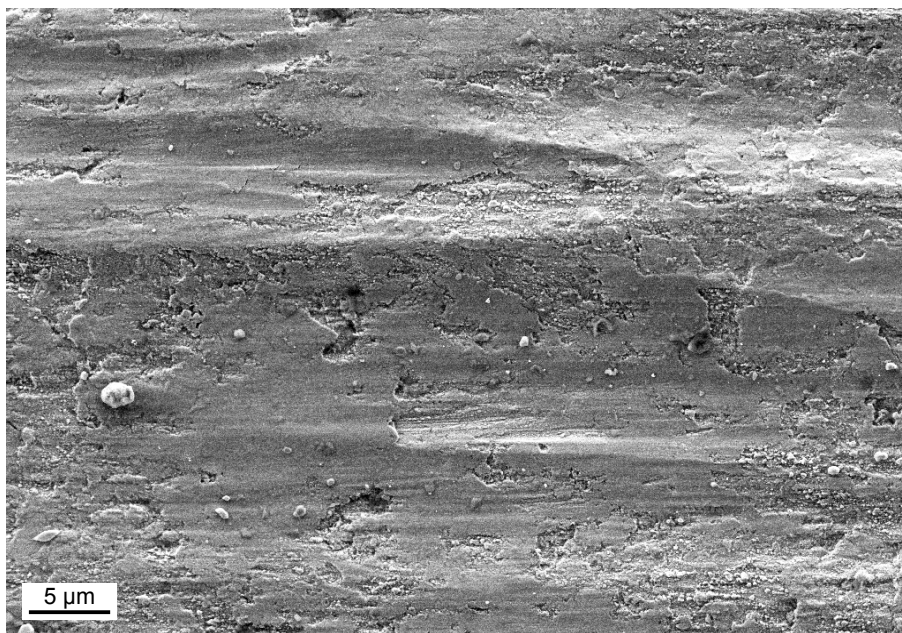


FIGURE 7.23 – Tube KD15 : zone compactée et non compactée dans la trace de frottement

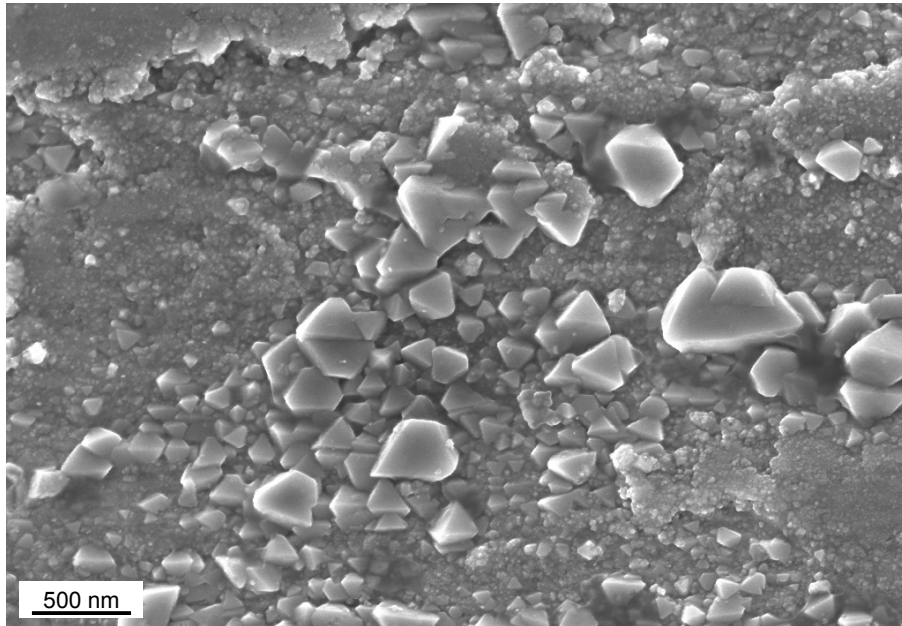


FIGURE 7.24 – Tube KD15 : cristaux d’oxyde dans la zone non compactée de la trace de frottement

7.2.9 Tube KD18 : 304L, pH 5.2, 70 h de frottement

La figure 7.25 de la surface du tube KD18 montre la zone de frottement compacte, la présence de cupules et la rupture localisée de la zone compacte. Les cupules mesurent, comme sur le tube KD15, de 100 à 150 μm de long et 20 μm de large environ. Des cristaux d’oxyde sont présents à l’endroit où la zone compactée est rompue (figure 7.26).

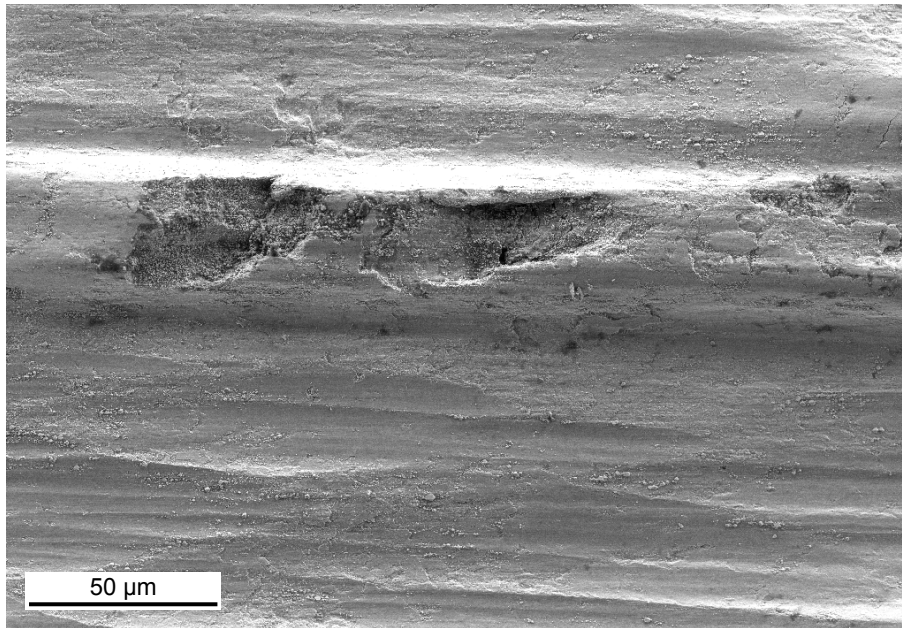


FIGURE 7.25 – Tube KD18 : zone compactée et non compactée dans la trace de frottement

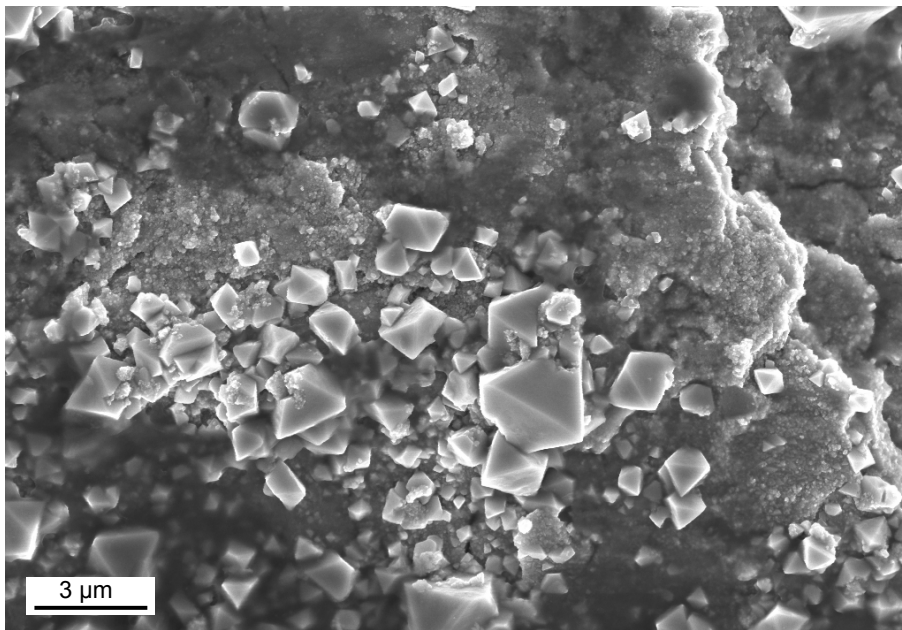


FIGURE 7.26 – Tube KD18 : cristaux d'oxyde dans la zone non compactée de la trace de frottement

7.3 Discussion

7.3.1 Oxydation de la surface

Les images MEB hors des rayures et de la trace d'usure de la surface des tubes (figures 7.1, 7.7 et 7.18) montrent la surface de l'acier inoxydable oxydé à haute température et haute pression. La surface est couverte de cristaux d'oxyde de forme polyédrique et de taille allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Ces cristaux sont comparables à ceux observés par d'autres auteurs tel que Ziemniak [24], obtenus dans une autoclave contenant de l'eau hydrogénée et ammoniacquée (pH 6.7) à haute pression et haute température (260°C).

7.3.2 Mécanisme d'usure

Les images MEB de la surface des tubes après 1, 113 et 1113 cycles de frottement pour les tubes en acier inoxydable 304L montrent l'évolution de la surface de frottement avec le nombre de cycles effectués.

Les images de la surface du tube JP1 (figure 7.1 et 7.2) montrent que le contact entre le tube et la bague est très localisé, et provoque la formation de rayures dispersées à la surface d'environ 20 à 50 μm de long. La répétition du frottement (113 cycles) provoque sur le tube JP3 des rayures qui sont situées sur la partie centrale du tube (figure 7.3) alors que les extrémités n'en ont pas. Ceci est probablement dû au fait que la surface du tube devient bombée lors du polissage et que la partie centrale est alors plus haute que les extrémités. Il s'en suit que le frottement s'effectue en premier sur la partie bombée. Les rayures observées après 113 cycles de frottement pour les tubes JP3, JP4 et JP11bis (figures 7.4, 7.6 et 7.14) sont plus longues que celles observées sur le tube JP1 et sont comprises entre 50 et 200 μm de long environ. Ces rayures sont bordées par des bourrelets latéraux (figures 7.4, 7.6 et 7.14) et parfois par des bourrelets frontaux (figures 7.4 et 7.6).

Des rayures similaires à celles des tubes JP3, JP4 et JP11bis se retrouvent en plus grand nombre sur le tube JP6 (figure 7.8). Elles se superposent les unes aux autres, et la surface en est entièrement recouverte. Ceci implique qu'une surface frottée (activée) est ultérieurement frottée

(réactivée). La superposition du frottement au même endroit se produit donc entre 113 cycles de frottement et 1113 cycles. D'autre part, la surface du tube JP6 (figure 7.8) ne montre pas de bourrelet comme cela était le cas sur les tubes ayant effectués 113 cycles de frottement (figures 7.4 et 7.6). Ceci est probablement dû au fait que, comme le frottement s'est effectué sur toute la surface, il s'est parfois réalisé sur des rayures et parfois sur des bourrelets. Les bourrelets sont alors devenus des rayures, et les rayures ont été comblées par les nouveaux bourrelets. Ceci provoque alors un déplacement latéral de la matière (étalement de la matière) et de haut en bas. Ces déplacements de matière provoquent très probablement un malaxage de la surface lors de l'enchaînement des cycles de frottement.

Des cristaux très petits et dispersés apparaissent dans les zones frottées des tubes pour les essais JP6 (figure 7.9), JP7 (figure 7.12), JP11bis (figure 7.15) et EC12 (figure 7.21). Ces cristaux ont les mêmes formes géométriques que celles montrées hors de la trace de frottement et cela indique que les mécanismes d'oxydation, et par conséquent la cinétique d'oxydation, ne sont pas modifiés de manière significative par le frottement.

7.3.3 Aire rayée après 113 cycles de frottement

Les figures 7.4, 7.6 et 7.14 montrent les rayures dans la zone frottée des tubes JP3 (pH 6.9), JP4 (pH 7.9) et JP11bis (pH 5.2) après 113 cycles de frottement sur chacun d'eux. Les plus grandes rayures sont plus petites au pH 5.2 (environ 50 μm), qu'aux pH 6.9 et 7.9 où elles sont d'environ 150 à 200 μm . Cependant, la surface rayée est la même. Une analyse de l'aire rayée a été réalisée par une méthode de comptage de points classique en métallographie. Une grille avec un maillage carré de 20 μm de côté est tracée sur ces trois images, et les points dans et hors des rayures sont comptabilisés. Le résultat est identique pour les trois conditions et correspond à environ 50% de la surface de l'image. Ceci signifie que le pH n'a pas d'effet notable sur l'aire qui est rayée. L'aire rayée peut, dans ce cas, être décrite par un modèle basé sur la loi d'Archard, faisant intervenir la force et les propriétés du matériau comme le modèle de Landolt et *al.*[4] exposé à la section 9.3 du chapitre 9. Il faut remarquer que 50% de la surface est rayée après 113 cycles de frottement, ce qui indique, en négligeant la probabilité qu'une dépassivation se produise sur une surface déjà rayée, que 100% de la surface sera rayée après 200 cycles environ.

Le frottement va donc s'effectuer, comme discuté plus haut pour le tube JP6, sur des rayures ou des bourrelets. Ceci signifie que le courant, lors du test de tribocorrosion (voir chapitre 6), doit se stabiliser vers 200 cycles, car toute la surface disponible pour fournir du courant a été activée. Par contre, lorsque le frottement s'effectue sur une surface déjà activée (donc rayée), il n'y a pas d'augmentation du courant, car pas d'augmentation de la surface rayée. De plus, si 200 cycles sont nécessaires pour rayer toute la surface du tube, la surface peut être rayée 5 fois environ au même endroit pour 1113 cycles de frottement. Le déplacement de matière latéral et de haut en bas s'est donc produit approximativement 5 fois pour 1113 cycles de frottement, et cela a très probablement provoqué le malaxage de la surface.

7.3.4 Effet du matériau

La comparaison de la surface de frottement du tube en 316L nit à la figure 7.11 avec celle du tube en 304L à la figure 7.8 montre l'influence du matériau sur la topographie de la zone de frottement après 1113 cycles. Le tube en 304L est rayé à la surface, alors que la zone de frottement est compacte dans de nombreuses zones pour le 316L nit (figure 7.11). Le tube en 316L nit ne comporte pas de rayures à la surface. L'oxyde semble étalé comme par "beurrage". Certaines zones du tube en 316L nit ne sont pas compactes, et ceci est probablement dû au fait que le frottement ne s'est pas effectué sur ces zones. La différence de topographie de la zone de frottement entre le 304L et le 316L nit peut s'expliquer par la dureté de l'alliage 316L nit qui est environ 4 fois supérieure à celle du 304L. La dureté plus importante du 316L nit pourrait induire des propriétés différentes à l'oxyde. Par conséquent, celui-ci pourrait répondre différemment aux sollicitations mécaniques lors du frottement.

7.3.5 Particules détachées

Les cristaux d'oxyde observés à proximité des zones de frottement sont couverts de très fines particules (figure 7.10, 7.13 et 7.19). Ces fines particules de l'ordre de la centaine de nanomètres ne sont pas des cristaux, mais très probablement des particules d'usure. Cela signifie qu'elles ont été détachées dans le contact lors du frottement et redéposées à d'autres endroits.

Comparativement, les cristaux d'oxydes hors de la trace d'usure (figures 7.7 et 7.18) ont des formes géométriques bien définies et ne sont pas couverts par de fines particules.

7.3.6 Effet du frottement à long terme (70 heures)

Les images de la zone frottée pendant une longue période (70 heures), figures 7.20 pour le 316L nit à pH 6.9 et 7.22 et 7.25 pour le 304L à pH 6.9 et 5.2, montrent que celle-ci est compacte pour le 304L et le 316L nit. De plus, le pH ne semble pas avoir d'effet sur l'apparence de la zone compacte, les zones des figures 7.22 et 7.25 semblent aussi compactes l'une que l'autre. Par contre, les tubes en 304L présentent des "cupules" à la surface alors que le tube en 316L nit est relativement lisse. En effet, il a été montré qu'après 200 cycles de frottement, le rayage s'effectue sur des zones déjà frottées (donc sur les rayures et bourrelets) et que les rayures se superposent les unes aux autres. Il faut remarquer que les dimensions des rayures observées sur les essais à faible nombre de cycles (JP3 et JP4 aux figures 7.4 et 7.6) correspondent très bien avec les dimensions des "cupules" observées après 70 heures de frottement, et celles-ci découlent très probablement du compactage de l'oxyde sur et autour des rayures.

7.4 Conclusion

Les observations réalisées sur les tubes en acier inoxydable 304L montrent qu'un mécanisme d'usure avec la formation de rayures et de bourrelets latéraux prédomine. L'usure par abrasion est fortement impliquée dans ce mécanisme. Les plus grandes rayures sont de l'ordre de 150 à 200 μm . La dégradation de la surface des tubes en 304L est due à la répétition des rayures. L'augmentation du nombre de cycles provoque très probablement un malaxage de la surface lorsque celle-ci est frottée plus de 200 cycles environ. Le pH ne semble pas avoir d'effet sur le mécanisme d'usure par rayage pour l'acier inoxydable 304L, cependant les rayures sont plus courtes à pH faible (5.2) qu'à pH plus élevé (6.9 et 7.9). Les tubes en 316L nit ne sont pas rayés comme le 304L, et l'oxyde est étalé et compacté à la surface du tube.

Chapitre 8

Caractérisation chimique des couches d'oxyde par AES après essais de tribocorrosion en eau pressurisée

La caractérisation de l'endommagement de la surface des tubes provoqué par le frottement lors des essais de tribocorrosion réalisés sur Aurore est poursuivie dans ce chapitre par une analyse chimique de la surface des tubes. L'analyse chimique est effectuée par spectroscopie d'électrons Auger (AES : Auger Electron Spectroscopy) : elle a pour but de déterminer les changements que le frottement a pu produire à la surface des tubes et l'influence des différentes conditions expérimentales. Pour cela, des profils en profondeur ont été réalisés et permettent de déterminer l'épaisseur des oxydes formés à la surface.

8.1 Méthode expérimentale

Les analyses de surface chimique (profils en profondeur) ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer AES 660. Les électrons primaires ont une tension d'accélération de 10 kV avec une densité de courant de 10 nA. Les électrons réfléchis élastiquement sans perte d'énergie (pic élastique de l'énergie primaire) servent à calibrer l'analyseur et à déterminer la distance entre l'échantillon et l'analyseur.

Le faisceau ionique primaire est constitué d'ions d'argon avec une tension d'accélération de 2 kV. Le faisceau ionique est focalisé sur la surface au point d'impact du faisceau électronique. Lors de la réalisation de profils en profondeur en mode alterné, l'échantillon est pulvérisé par le faisceau ionique qui décape la surface atome par atome et forme un cratère par balayage. L'analyse est réalisée dans une zone bien définie à l'intérieur de ce cratère. Ces étapes de décapage et d'analyse sont répétées jusqu'à ce que l'intensité du signal de l'oxygène soit faible et stationnaire. La mesure peut être influencée par la rugosité de la surface de l'échantillon et ceci a pour conséquence un élargissement de la zone de transition, si la surface analysée est plus petite que la rugosité. La taille des cristaux à l'extérieur de la trace d'usure est de l'ordre du micron, la surface analysée devrait lui être supérieure pour obtenir une valeur moyenne. La problématique est moins prononcée dans la trace, car la surface est beaucoup plus lisse. Les dimensions de l'aire balayée et du condenseur modifient les vitesses de décapage ionique.

La vitesse a donc été calibrée par décapage d'un oxyde de tantale d'épaisseur connue de 100 nm avant ou après chaque série de mesures. Cette vitesse est corrigée d'un facteur 0.50 par rapport au tantale. Ce facteur est déterminé dans la trace d'usure sur le tube EC12 en mesurant l'épaisseur moyenne de l'oxyde sur trois essais par la méthode détaillée plus bas [75], soit 1280 nm, et l'épaisseur moyenne de l'oxyde, soit 650 ± 150 nm, déterminée sur la coupe FIB de la figure 8.1 du tube EC12. L'épaisseur moyenne de l'oxyde est mesurée sur toute la largeur de l'image ($7.6 \mu\text{m}$) de la figure 8.1 avec une mesure tous les 300 nm environ. La coupe FIB montre également que l'épaisseur de l'oxyde est variable.

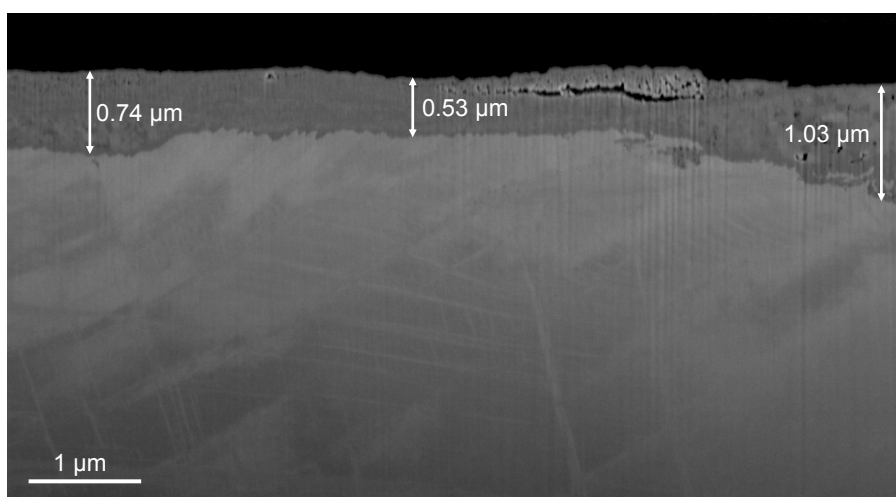


FIGURE 8.1 – Coupe transversale FIB sous la trace d'usure du tube EC 12 après essai de tribocorrosion - Epaisseur de l'oxyde

Le résultat des intensités est montré pour le tube EC12 dans la trace d'usure sur la figure 8.2. La zone externe du tube se trouve sur la gauche de l'axe des abscisses. Trois zones sont définies à partir du signal de l'oxygène [75] : l'oxyde à l'extérieur et le métal non oxydé à l'intérieur sont séparés par une zone de transition. L'épaisseur de l'oxyde est calculée en considérant le temps de décapage nécessaire pour arriver à 50% du signal de l'oxygène dans la zone de transition. La zone de transition est importante par rapport aux deux autres zones. Ceci est la conséquence de la rugosité initiale de l'échantillon, qui est très importante, ainsi que du décapage qui introduit lui-même de la rugosité. De plus, ces deux artefacts s'accroissent [76] avec la profondeur de décapage.

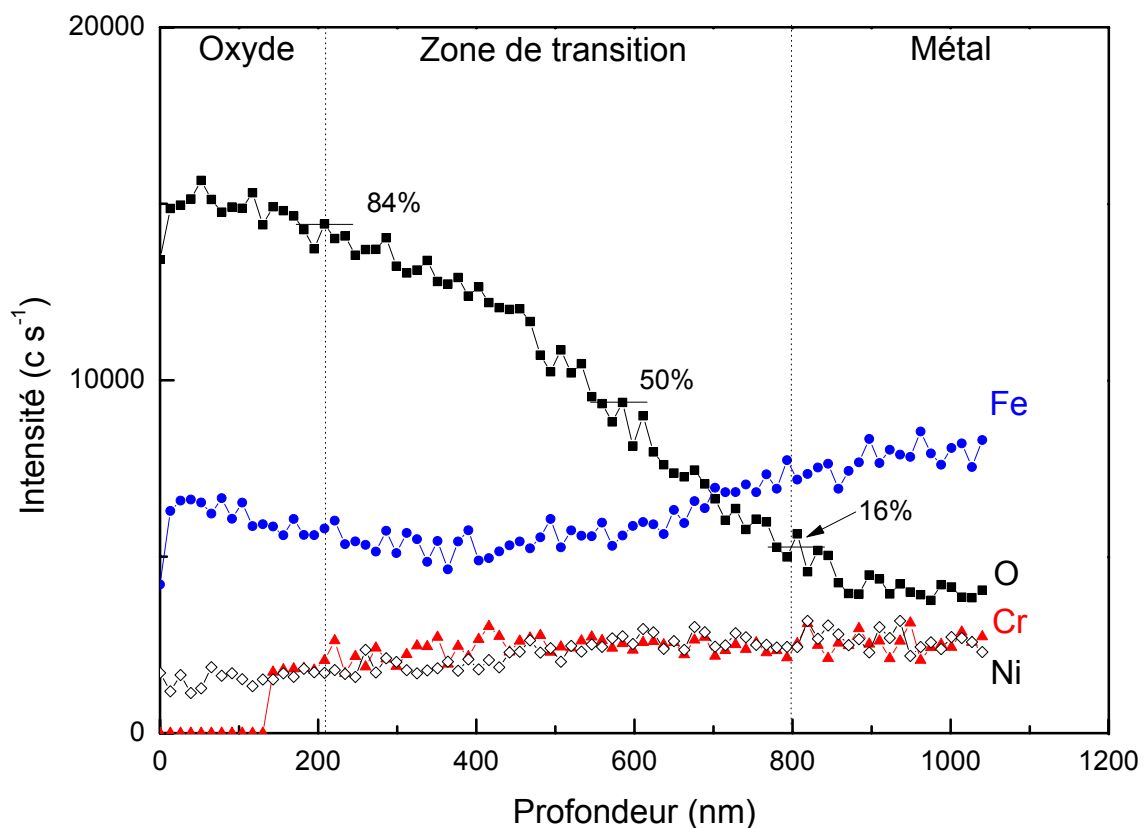


FIGURE 8.2 – Intensité des éléments O, Fe, Cr et Ni pour le tube EC12 hors de la trace d'usure

Les éléments Fe, Cr, Ni, O, C ont été analysés pour les échantillons en 304L et sont présentés dans le tableau 8.1. Les éléments N et Mo ont été ajoutés à ceux-ci pour une mesure sur le tube en 316L nit. L'analyseur travaille avec une résolution en énergie relative constante de $\Delta E/E=0.6\%$, où ΔE est la largeur du pic à mi-hauteur (FWMH) et E son énergie cinétique. L'intensité des éléments est déterminée de pic à pic, sauf pour le chrome, où elle est déterminée du pic au bruit

de fond (à plus haute énergie) du fait de la proximité de l'énergie des pics de l'oxygène et du chrome. Les signaux sont enregistrés pour chaque élément et individuellement contrôlés afin de ne pas être confondu avec le bruit de fond. Ils ont été corrigés dans certains cas, comme celui de la figure 8.2, où le chrome a été mis à zéro sur les sept premiers points. Les concentrations atomiques présentées par la suite sont calculées sur la base que seuls l'oxygène, le fer, le chrome et le nickel sont les éléments présents dans l'alliage.

TABLE 8.1 – Energie des pics Auger analysés et facteurs de sensibilité correspondants [77]

Elément	Pic	Energie pic Auger (eV)	Facteur sensibilité
Molybdène	MNN	186	0.28
Carbone	KLL	273	0.08
Azote	KLL	380	0.16
Oxygène	KLL	510	0.35
Chrome	LMM	530	0.20
Fer	LMM	705	0.15
Nickel	LMM	849	0.22

La concentration atomique C_A d'un élément A peut ensuite être calculée à partir des intensités I_A et des facteurs de sensibilité S_A par la relation :

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i^n I_i/S_i} \quad (8.1)$$

L'effet de l'enrichissement ou de l'appauvrissement d'une zone par un élément est montré en faisant le rapport de sa concentration atomique sur tous les éléments d'alliage.

Les mesures AES ont été menées sur les essais (EC12, JP1 et JP12) réalisés sur Aurore avec une mesure électrochimique et, pour comparaison, sur les essais (KD15 et KD18), issus de la thèse de Kaczorowski, réalisés à potentiel libre (OCP) sans contrôle électrochimique. Les essais avec mesure électrochimique (EC12, JP1 et JP12) sont décrits au chapitre 6 ; l'essai KD15 est un tube en 304L frotté pendant 70 h en impact plus glissement contre une bague en 304L dans de l'eau REP (pH 6.9) à 300°C et 154 bars. L'essai KD18 est un tube en 304L frotté pendant 70 h en impact plus glissement contre une bague en 304L dans de l'eau à pH 5 à 300°C et 154 bars.

Toutes les mesures, exceptées celles pour la bague EC12, ont été répétées au moins une fois pour chaque condition. Ces mesures sont pour les tubes EC12, JP1 et KD18 issues de décapages différents, alors que les mesures du tube KD15 sont réalisées dans le même décapage. Les échantillons EC12 et JP1 ont été réalisés avec un balayage de 1x1 mm et un condenseur 5, alors que les tubes KD15 et 18 ont été réalisés avec un balayage de 1.5x1.5 mm et un condenseur 4. Les vitesses de décapage sont les suivantes : 125 A min⁻¹ pour les échantillons EC12 et JP1, 133 A min⁻¹ pour le tube KD15 et 200 A min⁻¹ pour le tube KD18.

8.2 Analyse chimique de la surface

8.2.1 Epaisseur de la couche d'oxyde déterminée par AES

L'épaisseur de la couche d'oxyde pour les essais KD15 et 18, JP1 et 12 et EC12 a été déterminée par spectroscopie Auger à partir des profils en profondeur. Les analyses sont réalisées dans et hors de la trace d'usure, et sont montrées à la figure 8.3 et récapitulées dans le tableau 8.2. Les épaisseurs d'oxyde, comparées hors de la trace d'usure, permettent de comprendre l'effet des paramètres chimiques, car elles n'ont pas été augmentées ou diminuées par l'effet du frottement, par exemple par l'abrasion ou la compaction de l'oxyde. Seul l'effet des paramètres expérimentaux joue un rôle sur l'épaisseur. La comparaison de l'épaisseur de l'oxyde dans et hors de la trace de frottement sur un même échantillon rend compte de l'effet du frottement sur l'oxyde. Le frottement peut provoquer une accumulation de matière ou alors une usure de l'oxyde.

- Erreur sur la mesure de la profondeur

La coupe FIB de la figure 8.1 montre que l'épaisseur de l'oxyde de 650 nm sur la largeur de l'image (7.6 μm) varie de plus ou moins 150 nm d'un endroit à l'autre, soit environ 25 %. La reproductibilité de la mesure AES peut être estimée à partir des écarts-types calculés sur les trois mesures effectuées sur les tubes KD18 et EC12, dans et hors de la trace, et qui sont compris entre 40 et 80 nm ; ceci représente de 5 à 25 % de la mesure.

– Effet du matériau et du pH

L'oxyde formé hors de la trace d'usure est plus épais pour le 316L nit (environ 650 nm) que pour le 304L indépendamment des conditions de pH (compris entre 40 et 200 nm suivant pH). Le pH a un effet inverse sur l'épaisseur de l'oxyde présent sur les tubes en 304L, suivant que les essais ont été réalisés sur Aurore à potentiel libre (OCP) ou sur Aurore électrochimie à potentiel appliqué. En effet, l'essai KD15 (304L, pH 6.9, OCP) a une épaisseur d'oxyde hors trace d'environ 115 nm, alors que l'essai KD18 (304L, pH 5, OCP) a une épaisseur d'oxyde hors trace d'environ 200 nm. En d'autres termes, la diminution de pH d'environ 2 points à potentiel libre et sur Aurore provoque une augmentation de l'épaisseur d'oxyde. A l'opposé, la diminution de deux points de pH a provoqué la diminution de l'épaisseur d'oxyde pour les essais réalisés à potentiel appliqué sur Aurore électrochimie. En effet, l'essai JP1 (304L, pH 6.9, 0.2 V/Pt) a un oxyde plus épais (environ 90 nm) que l'essai JP12 (304L, pH 5.2, 0.015 V/Pt) qui est d'environ 25 nm.

– Comparaison de l'épaisseur dans et hors de la trace

Les épaisseurs sont très semblables dans et hors de la trace de frottement pour les tubes EC12, JP12 et KD18. En effet, les épaisseurs dans et hors de la trace sont d'environ 650-680 nm pour le tube EC12 (316L nit, pH 6.9), 60-25 nm pour le tube JP12 (304L, pH 5.2) et 200-190 nm pour le tube KD18 (304L, pH 5). A l'opposé les épaisseurs dans et hors de la trace d'usure sont relativement différentes pour la bague EC12 et le tube KD15. Les épaisseurs sont de 490 nm dans la trace, et 160 nm hors de la trace pour la bague EC12 (304L, pH 6.9), et de 370 nm dans la trace et 115 nm hors de la trace pour le tube KD15 (304L, pH 6.9). Ceci indique que le pH influence le comportement tribologique de l'oxyde dans le contact. Le frottement à pH 6.9 provoque un épaissement de l'oxyde formé sur le 304L, alors que le frottement à pH 5 n'en provoque pas.

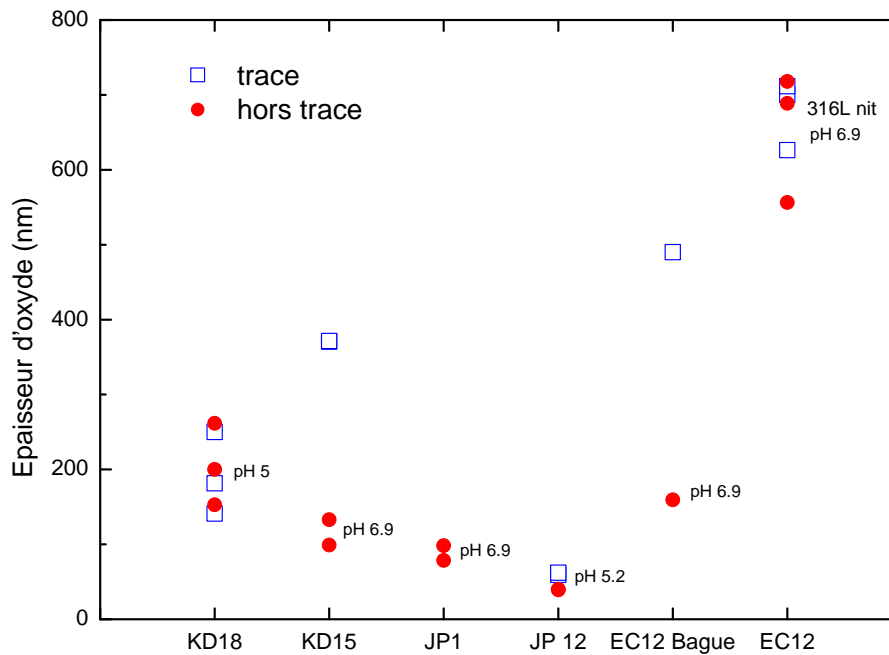


FIGURE 8.3 – Epaisseur de l'oxyde après essai de tribocorrosion. Les essais KD 15 et 18 sont des essais Aurore, les essais JP1, JP12 et EC12 sont des essais Aurore électrochimie

TABLE 8.2 – Epaisseur de l'oxyde après essai de tribocorrosion dans et hors de la trace d'usure. KD15 et 18 sont des essais Aurore, JP1, JP12 et EC12 sont des essais Aurore électrochimie. Le tube EC12 est en 316L nit alors que les autres sont en 304L

Essai	Matériau	pH	Potentiel (V/Pt)	Durée frottement	Epaisseur oxyde Trace (nm)	Epaisseur oxyde Hors trace (nm)
KD15	304L	6.9	OCP	70 h	371	99
KD15	304L	6.9	OCP	70 h	372	133
KD18	304L	5	OCP	70 h	250	200
KD18	304L	5	OCP	70 h	182	153
KD18	304L	5	OCP	70 h	141	262
JP1	304L	6.9	0.2	1 c	-	98
JP1	304L	6.9	0.2	1 c	-	79
JP12	304L	5.2	0.015	1113 c	59	26
JP12	304L	5.2	0.015	1113 c	62	18
Bague EC12	304L	6.9	OCP	70 h	490	159
Tube EC12	316L nit	6.9	OCP	70 h	626	556
Tube EC12	316L nit	6.9	OCP	70 h	700	689
Tube EC12	316L nit	6.9	OCP	70h	712	718

8.2.2 Profil en profondeur AES

Les profils en profondeur pour les tubes analysés sont montrés sur les figures suivantes pour l'acier inoxydable 304L et pour le 316L nit. Les figures montrent d'une part un graphique avec les intensités des éléments (coups/seconde) tels que la mesure est réalisée, et d'autre part, un graphique avec le ratio de la concentration atomique d'un élément sur les éléments d'alliages, ce qui montre l'enrichissement éventuel d'une zone par un élément.

Analyse de surface de l'acier 304L

- Essai KD15 (pH 6.9, E= OCP)

La figure 8.4 montre l'analyse réalisée sur le tube KD15 hors de la trace d'usure. Le ratio de la concentration atomique, (figure 8.4 (b)), montre que la surface est enrichie en fer. Puis, une zone riche en nickel, d'environ 20 nm, est présente immédiatement suivie par une zone enrichie en fer d'environ 40 nm. A la suite de cela, une zone riche en chrome d'environ 90 nm est présente. L'analyse dans la trace de frottement, (figure 8.5 (b)), montre un enrichissement en chrome de la surface et un appauvrissement en fer sur environ 50 nm. L'enrichissement en chrome est de plus en plus prononcé en s'approchant de la surface. Ceci montre que la structure bien définie hors de la trace d'usure est perdue après frottement.

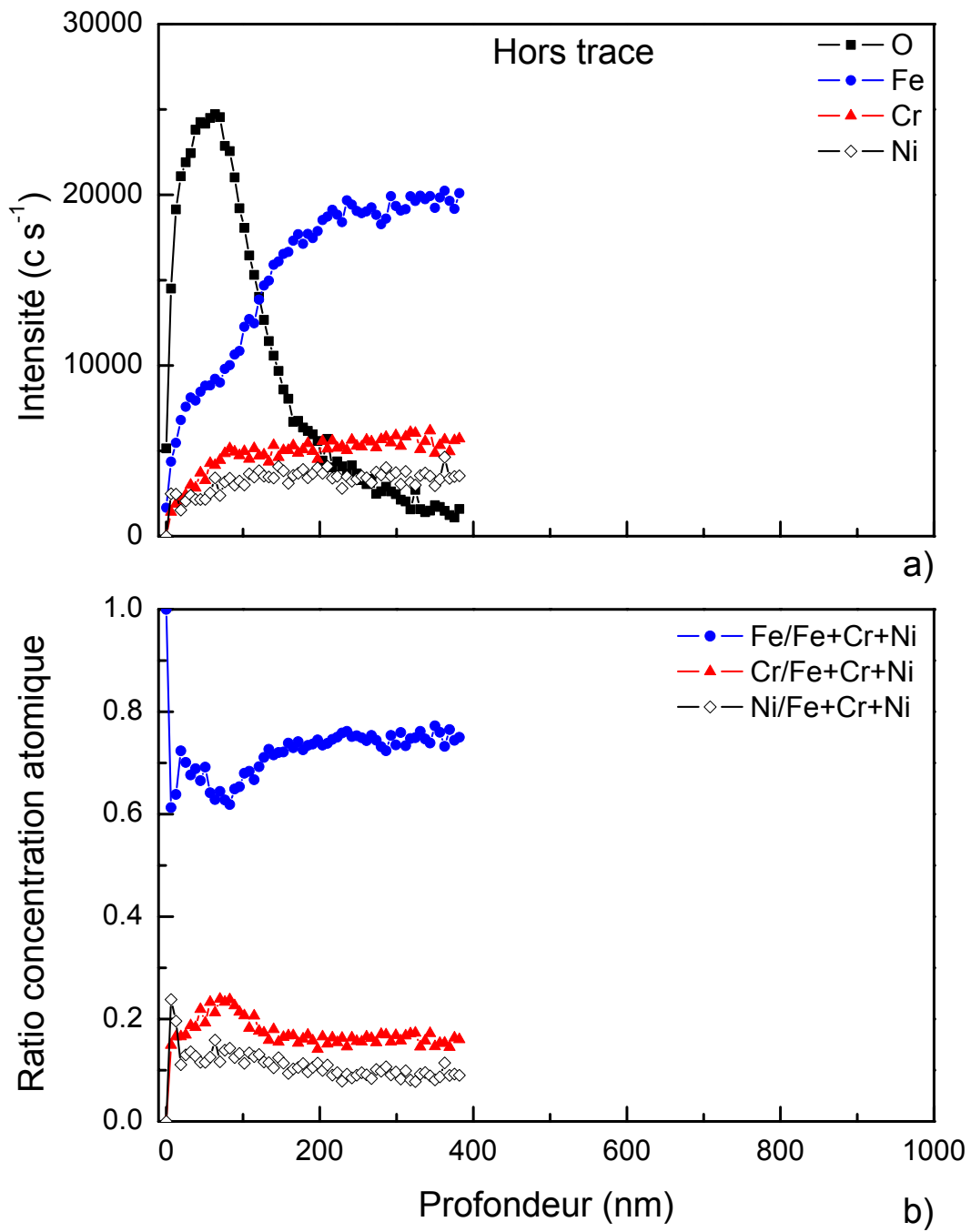


FIGURE 8.4 – Profil AES hors de la trace d'usure du tube KD15 (304L, pH 6.9) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

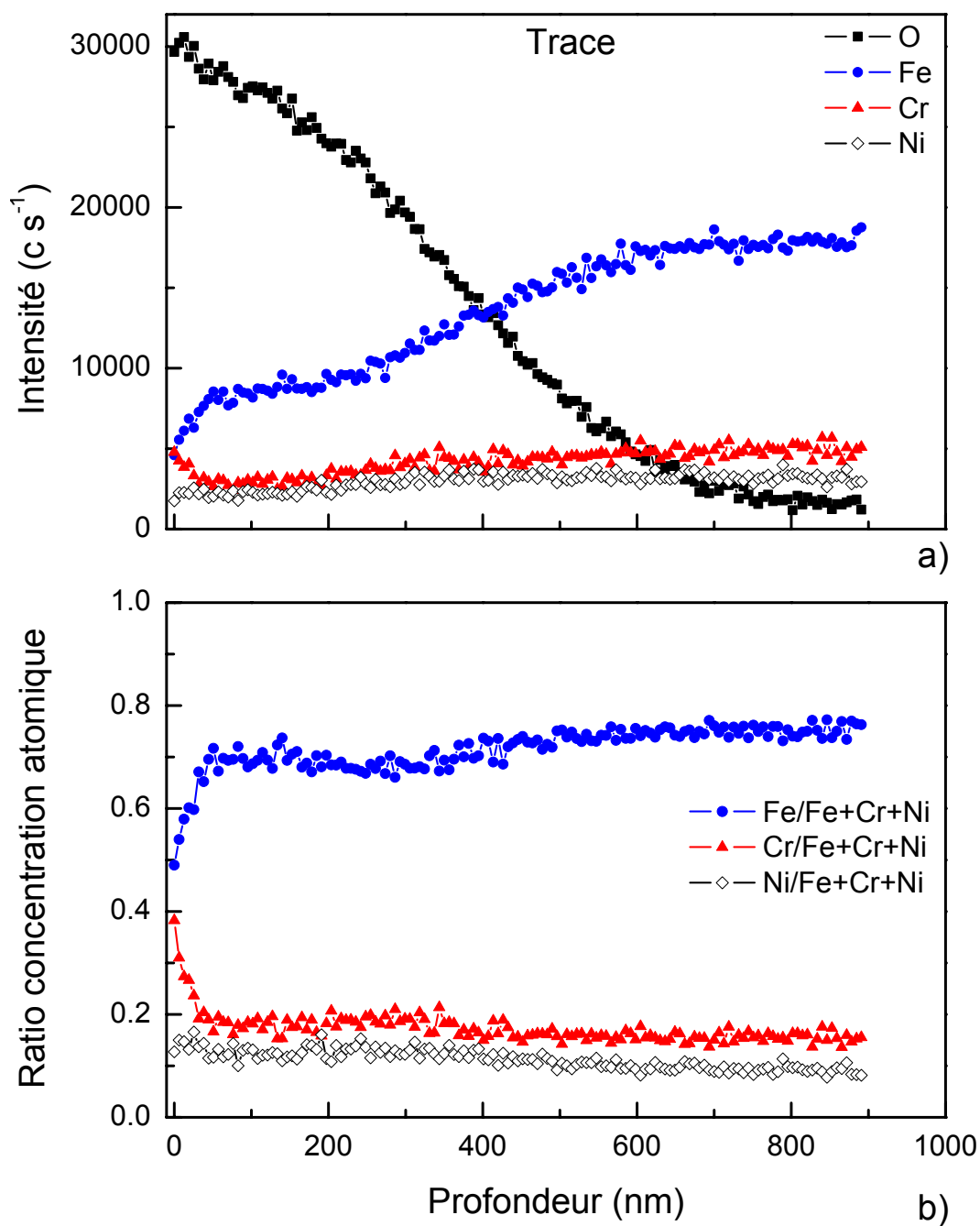


FIGURE 8.5 – Profil AES dans la trace d'usure du tube KD15 (304L, pH 6.9, impact + glissement) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

– Essai KD18 (pH 5, $E = \text{OCP}$)

La figure 8.6 montre l'analyse réalisée sur le tube KD18 hors de la trace d'usure. Le ratio de la concentration atomique, figure 8.6 (b), montre que la surface est enrichie en fer. Puis, une zone riche en chrome, d'environ 30 nm, est présente. Cette zone est suivie par une zone enrichie

en fer d'environ 60 nm. A la suite de cela, se trouve une zone enrichie en chrome d'environ 200 nm, moins nette que les précédentes. L'analyse dans la trace de frottement, montrée à la figure 8.7 (b), montre un enrichissement en chrome de la surface et un appauvrissement en fer sur environ 100 nm. L'enrichissement en chrome s'accroît légèrement en s'approchant de la surface. Ceci montre, comme sur le tube KD15, que la structure, bien définie hors de la trace d'usure, est perdue après frottement.

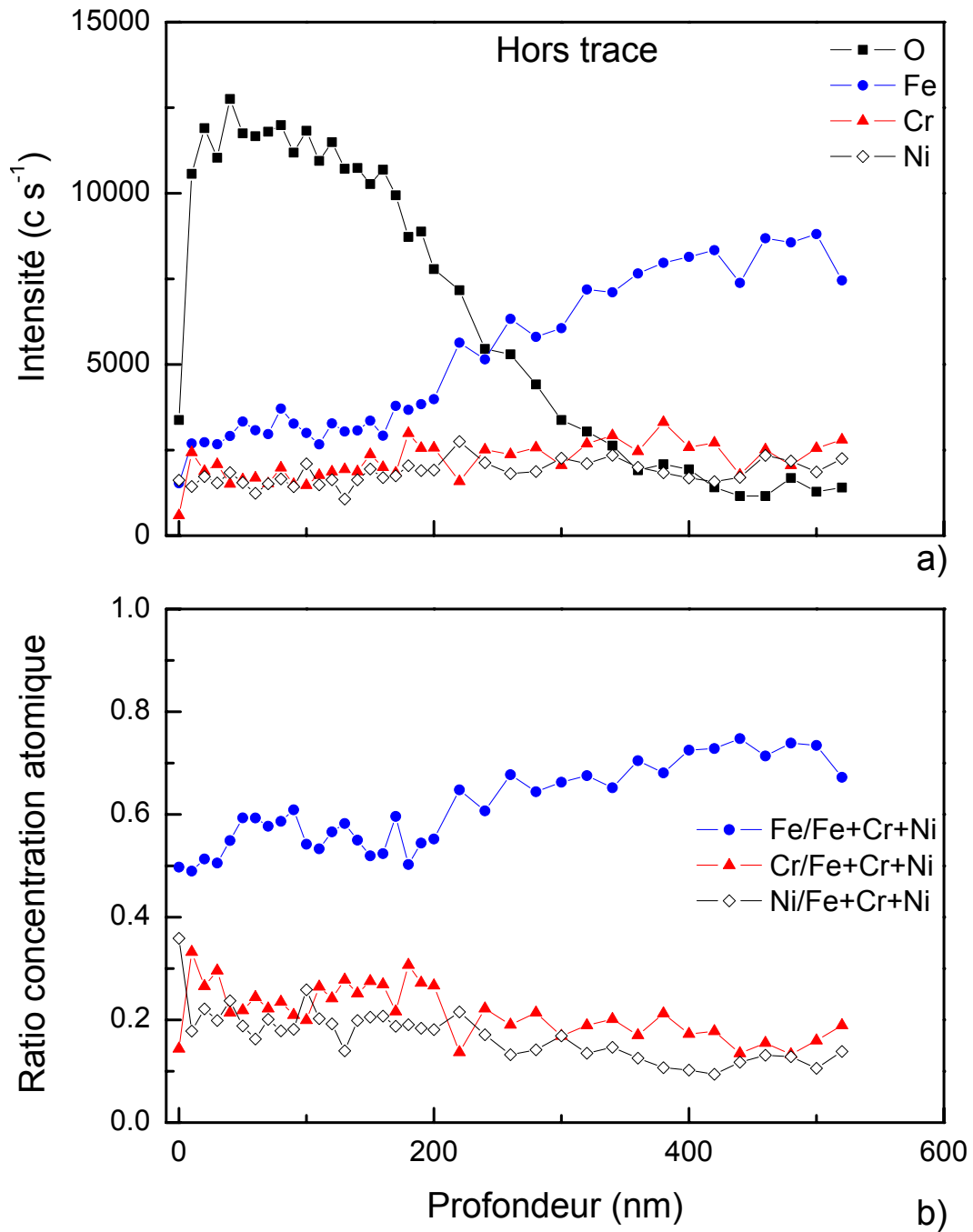


FIGURE 8.6 – Profil AES hors de la trace d’usure du tube KD18 (304L, pH 5) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d’alliage (Fe, Cr et Ni)

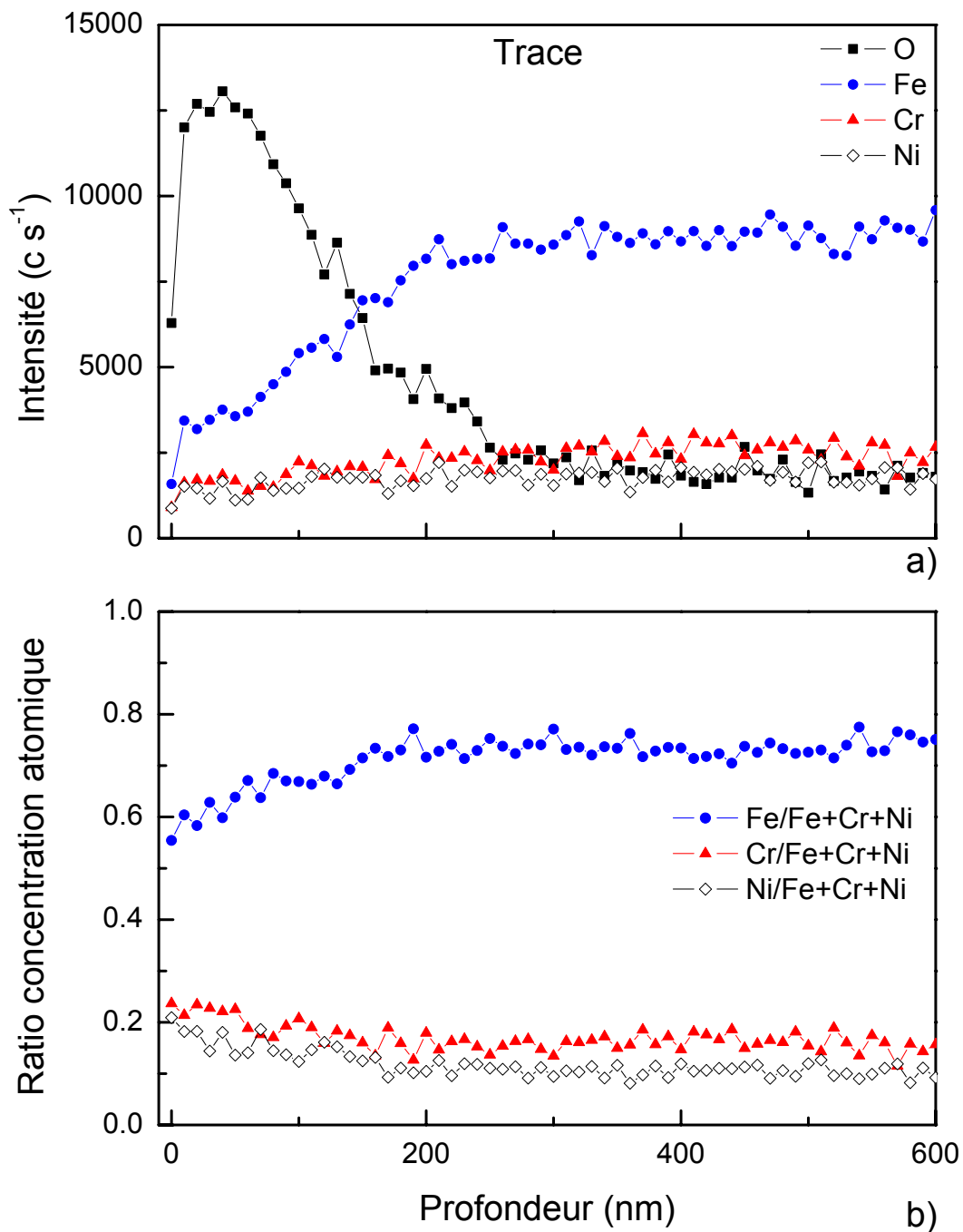


FIGURE 8.7 – Profil AES dans la trace d’usure du tube KD18 (304L, pH 5, impact + glissement) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d’alliage (Fe, Cr et Ni)

– Essai JP1 (pH 6.9, $E = 0.2$ V)

La figure 8.8 montre l’analyse AES du tube JP1 en inox 304L. Cette analyse est réalisée hors des rayures provoquées par le frottement. La surface est enrichie en fer sur une profondeur d’en-

viron 50 nm, puis une zone d'environ 100 nm est enrichie en chrome suivi d'un enrichissement en nickel.

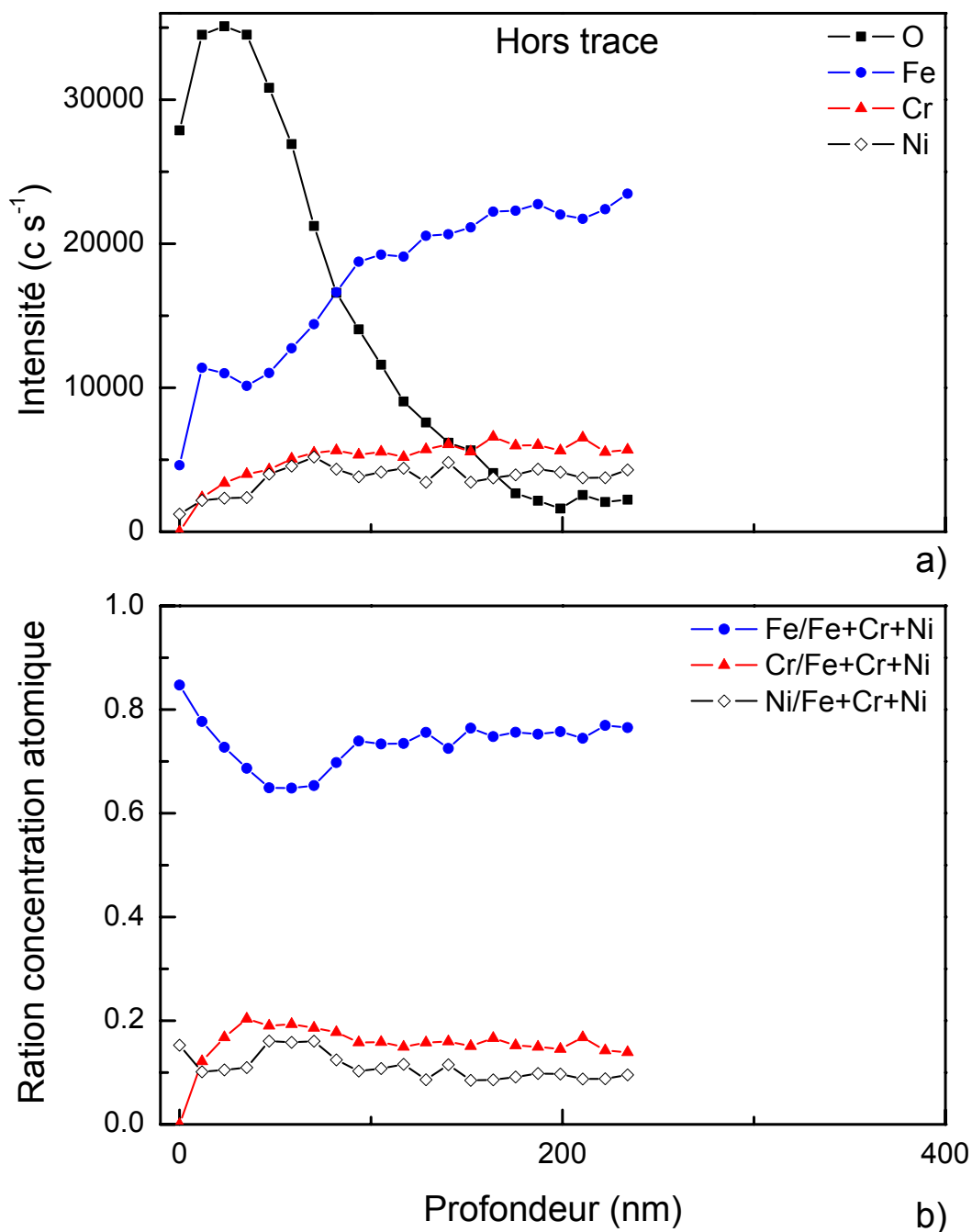


FIGURE 8.8 – Profil AES hors de la trace d'usure du tube JP1 (304L, pH 6.9) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

– Essai JP12 (pH 5, $E = 0.015$ V)

La figure 8.9 montre l'analyse réalisée sur le tube JP12 hors de la trace d'usure. Le ratio de la concentration atomique, figure 8.9 (b), montre que la surface est enrichie en fer. Puis, l'oxyde est riche en chrome sur 35 nm environ. Cette zone représente l'épaisseur totale de l'oxyde. L'analyse dans la trace de frottement, montrée à la figure 8.10 (b), montre que la surface est riche en chrome et en nickel, et pauvre en fer.

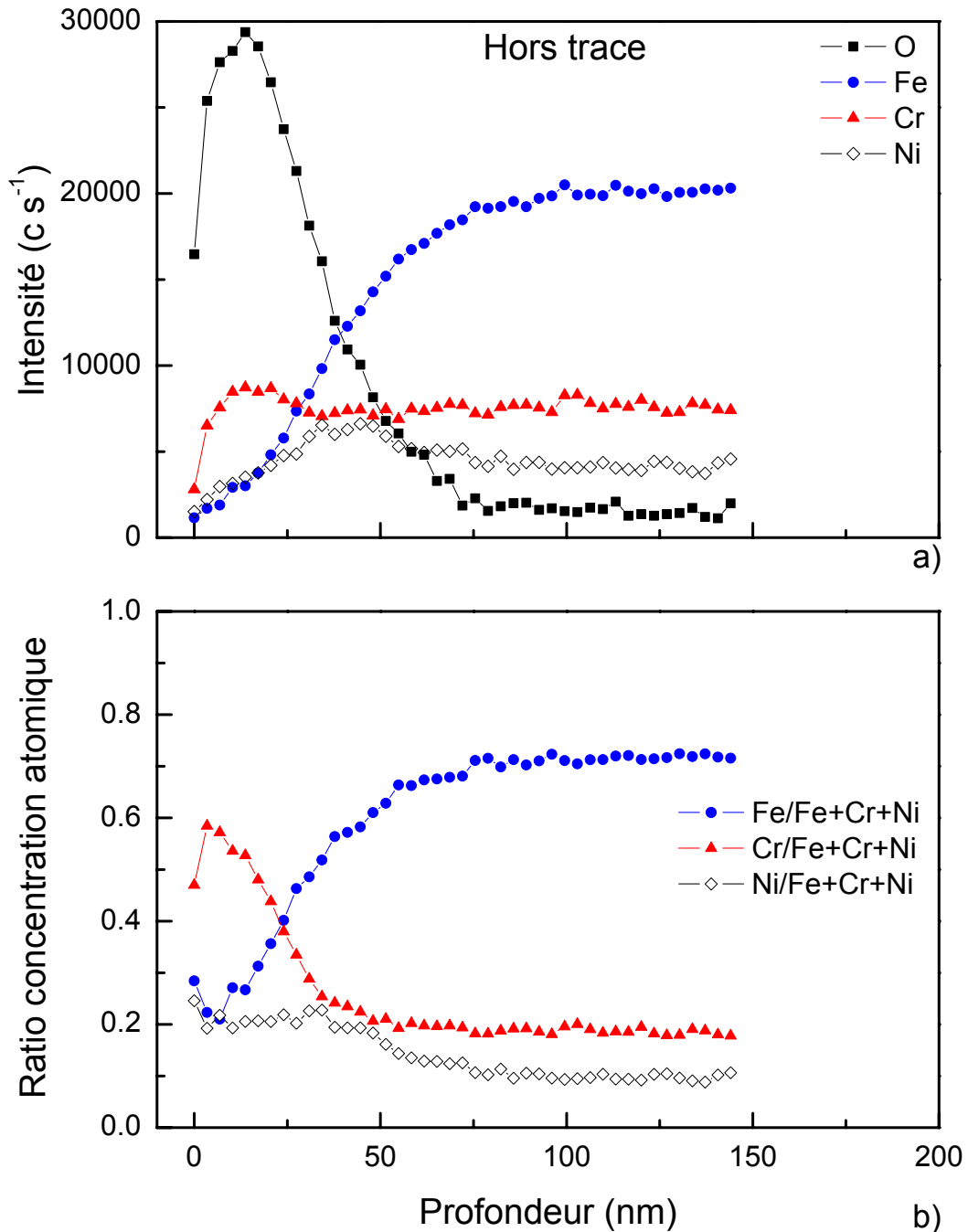


FIGURE 8.9 – Profil AES hors de la trace d'usure du tube JP12 (304L, pH 5.2) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

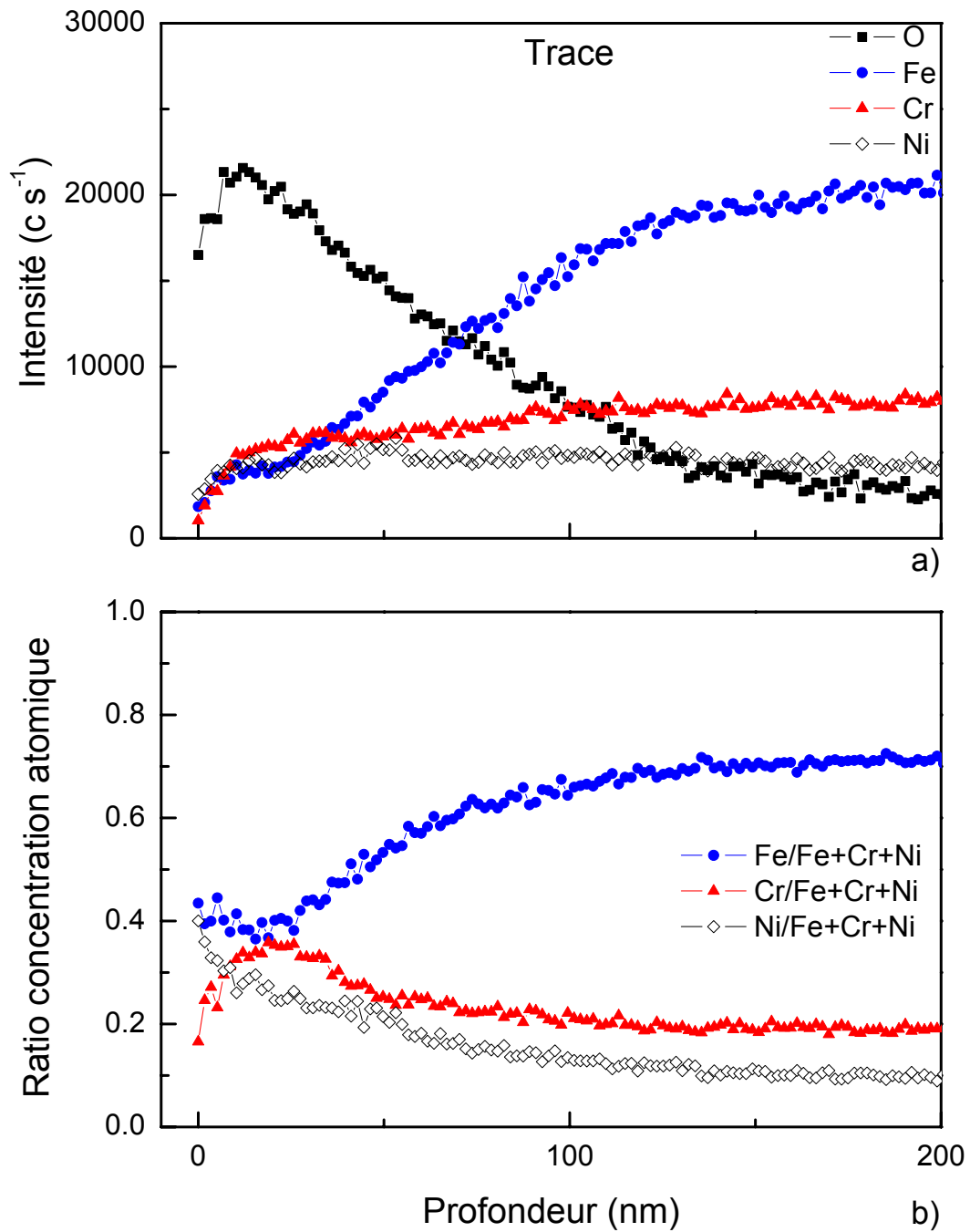


FIGURE 8.10 – Profil AES dans la trace d'usure du tube JP12 (304L, pH 5.2) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

Analyse de surface de l'acier inoxydable 316L nit

– Essai EC12 (tube)

Le tube EC12 montre, sur la figure 8.11, hors de la trace d'usure un enrichissement de la surface de l'oxyde en fer et un appauvrissement en chrome sur environ 120 nm. Dans la trace d'usure, les concentrations des différents éléments d'alliage sont similaires dans le métal et dans l'oxyde (figure 8.12). Ceci signifie que la structure présente hors de la trace est perdue.

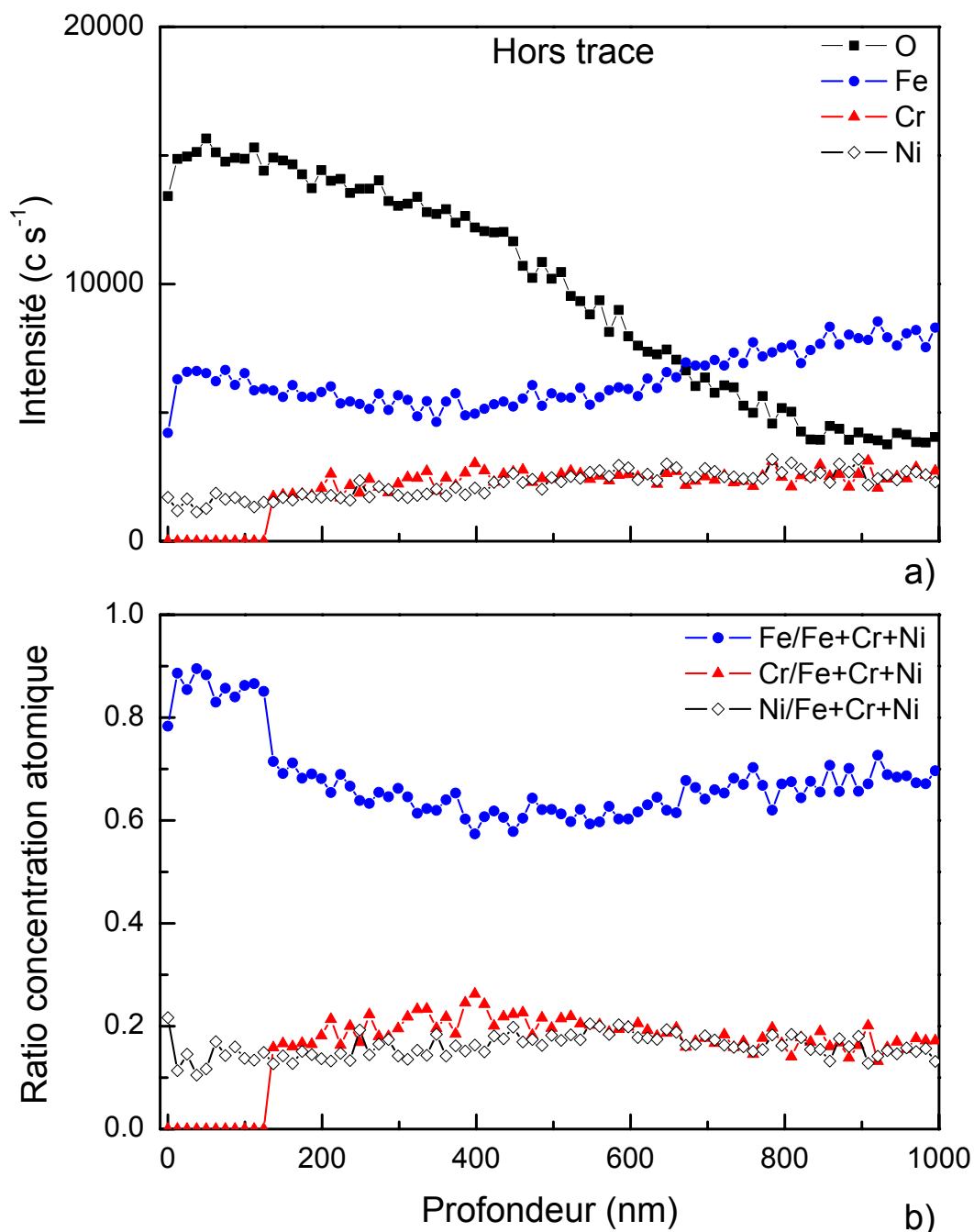


FIGURE 8.11 – Profil AES hors de la trace d'usure du tube EC12 (316L nit, pH 6.9) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

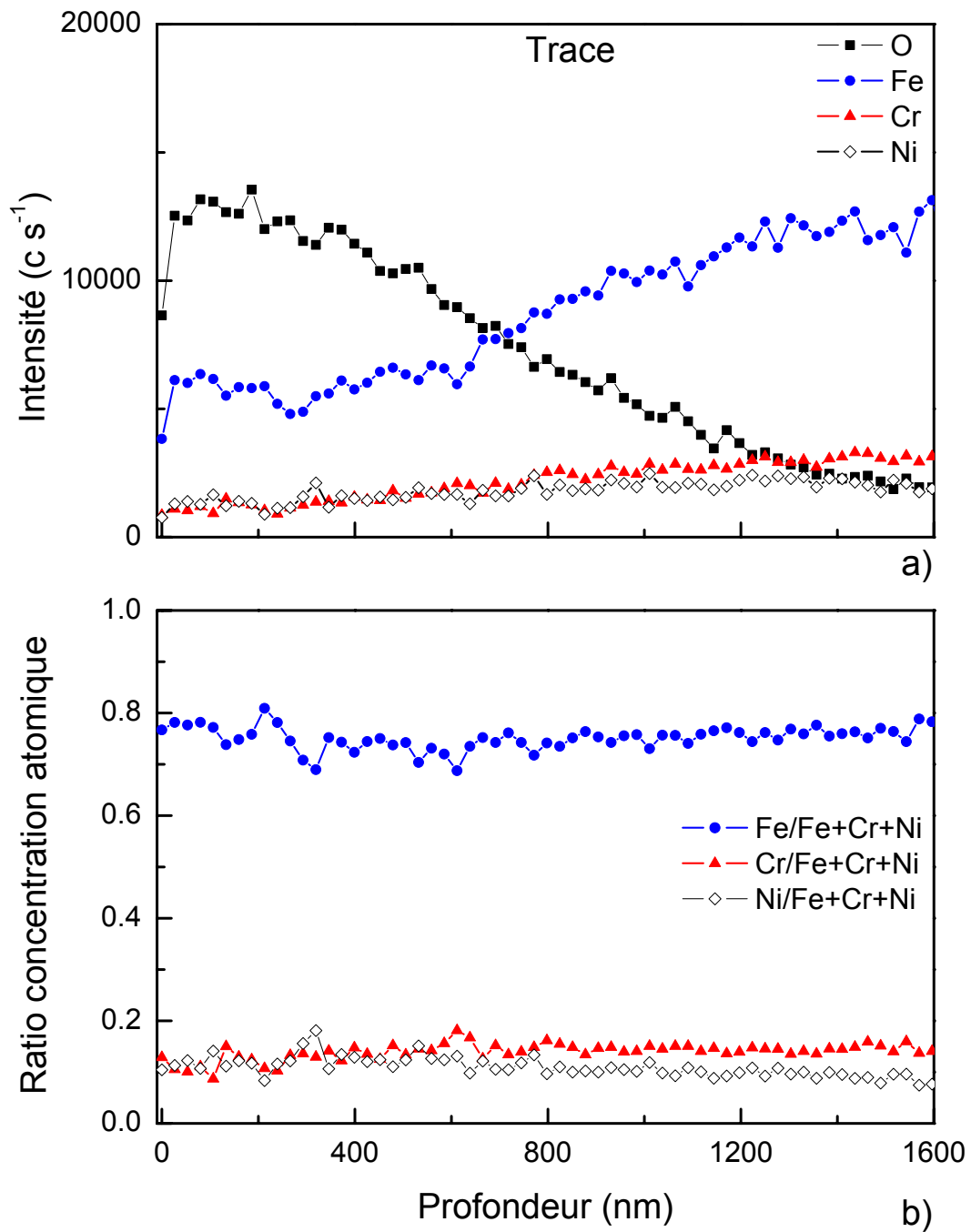


FIGURE 8.12 – Profil AES dans la trace d'usure du tube EC12 (316L nit, pH 6.9, glissement) : (a) intensité des éléments (O, Fe, Cr et Ni) ; (b) ratio de la concentration atomique sur les éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni)

8.3 Discussion

– Effet du frottement

Les profils en profondeur AES, hors de la trace d'usure, montrent une structure de l'oxyde assez bien définie, avec une succession de zones enrichies par l'un des éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni). Cependant, elle varie en fonction du pH et du matériau. Cette structure initiale a été perdue après frottement, quelles que soient les conditions expérimentales. En effet, les analyses AES réalisées dans les traces de frottement sont différentes de celles observées hors de la trace de frottement, et confirment ainsi que la surface a été malaxée.

– Effet du pH

Le pH modifie la composition de l'oxyde de l'acier 304L. En effet, le fer compose majoritairement la couche externe de l'oxyde à pH 6.9 : essais KD15 et JP1 (figures 8.4 et 8.8), alors que c'est le chrome qui se trouve dans la couche externe à pH 5 : essais KD18 et JP12 (figures 8.6 et 8.9).

Les épaisseurs des oxydes formés sur l'acier 304L sont comprises, suivant les conditions, entre 20 et 500 nm (figure 8.3). Ces épaisseurs sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la large gamme d'épaisseurs de la littérature pour le 304L (ref. [36], [24] et [30]), c'est-à-dire comprises entre 27 et 2000 nm. Les grandes différences d'épaisseurs mentionnées sont dues à de nombreux facteurs tels que : la durée d'oxydation, la concentration du milieu en hydrogène et oxygène, et la circulation de l'eau. Le pH influence également l'épaisseur de l'oxyde lors du frottement. En effet, au pH 6.9 (essais : KD15 et bague EC12), elle est plus importante dans la trace qu'à l'extérieur, alors que au pH 5 (essai KD18), elle est équivalente dans et hors de la trace. Ceci est probablement dû au fait que lors du frottement, l'oxyde se compacte à pH 6.9 alors qu'il ne le fait pas à pH 5. En effet, les points isoléctriques de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et de fer (Fe_2O_3) sont respectivement de 6.5 et 8.5 environ selon McCafferty [78]. Ces points sont proches du pH 6.9 et relativement éloignés du pH 5. Ceci induit que les particules d'oxyde qui se détachent lors du frottement au pH 5 sont électriquement chargées, alors qu'elles le sont beaucoup moins au pH 6.9. L'oxyde peut donc se compacter à pH 6.9, alors que l'effet de répulsion de charges à pH 5, empêche cette compaction.

– Effet du matériau

Le matériau influence la structure et l'épaisseur de l'oxyde. L'oxyde formé sur le 316L nit est plus épais, d'un facteur 5 environ, que celui formé sur le 304L. De plus, l'oxyde de l'acier en 316L nit (EC12 figure 8.11) ne contient pas de chrome dans sa zone externe (120 nm environ), cette zone est enrichie en fer. L'oxyde formé sur l'acier 304L contient lui du chrome (en quantité faible toutefois) dans la zone externe de la couche : essais KD15 (figure 8.4) et JP1 (figure 8.8).

8.4 Conclusion

L'analyse chimique a montré que les oxydes formés en eau pressurisée ont une structure assez bien définie. Cette structure est affectée par les conditions expérimentales telles que : le matériau, le pH et le frottement. L'oxyde formé sur le 316L nit est plus épais que celui formé sur le 304L et ne comporte pas de chrome à l'extérieur. Le frottement à la surface provoque un malaxage de l'oxyde, et sa structure initiale est perdue après les essais de tribocorrosion. De plus, le frottement sur l'acier inoxydable 304L, provoque un épaissement de l'oxyde au pH 6.9 alors qu'il n'en provoque pas au pH 5.

Chapitre 9

Modélisation de la réponse électrochimique en eau pressurisée

Un modèle analytique de tribocorrosion pour la réponse électrochimique d'un tube en frottement dans le simulateur Aurore est établi dans ce chapitre. Ce modèle simule la réponse en courant d'un tube en frottement à partir de la combinaison de la cinétique d'oxydation parabolique et d'un mécanisme de dépassivation mécanique dû au rayage du tube dans la bague. Cette simulation a pour but de contribuer à la compréhension et à la modélisation générale de l'usure des tubes et bagues Aurore.

9.1 Principe mécanistique du modèle

Le modèle développé est décomposé en deux parties, la première partie lorsque le tube est en frottement dans la bague, c'est le régime de frottement, la deuxième lorsque le frottement est arrêté, mais que le courant fourni par le tube, dû à la repassivation, est toujours important, c'est le régime post-frottement. Le courant est basé sur la cinétique d'oxydation parabolique développée dans le chapitre 6.

La première partie du modèle est basée sur le mécanisme de dépassivation du tube déterminé au chapitre 7. L'étude du mécanisme de dépassivation a montré que l'usure du tube se faisait par la succession de rayures d'environ 150 à 200 μm de long à la surface. Ces rayures sont

assimilées pour la modélisation à un anneau continu d'une largeur A définie et d'une profondeur inférieure à l'épaisseur de l'oxyde, comme montré à la figure 9.1 (a). La figure 9.1 (b) montre que, lorsque le premier cycle est réalisé, le suivant crée un deuxième anneau dépassivé identique au premier. L'oxyde enlevé dans le premier anneau se reforme (en rouge) pendant le deuxième cycle et ainsi de suite pour les suivants. En effet, lors du troisième cycle de la figure 9.1 (c), l'anneau de dépassivation est identique aux deux premiers, et l'oxyde continue de se reformer dans les deux premiers anneaux. Ce mécanisme continue pendant le frottement jusqu'au cycle N sans jamais se produire au même endroit du tube. Le courant de repassivation est identique pour chaque anneau dépassivé des cycles 1 à N de la figure 9.1 et suit par hypothèse une cinétique d'oxydation parabolique.

La deuxième partie du modèle est basée sur l'hypothèse que la surface dépassivée n'évolue plus après l'arrêt du frottement et que le courant est composé par les dernières contributions d'un seul anneau d'une largeur A . Ceci correspond donc au temps t , à la somme mobile des N derniers termes de la loi parabolique précédant le temps t . Le nombre N maximum de contributions considérées est de 100. Par exemple, cela suppose que les contributions éloignées de plus de 100 s après l'arrêt du frottement n'ont plus d'importance pour les essais avec 100 et 1000 cycles de frottement.

9.2 Hypothèses du modèle

L'étude de la cinétique d'oxydation a montré au chapitre 6 qu'elle correspondait très bien à une cinétique parabolique. Le modèle est donc basé sur le courant qui découle de la loi d'oxydation parabolique. De plus, il est supposé que la croissance de l'oxyde qui se fait sur un tube cylindrique est seulement radiale, les composantes latérales sont négligées. Le mécanisme de dépassivation, discuté au chapitre 7, a montré que la dépassivation se faisait par rayures successives de longueurs variables jusqu'à $200 \mu\text{m}$ et il paraît vraisemblable qu'un cycle de frottement provoque plusieurs rayures. Ces rayures étant assimilées à des anneaux de dépassivation de largeur égale, il paraît dès lors acceptable de considérer une seule rayure continue pour un cycle de frottement d'une largeur moindre, pour autant que la surface totale dépassivée par cycle soit conservée. D'autre part, l'hypothèse est faite que ce mécanisme de

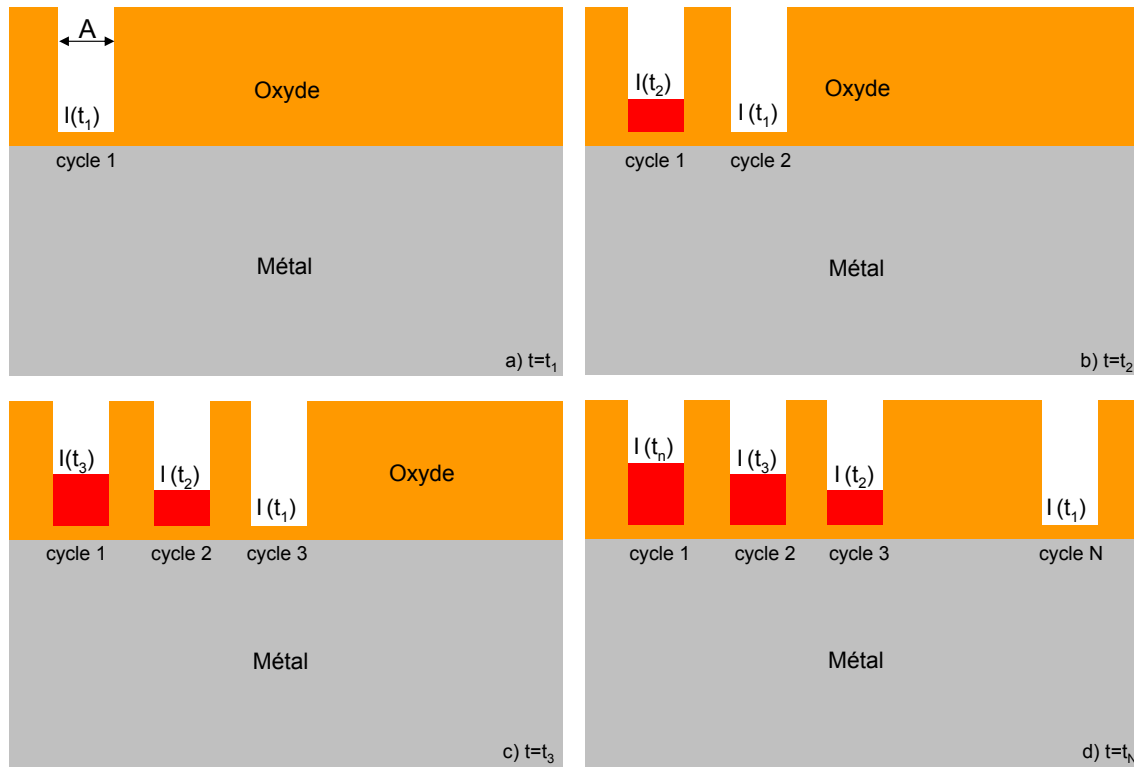


FIGURE 9.1 – Vue en coupe transversale (par rapport au frottement) du mécanisme d'usure d'un tube Aurore supposé dans le modèle après : (a) 1 cycle ; (b) 2 cycles ; (c) 3 cycles ; (d) N cycles de frottement contre la bague

dépassivation et la surface dépassivée A sont identiques d'un cycle à l'autre. Ceci est probable pour une certaine durée, mais n'est sans doute pas réaliste pour des temps longs. Il découle de cette hypothèse que le courant produit pour chaque cycle de frottement est identique aux autres et n'évolue pas au cours du temps. Cette hypothèse permet de rendre le modèle relativement simple à mettre en œuvre. La largeur des anneaux A ($m^2 \text{ cycle}^{-1}$) est déterminée au paragraphe 9.4.

Le modèle suppose qu'une aire dépassivée n'est pas re-dépassivée par la suite, donc que le frottement ne s'effectue pas deux fois au même endroit. Néanmoins, la probabilité de re-dépassiver une surface dépassivée par un cycle de frottement précédent augmente avec le nombre de cycles de frottement. L'étude du comportement en tribocorrosion au chapitre 6 a montré que ceci se produit entre 100 et 200 cycles de frottement, l'intégralité de la surface du tube a alors été dépassivée. Toute séquence de plus de 200 cycles induit donc des dépassivations successives de la même surface.

Dans le régime post-frottement, la constante d'oxydation pourrait être modifiée en particulier à cause des défauts créés par le frottement dans la couche d'oxyde. Ces modifications ne sont cependant pas prises en compte et la loi parabolique semble toujours justifiée, car les conditions d'oxydation n'ont pas changé. D'autre part, il paraît évident que l'aire de la surface dépassivée n'augmente plus après l'arrêt du frottement.

Les hypothèses du modèle sont résumées ci-dessous.

9.2.1 Hypothèses du modèle

– Hypothèses du modèle en régime de frottement

1. Le courant suit la loi d'oxydation parabolique
2. La géométrie de l'échantillon est cylindrique et l'oxyde possède seulement une croissance radiale
3. La surface dépassivée lors d'un cycle de frottement correspond à un anneau de largeur A
4. Les cycles de dépassivation sont identiques les uns aux autres
5. Une zone dépassivée n'est pas re-dépassivée par un cycle de frottement ultérieur

– Hypothèses du modèle en régime post-frottement

1. La loi parabolique d'oxydation est appliquée à la surface d'un anneau qui a été dépassivé
2. L'aire de la surface dépassivée n'évolue pas
3. Le courant global correspond à la somme du courant produit par les dernières contributions d'un anneau dépassivé

9.3 Description analytique du courant

9.3.1 Régime de frottement

Soit une rayure annulaire caractéristique réalisée en $t = -\Delta t$, avec Δt qui tend vers 0, sur toute la circonférence du tube lors d'un cycle de frottement. Cette réponse nominale, notée $I_0(t)$ (figure

9.2), vaut selon la loi parabolique 2.9 pour $t \geq 0$:

$$I_0(t) = A \frac{\rho n F}{2M_{mol}} (2k_p)^{1/2} (t + \Delta t)^{-1/2} \quad (9.1)$$

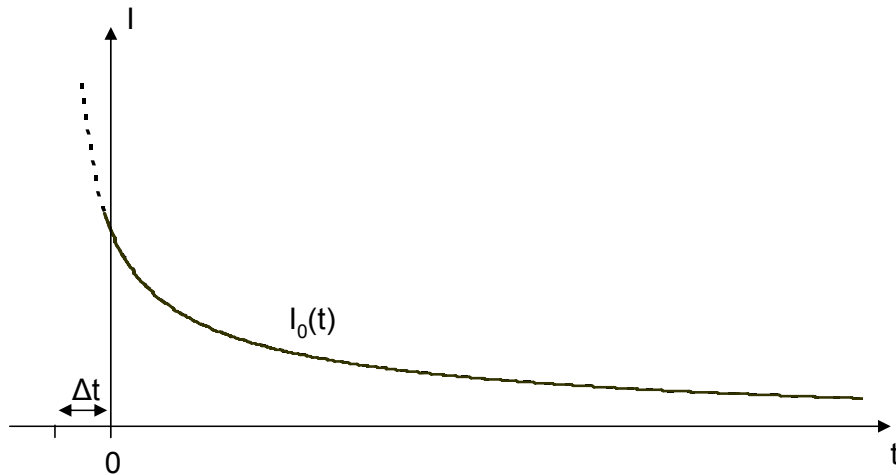


FIGURE 9.2 – Représentation schématique de la réponse nominale $I_0(t)$ d'une rayure annulaire caractéristique réalisée en $t = -\Delta t$

Considérons maintenant une famille de rayures réalisées en $(t_j - \Delta t)$, le courant global sera donné pour $t \geq t_j$ par :

$$I(t) = \sum_{j=1}^{N(t)} I_0(t - t_j) \quad (9.2)$$

où

$$I_0(t - t_j) = A \frac{\rho n F}{2M_{mol}} (2k_p)^{1/2} (t - (t_j - \Delta t))^{-1/2} \quad (9.3)$$

avec

- j = indice du cycle réalisé, varie entre 1 et $N(t)$
- $N(t)$ = nombre de cycles effectués

9.3.2 Régime post-frottement

Le modèle, dans la partie post-frottement, est la somme des contributions du courant obtenues pour une rayure de dépassivation par l'équation 9.1 pendant la durée de frottement t_f . Cette somme est égale au temps t à :

$$I(t) = \sum_{t-t_f}^t I_0(t) \quad (9.4)$$

avec t_f le temps de frottement égal à 10 s pour les séquences de frottement de 10 cycles, et t_f égal à 100 s pour les séquences de frottement de 100 et 1000 cycles.

9.4 Application de la simulation

Les équations 9.2 et 9.4 sont appliquées pour la simulation du courant pendant et après le frottement. La simulation est fonction des deux paramètres du modèle, l'aire dépassivée A et la constante d'oxydation k_p , ainsi que des constantes intervenant dans le modèle. Les constantes suivantes sont utilisées pour la simulation :

- Masse molaire acier inoxydable : $M_{inox} = 0.0553 \text{ kg mol}^{-1}$
- Masse volumique acier inoxydable : $\rho_{inox} = 7800 \text{ kg m}^{-3}$
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$
- Nombre de charges : $n = 2.66$

Les constantes d'oxydation parabolique utilisées pour la simulation sont celles déterminées au chapitre 6. L'aire dépassivée A est déterminée par la loi d'Archard et reprise par Landolt et *al.* [4]. Le contact tribologique réel A_r entre deux corps en frottement, dont l'un est ductile (tel un acier inoxydable contre de l'alumine), dépend de la force normale F_N appliquée et de la dureté H du matériau le plus mou selon la relation :

$$A_r = F_N / H \quad (9.5)$$

Pour des aspérités circulaires, le rayon moyen des aspérités r est donné par l'équation :

$$r = \sqrt{\frac{F_N}{\pi H}} \quad (9.6)$$

L'aire rayée est alors donnée par le produit du diamètre moyen des aspérités ($2r$), donc la largeur de la rayure qu'une aspérité provoque lors de son passage, et de la distance parcourue (soit la circonférence du tube).

$$A = 2r * 2\pi r_{tube} \quad (9.7)$$

Le calcul donne pour une dureté de 400 Hv (dureté à la surface des tubes en 304L) une aire dépassivée de $0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$ et de $0.28 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$ pour une dureté de 1600 Hv (dureté des tubes en 316L nit) ce qui représente respectivement 1 et 0.5 % environ de la surface rayée.

9.4.1 Effet des variables sur le modèle

– Effet de l'aire dépassivée A

La figure 9.3 montre l'effet de la variation de l'aire dépassivée A sur le modèle pour trois aires différentes, A , $A/2$ et $A/5$. La réponse en courant est proportionnelle à l'aire dépassivée, elle augmente donc du même facteur que l'aire dépassivée, et une erreur sur la mesure de l'aire dépassivée est directement reportée lors de la modélisation de la réponse en courant. La modélisation est réalisée pour un tube en acier inoxydable 304L avec $A = 0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$.

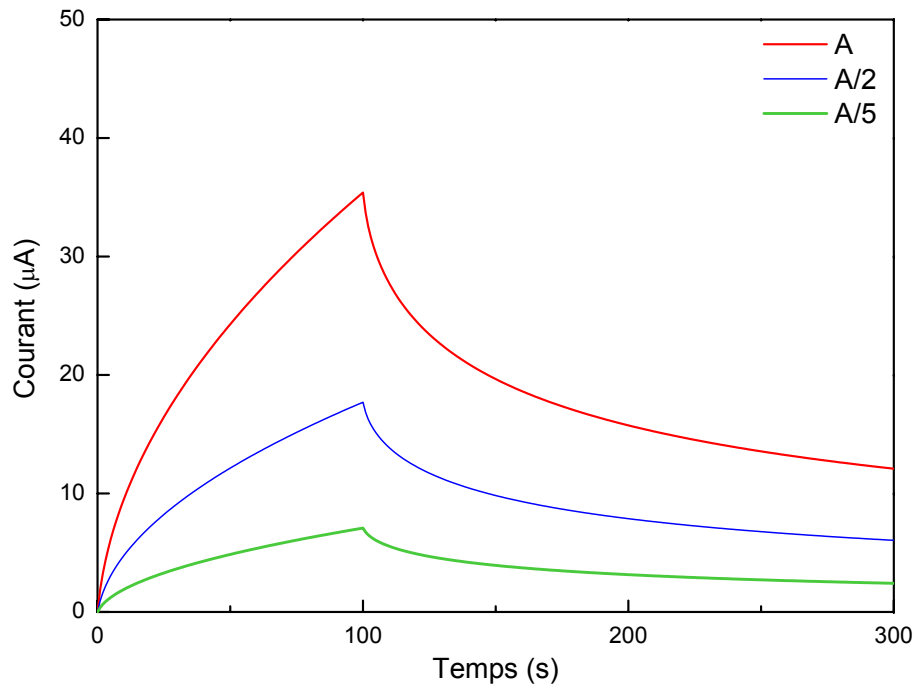


FIGURE 9.3 – Effet de la variation de l'aire dépassivée A sur la réponse en courant suivant le modèle de tribocorrosion à haute température. La réponse est donnée pour l'aire dépassivée A, A/2 et A/5 avec $A = 0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$ pour un tube en acier inoxydable 304L

– Effet de la constante d'oxydation

La figure 9.4 montre l'effet de la variation de la constante d'oxydation sur le modèle pour la constante d'oxydation moyenne des essais JP avec l'écart type ($k_{p,moy} = 1.8 \pm 0.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). L'aire dépassivée considérée est celle pour un tube en 304L de $0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$. La réponse en courant est proportionnelle à la racine carrée de la constante d'oxydation, et comme l'indique la simulation, une incertitude sur la constante d'oxydation de $0.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ induit une variation sur la réponse en courant de près de 25%.

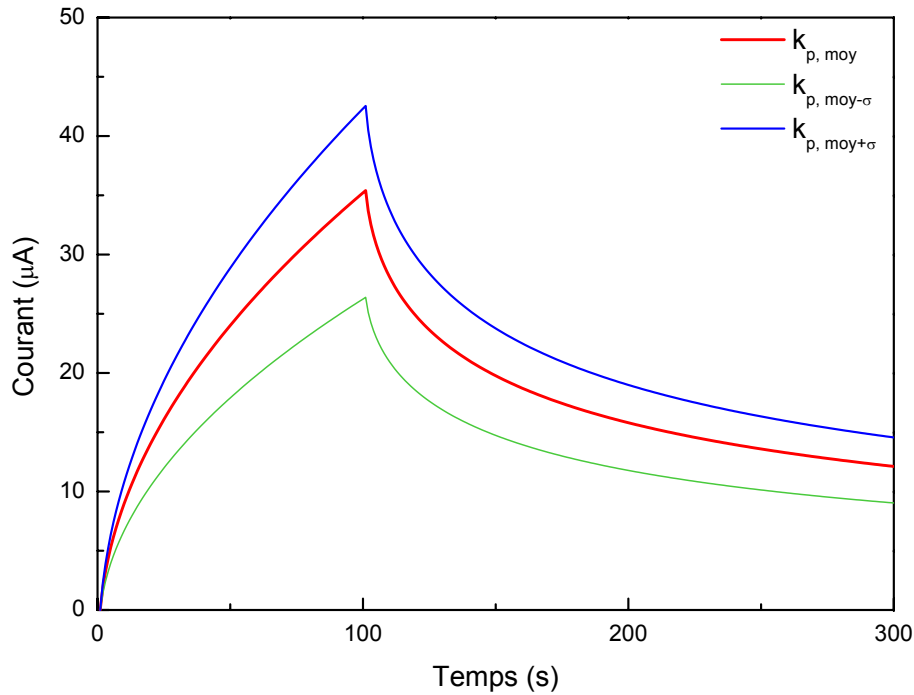


FIGURE 9.4 – Effet de la variation de la constante d'oxydation k_p sur la réponse en courant suivant le modèle de tribocorrosion à haute température. La réponse est donnée pour : $k_{p,moy} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $k_{p,moy-\sigma} = 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $k_{p,moy+\sigma} = 2.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

9.4.2 Comparaison modèle - essais

Le modèle est comparé à l'essai JP6 (tube 304L) pour des durées de frottement de 10, 100 et 1000 cycles sur les figures 9.5, 9.6 et 9.7. La constante d'oxydation utilisée est celle déterminée au chapitre 6 pour l'essai JP6 ($k_p = 2.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et l'aire dépassivée est de $0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$. Le modèle est également comparé avec l'essai JP7 (tube 316L nit) pour une durée de frottement de 100 cycles à la figure 9.8. La constante d'oxydation utilisée est celle déterminée au chapitre 6 pour l'essai JP7 ($k_p = 2.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et l'aire dépassivée est de $0.28 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$.

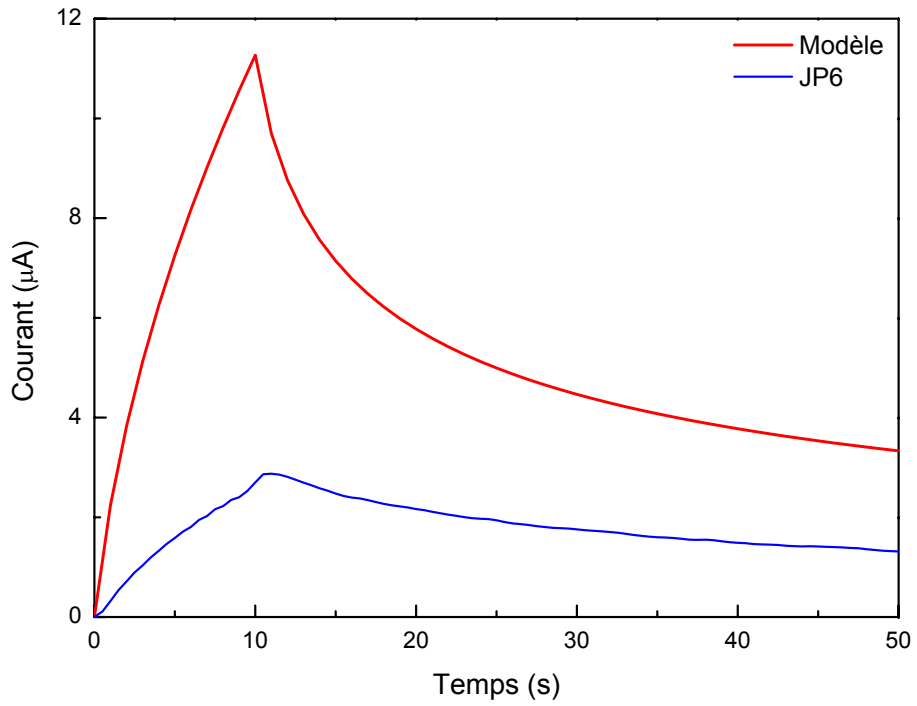


FIGURE 9.5 – Comparaison de la simulation et de l’essai JP6 en acier inoxydable 304L au pH 7.9 pour 10 cycles de frottement

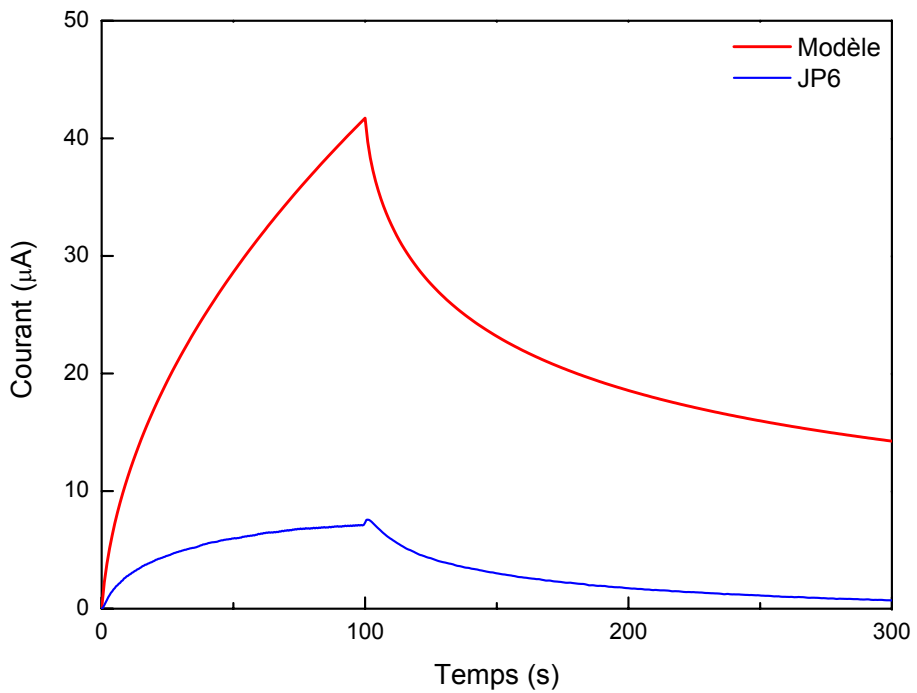


FIGURE 9.6 – Comparaison de la simulation et de l’essai JP6 en acier inoxydable 304L au pH 7.9 pour 100 cycles de frottement

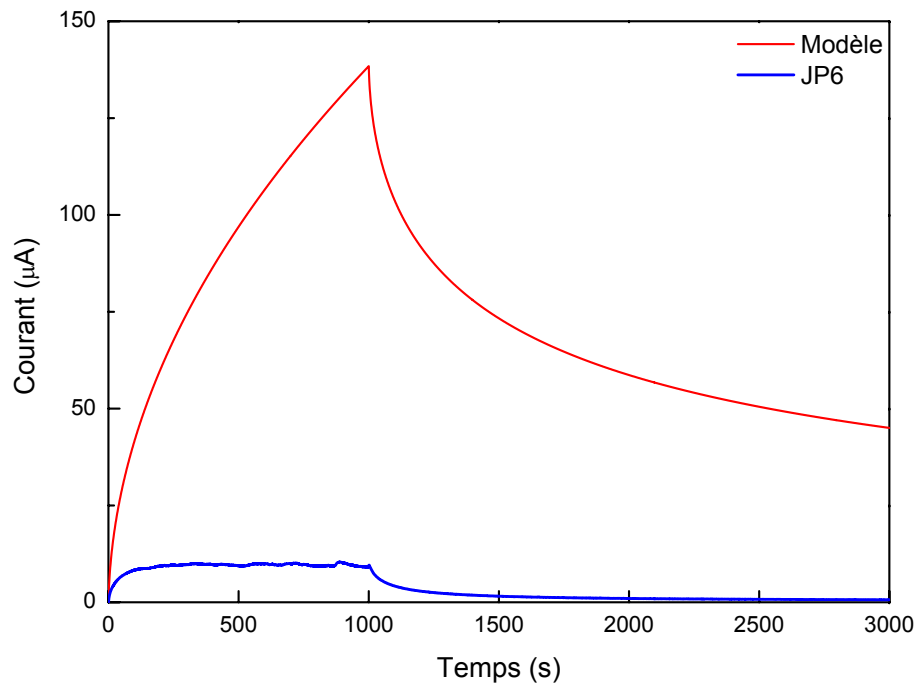


FIGURE 9.7 – Comparaison de la simulation et de l’essai JP6 en acier inoxydable 304L au pH 7.9 pour 1000 cycles de frottement

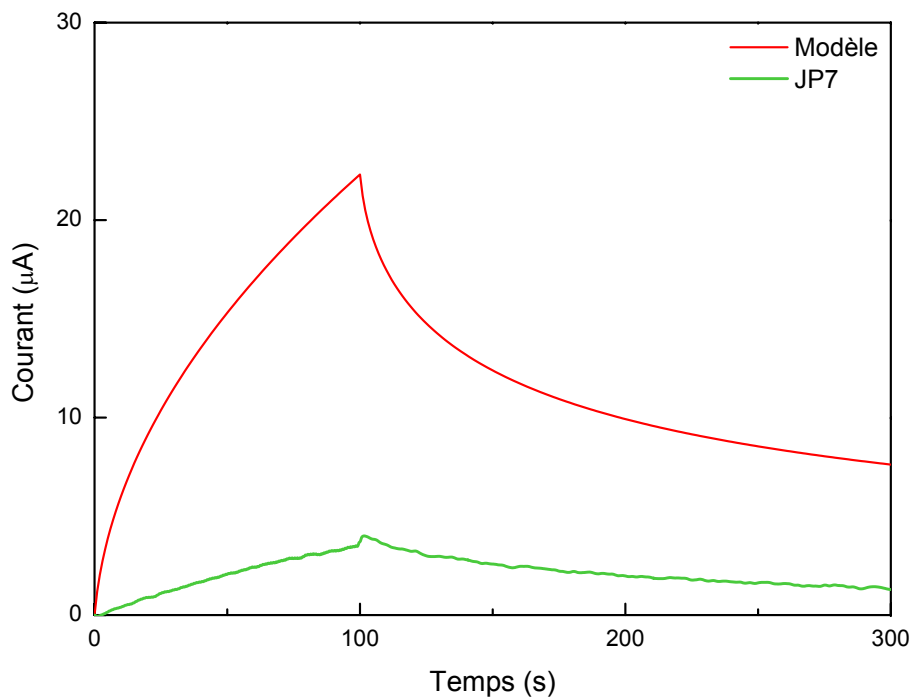


FIGURE 9.8 – Comparaison de la simulation et de l’essai JP7 en acier inoxydable 316L nit au pH 7.9 pour 100 cycles de frottement

9.5 Discussion du modèle

– Effet des variables k_p et A

Le modèle dépend de deux paramètres mesurés, la constante d'oxydation k_p et l'aire dépassivée A . La variation de l'un ou l'autre de ces paramètres entraîne une variation du courant. La variation du courant est linéaire avec l'aire dépassivée, et fonction de la racine carrée de la constante d'oxydation. D'autre part, le modèle ainsi présenté prédit, en régime de frottement, une augmentation du courant sans limite avec le temps, en d'autres termes, ceci signifie que plus le temps s'écoule, plus le courant augmente. Cependant, le courant produit par le tube ne peut dépasser un maximum, il est atteint lorsque toute la surface du tube est dépassivée.

– Application du modèle aux résultats

L'allure de la courbe obtenue par le modèle est très proche de celles obtenues par les essais pour 10 et 100 cycles de frottement (figures 9.5, 9.6 et 9.8). La correspondance entre le modèle et l'essai à 1000 cycles de frottement (figures 9.7) est moins bonne ; cela est très probablement dû au fait que le frottement s'effectue sur une zone qui a déjà été frottée. Le courant expérimental atteint une saturation dès que toute la surface du tube a été frottée. L'aire de contact prédite par le modèle de Landolt *et al.* [4] est de $0.56 \text{ mm}^2 \text{ cycle}^{-1}$, ce qui signifie que toute la surface du tube (107 mm^2) a été frottée après 200 cycles environ. Le plateau de courant est effectivement atteint après 100 à 200 cycles de frottement (voir figure 9.7 et chapitre 6 figure 6.16). Le régime de courant est alors stationnaire et, comme discuté précédemment, ce modèle prédit une augmentation du courant croissante lorsque le nombre de cycles augmente.

Le modèle prédit des valeurs de courant supérieures d'un facteur 5-6 à celles obtenues lors des essais pour les durées d'essais de 10 et 100 cycles de frottement et ceci pour les deux matériaux étudiés (304L et 316L nit, voir les figures 9.5, 9.6 et 9.8). L'incertitude sur les constantes d'oxydation ne permet pas d'expliquer cette différence, car comme discuté plus haut, cette incertitude influence le résultat du courant de 25% au plus. Cette différence est probablement due au fait que seulement une fraction de l'aire rayée est dépassivée. En effet, le modèle de Landolt *et al.* [4] permet de déterminer l'aire de contact entre le tube et la bague. Cependant l'aire dépassivée, donc qui participe effectivement au courant, ne correspond pas forcément à l'aire rayée, elle peut être équivalente ou inférieure. Le modèle de Landolt surestime

donc l'aire dépassivée. L'étude de l'endommagement mécanique au chapitre 7, et de la structure chimique des couches d'oxyde au chapitre 8 le confirme. En effet, il a été montré dans ces deux chapitres que la surface est non seulement abrasée mais également malaxée. Il devient alors compréhensible que toute la surface rayée ne correspond pas à la surface dépassivée et le rapport entre ces deux surfaces est très probablement proche d'un facteur 5-6.

L'effet du matériau est bien représenté par le modèle. En effet, il prédit un courant environ deux fois supérieur pour le tube en 304L, avec un courant de pic à environ $40 \mu\text{A}$ (figure 9.6), à celui pour le tube en 316L nit à environ $20 \mu\text{A}$ (figure 9.8). Le courant expérimental entre le tube en 304L et le tube en 316L nit pour 100 cycles de frottement diffère également d'un facteur 2 (figure 9.6 et 9.8) ; les courants de pic sont respectivement de 4 et $7.5 \mu\text{A}$ environ. Le courant est lié à l'aire rayée et est, suivant le modèle de contact de Landolt, inversement proportionnel à la racine carrée de la dureté du matériau. Le tube en 316L nit étant environ 4 fois plus dur que celui en 304L, l'aire rayée est environ deux fois moins importante pour le tube en 316L nit que pour le tube en 304L. Le courant est donc deux fois moins important pour le tube en 316L nit que pour le tube en 304L. Ce comportement est clairement visible sur les essais à 100 cycles et sur la modélisation.

9.6 Conclusion

Un modèle de tribocorrosion, basé sur un mécanisme de dépassivation mécanique et sur la loi d'oxydation parabolique, est proposé dans ce chapitre. Ce modèle s'applique à la réponse électrochimique Aurore en eau pressurisée et permet de vérifier que la cinétique d'oxydation parabolique et le mécanisme de dépassivation par rayage correspondent aux phénomènes physiques présents dans le contact tube-bague Aurore.

Le modèle varie proportionnellement à l'aire rayée, déterminée selon le modèle de Landolt et *al.* [4] et avec la racine carrée de la constante d'oxydation, déterminée au chapitre 6. Une incertitude est présente sur ces deux paramètres, l'incertitude sur la constante d'oxydation étant la plus faible (25% environ). Une incertitude importante (facteur 5-6 environ) existe sur l'aire dépassivée (participant au courant). Elle ne correspond vraisemblablement pas à l'aire rayée selon le modèle de Landolt. Ceci peut être expliqué en grande partie par le malaxage de la

surface du tube montrée dans les chapitres 7 et 8. La détermination de la constante d'oxydation et de l'aire dépassivée est donc de première importance, car l'incertitude sur ces paramètres est reportée dans la modélisation.

Malgré cela, le modèle donne une bonne corrélation avec la réponse électrochimique des 100 premiers cycles de frottement ainsi que des indications sur l'état de la couche d'oxyde dans le contact. En effet, au-delà de 100 cycles, la comparaison de la réponse électrochimique avec le modèle prédit que le frottement s'effectue sur une zone qui a déjà été entièrement frottée.

Un développement du modèle devrait permettre dans le futur une application à des cycles de frottement plus longs, et ainsi de mieux comprendre le rôle du malaxage sur la réponse en courant des tubes Aurore.

Chapitre 10

Discussion générale

10.1 Mécanismes d'endommagement

La série d'essais JP a été menée sur le simulateur Aurore sous contrôle électrochimique afin d'identifier les mécanismes de dégradation de l'acier inoxydable. Pour cela, un contact modèle impliquant une bague en alumine dure et inerte en frottement contre un tube en acier inoxydable a été utilisé. Le faible nombre de cycles a permis de suivre localement la progression de l'endommagement, et ceci a mis en évidence une dégradation due à un rayage par les aspérités de la bague en alumine sur le métal (Chapitre 7). Le rayage induit une déformation plastique à la surface du tube conduisant à la formation de bourrelets frontaux et latéraux. Ceci semble être le mécanisme de formation des cupules observées après essais à plus long terme par Kaczorowski [1], qui avait également émis une hypothèse similaire. En effet, les dimensions typiques des cupules (20 μm de largeur, 150 μm de longueur environ) correspondent bien à la taille des rayures observées sur les essais JP (largeur entre 5 et 20 μm et longueur entre 50 et 200 μm). La dimension des cupules dépend de la force appliquée et de la rugosité de l'antagoniste. La rugosité peut évoluer dans le temps à cause de l'usure. La répétition du rayage sur un même endroit provoque un déplacement vertical et horizontal de matière, et un malaxage de surface résulte de ce phénomène. Ce malaxage est confirmé par la perte après frottement de la structure multicouche typique des oxydes formés en eau pressurisée (chapitre 8). D'autre part, ce malaxage peut expliquer l'apparition des structures lamellaires observées

par Kaiser et Calonne qui comportent des couches alternées d'oxyde et de métal (figure 10.1). D'ailleurs, il est intéressant de noter que ces structures lamellaires semblent se produire dans des zones caractérisées par l'apparition de cupules observées par Kaiser [2] et donc probablement soumises au rayage. Notons aussi que la taille et l'orientation parallèle au sens de glissement de ces cupules (largeur 10 à 50 μm , longueur 150 à 250 μm , profondeur 2-5 μm) correspondent assez précisément aux caractéristiques des rayures observées dans ce travail (figure 7.4 et 7.6).

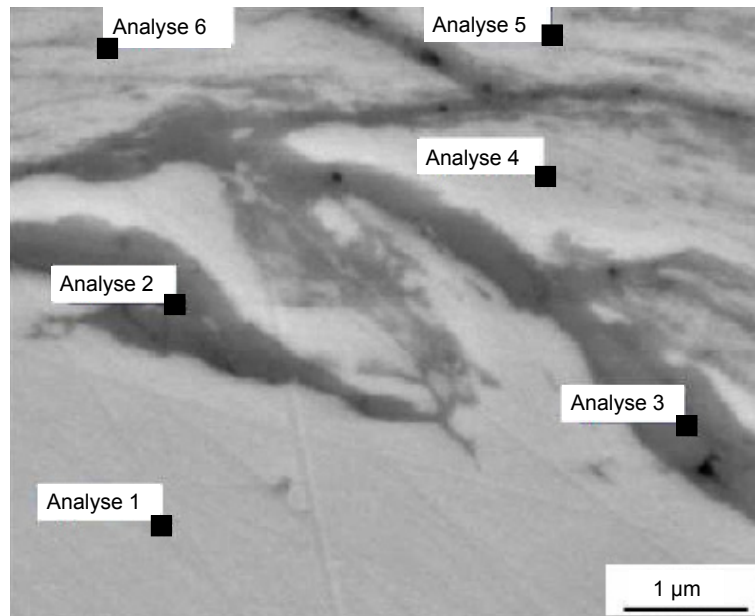


FIGURE 10.1 – Analyse chimique d'une zone lamellaire observée en coupe longitudinale par Kaiser [2] lors d'un test réalisé en mouvement orbital pendant 280 h. Les analyses 1, 4, 5 et 6 contiennent moins de 8% d'oxygène. Les analyses 2 et 3 contiennent plus de 20% d'oxygène

Les mesures électrochimiques ont montré que le rayage provoque une augmentation de la vitesse de corrosion. Ceci peut se produire par plusieurs mécanismes liés à l'endommagement du film d'oxyde. D'une part, le film d'oxyde dans la rayure est abrasé par la contre-pièce, ce qui peut entraîner une mise à nu locale du métal sous-jacent. D'autre part, le rayage crée une augmentation de surface, par exemple lors de la formation de bourrelets. Cette augmentation engendre une rupture ou un amincissement du film d'oxyde et donc une réduction de son effet protecteur. Le malaxage apporte également du métal non-oxydé et donc réactif à la surface. Cette augmentation de la vitesse de corrosion a pu être décrite par un modèle mécanistique basé sur l'enlèvement local de l'oxyde par rayages successifs et reformation de l'oxyde par réaction chimique avec l'eau. L'endommagement de l'oxyde est basé sur un contact purement plastique

dont l'aire dépassivée est déterminée par le rapport entre la force normale et la dureté du matériau. La repassivation de cette aire est régie par une cinétique électrochimique de type parabolique. Une très bonne corrélation a été trouvée entre le modèle et les résultats expérimentaux issus du tribomètre Aurore électrochimie, et ceci malgré les hypothèses simples du modèle et les incertitudes expérimentales. En accord avec cette modélisation, l'évolution du courant atteint un plateau après quelques centaines de cycles de frottement. Ceci confirme l'importance du rayage sur les phénomènes de détérioration tels qu'observés avec le simulateur Aurore.

10.2 Mécanismes d'usure

Le mécanisme de rayage mis en évidence par la série d'essais JP peut causer de l'usure. Cependant, le faible nombre de cycles réalisés sur cette série n'a pas permis d'obtenir une usure quantifiable. La discussion sur le mécanisme d'usure se base alors sur les essais à long terme KD15, KD18 et EC12 décrits auparavant par Kaczorowski [1], et aux chapitres 6 et 7. L'expertise MEB du tube EC12 a montré des typologies d'usure caractéristiques qui se retrouvent également sur les essais KD15 et KD18 (Rapport d'expertise [79]). Les surfaces frottées présentent des zones très lisses où l'oxyde a été étalé et compacté. La structure à facettes polyédriques typique des films formés par l'oxydation à haute température (figure 2.10) est présente dans les creux, l'oxyde n'a donc pas été étalé dans ces endroits. De plus, des particules d'usure se trouvent dans ces creux et recouvrent partiellement les cristaux. Ces observations et les analyses Auger décrites au chapitre 8 montrent que le processus de frottement a activé certains débits de matière décrits par le modèle du 3^{ème} corps (voir figure 2.9 - Landolt [23]) et notamment :

- La présence de particules déposées dans les creux implique un débit source $J_{m,1-3}$ (enlèvement de métal) et/ou $J_{ox,1-3}$ (enlèvement d'oxyde). Il n'est pas possible, à ce stade, de distinguer les deux débits, car même si des particules métalliques ont été déposées lors du frottement, elles auraient été oxydées par la suite au contact de l'eau. Cependant, il est difficilement envisageable que des particules de métal se détachent d'une surface recouverte d'un oxyde épais et compact.
- Le compactage et l'épaississement du film indiquent la présence d'un débit interne $J_{m,3-1}$ (compactage d'oxyde) et /ou $J_{m,3-2}$ (transfert depuis la contre-pièce et compactage). La

perte de cote des échantillons KD15, KD18 et EC12 implique qu'un débit d'usure est actif. Ce débit peut être soit le $J_{ox,3}$ (éjection de particules d'oxyde du 3^{ème} corps) ou le $J_{m,3}$ (éjection de particules métalliques du 3^{ème} corps) ou les deux ensemble. En raison de la très faible solubilité des oxydes de fer, chrome et nickel dans l'eau pressurisée (figure 2.12-Beverskog [28]), tout débit de dissolution tel que $J_{ox,1}$ est négligé.

Le débit d'usure $J_{ox,3}$ est alors la somme des débits de la formation de particules d'oxyde ($J_{ox,1-3}$) et de l'oxydation de particules métalliques dans le contact ($J_{ox,3-3}$) selon l'équation :

$$J_{ox,3} = J_{ox,1-3} + J_{ox,3-3} \quad (10.1)$$

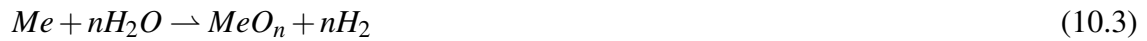
Le débit d'usure $J_{m,3}$ est, quant à lui, la différence entre les particules de métal détachées du contact ($J_{m,1-3}$) et les particules qui sont restées dans le contact et oxydées selon le flux ($J_{ox,3-3}$) pour donner l'équation :

$$J_{m,3} = J_{m,1-3} - J_{ox,3-3} \quad (10.2)$$

Le fait que les surfaces de contact soient couvertes d'une couche d'oxyde malaxée, et donc formée pendant le frottement, semble indiquer que le débit d'usure dominant est l'éjection de particules d'oxyde ($J_{ox,3}$) et non pas métalliques ($J_{m,3}$). Des mesures Aurore électrochimique à potentiel imposé sur des longues durées, permettant ainsi d'atteindre une usure quantifiable, sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Il serait alors possible de quantifier l'usure chimique en utilisant la loi de Faraday et le courant mesuré, puis de comparer cette valeur au volume d'usure total. Une équivalence de ces deux valeurs confirmerait l'hypothèse que l'éjection de particules d'oxyde est bien le débit d'usure dominant.

Cette analyse des débits de matière suggère que l'oxyde compacté dans la trace est l'élément déterminant pour l'usure. Un modèle d'usure peut être proposé comme suit et représenté aux figures 10.2 et 10.3. La surface du métal s'oxyde dans le milieu et forme par le débit $J_{ox,1-3}$ un 3^{ème} corps, la couche d'oxyde épaisse. Le frottement et la déformation mécanique aux contacts d'aspérités engendrent de la dépassivation locale avec la formation de rayures et de bourrelets, et provoquent donc la croissance de l'oxyde à la surface. La répétition du rayage malaxe l'oxyde

et incorpore du métal à l'oxyde (débit $J_{m,1-3}$), et forme ainsi une couche d'oxyde de surface lisse et compacte dont l'épaisseur finale peut être plus élevée que l'épaisseur initiale suivant le compactage $J_{m,3-1}$. Le métal incorporé à la couche d'oxyde peut s'oxyder suivant le débit $J_{ox,3-3}$ au contact de l'eau suivant la réaction :



L'usure se produit selon les deux débits exprimés plus haut, l'éjection de particules d'oxyde du 3^{ème} corps selon $J_{ox,3}$ et l'éjection de particules métalliques selon $J_{m,3}$. Ce mécanisme d'usure s'apparente donc à une usure oxydative, dans le sens où l'usure se fait par éjection de particules d'oxyde suivant un mécanisme classique d'usure oxydative (flux $J_{ox,3}$), mais il en diffère quelque peu par l'éjection de particules métalliques (flux $J_{m,3}$) et par le malaxage du 3^{ème} corps. Cependant, les particules métalliques sont déjà incorporées dans la couche d'oxyde lors de leur éjection. Ce mécanisme est donc basé sur le même principe que l'usure oxydative, c'est-à-dire la formation d'une couche d'oxyde (dans ce cas d'un 3^{ème} corps contenant des particules métalliques dans une couche d'oxyde) et par enlèvement de fragments de la couche lors du frottement.

Un contrôle des débits d'usure $J_{ox,3}$, $J_{m,3}$ et du malaxage du 3^{ème} corps permettrait de limiter l'usure. D'après ce modèle, les facteurs affectant leurs comportements dépendent des efforts mécaniques, des propriétés mécaniques de l'oxyde et du métal, et des propriétés d'adhésion entre les différents corps. Le pH et le matériau interviennent directement sur ces propriétés et sont discutés aux paragraphes suivants.

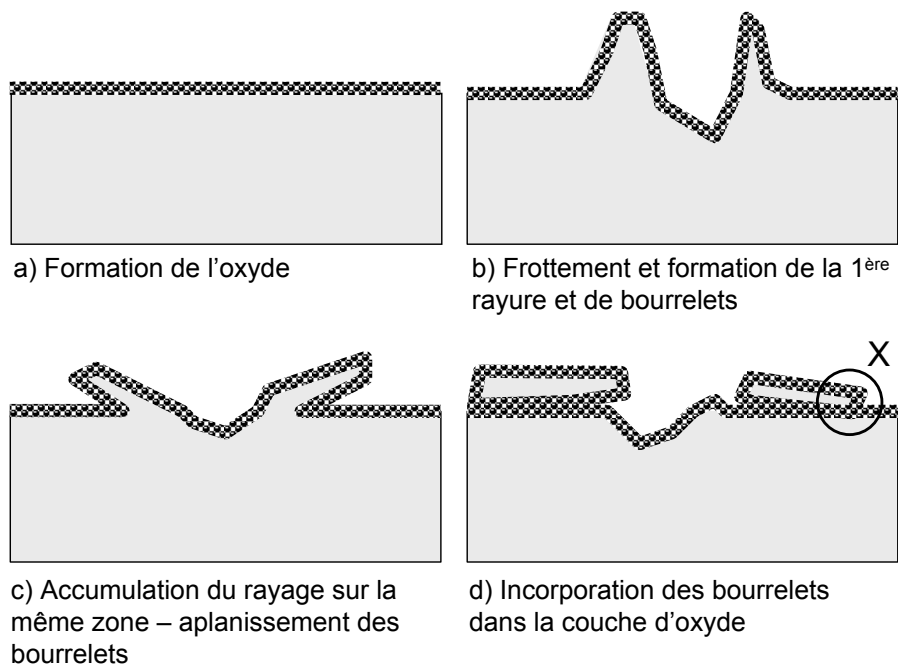


FIGURE 10.2 – Schématisation du modèle d'usure des tubes Aurore

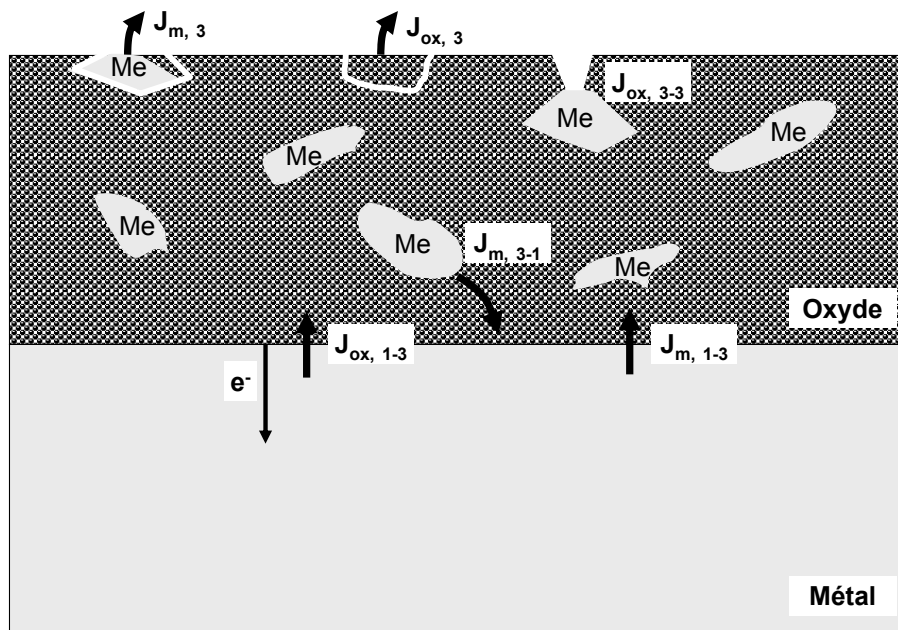


FIGURE 10.3 – Schéma de la zone X de la figure 10.2 située dans la zone de frottement des tubes Aurore

10.3 Effet du pH sur l'usure

La diminution du pH de deux points a conduit à une usure plus importante, d'un facteur 7 environ, sur les essais longue durée (70h) KD 15 et 18 aux pH 6.9 et 5 réalisés à potentiel ouvert. Ceci a montré que le pH avait une importance significative sur l'usure. Les mesures AES des essais KD ont montré que l'oxyde s'épaissit dans la trace d'usure pendant le frottement pour les essais au pH 6.9, alors que ce n'est pas le cas au pH 5 (figure 8.3). Une hypothèse peut être formulée pour chacun de ces essais pour expliquer l'usure plus importante au pH 5 qu'au pH 6.9. L'usure correspond très probablement, comme discuté plus haut, au flux $J_{ox,3}$, donc au détachement de particules d'oxyde de la surface ou éventuellement au flux $J_{m,3}$. L'usure importante à pH 5 peut être expliquée par le fait que, lors du rayage, les particules d'oxyde se compactent plus difficilement avec l'oxyde qu'au pH 7, car le pH de la solution est éloigné du point isoélectrique des oxydes de chrome Cr_2O_3 (ZPC= 6.5) et de fer Fe_2O_3 (ZPC= 8.5). Les particules d'oxyde formées au pH 5 ont alors tendance à partir dans la solution, alors qu'elles peuvent s'agglomérer au pH 7. Cette hypothèse permet d'expliquer l'épaississement de l'oxyde dans la trace de frottement au pH 7, alors qu'il ne se produit pas au pH 5, et également l'usure plus importante au pH 5, où les particules d'oxyde ont quitté le contact et correspondent au volume d'usure.

Le courant plus faible au pH 5 qu'au pH 7, observé lors des mesures électrochimiques pendant les essais JP, est probablement le fruit des propriétés différentes des oxydes formés à ces deux pH ; ils peuvent être notamment plus adhérents au pH 5, et le courant mesuré sera alors plus faible.

D'autre part, les analyses AES ont montré que le pH avait une influence sur la structure des oxydes formés sur l'acier inoxydable 304L. En effet, ceux-ci sont enrichis en chrome à pH 5 alors qu'ils le sont en fer à pH 7. Ces oxydes de composition différente n'ont probablement pas le même comportement rhéologique et les mêmes propriétés mécaniques. Des études complémentaires sont nécessaires pour répondre à cette question. Mais ceci pourrait avoir des conséquences sur le malaxage et sur le détachement des particules du contact, donc sur l'usure.

10.4 Effet du matériau

D'après le modèle phénoménologique proposé ci-dessus, le comportement à la déformation du matériau influence les débits de matière. Une déformabilité élevée permet un malaxage aisé de la surface lors du frottement et conduit à augmenter le flux $J_{m,1-3}$. A l'inverse, une faible déformabilité, rend le malaxage plus difficile.

D'après les observations des chapitres 4 et 5, la formation d'une couche nano-cristalline et hautement déformable par sa rhéologie favorise l'incorporation de matière à la couche d'oxyde lors du malaxage. Cela conduit à un épaissement de l'oxyde dans la trace de frottement comme c'est le cas pour l'acier 304L (figure 8.3).

Ces remarques sont en adéquation avec les observations réalisées jusqu'ici. Le 316L nit se déforme moins que le 304L. La surface de frottement du 316L est plus lisse que celle du 304L (chapitre 8) et est donc moins malaxée. Un malaxage moindre conduit à son tour à un courant plus faible lors du frottement. Il a été montré au chapitre 6 que le courant du 316L nit lors du frottement est d'environ la moitié de celui du 304L. De ce point de vue, l'acier inoxydable 316L nit présente un avantage non négligeable par rapport à l'acier 304L.

10.5 Déformation en subsurface

Les essais de tribocorrosion à température ambiante ont montré qu'une déformation notable de la subsurface est visible sur les analyses MEB si une couche d'oxyde est présente à la surface. L'analyse FIB montre qu'une déformation se produit même en absence de film passif, mais sur une profondeur très limitée. L'hypothèse mécanistique retenue plus haut pour expliquer les essais de tribocorrosion en eau pressurisée prévoit la présence d'un film d'oxyde compacté dans le contact. Même en considérant l'hypothèse contraire (c'est-à-dire que le compactage n'ait pas lieu), le courant enregistré en phase stabilisée lors des essais Aurore électrochimie (typiquement de $5 \mu\text{A}$) est suffisant pour former une couche d'environ 0.3 nm entre deux passages du tube sur la bague (fréquence 1 Hz). A l'heure actuelle, il n'est donc pas possible de dire si une couche d'une telle épaisseur peut constituer une barrière efficace contre l'annihilation des dislocations et induire une déformation remarquable en subsurface. Cet argument n'est pas

nécessairement valable pour les essais KD15, KD18 et EC12 conduits à une fréquence 10 fois supérieure et impliquant la formation d'un film extrêmement mince entre deux passages. En faisant l'hypothèse de la formation d'un film entre deux passages de frottement, une déformation devrait être observée en subsurface, ce qui est le cas pour l'essai KD15 (figure 2.15). Mais ce n'est manifestement pas le cas pour la situation de l'essai EC12 (coupe FIB de la figure 8.1). Ceci peut être dû au fait que l'acier inoxydable de l'essai EC12 est du 316L nit avec un traitement de nitruration, qu'il est donc beaucoup plus dur et se déforme plus difficilement, ou alors, le film d'oxyde joue le rôle d'amortisseur et réduit la contrainte dans le substrat métallique à une valeur inférieure à sa limite de déformation plastique. En effet, les résultats des essais à température ambiante ont montré qu'une diminution de la force normale appliquée (de 24 N à 7 N) conduit à une épaisseur de déformation moins importante. Le film d'oxyde est de l'ordre de 400 nm pour l'essai KD15 et de l'ordre de 700 nm pour l'essai EC12. Une épaisseur limite jouant le rôle d'amortisseur pourrait se trouver entre ces deux valeurs. Une pré-oxydation d'échantillons et une étude par un système modèle permettrait, en analysant la déformation en subsurface, de déterminer une épaisseur critique pour laquelle le film d'oxyde empêcherait la déformation de se produire en subsurface.

Chapitre 11

Conclusion

L'usure des crayons de grappe a été investiguées au cours de cette thèse. Cela a été réalisé par deux approches : d'une part la déformation en subsurface des zones de frottement ; d'autre part l'état de surface et le comportement électrochimique de tubes en frottement dans l'eau pressurisée. Ces deux approches ont été intégrées dans un modèle phénoménologique de tribocorrosion et permet de conclure de l'effet de différents paramètres sur l'usure.

– Déformation en subsurface et usure

La déformation en subsurface a été étudiée par l'intermédiaire d'un système modèle qui représente un test d'usure accélérée. Ce système a montré que la zone sous la trace d'usure est recristallisée. L'affinement des grains est très significatif, d'environ 30 μm initialement à quelques dizaines de nanomètres.

L'étendue de la zone recristallisée dépend des conditions électrochimiques. Elle est beaucoup plus importante sous la trace d'usure des essais réalisés aux potentiels passifs qu'aux potentiels cathodiques et actifs. Ceci montre qu'un film de quelques nanomètres d'épaisseur agit comme une barrière aux dislocations et provoque un affinement des grains sur une zone plus étendue qu'en absence de film d'oxyde.

D'autre part, ce système n'a pas permis d'établir de corrélation évidente entre déformation et usure. De surcroît, la déformation en subsurface n'est pas un indicateur d'usure pour les essais réalisés en eau pressurisée avec des conditions mécaniques moins sévère.

– Réponse électrochimique dans l'eau pressurisée

Les expériences menées sur le simulateur Aurore électrochimie ont montré les possibilités expérimentales du simulateur d'un point de vue cinétique et en tribocorrosion. En effet, le simulateur a permis de mesurer la cinétique d'oxydation *in-situ* et en temps réel, puis d'en déduire les constantes d'oxydation k_p . Il a également mis en évidence, lors des essais de tribocorrosion, le phénomène de corrosion accélérée par l'usure. Les essais réalisés ont montré que le pH et le matériau ont une forte influence sur les réponses électrochimiques lors du frottement. Le courant lors des essais à pH 5 est plus faible d'un facteur 10 par rapport à celui mesuré lors des essais aux pH 6.9 et 7.9. De la même manière, le courant est plus faible d'un facteur 2 pour les essais réalisés avec de l'acier 316L, durci par nitruration, par rapport à celui mesuré lors des essais avec de l'acier 304L.

Un modèle analytique a été développé pour modéliser la corrosion accélérée par l'usure. Ce modèle est basé sur la constante d'oxydation en eau pressurisée et l'aire dépassivée lors du frottement. Compte tenu des incertitudes liées à l'aire dépassivée, les prévisions du modèle correspondent très bien aux résultats expérimentaux pour le régime initial de frottement. Ce modèle permet d'expliquer les effets du matériau et du pH sur les réponses électrochimiques obtenues sur le simulateur. En effet, ces courants faibles ne sont pas dus à des facteurs cinétiques mais à la résistance à la dépassivation des oxydes formés. Ils sont plus résistants d'une part à pH 5 qu'à pH 6.9 et 7.9 et d'autre part sur le 316L nit que sur le 304L. Les analyses de surface AES confirment ces remarques. Elles ont montré que la structure des oxydes dépend du pH et du matériau sur lequel ils croissent.

– Modèle phénoménologique d'usure basé sur le concept du 3^{ème} corps

Les observations réalisées ont permis de d'élaborer un modèle phénoménologique et d'expliquer les effets du pH et du matériau sur l'usure

Les études microscopiques de la surface après essais de tribocorrosion en eau pressurisée et à faible nombre de cycles ont montré que l'usure des tubes se faisait par rayage et malaxage de la surface. Le rayage observé explique très probablement la formation des cupules présentes sur les tubes issus de centrales et reproduites sur le simulateur Aurore lors d'études précédentes.

Le rayage et le malaxage de l'oxyde à la surface des tubes Aurore semblent être fortement liés aux propriétés de l'oxyde lui même lié aux conditions expérimentales. Une meilleure connaissance des propriétés des oxydes formés est nécessaire pour mieux comprendre l'usure des tubes Aurore.

Ce travail permet également d'identifier de futures directions de recherche. Le film d'oxyde formé dans l'eau pressurisée peut jouer un rôle protecteur contre la déformation. En effet, lorsqu'il est suffisamment épais il diminue la contrainte dans le matériau en subsurface. L'épaisseur d'oxyde minimale qui permettrait d'atténuer la déformation en subsurface n'est pas connue. Elle pourrait être déterminée en pré-oxydant des échantillons d'un système modèle et obtenir différentes épaisseurs d'oxyde à soumettre au test de tribocorrosion. La déformation et l'affinement des grains pourraient ensuite être étudiés par les techniques d'observation de la subsurface utilisées dans ce travail.

Une évolution du modèle de la réponse électrochimique en frottement, combinée à des mesures d'usure, devrait permettre de modéliser la réponse en courant pour des durées d'essais plus longues et de déterminer quantitativement l'effet du pH et du matériau sur l'usure.

Bibliographie

- [1] D. KACZOROWSKI : *Usures d'un acier inoxydable austénitique dans de l'eau à haute pression et haute température*. Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2002).
- [2] A.-L. KAISER : *Caractérisations tribologiques d'un acier inoxydable sollicité en impacts glissement dans un environnement sévère*. Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2005).
- [3] S. MICHLER : *Matériau et contact - Une approche tribologique - Chap. 9*. PPUR, G. Zambelli and L. Vincent, (1998).
- [4] D. LANDOLT, S. MISCHLER et M. STEMP : Electrochemical methods in tribocorrosion : a critical appraisal. *Electrochimica Acta*, 46(24-25):3913 – 3929, (2001).
- [5] S. MISCHLER : Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion : A comparative evaluation. *Tribology International*, 41(7):573 – 583, (2008).
- [6] D. A. RIGNEY : Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials. *Wear*, 245(1-2):1 – 9, (2000).
- [7] I. M. HUTCHINGS : *Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials*. Arnold, (1992).
- [8] M. FAVERO, P. STADELMANN et S. MISCHLER : Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316L steel submitted to tribocorrosion in sulfuric acid. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(15):3175–3183, (2006).
- [9] A. BIDIVILLE, M. FAVERO, P. STADELMANN et S. MISCHLER : Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems. *Wear*, 263(1-6):207 – 217, (2007).

- [10] R. BÜSCHER, B. GLEISING, W. DUDZINSKI et A. FISCHER : The effects of subsurface deformation on the sliding wear behaviour of a microtextured high-nitrogen steel surface. *Wear*, 257(3-4):284 – 291, (2004).
- [11] R. BÜSCHER, G. TÄGER, W. DUDZINSKI, B. GLEISING, M.A. WIMMER et A. FISCHER : Subsurface microstructure of metal-on-metal hip joints and its relationship to wear particle generation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B : Applied Biomaterials*, 72B Issue 1:206–214, (2004).
- [12] X.-C. LU, K. SHI, S.-Z. LI et X.-X. JIANG : Effects of surface deformation on corrosive wear of stainless steel in sulfuric acid solution. *Wear*, 225-229(Part 1):537 – 543, (1999).
- [13] Y.-H. LEE et I.-S. KIM : The effect of subsurface deformation on the wear behavior of steam generator tube materials. *Wear*, 253(3-4):438 – 447, (2002).
- [14] A. EMGE, S. KARTHIKEYAN et D.A. RIGNEY : The effects of sliding velocity and sliding time on nanocrystalline tribolayer development and properties in copper. *Wear*, 267(1-4):562 – 567, (2009).
- [15] S. Yu. TARASSOV et A. V. KOLUBAEV : Effect of friction on subsurface layer microstructure in austenitic and martensitic steels. *Wear*, 231(2):228 – 234, (1999).
- [16] I. A. INMAN, S. DATTA, H. L. DU, J. S. BURNELL-GRAY et Q. LUO : Microscopy of glazed layers formed during high temperature sliding wear at 750 °C. *Wear*, 254(5-6):461 – 467, (2003).
- [17] J. F. ARCHARD : Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24(8):981–988, (1953).
- [18] D. LANDOLT : *Corrosion et chimie de surfaces des métaux - Traité des matériaux 12*. PPUR, (1997).
- [19] H. C. MENG et K. C. LUDEMA : Wear models and predictive equations : their form and content. *Wear*, 181-183(Part 2):443–457, (1995).
- [20] S. MISCHLER, S. DEBAUD et D. LANDOLT : Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3):750–758, (1998).
- [21] M. GODET : Third-bodies in tribology. *Wear*, 136(1):29 – 45, (1990).

- [22] M. GODET, Y. BERTHIER, J. LANCASTER et L. VINCENT : Wear modelling : Using fundamental understanding or practical experience ? *Wear*, 149(1-2):325 – 340, (1991).
- [23] D. LANDOLT, S. MISCHLER, M. STEMP et S. BARRIL : Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear*, 256(5):517 – 524, (2004).
- [24] S. E. ZIEMNIAK et M. HANSON : Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water. *Corrosion Science*, 44(10):2209 – 2230, (2002).
- [25] M. DUPIN, P. GOSSER, M. G. WALLS, B. RONDOT, J. L. PASTOL, S. FATY, M. G. S. FERREIRA et M. Da Cunha BELO : Influence du pH sur les propriétés chimiques et structurales des films d'oxyde formes sur l'acier 316L et les alliages 600 et 690 dans les milieux aqueux a haute temperature. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27(1):19 – 32, (2002).
- [26] P. KRITZER, N. BOUKIS et E. DINJUS : Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions : a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 15(3):205 – 227, (1999).
- [27] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH : Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel. *Corrosion*, 55(11):1077–1087, (1999).
- [28] B. BEVERSKOG et I. PUIGDOMENECH : Revised pourbaix diagrams for iron at 25-300 °C. *Corrosion Science*, 38(12):2121 – 2135, (1996).
- [29] I. BETOVA, M. BOJINOV, P. KINNUNEN, K. LUNDGREN et T. SAARIO : Influence of Zn on the oxide layer on AISI 316L(NG) stainless steel in simulated pressurised water reactor coolant. *Electrochimica Acta*, 54(3):1056 – 1069, (2009).
- [30] S. E. ZIEMNIAK, M. HANSON et P. C. SANDER : Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water. *Corrosion Science*, 50(9):2465 – 2477, (2008).
- [31] Y. TAKEDA, T. SHOJI, M. BOJINOV, P. KINNUNEN et T. SAARIO : In situ and ex situ characterisation of oxide films formed on strained stainless steel surfaces in high-temperature water. *Applied Surface Science*, 252(24):8580 – 8588, (2006).
- [32] M. BOJINOV, P. KINNUNEN, K. LUNDGREN et G. WIKMARK : Passive film growth and oxide layer restructuring on stainless steel in a high-temperature borate electrolyte. *In*

- Philippe MARCUS et Vincent MAURICE, éditeurs : *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, pages 397 – 402. Elsevier Science, Amsterdam, (2006).
- [33] Y.-J. KIM : Analysis of oxide film formed on type 304 stainless steel in 288°C water containing oxygen, hydrogen, and hydrogen peroxide. *Corrosion*, 55 (1):81–88, (1999).
- [34] M. Da Cunha BELO, M. WALLS, N. E. HAKIKI, J. CORSET, E. PICQUENARD, G. SAGON et D. NOËL : Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type pwr environment. *Corrosion Science*, 40(2-3):447 – 463, (1998).
- [35] Y.-J. KIM : Characterisation of the oxide film formed on type 316L stainless steel in 288°C water in cyclic normal and hydrogenated water chemistries. *Corrosion*, 51 (11):849–860, (1995).
- [36] R.L. TAPPING, R.D. DAVIDSON, E. MCALPINE et D.H. LISTER : The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steel in lithiated high temperature water. *Corrosion Science*, 26(8):563 – 576, (1986).
- [37] P Weisgerber C DeAsmundis C Plog R BAUCH, M Cambini : Investigations on oxide formed in high-temperature water on austenitic steel. *Journal of Nuclear Materials*, 92(2-3):334 – 344, (1980).
- [38] B. BEVERSKOG, M. BOJINOV, A. ENGLUND, P. KINNUNEN, T. LAITINEN, K. MÄKELÄ, T. SAARIO et P. SIRKIÄ : A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe-Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes–I. Comparison of the electrochemical behaviour at room temperature and at 200 °C. *Corrosion Science*, 44(9):1901 – 1921, (2002).
- [39] B. BEVERSKOG, M. BOJINOV, P. KINNUNEN, T. LAITINEN, K. MÄKELÄ et T. SAARIO : A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe-Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes–II. Adaptation and justification of the model. *Corrosion Science*, 44(9):1923 – 1940, (2002).
- [40] F. CARETTE : *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliages 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*. Thèse, INP Toulouse, (2002).

- [41] S. GARDEY : *Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (1998).
- [42] D.H. LISTER, R.D. DAVIDSON et E. MCALPINE : The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water. *Corrosion Science*, 27(2):113 – 123, 125–140, (1987).
- [43] L. MARCHETTI-SILLANS : *Corrosion généralisée des alliages à base Nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes*. Thèse, Ecole Nationale Supérieures des Mines de Saint-Etienne, (2006).
- [44] J. ROBERTSON : The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, 32(4):443 – 465, (1991).
- [45] B. STELLWAG : The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water. *Corrosion Science*, 40(2-3):337 – 370, (1998).
- [46] T. MAEKAWA, M. KAGAWA et N. NAKAJIMA : Corrosion behaviors of stainless steel in high temperature water and superheated steam. *Trans. JIM*, 9:130, (1968).
- [47] M. WARZEE, J. HENNAUT, M. MAURICE, C. SONNEN, J. WATY et P. BERGE : Effect of surface treatment on the corrosion of stainless steels in high temperature water and steam. *J. electrochem. Soc.*, 112:670, (1964).
- [48] T. TERACHI, T. YAMADA, T. MIYAMOTO, K. ARIOKA et K. FUKUYA : Corrosion behavior of stainless steels in simulated PWR primary water - effect of chromium content in alloys and dissolved hydrogen. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(10):975–984, (2008).
- [49] R. W. BOSCH, B. SCHEPERS et M. VANKEERBERGHEN : Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of repassivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water. *Electrochimica Acta*, 49(17-18):3029 – 3038, (2004).
- [50] R. CAUVIN, L. LELAIT, M. ZBINDEN et A. GAUTHIER : Mécanisme d'usure des crayons de grappe de commande : apports de l'expertise. Proc. Fontevraud IV, pages 1289–1299, (1998).
- [51] D. HERTZ : Approach to analysis of wear mechanisms in the case of RCCAs and CRDM latch arms : From observation to understanding. *Wear*, 261(9):1024 – 1031, (2006).

- [52] D. KACZOROWSKI et J-Ph. VERNOT : Wear problems in nuclear industry. *Tribology International*, 39(10):1286 – 1293, (2006).
- [53] O. CALONNE : Mécanisme d’usure frottement. Présentation, Areva, (2009).
- [54] A.-L. KAISER, S. BEC, J.-Ph. VERNOT et C. LANGLADE : Wear damage resulting from sliding impact kinematics in pressurized high temperature water : energetical and statistical approaches. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(15):3193–3199, (2006).
- [55] G. KERMOUCHE, A.-L. KAISER, P. GILLES et J.M. BERGHEAU : Combined numerical and experimental approach of the impact-sliding wear of a stainless steel in a nuclear reactor. *Wear*, 263(7-12):1551 – 1555, (2007).
- [56] A. LINA, D. MOINEREAU, X. DELAUNE, C. PHALIPPOU, B. REYNIER et P. RIBERTY : The influence of water flow on the impact/sliding wear and oxidation of PWR control rods specimens. *Wear*, 251(1-12):839 – 852, (2001).
- [57] E. LEMAIRE et M. Le CALVAR : Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors. *Wear*, 249(5-6):338 – 344, (2001).
- [58] B. REYNIER, C. PHALIPPOU, P. RIBERTY et J. SORNIN : Influence of a periodic latency time on the impact/sliding wear damage of two PWR control rods and guide cards specimens. *Wear*, 259(7-12):1314 – 1323, (2005).
- [59] D. DÉFORGE : *Etude de l’usure des aciers inoxydables dans l’eau en température et sous pression. Approche tribocorrosion*. Thèse, Ecole Centrale Paris, (2006).
- [60] A. BEAUDOUIN : Analyse de mécanismes de tribocorrosion en ambiance de réacteurs à eau sous pression. Thèse de master, UST Lille, (2004).
- [61] D. KACZOROWSKI, P. COMBRADE, J.-Ph. VERNOT, A. BEAUDOUIN et C. CRENN : Water chemistry effect on the wear of stainless steel in nuclear power plant. *Tribology International*, 39(12):1503 – 1508, (2006).
- [62] S. MISCHLER, A. SPIEGEL, M. STEMP et D. LANDOLT : Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. *Wear*, 251(1-12):1295 – 1307, (2001).
- [63] S. MISCHLER, A. SPIEGEL et D. LANDOLT : The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. *Wear*, 225-229(Part 2):1078 – 1087, (1999).
- [64] H. BURZLAFF et W. ROTHAMMEL : On quantitative relations among crystal structures. *Acta Crystallographica Section A*, 48(4):483–490, Jul (1992).

- [65] D. DROUIN, A. R. COUTURE, D. JOLY, X. TASTET, V. AIMEZ et R. GAUVIN : Casino V2.42 - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning*, 29(3):92–101, (2007).
- [66] A. MISHRA, V. RICHARD, F. GRÉGORI, R.J. ASARO et M.A. MEYERS : Microstructural evolution in copper processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, 410-411:290 – 298, (2005).
- [67] D.A. RIGNEY et W.A. GLAESER : The significance of near surface microstructure in the wear process. *Wear*, 46(1):241 – 250, (1978).
- [68] B. VIGUIER : Plasticité : rappels de base et aspects microscopiques. *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*, pages 1–21, (2009).
- [69] E. D. SCUKIN : Mécanisme de la plastification par adsorption extrait de "métaux, corrosion, industrie", Séminaire de mécanique des surfaces dirigé par R. Courtel, CNRS, (1973).
- [70] H. KIM, W. KIM, M. FALK et D. RIGNEY : MD simulations of microstructure evolution during high-velocity sliding between crystalline materials. *Tribology Letters*, 28(3):299–306, (2007).
- [71] D. A. RIGNEY, X. Y. FU, J. E. HAMMERBERG, B. L. HOLIAN et M. L. FALK : Examples of structural evolution during sliding and shear of ductile materials. *Scripta Materialia*, 49(10):977 – 983, (2003). Viewpoint Set No. 32. Materials under Driving Forces.
- [72] J-Ph VERNOT : Usure sur aurore dans la configuration crayon de grappe / carte de guidage ntct-f 1049. Rapport technique, AREVA, 2003.
- [73] D. HERTZ et J.-Ph. VERNOT : Traitements thermochimiques et tribocorrosion des aciers inoxydables dans le cas des grappes de commande de réacteurs nucléaires. In PPUR, éditeur : *Tribologie et couplages multiphysiques*, pages 3–12. Actes de journées internationales francophones de tribologie JIFT 2006, (2008).
- [74] C. O. A. OLSSON et M. STEMP : Modelling the transient current from two rubbing electrode configurations : insulating pin on metal substrate and metal pin on insulating substrate. *Electrochimica Acta*, 49(13):2145 – 2154, (2004).
- [75] H-J. MATHIEU, E. BERGMANN et R. GRAS : *Analyse et technologie des surfaces*. PPUR, (2003).

- [76] S. HOFMANN : *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, (1983).
- [77] *Manuel d'instruction Perkin Elmer*.
- [78] E. MCCAFFERTY : A surface charge model of corrosion pit initiation and of protection by surface alloying. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8):2863–2869, (1999).
- [79] B. BRUGIER : Observations micrographiques d'oxydes présents dans la zone d'usure des échantillons (tube et bague) référencés Kazo 15 et Kazo 18. Rapport d'expertise NTCC-F-T-08-1845, Areva, (2008).
- [80] G.W. STACHOWIAK et A.W. BATCHELOR : *Engineering tribology*. Elsevier, (1993).

Annexe A

Théorie de Hertz

Théorie du contact de Hertz [80] pour un contact entre une bille et un plan (sphère-plan) et d'autre part pour un contact entre un tube dans une bague (tube-bague).

Module d'Young réduit :

$$E' = 2 \left(\frac{1 - \nu_A^2}{E_A} + \frac{1 - \nu_B^2}{E_B} \right)^{-1} \quad (\text{A.1})$$

Les indices A et B correspondent respectivement aux modules élastiques et aux coefficients de poisson des deux corps en contact.

– Pour un contact sphère-plan

Rayon de courbure équivalent :

$$R' = \frac{R_A}{2} \quad (\text{A.2})$$

Aire de contact :

$$a = \left(\frac{3FR'}{E'} \right)^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

Pression de contact maximum :

$$P_{max} = \left(\frac{3F}{2\pi a^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

Pression de contact moyenne :

$$P_{moy} = \left(\frac{F}{\pi a^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

Contrainte de cisaillement maximum :

$$\tau_{max} = \frac{1}{3} P_{max} \quad (\text{A.6})$$

Profondeur de la contrainte de cisaillement maximum :

$$z = 0.638a \quad (\text{A.7})$$

– Pour un contact Tube-bague

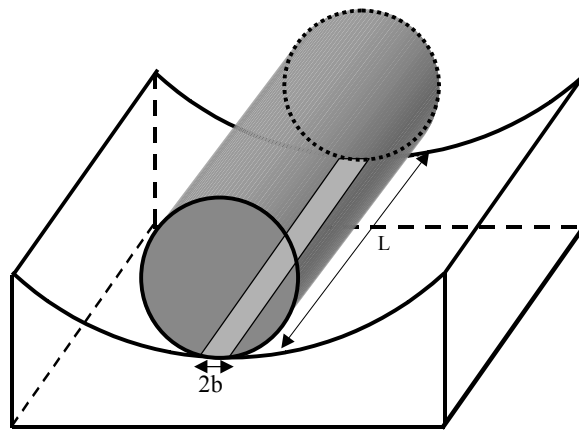


FIGURE A.1 – Contact entre cylindres coaxiaux. L'aire en gris clair définit l'aire de contact

Aire de contact :

$$b = \left(\frac{4FR'}{\pi LE'} \right)^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

Pression de contact maximum :

$$P_{max} = \left(\frac{F}{\pi bL} \right) \quad (\text{A.9})$$

Pression de contact moyenne :

$$P_{moy} = \left(\frac{F}{4bl} \right) \quad (\text{A.10})$$

Contrainte de cisaillement maximum :

$$\tau_{max} = 0.304P_{max} \quad (\text{A.11})$$

Profondeur de contrainte de cisaillement maximum

$$z = 0.786b \quad (\text{A.12})$$

Annexe B

Extraction des mesures de courant du simulateur Aurore électrochimie

B.1 Traitement des mesures brutes du courant

Cette section développe la manière dont est traitée la mesure du courant suite aux différents essais réalisés sur Aurore électrochimie. La méthode décrite permet de traiter les artéfacts de mesures et d'extraire les mesures de cinétique d'oxydation ainsi que la réponse électrochimique des séquences de frottement. La méthode ci-dessous est traitée pour l'exemple avec l'essai JP3.

Le résultat de la mesure du courant et du potentiel pendant un essai de tribocorrosion sont montrés sur les figures [B.1](#) et [B.2](#) tel qu'ils sont enregistrés. Le temps t_0 correspond au début de l'essai. La polarisation cathodique à -1 V entraîne le courant dans des valeurs négatives. Celui-ci se stabilise lentement lorsque le potentiel est libre, mais dérive. Un décalage du zéro du courant (offset) est présent lorsque le potentiel est libre après la polarisation cathodique. Ce courant devrait être nul à potentiel libre. Le courant augmente fortement lors de la polarisation à 200 mV et diminue jusqu'à la première séquence de frottement. La figure [B.2](#) est un agrandissement de la réponse électrochimique juste après la polarisation et pendant les séquences de frottement. La passivation, située dans l'encadrement a) de la figure [B.2](#), est incomplète avant les séries de frottement. La réponse au frottement est clairement visible (encadré (b) de la figure [B.2](#)) pour

les séquences de 10 et 100 cycles. La réponse pour les sollicitations d'un seul cycle est plus difficilement distinguable sur cette figure.

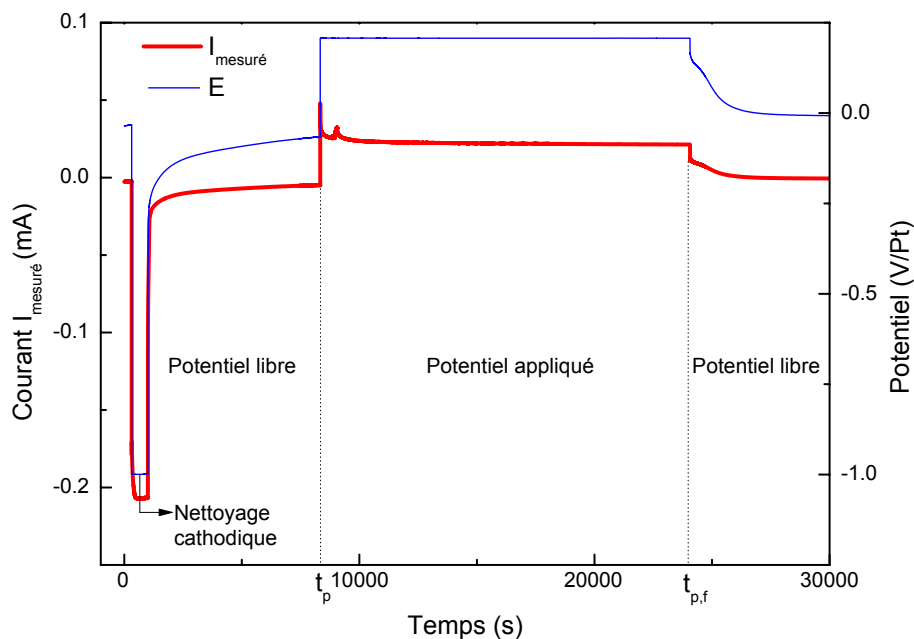


FIGURE B.1 – Résultat global de la mesure du courant et du potentiel pendant l'essai JP3 sur Aurore électrochimie

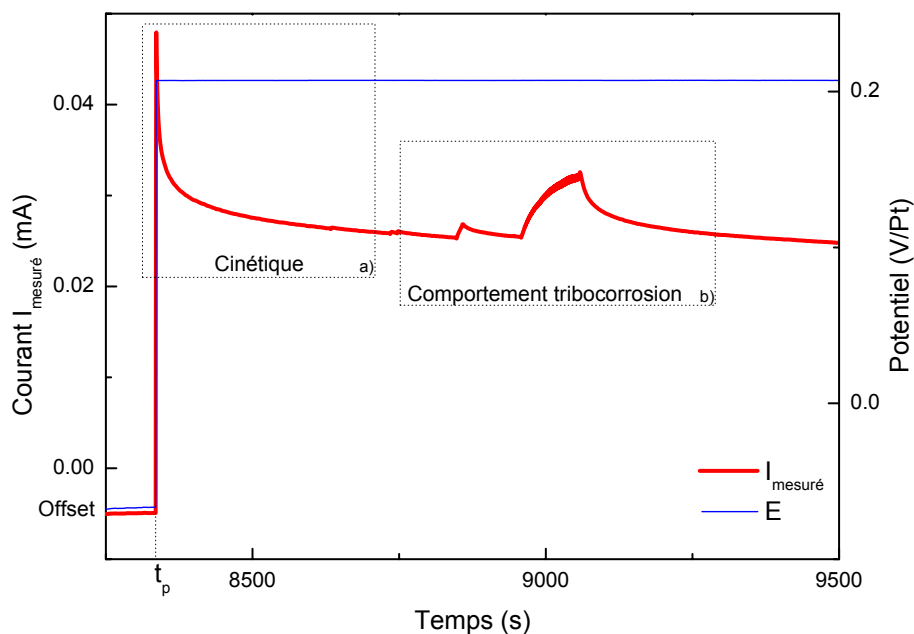


FIGURE B.2 – Mesure du courant et du potentiel pendant la polarisation de l'essai JP3 sur Aurore électrochimie

B.2 Etapes de la procédure d'extraction des courants

La procédure d'extraction des courants permet de déterminer pour chaque essai, d'une part des courbes densité de courant en fonction du temps (exemple à la figure B.3 issue de l'encadré a) de la figure B.2), qui servent à déterminer les cinétiques d'oxydation ; et d'autre part des courbes de la variation du courant avec le frottement (exemple à la figure B.6 issue de l'encadré b) de la figure B.2), et qui sont analysées pour déterminer l'effet des paramètres expérimentaux sur le comportement à la tribocorrosion.

1. Compensation du zéro du courant

Correction du courant pour l'offset électrique qui se manifeste par un courant à circuit ouvert (figure B.2), ce courant devrait être normalement à zéro. Offset correspond à la moyenne du courant enregistré à OCP juste avant la polarisation, c'est à dire -0.0049386 mA.

$$I_0 = I_{mesure} - Offset \quad (B.1)$$

2. Mise à zéro du temps

Mise à zero du temps absolu au moment de l'application du potentiel passif, c'est à dire que l'origine du temps devient le moment de l'application du potentiel passif. Le point t_p est placé sur les figures B.1 et B.2.

$$t_p(s) = t_{absolu} - 8335.39355 \quad (B.2)$$

3. Changement d'unité du courant de I_0

Changement d'unité du courant I_0 de mA à μA par multiplication par un facteur 1000

$$I_0[\mu A] = I_0[mA] \times 1000 \mu A / mA \quad (B.3)$$

4. Calcul de la densité de courant i_0

La densité de courant i_0 est déterminée en faisant le rapport entre I_0 et la surface de l'électrode 2.47 cm². Ceci permet l'extraction des courbes cinétiques correspondant à

l'encadrement a) de la figure B.2. Le résultat de l'extraction est montré à la figure B.3. Cette courbe permet par la suite de déterminer la charge et la cinétique de passivation.

$$i_0[\mu A.cm^{-2}] = I_0[\mu A]/2.47cm^{-2} \quad (B.4)$$

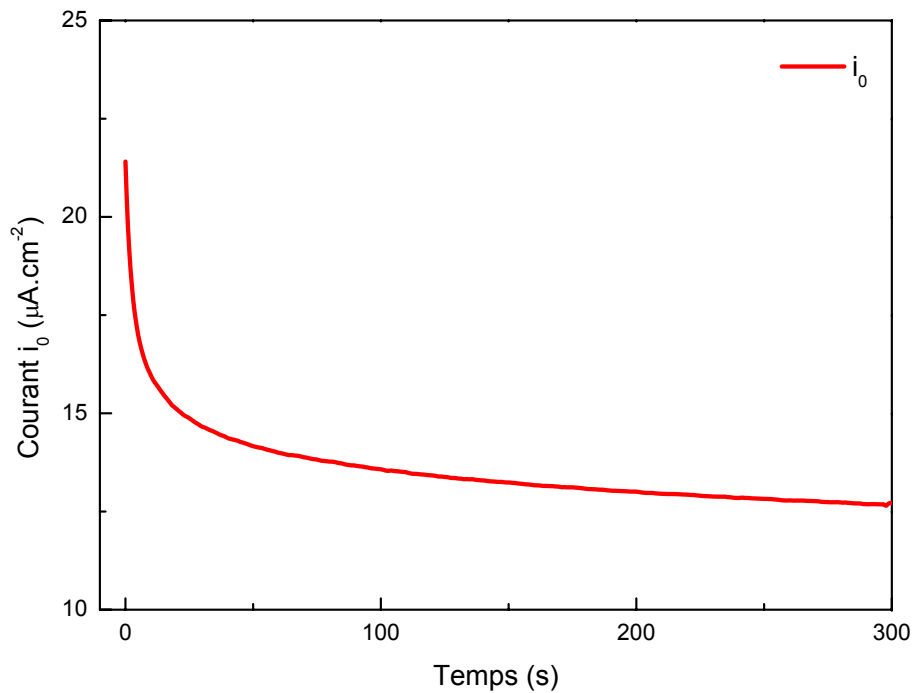


FIGURE B.3 – Courbe de passivation de la densité de courant i_0 en fonction du temps

5. Détermination de la dérive du courant de passivation

Le courant I_0 dérive dans le temps, il est ajusté par une courbe empirique linéaire I_{emp} . Le résultat est montré à la figure B.4.

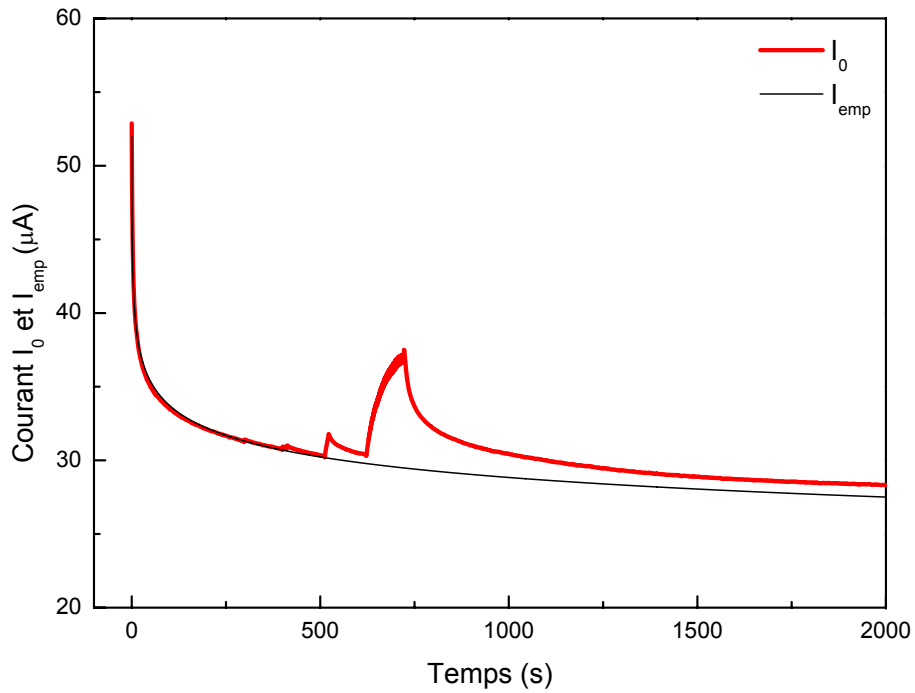


FIGURE B.4 – Détermination de la dérive du courant de passivation I_0 en l’ajustant par la courbe empirique I_{emp}

6. Correction de la dérive du courant pour les séries de frottement

La dérive du courant de passivation dans le temps, due à la passivation non complète, est corrigée pour les séries de frottement correspondant à l’encadrement b) de la figure B.2. Le résultat de cette opération est illustré à la figure B.5. Le courant mesuré I_0 devient I_{0b} après enlèvement du bruit de fond I_{emp} . Il est possible de distinguer sur la courbe I_{0b} les sauts de courant dus à la séquence des trois cycles séparés et des séries de 10 et 100 cycles.

$$I_{0b} = I_0 - I_{emp} \quad (\text{B.5})$$

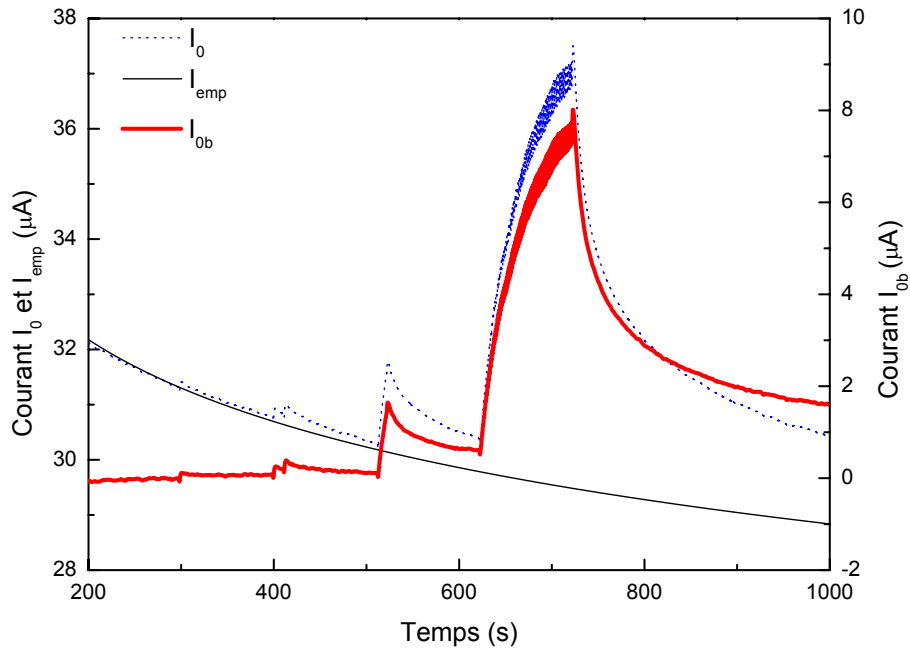


FIGURE B.5 – Correction de la dérive du courant dû à une passivation incomplète de l’essai JP3. Le courant I_0 devient I_{0b} après enlèvement du bruit de fond I_{emp}

7. Extraction des séries de frottement de 10, 100 et 1000 cycles

Les courbes I en fonction de t correspondant à chacune des séries de frottement sont extraites en mettant à zéro le temps et le courant correspondant aux valeurs de ces variables (t_p et I_{0b}) au moment de l’augmentation du courant. Pour chaque série, l’expression du temps et du courant devient comme montré à l’équation B.6. Le résultat est présenté à la figure B.6 pour la série comportant 100 cycles de frottement.

$$t = t_p - t_{0,i} \qquad I = I_{0b} - I_{0,i} \qquad (B.6)$$

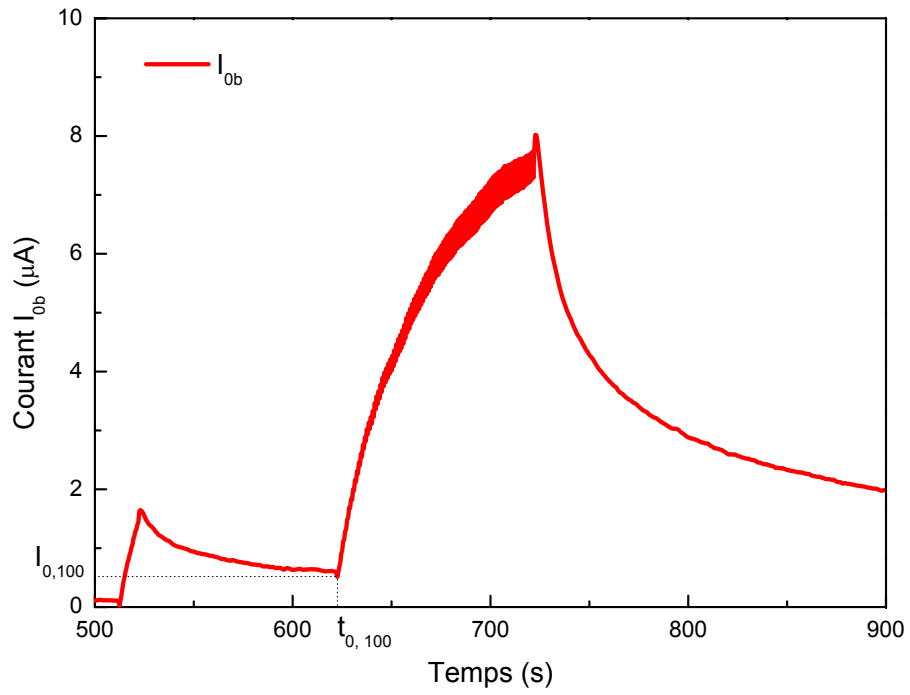


FIGURE B.6 – Mise à zero du temps et du courant pour la série de frottement de 100 cycles effectuée pendant l'essai JP3

Annexe C

Liste des symboles et abréviations

Symboles

A	Aire dépassivée par cycle	$\text{m}^2 \text{ cycles}^{-1}$
C_A	Concentration atomique de l'élément A	%
e	Epaisseur d'oxyde	nm
E	Module d'Young	GPa
E	Potentiel	V
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
F_n	Force normale	N
F_t	Force tangentielle	N
i	Densité de courant	A cm^{-2}
I_A	Intensité de l'élément A	Coups s^{-1}
I	Courant	A
I_{mesure}	Courant mesuré sur Aurore électrochimie	mA
I_0	Courant mesuré sur Aurore électrochimie avec correction du offset	μA
I_{0b}	Courant mesuré sur Aurore électrochimie avec correction de la dérive du courant	μA
I_{emp}	Courant empirique	μA
I_p	Courant de passivation	μA
$I_{p,f}$	Courant de fin de passivation	μA
$J_{m,1-3}$	Détachement de particules du 1 ^{er} corps sous forme métallique pour former le 3 ^{ème} corps	-
$J_{m,3-1}$	Re-déposition du 3 ^{ème} corps sur le 1 ^{er} corps	-
$J_{m,3-2}$	Re-déposition du 3 ^{ème} corps sur le 2 ^{ème} corps	-
$J_{m,1}$	Ejection du contact du 1 ^{er} corps	-
$J_{m,3}$	Ejection du contact du 3 ^{ème} corps sous forme métallique	-
$J_{ox,1-1}$	Oxydation du 1 ^{er} corps, formation du film d'oxyde	-
$J_{ox,1-3}$	Détachement de particules du 1 ^{er} corps sous forme d'oxyde pour former le 3 ^{ème} corps	-
$J_{ox,3-3}$	Oxydation du 3 ^{ème} corps	-

$J_{ox,1}$	Dissolution du film d'oxyde	-
$J_{ox,3}$	Ejection du contact du 3 ^{ème} corps sous forme oxydée	-
$J_{diss,1}$	Dissolution active du métal	-
$J_{diss,3}$	Dissolution active du 3 ^{ème} corps sous forme métallique	-
K_p	Constante d'oxydation	$\text{kg m}^4 \text{s}^{-1}$
k_p	Constante d'oxydation	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
L	Epaisseur d'oxyde	m
m	Masse	kg
m_s	Masse de métal oxydé par unité de surface	kg m^{-2}
M_{mol}	Masse molaire	kg mol^{-1}
n	Nombre de charge	-
N	Nombre de cycles	-
P_{moy}	Pression moyenne de Hertz	MPa
P_{max}	Pression maximum de Hertz	MPa
q	Densité de charge	C cm^{-2}
Q	Charge	C
S_A	Facteur de sensibilité de l'élément A	-
t	Temps	s
t_{absolu}	Temps absolu	s
t_p	Temps de passivation	s
V_{tot}	Volume d'usure total	mm^3
V_m	Volume d'usure mécanique	mm^3
V_{ch}	Volume d'usure chimique	mm^3

Lettres Grecques

α	Pente de la charge en fonction de la racine carrée du temps	$\mu\text{C cm}^{-2}$
μ	Coefficient de frottement	-
ρ	Masse volumique	kg m^{-3}
ν	Coefficient de poisson	-
τ	Contrainte de cisaillement	MPa

Abréviations

AES	Auger electron spectroscopy
COF	Coefficient de frottement
EBSD	Electron back scattered diffraction
DRX	Diffraction des rayons X
GIXRD	Grazing incidence X-ray diffraction
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
PWR	Pressurized water reactor
OCP	Open circuit potentiel
REP	Réacteur à eau pressurisée
REB	Réacteur à eau bouillante
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy

Curriculum Vitae

Julien PERRET

Né le 1er février 1978 à Genève

Nationalités Française et Suisse

Formation

- 2006 - 2010 Assistant-doctorant au laboratoire de métallurgie chimique à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), *Suisse* - Sous la supervision de Dr. Stefano Mischler.
- 2006 Master en science des matériaux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), *Suisse* - Thèse de master chez Bosch, Stuttgart, *Allemagne*.
- 1999 Diplôme universitaire de technologie, Institut de technologie de Chambéry, *France* - Stage de diplôme chez Dow Chemical, Genève, *Suisse*.

Publication

J. Perret, M. Cantoni, E. Boehm, A. Beaudouin, W. Chitty, J-Ph. Vernot et S. Mischler. *EBSD, SEM and FIB characterisation of subsurface deformation during tribocorrosion of stainless steel in sulphuric acid*, *Wear*, (avril 2010), accepté, DOI : 10.1016/j.wear.2010.04.023.

Présentations orales

World Tribology Congress WTC IV, Septembre 2009, Kyoto, Japon, *Surface chemical effects on the mechanical response of 304L stainless steel to tribocorrosion*.

36th Leeds-Lyon symposium on tribology : multifacets of tribology, Septembre 2009, Lyon, France, *Effect of passive films on subsurface deformation in tribocorrosion systems : a multi-scale approach*.

21èmes Journées Internationales Francophones de Tribologie, Conception, fabrication et durabilité, Mai 2009, Compiègne, France, *Effet de la chimie de surface sur la réponse mécanique de l'acier inoxydable 304L dans une situation de tribocorrosion*.

Eurocorr 2007, The European Corrosion Congress - Progress by corrosion Control, Septembre 2007, Freiburg, Allemagne, *Kinetic of passivation and repassivation of stainless steel 304L in PWR conditions*.