



HAL
open science

Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Abdelhalim Loucif

► **To cite this version:**

Abdelhalim Loucif. Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI033 . tel-00842998

HAL Id: tel-00842998

<https://theses.hal.science/tel-00842998>

Submitted on 10 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Abdelhalim LOUCIF

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS** et
codirigée par **Jean-Pierre PETIT**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Thèse soutenue publiquement le **20 Novembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Krzysztof WOLSKI

Directeur de recherche – ENSM Saint Etienne, Président et Rapporteur

M. Sébastien CHEVALIER

Professeur – Université de Bourgogne, Rapporteur

M. Loïc MARCHETTI

Ingénieur de Recherches – CEA de Saclay, Invité

M. Jean-Pierre PETIT

Professeur – Grenoble-INP, Co-directeur de thèse

M. Yves WOUTERS

Professeur – Université Joseph Fourier, Directeur de thèse



A mon Epouse,

à Hanane,

à Rafik.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) à Grenoble dans le groupe Surfaces, Interfaces et Réactivité (SIR). Je remercie Monsieur Michel Pons directeur du laboratoire de m'y avoir accueilli. De même, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de loin ou de près.

Je tiens à remercier Monsieur Yves Wouters et Monsieur Jean-Pierre Petit, mes directeurs de thèse, pour leur grande disponibilité, leur patience, leur implication et leurs conseils avisés. Ils ont su me faire profiter de leurs compétences scientifiques et expériences. J'ai beaucoup apprécié nos discussions et nos réunions de travail. Qu'il me soit permis de leur adresser toute ma reconnaissance.

Que Monsieur Alain Galerie, qui m'a accueilli au sein du groupe SIR et qui m'a encadré pendant mon stage de Master, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse et pour ses encouragements.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Olivier Calonne, du Centre Technique d'AREVA NP du Creusot, et à Monsieur Lionel Fournier, d'AREVA NP de Paris la Défense, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leur contribution en me fournissant les échantillons.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Krzysztof Wolski qui a accepté de présider mon jury de thèse et d'être rapporteur de ce travail aussi.

Je remercie chaleureusement Monsieur Sébastien Chevalier pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur.

Je remercie vivement Monsieur Loïc Marchetti pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je le remercie également pour sa disponibilité et son aide pour l'exploitation de mes résultats XPS.

Je remercie très sincèrement mon frère Djamel Loucif pour son aide et son soutien illimités durant la dernière année de ma thèse.

Je remercie chaleureusement Madame Jacqueline Cuoq pour son aide et son efficacité dans le travail.

Je souhaite remercier vivement Monsieur Pierre Combrade pour l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail.

Je remercie tout le personnel du laboratoire SIMaP, en particulier Pierre Chollat, Guy Espagnac, Nadia et Jean-Jacques.

Durant ma thèse j'ai utilisé plusieurs techniques de caractérisation, je tiens à exprimer ma gratitude en vers les spécialistes de ces techniques pour leur disponibilité et leur aide :

Frédéric Charlot pour le MEB-FEG,

Grégory Berthomé pour l'XPS,

Stéphane Coindeau pour la DRX,

Alexandre Crisci pour la spectroscopie Raman.

Mes plus vifs remerciements sont destinés à mes collègues (ex-)thésards Piyorose, Jérôme, Anusara, Minh-Thi, Ludovic, Thanasak et Ismaël pour l'excellente ambiance de travail et surtout pour l'esprit d'équipe qui régnait.

Je remercie beaucoup mes amis Fouad, Mourad, Fayçal, Houssam et Yassine pour les bons moments qu'on a passé ensemble et surtout pour toutes leurs aides depuis ma venue à Grenoble.

Enfin, un grand merci à mon Epouse qui m'a fait confiance, cru en moi et en ma réussite. Son courage et sa patience pendant les moments difficiles constituaient des sources de force inépuisables pour moi. Je la remercie pour m'avoir encouragé et supporté pendant ces années de thèse, je lui serai toujours reconnaissant.

Abdel

Sommaire

Notations	5
Introduction générale	7
Chapitre I : Synthèse bibliographique	11
I.1. Les centrales nucléaires à réacteur à eau pressurisée (REP)	13
I.1.1 Fonctionnement	13
I.1.2. Propriétés de l'eau du circuit primaire	14
I.1.3. Phénomènes de dégradation des alliages base nickel en milieu primaire	15
I.2. Oxydation des alliages base nickel en milieu primaire	17
I.2.1. Structure de la couche d'oxyde	17
I.2.2. Composition chimique de la couche d'oxyde	18
I.2.3. Morphologie de surface de la couche d'oxyde	20
I.2.4. Paramètres influençant l'oxydation des alliages base nickel	20
I.2.4.1. Effet de l'hydrogène	20
I.2.4.2. Effet de la concentration en ions métalliques du milieu primaire	25
I.2.4.3. Effet du débit de recirculation	25
I.2.4.4. Effet de la température	25
I.2.4.5. Effet de la composition de l'alliage	25
I.2.4.6. Effet de l'état de surface	26
I.2.4.6.i. Effet de la rugosité	26
I.2.4.6.ii. Effet de l'écrouissage	27
I.2.4.6.iii. Effet de l'orientation cristallographique	27
I.2.5. Cinétiques d'oxydation	27
I.2.6. Mécanismes d'oxydation	28
I.2.7. Synthèse	30
I.3. Les principes de la photoélectrochimie	31
I.3.1. Historique	31
I.3.2. Généralités	32
I.3.2.1. Propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques	32
I.3.2.2. Modèle des bandes	34
I.3.2.3. Niveau de Fermi	35

I.3.2.4. Etats localisés	36
I.3.2.5. Génération et recombinaison des paires électron-trou	37
I.3.2.6. Couche de charge d'espace	38
I.3.2.7. Potentiel de bandes plates	38
I.3.3. Interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité	39
I.3.3.1. Description de l'interface semi-conducteur/électrolyte lors du contact	39
I.3.3.2. Application d'une polarisation	41
I.3.4. Interface semi-conducteur/électrolyte sous lumière	43
I.3.5. Mise en équations du photocourant	44
I.3.5.1. Expression du photocourant	44
I.3.5.2. Relation entre le photocourant et le potentiel appliqué	45
I.3.5.3. Relation entre le photocourant et l'énergie (longueur d'onde)	46
Chapitre II : Caractérisation des couches d'oxydes	47
II.1. Conditions de formation des couches d'oxydes	49
II.1.1. Matériaux étudiés	49
II.1.2. Etats de surface	50
II.1.3. Essais d'oxydation	50
II.1.4. Techniques de caractérisation	51
II.1.4.1. Microscopie électronique à balayage	51
II.1.4.2. La diffraction des rayons X en incidence rasante	52
II.1.4.3. Spectroscopie Raman	52
II.1.4.4. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	54
II.2. Caractérisation des couches oxydes	57
II.2.1. Caractérisation de la morphologie	57
II.2.1.1. Vue générale	57
II.2.1.2. Effet de l'hydrogène	58
II.2.1.3. Effet de l'état de surface	64
II.2.2. Observation de l'interface métal/oxyde	66
II.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante	68
II.2.3.1. Effet de l'hydrogène	68
II.2.3.2. Effet de l'état de surface	70
II.2.4. Caractérisation par spectroscopie Raman	71
II.2.4.1. Effet de l'hydrogène	71
II.2.4.2. Effet de l'état de surface	72
II.2.5. Caractérisation par l'XPS	73
II.3. Synthèse	78

Chapitre III : Caractérisation Photoélectrochimique	81
III.1. La technique photoélectrochimique	83
III.1.1. Dispositif de caractérisation photoélectrochimique	83
III.1.2. Protocole expérimental	87
III.1.2.1. La démarche expérimentale	87
III.1.2.2. Conditions de mesure des courbes photocourant-potentiel	89
III.1.2.3. Conditions de mesure des courbes photocourant-énergie	90
III.2. Caractérisation photoélectrochimique de référence	92
III.2.1. Photocaractéristiques en potentiel	92
III.2.2. Photocaractéristiques en énergie	95
III.3. Etude en potentiel	97
III.3.1. Effet de l'état de surface	98
III.3.2. Effet de la pression partielle en hydrogène	102
III.3.2.1. Haute pression partielle en hydrogène	102
III.3.2.2. Basse pression partielle en hydrogène	103
III.3.2.3. Effet de la pression partielle en hydrogène sur l'amplitude du photocourant	104
III.3.3. Comparaison entre les alliages 600 et 690	105
III.3.4. Identification de la couche d'oxyde correspondant à la transition type-n en isolant	109
III.3.4.1. Caractérisation photoélectrochimique de la couche externe	110
III.3.4.1.i. Caractérisations morphologiques et structurales	110
III.3.4.1.ii. Photocaractéristique en potentiel de la couche externe	115
III.3.4.2. Caractérisation photoélectrochimique de la couche interne	117
III.3.5. Synthèse de l'étude en potentiel	119
III.4. Etude en énergie	120
III.4.1. Détermination des énergies de bandes interdites	120
III.4.1.1. Méthode classique de transformée linéaire	121
III.4.1.2. Méthode d'ajustement des spectres en énergie	124
III.4.1.2.i. Principe	124
III.4.1.2.i. Application sur l'alliage 600 oxydé à différentes pressions d'hydrogène	130
III.4.1.3. Calcul des énergies de bandes interdites par la méthode de Di Quarto	133
III.4.1.4. Calcul de l'énergie de bande interdite du spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$	133
III.4.1.5. Récapitulatif des énergies de bandes interdites obtenues	137
III.4.2. Tentative d'attribution des énergies de bande interdites déterminées par photoélectrochimie	140
III.4.2.1. Photocaractéristique en énergie de l'échantillon poli après oxydation	141

III.4.2.2. Attribution de $E_{g1} = 1,98$ à $2,20$ eV	143
III.4.2.3. Attribution de $E_{g2} = 2,4$ à $2,71$ eV	144
III.4.2.4. Attribution de $E_{g3} = 2,89$ eV	144
III.4.2.5. Attribution de $E_{g4} = 3,0$ et $E_{g5} = 3,50$ eV	144
III.4.2.6. Attribution de $E_{g6} = 3,79$ et $3,71$ eV	144
III.4.3. Synthèse de l'étude en énergie	145
III.5. Eléments de discussion sur la transition type-n en isolant	145
III.6. Corrélation entre le type de semi-conduction et le caractère protecteur de la couche d'oxyde interne	147
Conclusion générale et perspectives	149
Références bibliographiques	155
Annexes	171
Annexe A : Nombre d'onde des spectres Raman de référence	173
Annexe B : Energie de liaison des niveaux de cœur des éléments nickel, chrome, fer et oxygène	174
Annexe C : Observations au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur l'alliage 600 (coulée HB400) à différentes $P(H_2)$	176
Annexe D : Spectres Raman, non modifiés, obtenus pour les couches d'oxydes formées sur les alliages 600 et 690 à différentes $P(H_2)$	177
Annexe E : Energies de bandes interdites des oxydes binaires, spinelles, solution solide et hydroxydes	178
Annexe F : Effet de $P(H_2)$ sur les amplitudes des photocourants mesurés à 0 mV/ESM pour l'alliage 600 (coulées HB400 et WF675)	180
Annexe G : Comparaison des photocourants mesurés à 0 mV/ESM pour les alliages 690 et 600 (coulées HB400 et WF675)	181
Annexe H : Détail de calcul des énergies de bandes interdites par la méthode de Di Quarto	182

Notations

Abréviations

DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EHS	Electrode standard à hydrogène
ESM	Electrode au sulfate mercurieux
FEG	Field emission gun
FIB	Focused ion beam
GIXRD	Grazing incidence X-ray diffraction
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NRA	Nuclear reaction analysis
PEC	Photoélectrochimie
REP	Réacteur à eau pressurisée
SDL	Spectroscopie à décharge lumineuse
SIMS	Spectroscopie de masse d'ions secondaires
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Lettres Grecques

α	Coefficient d'absorption de la lumière
ε	Constante diélectrique du semi-conducteur
ε_0	Permittivité du vide
η	Rendement quantique
θ	Angle de déphasage
θ_i	Angle de déphasage issu du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence
φ	Flux de photons atteignant l'échantillon
φ_{max}	flux de photons maximum atteignant l'échantillon

Symboles

A_{Fe}	Aire du pic correspondant au Fe
A_{Cr}	Aire du pic correspondant au Cr
A_{Ni}	Aire du pic correspondant au Ni
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
C_{sc}	Capacité de la couche de charge d'espace
D_{Re}^2	Somme des carrés de la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale mesurée pour la partie réelle
D_{Im}^2	Somme des carrés de la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale mesurée pour la partie imaginaire

e	Charge élémentaire de l'électron
E	Energie de la lumière
E_a	Etat accepteur
E_c	Niveau d'énergie le plus bas de la BC
E_{cin}	Energie cinétique
E_d	Etat donneur
E_F	Niveau de Fermi
$E_F(\text{él})$	Niveau de Fermi de l'électrolyte
$E_F(\text{SC})$	Niveau de Fermi du semi-conducteur
E_g	Energie de bande interdite (gap)
$E_{g,i}$	Energie de bande interdite (gap) du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
E_l	Energie de liaison
E_v	Niveau d'énergie le plus élevé de la BV
f	Fonction à minimiser
$FS(\text{Fe})$	Facteur de sensibilité du Fe
$FS(\text{Cr})$	Facteur de sensibilité du Cr
$FS(\text{Ni})$	Facteur de sensibilité du Ni
h	Constante de Planck
I_{ph}	Photocourant
I_{ph}^*	Photocourant corrigé
$\text{Re}(I_{ph}^*)$	Partie réelle du photocourant expérimental
$\text{Im}(I_{ph}^*)$	Partie imaginaire du photocourant expérimental
J_0	Flux de photons incident
$J_{ph,i}$	Module du photocourant issu du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
$\text{Re}(J_{ph,i})$	Partie réelle du photocourant issu du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
$\text{Im}(J_{ph,i})$	Partie imaginaire du photocourant issu du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
$\text{Re}(J_{ph})$	Somme des parties réelles du photocourant
$\text{Im}(J_{ph})$	Somme des parties imaginaires du photocourant
k	Constante de Boltzmann
K_i	Constante pour le $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur
L	Longueur de diffusion des porteurs minoritaires
n	Dépend du type de transition de l'électron de la BV vers la BC
N	Concentration des porteurs majoritaires
$P(E)$	Probabilité qu'un niveau d'énergie soit occupé par un électron
$P(\text{H}_2)$	Pression partielle en hydrogène
$P(\text{O}_2)$	Pression partielle en oxygène
V_{BP}	Potentiel de bandes plates
V_M	Lacune de métal
V_O	Lacune d'oxygène
W	Travail de sortie du spectromètre
W_{SC}	Profondeur de la couche de charge d'espace
x	Ecart par rapport à la stoechiométrie
y	Ecart par rapport à la stoechiométrie

Introduction générale

Plus de 75% de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire. Dans ce domaine où les enjeux de sécurité et de coût sont très importants, il est nécessaire d'assurer le bon fonctionnement des centrales nucléaires qui produisent cette électricité et cela à tous les niveaux. Un des aspects à prendre en compte, est l'étude des comportements métallurgiques, mécaniques et de corrosion des matériaux constituant ces installations, surtout ceux utilisés dans le milieu primaire où les conditions sont les plus sévères en termes de pression et de température.

Les alliages base nickel, tels que les alliages 600 et 690, ont trouvé beaucoup d'application dans les centrales nucléaires équipées de réacteurs à eau pressurisée (REP). Ils constituent les matériaux de fabrication des tubes générateurs de vapeur ainsi que d'autres pièces utilisées dans le circuit primaire de ces réacteurs. Pour un REP de 1300 MWe, les tubes générateurs de vapeur représentent 65 à 75% de l'aire totale au contact de l'eau primaire.

L'exposition de ces alliages au milieu primaire se manifeste par le développement de couches d'oxydes sur leurs surfaces. Ces couches sont susceptibles de conditionner deux phénomènes majeurs. D'une part, elles peuvent affecter la vitesse de relâchement des cations en milieu primaire. D'autre part, elles peuvent influencer la durée de vie des composants en modifiant leur sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC).

En effet, en agissant comme une barrière de diffusion, le film d'oxyde peut diminuer le relâchement des ions métalliques dans le circuit primaire [1]. Les cations ainsi relâchés, peuvent s'activer pendant leur passage dans le cœur du réacteur. Une fois activés, ils vont se redéposer sur les surfaces du circuit primaire et s'incorporer dans la couche d'oxyde. Ce qui va engendrer la contamination du circuit et ainsi constituer une menace pour le personnel de maintenance.

La présence du film d'oxyde est un paramètre commun dans la plupart, si ce n'est dans toutes les théories de la corrosion sous contrainte [2]. Dans le circuit primaire des REP, la corrosion sous contrainte provoque la fissuration des composants en alliage 600 et plus particulièrement les tubes générateurs de vapeur. Une telle dégradation est à l'origine d'éventuelles fuites de l'eau primaire contaminée ainsi qu'à la diminution du rendement de ces tubes.

Dans le but de comprendre les mécanismes de ces phénomènes de dégradation et de réduire leurs effets et/ou de leurs trouver des solutions par la suite, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de formation des couches d'oxydes dont ils sont dépendants. Pour cela, de nombreuses techniques de caractérisation ont été employées (MEB, MET, DRX, SIMS, spectroscopie Raman, ... etc.) pour mettre en évidence les propriétés de ces films. Plusieurs descriptions de ces couches ont été faites et plusieurs mécanismes de formation ont été proposés. Cependant, ces couches d'oxydes présentent quelques difficultés dans leur caractérisation en raison de leurs faibles épaisseurs et de la multitude de paramètres qui peuvent les influencer (chimie du milieu, nature de l'alliage, état de surface, ... etc.).

Dans ce contexte, nous proposons de caractériser les couches d'oxydes qui se forment sur les alliages 600 et 690 en milieu primaire par la technique photoélectrochimique. Comme paramètres nous avons choisi ceux qui affectent le plus les propriétés de ces couches. L'objectif de ce travail est double, nous voulons ainsi déterminer :

- Le type de semi-conduction des oxydes pour mettre en évidence les types de défauts ponctuels pouvant être impliqués dans les mécanismes d'oxydation.
- Les énergies de bandes interdites (E_g) des oxydes présents dans ces couches afin de contribuer à leur identification.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. D'abord, nous présenterons le principe de fonctionnement des centrales nucléaires équipées d'un REP et les principales caractéristiques du circuit primaire. Puis, nous ferons une description générale de l'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire. Enfin, nous donnerons des notions sur les semi-conducteurs et sur leur électrochimie avant d'aborder la description des phénomènes ayant lieu à l'interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité et sous lumière.

Le deuxième chapitre a pour objet de mettre en évidence les propriétés (morphologiques, structurales, compositions chimiques et épaisseurs) des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel en eau primaire simulée. Les matériaux choisis, le milieu de corrosion et les techniques de caractérisation employées seront décrits. Enfin, nous présenterons et discuterons les différents résultats.

Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation des couches d'oxydes par la technique photoélectrochimique. En premier lieu, nous ferons une brève description du dispositif de caractérisation photoélectrochimique utilisé dans le cadre de ces travaux. Après, les résultats de caractérisation par cette technique seront présentés dans l'ordre suivant : caractérisation de l'état choisi comme état de référence, étude en potentiel et étude en énergie.

Enfin, dans la conclusion nous ferons une synthèse des principaux résultats et nous proposerons quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les centrales nucléaires à réacteurs à eau sous pression (REP) et leur principe de fonctionnement. Par la suite, nous verrons l'utilisation des alliages base nickel et les phénomènes de dégradation les concernant. Puis, nous donnerons une description de l'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire (propriétés, effets des différents paramètres, cinétiques et mécanismes d'oxydation). Ensuite, nous définirons quelques notions fondamentales pour la compréhension des phénomènes concernant la photoélectrochimie. Après, nous ferons une brève description de l'interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité et sous lumière et nous terminerons par la mise en équations du photocourant.

I.1. Les centrales nucléaires à réacteur à eau pressurisée (REP)

I.1.1 Fonctionnement

La procédure de production de l'électricité dans les centrales nucléaires à réacteurs à eau sous pression (REP) est similaire à celle suivie dans les centrales thermiques classiques. Le principe, décrit dans la Figure I.1, étant de générer de la vapeur d'eau pour pouvoir la transformer en énergie mécanique puis en courant électrique. Les centrales nucléaires se distinguent par l'utilisation de l'oxyde d'uranium comme combustible, alors que les centrales thermiques classiques utilisent d'autres types de combustibles tels que le gaz, le fuel et le charbon.

Le cœur du REP contient le combustible sous forme de pastilles. Ces dernières sont empilées dans des gaines en alliage zircaloy et sont placées dans une cuve métallique remplie d'eau. La réaction nucléaire en chaîne de la fission du combustible libère de la chaleur. Rappelons que la réaction en chaîne résulte de l'interaction entre un neutron et un noyau d'atome d'uranium. Par cette interaction, le noyau d'uranium subit une fission libérant deux noyaux de plus petit nombre de nucléons ainsi qu'un certain nombre de neutrons. Les nouveaux neutrons vont réagir avec d'autres noyaux et la réaction en fission continue.

La chaleur produite est alors extraite par de l'eau à l'état liquide. A l'aide de pompe, cette eau circule dans un circuit fermé appelé circuit primaire. En passant dans les tubes générateurs de vapeur, appelés également échangeurs thermiques, l'eau primaire chaude vaporise l'eau du circuit secondaire. Ainsi, la vapeur produite fait tourner une turbine, qui entraîne à son tour un alternateur pour la production de l'électricité.

A la sortie de la turbine, la vapeur est refroidie pour repasser à l'état liquide. Cette opération est réalisée grâce au condenseur du circuit de refroidissement. Le condenseur est composé de plusieurs tubes qui sont parcourus par de l'eau froide provenant de la mer ou d'une rivière. L'eau ainsi condensée est acheminée, à l'aide d'une pompe, vers les générateurs de vapeur pour un nouveau cycle. L'eau du condenseur est évacuée vers sa source, des tours de refroidissement (aéroréfrigérant) peuvent aussi participer à son refroidissement.

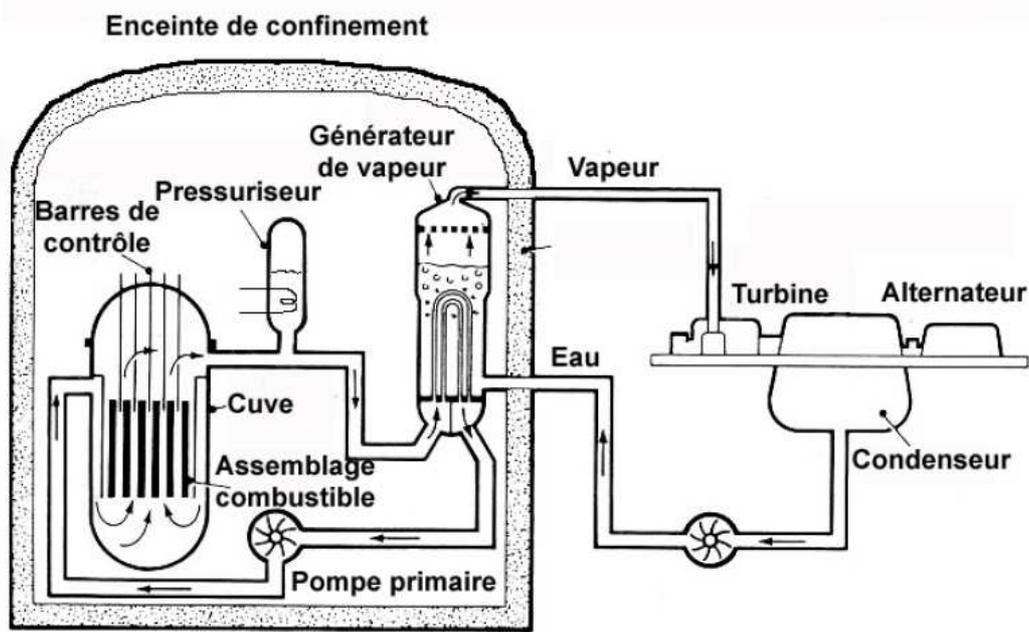


Figure I.1 : Schéma d'une centrale nucléaire équipée d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [3].

I.1.2. Propriétés de l'eau du circuit primaire

En plus de son rôle caloporteur, l'eau primaire joue aussi le rôle de modérateur [4]. Elle ralentit la vitesse des neutrons qui participent à la réaction en chaîne, ce qui permet d'augmenter la quantité d'énergie obtenue par fission.

Le Tableau I.1 donne les principales caractéristiques de l'eau primaire. Cette dernière se trouve à une température entre 285 et 325°C et afin de la maintenir à l'état liquide, une pression de 155 bar est appliquée à l'aide d'un pressuriseur.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques de l'eau du circuit primaire d'une centrale nucléaire équipée d'un réacteur à eau pressurisée (REP) de 1300 MWe de puissance [5].

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

L'eau utilisée dans les circuits REP doit présenter une très haute pureté chimique afin d'éviter la corrosion de ces circuits et de minimiser la radioactivité [4]. Le fluide primaire est préparé à partir d'eau déminéralisée et désoxygénée, il contient plusieurs additifs tels que :

- **L'hydrogène** : l'hydrogène est dissous, dans l'eau du circuit primaire, pour éliminer l'oxygène ce qui permet, à priori, de réduire la corrosion des matériaux utilisés dans ce circuit [4,6]. L'oxygène, et d'autres produits tels que H_2 , H_2O_2 , H , OH , e_{aq}^- et HO_2 , sont le résultat de la radiolyse (décomposition) de l'eau. Cette radiolyse est la conséquence de la l'interaction de l'eau avec le rayonnement issu de la réaction en chaîne [7]. La quantité d'hydrogène dissous est assurée par le maintien d'une pression d'hydrogène gazeux.
- **L'acide borique** : l'acide borique agit comme une source de bore qui est un élément neutrophage (absorbeur de neutrons). Cet élément permet de contrôler la réaction en chaîne et par conséquent permet de contrôler la puissance du réacteur. La quantité de l'acide borique à injecter dépend du cycle de vie du combustible. Un autre moyen pour contrôler la réaction en chaîne est l'utilisation des barres de contrôle. Ces barres se composent de matériaux absorbeurs de neutrons et leur effet, sur la capture des neutrons, dépend de la profondeur à laquelle elles sont insérées dans le cœur du réacteur.
- **La lithine** : l'ajout de la lithine permet de diminuer l'acidité de l'eau primaire et de se placer à un pH neutre. Ce qui favorise des conditions de service moins corrosives pour les matériaux utilisés dans le circuit primaire. La concentration de l'hydroxyde de lithium dépend de la quantité de l'acide borique utilisé.

I.1.3. Phénomènes de dégradation des alliages base nickel en milieu primaire

Les alliages base nickel sont utilisés principalement dans la fabrication des tubes générateurs de vapeur (Figure I.2) ainsi que dans d'autres composants du circuit primaire des REP telles que les manchettes d'adaptateur. Ces alliages sont l'objet de plusieurs phénomènes de dégradation tels que la corrosion sous contrainte et le relâchement des cations métalliques dans l'eau primaire.

La corrosion sous contrainte est un mode de dégradation propre aux matériaux soumis à la fois à l'action d'une contrainte mécanique et à un environnement chimique. La conséquence d'une telle corrosion est l'apparition de fissures. L'absence de la contrainte ou de l'environnement n'engendre pas de fissuration. En milieu primaire, ce phénomène ne concerne que l'alliage 600, sa sensibilité à la corrosion sous contrainte est connue depuis 1959 par Coriou [8]. Cependant, ce n'est qu'au début des années soixante-dix que la fissuration en fonctionnement a été observée. Ce qui a nécessité de le remplacer par l'alliage 690, plus riche en chrome et plus résistant à la corrosion sous contrainte. Plusieurs mécanismes ont été

proposés jusqu'à maintenant pour expliquer les mécanismes de la corrosion sous contrainte (amorçage et propagation des fissures).

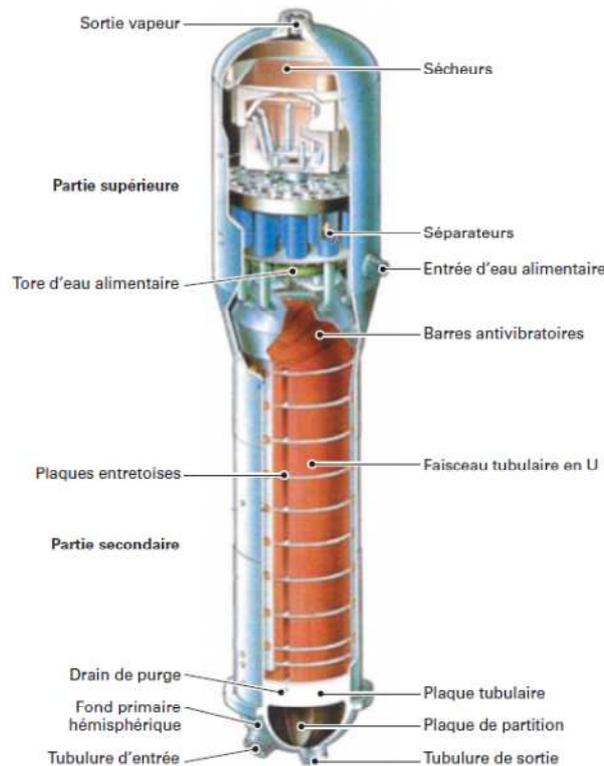


Figure I.2 : Modèle de générateur de vapeur (GV) pour une centrale de 1300 MWe (doc. Framatome) [9].

Le relâchement des ions métalliques d'un alliage peut être défini comme leur passage dans l'environnement aqueux avec lequel cet alliage est en contact. De même, le phénomène inverse peut se produire, i.e. la déposition de ces cations sur la surface de l'alliage de départ. Ces processus de relâchement et de déposition [10], dépendent de plusieurs paramètres tels que la composition de l'oxyde, la saturation du milieu, le débit, ... etc.

Pour les alliages base nickel en milieu primaire, le nickel et le fer sont les éléments les plus concernés par ces phénomènes. D'après le modèle de Lister [11], ces espèces doivent traverser, par diffusion en phase solide, la couche d'oxyde interne qui se forme sur la surface des alliages base nickel pour pouvoir passer dans l'eau. Une partie des ions concernés peut ne pas être relâchée et contribue ainsi au développement de la couche externe.

Une fois relâchés, les éléments concernés se déplacent dans le circuit primaire et au moment de leur passage dans le cœur du réacteur certains d'entre eux peuvent être activés et devenir radioactifs par interaction avec les neutrons, comme le ^{58}Ni qui peut être activé en ^{58}Co .

I.2. Oxydation des alliages base nickel en milieu primaire

L'exposition des alliages base nickel (alliages 600 et 690) au circuit primaire des REP se manifeste par la formation d'une couche d'oxyde dont les propriétés (structure, composition et morphologie) dépendent de plusieurs paramètres tels que la composition de l'alliage, la chimie du milieu aqueux, l'état de surface de l'alliage, la durée d'oxydation ...etc.

I.2.1. Structure de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde qui se forme sur les alliages base nickel, en environnements aqueux à haute température, est souvent décrite comme une couche duplex de structure [12–18]. En effet, elle est constituée de deux couches, interne et externe. La couche interne (continue, compacte et riche en chrome) se développe à l'interface métal/oxyde et elle est qualifiée de protectrice. Quant à la couche externe (discontinue, poreuse et pauvre en chrome), elle se forme au-dessus de la couche interne et elle est qualifiée de non protectrice.

Cependant, plusieurs travaux ont montré que cette couche peut avoir également une structure triplex. Machet [19], a montré la possibilité d'une triple couche (Figure I.3), où les composés Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ étaient détectés à partir de la surface de l'alliage, respectivement. De même, l'étude menée par Panter *et al.* [20] sur l'alliage 600, a mis en évidence la présence d'une couche interne d'oxyde de chrome, très compacte d'environ 5 nm d'épaisseur, à l'interface alliage/oxyde. Une couche externe, surmontant la couche interne, composée de deux sous couches, la première sous forme de petites cristallites et couvrant toute la surface de l'alliage, était composée d'oxyde mixte de nickel, de chrome et de fer tandis que la deuxième couche était composée de ferrite de nickel (NiFe_2O_4) sous forme de grandes cristallites.

La structure proposée par Marchetti [21] est présentée dans la Figure I.4. La couche externe était composée de cristallites de ferrite de nickel et de petits globules (ou agrégats) d'hydroxyde de nickel. La seule couche interne continue était le spinelle de chromite mixte de nickel et de fer, de formule générale $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$. La chromine était présente sous forme de nodules dispersés à l'interface entre la couche de chromite et l'alliage.

On note également, que l'existence d'une zone de déplétion en chrome dans l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde a été observée [5,22,23]. Cet appauvrissement était plus important pour l'alliage 600 que pour l'alliage 690 [22]. De plus, de l'oxygène peut être présent sous la couche d'oxyde. Delabrouille [23], l'a détecté aux niveaux des jonctions triples pour des alliages base nickel (5%, 15%, 20% et 30% de Cr), la profondeur de pénétration de l'oxygène sur certaines jonctions pouvait atteindre jusqu'à 10 μm . Quant à Panter [22], il a constaté pour un alliage 600 l'existence de l'oxyde de chrome dans un joint triple en profondeur sous la couche d'oxyde. Cet oxyde était présent à une profondeur supérieure à 3 μm .

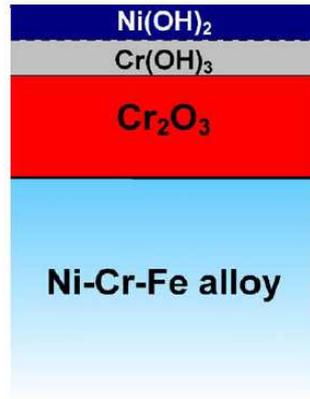


Figure I.3 : Structure de la couche d'oxyde, formée sur des alliages base nickel en eau primaire des REP, proposée par Machet [19].

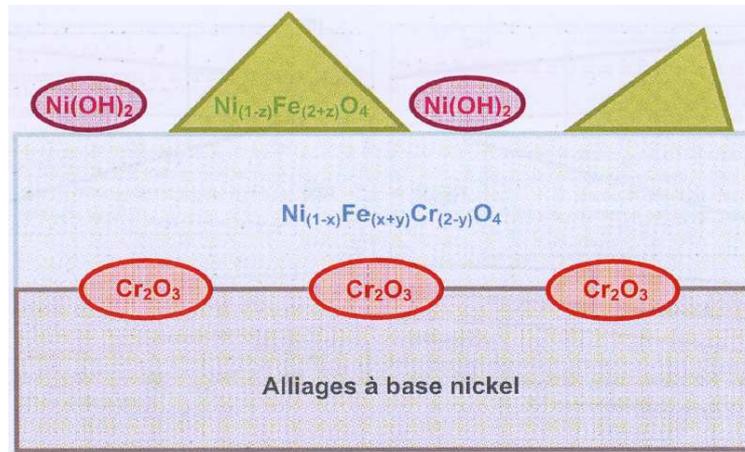


Figure I.4 : Structure de la couche d'oxyde, formée sur des alliages base nickel en eau primaire des REP, proposée par Marchetti [21].

I.2.2. Composition chimique de la couche d'oxyde

La composition chimique de la couche d'oxyde qui pourrait se former sur les alliages base nickel en milieu primaire diffère selon les conditions d'oxydation et selon sa structure (duplex ou triplex). Le Tableau I.2 résume les compositions chimiques (obtenues à partir de la littérature) des couches oxydes formées sur les alliages base nickel 600 et 690 en eau primaire.

La couche interne est toujours décrite comme étant riche en chrome [13–16,18], et parfois on évoque la présence de la chromine [17,19]. Machet [24] qui a étudié les premiers stades d'oxydes des alliages 600 et 690 en milieu primaire (courtes durées de l'ordre de quelques minutes) a montré que la chromine se forme dès les premiers instants d'oxydation. En outre, plusieurs travaux [1,21,25] ont trouvé que cette chromine était sous forme de nodules à l'interface alliage/couche interne. Dans ce cas, la couche interne étant composée d'un chromite mixte de nickel et de fer de type spinelle.

Tableau I.2 : Propriétés (composition et épaisseur) des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, 600 et 690, dans l'eau à haute température et à haute pression.

Alliage	Conditions d'oxydation	Technique de caractérisation	Propriétés de la couche d'oxyde (composition et épaisseur)	Réf
600	autoclave statique [LiOH] T = 285°C durée : 3 à 168 heures	XPS	- couche externe : hydroxyde (Ni(OH) ₂) - couche interne : oxyde de chrome	[12]
600 et 690	milieu primaire T : 325 et 350°C [H ₂] = 25 à 30 cm ³ .kg ⁻¹ durée : > 48 h	MEB, EDS, XPS, SDL	- couche externe : cristallites NiFe ₂ O ₄ (325°C) et Ni(OH) ₂ (350°C) - couche interne : enrichie en chrome	[13]
600 et 690	milieu primaire T = 360°C P(H ₂) < 0,0 ; 30 et 2000 kPa durée : 300 heures	MEB-FEG, STEM-EDS, SDL, GIXRD	- couche externe: cristallites de NiFe ₂ O ₄ pour 30 kPa - couche interne : enrichie en chrome FeCr ₂ O ₄ présent pour toutes les pressions NiFe ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ et peut être NiO pour P(H ₂) < 1 et 30 kPa	[14]
600 et 690	conditions REP T = 325°C [H ₂] = 33 cc.kg ⁻¹ durée : 20 à 400 heures	XPS, NRA, MEB	- couche externe : cristallites octaédrique riche en Fe - couche interne : oxyde riche en Cr (Cr ₂ O ₃ et/ou NiCr ₂ O ₄)	[15]
690	milieu primaire T = 325°C durée : 24 à 2160 heures	MEB, MET, SIMS, XPS	- couche externe : riche en Ni - couche interne : riche en Cr (épaisseur 5 nm)	[16]
690	milieu primaire T = 325°C [H ₂] = 33 cc.kg ⁻¹ Durée : 24 à 2160 heures	SIMS, XPS, GIXRD, TEM	- couche externe : a) autoclave acier inoxydable : NiFe ₂ O ₄ b) autoclave Ti : NiCr ₂ O ₄ - couche interne : Cr ₂ O ₃	[17]
600	milieu primaire T = 320°C Hydrogène dissous : 0; 1; 2,75 et 4 ppm durée : 1000 heures	GIXRD, MEB, MET	- pour 0 ppm : couche interne riche en chrome recouverte de NiO - pour 2,75 et 4 ppm : une fine couche d'oxyde riche en chrome et la couche externe composée d'un spinelle Fe, Cr et Ni, des particules de NiFe ₂ O ₄ étaient présentes	[18]
600	milieu primaire T = 325°C [H ₂] = 35 cm ³ .kg ⁻¹ durée : 0,4 à 8,2 mn	XPS, STM	- couche externe : Ni(OH) ₂ - couche intermédiaire : Cr(OH) ₃ - couche interne : Cr ₂ O ₃	[19]
600	milieu primaire T = 360°C P(H ₂) = 0,3 bar durée : 300 heures	MEB-FEG, MET, SIMS	- couche externe : NiFe ₂ O ₄ - couche intermédiaire : Ni(Cr,Fe) ₂ O ₄ - couche interne : oxyde de chrome (épaisseur 5 nm)	[20]
690	milieu primaire T = 325°C P(H ₂) = 0,29 bar durée : 858 heures	MEB, MET, XPS, PEC	- couche externe : NiFe ₂ O ₄ et Ni(OH) ₂ - couche interne : Ni _(1-x) Fe _(x+y) Cr _(2-y) O ₄ présence de nodules de Cr ₂ O ₃ à l'interface alliage/couche interne	[21]
690	milieu primaire T = 325°C P(H ₂) = 0,29 bar durée : 66 à 858 heures	MET	- couche externe : cristallites de NiFe ₂ O ₄ - couche interne : (Ni,Fe)Cr ₂ O ₄ plus présence de nodules de Cr ₂ O ₃ à l'interface alliage/couche interne	[25]
690	milieu primaire T = 325°C P(H ₂) = 0,29 bar durée : 164 à 858 heures	MEB, MET	- couche externe : Ni _(1-x) Fe _(2+z) O ₄ et Ni(OH) ₂ .yH ₂ O - couche interne : Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄ présence de nodules de Cr ₂ O ₃ à l'interface alliage/couche interne	[1]

La couche externe comporte souvent de la ferrite de nickel [13,14,17,20,21,25]. De l'hydroxyde de nickel a été aussi rapporté [12,13,19,21]. Les cristallites des couches externes ne contiennent presque pas de chrome et contiennent seulement du fer et du nickel. Leurs natures et leurs compositions dépendent fortement de la nature et de la condition de surface du métal de base ainsi que de la saturation du milieu aqueux en cations fer et nickel. Sur les alliages base nickel, elles sont généralement composées de ferrite $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [26]. Dans le cas d'une couche triplex, la couche intermédiaire a été décrite comme un oxyde mixte de nickel, de chrome et de fer $(\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4)$ [20], ou d'être composée d'un hydroxyde de chrome [19]. En résumé, les phases qui pourraient se former sur les surfaces des alliages base nickel en eau primaire sont :

- **Les oxydes** : NiO et Cr_2O_3 .
- **Les spinelles** : NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4$.
- **Les hydroxydes** : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

I.2.3. Morphologie de surface de la couche d'oxyde

La morphologie de surface de la couche d'oxyde externe varie selon les conditions d'exposition, on peut avoir :

- **Des cristallites** : sont généralement décrites comme étant le spinelle ferrite de nickel (NiFe_2O_4) [5,13,14,20–23,25]. Elles ont des formes octaédriques ou tétraédriques [23] et leurs tailles pourraient atteindre quelques micromètres.
- **Des filaments** : correspondant au spinelle NiFe_2O_4 [27]. D'autre part, des filaments riches en nickel ont été également observés [27,28].
- **Petits globules (ou agrégats)** : correspondant à l'hydroxyde de nickel [21].
- **Des bâtonnets (ou plaquettes)** : leur composition n'a pas été déterminée [5,13].

I.2.4. Paramètres influençant l'oxydation des alliages base nickel

Ces paramètres peuvent être classés en deux groupes. Le premier groupe comprend les paramètres liés au milieu oxydant (hydrogène dissous, température, saturation du milieu en cations métalliques, débit) et le deuxième groupe concerne les paramètres liés au matériau lui-même (composition chimique et état de surface).

I.2.4.1. Effet de l'hydrogène

La quantité d'hydrogène peut modifier les propriétés de l'oxyde de surface (épaisseur, composition, caractère protecteur, ... etc.) [29]. En plus, il a été trouvé que l'hydrogène

pourrait affecter le comportement de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 [6,29–36]. Un maximum de sensibilité à la fissuration a été trouvé pour la quantité d'hydrogène conduisant à l'établissement d'une activité d'oxygène correspondant elle-même à celle de l'équilibre thermodynamique entre Ni et NiO (Figure I.5). Rappelons que cette transition est très dépendante de la température [6,32–36].

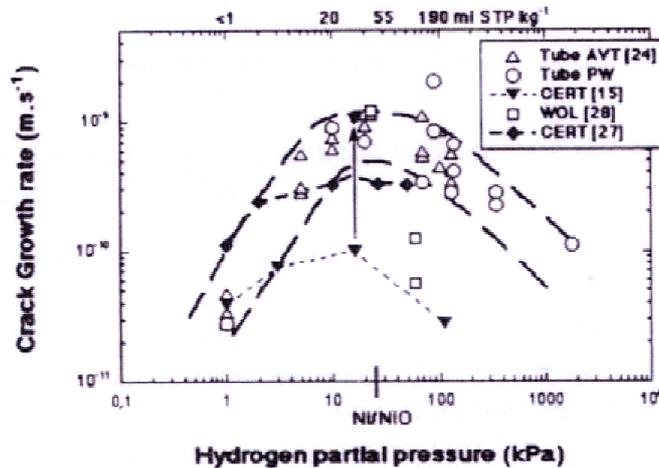


Figure I.5 : Influence de la pression partielle en hydrogène sur la vitesse de propagation de fissure de corrosion sous contrainte dans l'eau primaire pour l'alliage 600 à 360 °C [29] *.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'hydrogène sur les propriétés de la couche d'oxyde qui se forme sur les alliages base nickel en milieu primaire. Soustelle *et al.* [14] ont caractérisé l'effet de trois pressions partielles en hydrogène (< 1 ; 30 et 2000 kPa) sur la structure et la composition des couches d'oxydes formées sur les alliages 600 et 690 à 360°C pendant 300 heures. Pour les deux alliages, 600 et 690, les films d'oxydes étaient composés d'une couche compacte riche en chrome principalement sous forme de spinelles. Des cristaux d'oxydes de la couche externe à 30 kPa de pression partielle en hydrogène étaient discrets, dispersés et composés de ferrite de nickel. Ces cristallites étaient très rares pour les deux autres pressions. Les résultats de caractérisation (pic de diffraction) ont montré que FeCr_2O_4 était présent à toutes les pressions, (des pics typiques) de NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 et peut être NiO étaient présents pour les seules pressions de < 1 et 30 kPa mais absents pour la pression partielle en hydrogène la plus élevée (2000 kPa). Il a été trouvé également que la composition de la couche formée sur l'alliage 600 dépendait fortement sur la pression partielle en hydrogène. Pour la pression la plus élevée, le film d'oxyde ne contenait presque pas de nickel et il présentait une quantité de chrome très élevée.

* les références (24, 15, 28 et 27) indiquées sur la Figure I.5 sont celles de la référence [29] et non pas de ce manuscrit.

Les résultats de Nakagawa *et al.* [35] concernant l'effet de quatre quantités d'hydrogène dissous (0 ; 11 ; 22 et 45 cc) sur la composition des films formés sur l'alliage 600 à 320°C durant 1000 heures, ont montré que les couches d'oxydes formées sous 0 et 11 cc d'hydrogène dissous, étaient plus riches en nickel et les films formés sous 22 et 45 cc d'hydrogène étaient plus riches en fer et en chrome. En effet, les films formés sous 0 et 11 cc d'hydrogène contenaient plus NiO que Ni, d'autre part le film formé sous 22 et 45 cc contenait plus Ni que NiO.

Terachi *et al.* [18], ont mené une étude sur l'effet de l'hydrogène dissous sur la structure des films d'oxydes formés sur l'alliage 600 en eau primaire simulée à 320°C pendant 1000 heures. Quatre quantités d'hydrogène dissous ont été utilisées (0 ; 1 ; 2,75 et 4 ppm). Dans le cas de l'absence d'hydrogène, la couche d'oxyde était composée d'une couche interne riche en chrome recouverte d'oxyde de nickel (NiO). Pour 1 ppm d'hydrogène dissous, la couche externe était composée d'aiguilles dont l'analyse a donné un spinelle de fer, de chrome et de nickel ($Fe_xCr_yNi_zO_4$). La couche interne était moins certaine d'être enrichie en chrome. Les couches formées à 2,75 et 4 ppm d'hydrogène dissous avaient la même structure. Une fine couche d'oxyde riche en chrome est observée, avec une épaisseur inférieure à 10 nm. La couche externe était composée d'un oxyde spinelle de fer, de chrome et de nickel, des particules de $NiFe_2O_4$ étaient révélées. Dans le cas de la présence d'hydrogène, une couche riche en nickel métallique existe sous la couche interne riche en chrome.

Les calculs thermodynamiques effectués par Caron [37] ont montré également que la nature des oxydes pouvant se développer à la surface de l'alliage 600 dépendait de la quantité d'hydrogène dissous, de la composition de l'alliage et de la température. On ne présentera les résultats thermodynamiques que pour les concentrations en hydrogène comprises entre 0,1 et 1000 mL TPN.kg⁻¹ H₂O. Pour une température de service de 325°C des REP, on peut avoir les phases stables suivantes :

a) Pour $X_{Ni} \gg X_{Cr} \gg X_{Fe}$ (Figure I.6) :

- entre 0,1 et 20* : NiO, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄.
- entre 20 et 200* : Ni, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄.
- entre 200 et 1000* : Ni, Cr₂O₃ et FeCr₂O₄.

b) Pour $X_{Ni} \gg X_{Fe} \gg X_{Cr}$ (Figure I.7) :

- entre 0,1 et 20* : NiO, NiFe₂O₄ et FeCr₂O₄.
- entre 20 et 160* : Ni, NiFe₂O₄ et FeCr₂O₄.
- entre 160 et 1000* : Ni, Fe₃O₄ et FeCr₂O₄.

Avec : X_{Ni} , X_{Cr} et X_{Fe} sont les fractions molaires des éléments Ni, Cr et Fe, respectivement. (* la concentration en hydrogène dissous est donnée en mL TPN.kg⁻¹ H₂O).

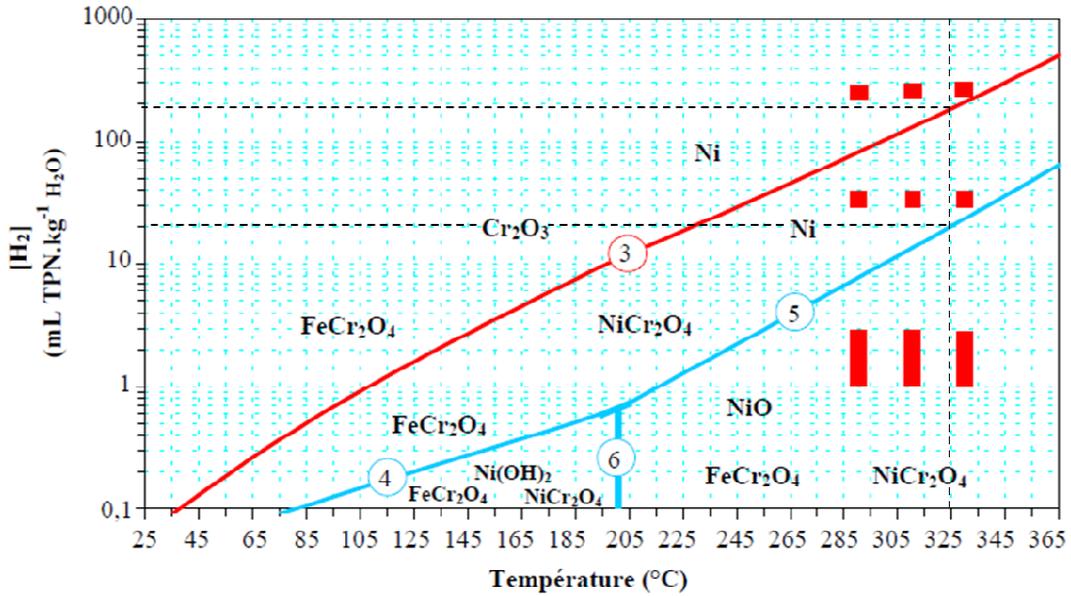


Figure I.6 : Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O dans le cas où $X_{Ni} \gg X_{Cr} \gg X_{Fe}$ [37].

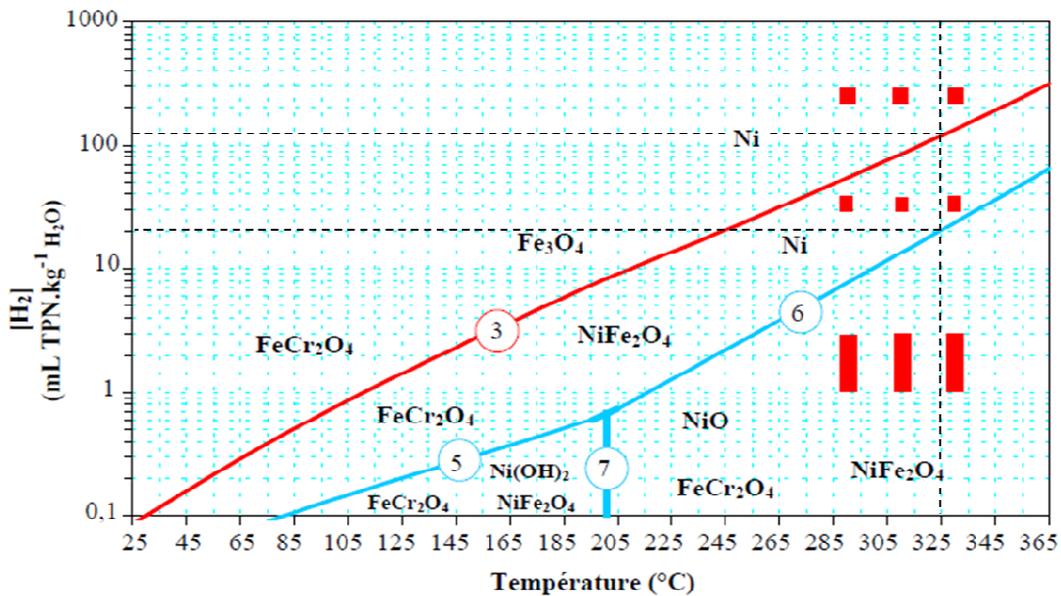


Figure I.7 : Diagramme de stabilité thermodynamique des solides stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O dans le cas où $X_{Ni} \gg X_{Fe} \gg X_{Cr}$ [37].

Divers résultats ont été également rapportés sur l'effet de l'hydrogène sur l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme sur les alliages base nickel en milieu primaire. Soustelle *et al.* [14], ont trouvé que l'épaisseur qui s'est formée sur l'alliage 600 passait par un maximum à la pression partielle en hydrogène de 30 kPa, i.e. la quantité d'hydrogène qui correspond à la transition NiO/Ni à 360°C. Cependant, l'hydrogène n'avait presque pas d'effet sur l'épaisseur de la couche d'oxyde concernant l'alliage 690. Contrairement aux résultats de Soustelle *et al.* [14] sur l'alliage 600, d'autres auteurs ont trouvé que l'épaisseur de la couche d'oxyde

diminuait avec de l'augmentation de la quantité d'hydrogène [18,35]. Terachi *et al.* [18] justifie cela par le fait que l'oxyde de nickel est stable aux faibles quantités d'hydrogène. La Figure I.8 montre le domaine de stabilité de l'oxyde de nickel en fonction de la température et de la quantité d'hydrogène dissous.

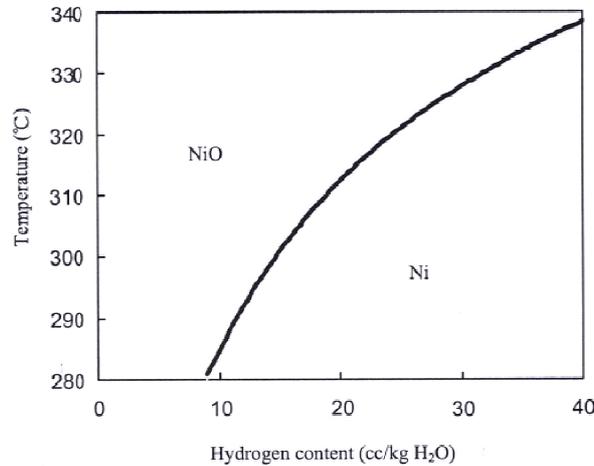


Figure I.8 : Diagramme de phase Ni/NiO dans l'eau à haute température [38].

D'après ces résultats, qui ont été obtenus dans diverses conditions et pour différentes quantités d'hydrogène, celui-ci affecte la structure, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde qui pourrait se former sur les alliages base nickel. La Figure I.9 présente ce qui pourrait être l'effet de l'hydrogène sur les propriétés (morphologiques, compositions chimiques et épaisseurs) de la couche d'oxyde qui se forme sur l'alliage 600. Sur cette figure, des différences claires sont observées. Des filaments riches en nickel ne sont présents qu'à faible quantité d'hydrogène.

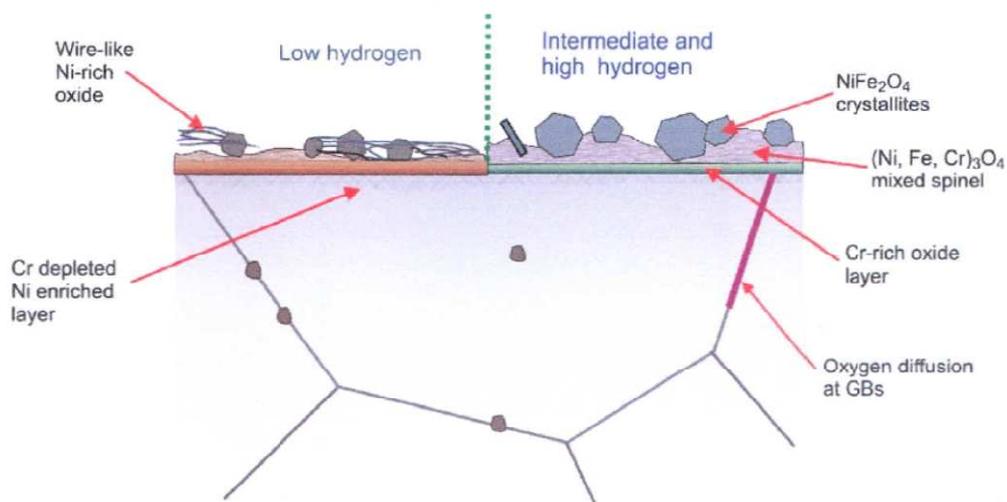


Figure I.9 : Effet de l'hydrogène sur les propriétés (morphologiques, compositions chimiques et épaisseurs) de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 dans l'eau primaire [28].

I.2.4.2. Effet de la concentration en ions métalliques du milieu primaire

Les propriétés de la couche externe sont très dépendantes de la concentration en cations métalliques (nickel et fer) dans le milieu primaire. Ainsi, pour des essais de corrosion réalisés en milieu saturé en ces cations, une grande quantité de cristallites de ferrite de nickel s'est formée [5,13,21–23]. Par contre, dans le cas d'un milieu insaturé, ces cristallites n'étaient pas observées [5].

I.2.4.3. Effet du débit de recirculation

D'après Carette [5], l'augmentation du débit de recirculation du fluide engendre une quasi disparition de la couche externe en milieu non saturé. Cela pourrait être expliqué par un mécanisme d'érosion.

I.2.4.4. Effet de la température

Gardey [13] a étudié l'effet de la température sur la morphologie et sur la composition de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 en milieu primaire. A 325°C, la couche externe se présentait sous forme de cristallites tandis qu'à 350°C, elle était sous forme de paillettes (plaquettes). Ces cristallites étaient enrichies en fer, ce dernier n'a pas été observé dans le cas des paillettes.

I.2.4.5. Effet de la composition chimique de l'alliage

Le chrome est un élément d'addition très important pour les alliages base nickel. Sa présence est à l'origine de la formation de la couche d'oxyde interne protectrice. Il est à l'origine de l'amélioration de la résistance à la corrosion de ces alliages. Cependant, la teneur en chrome peut affecter les propriétés de la couche d'oxyde.

L'augmentation de la teneur en chrome dans un matériau améliore sa résistance à la corrosion et diminue par la suite le relâchement [5]. L'alliage 690 (30% Cr) présente une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que l'alliage 600 (16% Cr) [22,23], il en est même réputé d'être insensible à cette corrosion [21]. Il n'existe pas d'explication claire à cette résistance améliorée de l'alliage 690 [27,39], mais elle est probablement reliée à l'augmentation de la quantité de chrome [39].

La nature de l'alliage dans la gamme de composition correspondant aux alliages base nickel 600 (16% Cr) et 690 (30% Cr), alliages utilisés dans le circuit primaire, ne semble pas avoir une influence sur la nature de la couche d'oxyde [21].

Angeliu *et al.* [39] ont trouvé que l'augmentation de la quantité de chrome de 5 à 17%, pour un alliage base nickel Ni-xCr-6Fe-faible carbone dans l'eau désaérée à 360°C, changeait la surface du film de Ni(OH)₂ en presque Cr₂O₃. Une autre augmentation de la quantité de

chrome de 17 à 30% n'a pas modifiée significativement le type, la distribution ou l'épaisseur des phases d'oxydes formées.

Delabrouille *et al.* [27] ont étudié l'effet du chrome sur les propriétés de la couche d'oxyde qui s'est développée sur l'alliage base nickel Ni-xCr-9Fe ($5 < x < 30$ wt%) en eau primaire simulée. Les alliages présentant les quantités de chrome les plus faibles (5 et 10%) présentaient des oxydes en forme de filaments sur leur surface. La densité de ces filaments augmentait avec la diminution de la quantité de chrome jusqu'à ce que la surface soit complètement couverte pour l'alliage à 5% de chrome. Ces filaments disparaissaient avec l'augmentation de la quantité de chrome et sont remplacés par une distribution de cristallites.

D'après Machet [24], qui a étudié les premiers stades d'oxydation (entre 0 et 10 minutes) des alliages 600 et 690, l'épaisseur de la couche interne (oxyde de chrome Cr_2O_3), était plus grande pour l'alliage 690 que pour l'alliage 600 (même sur l'essai de référence à $t = 0$). De même Soustelle *et al.* [14] ont trouvé que les profils de concentration des éléments Cr, Ni et Fe montraient que les films d'oxydes formés sur les alliages 600 et 690 étaient qualitativement similaires, avec un fort enrichissement en chrome et une forte déplétion en nickel près de l'interface métal/oxyde et un enrichissement en Fe (et possiblement en Ni) près de l'interface oxyde/solution. Ces mêmes auteurs, ont montré également que le film d'oxyde formé sur l'alliage 690 est plus riche en chrome que sur l'alliage 600 dans le même environnement, et que les films d'oxydes étaient 2 à 4 fois plus épais sur l'alliage 600 comparé à l'alliage 690. Les films d'oxydes sur l'alliage 690 sont plus minces et plus riches en chrome que les films d'oxydes formés sur l'alliage 600 et donc, ils pourraient être considérés comme plus protecteurs.

I.2.4.6. Effet de l'état de surface

L'état de surface a une grande influence sur la morphologie des oxydes que peut présenter une couche d'oxyde, il n'a pas d'effet sur la nature des oxydes [21]. L'état de surface comprend les paramètres tels que : la rugosité, l'écroûissage et l'orientation cristallographique.

I.2.4.6.i. Effet de la rugosité

Gardey [13] et Delabrouille [23] ont trouvé que la densité des cristallites de ferrite de nickel augmentait avec l'augmentation du degré de la rugosité de surface. Cette augmentation peut être le résultat de la présence d'une plus grande quantité de défauts surfaciques pouvant être des sites de germination préférentiels pour ces cristallites. En plus, Delabrouille [23] a montré qu'une diminution de la rugosité favorise la présence d'une densité plus importante de filaments.

I.2.4.6.ii. Effet de l'écrouissage

L'écrouissage d'un matériau est caractérisé par la présence de dislocations qui peuvent présenter des courts-circuits de diffusion. Les résultats MET de Delabrouille [23], ont montré que le polissage au papier 1200 engendrait la formation d'une couche perturbée. Cette dernière présentait une densité importante de dislocation et une taille de grains plus petite que celle de l'alliage. De plus, cette zone contenait une zone appauvrie en chrome. Carette [5] a montré que l'oxydation est accélérée pour un matériau écroui et cela à cause de l'augmentation des chemins de diffusion. Gardey [13], a trouvé que l'écrouissage accélérerait la cinétique de corrosion dans les conditions du milieu primaire. Un tel effet peut s'expliquer par la présence initiale de dislocations qui peuvent augmenter les processus de diffusion dans la couche barrière interfaciale.

En plus, l'écrouissage est connu pour avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion sous contrainte [23]. L'augmentation de l'épaisseur de la zone écrouie favorise une phase de propagation rapide au dépend d'une phase de propagation lente [40].

I.2.4.6.iii. Effet de l'orientation cristallographique

L'orientation cristallographique des grains du substrat métallique (alliage) peut influencer la formation des cristallites de la couche externe. En effet, l'orientation favorable pourrait diminuer l'énergie d'activation de formation de ces cristallites, et ainsi, présenter un plus grand nombre de sites de germination. De plus, elle pourrait accélérer les phénomènes de diffusion et par conséquent accélérer la cinétique de croissance des cristallites [41]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'effet de l'orientation cristallographique dans le cas des alliages base nickel en milieu primaire [13,21].

Marchetti [21] a montré l'existence d'un lien entre l'orientation cristallographique des grains de l'alliage et la germination ou la croissance des cristallites de la couche externe. Une différence de croissance entre les cristallites formées sur deux grains différents du substrat est clairement établie. Sur l'alliage Ni-30Cr, la distribution des cristallites n'était pas homogène pour deux grains. Sur un grain les cristallites s'alignent le long des rayures de polissage mettant en évidence l'influence des défauts de surface du substrat sur la germination des cristallites constituant la couche externe. Ce lien qui existe entre la germination et la croissance des cristallites et l'orientation cristallographique du substrat pourrait s'expliquer par des relations d'épitaxie entre les grains de la matrice et les cristallites.

I.2.5. Cinétiques d'oxydation

Deux composantes contribuent aux cinétiques de corrosion des alliages base nickel en environnement primaire. La première concerne la quantité de métal entrant dans la formation de la couche d'oxyde et la deuxième correspond à la quantité de métal relâché dans le milieu aqueux [5,13]. Dans ce cas, les cinétiques d'oxydation sont généralement déterminées par des méthodes ex-situ.

Parmi ces méthodes on a la technique de desquamation qui permet d'obtenir à la fois les cinétiques d'oxydation et de relâchement. Cette méthode est basée sur la détermination de la différence de masse de l'échantillon avant son oxydation, après son oxydation et après suppression de sa couche d'oxyde. Cette suppression se fait par dissolution de la couche d'oxyde en utilisant un bain de décapage. La masse de l'oxyde étant la différence entre la masse de l'échantillon après oxydation et après dissolution de la couche d'oxyde [5,13]. Les techniques SIMS, XPS et analyse par réaction nucléaire (NRA) permettent de déterminer les épaisseurs des couches d'oxydes qui sont des épaisseurs équivalentes.

De nombreux auteurs ont étudié les cinétiques d'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire. Carette [5] a trouvé que l'alliage 690 présentait une cinétique d'oxydation de type asymptotique-exponentielle. Pour le même alliage, Marchetti [21] a trouvé une cinétique de type parabolique. Les résultats de Machet [24] obtenus pour l'alliage 600, ont montré que le meilleur ajustement de loi de cinétique d'oxydation pour cet alliage était du type logarithmique. La Figure I.10 présente la cinétique obtenue pour l'alliage 600 en milieu primaire à 325°C. La cinétique d'oxydation augmente entre 0 et 50 heures, puis s'arrête entre 50 et 200 heures, et enfin elle reprend son augmentation.

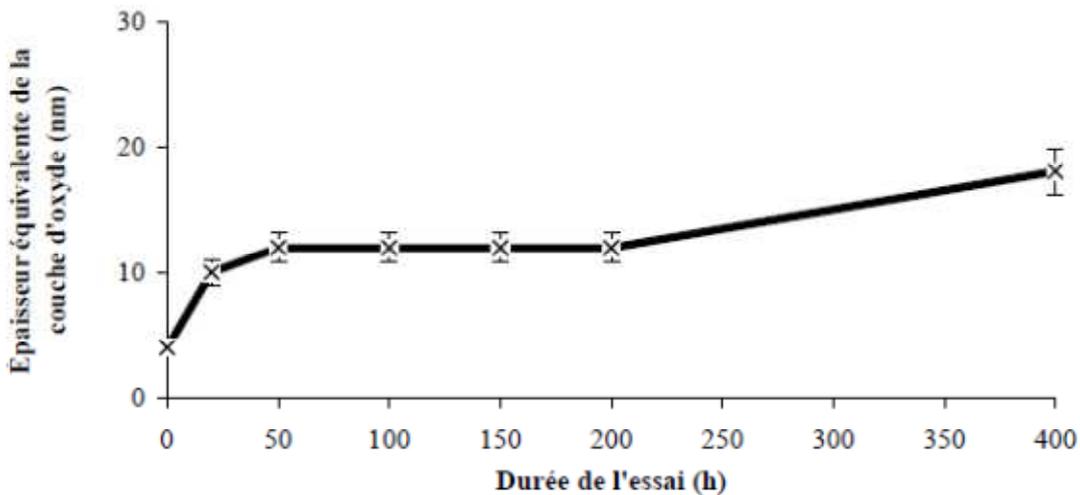


Figure I.10 : Cinétique d'oxydation, déterminée par NRA, de l'alliage 600 oxydé dans les conditions nominales à haute température et à haute pression ($325^{\circ}\text{C} - 155.10^5 \text{ Pa} - p(\text{H}_2) = 0,3.10^5 \text{ Pa} - [\text{H}_3\text{BO}_3] = 1200 \text{ mg.L}^{-1} - [\text{LiOH}] = 2 \text{ mg.L}^{-1}$) [24].

I.2.6. Mécanismes d'oxydation

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes d'oxydation des alliages base nickel dans l'eau à haute température et à haute pression. Plusieurs modèles d'oxydation ont été proposés, comme les mécanismes de Gardey [13], Marchetti [21], Machet [24], ... etc. Les défauts présents au sein de l'alliage (ponctuels, dislocations, joints de grains, pores, ... etc.) peuvent jouer un rôle très important dans ces mécanismes, ils peuvent constituer des courts-circuits de diffusion.

La couche d'oxyde qui se forme sur les alliages base nickel en milieu primaire est généralement décrite comme duplex, constituée d'une couche interne et d'une couche externe. La croissance de la couche interne prend place à l'interface métal/oxyde alors que celle de la couche externe se produit à l'interface oxyde/milieu.

Les mécanismes de formation de la couche d'oxyde interne, riche en chrome, considèrent une croissance issue de l'interface matériau/oxyde vers l'intérieur de la matrice, selon un processus de diffusion à l'état solide [24]. Les essais de marqueurs effectués par Carette [5] sur l'alliage 690 à 325°C, ont montré que la couche d'oxyde présentait une croissance anionique largement majoritaire et une faible croissance cationique.

La formation de la couche externe se fait grâce aux cations métalliques. Ces cations diffusent à travers la couche interne jusqu'à la solution, et en précipitant sur cette couche ils forment la couche externe. De même, ces ions métalliques pourraient provenir par diffusion de la couche d'oxyde interne pour former la couche externe.

La Figure I.11 présente le mécanisme d'oxydation aux premiers stades proposé par Machet *et al.* [19], concernant l'alliage base nickel 600 (Ni-16Cr-9Fe (wt.%)).

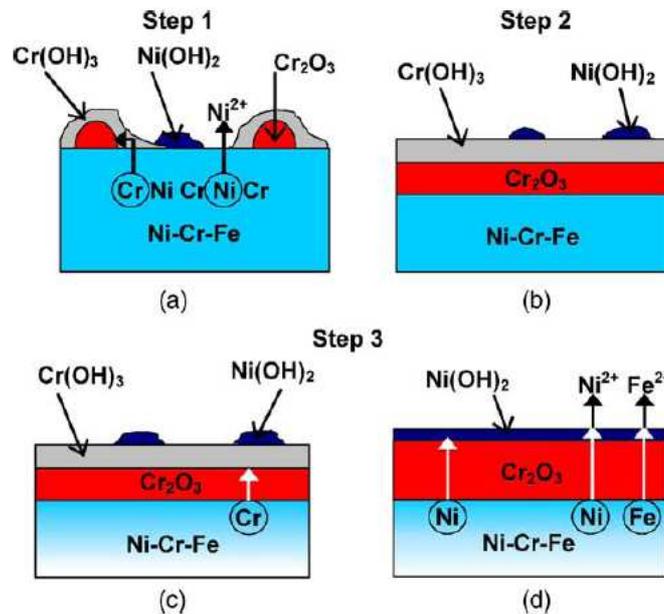


Figure I.11 : Mécanisme (proposé par Machet *et al.* [19]) pour la formation de la couche d'oxyde sur l'alliage Ni-16Cr-9Fe (wt.%) dans l'eau à haute température (durée d'oxydation 0,4-8,2 minutes).

Les principales étapes du mécanisme présenté dans la Figure I.11 sont [19] :

(a) dissolution sélective du nickel et formations des îlots de Cr_2O_3 .

(b) coalescence des îlots de Cr_2O_3 pour former une couche continue avec une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

(c) conversion de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en Cr_2O_3 et diffusion du Cr pour contribuer à la croissance de Cr_2O_3 .

(d) diffusion du Ni et du Fe à travers la couche d'oxyde de chrome pour être relâchés et formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

I.2.7. Synthèse

Les alliages base nickel 600 et 690 utilisés dans le milieu primaire sont l'objet d'une oxydation. Les propriétés des couches d'oxydes qui se forment sur leurs surfaces sont très dépendantes des conditions d'expositions, elles sont décrites comme duplex ou triplex. La couche d'oxyde interne est riche en chrome, des fois on indique la présence de la chromine. La couche externe est composée d'oxydes de différentes formes (cristallites, filaments, bâtonnets) et de différentes compositions chimiques.

Les paramètres qui ont des influences marquées sur les propriétés de ces couches d'oxydes sont l'hydrogène dissous, la nature de l'alliage et l'état de surface.

- **L'hydrogène dissous :** peut influencer la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde.
- **La nature de l'alliage :** l'alliage 690 présente une couche d'oxyde plus riche en chrome, plus mince et plus protectrice que l'alliage 600.
- **L'état de surface :** la rugosité affecte la morphologie de la couche externe.

Ces mêmes paramètres ont également une influence sur le comportement de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel. L'alliage 600 présente un maximum de sensibilité à cette corrosion pour la quantité d'hydrogène correspondant à la transition NiO/Ni. L'alliage 690 présente une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que l'alliage 600, probablement à cause de sa teneur en chrome plus élevée. Enfin, l'érouissage peut également affecter la résistance à la corrosion sous contrainte.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à ces paramètres vu qu'ils affectent à la fois les propriétés de la couche d'oxyde et la résistance à la corrosion sous contrainte.

I.3. Les principes de la photoélectrochimie

I.3.1. Historique

Les premières observations de photo-effets sur une interface électrode métallique/électrolyte ont été faites par Edmond Becquerel en 1839 [42]. En effet, un courant électrique supplémentaire a été enregistré lors de l'illumination de cette jonction par le soleil. Cet effet photo-voltaïque, appelé aussi effet Becquerel, est à la base de la photoélectrochimie (PEC). Cette dernière concerne tous les phénomènes qui se produisent à une interface semi-conducteur/électrolyte quand celle-ci est illuminée, et plus particulièrement la détection et l'interprétation du courant électrique qui en résulte.

L'explication de l'effet photo-voltaïque ne s'est rendue possible qu'après les travaux de Brattain et Garrett sur l'électrochimie des semi-conducteurs en 1954 [43]. En réalité, l'effet Becquerel concernait une couche d'oxyde qui s'est développée sur l'électrode métallique. Depuis, plusieurs études ont été menées dans ce domaine. Au début, elles étaient d'ordre fondamental, et visaient la bonne compréhension des processus prenant place à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Parmi ces études, on peut citer les travaux de Gerischer [44–46] sur les cinétiques de transfert d'électrons entre le semi-conducteur et l'électrolyte.

La réalisation d'une cellule de photo-électrolyse de l'eau par Fujishima et Honda en 1972 [47], était la première application de la photoélectrochimie. C'est avec la crise du pétrole en 1973, que l'intérêt pour la photoélectrochimie a pris de l'ampleur en vue de mettre en œuvre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Par ailleurs, la photoélectrochimie a trouvé une autre application qui était la caractérisation des propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques. La première caractérisation a été faite par Oshe *et al.* [48] sur un film passif formé sur le fer, où un photo-voltage a été mesuré.

La technique photoélectrochimique étant non-destructive et pouvant être employée in-situ ou ex-situ, permet la détermination de :

- Le type de semi-conduction des oxydes,
- L'énergie de bande interdite (E_g), qui peut-être utilisée pour l'identification des oxydes,
- Le potentiel de bande interdite (V_{BP}),
- La distribution des oxydes sur la surface d'un substrat et les défauts qui peuvent y exister par la réalisation d'image à l'aide d'un laser.

Dans ce qui suit, nous donnerons les notions fondamentales de la photoélectrochimie [49–56].

I.3.2. Généralités

I.3.2.1. Propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant une conductivité électrique intermédiaire entre celle des isolants et celle des conducteurs. Cette conductivité est assurée par deux types de porteurs de charges, les électrons et les trous (un trou est le vide laissé par un électron quand celui-ci quitte sa position). Si dans un semi-conducteur les porteurs majoritaires sont les électrons, il est de type-n (les trous sont les porteurs minoritaires) et si les porteurs majoritaires sont les trous il est de type-p (les électrons sont les porteurs minoritaires). Dans le cas où le nombre d'électrons est égal au nombre de trous, le semi-conducteur est dit intrinsèque.

La conductivité électrique d'un semi-conducteur intrinsèque est généralement assez faible, son amélioration se fait soit par apport d'énergie (thermique ou lumineuse), soit par dopage. Ce dernier consiste en l'ajout d'impuretés, atomes étrangers, afin d'augmenter la concentration des porteurs de charges. Un semi-conducteur dopé est dit extrinsèque, il est de type-n si les atomes introduits sont des donneurs d'électrons et de type-p si les atomes introduits sont des accepteurs d'électrons.

Les oxydes métalliques, cristallins ou amorphes, possèdent des propriétés semi-conductrices. Ces propriétés sont dues à l'existence de défauts (écarts) de stœchiométrie. Ainsi, le type de semi-conduction d'un oxyde dépend de la nature de ses défauts ponctuels. Par conséquent, mettre en évidence la nature et la concentration des défauts ponctuels qui peuvent exister au sein d'une couche d'oxyde, pourra être d'une grande utilité dans la compréhension des mécanismes d'oxydation, des propriétés de transport de matière et des cinétiques d'oxydation.

Un oxyde métallique peut présenter deux types de semi-conduction [58,59] :

- Type-n : les défauts ponctuels sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de métal.
- Type-p : les défauts ponctuels sont les lacunes de métal et/ou l'oxygène interstitiel.

La Figure I.12a présente un exemple de la structure d'un oxyde semi-conducteur de type-n, cas du $\text{TiO}_{(2-x)}$. Le défaut ponctuel qui définit cette semi-conduction est la lacune d'oxygène dont l'introduction dans le réseau crée deux ions de titane chargés trois fois (Ti^{3+}), cela va former des états d'énergie donneurs d'électrons [60].

Pour un oxyde semi-conducteur de type-p, cas du NiO par exemple (Figure I.12b), le défaut ponctuel consiste en la lacune de nickel. La présence de ce défaut provoque la création de deux ions de nickel chargés trois fois (Ni^{3+}), cette situation va créer des états accepteurs d'électrons [60].

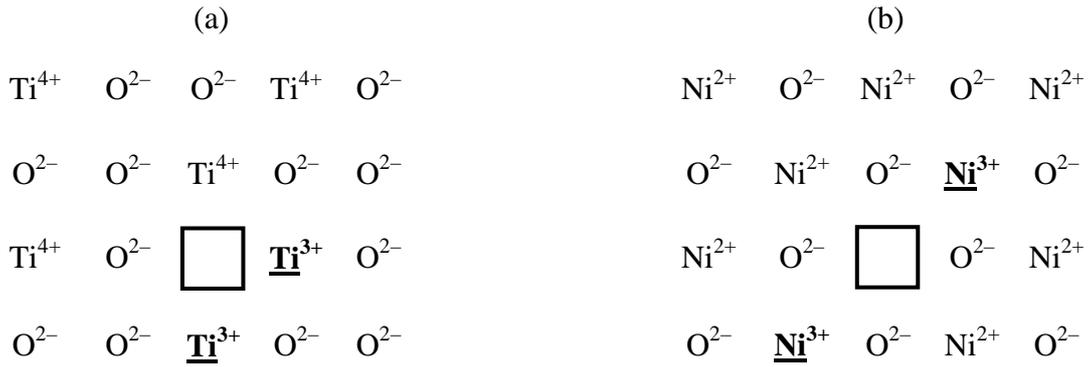


Figure I.12 : Représentation schématique des défauts ponctuels définissant les propriétés semi-conductrices des oxydes : a) type-n (TiO_2), b) type-p (NiO) [60].

Des désordres atomiques et électroniques peuvent exister dans un oxyde métallique. Ces désordres sont dits de Frenkel, Schottky ou tout simplement électronique [61] :

- Le désordre Frenkel correspond au passage depuis son site normal en site interstitiel d'un élément de structure de type cationique ou anionique. Cependant, c'est le plus souvent le sous réseau cationique qui est affecté par ce type de désordre en regard de la petite taille des cations.
- Le désordre de Schottky correspond à la création simultanée d'une lacune cationique et d'une lacune anionique. Ce désordre est initié par la capacité de certains ions de quitter leurs positions normales d'origine et de migrer en surface ou sur des interfaces.
- Le désordre électronique correspond pour sa part à la création d'une paire électron-trou. Notons ici que toute combinaison de défauts pourra être envisagée pour expliquer le comportement d'un oxyde.

Dans un film d'oxyde, plusieurs types de défauts pourraient coexister dans des concentrations qui sont interdépendantes à travers la loi d'action de masse et de la neutralité électrique. En effet, dans un oxyde donné, seulement certains types de défauts prédominent, ce sont les défauts qui possèdent les enthalpies de formation les plus favorables. Les films d'oxydes pourraient être considérés isolants s'ils sont stœchiométriques [62].

Une présentation graphique schématique des concentrations des différents défauts comme une fonction de la pression partielle en oxygène est donnée sur la Figure I.13. Cette figure montre comment le type de semi-conduction de l'oxyde change avec la pression partielle en oxygène. Les lacunes d'oxygène (V_O) et les électrons prédominent aux faibles pressions (Range 1), d'où le caractère de type-n de l'oxyde. Les lacunes de cations (V_M) et trous (h) prédominent aux pressions partielles élevées (Range 3), dans ce cas l'oxyde est de type-p. Dans la gamme intermédiaire (Range 2), les concentrations des lacunes de métal et d'oxygène sont égales ($[V_M] = [V_O]$). Dans cette gamme de pression, l'oxyde pourrait

posséder une conduction ionique ou proche à la stœchiométrie. Les défauts Schottky sont formés dans les deux Ranges 1 et 3, tandis que les défauts Frenkel sont supposés de prédominer à la composition stœchiométrique [62].

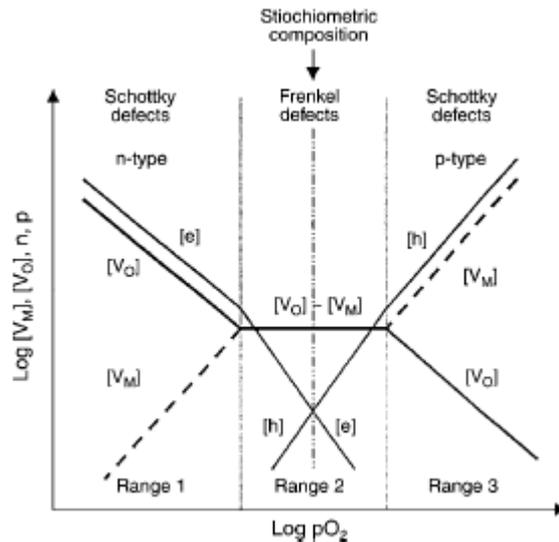


Figure I.13 : Représentation schématique des concentrations des différents défauts, dans un oxyde MO, en fonction de la pression partielle en oxygène, [V_M] : lacunes de cations, [V_O] : lacunes d'anions, [e] : électrons et [h] : trous [62].

I.3.2.2. Modèle des bandes

Le modèle des bandes est une théorie qui permet de décrire le comportement des électrons au sein d'un solide. Pour un atome pris seul, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets et bien définis. Pour un cristal constitué par un ensemble d'atomes, les niveaux d'énergie des électrons très proches engendrent le recouvrement des orbitales et donc la formation de plusieurs positions accessibles par les électrons concernés. Ces positions sont appelées des bandes d'énergie permises et qui sont séparées par des bandes interdites.

Selon la structure des bandes, il peut exister dans un solide deux bandes permises (les bandes de valence et de conduction) et une bande interdite (Figure I.14) :

- **La bande de valence (BV) :** c'est la dernière bande totalement remplie. Ses électrons sont localisés et ne participent pas à la conduction électrique. E_v représente le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence.
- **La bande de conduction (BC) :** c'est une bande supérieure à la bande de valence, elle peut être vide ou partiellement occupée. Ses électrons sont délocalisés et contribuent à la conduction électrique. E_c est le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction.

- **La bande interdite** : c'est la bande qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, sa largeur présente l'énergie de bande interdite, appelé aussi gap, E_g . C'est l'énergie que doit franchir l'électron pour passer de la bande de valence vers la bande de conduction, avec $E_g = E_c - E_v$.

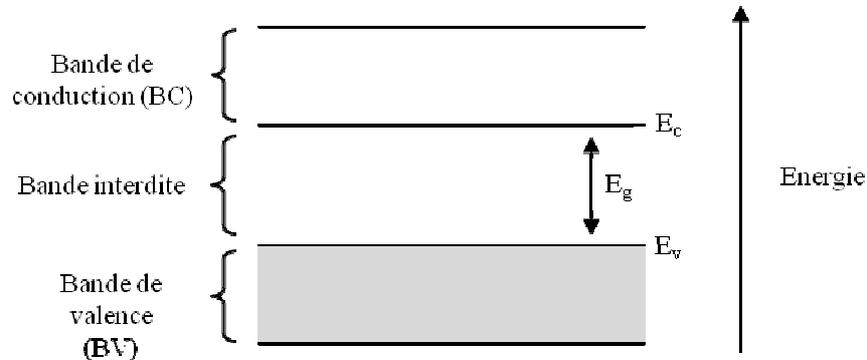


Figure I.14 : Schéma de la théorie des bandes pour les semi-conducteurs.

L'utilisation de la théorie des bandes permet de comprendre les différences qui existent entre les conductivités électriques des isolants, des conducteurs et des semi-conducteurs. Prenons la température de 0 °K comme référence pour les trois cas. Si le gap est très important (environ 6 eV) les électrons ne pourront pas peupler la bande de conduction, qui restera vide, et donc pas d'apparition de courant électrique, c'est le comportement d'un isolant. Par contre pour un conducteur, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent (le gap n'existe pas) ce qui permet d'avoir une bande de conduction partiellement occupée. Cette situation favorisera le déplacement des électrons et par conséquent la conduction. Concernant les semi-conducteurs, ils possèdent des bandes de conduction vides avec des énergies de bandes interdites beaucoup moins importantes que celles des isolants. La conduction sera possible si les électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction et circuler dans le solide.

I.3.2.3. Niveau de Fermi

Dans un solide, les électrons occupent des niveaux énergétiques bien définis. Le niveau de Fermi décrit la répartition de ces électrons en fonction de la température. A une température de 0 °K, le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie le plus élevé occupé par les électrons. Donc, au-dessous du niveau de Fermi tous les niveaux d'énergie sont occupés et au-dessus ils sont vides. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de Fermi-Dirac d'occupation des états d'énergie. La probabilité $P(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron, à une température donnée, est exprimée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$P(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (I.1)$$

Avec :

E_F : l'énergie de Fermi qui correspond à une probabilité d'occupation de l'état d'énergie égal à $\frac{1}{2}$.

k : constante de Boltzmann.

La détermination de la position du niveau de Fermi permet de décrire les états d'occupation des autres niveaux d'énergie. Dans un semi-conducteur, il se trouve dans la bande interdite, et il est très dépendant du taux de dopage. Ainsi, le niveau de Fermi peut se situer comme montré dans la Figure I.15 :

- **Pour un semi-conducteur intrinsèque** : il se trouve au milieu de la bande interdite.
- **Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-n** : les impuretés créent un état donneur d'électrons dans la bande interdite proche du bas de la bande de conduction, alors le niveau Fermi se positionne près du bas de la bande de conduction.
- **Pour un semi-conducteur extrinsèque dopé-p** : les atomes étrangers créent un état accepteur d'électrons dans la bande interdite près du haut de la bande de valence, donc le niveau Fermi se place près du haut de la bande de valence.

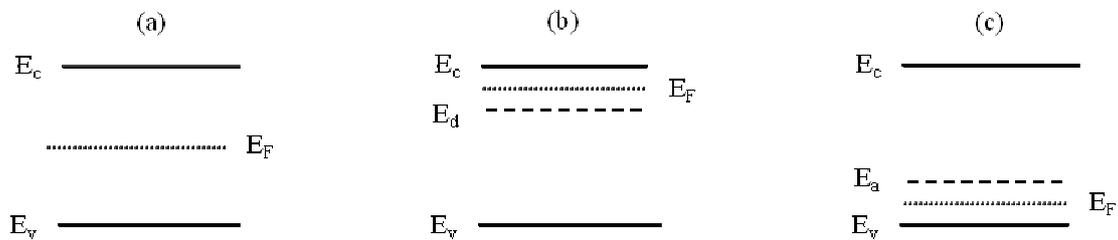


Figure I.15: Positionnement du niveau de Fermi, E_F , pour les différents types de semi-conducteurs : a) intrinsèque, b) extrinsèque type-n (E_d : niveau donneur d'électrons) et c) extrinsèque type-p (E_a : niveau accepteur d'électrons)

I.3.2.4. Etats localisés

Les défauts du réseau et les impuretés présents dans les oxydes métalliques, introduisent des niveaux d'électrons localisés dans la bande interdite [57] qu'on appelle « états localisés ». Ce sont des niveaux d'énergies discrets qui peuvent être des donneurs ou des accepteurs d'électrons. En présence de ces niveaux localisés, on peut avoir en plus de la transition bande-bande des électrons, les transitions suivantes [63,64] :

- **Bande-état localisé** : l'électron passe de la bande de valence ou de la bande de conduction vers l'état localisé.
- **Etat localisé-bande** : déplacement de l'électron de l'état localisé vers la bande de valence ou vers la bande de conduction.
- **Etat localisé-état localisé** : passage de l'électron d'un état localisé à un autre état localisé d'un niveau d'énergie inférieur ou supérieur.

L'existence de ces états au sein d'un semi-conducteur peut affecter le comportement de ses électrons et par conséquent ses propriétés. Les paramètres densité et fonction de distribution de ces niveaux sont à tenir en compte. Les états localisés sont considérés comme des pièges pour les électrons quand ils les capturent.

I.3.2.5. Génération et recombinaison des paires électron-trou

Lorsqu'un électron de la bande de valence possède une énergie suffisante, de source thermique ou lumineuse ($h\nu \geq E_g$), il devient mobile et passe dans la bande de conduction. En même temps, il se crée un trou, une charge positive à sa place, c'est le processus de génération des paires électron-trou (porteurs de charges). Toutefois, un phénomène inverse à ce dernier peut se produire, où un électron vient occuper la place d'un trou, c'est le processus de recombinaison des paires électron-trou. Cette recombinaison des paires électron-trou peut se faire de plusieurs façons :

- Un électron descend de la bande de conduction vers la bande de valence pour occuper un trou vide.
- Un électron passe dans la bande de conduction, il laisse un trou dans la bande de valence. Ce trou sera occupé par un autre électron de la bande de valence, qui laissera à son tour un autre trou, ... etc.
- Recombinaison par l'intermédiaire d'états localisés où l'électron capturé par un état localisé descend dans la bande de valence comme il peut passer de la bande de conduction vers l'état localisé. Les semi-conducteurs amorphes [63] présentent une densité d'états localisés très importante (semi-conducteur très désordonné), ce qui devrait accélérer le phénomène de recombinaison.

La Figure I.16 présente un exemple de processus de génération et de recombinaison de paires électron-trou. Il peut exister des recombinaisons par des états de surface, i.e. par les défauts de surface (recombinaison en surface).

Le processus de recombinaison peut être influencé par la rugosité, l'orientation cristalline, les joints de grains, l'émergence des dislocations et les micro-défauts tels que les fissures, les pores et les décohésions [65].

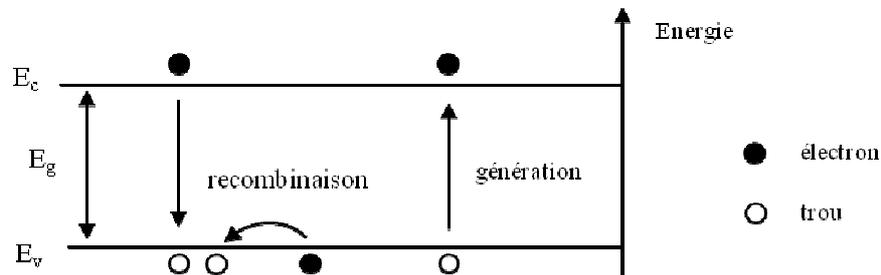


Figure I.16 : Processus de génération et de recombinaison des paires électron-trou.

I.3.2.6. Couche de charge d'espace

La couche de charge d'espace est une zone qui se forme du côté du semi-conducteur, quand celui-ci est placé en contact avec un électrolyte. Cette couche contient les charges (mobiles et immobiles) du semi-conducteur. On peut avoir [57] :

- **La couche d'accumulation** : dans laquelle les porteurs de charges majoritaires mobiles, électrons (type-n) et trous (type-p), sont accumulés.
- **La couche de déplétion** : dans laquelle les porteurs de charges majoritaires mobiles sont appauvris.
- **La couche inversée** : dans laquelle les porteurs de charges minoritaires mobiles, trous (type-n) et électrons (type-p), sont accumulés.

La couche de charge d'espace est caractérisée par son épaisseur, qui augmente avec la diminution de la concentration des porteurs de charges mobiles (concentrations des électrons et trous), souvent variant de 10 à 1000 nm [57]. De plus, c'est la région où se produisent les courbures de bandes (de valence et de conduction) au voisinage de la surface. Ces courbures sont le résultat des changements que subissent les niveaux énergétiques des électrons.

I.3.2.7. Potentiel de bandes plates

Le potentiel de bandes plates, V_{BP} , correspond au potentiel dans lequel les bandes d'énergie d'un semi-conducteur sont plates, i.e. qu'elles ne subissent pas de courbure du côté semi-conducteur quand celui-ci est placé en contact avec un électrolyte. Ce potentiel peut être évalué en utilisant plusieurs méthodes [57,66] :

- **Mott-Schottky** : l'utilisation de la relation de Mott-Schottky, qui consiste tracer à $1/C_{SC}^2$ en fonction du potentiel appliqué. Si la courbe obtenue est une droite alors le potentiel de bandes plates pourra être estimé pour $\frac{1}{C_{SC}^2} = 0$.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \left(V - V_{PB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.2)$$

C_{sc} : la capacité de la couche de charge d'espace

ε : constante diélectrique du semi-conducteur

ε_0 : permittivité du vide

V : potentiel appliqué

V_{PB} : potentiel de bandes plates

- **Photo-potentiel** : l'illumination d'une interface semi-conducteur/électrolyte non polarisée, change la distribution des charges à cette interface, ce qui en résulte est l'apparition d'un nouveau potentiel, appelé photo-potentiel. Ce dernier est défini comme la différence de potentiel de l'électrode entre l'éclairement et l'obscurité. S'il est positif, ça veut dire que le semi-conducteur est du type-n. Par contre s'il est négatif, ça signifie que le semi-conducteur est du type-p. Dans le cas où il est nul, il correspond alors au potentiel de bandes plates.

La connaissance du potentiel de bandes plates est indispensable pour déterminer par rapport à la référence dans l'électrolyte la position des bords de bandes de valence et de conduction à la surface du semi-conducteur, donc des niveaux d'énergie à partir desquels s'effectuent les transferts de charges semi-conducteur/électrolyte, i.e. pour construire le diagramme énergétique de l'interface [67].

I.3.3. Interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité

I.3.3.1. Description de l'interface semi-conducteur/électrolyte lors du contact

Lorsqu'un semi-conducteur est placé en contact avec un électrolyte, cas idéal, un transfert de charges prend place entre eux et cela jusqu'à l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont identiques ($E_F(SC) = E_F(él)$), et il y a apparition de trois zones chargées électriquement :

- **Couche de charge d'espace** : le transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte se fait à partir ou vers cette région.
- **Couche de Helmholtz (couche compacte)** : elle se forme dans l'électrolyte au voisinage de la surface du semi-conducteur. Cette zone est composée d'ions solvatés et présente une épaisseur entre 0,5 et 1 nm.
- **Couche de Gouy-Chapman (couche diffuse)** : elle contient des ions solvatés qui vont contribuer à la compensation des charges électriques développées dans le semi-conducteur. La couche diffuse se localise entre la couche de Helmholtz et la solution, son début est marqué par le plan de Helmholtz externe. Son épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

La Figure I.17 présente ces couches pour un semi-conducteur de type-n (ces zones sont présentes également pour un semi-conducteur de type-p). Suite à l'équilibre obtenu entre le semi-conducteur et l'électrolyte, la couche de charge d'espace et la couche de Helmholtz se trouvent avec la même densité de charge mais avec un signe opposé (pour satisfaire à la condition de neutralité). Ainsi, un champ électrique se crée dans cette jonction, il permet de ralentir le transfert de charge. De plus, une modification des niveaux énergétiques des phases mises en contact se manifeste. Par conséquent pour le semi-conducteur, la concentration en porteurs de charges majoritaires peut augmenter ou diminuer, cela se traduit par la courbure des bandes au voisinage de l'interface.

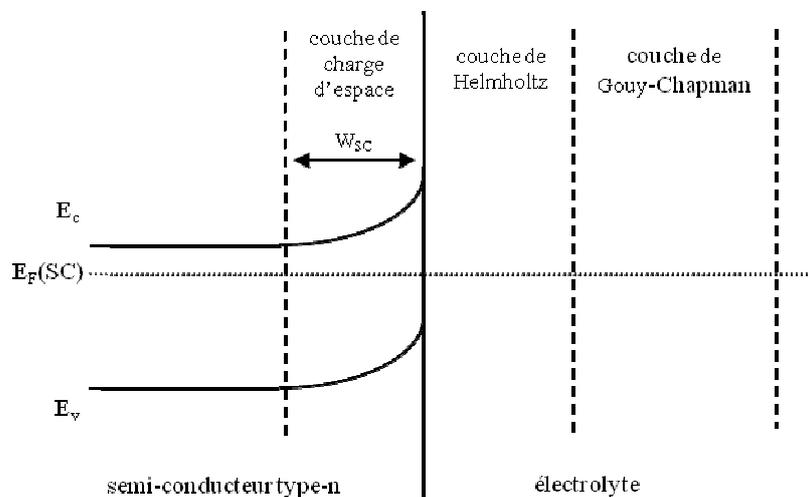


Figure I.17 : Les différentes couches de charges qui se forment au sein de l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le sens de transfert des charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte est conditionné par la position relative des niveaux de Fermi correspondant à chaque phase avant contact. Trois situations possibles peuvent exister :

- $E_F(\text{SC}) > E_F(\text{él})$: le transfert d'électrons se fait du semi-conducteur vers l'électrolyte. Pour un semi-conducteur de type-n, la couche de charge d'espace est alors appauvrie en porteurs de charges majoritaires (les électrons), ce qui résulte en une courbure vers le haut des bords des bandes (Figure I.17). Cette région est appelée couche d'appauvrissement (ou de déplétion). Pour un semi-conducteur de type-p, la région de charge d'espace est enrichie en porteurs de charges majoritaires (les trous), ce qui engendre une courbure vers le haut des bords des bandes. Cette couche est appelée couche d'enrichissement (ou d'accumulation).
- $E_F(\text{SC}) < E_F(\text{él})$: dans ce cas, les électrons sont transférés de l'électrolyte vers le semi-conducteur. Pour un semi-conducteur de type-n, la région de charge d'espace est enrichie en électrons et une courbure vers le bas prend place aux bords des bandes. Cette couche est appelée couche d'enrichissement (ou d'accumulation). Pour un semi-conducteur de type-p, les porteurs majoritaires (les trous) se recombinent avec les électrons venant de l'électrolyte. Comme conséquence, une région appauvrie en porteurs majoritaires (les trous) se forme et les bords des bandes subissent une courbure vers le bas. La région formée est appelée couche d'appauvrissement (ou de déplétion).
- $E_F(\text{SC}) = E_F(\text{él})$: dans cette situation, le semi-conducteur et l'électrolyte sont en équilibre, il n'y a pas de transfert de charge et les bords des bandes ne sont l'objet d'aucune courbure. Le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates et le potentiel correspondant à cette situation est le potentiel de bandes plates.

Le processus de transfert de charges à travers l'interface semi-conducteur/électrolyte dépend de la situation de la couche de charge d'espace. Dans la situation d'accumulation, le transfert de charges est favorisé, par contre, dans le cas d'appauvrissement il est très lent voir nul. L'épaisseur de la couche de charge d'espace peut être obtenue via la formule suivante :

$$W_{SC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (V - V_{BP})}{Ne}} \quad (\text{I.3})$$

N : concentration des porteurs majoritaires

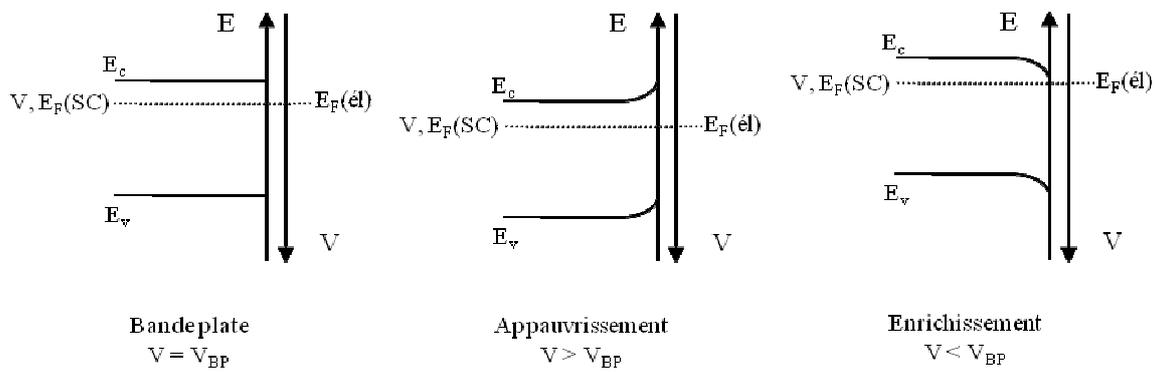
I.3.3.2. Application d'une polarisation

Les situations d'enrichissement, d'appauvrissement et de bandes plates d'une région de charge d'espace peuvent être obtenues par polarisation. En effet, l'action d'un potentiel appliqué à une interface semi-conducteur/électrolyte ne concerne que les états énergétiques qui se situent à l'intérieur du semi-conducteur, les niveaux présents à l'interface étant constants (fixés par l'électrolyte). De ce fait, le champ électrique résultant engendre des variations dans ces états énergétiques qui vont entraîner des courbures des bandes. De plus, le

degré et le sens de ces courbures dépendent fortement de l'intensité du potentiel appliqué, V . Selon ses valeurs on peut avoir trois situations (voir Figure I.18) :

- $V > V_{PB}$: pour un semi-conducteur de type-n, une couche d'appauvrissement se forme avec une courbure des bandes vers le haut. Dans le cas d'un semi-conducteur de type-p, une zone d'accumulation surgit avec une courbure vers le bas des bandes.
- $V < V_{PB}$: dans le cas d'un semi-conducteur de type-n, une région d'accumulation apparaît avec une courbure des bandes vers le bas. Pour un semi-conducteur de type-p, une couche de déplétion en résulte avec une courbure des bandes vers le haut.
- $V = V_{PB}$: c'est la situation de bandes plates, quel que soit le type de semi-conduction, il n'y a pas de courbure de bande.

(a) Semi-conducteur type-n



(b) Semi-conducteur type-p

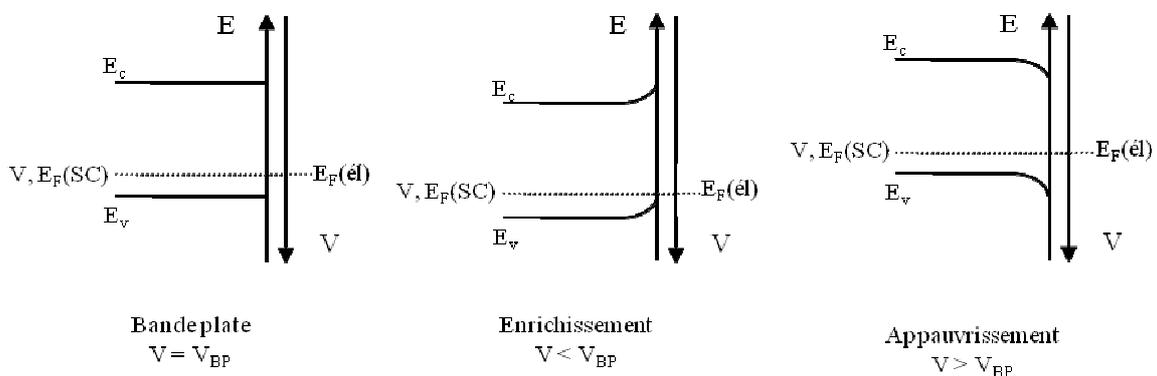


Figure I.18 : Les différentes situations de courbure des bandes de la couche de charge d'espace.

I.3.4. Interface semi-conducteur/électrolyte sous lumière

L'illumination d'une jonction semi-conducteur/électrolyte, idéale, par une lumière possédant une énergie, $h\nu$, supérieure à l'énergie de bande interdite, E_g , engendre la création de paires électron-trou, i.e. passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Le comportement de ces paires dépend fortement de la polarisation et de l'emplacement où elles sont créées. La situation intéressante en photoélectrochimie est celle où le semi-conducteur est en situation d'appauvrissement en porteurs majoritaires.

Dans le cas où aucun potentiel n'est appliqué, circuit ouvert, et si les paires électron-trou sont créées à l'intérieur du semi-conducteur, hors la couche de charge d'espace, un processus de recombinaison se produira provoquant la disparition de ces paires. Cependant, si ces paires sont créées dans la zone de charge d'espace, elles seront séparées par le champ électrique qui y est présent, et migrent ou diffusent vers la surface ou le sein du semi-conducteur avant de se recombiner (recombinaison). Par conséquent, une nouvelle situation d'équilibre est générée où il y a accumulation des porteurs de charges minoritaires à l'interface. Cela se traduit par une modification des courbures de bandes et l'apparition de photo-potentiel.

L'application d'un potentiel (circuit fermé), qui aboutit à une situation d'appauvrissement de la couche de charge d'espace, va provoquer la séparation des paires électron-trou créées dans cette zone. Les porteurs majoritaires sont drainés vers l'intérieur du semi-conducteur pour rejoindre le circuit externe, alors que les porteurs minoritaires sont conduits vers la surface où ils sont transmis à une espèce redox présente dans l'électrolyte. La conséquence de ces mouvements de charges est l'apparition d'un courant électrique qu'on appelle photocourant, I_{ph} .

L'éclairement de l'interface semi-conducteur/électrolyte permet d'augmenter la concentration des porteurs minoritaires près de la surface du semi-conducteur [68]. Ces charges joueront un rôle très important dans les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu au sein de cette interface. En effet, pour un semi-conducteur de type-n (Figure I.19a), le transfert d'un trou (de la bande de valence) vers une espèce redox (état donneur dans l'électrolyte) se manifeste par le déplacement d'un électron de l'espèce redox vers la bande de valence. Ainsi, le photocourant résultant est anodique (positif). Dans le cas d'un semi-conducteur de type-p (Figure I.19b), il y a passage d'un électron (de la bande de conduction) vers une espèce redox (état accepteur dans l'électrolyte). De ce fait, un photocourant cathodique (négatif) apparaît.

Le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte sous illumination dépend également du taux de recombinaison. Ce dernier dépend de la densité des porteurs majoritaires, les effets les plus importants sont évidents aux faibles courbures de bandes, i.e. aux potentiels proches des bandes plates [69]. Ces recombinaisons peuvent également se faire par les états localisés et les pièges profonds.

En présence d'états localisés l'absorption de la lumière peut se produire à partir de ces états. Le transfert de charges à travers l'interface peut se réaliser à n'importe quelle énergie dans la bande interdite dépendant de la fonction de distribution des états localisés [64].

La génération du photocourant n'est possible que pour un potentiel appliqué supérieur (respectivement inférieur) au potentiel de bandes plates pour un semi-conducteur de type-n (respectivement pour un semi-conducteur de type-p). Cependant, en réalité le photocourant apparaît à un potentiel plus positif (respectivement plus négatif) pour un semi-conducteur de type-n (respectivement pour un semi-conducteur de type-p) à cause des recombinaisons et/ou des glissements de bandes du semi-conducteur par rapport à l'électrolyte consécutifs à une accumulation de charges dans les états de surfaces. Ce potentiel est appelé potentiel d'apparition du photocourant, noté V_{on} (onset potential). Le V_{on} peut être utilisé pour déterminer le potentiel de bandes plates.

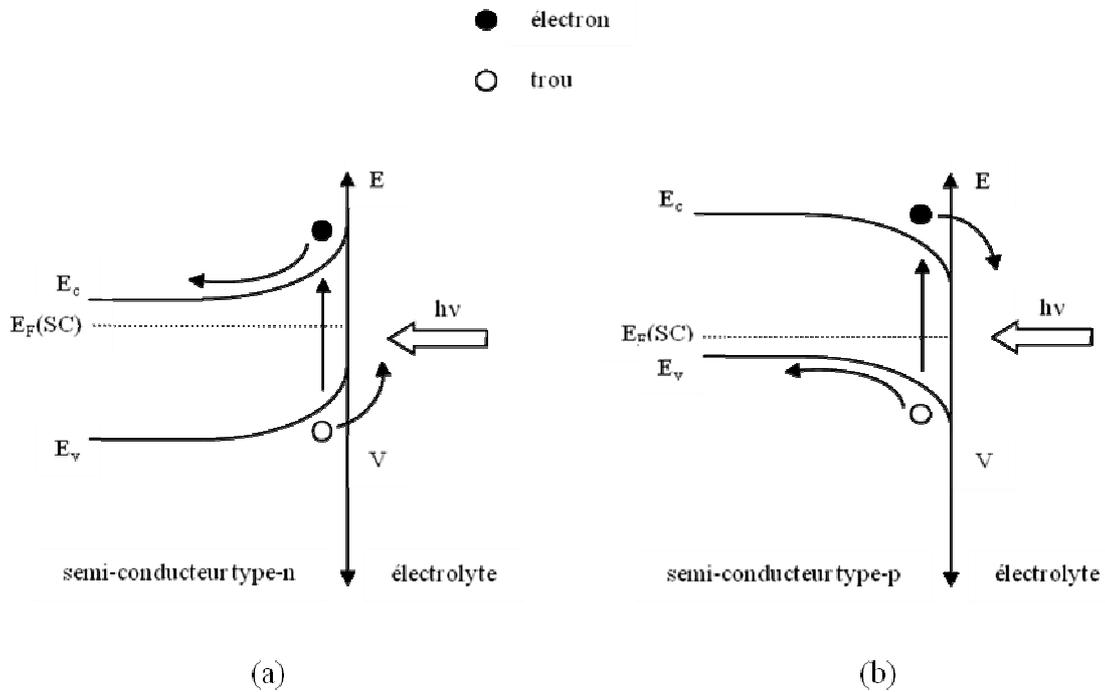


Figure 1.19 : Mécanisme de génération du photocourant.

I.3.5. Mise en équations du photocourant

I.3.5.1. Expression du photocourant

Il n'est pas facile d'établir un modèle décrivant parfaitement le comportement photoélectrochimique d'une interface oxyde/électrolyte vu la complexité des phénomènes qui peuvent se produire à cette jonction et le grand nombre de paramètres à prendre en considération. Le modèle de Gärtner-Butler [70,71] qui s'appuie sur l'hypothèse de la non présence de recombinaison (dans la couche de charge d'espace ou en surface) et de la

transition bande-bande pour les électrons, permet d'avoir l'expression suivante pour le photocourant :

$$I_{ph} = e \cdot J_0 \cdot \left(1 - \frac{\exp(-\alpha_\lambda \cdot W_{SC})}{1 + \alpha_\lambda \cdot L} \right) \quad (I.4)$$

Avec :

e : la charge élémentaire de l'électron

J_0 : le flux de photons incident

α_λ : le coefficient d'absorption de la lumière pour la longueur d'onde λ

W_{SC} : épaisseur de la couche de charge d'espace

L : la longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Pour une profondeur de pénétration de la lumière, α_λ^{-1} , très importante par rapport à l'épaisseur de la couche de charge d'espace et à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, i.e. $\alpha_\lambda \cdot W_{SC} \ll 1$ et $\alpha_\lambda \cdot L \ll 1$, l'équation (I.4) peut être linéarisée en en faisant un développement limité à " $\exp(-\alpha_\lambda \cdot W_{SC})$ " pour obtenir " $1 - \alpha_\lambda \cdot W_{SC}$ " et en négligeant le terme $\alpha_\lambda \cdot L$ devant 1. La nouvelle expression du photocourant est présentée dans l'équation (I.5) :

$$I_{ph} = e \cdot J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot W_{SC} = e \cdot J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{Ne}} \cdot \sqrt{V - V_{Bp}} \quad (I.5)$$

L'augmentation de la concentration des porteurs de charges majoritaires, N , favorisera la diminution du photocourant.

I.3.5.2. Relation entre le photocourant et le potentiel appliqué

Pour un flux de photons connu et une longueur d'onde constante, le photocourant est proportionnel seulement au potentiel appliqué. L'équation (I.5) devient :

$$I_{ph} = C_1 \cdot \sqrt{V - V_{Bp}} \quad (I.6)$$

Avec :

C_1 : est une constante

Le tracé du graphe $I_{ph}^2 = f(V)$ donnera une droite dont l'extrapolation à $I_{ph}^2 = 0$ permet d'estimer le potentiel de bandes plates (V_{BP}).

I.3.5.3. Relation entre le photocourant et l'énergie (longueur d'onde)

Pour un flux de photons connu et un potentiel fixé, le photocourant variera qu'avec le coefficient d'absorption. L'équation (I.5) devient :

$$I_{ph} = C_2 \cdot \alpha_\lambda \quad (I.5)$$

Avec :

C_2 : est une constante

Le coefficient d'absorption de la lumière, α , est relié à l'énergie de bande interdite, E_g , par l'équation suivante :

$$\alpha_\lambda = A \cdot \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (I.6)$$

Avec :

A : une constante

$h\nu$: énergie du photon

n : dépend du type de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction, $n = 1/2$ pour les transitions directes et $n = 2$ pour les transitions indirectes.

La combinaison des équations (I.5) et (I.6) donne la relation :

$$(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (I.7)$$

Si le tracé de courbe $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$ est une droite, E_g sera estimé par extrapolation à $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = 0$.

Chapitre II :
Caractérisation des couches d'oxydes

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les couches d'oxydes, formées sur les alliages base nickel en milieu primaire simulé, afin de mettre en évidence leurs propriétés (morphologiques, structurales, compositions chimiques et épaisseurs). Cela permettra d'avoir une idée sur les caractéristiques des oxydes qu'on analysera par la suite avec la technique photoélectrochimique. Dans un premier temps, nous présenterons les matériaux de l'étude suivie d'une description des étapes de préparation des échantillons et des essais de corrosion en eau primaire simulée. Ensuite, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisation employées. Enfin, nous donnerons les différents résultats de ces caractérisations.

II.1. Conditions de formation des couches d'oxydes

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux paramètres suivants : la pression partielle en hydrogène, l'état de surface et la nature de l'alliage (avec différentes coulées de fabrication).

II.1.1. Matériaux étudiés

Les matériaux sélectionnés dans cette étude sont les alliages industriels 600 et 690, appelés également Inconel 600 et Inconel 690, respectivement. Ce sont des alliages base nickel (Ni-Cr-Fe) de structure cubique à faces centrées, utilisés dans la fabrication des tubes générateurs de vapeur (GV) ainsi que d'autres pièces. L'alliage 690 contient plus de chrome et présente une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que l'alliage 600. Ce choix nous permettra de comparer les propriétés semi-conductrices des oxydes formés sur les surfaces de ces deux alliages.

Les échantillons de l'alliage 600 ont été prélevés à partir des coulées WF422, WF675 et HB400. La coulée WF422 concerne les tubes générateurs de vapeur et les coulées WF675 et HB400 sont utilisées pour les manchettes d'adaptateur. Pour les échantillons de l'alliage 690, ils ont été récupérés de la coulée 260, destinée à la plaque de répartition. Le Tableau II.1 donne les matériaux utilisés dans cette étude avec les coulées et les compositions chimiques (en pourcentage massique) correspondantes. Les alliages 600 présentent une quantité de chrome de 16% et une quantité de fer entre 8,4 et 9% tandis que l'alliage 690 contient 29% de chrome et environ 10% de fer.

Tableau II.1 : Compositions chimiques des alliages 600 et 690 (% massique).

Alliage	Coulée	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Cu	Co	Al+Ti	Fe
600	WF 422	0,019	0,89	0,39	<0,001	<0,001	Bal	16,05	0,05	0,14	0,32	9,1
	WF 675	0,058	0,81	0,45	<0,001	0,007	Bal	16,05	0,02	0,04	0,53	8,8
	HB 400	0,034	0,79	0,26	0,001	0,011	Bal	16,07	0,02	0,018	0,48	8,39
690	260	0,022	0,3	0,19	0,001	0,007	Bal	29,33	0,01	0,01	0,049	10,42

II.1.2. Etats de surface

Le paramètre état de surface permet d'étudier les effets de la rugosité et de l'écrouissage. Ce paramètre ne concerne que l'alliage 600 oxydé à la pression partielle en hydrogène de 0,3 bar. Dans cette étude, les états de surface sont obtenus par polissage sur des échantillons découpés dans les dimensions $30 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$. Quatre types de polissage ont été appliqués à l'alliage 600 :

- Polissage papier 1200 SiC : ce polissage est obtenu après une série de polissage successif sur papier abrasif de carbure de silicium (SiC), en commençant du papier présentant une grande rugosité (320, 600 et 800) jusqu'au papier 1200 SiC.
- Polissage 1 μm diamant : réalisé après le polissage au papier 1200 SiC sur un feutre en utilisant de la pâte diamantée de granulométrie 1 μm .
- Polissage 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale : après le polissage 1 μm diamant, la surface de l'échantillon subit une finition à la silice colloïdale.
- Polissage électrochimique (Beper) : la solution utilisée pour ce polissage contenait 90% (en volume) d'éthylène glycol monobutyl éther et 10 % (en volume) d'acide perchlorique. Ce polissage permet de supprimer la zone écrouie due au polissage mécanique.

Ces différents états de surface permettront d'avoir différents niveaux de rugosité et d'écrouissage pour l'alliage concerné. Ils seront plus importants pour le polissage au papier 1200 SiC. Tous les autres échantillons, non concernés par le paramètre état de surface, présentent un seul type de polissage qui est le polissage 1 μm diamant. Après polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain ultrason d'éthanol, rincés avec de l'eau distillée et séchés.

II.1.3. Essais d'oxydation

Pour étudier les propriétés semi-conductrices des oxydes qui se développent sur les alliages base nickel en circuit primaire, il est nécessaire de reproduire les mêmes conditions réelles de leur formation ou au moins des conditions très proches. Pour cela, les essais de corrosion ont été conduits dans un autoclave statique en titane. Dans ce genre d'autoclave, le milieu oxydant (solution aqueuse) n'est pas en recirculation et n'est pas changé durant l'essai d'oxydation. Le choix du titane permet de diminuer la présence des cations de nickel et de fer dans la solution et donc de limiter la formation de la couche externe par précipitation. Cela favorisera plus l'observation de la couche interne protectrice qui constitue l'objet de notre étude.

L'environnement aqueux est l'eau désaérée, composée de 1200 mg.kg^{-1} de bore sous forme d'acide borique (H_3BO_3) et 2 mg.kg^{-1} de lithium sous forme de lithine (LiOH). La

température de l'essai était de 325°C avec une pression totale de 155 bar. La durée de l'oxydation était de 500 heures pour chaque échantillon. Trois pressions partielles en hydrogène ont été choisies : < 0,01 ; 0,3 et 6,5 bar. Ces pressions correspondent aux quantités d'hydrogène dissous suivantes : < 1 ; 43 et 945 cm³.kg⁻¹, respectivement. Le contrôle de la pression partielle de l'hydrogène s'est fait grâce à une membrane Pd-Ag. Les essais de corrosion ont été réalisés au Centre Technique d'AREVA NP au Creusot. Le Tableau II.2 récapitule l'ensemble des paramètres d'étude.

Tableau II.2 : Résumé des paramètres de l'étude.

Alliage	Coulée	P(H ₂) (bar)	Etat de surface
600	WF422	< 0,01	1 µm diamant
		0,3	papier 1200 SiC
			1 µm diamant finition à la silice colloïdale
	6,5	1 µm diamant	
	WF675	< 0,01	1 µm diamant
		0,3	électrochimique (Beper)
		6,5	1 µm diamant
	HB400	< 0,01	1 µm diamant
		0,3	1 µm diamant
6,5		1 µm diamant	
690	260	< 0,01	1 µm diamant
		0,3	1 µm diamant
		6,5	1 µm diamant

II.1.4. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour caractériser les propriétés des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel en milieu primaire simulé, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X en incidence rasante, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

II.1.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée, en mode électrons secondaires, pour l'observation en surface et en coupe des couches d'oxydes. La caractérisation en surface permet de déterminer la morphologie, la taille et la répartition des oxydes. Les observations en surface ont été réalisées avec un MEB à effet de champs (FEG : Field Emission Gun) de type Zeiss ULTRA55. Des analyses EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été faites dans le but d'identifier la nature chimique des oxydes. La fiabilité de ces analyses

dépend de la taille des objets à analyser par rapport au volume de la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau, ce volume est de l'ordre du μm^3 .

Quant à l'étude en coupe, elle permet d'observer l'interface métal/oxyde, de révéler la continuité de la couche interne et d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour l'observation en coupe, nous avons essayé, dans un premier temps, de préparer des coupes transverses avec la méthode classique (dépôt d'or, nickelage, enrobage avec de la résine et polissage) mais vu les très faibles épaisseurs que représentent les couches étudiées, il était impossible de les réussir. Pour cela, nous avons essayé de préparer ces coupes à l'aide d'un canon à ion FIB (Focused Ion Beam).

Le FIB est une technique qui permet d'usiner un échantillon à très petite échelle et avec une grande précision. Il utilise le bombardement par faisceau d'ions pour arracher de la matière à la surface de l'échantillon. Une de ses applications est la réalisation de lames minces pour la microscopie électronique en transmission (MET). Généralement, l'instrument FIB est monté sur un MEB (Dual-Beam-FIB).

La préparation des coupes transverses commence par déposer un film de platine sur la surface de l'échantillon, ce qui permet de protéger la couche d'oxyde. Ensuite, l'échantillon est incliné de 54° et un faisceau d'ions de galium vient bombarder perpendiculairement sa surface. Ce bombardement permet de pulvériser de la matière et enfin un polissage ionique est réalisé pour lisser la surface obtenue. L'appareil que nous avons utilisé est de marque Zeiss Cross Beam NVision40.

II.1.4.2. La diffraction des rayons X en incidence rasante

Le diffractomètre utilisé est un PANalytical modèle X'Pert Pro MPD. L'angle d'incidence était de $0,8^\circ$.

II.1.4.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'identifier chimiquement des composés, d'informer sur la concentration d'une phase, d'évaluer le degré de cristallinité et d'analyser l'état de contraintes dans un matériau. L'effet Raman résulte de la diffusion de la lumière par un échantillon lorsque celui-ci est exposé à un faisceau de lumière monochromatique (Figure II.1). La diffusion de la lumière peut se faire de deux façons [72] :

- **Diffusion élastique (Rayleigh) :** le photon diffusé possède la même énergie que le photon incident. Il n'y a pas de transfert d'énergie entre la molécule et le photon.
- **Diffusion inélastique (Raman) :** l'énergie du photon diffusé est différente de celle du photon incident.

La diffusion Raman caractérise des fréquences de rotation et de vibrations d'atomes et de groupes d'atomes correspondant aux mouvements intermoléculaires [73]. La détection de ces fréquences permet de caractériser le matériau. De plus, le photon diffusé peut se trouver à une énergie inférieure (diffusion Stokes) ou supérieure (diffusion anti-Stokes) par rapport à celle du photon incident. L'intensité de la diffusion anti-Stokes est plus faible que celle de la diffusion Stokes (Figure II.2).

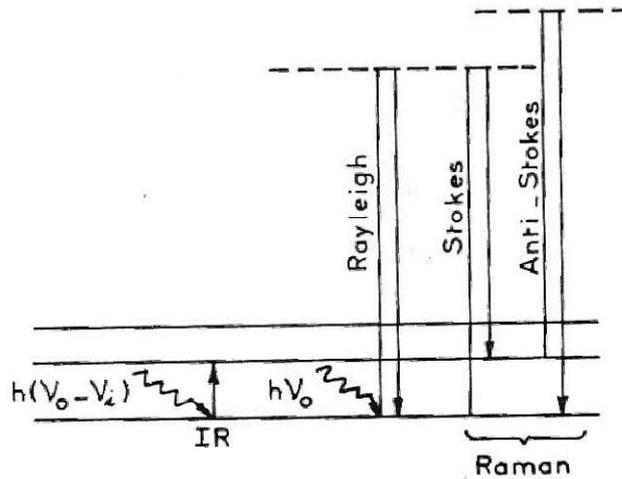


Figure II.1 : Représentation de l'effet Raman [74].

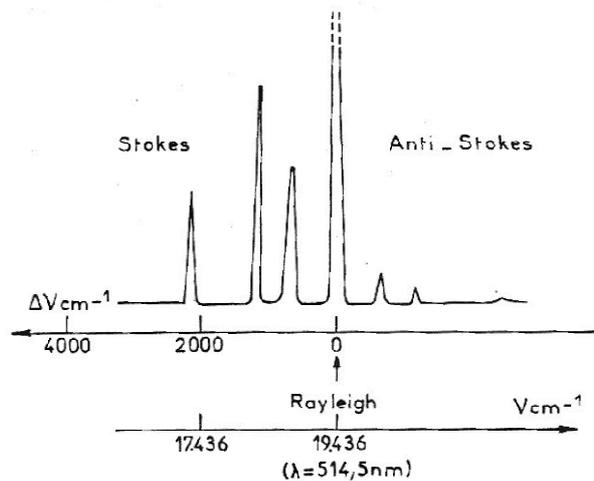


Figure II.2 : Représentation d'un spectre Raman [74].

Dans notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour l'identification des oxydes qui peuvent se former sur les surfaces des alliages base nickel en milieu primaire. Pour cela, une source laser (de type argon, raie 514 nm et de puissance 5 mW) est focalisée sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique ($\times 50$). Les photons diffusés sont

mesurés à l'aide d'un spectromètre Renishaw RM1000. Le spectre obtenu donne l'évolution de l'intensité de la diffusion Raman en fonction du nombre d'onde. Ce dernier exprime la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé.

Le spectre Raman se compose de pics caractérisant les phases présentes. L'identification de ces pics passe par la comparaison de leurs nombres d'onde avec ceux des phases connues dans la littérature. Pour cela, nous avons rassemblé dans l'Annexe A, les nombres d'ondes d'oxydes binaires, de spinelles et d'hydroxydes. Pour la reproductibilité des résultats, cinq spectres Raman ont été mesurés pour chaque échantillon. Par la suite nous ne présenterons que la moyenne de ces spectres.

II.4.4.4. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) appelée aussi ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface très utilisée. Elle permet :

- d'identifier tous les éléments chimiques, sauf l'hydrogène et l'hélium, sur une épaisseur allant jusqu'à 10 nm.
- d'identifier les états chimiques et les degrés d'oxydation des éléments.
- de faire des analyses quantitatives.
- de réaliser des profils de concentration en profondeur.
- de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Le principe de la spectroscopie XPS est basé sur l'effet photoélectrique (Figure II.3). Les atomes d'un échantillon s'ionisent sous l'action d'une irradiation par des rayons X. Cette ionisation se manifeste par l'émission d'électrons provenant des niveaux de cœur et qu'on appelle photoélectrons. Si l'énergie des photons X incidents est transférée à l'électron avec une quantité suffisante, elle servira dans un premier temps à rompre la liaison entre cet électron et son orbitale atomique, c'est l'énergie de liaison. Ce qui restera de l'énergie des photons sera sous forme d'énergie cinétique. Cette dernière comprend deux composantes, la première est l'énergie qui permettra au photoélectron de passer à la surface de l'échantillon, c'est le travail de sortie de l'électron. La deuxième composante est l'énergie nécessaire pour que le photoélectron détaché de l'échantillon arrive jusqu'au spectromètre, c'est l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre.

L'énergie de liaison est une caractéristique de l'atome et de l'orbitale de cœur concernée [75]. La détermination de cette énergie permet alors l'identification chimique de cet atome. En pratique, les énergies de liaison obtenues expérimentalement sont comparées à celles mentionnées dans la littérature. L'Annexe B présente des énergies de liaison recensées dans la littérature. Ces énergies concernent les éléments oxygène, nickel, chrome et fer pour

des oxydes binaires, des phases spinelles et des hydroxydes. Certaines de ces énergies sont obtenues en conditions du milieu primaire. De plus, une variation de l'énergie de liaison d'un pic, qu'on appelle aussi déplacement chimique, peut renseigner sur le degré d'oxydation, l'environnement chimique et l'état d'un élément.

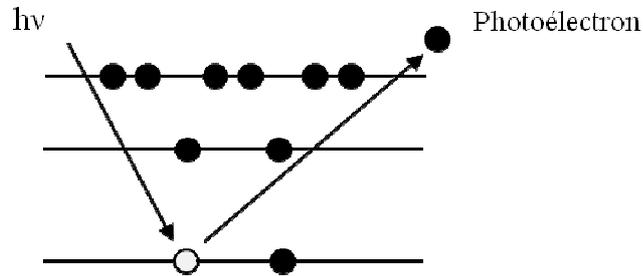


Figure II.3 : Principe de la photoémission.

Les spectres XPS reportent le nombre de photoélectrons mesurés en fonction de leurs énergies de liaison. En utilisant le principe de la conservation d'énergie, l'énergie de liaison peut être déterminée par la relation (II.1). Le travail de sortie du spectromètre est évalué par étalonnage.

$$E_l = h\nu - W - E_{cin} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

E_l : énergie de liaison

$h\nu$: énergie des photons incidents

W : travail de sortie du spectromètre

E_{cin} : énergie cinétique

L'appareil utilisé pour les analyses XPS est un spectromètre XR3E2 de Vacuum Generators. La source des rayons X est la raie, non-monochromatique, $K\alpha$ du magnésium qui présente une énergie de 1253,6 eV. Cette source permet d'avoir de bonnes conditions d'analyses XPS. L'emploi d'une source d'aluminium (énergie 1486,6 eV) engendre la superposition du pic Auger du nickel, se trouvant à l'énergie de liaison de 712 eV, sur le niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$, se localisant dans la gamme d'énergie comprise entre 707 et 712 eV. Cette superposition de pics sera à l'origine d'éventuelle perturbation dans le traitement des résultats. Par contre, pour la source en magnésium la raie Auger du nickel se déplace de 233 eV vers les énergies de liaison plus basses. Cependant, le pic Auger du chrome, se trouvant à l'énergie de liaison de 726 eV, va se superposer au niveau Fe $2p_{1/2}$ [24].

L'angle d'émergence, est l'angle entre la surface de l'échantillon et l'analyseur est de 90°. Cet angle permet d'avoir une profondeur d'analyse maximale. Avec cet appareil, une aire de 40 mm² pourrait être analysée. Le logiciel « Spectrum-Imagum » a été utilisé pour le traitement des résultats.

Les analyses XPS peuvent être affectées par l'effet de charge. Cet effet résulte de la non évacuation complète des charges positives issues de l'ionisation. Ce qui pourrait avoir pour conséquence une diminution des énergies cinétiques des électrons et donc engendrer un décalage en énergie de liaison des pics photoélectriques. De ce fait, une correction des énergies de liaison est nécessaire. Toutes les énergies de liaison seront corrigées par rapport au pic de carbone aliphatique de contamination C 1s et dont l'énergie de liaison se trouve à 285,0 eV.

La caractérisation XPS consiste d'abord à réaliser un spectre général sur toute la plage d'énergie de liaison disponible (de 0 à 1100 eV). Ce spectre permet d'identifier toutes les espèces présentes à la surface de l'échantillon analysé et de choisir les éléments d'intérêts. Ensuite, un spectre spécifique (spectre local) à chaque élément choisi est réalisé généralement autour de son pic le plus intense.

Souvent le spectre spécifique d'un élément est l'objet d'une décomposition afin de réaliser des analyses quantitatives. Cette opération prend en compte le nombre de phases (composés) qui peuvent coexister pour l'élément concerné. Le spectre est alors mis sous forme de plusieurs sous-pics. Chaque sous-pic correspond à un composé. L'ensemble de ces pics élémentaires doit reproduire le spectre expérimental. Les énergies de liaison de ces pics élémentaires, position sur le spectre globale, sont issues de la littérature. Une étude comparative entre les énergies de liaison obtenues dans le cadre de cette étude sera faite avec les énergies de liaison obtenues à partir des données bibliographiques.

L'aire sous le pic photoélectrique est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément correspondant. Ce qui pourrait être utilisé pour déterminer la stœchiométrie des phases présentes. Nous avons utilisé cette approche pour vérifier la présence des phases spinelles (NiFe₂O₄, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄). Pour cela nous avons calculé les différents rapports entre les éléments Ni, Cr et Fe. Ces rapports sont en fonction des aires des pics les plus intenses des éléments et de leurs facteurs de sensibilité correspondant. Ces rapports sont donnés par les relations suivantes :

$$\frac{Ni}{Fe} = \frac{\frac{A_{Ni}}{FS(Ni)}}{\frac{A_{Fe}}{FS(Fe)}}, \quad \frac{Ni}{Cr} = \frac{\frac{A_{Ni}}{FS(Ni)}}{\frac{A_{Cr}}{FS(Cr)}} \quad \text{et} \quad \frac{Fe}{Cr} = \frac{\frac{A_{Fe}}{FS(Fe)}}{\frac{A_{Cr}}{FS(Cr)}}$$

Avec :

A_{Ni} , A_{Fe} et A_{Cr} sont les aires correspondant aux pics principaux des éléments Ni, Fe et Cr, respectivement.

FS(Ni), FS(Fe) et FS(Cr) sont les facteurs de sensibilités des éléments Ni, Fe et Cr, respectivement. Avec :

$$FS(Ni) = 5,4 ; \quad FS(Cr) = 3,8 \quad \text{et} \quad FS(Fe) = 1,7$$

L'interprétation de ces rapports dépend fortement de l'homogénéité de la couche d'oxyde et de l'abondance de chaque phase. Pour confirmer la présence des phases spinelles ($NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ et $FeCr_2O_4$) ces rapports doivent être égaux à 0,5.

II.2. Caractérisation des couches oxydes

Dans cette étude, nous avons utilisé plusieurs coulées de l'alliage 600, et comme les résultats obtenus pour ces coulées sont très semblables on ne présentera que les résultats de la coulée WF422 et de la coulée WF675 (pour le polissage électrochimique (Beper)). Ce sera les coulées par défaut sauf indication contraire.

II.2.1. Caractérisation de la morphologie

II.2.1.1. Vue générale (observation à faibles grossissements)

A part l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé à $P(H_2) = 6,5$ bar, et l'alliage 690, de polissage 1 μm diamant, oxydé à $P(H_2) < 0,01$ bar, toutes les surfaces observées des autres échantillons en microscopie électronique à balayage présentaient les mêmes caractéristiques à faibles grossissements. Les Figures II.4 et II.5 illustrent des vues d'ensemble des surfaces de l'alliage 600, oxydé à $P(H_2) = 0,3$ bar avec les polissages 1 μm diamant et 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, respectivement. D'après ces figures, les couches d'oxydes présentent un aspect uniforme sur toutes les surfaces des échantillons. Des cristallites d'une taille comprise entre 1 et 3,5 μm sont détectées. Leurs formes et répartitions dépendent des conditions d'oxydation. Ces cristallites présentent des formes géométriques facettées et une distribution qui semble être aléatoire. Pour les deux échantillons d'exception (indiqués au début de ce paragraphe), ils ne contenaient pas ces cristallites.

Les analyses EDS effectuées sur ces cristallites ont montré qu'ils étaient très riches en titane en présence d'oxygène. Les éléments nickel, chrome et fer étaient aussi détectés avec des intensités variables selon les conditions d'oxydation. Par conséquent, il pourrait s'agir de l'oxyde de titane. Ce dernier pourrait provenir de la corrosion de l'autoclave fabriqué en titane. L'oxyde de titane se formerait alors par un mécanisme de déposition. Cependant, Carette [5] qui a mis en évidence la présence du titane dans la couche d'oxyde, explique que l'origine de cet élément sont les précipités de nitrures ou de carbonitrures de titane présents dans le matériau. La corrosion de ces précipités se manifeste par la formation de cristallites

dans leurs voisinages et sur leurs surfaces. Cette corrosion engendre alors un enrichissement de la couche d'oxyde en titane par sa diffusion de surface.

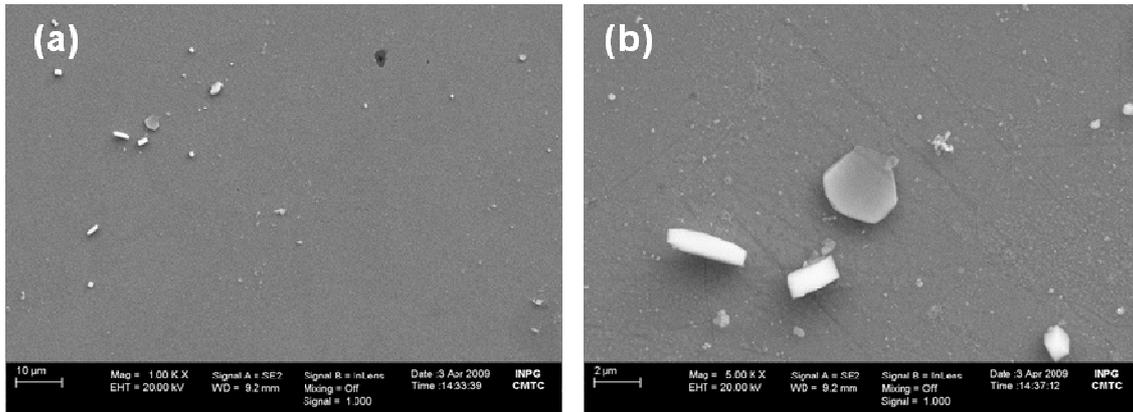


Figure II.4 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

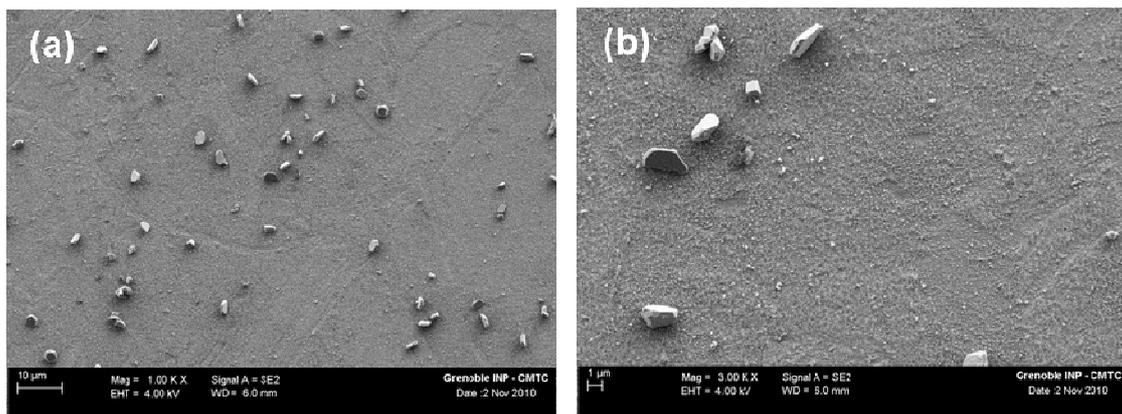


Figure II.5 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

II.2.1.2. Effet de l'hydrogène

Les observations au MEB-FEG des oxydes formés sur les alliages 600 et 690, de polissage 1 µm diamant, à faible pression partielle en hydrogène ($P(H_2) < 0,01$ bar), sont montrées sur les Figures II.6a et II.6b, respectivement. Pour l'alliage 600, on constate la présence d'une couche couvrante, homogène et uniforme qu'on prendra comme la couche interne. Cette dernière est surmontée par des cristallites éparses qui constituent la couche externe discontinue. Ces cristallites se présentent sous différentes formes géométriques, pyramidale et hexagonale. Selon leurs tailles, ces cristallites peuvent être classées en deux catégories. La première catégorie est celle des grosses cristallites, avec une taille comprise entre 500 nm et 1 µm. La deuxième catégorie concerne des cristallites beaucoup plus petites

en taille par rapport à la première catégorie. Leur taille pourrait aller jusqu'à 300 nm. Les petites cristallites possèdent une densité plus grande et une répartition plus homogène que celles des grosses cristallites. Quant à l'alliage 690, sa couche externe est différente de celle observée pour l'alliage 600. En plus des cristallites, la surface de l'alliage 690 est recouverte de filaments. Ces derniers possèdent une distribution homogène avec une densité très importante. Les cristallites possèdent des formes irrégulières et des tailles beaucoup plus faibles que celles des grosses cristallites observées dans le cas de l'alliage 600. De rares cristallites pourraient atteindre 500 nm de taille.

Les Figures II.7a et II.7b montrent les surfaces des alliages 600 et 690, de polissage 1 μm diamant, oxydés à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, respectivement. Concernant l'alliage 600, on peut remarquer toujours la présence d'une couche interne, homogène et uniforme, recouverte d'une couche externe. Mais cette fois, la couche externe est différente de celle observée à basse pression partielle en hydrogène ($P(\text{H}_2) < 0,01$ bar). On a, en plus, des cristallites la présence de filaments. Les cristallites de formes géométriques, telle que parallépipédique, possèdent des tailles assez proches. Elles pourraient atteindre 200 nm, ce qui est faible par rapport aux tailles des grosses cristallites de la faible pression partielle en hydrogène. En outre, les deux cristallites et filaments présentent des répartitions homogènes sur la surface de l'échantillon. Dans le cas de l'alliage 690, la couche externe est constituée par des filaments et des cristallites comme à basse pression d'hydrogène. Les tailles des cristallites sont très petites pour pouvoir caractériser leurs formes. Les cristallites ont une taille qui pourraient aller jusqu'à 150 nm. Néanmoins, leur distribution est homogène. Les filaments présentent une densité plus faible que celle obtenue dans le cas de la faible pression d'hydrogène. A cette pression ($P(\text{H}_2) = 0,3$ bar), les deux alliages 600 et 690 présentent les mêmes morphologies.

Les morphologies des oxydes formés sur les alliages 600 et 690, de polissage 1 μm diamant, à haute pression partielle en hydrogène ($P(\text{H}_2) = 6,5$ bar) sont représentées sur les Figures II.8a et II.8b, respectivement. La couche d'oxyde qui s'est formée sur l'alliage 600 est constituée d'une couche interne et d'une couche externe. Cette dernière est composée de cristallites et de bâtonnets. Cette fois on ne retrouve pas les filaments déjà détectés dans le cas de $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. On peut constater aussi l'existence de deux types de cristallites, les petites et les grosses. Les grosses pourraient avoir une taille jusqu'à 130 nm. Les bâtonnets ont des longueurs qui pourraient atteindre 200 nm. En plus, les cristallites et les bâtonnets n'ont pas de distribution homogène. La couche externe de l'alliage 690 se compose toujours de cristallites et de filaments. Ces filaments semblent avoir des diamètres plus grands que ceux observés pour les filaments correspondant aux autres pressions d'hydrogène plus faibles ($< 0,01$ et $0,3$ bar). Leur distribution est homogène sur la surface de l'échantillon. Les cristallites facettées ont des tailles très proches, de l'ordre du 130 nm. Leur distribution semble non homogène.

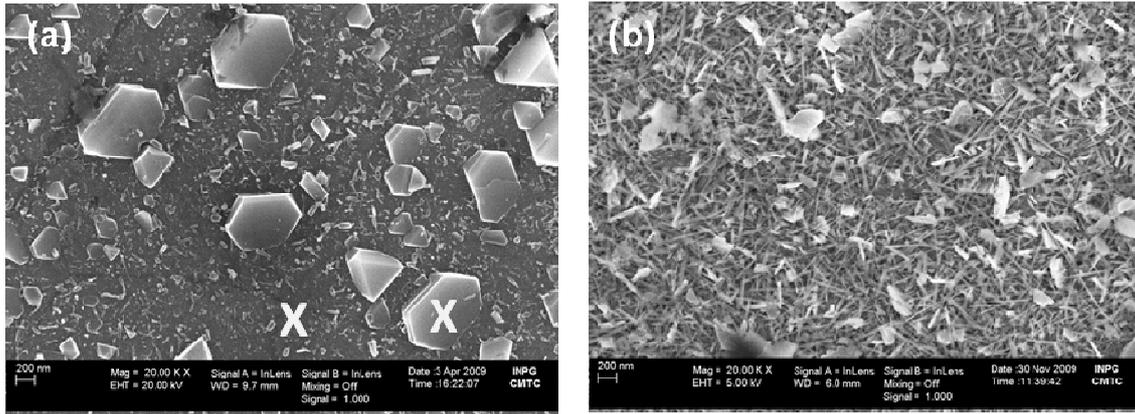


Figure II.6 : Observations au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, de polissage 1 μ m diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) < 0,01$ bar : (a) alliage 600, (b) alliage 690.

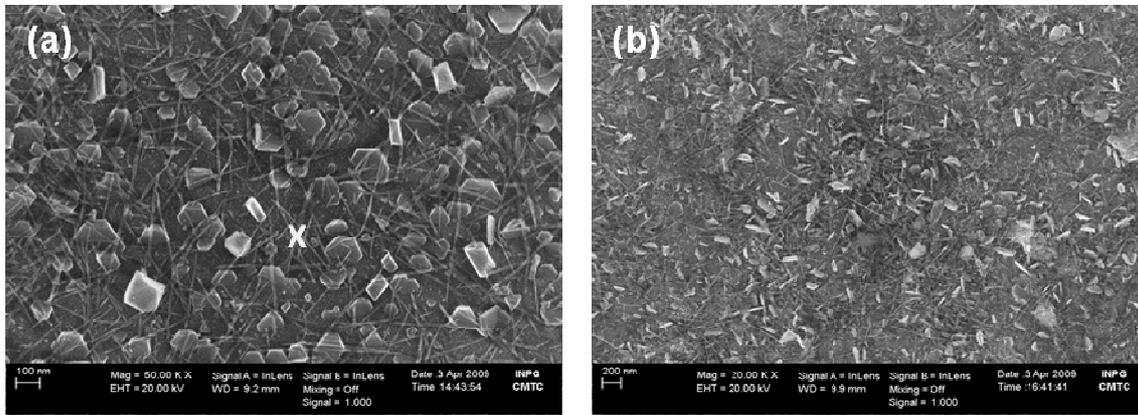


Figure II.7 : Observations au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, de polissage 1 μ m diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar : (a) alliage 600, (b) alliage 690.

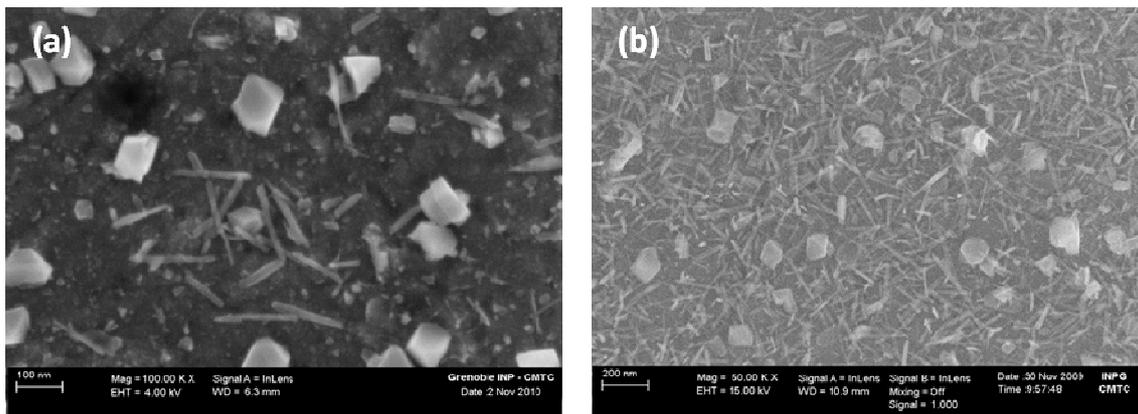


Figure II.8 : Observations au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel, de polissage 1 μ m diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 6,5$ bar : (a) alliage 600, (b) alliage 690.

L'examen au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur les alliages 600 et 690, de polissage 1 μm diamant et oxydés à différentes pressions partielles en hydrogène, a permis de mettre en évidence les évolutions de leurs morphologies et plus particulièrement celles des couches externes.

Les couches internes étaient très visibles surtout pour le cas de l'alliage 600, elles étaient homogènes, uniformes et continues. Les couches externes étaient discontinues, elles étaient composées de filaments, de bâtonnets et de cristallites. Ces dernières avaient plusieurs formes géométriques telles que pyramidale et hexagonale. Notons que ces cristallites étaient présentes pour les deux alliages et cela quelle que soit la pression partielle en hydrogène. La présence des cristallites a été mise en évidence par plusieurs auteurs [5,13,14,20–23,25]. De même pour les filaments, Carette [5] les a observés pour 30 $\text{cm}^3.\text{L}^{-1}$ et Delabrouille [27] pour 0.17 bar de pression partielle en hydrogène.

Les couches externes formées sur l'alliage 690 aux trois pressions partielles en hydrogène (< 0,01 ; 0,3 et 6,5 bar) étaient toujours composées de cristallites et de filaments. Cependant, ce qui pourrait changer avec la pression d'hydrogène sont la taille et la forme des cristallites ainsi que la densité des filaments. La taille des cristallites était plus grande à faible pression d'hydrogène (< 0,01 bar) qu'aux autres pressions (0,3 et 6,5 bar).

A propos de l'alliage 600, l'analyse des différents clichés MEB-FEG, a montré qu'effectivement des changements dans la morphologie de la couche externe se produisaient quand on fait varier la pression partielle en hydrogène. Les cristallites sont toujours présentes quelle que soit la pression d'hydrogène. En plus, la taille des cristallites était aussi plus importante à faible pression d'hydrogène (< 0,01 bar) qu'aux deux autres pressions (0,3 et 6,5 bar). Les filaments ne sont observés qu'à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. A haute pression d'hydrogène, on constate la présence de bâtonnets. Donc à chaque pression d'hydrogène correspond une forme particulière des oxydes de la couche externe. Il n'y a pas de tendance générale avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène. Afin de confirmer ces résultats, nous discuterons les observations au MEB-FEG faites sur les autres coulées de l'alliage 600 (WF675 et HB400).

Pour la coulée WF675, nous présenterons les images MEB-FEG que pour les pressions < 0,01 et 6,5 bar. L'image correspondant à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar sera présentée dans le paragraphe suivant qui concerne l'effet de l'état de surface, et on verra qu'elle aura la même morphologie déjà obtenue jusqu'à maintenant pour cette pression d'hydrogène. Pour la coulée HB400, les photos MEB-FEG correspondant seront présentées dans l'Annexe C. Ainsi, les résultats obtenus sont comme suit :

- **Pour $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar :** pour les deux coulées WF675 (Figure II.9) et HB400 (Annexe C.a), les couches externes sont sous forme de cristallites, avec différentes formes géométriques et de différentes tailles. On note également, la présence d'une faible quantité de filaments. La distribution de ces filaments n'est pas homogène. D'une part ils se localisent sur la couche interne, et d'autre part ils se trouvent sur les

cristallites. La présence de filaments sur les cristallites a été aussi observée par Carette [5].

- **Pour $P(H_2) = 0,3$ bar** : les cristallites et les filaments sont présents quelle que soit la coulée, coulée WF675 (voir paragraphe suivant) et coulée HB400 (voir l'Annexe C.b).
- **Pour $P(H_2) = 6,5$ bar** : pour la coulée WF675 (Figure II.10) on constate la présence de cristallites et de bâtonnets tandis que pour la coulée HB400 (Annexe C.c) on remarque la présence que des cristallites (pas de filaments et pas de bâtonnets).

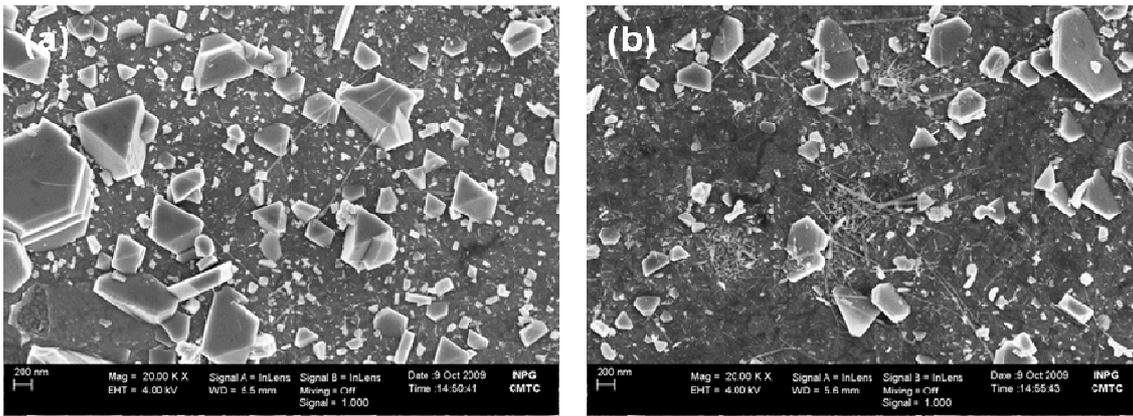


Figure II.9 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 (coulée WF675), de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) < 0,01$ bar.

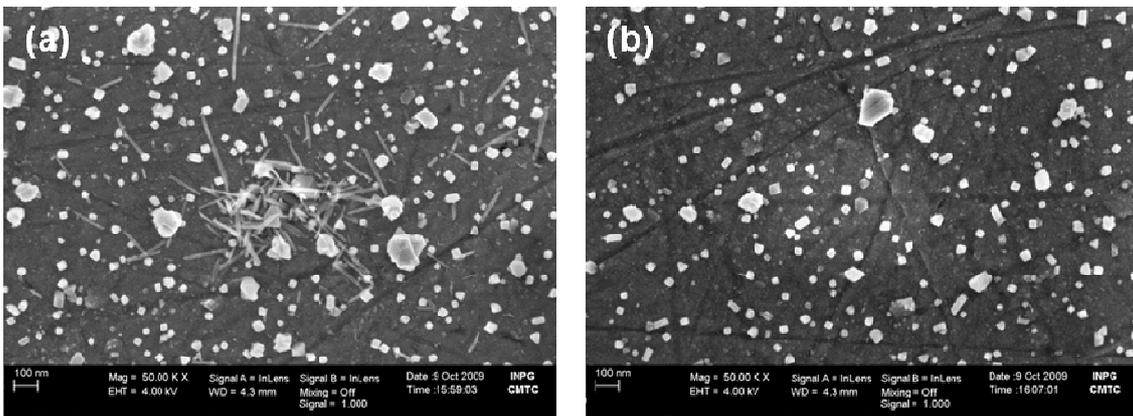


Figure II.10 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600 (coulée WF675), de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 6,5$ bar.

D'après ces constatations, des différences de morphologie existent aux différentes pressions partielles en hydrogène. A faible pression partielle en hydrogène, les filaments sont présents pour les coulées WF675 et HB400 et sont absents pour la coulée WF422.

A $P(H_2) = 0,3$ bar quelle que soit la coulée, les couches externes formées sur l'alliage 600, possèdent la même morphologie (cristallites et filaments). Pour la haute pression partielle en hydrogène, les bâtonnets sont observés pour les coulées WF422 et WF675 et ne le sont pas pour la coulée HB400.

D'après ces résultats, il n'y a pas tendance générale de l'effet de la pression partielle en hydrogène sur la morphologie des couches externes formées sur les alliages base nickel. A part le cas de $P(H_2) = 0,3$ bar où on trouve les mêmes observations. Pour les autres cas, pour les mêmes conditions d'oxydation on ne retrouve pas les mêmes résultats. Ce qui indique la complexité de ces phénomènes et de la possible implication de d'autres facteurs. En prenant en compte le fait que la couche externe se forme par précipitation des ions relâchés dans l'environnement oxydant, une différence de saturation des milieux d'oxydation pourrait être à l'origine de ces changements dans la morphologie.

D'après la littérature [5,13,14,20–23,25], les cristallites observées pourraient correspondre au spinelle ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$). Quant aux filaments, ils pourraient correspondre soit au spinelle $NiFe_2O_4$ [27], soit à composé riche en nickel [27,28]. Afin de connaître les compositions chimiques de ces oxydes observés, nous avons réalisé des analyses EDS. Pratiquement dans tous les cas, des résultats très similaires sont obtenus. La Figure II.11 présente des spectres EDS déterminés dans les zones marquées par des croix (Figures II.6a et II.7a) dans le cas de l'alliage 600. Ces zones sont la couche homogène interne, cristallite et filament. Les résultats de ces analyses sont presque les mêmes pour toutes les formes d'oxydes observées (zone homogène, cristallite et filament). Les éléments principaux entrant dans la composition de l'alliage (nickel, chrome et fer) sont détectés. La détection de l'oxygène traduit la présence d'une oxydation. D'autres éléments sont aussi présents tels que le titane, l'aluminium, le silicium et le sodium.

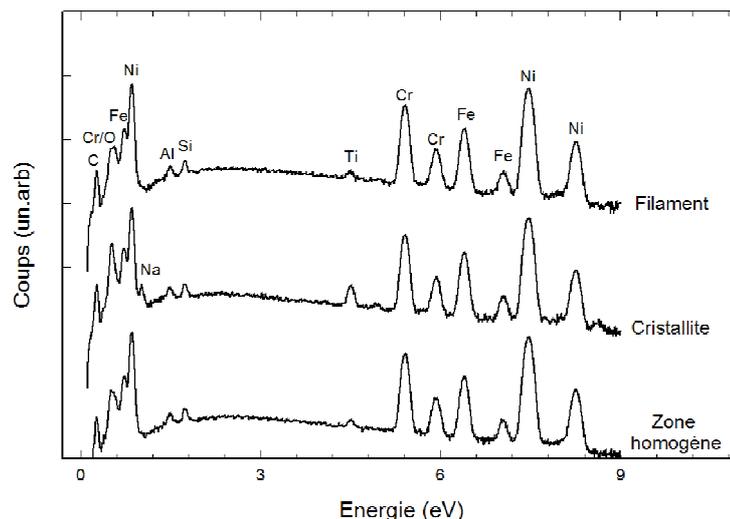


Figure II.11 : Analyses EDS effectuées sur les différents types d'oxydes formés sur l'alliage 600, de polissage $1 \mu m$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions partielles en hydrogène.

Etant donnée les faibles épaisseurs que présentent les couches d'oxydes qui se forment dans ces conditions et les faibles tailles des formes caractérisées, la détermination de leurs compositions chimiques ne peut pas être évaluée avec précision, à cause du volume de la poire d'interaction du faisceau d'électrons et de la matière, qui est de l'ordre du μm^3 . Il y a un grand risque de présence de l'effet d'environnement.

II.2.1.3. Effet de l'état de surface

Le paramètre état de surface concerne uniquement l'alliage 600 oxydé à la pression $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Les morphologies des couches d'oxydes externes concernées par les polissages : papier 1200 SiC, 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale et électrochimique (Beper) sont présentées sur les Figures II.12, II.13 et II.14, respectivement. Pour les trois états de surface, les couches externes sont composées de cristallites et de filaments. Ces filaments présentent une distribution homogène.

Les cristallites observées dans le cas du polissage papier 1200 SiC, n'ont pas de répartition uniforme et leurs petites tailles ne permettent pas de caractériser leurs formes. En outre, les filaments de ce même état de surface possédant un taux de recouvrement très important. Dans le cas du polissage de finition à la silice colloïdale, les cristallites sont également de trop petites tailles pour que leurs formes puissent être caractérisées, alors que les cristallites obtenues pour le polissage Beper (d'une taille qui pourrait atteindre 200 nm) sont de formes géométriques facettées, on trouve des tétraèdres. Carette [5], a trouvé la même morphologie pour le polissage électrochimique (Beper) pour une quantité d'hydrogène de $30 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$. Les polissages au papier 1200 SiC et 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale présentent les taux de recouvrement des filaments les plus importants par rapport aux polissages 1 μm diamant et électrochimique (Beper).

La caractérisation de la morphologie des couches externes obtenues avec les différents états de surface (1 μm diamant, papier 1200 SiC, 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale et électrochimique) a montré que ces couches présentaient les mêmes morphologies (cristallites et filaments). Ce qui changeait pour les cristallites était la taille, la forme et la répartition. Pour les filaments, les différences entre les états de surface étaient le degré du taux de recouvrement. Les analyses EDS ont donné les mêmes résultats que ceux présentés dans le paragraphe précédent.

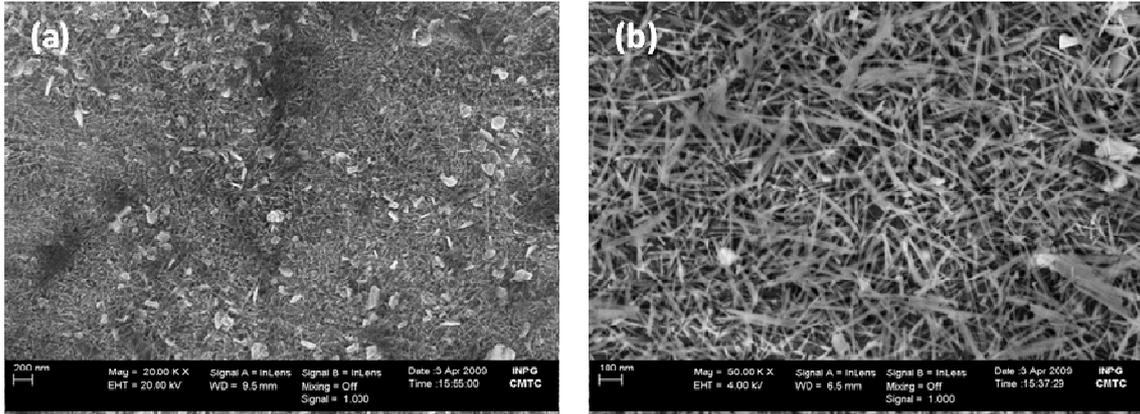


Figure II.12 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage au papier 1200 SiC, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

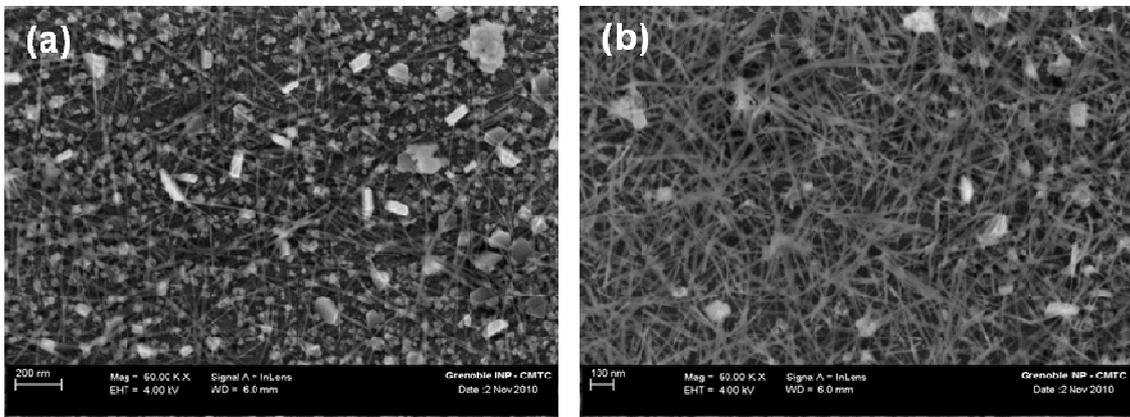


Figure II.13 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μ m diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

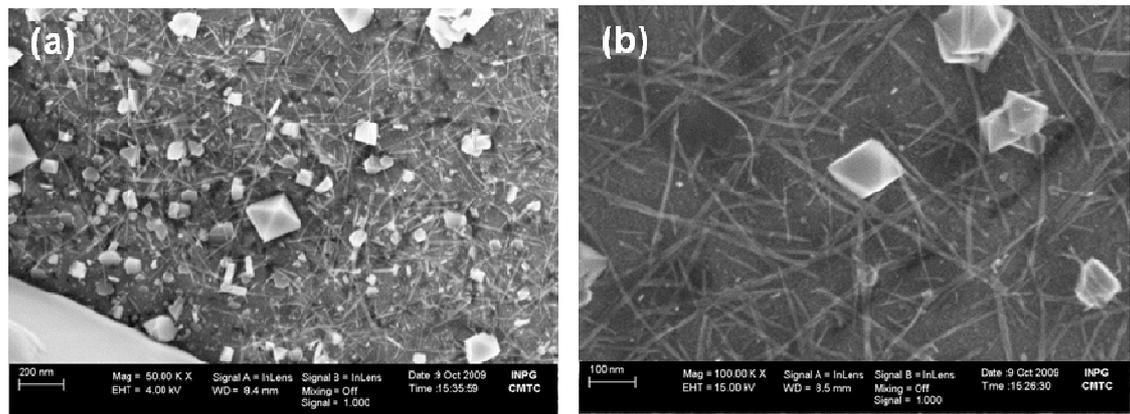


Figure II.14 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxyde formées sur l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

II.2.2. Observation de l'interface métal/oxyde

Nous n'avons réalisé l'observation de l'interface métal/oxyde que pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé aux trois pressions partielles en hydrogène ($< 0,01$; 0,3 et 6,5 bar). La Figure II.15 présente une coupe transverse dans le cas de l'oxydation à basse pression partielle en hydrogène ($P(\text{H}_2) < 0,01$ bar). Sur cette figure, on observe le dépôt de platine destiné à protéger la couche d'oxyde ainsi que le résultat de l'usinage par FIB. Le substrat métallique, bien apparent, est surmonté par une couche d'oxyde. Cette dernière se compose d'une couche d'oxyde interne, continue et uniforme, et d'une couche externe sous forme de cristallites. La hauteur de ces cristallites peut atteindre environ 200 nm (Figure II.15b) et on observe bien leur forme qui pourrait être tétraédrique.

Pour $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, on observe une couche d'oxyde continue mais il est assez difficile de distinguer la couche interne de la couche externe (Figure II.16). Les cristallites et les filaments qui étaient déjà observés en surface (Figure II.7a), ne sont pas visibles. Concernant l'interface métal/oxyde observée à haute pression partielle d'hydrogène ($P(\text{H}_2) = 6,5$ bar), la couche d'oxyde observée est discontinue (Figure II.17). Ce qui est en contradiction avec ce qui a été déjà observé en surface (Figure II.8a), la couche interne continue n'est pas présente. De même, pour les cristallites et les bâtonnets. La non observation des cristallites et des filaments pour $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar et de la couche interne continue, des cristallites et des bâtonnets pour $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar, pourrait être due à la taille très faible dans le cas des formes (cristallites, filaments et bâtonnets) et de l'épaisseur très faible dans le cas de la couche interne. Cela pourrait les rendre invisible en observation ou causer leur endommagement (suppression) au cours de la préparation FIB.

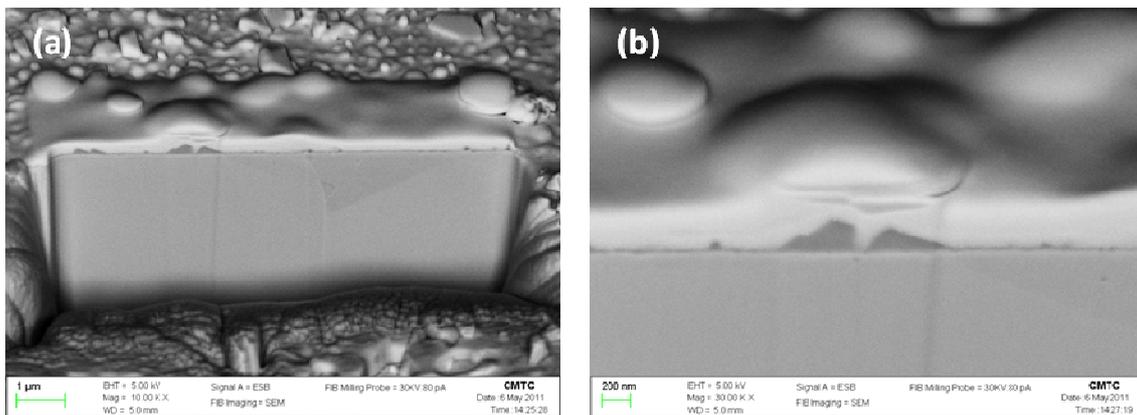


Figure II.15 : Observations au MEB-FEG d'une coupe transverse, préparée par FIB, de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar.

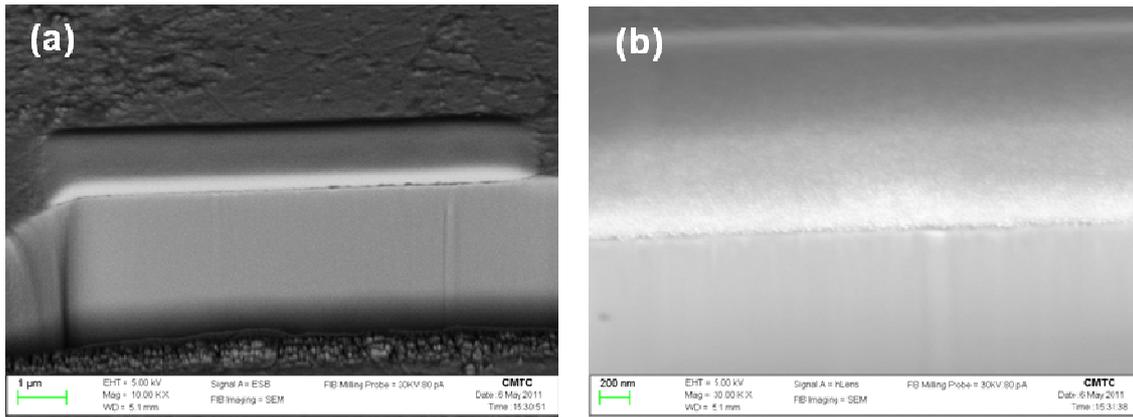


Figure II.16 : Observations au MEB-FEG d'une coupe transverse, préparée par FIB, de l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

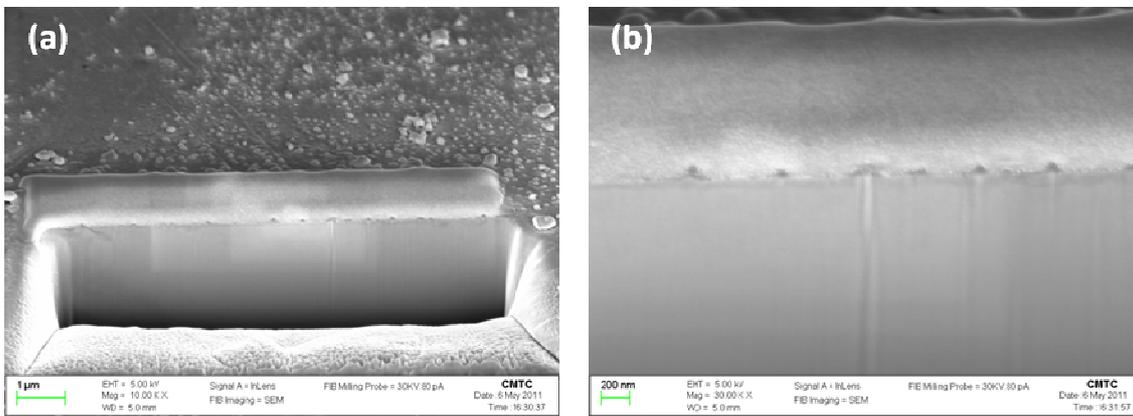


Figure II.17 : Observations au MEB-FEG d'une coupe transverse, préparée par FIB, de l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 6,5$ bar.

En observant les coupes transverses obtenues pour les trois pressions partielles en hydrogène, on constate que la quantité d'oxyde diminue avec l'augmentation de la pression partielle en hydrogène. A $P(H_2) < 0,01$ bar, la couche d'oxyde est composée d'une couche interne plus des cristallites. A $P(H_2) = 0,3$ bar, nous n'avons qu'une couche interne et à $P(H_2) = 6,5$ bar on a une couche discontinue. En d'autres termes, on peut dire que l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène. Ce qui semble être vrai dans les figures montrant ces coupes, que ce soit pour la couche d'oxyde entière (interne plus externe) ou pour la couche interne toute seule.

L'examen de coupes transverses a mis en évidence l'interface métal/oxyde de l'alliage 600 oxydé à différentes pressions partielles en hydrogène. Les observations effectuées en surface pour $P(H_2) < 0,01$ bar ont été confirmées, présence de la couche interne surmontée par des cristallites. Dans le cas des autres pressions (0,3 et 6,5 bar), les observations en surface

n'étaient pas toujours en accord avec les observations en interface. Pour $P(H_2) = 0,3$ bar, on peut dire que la couche externe n'existe pas sur l'observation en interface, et pour $P(H_2) = 6,5$ bar, ni la couche interne ni la couche externe sont visibles. Ce qui serait en bon accord avec le fait que les objets non visibles sont très petits et donc l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue avec l'augmentation de la pression partielle en hydrogène.

II.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante

II.2.3.1 Effet de l'hydrogène

Les diffractogrammes des rayons X en incidence rasante pour les alliages 600 et 690, de polissage 1 μm diamant et oxydés en milieu primaire avec différentes pressions partielles en hydrogène, sont représentés sur les Figure II.18 et II.19, respectivement. Les deux alliages présentent des résultats assez proches. Dans tous les cas, cinq pics correspondant à la matrice, substrat métallique, sont observés. Ce qui indique que l'ensemble des couches d'oxydes ont été bien analysées aux rayons X.

Dans le cas de la faible pression partielle d'hydrogène ($P(H_2) < 0,01$ bar), un pic correspondant à la phase spinelle est détecté. Des pics qui pourraient être attribués soit à la phase rhomboédrique soit à la phase spinelle sont présents. On note également la présence d'un pic vers $62,84^\circ$ (pour les deux alliages) qui pourrait correspondre aux phases rhomboédrique, spinelle, oxyde de nickel et hydroxyde de nickel. En plus, il existe un pic pour l'alliage 690, vers $17,44^\circ$, qui pourrait correspondre soit à la phase spinelle soit à la phase hydroxyde de nickel.

Pour $P(H_2) = 0,3$ bar, les diffractogrammes indiquent la présence des phases rhomboédrique, spinelle et un pic qui pourrait correspondre soit à la phase spinelle soit à la phase d'hydroxyde de nickel. Il existe aussi un pic pour l'alliage 690 où on n'arrive pas à distinguer entre les phases rhomboédrique et spinelle. Concernant la haute pression partielle en hydrogène ($P(H_2) = 6,5$ bar), un seul pic d'oxyde est détecté à environ 35° . Ce pic pourrait correspondre soit à la phase spinelle soit à la phase rhomboédrique.

Il est intéressant de remarquer que les couches d'oxydes les plus riches en terme de nombre de phases sont les couches formées à $P(H_2) < 0,01$ et 0,3 bar, et cela pour les deux alliages 600 et 690. A $P(H_2) = 6,5$ bar, une seule phase oxyde est observée. Ces résultats pourraient traduire que la quantité d'oxyde (ou son épaisseur) est plus faible pour la haute pression partielle en hydrogène que dans le cas des deux autres pressions plus faibles ($< 0,01$ et 0,3 bar). Ce qui serait en bon accord avec les résultats d'observation de l'interface métal/oxyde en coupe transverse.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X en mode rasant, ont permis de mettre en évidence la présence de certaines phases telles que les phases rhomboédrique et spinelle. Cependant, il existe des pics où la distinction entre les phases n'était pas évidente. La

phase rhomboédrique pourrait correspondre soit à la chromine (Cr_2O_3), soit à l'hématite (Fe_2O_3) soit à la solution solide $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Cependant, l'hématite et la solution solide ne sont pas connues de se former dans ces conditions d'oxydation. Par conséquent, la chromine pourrait bien correspondre à la phase rhomboédrique. Pour la phase spinelle, elle pourrait être une des phases NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 , comme elle pourrait refléter leur présence simultanée.

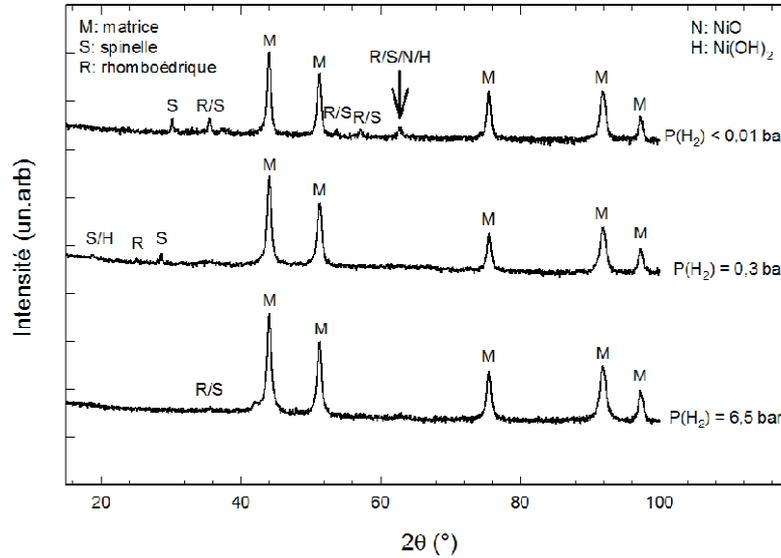


Figure II.18 : Diffractogrammes des rayons X en mode rasant obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions en hydrogène.

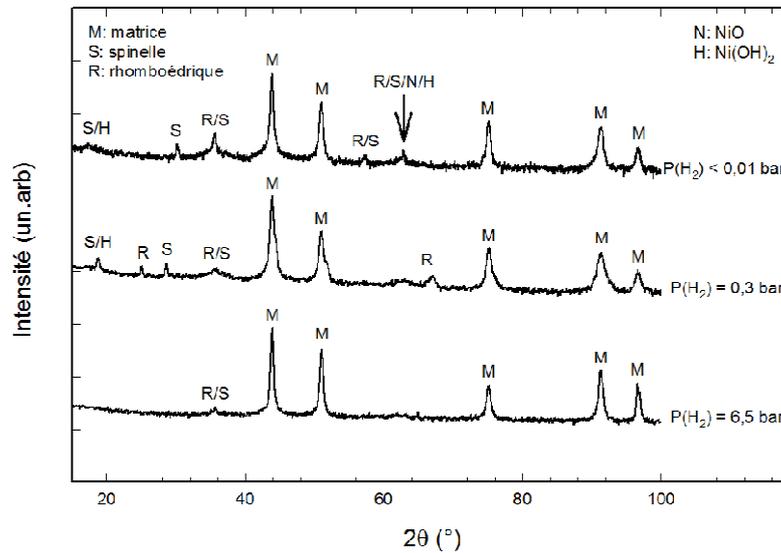


Figure II.19 : Diffractogrammes des rayons X en mode rasant obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 690, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions en hydrogène.

II.2.3.2. Effet de l'état de surface

La Figure II.20 présente les diffractogrammes obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, à $P(H_2) = 0,3$ bar en milieu primaire avec différents états de surface (papier 1200 SiC, 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale et électrochimique). Comme dans le cas du polissage 1 μm diamant (Figure II.18), cinq pics correspondant à la matrice sont observés. Des pics qui pourraient correspondre à la fois aux phases spinelle et rhomboédrique sont également détectés. Pour les polissages papier 1200 SiC et 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, des pics dont la distinction entre les phases rhomboédrique et hydroxyde de nickel sont également observés.

Contrairement, au polissage 1 μm diamant, aucun pic correspondant complètement aux phases spinelle et rhomboédrique n'a été détecté. Comme discuté dans le paragraphe précédent, la phase rhomboédrique pourrait correspondre à la chromine, et la phase spinelle à l'une ou à la présence simultanée des spinelles $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ et $FeCr_2O_4$.

D'autre part, il est intéressant de remarquer que les largeurs des raies de diffraction sont plus grandes pour le polissage au papier 1200 SiC que pour les autres états de surface. Une telle différence de largeur traduit une différence dans le niveau d'érouissage du matériau. Le polissage au papier 1200 SiC possédant les raies les plus larges, alors il représente le degré d'érouissage le plus important. En effet, la présence de dislocations dans le réseau cristallin produit des distorsions élastiques locales et une diminution des domaines de diffraction. Ces deux effets contribuent à élargir les raies mesurées par rapport à un état sans défauts cristallins. Par conséquent, une augmentation de la largeur intégrale de ces raies peut être directement associée à un accroissement de la densité des défauts cristallins, et donc aux taux de déformation qui caractérise le degré d'érouissage [13].

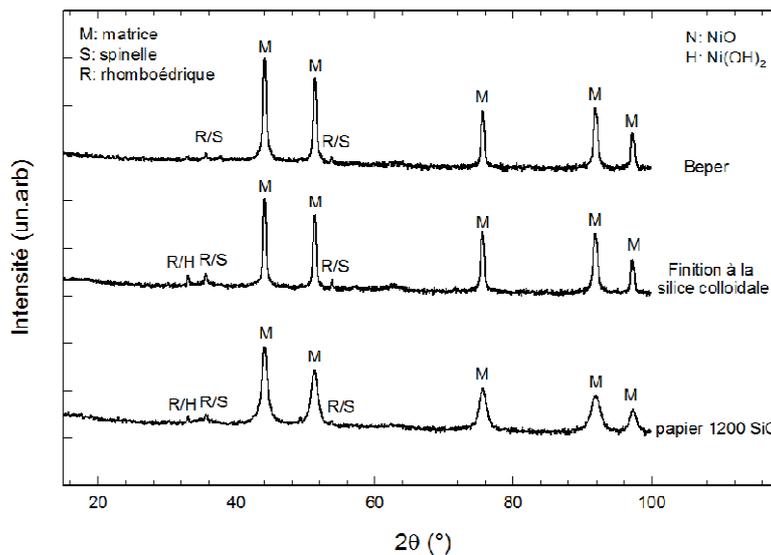


Figure II.20 : Diffractogrammes des rayons X en mode rasant obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar avec différents états de surface.

II.2.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

II.2.4.1. Effet de l'hydrogène

Les Figures II.21 et II.22 présentent les spectres Raman en fonction du nombre d'onde obtenus pour les alliages 600 et 690, respectivement, de polissage 1 μm diamant et oxydés à différentes pressions partielles en hydrogène. A faible pression d'hydrogène ($P(\text{H}_2) < 0,01$ bar), trois pics sont identifiés pour chaque alliage. Les valeurs du nombre d'onde de 340,34 ; 491,73 et 703,77 cm^{-1} sont obtenues pour l'alliage 600, et les valeurs de 347,28 ; 496,84 et 700,45 cm^{-1} sont déterminées pour l'alliage 690. Ces valeurs de nombre d'onde sont très proches pour les deux alliages. Notons que le pic le plus intense est à environ 700 cm^{-1} . D'après l'Annexe A, ces pics correspondent à la ferrite de nickel (NiFe_2O_4). En plus, d'après cette annexe il existe toujours un pic vers 700 cm^{-1} de NiFe_2O_4 .

Dans le cas de $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, un seul pic, présentant la même valeur de nombre d'onde de 703,77 cm^{-1} , est observé pour les deux alliages. Ce pic pourrait être attribué à la ferrite de nickel vu que ce spinelle présente toujours un pic vers 700 cm^{-1} . Pour la haute pression partielle en hydrogène ($P(\text{H}_2) = 6,5$ bar), l'alliage 600 présente deux pics, le premier vers 491,18 cm^{-1} et le deuxième à 694,99 cm^{-1} . Cette dernière valeur est un peu faible par rapport à la valeur souvent mentionnée à 700 cm^{-1} . Pour l'alliage 690, on a la présence d'un seul pic à 703,77 cm^{-1} . La même attribution pourrait être faite pour ces pics, ils pourraient correspondre aussi à la ferrite de nickel.

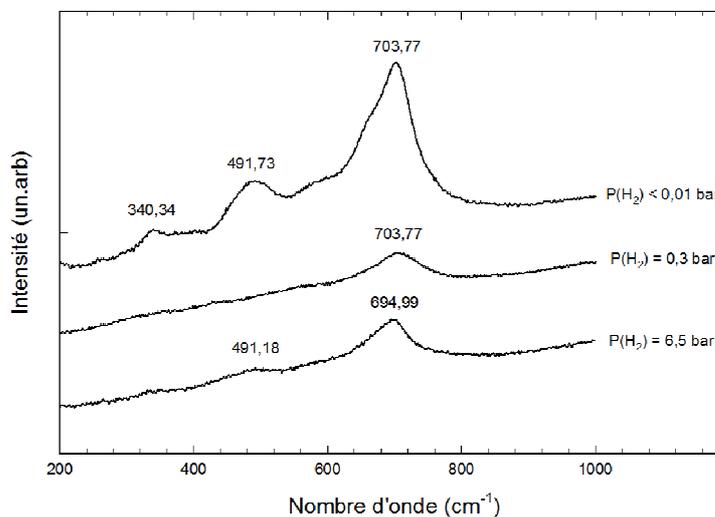


Figure II.21 : Spectres Raman obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions partielles en hydrogène.

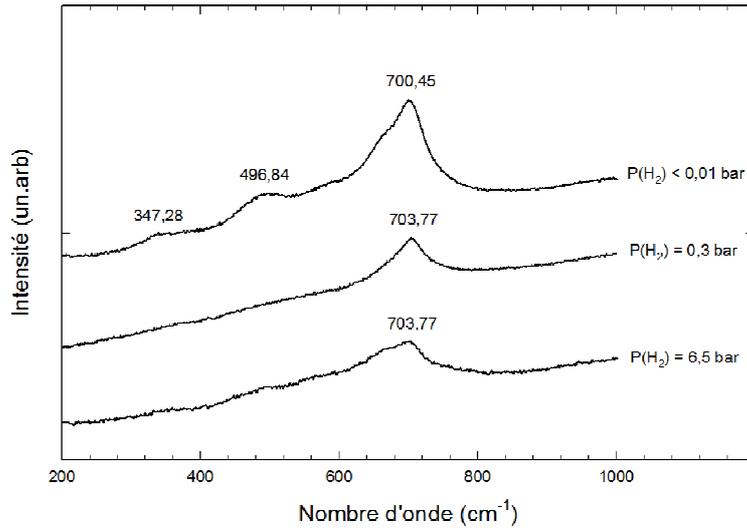


Figure II.22 : Spectres Raman obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 690, de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions partielles en hydrogène.

La caractérisation par spectroscopie Raman des alliages 600 et 690 oxydés à différentes pressions partielles en hydrogène, n'a permis la détection que d'une seule phase oxyde, qui est la ferrite de nickel. Les spectres Raman présentés dans la Figures II.21 et II.22 ont été modifiés dans le but d'avoir une meilleure présentation, i.e. qu'ils ont été multipliés par des coefficients pour les rendre plus visibles sur les graphes et ils sont même présentés en échelle logarithmique. Si on trace ces spectres sans modification, il serait intéressant de comparer les aires des pics pour les différentes pressions partielles en hydrogène. Pour une pression qui possède plusieurs pics, on prendra la somme des aires étant donné que tous les pics représentent la même phase (la ferrite de nickel). Les courbes des spectres non modifiés seront présentées dans l'Annexe D.1 (alliage 600) et l'Annexe D.2 (alliage 690).

Pour les deux alliages 600 et 690, les aires des pics de la ferrite de nickel diminuent avec l'augmentation de la pression partielle en hydrogène, et comme l'aire d'un pic est directement liée à la quantité de la phase correspondante, on pourrait déduire que la quantité de la ferrite de nickel diminue avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de l'observation surfacique en MEB où l'on avait trouvé que la taille des cristallites semblait diminuer avec l'augmentation de la pression d'hydrogène.

II.2.4.2. Effet de l'état de surface

Les spectres Raman déterminés pour l'alliage 600 ayant subi différents polissage et oxydé à $P(H_2) = 0,3$ bar, sont représentés dans la Figure II.23. Un seul pic est observé pour chaque état de surface 703,31 ; 705,43 et 703,31 cm^{-1} pour les polissages électrochimique

(Beper), papier 1200 SiC et 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, respectivement. Les valeurs de ces nombres d'onde sont très proches. Ces pics pourraient correspondre également à la ferrite de nickel.

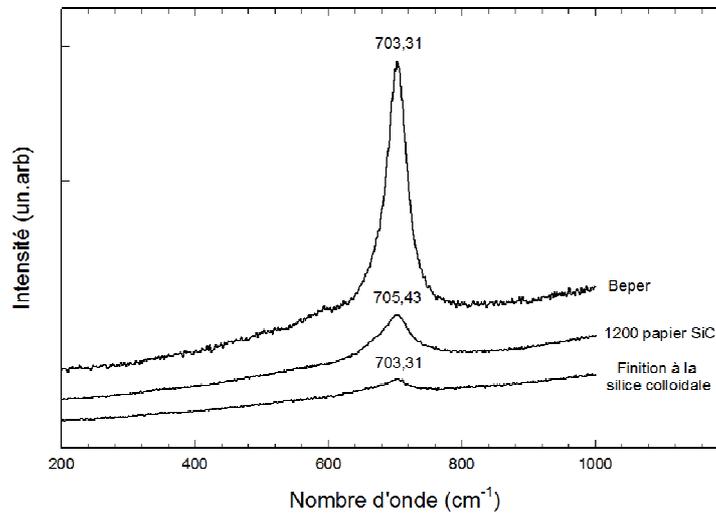


Figure II.23 : Spectres Raman obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$ avec différents états de surface.

La comparaison des aires des pics obtenues pour les différents polissages montre que le polissage électrochimique présente la plus grande aire, puis le polissage au papier 1200 SiC et enfin l'état de surface de finition à la silice colloïdale. Cela pourrait se traduire également par la variation de la quantité de la ferrite de nickel en fonction de l'état de surface.

II.2.5. Caractérisation par XPS

Comme tous les échantillons analysés en XPS présentent des caractéristiques qualitatives très proches, nous présenterons les spectres XPS (général et locaux) que pour l'alliage 600 de polissage 1 μm diamant et oxydé à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$. Par la suite, nous donnerons pour chaque échantillon les énergies de liaison des éléments d'intérêt et les résultats des analyses quantitatives (rapports des éléments).

Le spectre général (Figure II.24) présente les pics photoélectriques (pics des niveaux de cœur) des éléments détectés à la surface de l'échantillon. Les espèces d'intérêt (carbone, oxygène, nickel, chrome et fer) sont observées. Ce spectre montre également la présence des éléments titane, argon et zinc. La présence de l'oxygène révèle qu'une oxydation s'est produite à la surface de cet échantillon. Le titane a été également trouvé par les analyses EDS. Concernant l'argon, il pourrait provenir du milieu d'oxydation. La présence du zinc n'était pas attendue, son origine n'est pas connue pour nous, pour cela nous allons le considérer comme une impureté.

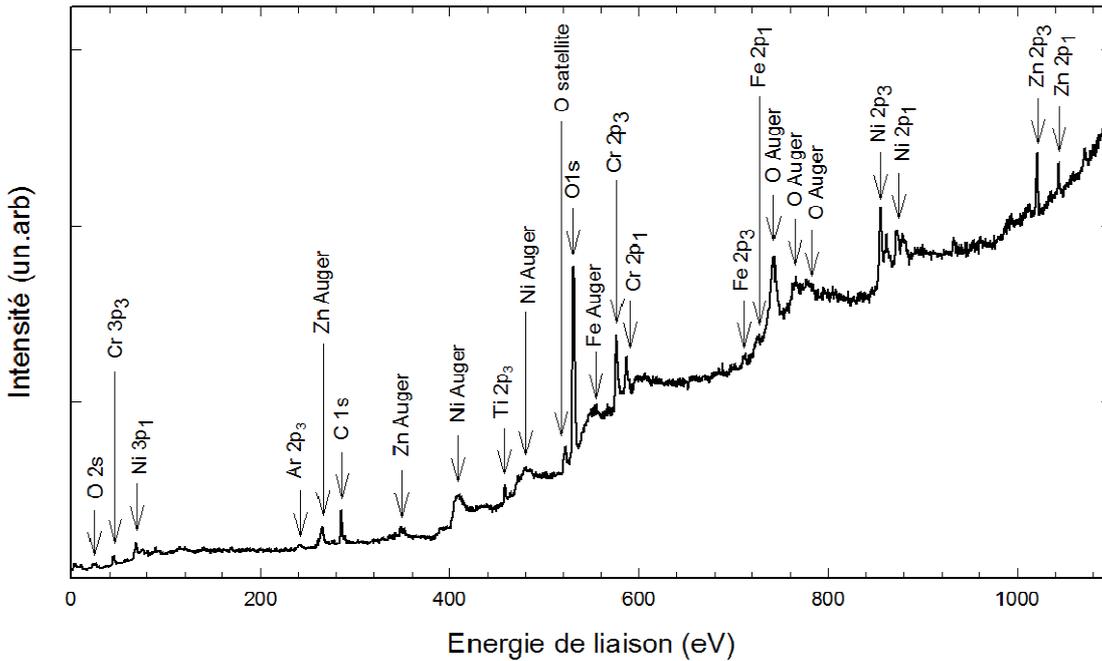


Figure II.24 : Spectre XPS général obtenu pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

En plus, on peut remarquer l'existence de pics satellites et de pics Auger sur le spectre général. Les pics satellites résultent du fait que le rayonnement X de la source n'est pas complètement monochromatique. Concernant les pics Auger, ils représentent les électrons Auger issus du processus de désexcitation de l'ion. En effet, le vide laissé par le départ du photoélectron va être comblé par un électron provenant d'un niveau énergétique plus élevé, ce qui va engendrer une certaine énergie. L'absorption de cette énergie par un électron pourrait causer son éjection de l'ion, c'est ce qu'on appelle l'électron Auger. On note que l'énergie d'un électron Auger est indépendante de celle de la source.

Les énergies de liaison des éléments d'intérêt, déterminées dans la cadre de cette étude, seront comparées avec celles de l'Annexe B. Ces valeurs concernent les niveaux de cœurs les plus intenses (O 1s, Ni 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2}). Certaines de ces énergies de liaisons ont été obtenues en conditions du milieu primaire. Sur cette annexe, sont présentées également les énergies de liaisons des éléments métalliques (Ni⁰, Cr⁰ et Fe⁰).

Le carbone de contamination possède un pic à 285,0 eV. Son spectre spécifique C 1s, détecté dans le spectre général (Figure II.24), est donné dans la Figure II.25. D'après cette figure, le carbone de contamination présente un pic à 285,45 eV. Par conséquent, toutes les énergies de liaison doivent être corrigées par rapport à la valeur de 285,0 eV. Toutes les énergies de liaison présentées ci-dessous sont des énergies corrigées.

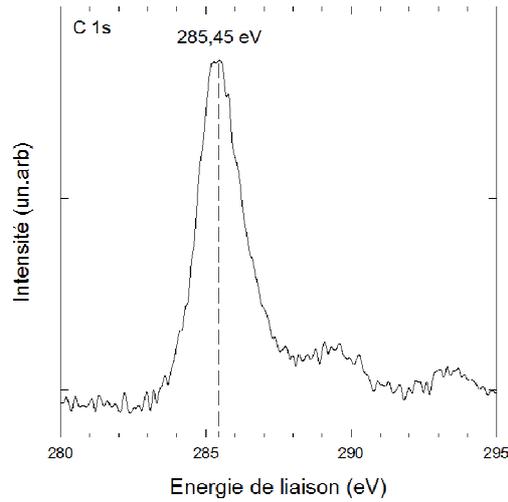


Figure II.25 : Spectre XPS spécifique obtenu pour le niveau de cœur C 1s pour la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

La Figure II.26 présente les spectres spécifiques des niveaux de cœur, les plus intenses de l'oxygène et du nickel. De même pour la Figure II.27, qui montre les pics locaux du chrome et du fer. L'oxygène présente un seul pic à 531 eV. Quant au nickel, il présente le niveau Ni 2p_{3/2} à l'énergie de 855,15 eV et un pic satellite à 861,8 eV. Concernant le chrome, il présente les deux niveaux Cr 2p_{3/2} et Cr 2p_{1/2} avec les énergies 576,67 et 586,36 eV, respectivement. Le rapport signal/bruit du spectre du fer est faible, il présente deux niveaux d'énergie Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2} avec les énergies de 710,95 et 725,15 eV, respectivement.

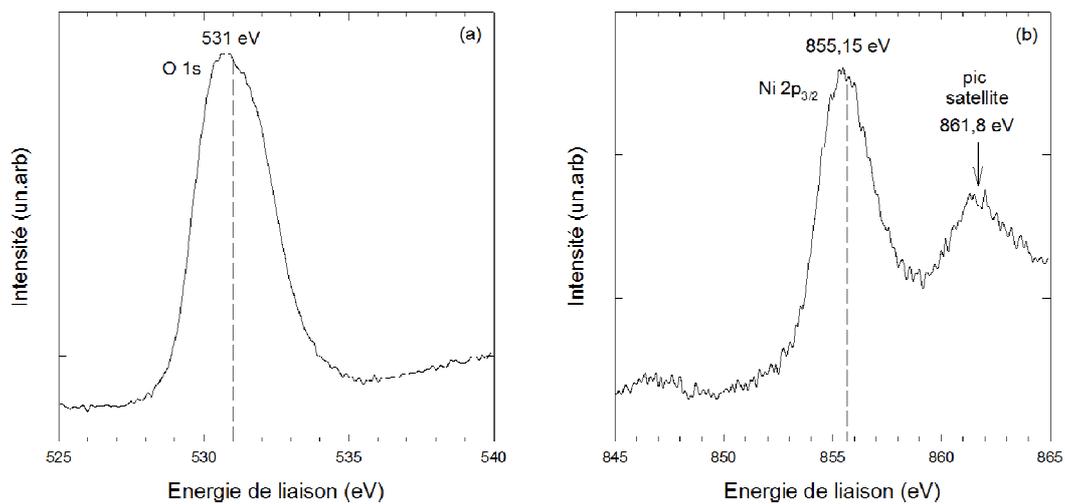


Figure II.26 : Spectres XPS spécifiques obtenus pour les niveaux de cœur (a) O 1s et (b) Ni 2p_{3/2} pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

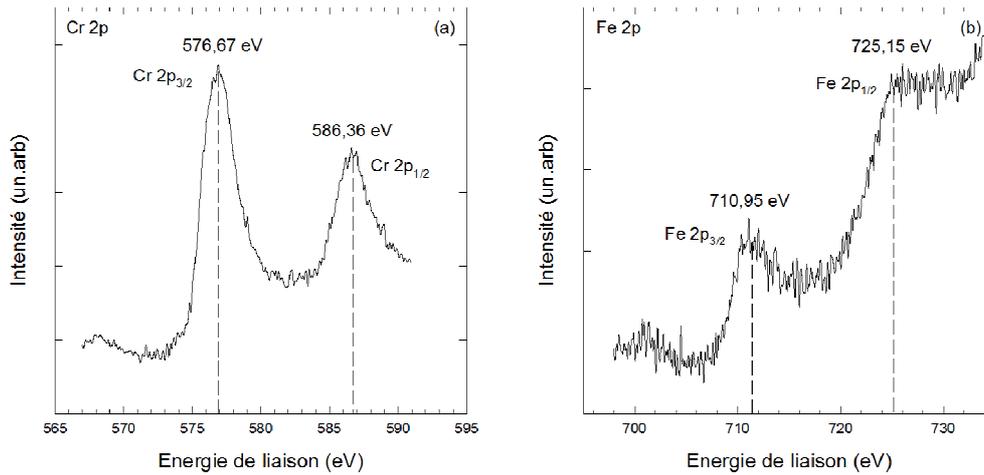


Figure II.27 : Spectres XPS spécifiques obtenus pour les niveaux de cœur (a) Cr 2p et (b) Fe 2p pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

Le Tableau II.3 donne les valeurs des énergies de liaison des niveaux de cœur (O 1s, Ni 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2}) que nous avons déterminées au cours de cette étude. En comparant ces énergies pour chaque élément avec celles de la littérature (Annexe B), nous constatons qu'elles sont assez proches pour les différents composés. D'ailleurs, même les énergies de liaison de la littérature sont aussi très proches entre elles. D'où la difficulté d'identifier les composés qui pourraient être présents. Les énergies de liaison du Tableau II.3 sont compatibles avec la présence de certaines phases telles que la chromine, l'hydroxyde de nickel ou la ferrite de nickel mais sans avoir de confirmation.

Tableau II.3 : Energies de liaison des niveaux de cœur O 1s, Ni 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} obtenus pour les alliages 600 et 690 oxydés en milieu primaire avec différentes conditions.

Alliage	P(H ₂) (bar)	Etat de surface	Energie de liaison (eV)			
			O 1s	Ni 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}	Fe 2p _{3/2}
600	< 0,01	1 μm diamant	531,1	855,05	576,57	711,3
		papier 1200 SiC	531,0	855,5	577,32	711,85
	0,3	1 μm diamant	530,61	855,15	576,67	710,95
		finition à la silice colloïdale	530,61	855,44	577,04	711,67
		Beper	530,51	853,45	576,27	709,97
6,5	1 μm diamant	530,53	855,13	576,95	711,44	
690	< 0,01	1 μm diamant	531,19	856,18	577,35	711,94
	0,3	1 μm diamant	530,9	856,54	577,65	711,99

Le Tableau II.4 résume l'ensemble des rapports Fe/Cr, Ni/Fe et Ni/Cr des échantillons caractérisés en XPS. Rappelons que pour montrer la présence d'une des phases spinelles FeCr₂O₄, NiFe₂O₄ et NiCr₂O₄, ces rapports doivent valoir 0,5. Rappelons également que

l'interprétation de ces rapports est très dépendante de l'homogénéité de la couche d'oxyde parce que les réponses des éléments détectés proviennent de toute la zone analysée (qui comprend la couche interne et la couche externe avec toutes formes possibles (filaments, bâtonnets et cristallites)). Donc, en XPS on analyse tous les éléments de toutes les phases présentes sur l'aire d'analyse et sur une profondeur de 10 nm.

Tableau II.4 : Résumé des rapports Fe/Cr, Ni/Fe et Ni/Cr obtenus pour les alliages 600 et 690 oxydés en milieu primaire avec différentes conditions.

Alliage	P(H ₂) (bar)	Etat de surface	Fe/Cr	Ni/Fe	Ni/Cr
600	< 0,01	1 µm diamant	0,32	0,84	0,27
	0,3	papier 1200 SiC	0,093	6,35	0,59
		1 µm diamant	0,064	4,84	0,31
		finition à la silice colloïdale	0,10	4,96	0,52
		Beper	0,084	5	0,42
	6,5	1 µm diamant	0,09	0,5	0,09
690	< 0,01	1 µm diamant	0,26	2,85	0,76
	0,3	1 µm diamant	0,052	12,29	0,63

D'après les rapports du Tableau II.4 on peut avoir :

- **Le rapport Fe/Cr :** en aucun cas le rapport Fe/Cr n'est égal à 0,5 ; ce qui ne confirme pas la présence d'une phase FeCr₂O₄ homogène et majoritaire. Cependant, on constate que le rapport Fe/Cr concernant la faible pression partielle en hydrogène est plus grand que celui des deux autres pressions partielles en hydrogène (0,3 et 6,5 bar). En plus, ce rapport diminue avec l'augmentation de la pression partielle en hydrogène. Ce qui pourrait être interprété par le fait que l'augmentation de la quantité d'hydrogène favorise soit la présence du chrome ou soit l'absence du fer. A P(H₂) = 0,3 bar, le rapport Fe/Cr pour l'alliage 600 avec différents états de surface est du même ordre de grandeur.
- **Le rapport Ni/Fe :** seul le cas de l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé à P(H₂) = 6,5 bar, présente un rapport Ni/Fe qui vaut 0,5 ; ce qui pourrait être un indice pour la présence du composé NiFe₂O₄. Cependant, en observant la surface de cet échantillon (Figure II.8a), on remarque la présence de cristallites et de bâtonnets. En supposant, que la couche interne de cet échantillon est très riche en chrome et que les bâtonnets ne contiennent ni du nickel ni du fer (ou que ces bâtonnets sont de même composition que les cristallites). Ces cristallites pourraient correspondre à la ferrite de nickel d'après la littérature. On constate aussi que le rapport Ni/Fe passe par un maximum à P(H₂) = 0,3 bar pour l'alliage 600, ce rapport étant du même ordre de grandeur pour les différents états de surface. Pour l'alliage 690, nous n'avons pas

réalisé d'analyse XPS à $P(H_2) = 6,5$ bar, mais les rapports obtenus montrent que celui à 0,3 bar est plus grand que celui à $P(H_2) < 0,01$ bar. Cette évolution des rapports permet de montrer comment l'hydrogène influence les quantités de fer et de nickel.

- **Le rapport Ni/Cr :** les cas qui présentent un rapport Ni/Cr proche de 0,5 sont obtenus à $P(H_2) = 0,3$ bar, pour l'alliage 600 de polissage papier 1200 SiC, finition à la silice colloïdale et électrochimique, et pour l'alliage 690 de polissage 1 μm diamant. La présence du spinelle NiCr_2O_4 pourrait être envisagée si sa quantité est très importante par rapport aux quantités des filaments et des cristallites, qui pourraient correspondre au spinelle NiFe_2O_4 .

Les analyses XPS ont montré la possible présence d'oxydes ou d'hydroxydes sur les surfaces des alliages 600 et 690. La détection du chrome permet de confirmer que les couches externes ne sont pas continues, car cet élément ne se trouve que dans la couche interne. Les énergies de liaison obtenues dans le cadre de cette étude pour l'oxygène, le nickel, le chrome et le fer sont cohérentes avec celles de la littérature. La présence de certaines phases pourrait être envisagée mais sans avoir de confirmation, et cela à cause du nombre important de phases qui pourraient être présentes. De même, il était très difficile ou même impossible de confirmer la présence des phases spinelles par la méthode des rapports des éléments.

II.3. Synthèse

Nous avons caractérisé les couches d'oxydes qui se sont développées sur les alliages base nickel, 600 et 690, en eau primaire simulée. Ces couches étaient obtenues dans des conditions choisies de sorte à avoir les effets des paramètres : pression partielle en hydrogène, état de surface et nature de l'alliage (avec différentes coulées de fabrication pour l'alliage 600). Les résultats obtenus ont permis de tirer un certains nombre de points qui sont :

- Les couches d'oxydes formées sur les alliages 600 et 690 possédaient une structure duplex, composée d'une couche interne continue, uniforme et homogène et d'une couche externe discontinue et non protectrice.
- La morphologie de la couche externe présentait plusieurs formes : cristallites (pyramide, hexagonal, tétragonal), filaments et bâtonnets. Les cristallites étaient présentes dans tous les cas.
- La détermination de la composition chimique des oxydes formés n'était jamais évidente. Plusieurs composés pourraient être présents, tels que la chromine, l'hydroxyde de nickel et les phases spinelles (NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4). Seule la ferrite de nickel a été identifiée clairement dans tous les cas par la spectroscopie Raman.

- Effet de la pression partielle en hydrogène :

- La pression d'hydrogène affecte la morphologie de la couche externe formée sur l'alliage 600. Les cristallites étaient présentes à toutes les pressions tandis que les filaments et bâtonnets n'étaient détectés qu'en présence d'hydrogène (0,3 et 6,5 bar).
- D'après les résultats de diffraction des rayons X en mode rasant, plus de phases d'oxydes étaient détectées à basse pression partielle en hydrogène.
- L'augmentation de la quantité d'hydrogène semble favoriser la diminution de la quantité d'oxyde formé pour l'alliage 600. Ce qui pourrait être interprété comme une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

- Effet de l'état de surface

- Les mêmes morphologies étaient observées pour les différents polissages (filaments et cristallites).
- Les oxydes formés avec les différents états de surface semblent avoir la même composition chimique.

Chapitre III :
Caractérisation photoélectrochimique

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord la technique photoélectrochimique. Ensuite, nous donnerons les résultats de caractérisation photoélectrochimique de l'état choisi comme état de référence. Après, nous présenterons l'analyse en potentiel qui sera consacrée à l'étude de l'influence des paramètres d'étude sur les types de semi-conduction des oxydes formés sur les alliages base nickel en milieu primaire. Plus particulièrement, nous examinerons le type de semi-conduction des couches interne et externe. Enfin, l'étude en énergie sera destinée à la détermination, avec différentes méthodes, des énergies de bandes interdites de ces oxydes. L'attribution de ces gaps sera basée sur leur comparaison avec ceux recensés dans la littérature (Annexe E) et sur les résultats de caractérisation du Chapitre II.

III.1. La technique photoélectrochimique

La technique photoélectrochimique a été développée au laboratoire SIMaP depuis maintenant bientôt 20 ans. Actuellement elle peut être déclinée en ses trois modes d'utilisation, macroscopique, microscopique et mésoscopique. Nous nous concentrerons ici sur le mode macroscopique, seul à avoir été utilisé dans le cadre de cette étude. Notons cependant que le mode microscopique permet de réaliser l'imagerie des oxydes avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre. Quant à la version mésoscopique, elle autorise l'acquisition de spectres en énergie avec une résolution latérale de l'ordre de 50 μm .

III.1.1. Dispositif de caractérisation photoélectrochimique

La caractérisation par la technique photoélectrochimique est basée sur la mesure et l'analyse du photocourant. Son principe consiste à éclairer la couche d'oxyde à caractériser, avec de la lumière monochromatique, et d'en extraire le photocourant par la technique de détection synchrone, appelée également la technique du lock-in. Le photocourant est défini comme la différence entre le courant mesuré sous illumination et celui mesuré à l'obscurité. La Figure III.1 présente le schéma du dispositif de caractérisation photoélectrochimique développé au laboratoire SIMaP. Il comprend les parties suivantes :

1) Les électrodes

- L'électrode de travail est un échantillon d'alliage base nickel (600 ou 690) dont la couche d'oxyde s'est formée en eau primaire simulée.
- L'électrode de référence utilisée est l'électrode au sulfate mercureux (ESM, + 0,650 mV/ESH). Tous les potentiels seront donnés par rapport à cette référence.
- La contre électrode est en platine.

2) L'électrolyte

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de sulfate de sodium 0,1 M dont le pH est fixé à 10 pour garantir la stabilité chimique des matériaux exposés. Ce choix est issu de

l'observation des diagrammes de Pourbaix (Figure III.2), qui montrent que les composés basiques du nickel, du chrome et du fer sont bien stables à ce pH.

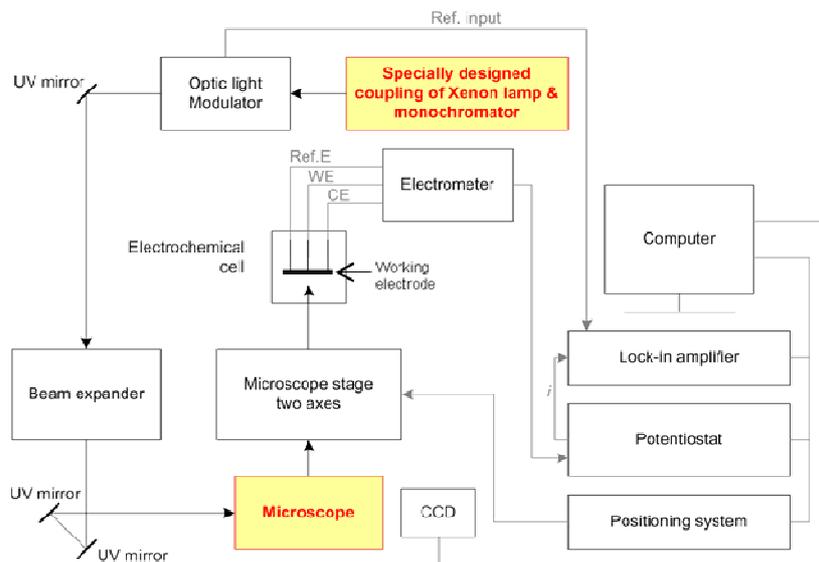


Figure III.1 : Dispositif de caractérisation photoélectrochimique développé au SIMaP.

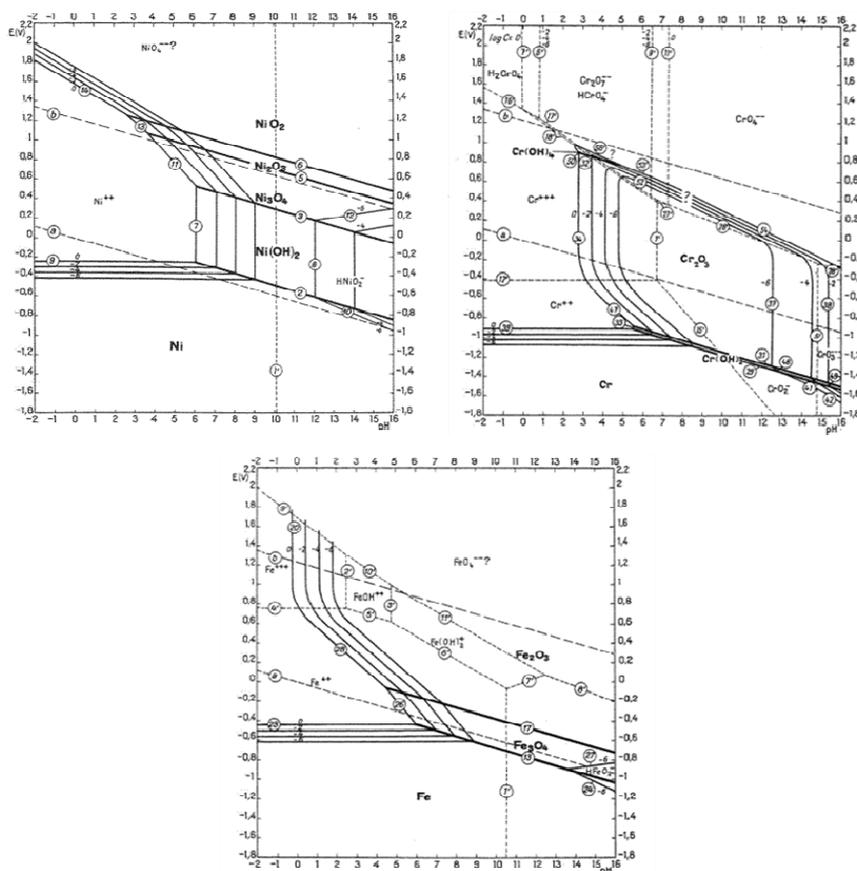


Figure III.2 : Diagrammes de Pourbaix du Ni, Cr et Fe, qui montrent qu'à pH 10 les oxydes et les hydroxydes correspondant à ces éléments sont stables [76].

3) La cellule photoélectrochimique

La Figure III.3 présente la cellule destinée à contenir les différentes électrodes et l'électrolyte pendant les mesures photoélectrochimiques. Elle est elle-même composée de trois parties :

- Le corps de la cellule sous forme cylindrique.
- Une fenêtre en quartz fixée en bas du corps de la cellule. Le passage des photons se fait via cette fenêtre pour atteindre l'échantillon. Fenêtre et échantillon sont en position parallèle. L'utilisation du quartz permet d'avoir une fenêtre très transparente (moins absorbante) vis-à-vis de la lumière, notamment dans l'ultra-violet.
- Un couvercle, en PVC, placé en haut du corps de la cellule, contenant plusieurs rodages qui seront utilisés pour la fixation des électrodes.

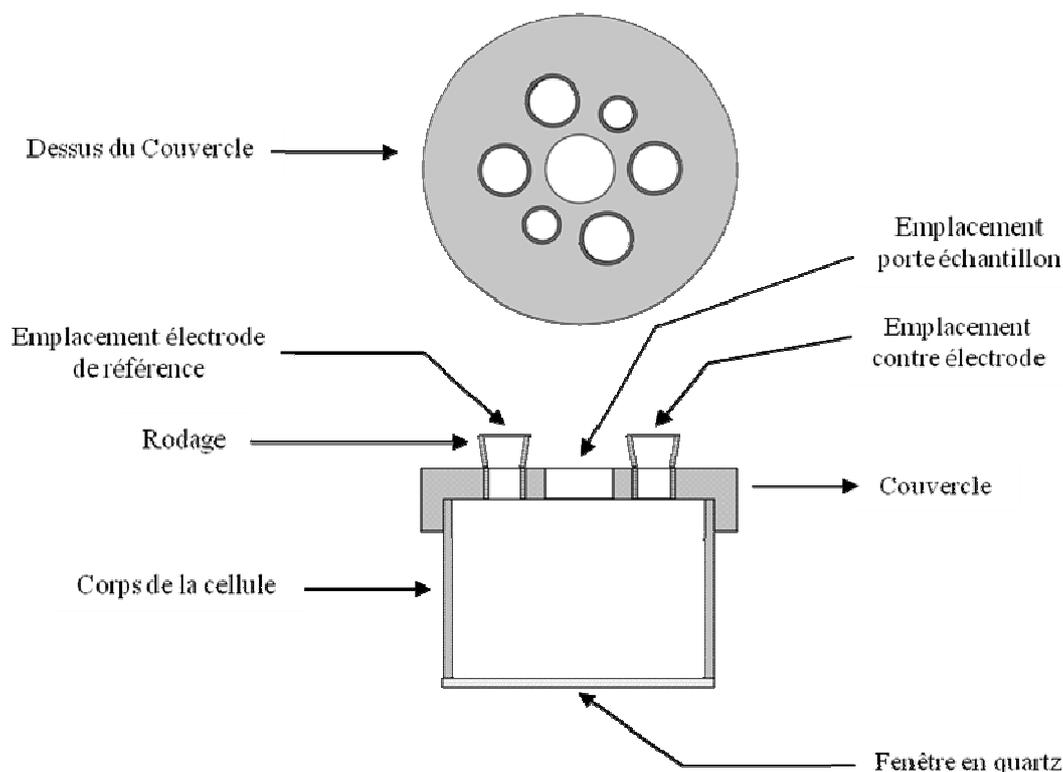


Figure III.3 : Schéma de la cellule photoélectrochimique.

4) Banc optique

Il permet la production de lumière monochromatique et son acheminement vers l'oxyde à caractériser, il comprend plusieurs éléments :

- Une source de lumière blanche constituée d'une lampe à arc xénon (Newport, modèle 6255) d'une puissance de 150 W.
- Un monochromateur à réseau (Newport, modèle 74125) est connecté à la lampe xénon afin de choisir la longueur d'onde de la lumière. Un spectre typique sera enregistré dans le domaine de longueur d'onde compris entre 220 et 800 nm. Notons qu'au-delà de 440 nm, un filtre passe bas est automatiquement positionné sur le banc optique afin d'éliminer le phénomène d'harmonique du second ordre.
- Un ensemble de miroirs, revêtus d'aluminium, dont le coefficient de réflexion est garanti comme étant supérieur à 90% sur la plage 300–700 nm, de lentilles de focalisation en silice fondue (pour limiter l'absorption des ultra-violets) et de diaphragmes permettent d'optimiser le trajet optique. Leurs emplacements sont choisis de façon à optimiser ce trajet et d'avoir un maximum de flux lumineux au niveau de l'échantillon.
- Un hacheur mécanique de lumière (EG&G, modèle 197) est utilisé pour la modulation de la lumière à une certaine fréquence. Cette fréquence est choisie de sorte à avoir un maximum de signal. Dans notre cas, nous avons utilisé la fréquence de 15 Hz.
- Un miroir, placé dans un microscope optique inversé (Olympus IX71), sert à dévier le flux de photons à 90° vers la couche d'oxyde. Le microscope lui-même n'est utilisé que pour les expériences micro et mésoscopique.
- Un mesureur de puissance (Newport, Modèle 1931-C) utilisé pour déterminer le flux de photons de la lumière incidente au niveau de la fenêtre de quartz de la cellule. Il est équipé d'une photodiode en silicium (Newport, modèle 918D-UV-OD3) calibrée dont la réponse spectrale est mémorisée dans une mémoire résidente.

5) Appareils de contrôles et de mesures électriques

- Un potentiostat (EG&G, modèle 273A), équipé avec l'option /92 (interface dédiée aux mesures d'impédance électrochimique) utilisé pour la polarisation du système électrochimique et pour la mesure du courant électrochimique.
- Une détection synchrone (Stanford Instruments, modèle SR830), connectée à la sortie courant de l'interface /92 du potentiostat et à la sortie du signal de référence du hacheur de lumière permet de séparer le photocourant du courant électrochimique total. Elle donne le module et l'angle de déphasage du photocourant par rapport au signal de référence. Rappelons que l'évolution de l'angle de déphasage permet d'avoir des indications sur les inversions de signe du photocourant. Si aucun changement ne se produit, cela peut signifier l'absence de changement dans le signe du photocourant. Par contre, un grand changement de l'angle de déphasage, typiquement 180°, peut indiquer une inversion du signe du photocourant. Le cas d'un changement d'une dizaine de degrés peut indiquer l'apparition ou la disparition de la contribution au photocourant d'un autre composé dans la couche d'oxyde.

6) Interface de commande

Tous les appareils cités ci-dessus, sauf la lampe xénon et le hacheur de lumière, sont pilotés par le micro-ordinateur à travers un logiciel développé au laboratoire. De plus, ce logiciel permet l'acquisition automatique des données. Avant de lancer les expériences, certains paramètres doivent être fixés, tels que la constante de temps de la détection synchrone, qui est choisie en fonction de la période de la modulation et du niveau de bruit dans le signal mesuré. Elle dicte le temps nécessaire pour effectuer une mesure correcte du photocourant. La valeur typique que nous avons utilisée était 10 secondes et le temps nécessaire à l'acquisition d'un point de 60 à 100 secondes.

III.1.2. Protocole expérimental

Les expériences de caractérisations photoélectrochimiques sont des expériences très sensibles et nécessitent d'être faites avec beaucoup de soin. L'objectif principal est la mesure du photocourant avec un minimum de bruit tout en conservant une couche d'oxyde non modifiée. De ce fait, un bon choix des paramètres de mesure s'impose afin d'optimiser la mesure du photocourant.

III.1.2.1. La démarche expérimentale

Dans un premier temps, la couche d'oxydation formée sur la face de l'échantillon qui ne sera pas caractérisée est éliminée pour assurer un contact ohmique, on appelle cette face, « face arrière ». L'échantillon est alors positionné dans son porte-échantillon, face à caractériser (« face avant ») côté électrolyte via un orifice de 5 mm de diamètre correspondant à une aire illuminée de 19,6 mm². La partie mâle du porte-échantillon est alors vissée, une vis en laiton venant au contact de la face arrière pour assurer un contact ohmique. Ajoutons qu'un joint torique ou plat garantit l'étanchéité vis-à-vis de l'électrolyte du contact arrière.

Le porte-échantillon, présenté en Figure III.4, peut alors être positionné dans la cellule, au plus près de la fenêtre optique. Ce dernier est composé de Kel-F, matériau polymère usinable et chimiquement inerte. Ensuite, l'électrolyte, l'électrode de référence et la contre électrode sont placés dans la cellule photoélectrochimique. Cette dernière est alors placée sur un support mobile au sein du dispositif photoélectrochimique. La mobilité de ce support permet de contrôler l'endroit exact de l'impact du faisceau de lumière incident sur l'échantillon et d'assurer la perpendicularité du faisceau à l'échantillon.

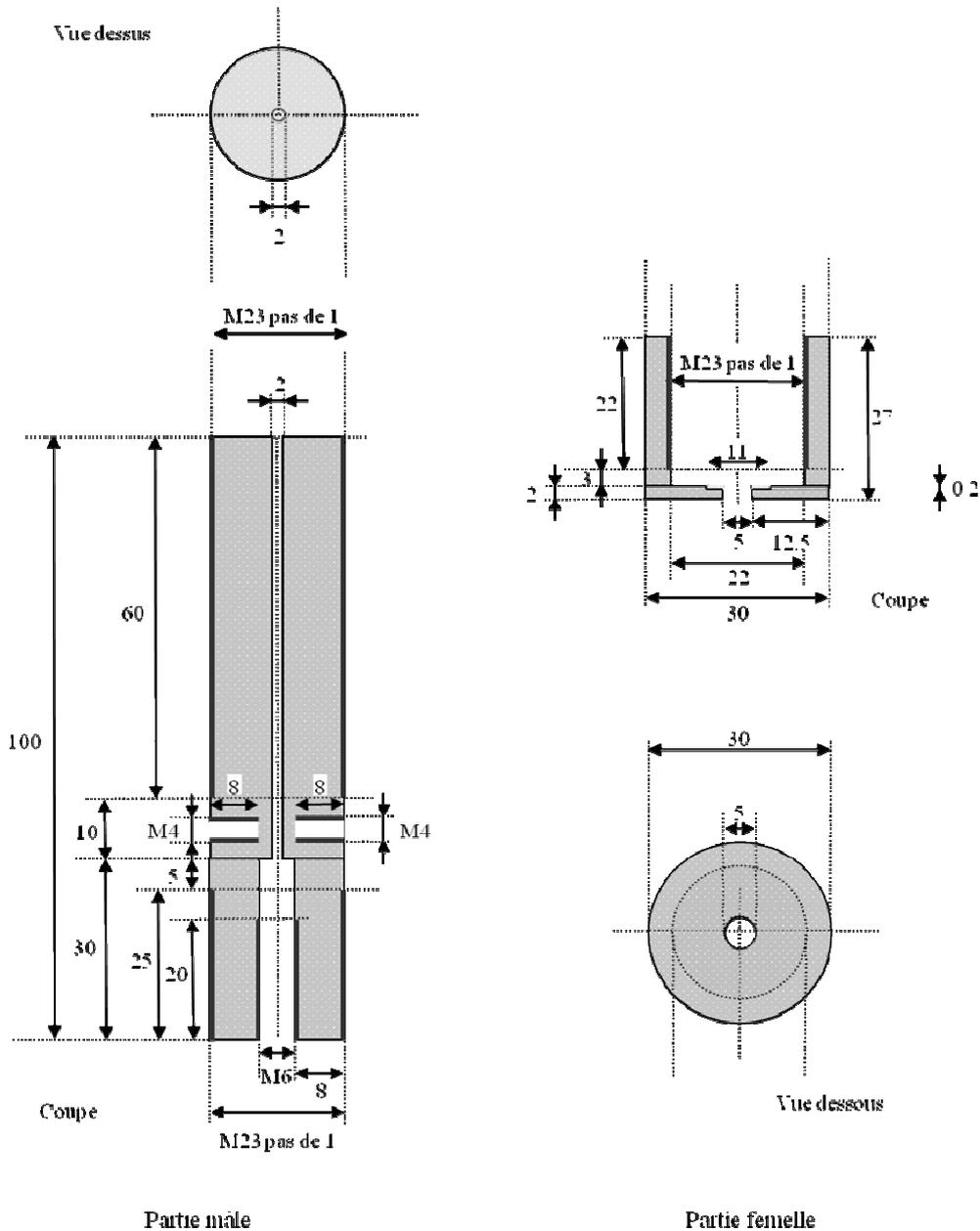
Une première mesure consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail après son immersion dans l'électrolyte. Ce potentiel, mesuré en circuit ouvert, est appelé potentiel d'abandon. Sa mesure se fait lorsque le système électrochimique est stable, ce qui nécessite un certain temps d'attente. Deux autres types de mesures peuvent être faits :

- L'évolution du photocourant en fonction du potentiel à une énergie lumineuse fixée (longueur d'onde fixée). Cette mesure permet en principe de déterminer le type de

semi-conduction (via le signe du photocourant) et d'estimer le potentiel de bandes plates, i.e. le potentiel d'apparition du photocourant.

- L'évolution du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse (la longueur d'onde) à potentiel fixé. Cette mesure permet d'estimer les énergies de bandes interdites, E_g , des composantes de la couche.

Toutes les mesures photoélectrochimiques ont été effectuées à température ambiante.



La Figure III.4 : Schéma du porte échantillon (parties mâle et femelle).

III.1.2.2. Conditions de mesure des courbes photocourant-potentiel

Pour réaliser le suivi du photocourant en fonction du potentiel il faut fixer deux paramètres, la plage de potentiel explorable et les énergies auxquelles s'effectuera ce suivi. L'intervalle de potentiel explorable se fixe d'après les valeurs du courant électrochimique. Ce dernier doit-être le plus faible possible afin d'éviter toute modification électrochimique potentielle de la couche d'oxyde et d'éviter la formation de bulles d'oxygène et/ou d'hydrogène qui peuvent affecter le flux de photons. Ainsi, pour déterminer les bornes de l'intervalle du potentiel explorable, on polarise successivement l'échantillon dans les deux directions, anodique et cathodique, par rapport au potentiel d'abandon et on mesure les valeurs stables du courant électrochimique. Typiquement, ces analyses préliminaires ont conduit à sélectionner l'intervalle de -1000 à $+400$ mV/ESM, dans lequel le courant électrochimique global restait inférieur à $1 \mu\text{A}$ en valeur absolue. La Figure III.5 montre l'évolution du courant électrochimique en fonction du potentiel appliqué dans la zone où ce dernier présente un signal de grande stabilité.

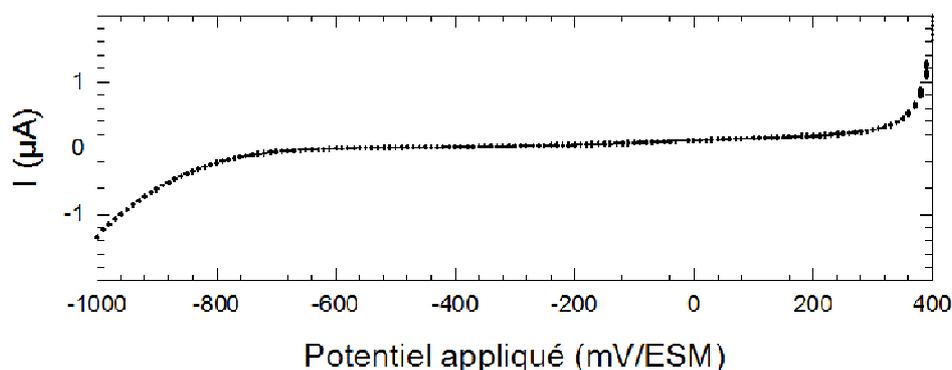


Figure III.5 : Evolution typique du courant électrochimique en fonction du potentiel appliqué (à l'obscurité) pour les échantillons de notre étude.

Concernant les énergies utilisées pour enregistrer les voltammogrammes, nous avons choisi six valeurs, en tenant compte des énergies de bandes interdites des oxydes binaires, ternaires et hydroxydes des éléments principaux (Ni, Cr et Fe), qui peuvent se former sur les alliages 600 et 690. L'Annexe E regroupe des exemples de ces énergies de bandes interdites issues de la littérature. De plus, ces énergies sont choisies avec des intervalles réguliers dans la plage de gap considérée. Les valeurs des énergies choisies sont : 2,50 ; 2,90 ; 3,41 ; 3,71 ; 4,19 et 5,21 eV.

L'enregistrement du photocourant, I_{ph} , en fonction du potentiel se fait en faisant varier le potentiel par pas de 10 mV par minute. A chaque valeur du potentiel s'effectue la mesure du photocourant pour chaque énergie avec un délai d'attente de 30 secondes à chaque changement de longueur d'onde.

III.1.2.3. Conditions de mesure des courbes photocourant-énergie

L'évolution du photocourant en fonction de l'énergie se fait à potentiel constant. L'intervalle d'énergie balayé est entre 1,50 et 5,50 eV, avec le plus souvent un pas de 1 nm en longueur d'onde. Le délai d'attente entre deux mesures de photocourant (deux valeurs de la longueur d'onde) est de 30 secondes. Le choix de la valeur du potentiel est très important dans l'étude en énergie, parce qu'il influe sur les valeurs relatives des différentes contributions au photocourant. Au cours de nos caractérisations photoélectrochimiques nous avons fixé le potentiel de différentes façons. La première consistait à choisir le potentiel où le photocourant était maximal (i.e. présentait un maximum du rapport signal/bruit). Dans d'autres expériences, nous avons mesuré des spectres en énergie en faisant varier le potentiel par pas de 100 mV de + 400 à - 1000 mV/ESM, en prenant soin d'attendre après chaque changement de potentiel, la stabilisation du système avant de mesurer sa réponse en énergie.

Etant donné que la lampe xénon ne délivre pas le même flux de photons dans tout l'intervalle d'énergie (longueur d'onde) de son spectre d'émission, le photocourant brut de mesure doit être corrigé pour être rapporté à un même flux de photons, i.e. pour pouvoir accéder à une valeur proportionnelle au rendement quantique. Pour effectuer la correction du photocourant brut, il est nécessaire de connaître le flux de photons atteignant l'échantillon pour chaque longueur d'onde, $\varphi(\lambda)$. Cela est réalisé grâce au mesureur de puissance. Au moment de la mesure du flux de photons, la photodiode est placée à la même position que l'échantillon.

Une fois le flux de photons obtenu, il est normalisé à son maximum pour obtenir ce qu'on appelle le spectre de lampe, $\varphi(\lambda)/\varphi_{\max} = f(\lambda)$. Avant d'effectuer l'enregistrement du spectre de lampe, il est nécessaire d'enregistrer la valeur de la puissance de la lumière à une longueur d'onde donnée avec le mesureur de puissance. Cela, permettra de remonter si nécessaire au flux de photons réel, par exemple pour comparer des résultats obtenus à des intervalles de temps importants, i.e. à différents stades de vieillissement de la lampe xénon. Par exemple, la Figure III.6 présente un spectre de lampe typique, qui doit être régulièrement mesuré donc, avant de faire les mesures photoélectrochimiques, à cause du vieillissement de la lampe, ou du changement du trajet optique. D'après cette figure, le flux de photons normalisé présente un maximum de flux à 468 nm. A 440 nm on observe une diminution brusque du flux de photons normalisé qui correspond à la mise en place automatique du filtre (filtre passe bas déjà évoqué dans ce Chapitre et qui permet d'éliminer le phénomène d'harmonique du second ordre).

Le photocourant corrigé, $I_{\text{ph}}^*(\lambda)$, est alors obtenu par la division du photocourant brut de mesure, $I_{\text{ph}}(\lambda)$, par le spectre de lampe, $\varphi(\lambda)/\varphi_{\max}$. Le photocourant corrigé est alors proportionnel au rendement quantique, η , que l'on définit comme étant le nombre d'électrons participant réellement au photocourant sur le nombre de photons incidents. La Figure III.7 présente un exemple de correction pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures)

à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Le spectre d'énergie est obtenu à -400 mV/ESM. Sur cette figure on voit bien comment la forme du photocourant corrigé change par rapport à la forme du photocourant non corrigé.

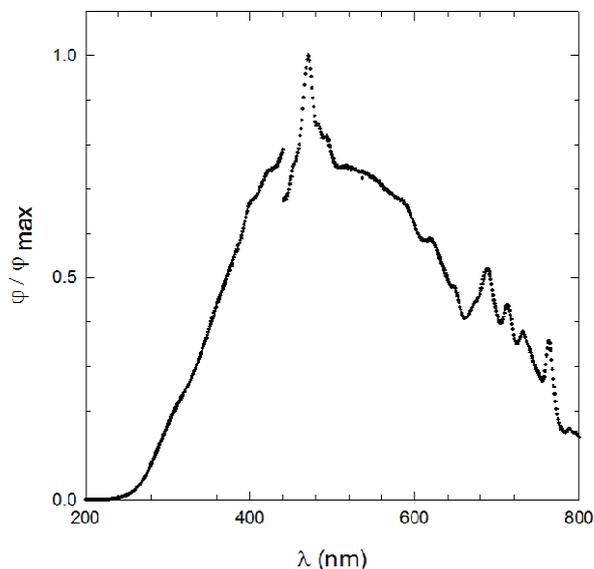


Figure III.6 : Spectre de la lampe xénon de puissance 150 W.

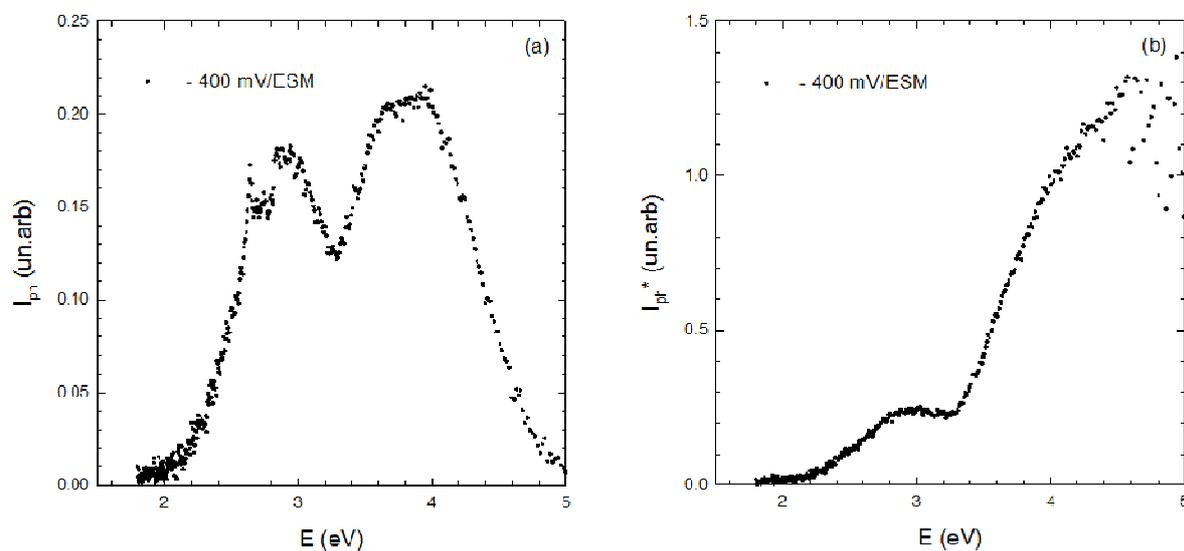


Figure III.7 : Exemple de correction du photocourant brut par un spectre de lampe xénon, obtenu pour un alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, (a) photocourant brut (I_{ph}), (b) photocourant corrigé (I_{ph}^*).

III.2. Caractérisation photoélectrochimique de référence

Nous avons choisi de présenter les résultats de caractérisation photoélectrochimique pour un état pris comme état de référence, puis nous élargirons notre étude aux autres paramètres. L'état de référence concerne l'alliage 600 (coulée WF422), de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire simulé (autoclave en titane, durée 500 heures, température d'oxydation 325°C). Ce choix est motivé par le fait que ces conditions sont proches de celles du fonctionnement du milieu primaire des REP et qu'à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar l'alliage 600 présente un maximum de sensibilité à la corrosion sous contrainte à 360°C [14].

III.2.1. Photocaractéristiques en potentiel

Nous présenterons dans les photocaractéristiques en potentiel de l'état de référence les évolutions en fonction du potentiel appliqué du photocourant, du photocourant normalisé à son maximum (en échelle logarithmique) et de l'angle de déphasage. Notons que le potentiel d'abandon mesuré dans ce cas est de -580 mV/ESM.

La Figure III.8 présente la photocaractéristique en potentiel pour l'énergie la plus basse testée, $E = 2,50$ eV. D'après cette figure, dans l'intervalle de potentiel entre -1000 et -300 mV/ESM le photocourant est quasiment nul, il ne commence à apparaître que vers -300 mV/ESM (Figure III.8a). L'instabilité de l'angle de déphasage témoigne du niveau de bruit très élevé dans cette plage de potentiel et confirme l'absence de photocourant (Figure III.8c). A partir de -300 mV/ESM, le photocourant augmente jusqu'à une valeur maximum (vers $+100$ mV/ESM), puis diminue. Ce comportement du photocourant est accompagné par un angle de déphasage stable et proche de zéro (Figure III.8c), ce qui suggère le non changement du signe du photocourant dans cet intervalle de potentiel, de -300 à $+400$ mV/ESM. Cette constatation, apparition d'un photocourant croissant aux potentiels anodiques associé à la stabilité de l'angle de déphasage, permet de conclure que les oxydes signés à basse énergie, $E = 2,50$ eV, sont des semi-conducteurs de type-n (photocourant positif).

Pour les plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, le comportement est différent (Figure III.9). Un changement rapide de l'angle de déphasage, d'environ 120° , est observé (Figure III.9c), ce qui semble correspondre à une inversion du signe du photocourant. De plus, des photocourants cathodiques et anodiques sont enregistrés de part et d'autre de la valeur de potentiel de -800 mV/ESM, ce potentiel correspond aux minima des photocourants et également aux changements des angles de déphasage, (Figure III.9a et III.9c, respectivement). Les courbes des photocourants, normalisées et présentées en échelle logarithmique (Figure III.9b), montrent qu'elles ont une forme symétrique en forme de V. En plus, elles confirment la présence des minima des photocourants aux alentours du potentiel de -800 mV/ESM. Ce type de comportement est caractéristique de celui d'un semi-conducteur proche de l'isolant pour les oxydes signés aux hautes énergies [77]. De plus, les courbes des photocourants normalisées sont quasi superposables, et un maximum de photocourant y est observé vers $+100$ mV/ESM.

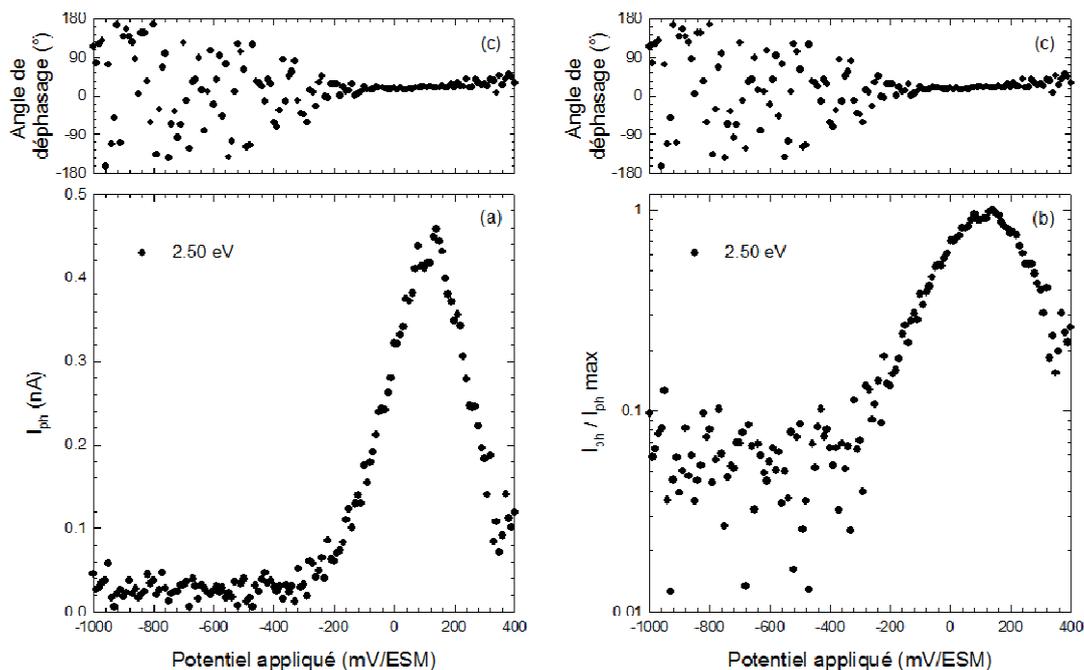


Figure III.8 : Photocaracteristiques en potentiel à basse énergie, $E = 2,50 \text{ eV}$, de l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$.

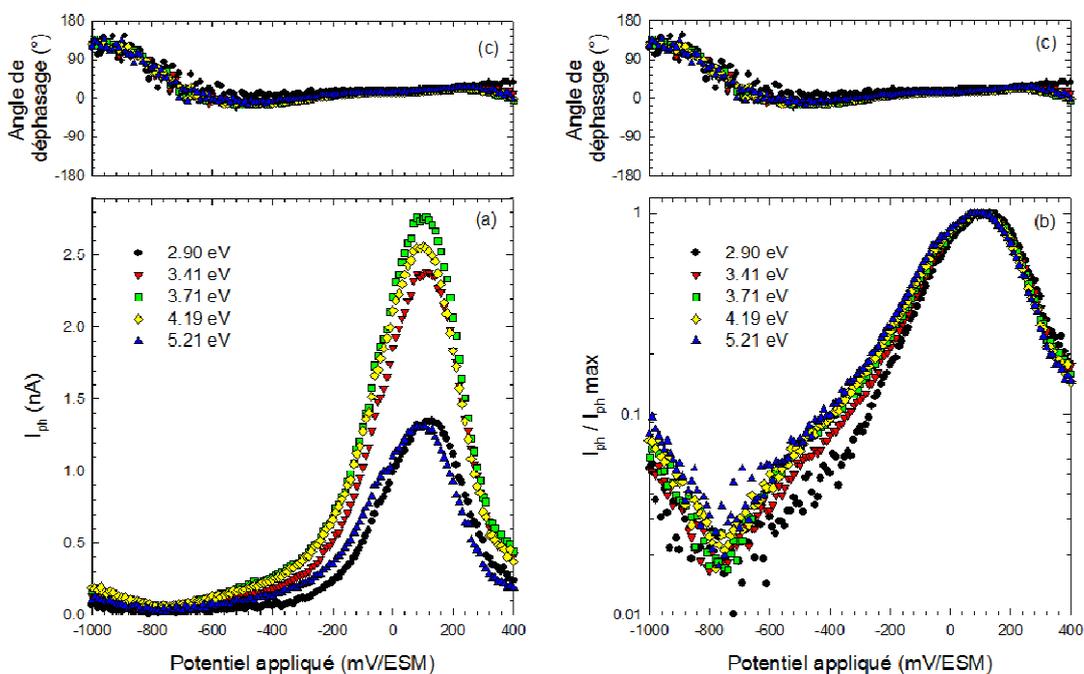


Figure III.9 : Photocaracteristiques en potentiel aux hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21 \text{ eV}$, de l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$.

La présence d'un maximum sur les courbes du photocourant en fonction du potentiel est inhabituelle pour les semi-conducteurs. Cependant, cette caractéristique a été déjà observée sur des films passifs ou couches d'oxydes minces [78–80] ou au cours d'études de spectroscopie de photocourants modulés [61] sur des films passifs formés sur le fer. Ce maximum a été attribué aux effets de recombinaison de surface des porteurs de charges électroniques. Cependant, considérons la forme presque gaussienne souvent observée pour les pics des photocourants, il est également possible de considérer que les changements de potentiel induisent des changements dans l'occupation électronique des états de surface. En outre, l'introduction de nouveaux centres de recombinaison de paires électron-trou de surface, peut induire un déplacement des bords de bandes de valence et de conduction de surface par rapport à la distribution d'énergie gaussienne des états électroniques localisés sur les espèces rédox dans l'électrolyte. Ce déplacement va engendrer des changements dans les courbures de bandes du semi-conducteur, dans la différence d'énergie ΔE (i.e. potentiel) entre les bords de bandes de conduction et de valence et les niveaux d'énergie électronique des espèces Red et Ox participant au transfert d'électrons ou de trous photogénérés. Selon la théorie de transfert d'électron/trou à l'interface semi-conducteur/électrolyte, les courants correspondant à ces transferts sont proportionnels à la densité des porteurs de charges mobiles à la surface du semi-conducteur (qui dépendent exponentiellement de la courbure de bande dans la région de charge d'espace) mais dépendent de façon gaussienne de ΔE .

Ce maximum de photocourant a toujours été observé lors de l'étude en potentiel. Cependant, la description des réactions photoélectrochimiques ne constitue pas l'intérêt principal du présent travail, dans ce qui suit, les courbes montrant la dépendance du photocourant avec le potentiel appliqué seront présentées seulement jusqu'au potentiel $V = 0$ mV/ESM.

Les analyses EDS et XPS, présentées au Chapitre II, ont détecté du titane avec la présence de l'oxygène. Par conséquent, on pourrait penser à l'oxyde de titane. Pour ce composé, les énergies de bandes interdites sont de 2,95 eV pour TiO₂ rutile et de 3,20 eV pour TiO₂ anatase [81]. Comme par ailleurs l'oxyde de titane ne présente pas de semi-conduction de type-p ou proche de l'isolant, nous ne le prendrons pas en compte lors de nos analyses des résultats photoélectrochimiques.

Dans le but d'estimer le potentiel de bandes plates pour la basse énergie, $E = 2,50$ eV, nous avons tracé l'évolution de I_{ph}^2 en fonction du potentiel appliqué (Figure III.10). Entre -200 et $+100$ mV/ESM l'allure de la courbe est une droite dont l'intersection (par extrapolation) de I_{ph}^2 avec l'axe des abscisses donne la valeur $V_{BP} = -200$ mV/ESM.

Pour les plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, le potentiel de bandes plates est près de l'intersection des branches anodique et cathodique. En première approximation, nous prendrons donc le potentiel de bandes plates correspondant à ces hautes énergies comme le potentiel de minimum de photocourant, $V_{BP} = -800$ mV/ESM (Figure III.9).

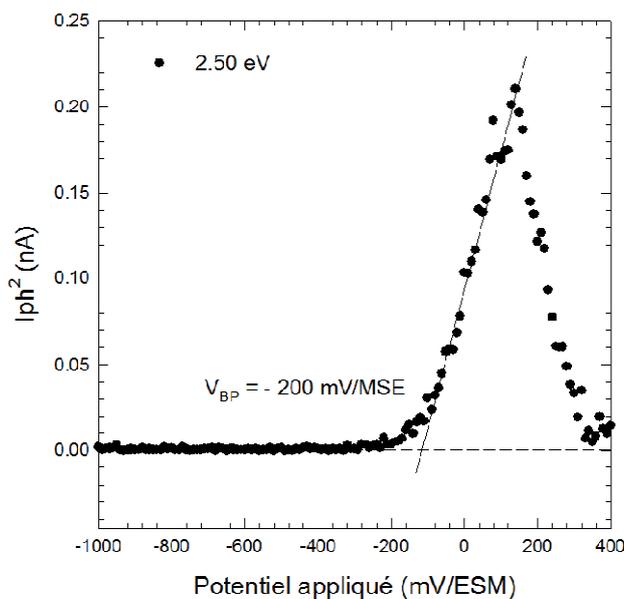


Figure III.10 : Evolution du I_{ph}^2 en fonction du potentiel appliqué à la basse énergie, $E = 2,50$ eV, de l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

En résumé, l'étude en potentiel de l'état de référence a révélé le type de semi-conduction des oxydes formés sur l'alliage 600. Cela nous permet d'avoir une idée sur la nature des défauts ponctuels présents dans ces oxydes. Ainsi, on peut suggérer que les oxydes contribuant au photocourant :

- A $E = 2,50$ eV : les défauts ponctuels sont ceux du type-n qui sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels du métal.
- Pour $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV : les oxydes sont proches de l'isolant, donc ils sont proches de la stœchiométrie. Les défauts ponctuels sont, ceux des type-n et type-p, les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels du métal (type-n) et les lacunes de métal et/ou l'oxygène interstitiel (type-p).

III.2.2. Photocaractéristiques en énergie

Pour les photocaractéristiques en énergie de l'état de référence, on présentera les évolutions du photocourant corrigé, la transformée linéaire et l'angle de déphasage en fonction de l'énergie. Rappelons que la transformée linéaire est la relation où le rendement quantique du photocourant dépend du coefficient d'absorption de la lumière. Cette relation permet de déterminer l'énergie de bande interdite, E_g . Pour une transition indirecte ($n = 2$) on obtient la relation suivante (déjà présentée et détaillée en Chapitre I) :

$$(\eta \cdot h\nu)^{1/2} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

Où : η est le rendement quantique

La Figure III.11 présente une photoréponse en énergie obtenue au potentiel de + 200 mV/ESM. Le photocourant devient détectable approximativement vers 2 eV (Figure III.11a). L'analyse de la transformée linéaire, donnée dans la Figure III.11b, permet de mettre en évidence deux parties linéaires dont la séparation est un peu difficile, ce qui signifie la présence de deux contributions au minimum. La première contribution est à basse énergie, l'extrapolation de $(I_{ph}^* \cdot h\nu)^{1/2}$ à 0 donne un gap d'environ 2,0 à 2,1 eV selon le niveau de bruit considéré. Concernant la deuxième contribution, elle correspond à un gap de valeur plus élevée d'environ 2,60 eV. L'absence de, ou de faible, changement de l'angle de déphasage ne facilite pas la distinction entre ces deux contributions. En revanche, cela suggère qu'à ce potentiel, ces deux contributions sont de même signe (Figure III.11c).

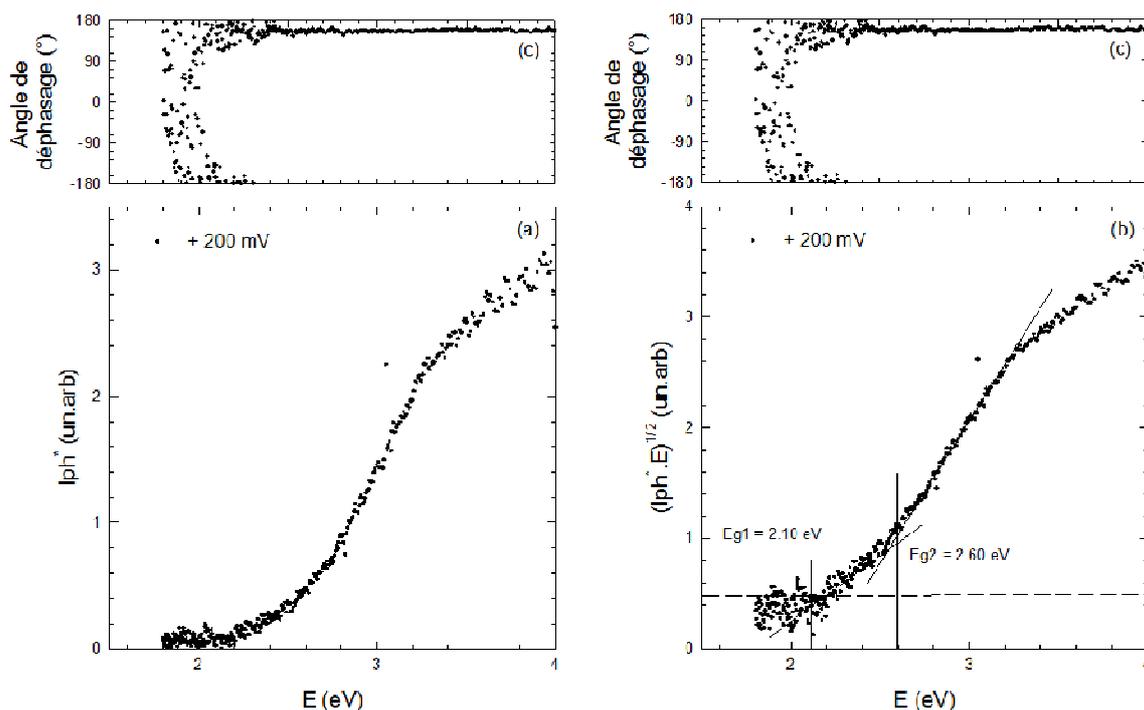


Figure III.11 : Photocaractéristiques en énergie, obtenues à + 200 mV/ESM, de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

Une deuxième photocaractéristique a été obtenue à + 100 mV/ESM (Figure III.12). Vers $E = 3$ eV, un changement d'angle de déphasage d'une dizaine de degré est observé (Figure III.12a). Ce changement confirme la présence d'un autre composant. De plus,

l'analyse de la transformée linéaire (Figure III.12b) pour ce potentiel montre la présence de deux contributions au minimum, la première à basse énergie d'environ 2,10 eV et la deuxième à plus haute énergie au alentour de 3,10 eV. On notera par ailleurs que, dans les transformées linéaires les ruptures de pentes à 2,60 eV et 3,10 eV sont de sens opposé à + 200 mV/ESM (Figure III.12a) et + 100 mV/ESM (Figure III.12b).

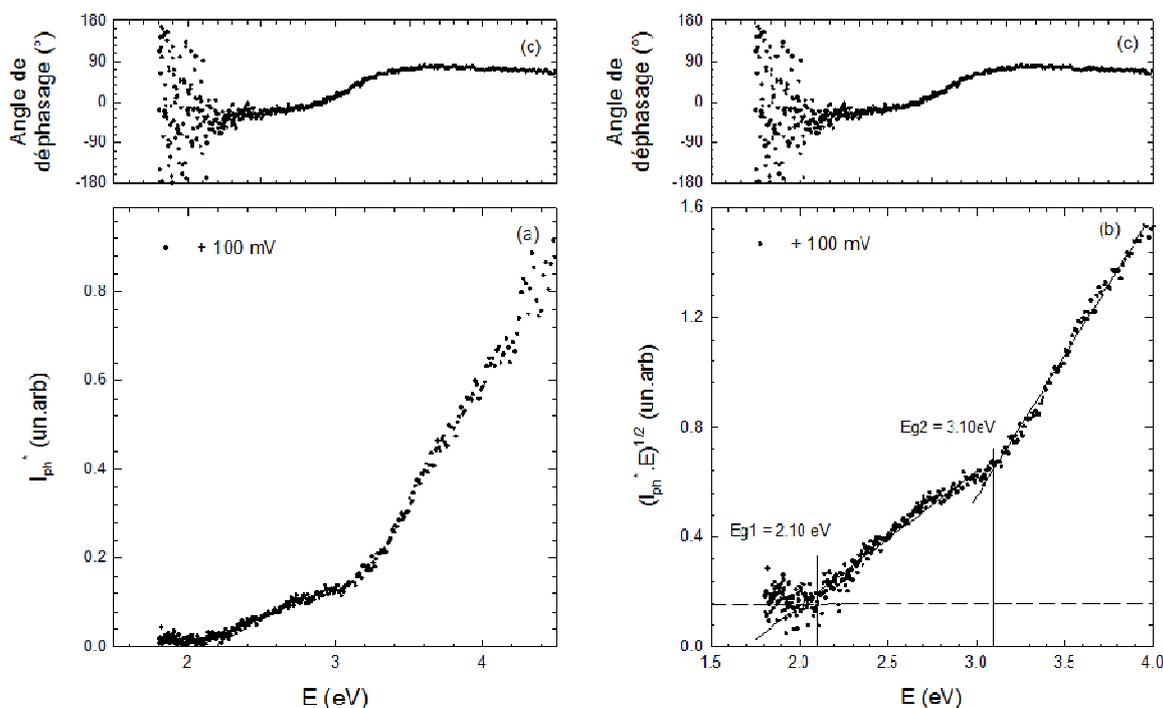


Figure III.12 : Photocaracteristiques en énergie, obtenues à + 100 mV/ESM, de l'alliage 600, de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

Quel que soit le potentiel choisi, chaque spectre en énergie présente à minima deux contributions, une à basse énergie et l'autre à plus haute énergie. Trois énergies de bandes interdites (2,10 ; 2,60 et 3,10 eV) potentielles sont détectées pour ce cas de référence.

III.3. Etude en potentiel

Nous présenterons, dans ce paragraphe consacré à l'étude des photocaracteristiques en potentiel, les évolutions du photocourant normalisé à son maximum et de l'angle de déphasage en fonction du potentiel appliqué. L'influence sur ces photocaracteristiques des paramètres de l'étude sera examinée. Pour l'alliage 600, les résultats présentés concernent principalement les coulées WF422 et WF675 (pour le polissage électrochimique).

III.3.1. Effet de l'état de surface

L'étude de l'influence de l'état de surface ne concerne que l'alliage 600 oxydé dans l'eau primaire simulée à $P(H_2) = 0,3$ bar. Les photocaractéristiques en potentiel des échantillons polis au papier 1200 SiC, par voie électrochimique (Beper) et par pâte diamantée ($1 \mu\text{m}$) diamant avec finition à la silice colloïdale, sont présentées dans les Figures III.13, III.14 et III.15, respectivement. En comparant ces résultats à ceux obtenus pour l'alliage 600 poli au grade $1 \mu\text{m}$ diamant (état de référence), on note que les résultats obtenus sont très similaires.

Un comportement de type-n est observé à faible énergie, $E = 2,50$ eV. Les angles de déphasage ne deviennent stables qu'aux potentiels anodiques appliqués à partir de -400 , -400 et -500 mV/ESM pour les états de surface papier 1200 SiC, électrochimique et la finition à la silice colloïdale (Figures III.13b, III.14b et III.15b). Les photocourants correspondant à ces zones stables d'angles de déphasage, augmentent continuellement avec les potentiels appliqués, correspondant donc à des photocourants anodiques (Figures III.13a, III.14a et III.15a).

Pour ce qui est des courbes obtenues aux énergies plus élevées, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, le comportement proche de l'isolant est constaté. Des photocourants anodiques et cathodiques d'allure symétrique en forme de V sont enregistrés pour les polissages au papier 1200 SiC, électrochimique et la finition à la silice colloïdale (Figures III.13c, III.14c et III.15c, respectivement). De plus, des changements importants dans les angles de déphasage sont observés; 150 , 110 et 130° pour les différents états de surface (Figures III.13d, III.14d et III.15d). Cependant, les potentiels correspondant aux minimums de photocourants ne sont pas tout à fait les mêmes pour les différents états de surface. Pour l'échantillon poli avec du papier 1200 SiC, les minimums des photocourants sont à environ -800 mV/ESM tandis que pour les échantillons de polissage électrochimique et de finition à la silice colloïdale ils sont aux alentours de -700 mV/ESM. La différence est toutefois trop faible pour être considérée comme effective sans aucun doute.

Nous avons choisi de comparer les photocourants, obtenus pour les différents états de surface, dans la partie cathodique (-1000 mV/ESM) et dans la partie anodique (0 mV/ESM) de la plage de potentiel exploitée. A -1000 mV/ESM, le photocourant mesuré à $E = 2,50$ eV, ne sera pas représenté car le signal est réduit au bruit. Les comparaisons des photocourants mesurés aux potentiels de -1000 et 0 mV/ESM, pour toutes les conditions de surface de l'alliage 600 sont données dans les Figures III.16 et III.17, respectivement. A -1000 mV/ESM, l'échantillon de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant avec finition à la silice colloïdale présente les valeurs de photocourants les plus élevées par rapport aux autres états de surface $1 \mu\text{m}$ diamant, papier 1200 SiC et électrochimique, qui eux ont des valeurs de photocourants assez proches. Dans le cas des photocourants enregistrés à 0 mV/ESM, quel que soit le type de polissage appliqué à l'échantillon, leurs valeurs sont très voisines.

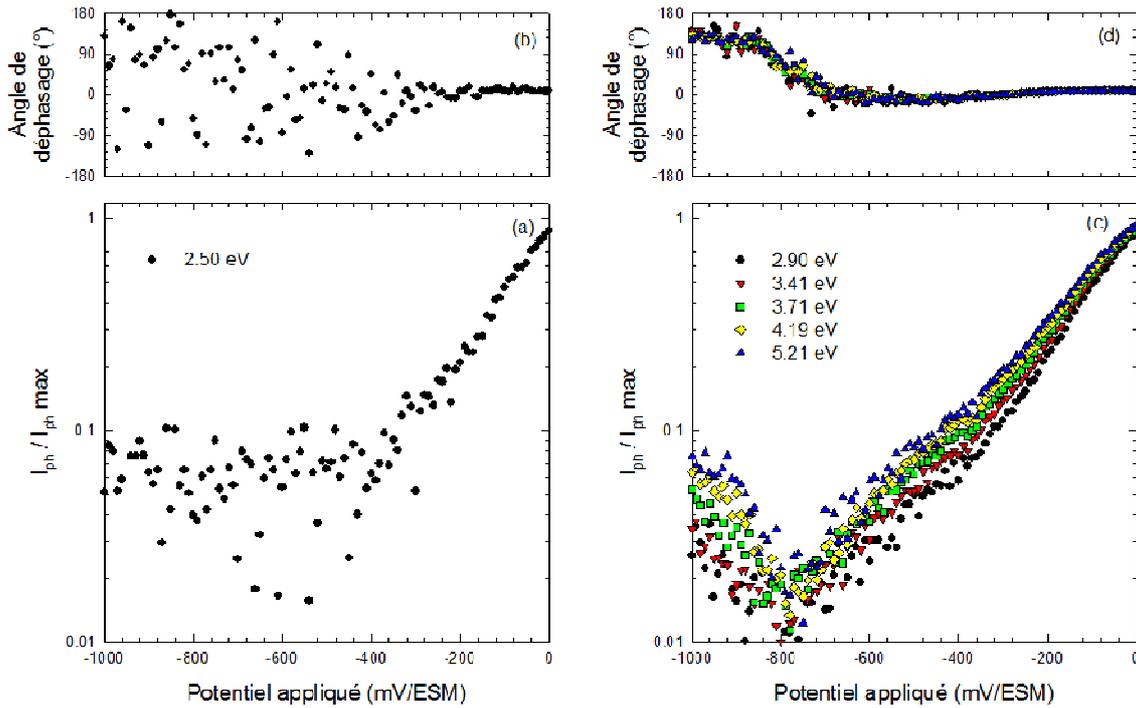


Figure III.13 : Photocaracteristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage au papier 1200 SiC, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

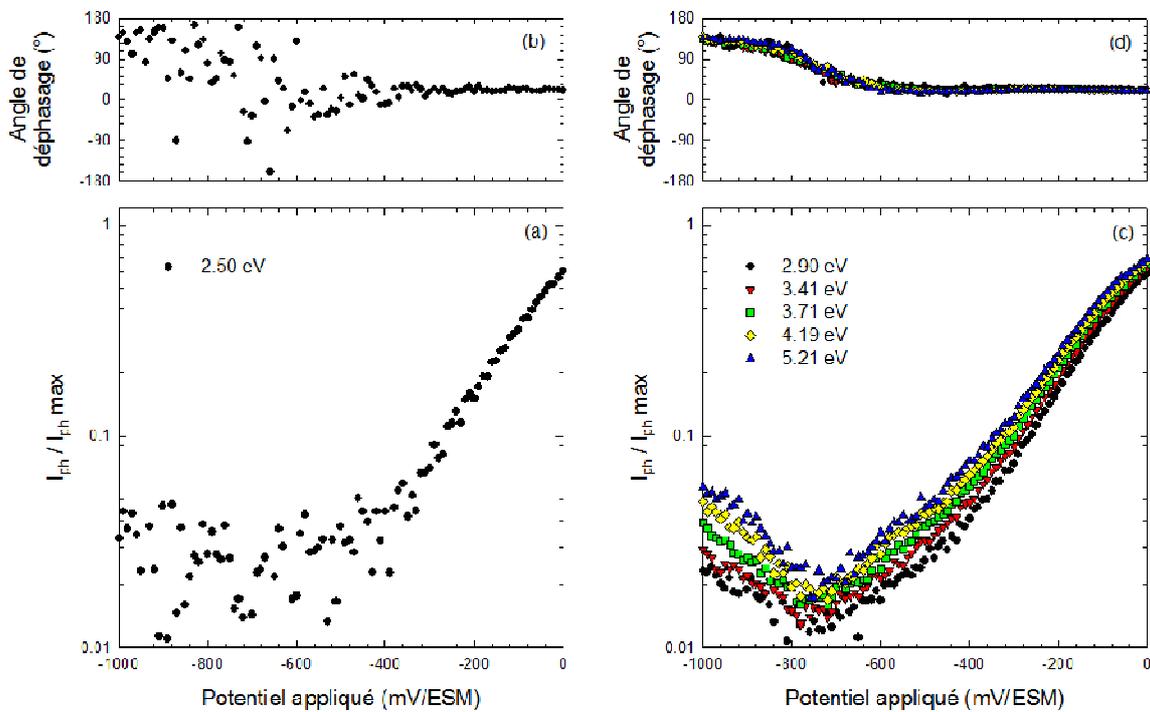


Figure III.14 : Photocaracteristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

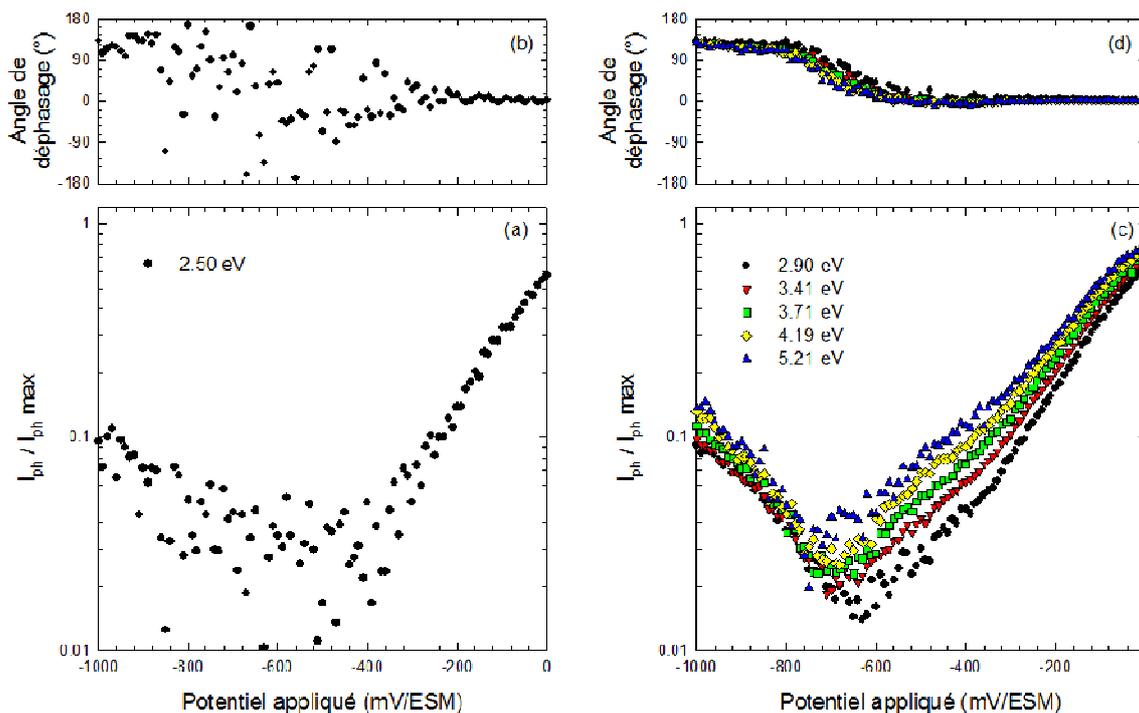


Figure III.15 : Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage $1\ \mu\text{m}$ diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3\ \text{bar}$.

Il est assez difficile de trouver une interprétation à ces comparaisons de photocourant et d'apporter une conclusion définitive, et cela en raison de la diversité et de la complexité des phénomènes pouvant influencer sur le photocourant :

- **La rugosité de la couche d'oxyde** : ces échantillons présentent différents états de surface donc différents niveaux de rugosité et d'érouissage. Ce qui va se traduire par la présence de défauts avec différentes densités. Ces derniers peuvent bien évidemment influencer le photocourant en agissant comme des centres de recombinaison.
- **L'épaisseur de la couche d'oxyde** : le photocourant en dépend fortement. Sachant que nos couches se composent de deux sous couches, interne et externe, qui peuvent réagir différemment à l'illumination. Les amplitudes des photocourants de ces deux sous-couches peuvent être différentes et le photocourant d'une sous-couche peut l'emporter par rapport à l'autre. En supposant que tous les autres paramètres sont égaux, des valeurs de photocourants très proches peuvent être un indicateur que les couches d'oxydes des différents états de surface sont du même ordre de grandeur.
- **La réflexion de la lumière** : selon qu'elle se produise à l'interface oxyde/électrolyte ou à l'interface métal/oxyde, la réflexion peut affecter le processus de photogénération

des paires électron-trou. Soit en augmentant leur nombre soit en le diminuant. Dans le cas où le faisceau de lumière est réfléchi complètement (ou partiellement) à l'interface oxyde/électrolyte il n'y aura pas de formation de paires électron-trou (ou formation d'une petite quantité de paires électron-trou). Dans le cas où la lumière est réfléchie à l'interface métal/oxyde, elle aura un double trajet dans la couche d'oxyde (un aller et un retour), ce qui pourrait augmenter les probabilités d'apparition des paires électron-trou. La réflexion de la lumière pourrait donc affecter le rendement quantique.

- **Le module du courant électrochimique :** la mesure du photocourant est d'autant moins bruitée que le rapport du module du photocourant sur le module du courant électrochimique est élevé. En conséquence, il est toujours préférable de travailler avec un courant électrochimique faible et stable. Néanmoins, lorsque nous comparerons les photocourants obtenus aux deux potentiels retenus dans cette étude, il est fort probable que le rapport explicité ci-dessus soit sujet à de fortes fluctuations. Par exemple, les photocourants les plus élevés mesurés à -1000 mV/ESM pour l'échantillon de polissage finition à la silice colloïdale (Figure III.16), pourraient être dû au fait que le courant électrochimique par rapport auquel a été faite l'extraction présentait une valeur plus faible que celles des courants électrochimiques des autres états de surface.

Il nous semble ici raisonnable de conclure que l'état de surface initial des échantillons n'influe pas notablement sur les réponses photoélectrochimiques en potentiel des échantillons oxydés, ou, autrement dit, sur la nature des oxydes formés.

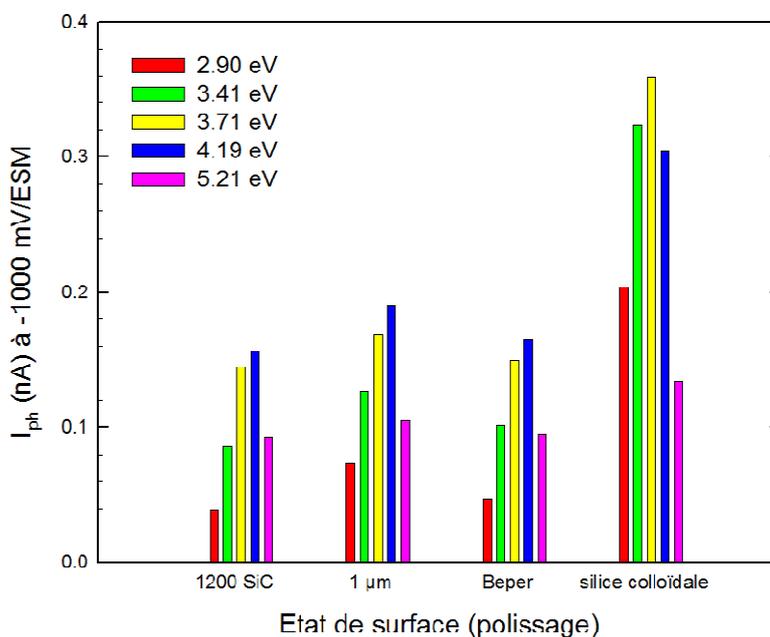


Figure III.16 : Comparaison des photocourants mesurés à -1000 mV/ESM pour l'alliage 600, de différents états de surface, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

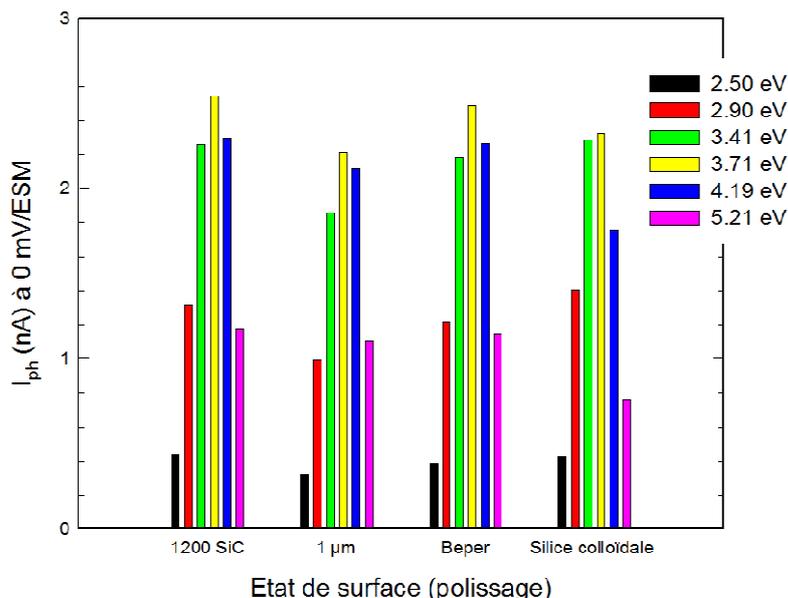


Figure III.17 : Comparaison des photocourants mesurés à 0 mV/ESM pour l'alliage 600, de différents états de surface, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

III.3.2. Effet de la pression partielle en hydrogène

Afin de mieux comprendre l'effet de la pression partielle en hydrogène sur le type de semi-conduction des oxydes formés sur les alliages base nickel en milieu primaire, nous avons choisi deux autres valeurs de la pression partielle en hydrogène, une pression plus haute (6,5 bar) et une pression plus basse ($< 0,01$ bar) dans l'environnement d'oxydation.

III.3.2.1. Haute pression partielle en hydrogène

La Figure III.18 présente les photocaractéristiques en potentiel des échantillons oxydés à haute pression partielle en hydrogène, de 6,5 bar. Pour cette pression, le rapport signal/bruit est faible à basse énergie, $E = 2,50$ eV. Néanmoins, on peut tirer les tendances générales qui sont assez proches de celles obtenues pour l'état de référence à $P(H_2) = 0,3$ bar. A faible énergie, $E = 2,50$ eV, le signal de l'angle de déphasage est très bruité entre -1000 et -200 mV/ESM, mais il présente une certaine stabilité entre -200 et $+200$ mV/ESM (Figure III.18b). De plus, un photocourant anodique est enregistré (Figure III.18a). La semi-conduction dans ce cas semble demeurer de type-n. Aux plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, un changement de l'angle de déphasage de 180° est observé (Figure III.18d), ce qui montre l'inversion du signe du photocourant. Aussi, des photocourants cathodiques et anodiques symétriques sont observés en forme de V (Figure III.18c). Dans ce cas le

comportement est clairement de type proche de l'isolant. Les minima de photocourants se localisent vers -600 mV/ESM.

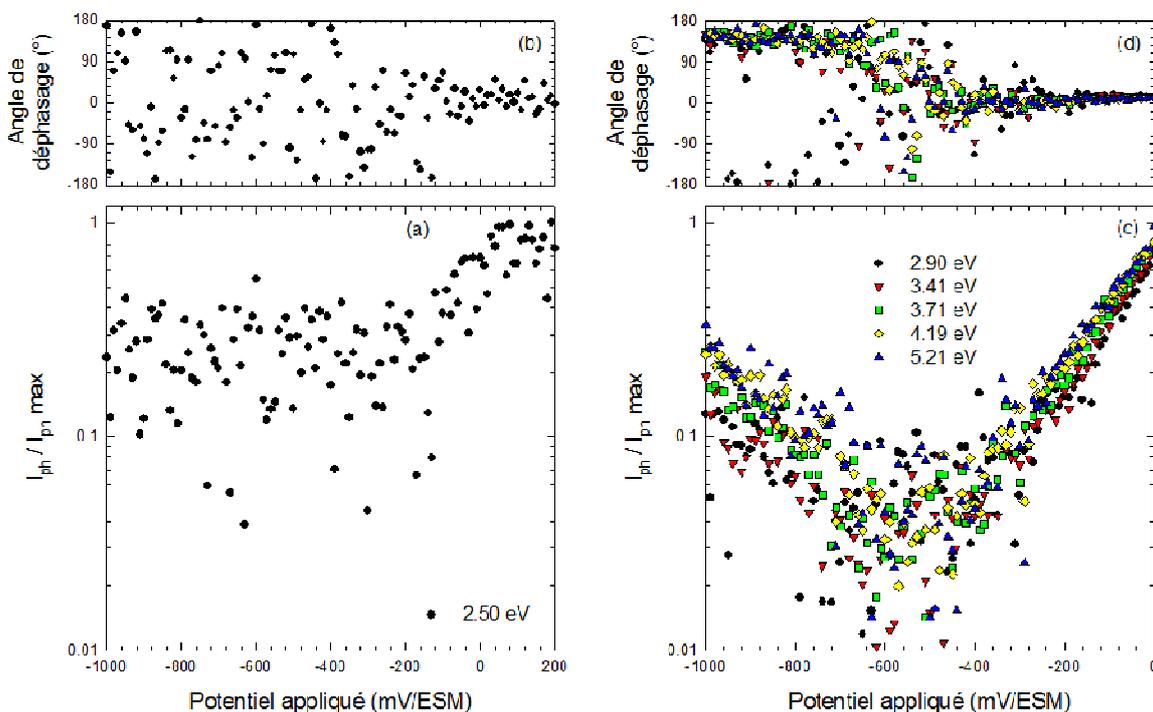


Figure III.18 : Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar.

III.3.2.2. Basse pression partielle en hydrogène

Les réponses photoélectrochimiques en potentiel pour les échantillons oxydés à basse pression partielle en hydrogène, $< 0,01$ bar, sont très différentes de celles obtenues pour les échantillons correspondant aux pressions de 0,3 et de 6,5 bar, en particulier aux hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV. Quelle que soit l'énergie, aucun changement de l'angle de déphasage n'est enregistré (Figure III.19b et III.19d), ce qui suggère le non changement du signe du photocourant. En plus, les photocourants augmentent continuellement avec le potentiel appliqué à partir du potentiel d'apparition des photocourants (Figure III.19a et III.19c). Le potentiel d'apparition du photocourant pour la faible énergie, $E = 2,50$ eV, est d'environ -700 mV/ESM et celui concernant les hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, est aux alentours de -1000 mV/ESM. Pour ces conditions d'oxydation et quelle que soit l'énergie, les oxydes formés sur l'alliage 600 ont un comportement photoélectrochimique de type-n.

Contrairement au paramètre état de surface, le paramètre pression partielle en hydrogène a un effet très marquant sur le comportement photoélectrochimique des oxydes formés sur l'alliage 600 en milieu primaire. Une pression partielle supérieure ou égale à 0,3 bar conduit à former des oxydes au comportement d'isolant alors qu'à très faible pression

partielle d'hydrogène tous les oxydes présents ont un comportement de type-n. Par conséquent, la présence d'hydrogène modifie le type de défauts ponctuels présents dans les oxydes formés.

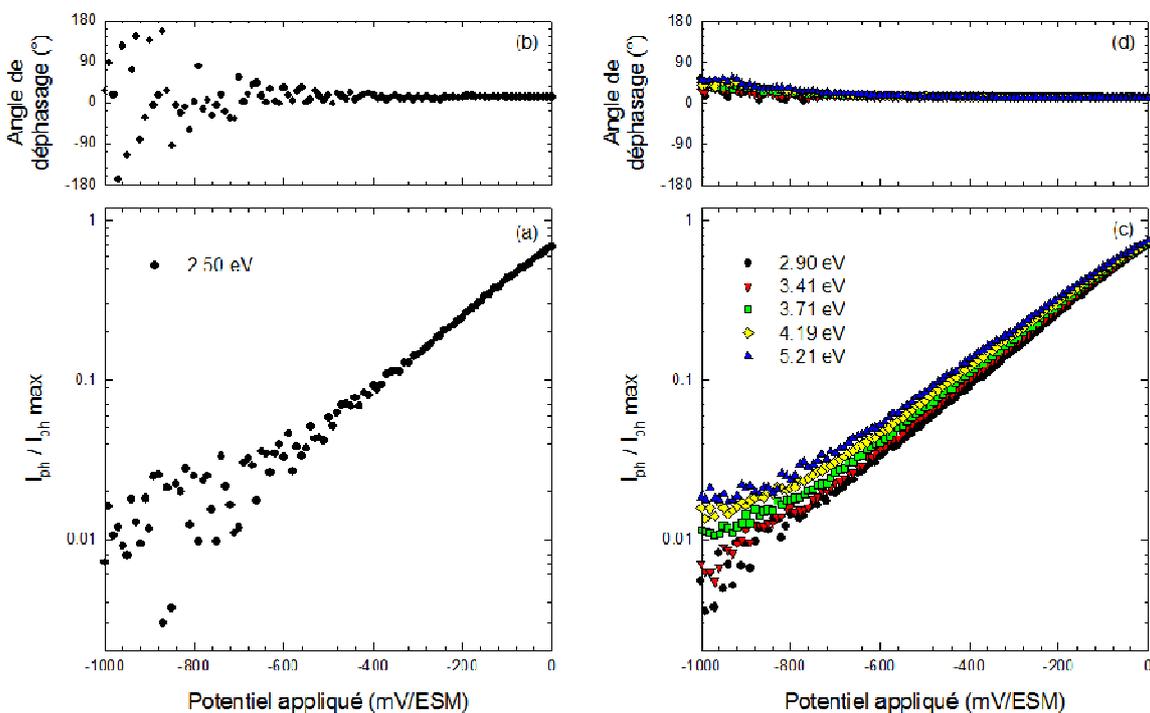


Figure III.19 : Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar.

III.3.2.3. Effet de la pression partielle en hydrogène sur l'amplitude du photocourant

La Figure III.20 montre l'évolution des photocourants, mesurés à 0 mV/ESM, en fonction de la pression partielle en hydrogène pour l'alliage 600 de polissage 1 μm diamant. D'après cette figure, quelle que soit l'énergie, l'augmentation de la pression partielle en hydrogène engendre la diminution du photocourant. Cette même diminution a été observée pour les autres coulées de l'alliage 600, coulée HB400 (Annexe F.1) et coulée WF675 (Annexe F.2). Toutefois, cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la quantité d'hydrogène provoque soit l'accroissement du niveau de désordre ou de dopage dans le film d'oxyde et par conséquent l'augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou, soit par la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Le photocourant est très dépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde [82,83]. En effet, il est relié à la quantité de matière illuminée, c'est le fait qu'il y ait une quantité d'oxyde importante qui engendre l'augmentation du photocourant. Cependant, une couche d'oxyde très épaisse pourrait causer également la diminution du photocourant. Une couche d'oxyde plus épaisse constitue un long trajet pour les électrons photogénérés, ce qui pourrait

augmenter la probabilité qu'ils tombent dans des pièges (centres) de recombinaison. De plus, il y a le facteur de la limite de profondeur de pénétration de la lumière, cette dernière pourrait ne pas pénétrer dans toute la couche d'oxyde.

D'après les résultats d'observation des coupes transverses du Chapitre II, de l'alliage 600 oxydé aux trois pressions partielles en hydrogène (< 0,01 ; 0,3 et 6,5 bar), la quantité d'oxyde diminue avec l'augmentation de la pression d'hydrogène. De même, les résultats de Terachi *et al.* [18] ainsi que Nakagawa *et al.* [35], ont montré que l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus importante à basse quantité d'hydrogène (ou quasiment en son absence) qu'à plus haute quantité d'hydrogène (ou en sa présence). Ces derniers auteurs justifient leurs résultats par la stabilité thermodynamique de l'oxyde de nickel à basse quantité d'hydrogène.

En supposant que les couches d'oxydes formées à ces trois pressions d'hydrogène présentent des caractéristiques voisines, notamment en termes de conditions d'oxydation et du taux de recombinaison, la diminution du photocourant avec l'augmentation de la pression d'hydrogène pourrait être attribuée au moins partiellement à la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

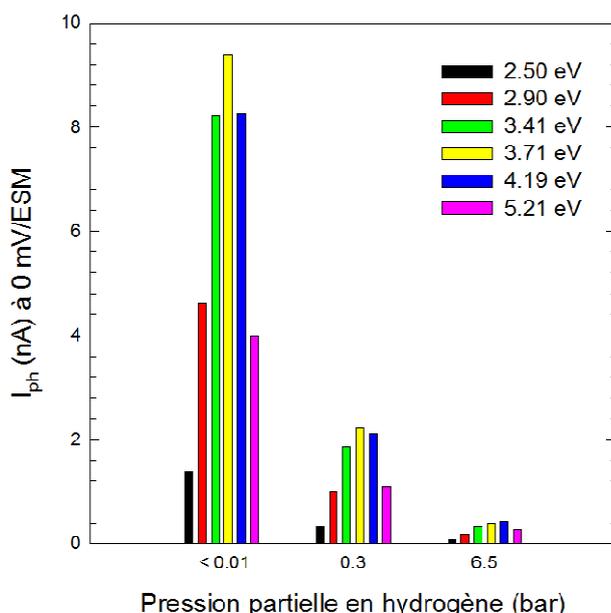


Figure III.20 : Evolution des photocourants, mesurés à 0 mV/ESM, en fonction de la pression partielle en hydrogène pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures).

III.3.3. Comparaison entre les alliages 600 et 690

Les Figures III.21, III.22 et III.23 résument les photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 690, de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire simulé aux trois pressions partielles en hydrogène de 0,3 ; 6,5 et < 0,01 bar, respectivement. L'alliage 690 présente des

caractéristiques très similaires à celles de l'alliage 600 oxydé dans les mêmes conditions. Notons qu'un faible rapport signal/bruit est observé pour les pressions partielles en hydrogène de 0,3 et 6,5 bar.

A $E = 2,50$ eV, on retrouve le comportement semi-conducteur de type-n quelle que soit la pression partielle en hydrogène. Des photocourants anodiques sont détectés dans l'intervalle de -300 à 0 mV/ESM pour les pressions de 0,3 et de 6,5 bar (Figures III.21a et III.22a), respectivement, et dans l'intervalle de -600 à 0 mV/ESM pour la pression $< 0,01$ bar (Figure III.23a). Ces intervalles de potentiel correspondent également aux zones de stabilité des angles de déphasage (Figures III.21b, III.22b et III.23b pour les pressions partielles en hydrogène de 0,3 ; 6,5 et $< 0,01$ bar, respectivement).

Dans le cas des hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, un comportement proche de l'isolant est observé pour les pressions d'hydrogène de 0,3 et 6,5 bar, des changements important dans les angles de déphasage de 130° (Figure III.21d) et de 180° (Figure III.22d) sont observés, respectivement. Des branches de photocourants anodiques et cathodiques symétriques sous forme de V, sont également présentes. Les minima des photocourants se localisent vers -800 mV/ESM et -700 mV/ESM pour les pressions de 0,3 et 6,5 bar, respectivement. Quant au cas de la pression partielle en hydrogène, $< 0,01$ bar, on constate un comportement semi-conducteur de type-n. Un photocourant anodique est alors enregistré (Figures III.23a et III.23b). On note aucun changement dans les angles de déphasage (Figures III.23b et III.23d).

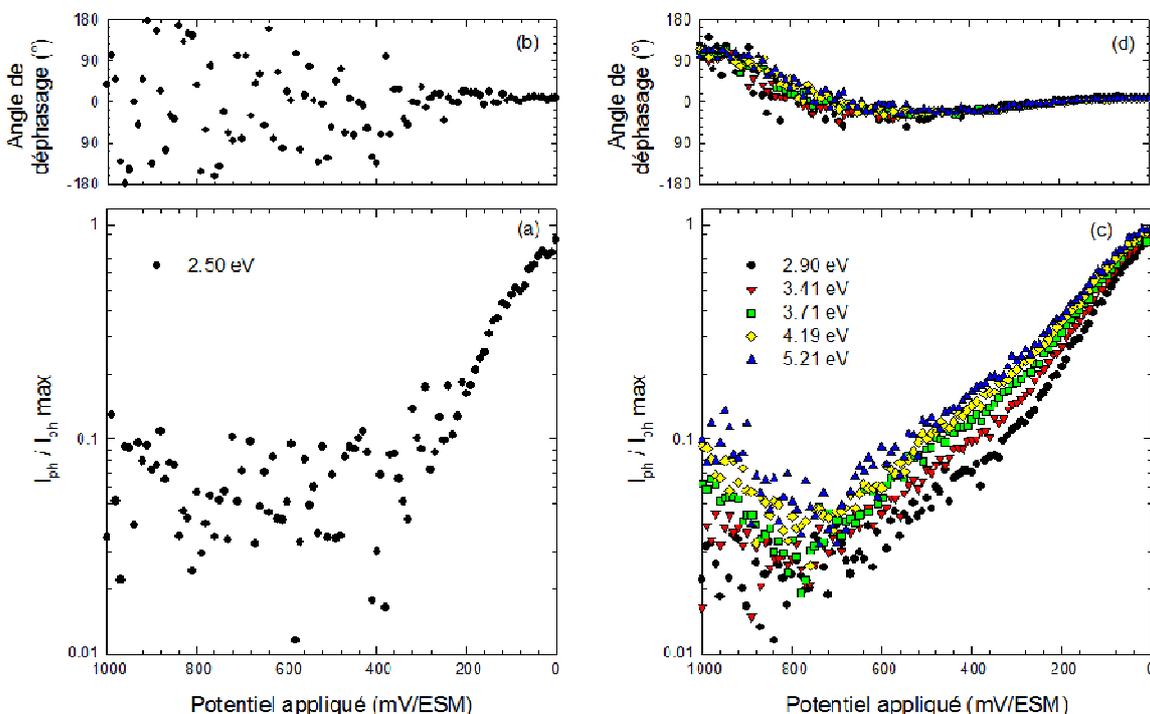


Figure III.21 : Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 690, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

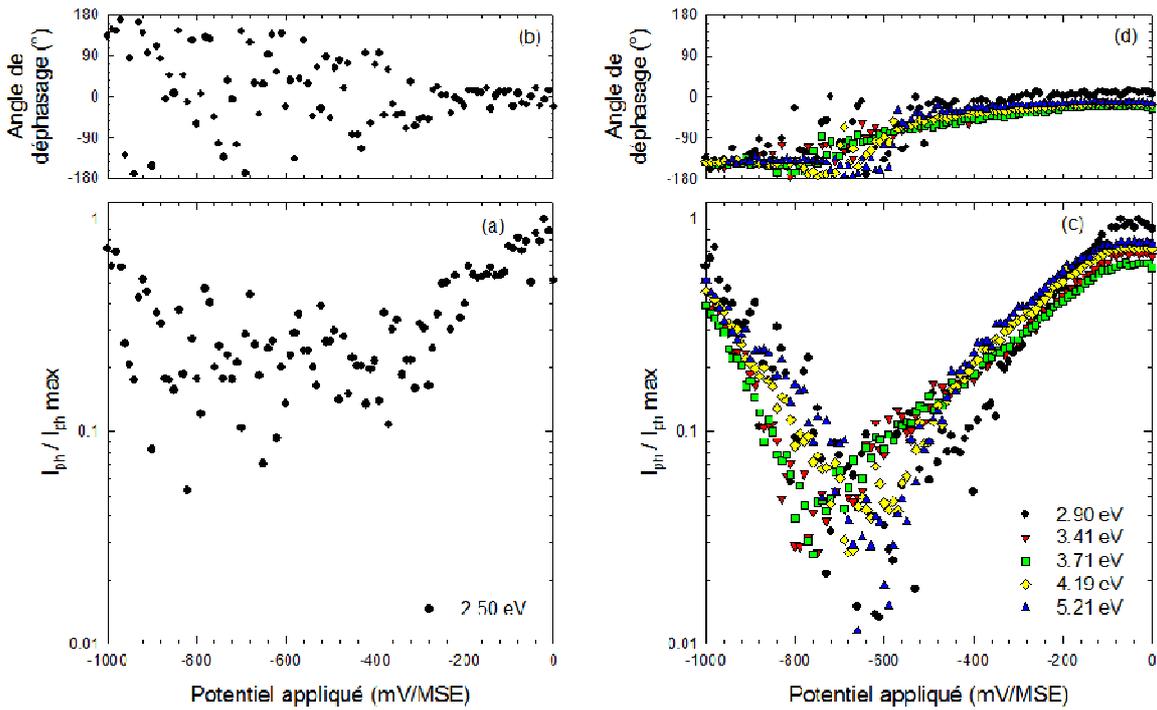


Figure III.22 : Photocaracteristiques en potentiel de l'alliage 690, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 6,5 \text{ bar}$.

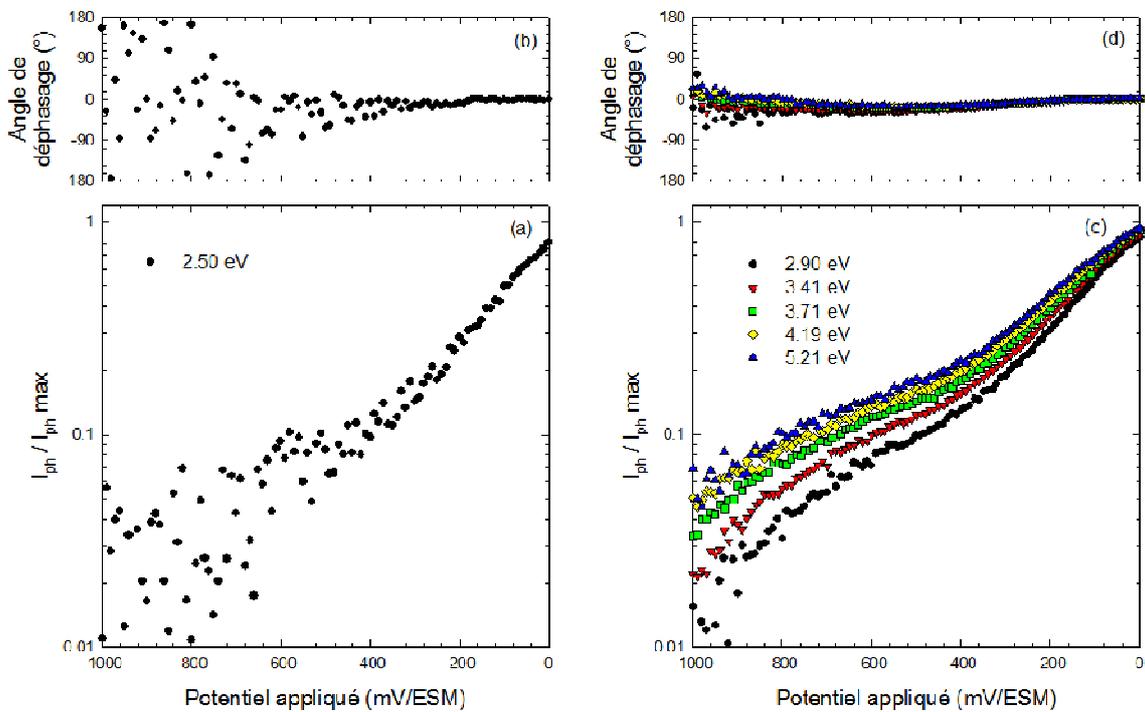


Figure III.23 : Photocaracteristiques en potentiel de l'alliage 690, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) < 0,01 \text{ bar}$.

D'après ces résultats, la pression partielle en hydrogène a le même effet sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600. La présence de l'hydrogène affecte le type de semi-conduction des oxydes signant aux hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV. De même, sur la Figure III.24, on note à nouveau que l'augmentation de la pression partielle en hydrogène favorise la diminution des photocourants, mesurés à 0 mV/ESM, pour l'alliage 690 comme pour l'alliage 600.

Il n'y a pas beaucoup de données dans la littérature sur l'influence de l'hydrogène sur l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se développe sur l'alliage 690 en milieu primaire. Soustelle *et al.* [14] constatent, toutes choses égales par ailleurs, que la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 passe par un maximum pour 0,3 bar d'hydrogène. Cette observation est moins marquée pour l'alliage 690.

Dans notre cas, nous n'avons pas réalisé de mesure d'épaisseur des couches d'oxydation formées sur l'alliage 690, mais les résultats obtenus pour l'alliage 600 montrant que la diminution du photocourant qui pourrait être due à la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, pourraient être transposées à l'alliage 690.

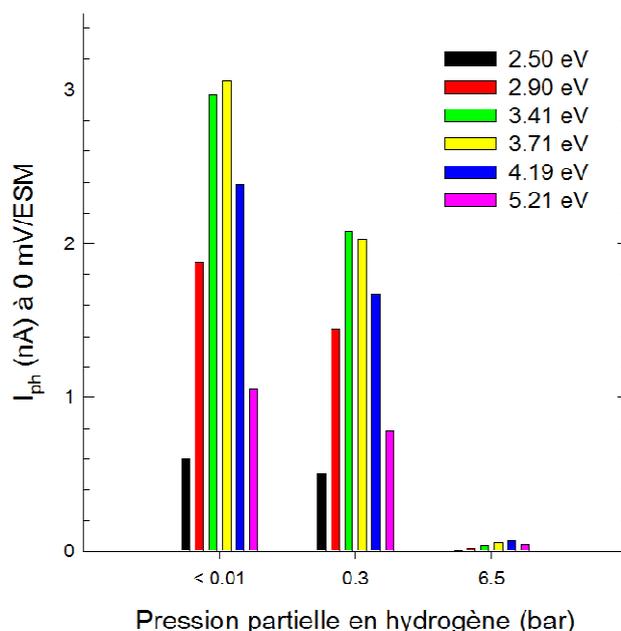


Figure III.24 : Evolution des photocourants, mesurés à 0 mV/ESM, en fonction de la pression partielle en hydrogène pour l'alliage 690, de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures).

La Figure III.25 compare les photocourants mesurés à 0 mV/ESM, pour les différentes pressions partielles en hydrogène, dans le cas des alliages 600 et 690. A basse pression d'hydrogène (< 0,01 bar), quelle que soit l'énergie, les photocourants mesurés pour l'alliage 600 sont supérieurs à ceux déterminés pour l'alliage 690 (Figure III.25a). Ces mêmes constatations sont également valables à 6,5 bar (Figure III.25c). A $P(H_2) = 0,3$ bar, les

photocourants des alliages 600 et 690 sont très proches (Figure III.25b). Néanmoins, on peut observer que les photocourants de l'alliage 600 obtenus aux énergies 2,50 ; 2,90 et 3,41 eV sont plus petits que ceux obtenus pour l'alliage 690 et le contraire est vrai pour les énergies 3,71 ; 4,19 et 5,21 eV. Ces mêmes tendances générales sont obtenues pour la comparaison entre l'alliage 690 et les autres coulées de l'alliage 600, HB400 (Annexe G.1) et WF675 (Annexe G.2).

La couche d'oxyde qui se forme sur l'alliage 600 en milieu primaire est généralement plus épaisse que celle obtenue sur l'alliage 690 [14]. De ce fait, les photocourants les plus élevés enregistrés pour l'alliage 600, pourraient être expliqués par le fait que l'alliage 600 présente une couche d'oxyde plus épaisse que celle de l'alliage 690.

Les différences enregistrées sur les photocourants obtenus pour $P(H_2) = 0,3$ bar pourraient également s'expliquer par les différences d'épaisseurs des sous couches interne et externe. L'épaisseur relative de chaque sous couche formée sur les alliages 600 et 690 peut en effet affecter profondément la réponse globale en photocourant.

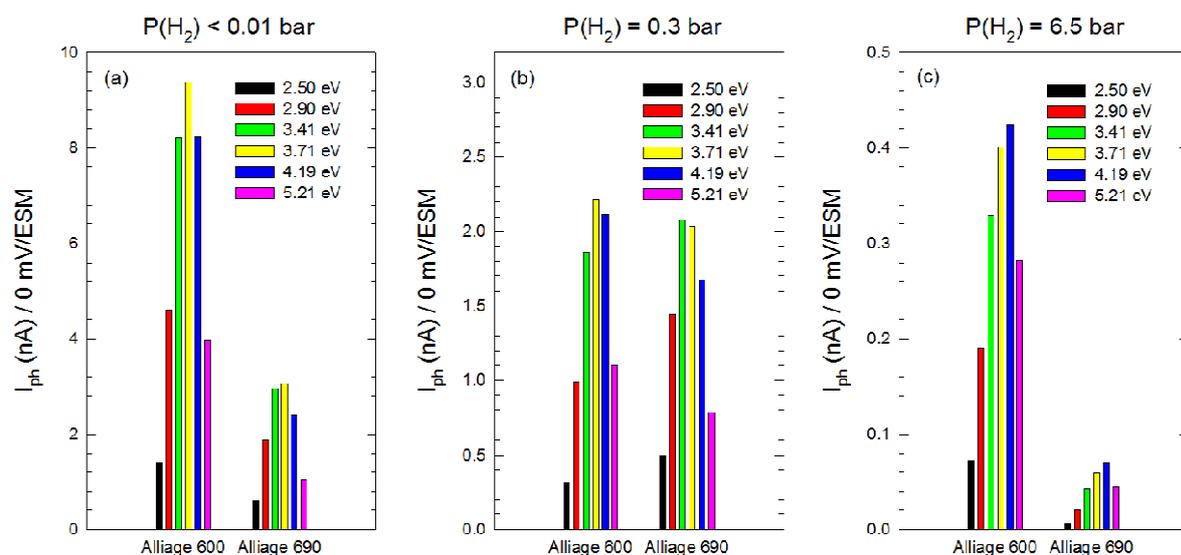


Figure III.25 : Comparaison des photocourants, mesurés à 0 mV/ESM, pour les alliages 600 et 690, de polissage 1 μ m diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions partielles en hydrogène.

III.3.4. Identification de la couche d'oxyde correspondant à la transition type-n en isolant

Les résultats des photocaractéristiques en potentiel ont révélé deux comportements différents des oxydes formés sur les alliages 600 et 690 en milieu primaire simulé en présence d'hydrogène. Un comportement de type-n à basse énergie, $E = 2,50$ eV, et un comportement

de type isolant pour les plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, pour les échantillons oxydés à $P(\text{H}_2) \geq 0,3$ bar. Et à faible $P(\text{H}_2)$ de type-n à toutes les énergies.

D'autre part, les couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel en milieu primaire sont connues pour être composées d'une couche interne et d'une couche externe [12–18]. La question qui se pose donc est de savoir si l'identification de la composante dont la semi-conductivité évolue avec la pression partielle en hydrogène est possible.

Pour tenter de répondre à cette question nous avons adopté deux approches. La première consistait à favoriser la formation de la couche externe et la deuxième consistait à éliminer la couche externe par polissage.

III.3.4.1. Caractérisation photoélectrochimique de la couche externe

Dans ce cas, les conditions d'oxydation sont choisies de sorte que la formation d'une couche d'oxyde externe importante soit favorisée. Ces conditions concernent premièrement la durée d'oxydation qui est augmentée par rapport à la durée des premiers essais (500 heures) et deuxièmement le type d'autoclave qui est cette fois en acier inoxydable. Le choix de ce type d'autoclave favoriserait la formation de la couche externe par sa possible corrosion au cours des essais d'oxydation. Par conséquent, la concentration en cations métalliques pourrait augmenter et donc participer à la formation de la couche externe.

Ainsi, deux échantillons d'alliage 600 (coulée WF675), polis au grade 1 μm diamant, ont été oxydés dans l'eau primaire simulée des REP à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Le premier échantillon a été oxydé pendant 1000 heures et le deuxième durant 4500 heures.

III.3.4.1.i. Caractérisations morphologiques et structurales

1) Caractérisation de la morphologie

Les Figures III.26 et III.27 présentent les surfaces observées au MEB-FEG des échantillons oxydés. La couche d'oxyde formée pendant 1000 heures est composée de deux sous couches, interne et externe. On note également la présence de cristallites de taille micrométrique. Dans le cas de l'échantillon oxydé durant 4500 heures, la couche d'oxyde externe est composée de cristallites bien facettées, des formes tétraédriques sont observées. Le taux de recouvrement de la surface par ces cristallites est important.

Des analyses EDS de l'échantillon oxydé pendant 4500 heures montrent la présence des éléments nickel, chrome, fer et un grand pic d'oxygène (Figure III.28). Les grosses cristallites contiennent moins de chrome (Figure III.28b) que les petites (Figure III.28a). Le chrome pourrait donc provenir de la couche d'oxyde interne, et les cristallites observées pourraient bien correspondre à la ferrite de nickel.

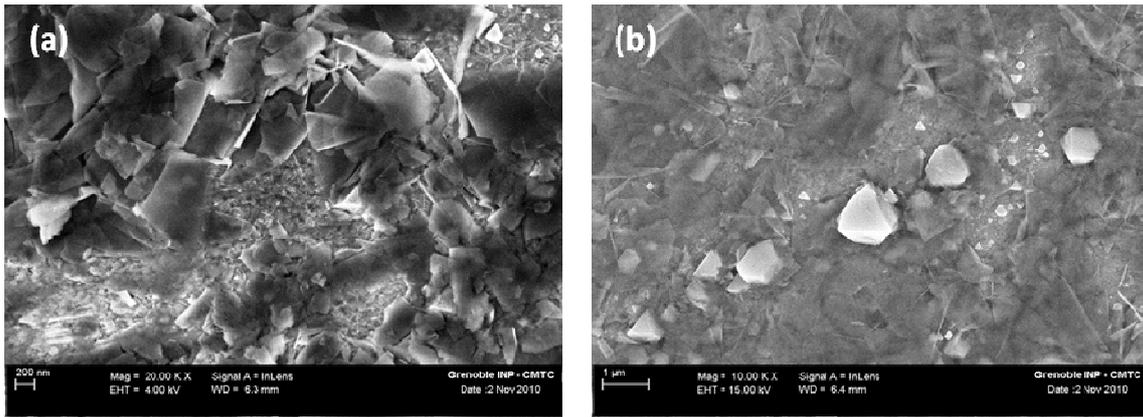


Figure III.26 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 1000 heures.

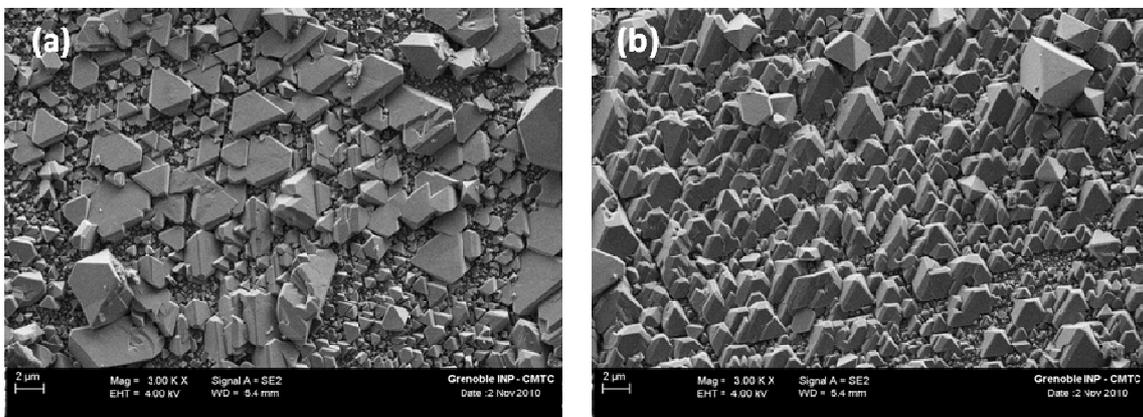


Figure III.27 : Observations au MEB-FEG de la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures.

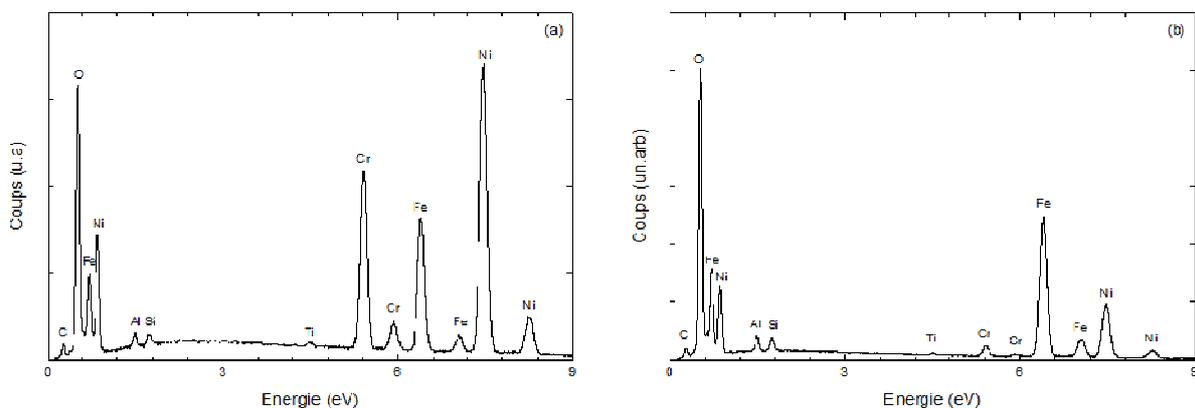


Figure III.28 : Analyses EDS de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures : (a) petites cristallites et (b) grosses cristallites.

2) Observation de l'interface métal/oxyde

L'observation de l'interface métal/oxyde, préparée au MEB-FIB, a été réalisée seulement pour l'échantillon oxydé durant 4500 heures. L'observation au MEB-FEG (Figure III.29) montre la couche de platine destinée à protéger la couche d'oxyde, une couche interne continue et couche externe composée de cristallites. Ces dernières ne sont pas totalement couvrant et peuvent avoir une hauteur de 600 nm. On note également la présence de plusieurs pores à l'interface métal/oxyde et à l'interface couche interne/cristallites.

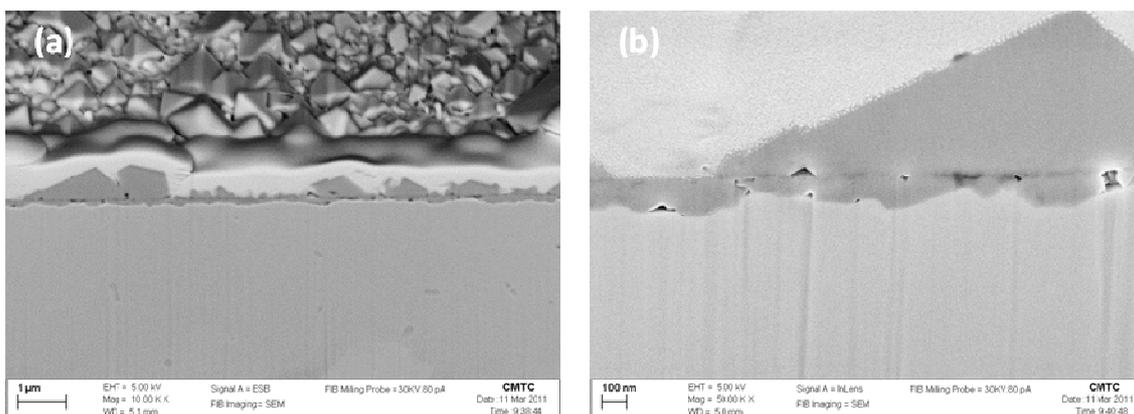


Figure III.29 : Observations au MEB-FEG d'une coupe transverse, préparée par FIB, de l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(H_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures.

3) Caractérisation par DRX

Les pics de diffraction des rayons X en mode rasant des échantillons oxydés pendant 1000 et 4500 heures sont présentés dans la Figure III.30.

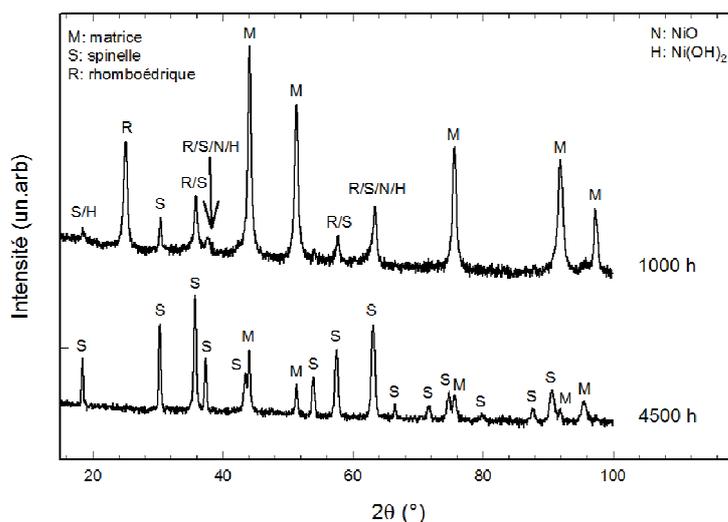


Figure III.30 : Diffractogrammes des rayons X en mode rasant obtenus pour les couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(H_2) = 0,3$ bar pendant 1000 et 4500 heures.

Pour le 1000 heures, on distingue en plus des pics du métal de base, des pics d'une phase spinelle et un pic bien défini de la phase rhomboédrique. La phase spinelle pourrait être NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 ou FeCr_2O_4 . Quant à la phase rhomboédrique, il pourrait s'agir de la chromine, la présence de l'hématite n'étant pas attendue. Dans le cas de l'oxydation durant 4500 heures, on n'observe que la présence de la phase spinelle et du métal de base, avec une intensité très importante de la phase spinelle, qui est beaucoup plus importante que celle observée dans le cas du 1000 heures.

4) Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure III.31 présente les spectres Raman obtenus pour l'alliage 600 oxydé pendant 1000 et 4500 heures. D'après l'Annexe A, les pics de l'alliage oxydé pendant 1000 heures correspondent parfaitement à la présence de la phase NiFe_2O_4 . Pour l'alliage oxydé durant 4500 heures, tous les pics indiquent la présence de NiFe_2O_4 .

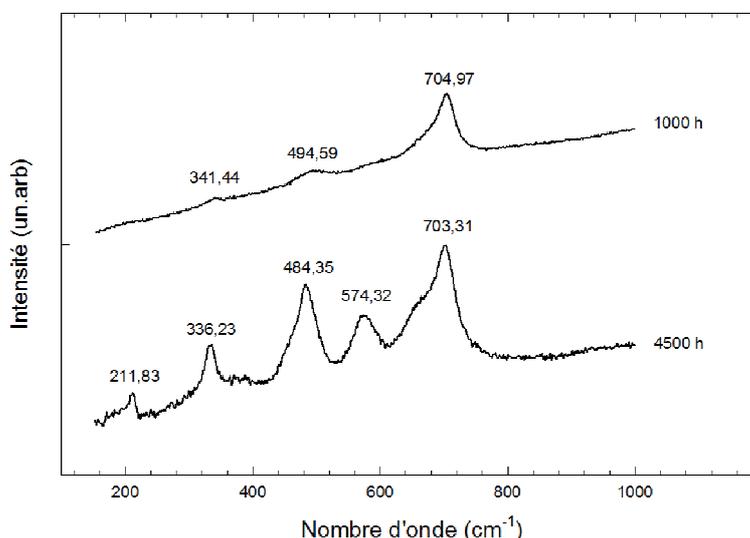


Figure III.31 : Spectres Raman des couches d'oxydes formées sur l'alliage 600, de polissage $1\ \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 1000 et 4500 heures.

Dans les deux cas, les spectres n'indiquent que la présence de la phase NiFe_2O_4 . En plus, les pics concernant l'échantillon oxydé pendant 4500 heures présentent un plus grand nombre et des intensités plus importantes que ceux de l'alliage oxydé pendant 1000 heures. Ce qui pourrait montrer que la quantité de ferrite de nickel formée dans le cas de l'oxydation durant 4500 heures est plus importante que celle formée dans le cas de l'oxydation pendant 1000 heures. Ce résultat est en bon accord avec les observations MEB-FEG où les cristallites formées pendant 4500 heures étaient beaucoup plus importantes que celles formées durant 1000 heures.

5) Caractérisation par XPS

Qualitativement, les résultats de caractérisation XPS pour l'échantillon oxydé pendant 1000 heures sont très proches de ceux obtenus pour l'état de référence (polissage 1 μm diamant, autoclave titane, durée 500 heures et $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar). Dans ces résultats, on détecte la présence du Ni, Cr, Fe et O. La Figure III.32 présente des spectres localisés des éléments O et Ni, et la Figure III.33 présente ceux des éléments Cr et Fe pour l'échantillon oxydé pendant 4500 heures. Sur ces spectres il y a moins de Cr et il y a plus de Fe par rapport à l'état de référence (alliage 600, de polissage 1 μm diamant, autoclave en titane, durée 500 heures) où le Cr était bien présent tandis que le signal du Fe était moins clair.

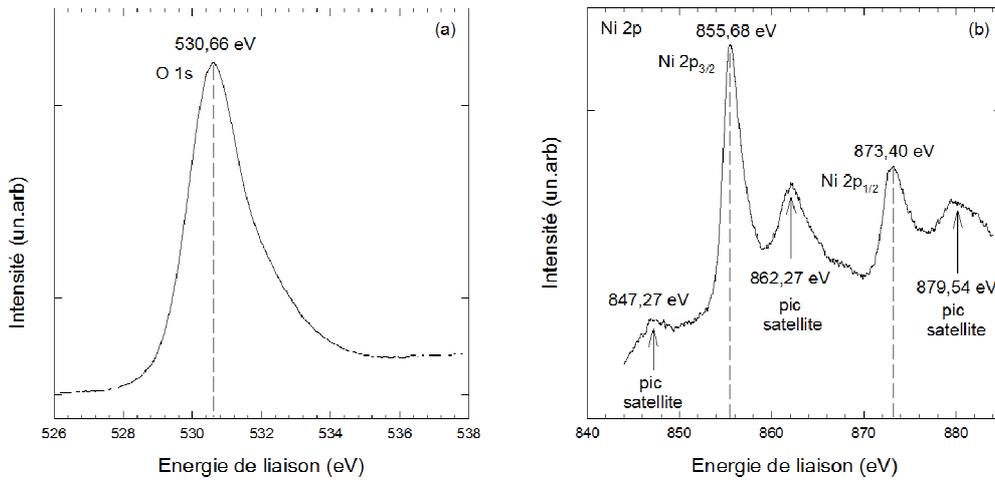


Figure III.32 : Spectres XPS spécifiques obtenus pour les niveaux de cœur (a) O 1s et (b) Ni 2p_{3/2} pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures.

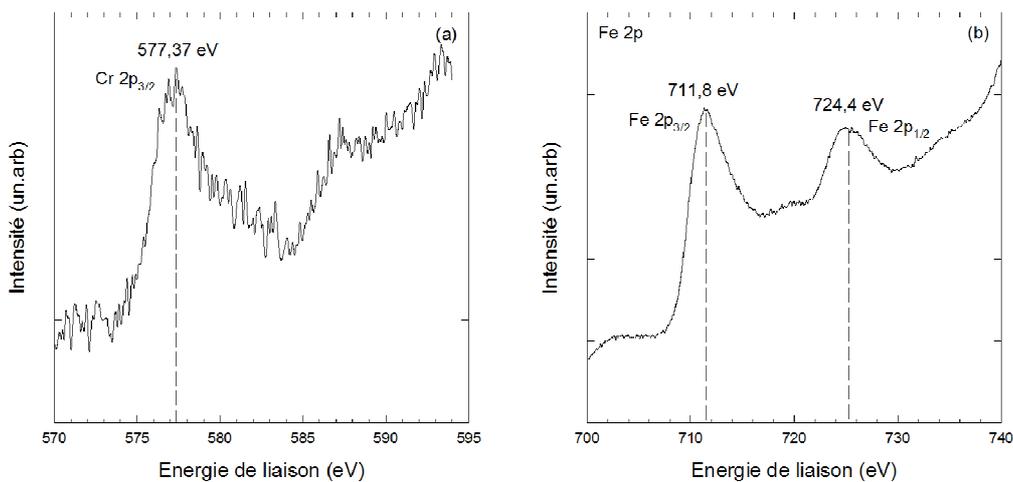


Figure III.33 : Spectres XPS spécifiques obtenus pour les niveaux de cœur (a) Cr 2p et (b) Fe 2p pour la couche d'oxydes formée sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures.

Les rapports d'intensités, corrigés par les facteurs d'intensités, des éléments Ni, Cr et Fe pour les échantillons oxydés pendant 1000 et 4500 heures sont résumés dans le Tableau III.1. Pour le cas de l'oxydation pendant 1000 heures, les oxydes de surface ne sont pas homogènes (Figure III.26), on a une couche d'oxyde duplex avec présence de cristallites, ce qui rend assez difficile l'interprétation de ces rapports et donc l'identification des spinelles présents. De plus, aucun rapport ne correspond à la valeur 0,5.

Concernant l'alliage 600 oxydé pendant 4500 heures, les valeurs des rapports Ni/Cr et Fe/Cr ne correspondent pas à la valeur 0,5. Donc la présence des spinelles NiCr_2O_4 et FeCr_2O_4 est exclue. Par contre, le rapport Ni/Fe est très proche de 0,5. Ce qui permet de proposer la présence du spinelle NiFe_2O_4 . De plus, la surface de cet échantillon présente un aspect très homogène, la couche d'oxyde externe est composée de cristallites de même type et sont très couvrants. Ceci nous semble constituer un bon argument en faveur de la présence de ce spinelle.

Tableau III.1 : Résumé des rapports Fe/Cr, Ni/Fe et Ni/Cr obtenus pour les échantillons d'alliage 600 oxydés pendant 1000 et 4500 heures.

Durée d'oxydation (heures)	Fe/Cr	Ni/Fe	Ni/Cr
1000	1,35	9,61	13
4500	4,12	0,58	2,42

6) Synthèse

Nous avons caractérisé les échantillons oxydés pendant 1000 et 4500 heures avec différentes techniques de caractérisation (MEB-FEG, diffraction des rayons-X en mode rasant, spectroscopie Raman et XPS). Les résultats les plus parlants concernent l'échantillon oxydé durant 4500 heures où l'on identifie clairement la présence de deux sous couches, interne et externe. Le chrome détecté par les analyses EDS et XPS, pourrait provenir de la couche interne. D'après Machet [24], une couche de chromine se forme aux premiers stades d'oxydation. Quant à la couche externe, elle présente un taux de recouvrement très important, ses cristallites possèdent des épaisseurs importantes et elle est très riche en nickel et en fer. Par conséquent, elle pourrait être composée majoritairement du spinelle NiFe_2O_4 .

III.3.4.1.ii. Photocaractéristique en potentiel de la couche externe

La Figure III.34 montre la photocaractéristique en potentiel obtenue pour l'alliage 600 oxydé pendant 1000 heures. Les signaux des photocourants sont un peu bruités pour les hautes énergies (Figure III.34a), mais on peut en déduire un comportement très analogue de celui de l'état de référence. A $E = 2,50$ eV, est observé un comportement semi-conducteur de type-n, tandis qu'aux plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, un comportement proche de l'isolant est mis en évidence. Concernant l'échantillon oxydé pendant 4500 heures, quelle que soit l'énergie, il semble que seul le comportement de type-n soit observé, en tous cas le

comportement isolant est nettement moins visible (Figure III.35). Contrairement, à ce qui est observé à $P(H_2) = 0,3$ bar pour l'échantillon de référence et l'échantillon oxydé pendant 1000 heures. Contrairement aux échantillons oxydés dans l'autoclave en titane pendant 500 heures, l'échantillon oxydé dans l'autoclave en acier inoxydable pendant 4500 heures présente une couche d'oxyde externe très importante en taux de recouvrement et en épaisseur. Pour la composition de cette couche, il est proposé qu'elle soit composée majoritairement de ferrite de nickel. En outre, la photocaractéristique en potentiel n'a montré que le type-n de semi-conduction. En faisant le lien entre toutes ces observations, on pourrait attribuer le comportement de type-n à la couche externe, et plus particulièrement à la ferrite de nickel. Nous avons dans ce cas une couche duplex dont la couche externe est très importante et nous avons également qu'un seul type de semi-conduction.

Sachant que selon les conditions de sa formation, la chromine peut présenter un comportement semi-conducteur de type-n, p ou isolant [84–86], le comportement proche de l'isolant pourrait être attribué à la couche d'oxyde interne. De plus, les différents résultats de caractérisation ont montré la présence d'une couche interne continue avec détection du chrome. D'autre part, les parties cathodiques des photocourants non détectées dans le cas de l'échantillon oxydé durant 4500 heures, pourrait s'expliquer par le fait que ces parties sont trop faibles pour être enregistrées devant les parties anodiques importantes des photocourants.

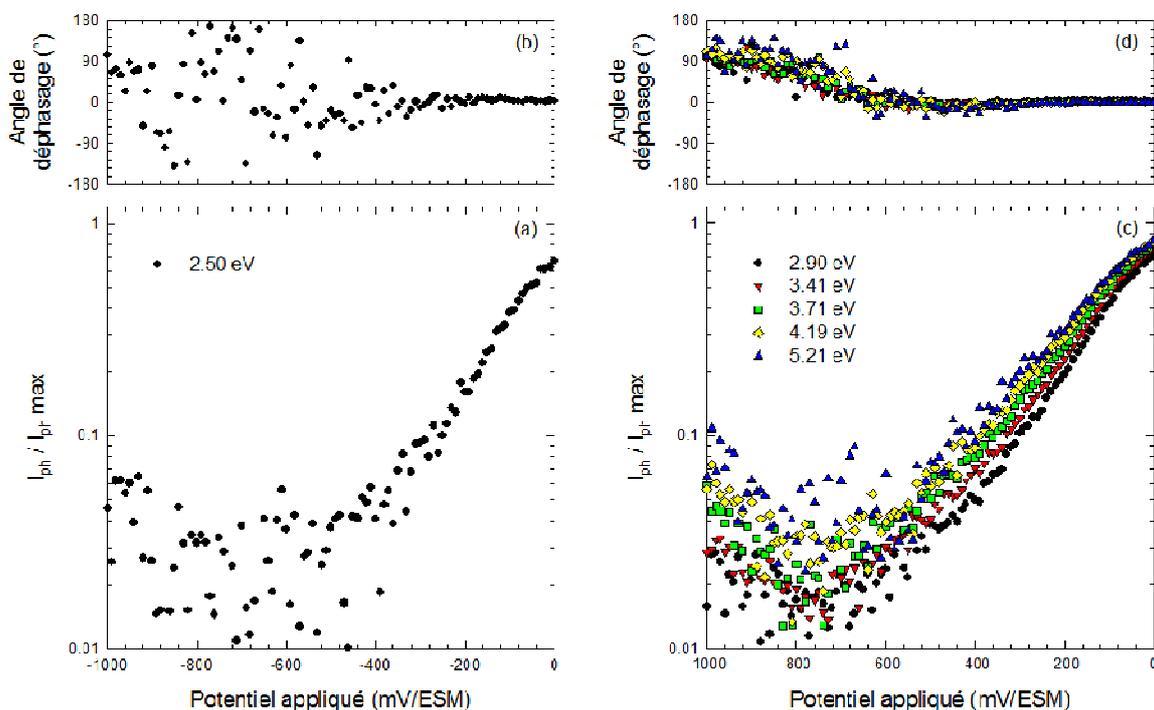


Figure III.34 : Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(H_2) = 0,3$ bar pendant 1000 heures.

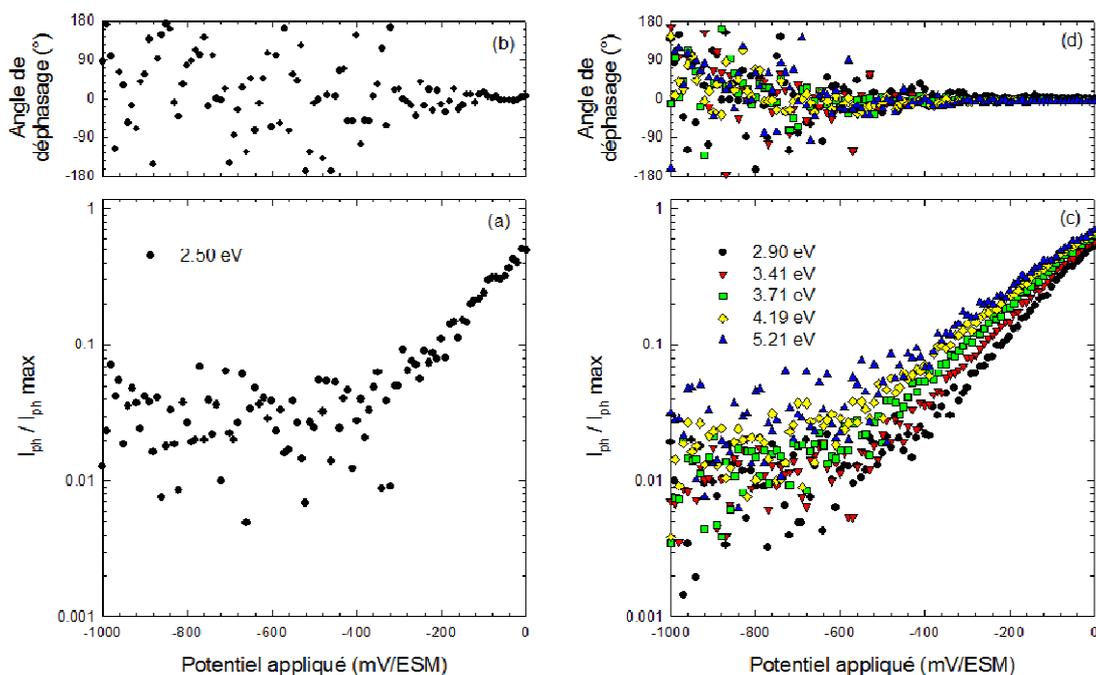


Figure III.35: Photocaractéristiques en potentiel de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 4500 heures.

III.3.4.2. Caractérisation photoélectrochimique de la couche interne

Afin de réaliser une photocaractéristique en potentiel de la couche interne uniquement, nous avons essayé de supprimer la couche externe par polissage mécanique. Pour cela, nous avons pris un échantillon d'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en autoclave titane pendant 500 heures à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

Etant donné que la couche d'oxyde qui se forme sur cet échantillon est très mince, il a fallu polir avec le plus grand soin pour ne pas supprimer toute la couche d'oxyde. Ainsi, nous avons procédé par séquences successives de caractérisation photoélectrochimique. Tant que, les résultats photoélectrochimiques présentaient les mêmes allures que ceux avant polissage de la couche d'oxyde, un autre polissage était effectué, lui-même suivi d'une autre caractérisation photoélectrochimique. Nous avons répété ces opérations jusqu'à ce que des différences apparaissent. L'échantillon de l'alliage 600 a été poli au feutre avec de la pâte diamantée 1 μm , au papier 2400 SiC et au papier 1200 SiC. La Figure III.36 présente la surface de cet échantillon, observée au MEB, après que la couche d'oxyde externe ait été polie au papier 1200 SiC, les stries de polissage sont bien apparentes.

Les résultats les plus intéressants étaient ceux du polissage au papier 1200 SiC. La Figure III.37 présente une photocaractéristique en potentiel aux énergies 2,50 ; 3,41 et 3,71 eV pour ce polissage après oxydation. On constate que la courbe mesurée à 2,50 eV est légèrement bruitée. A toutes les énergies étudiées, on observe des photocourants cathodiques

et anodiques, même pour la basse énergie, $E = 2,50$ eV. Cependant, on ne constate aucun changement de l'angle de déphasage, ce qui indique le non changement du signe du photocourant.

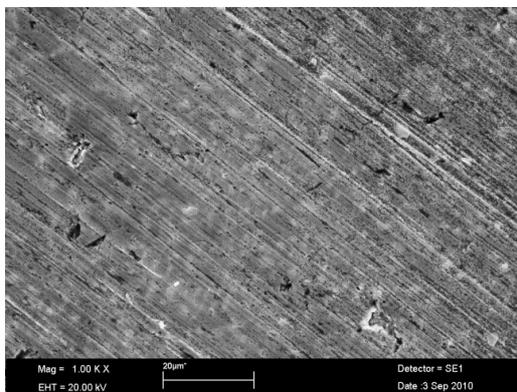


Figure III.36 : Observation au MEB de la surface de l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar après polissage au papier 1200 SiC.

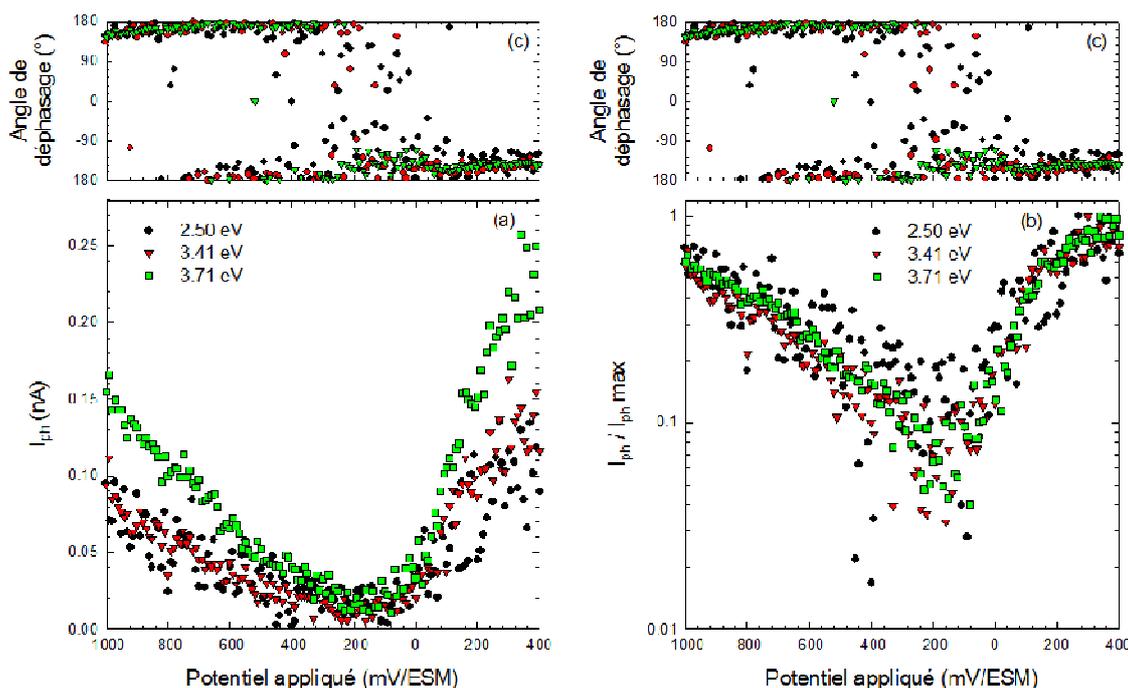


Figure III.37 : Photocaractéristiques en potentiel, après polissage au papier 1200 SiC, de l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar.

Les résultats pour les deux énergies 3,41 et 3,71 eV sont assez similaires à ceux déjà obtenus pour les mêmes énergies dans le cas des autres couches non polies à la même pression partielle en hydrogène. Ce qui n'a pas été observé c'est le grand changement dans l'angle de déphasage, l'indicateur du changement du signe du photocourant.

Pour $E = 2,50$ eV, on a un comportement semi-conducteur de type proche de l'isolant, or jusqu'à maintenant, il était de type-n, quels que soient les paramètres d'études. Ces résultats posent certes beaucoup de questions qui n'ont pas aujourd'hui de réponse. Quel oxyde est responsable du photocourant à 2,50 eV, si la couche externe a été éliminée ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ formée en cours de polissage ?) ? Pourquoi n'y a-t-il pas changement de signe de photocourant ? Mais ils montrent que l'élimination de la couche externe fait disparaître le comportement clairement observé pour l'échantillon tel que reçu après oxydation.

III.3.5. Synthèse de l'étude en potentiel

Nous avons caractérisé le comportement photoélectrochimique des oxydes formés sur l'alliage 600 en milieu primaire pris comme état de référence (polissage 1 μm diamant, autoclave en titane, durée 500 heures et $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar). La photocaractéristique en potentiel a mis en évidence la présence de deux comportements semi-conducteurs, le premier de type-n à $E = 2,50$ eV, et le deuxième proche de l'isolant aux plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV. L'influence des différents paramètres d'étude sur ce comportement a été réalisée, les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.2, les points suivants peuvent être notés utilement :

- Dans le cas du comportement semi-conducteur de type-n, les défauts ponctuels présents sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de métal.
- Dans le cas du comportement proche de l'isolant, les défauts ponctuels présents sont ceux des deux types n et p. Ces défauts sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de métal pour le type-n et les lacunes de métal et/ou l'oxygène interstitiel pour le type-p.
- Les oxydes responsables des photocourants à $E = 2,50$ eV, présentent toujours une semi-conduction de type-n et cela quels que soient les paramètres d'étude, sauf si l'on supprime la couche externe.
- Aucun effet de l'état de surface initial avant oxydation n'a été observé sur le comportement semi-conducteur.
- Une pression partielle importante en hydrogène induit un comportement de type isolant pour les oxydes signant aux plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, alors que le comportement de la couche est de type-n quelle que soit l'énergie lorsque $P(\text{H}_2)$ est très faible.
- Une augmentation de la pression partielle en hydrogène résulte en une diminution du photocourant, ce qui est attribuable, partiellement au moins, à une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

- L'alliage 690 présente le même comportement que l'alliage 600.
- Toutes choses égales par ailleurs, l'alliage 600 montre des photocourants plus élevés que l'alliage 690, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'alliage 600 oxydé présente une épaisseur plus grande d'oxyde que l'alliage 690.
- L'étude des échantillons oxydés pendant 4500 heures ou polis après oxydation suggère que, dans un modèle à deux couches, la couche externe serait de type-n, formée majoritairement de NiFe_2O_4 et la couche interne de type isolant, formée de chromine ou d'un oxyde riche en chrome.

Tableau III.2 : Résumé des résultats de l'étude en potentiel concernant les effets des paramètres d'étude sur les types de semi-conduction des oxydes formés sur les alliages 600 et 690 en milieu primaire.

Alliage	P(H ₂) bar	Etat de surface	Energie (eV)	
			2,50	2,90 ≤ E ≤ 5,21
600	< 0,01	1 μm diamant	type-n	type-n
	0,3	papier 1200 SiC	type-n	proche de l'isolant
		1 μm diamant		
		électrochimique (Beper)		
	1 μm diamant + finition à la silice colloïdale			
6,5	1 μm diamant			
690	< 0,01	1 μm diamant	type-n	type-n
	0,3	1 μm diamant	type-n	proche de l'isolant
	6,5	1 μm diamant		

III.4. Etude en énergie

Les caractérisations photoélectrochimiques ne se limitent pas à la mesure et l'analyse de l'évolution des photocourants en fonction du potentiel. Les spectres en énergie du photocourant, mesurés à potentiel appliqué constant, sont également riches d'informations. En particulier ils permettent de confirmer ou détecter la présence de contributions aux photocourants issues de différentes composantes semi-conductrices de l'échantillon, mais aussi de déterminer le gap de ces composantes, et donc leur nature chimique. Pour l'alliage 600, les résultats présentés concernent principalement les coulées WF422 et WF675 (pour le polissage électrochimique et pour l'oxydation en autoclave en acier inoxydable).

III.4.1. Détermination des énergies de bandes interdites

Nous avons utilisé deux méthodes pour estimer, à partir des spectres en énergie, i.e. du photocourant, les énergies de bandes interdites des différents constituants de la couche

d'oxydation. La première méthode est une méthode classique de transformée linéaire. La deuxième est basée sur un modèle et une méthode d'ajustement numérique développés au sein de notre laboratoire. Nous avons par ailleurs utilisé un modèle proposé par Di Quarto [87,88] pour estimer les gaps de composés binaires ou ternaires lorsqu'ils n'étaient pas connus dans la littérature, et nous avons tenté de déterminer le gap du composé $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4$.

III.4.1.1. Méthode classique de transformée linéaire

La possibilité de déterminer les gaps par la transformée linéaire classique est très sensible au potentiel choisi parce que ce choix influe sur la forme des spectres. Comme nous l'avons déjà annoncé, nous avons choisi ce potentiel de plusieurs façons (potentiel correspondant au maximum de photocourant de l'étude en potentiel et par balayage de l'intervalle de potentiel par pas de 100 mV de + 400 à - 1000 mV/ESM). Selon les cas, il était plus ou moins facile de repérer les différentes contributions. Dans ce qui suit nous donnerons quelques exemples de ces transformées linéaires.

Les Figures III.38a et III.38b présentent les transformées linéaires obtenues à + 50 et à 0 mV/ESM pour l'alliage 600, de polissage au papier 1200 SiC, et pour l'alliage 690, de polissage 1 μm diamant, respectivement, oxydés en eau primaire simulée à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Pour les deux cas, on constate la présence de deux contributions au minimum, la première à basse énergie vers 2 eV et la deuxième contribution à plus haute énergie à environ 3,60 eV.

La transformée linéaire de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire à $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar est montré sur la Figure III.39a. Le choix du potentiel de - 400 mV/ESM a permis de détecter la présence d'un seul gap à haute énergie aux alentours de 3 eV, avant cette valeur le signal du photocourant est très bruité.

L'analyse de la transformée linéaire de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire à $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar (Figure III.39b), montre la présence d'une contribution évidente à basse énergie à environ 2,10 eV. Cependant, la localisation de la deuxième contribution n'est pas évidente. La transformée linéaire ne présente pas de cassure très apparente. La deuxième contribution peut cependant être estimée à environ 3,50 eV. Afin de confirmer la valeur de cette deuxième contribution, nous avons calculé la dérivée de la transformée linéaire.

Le calcul de cette dérivée se fait à chaque point de la transformée linéaire, en calculant le rapport de la différence entre la transformée linéaire de ce point avec un deuxième point sur la différence des énergies correspondantes à ces deux points. Le choix de la distance entre ces deux points est plus ou moins important selon les cas. Le résultat attendu pour une droite (qui représente une contribution) est un plateau, les valeurs des dérivées de tous les points devraient être égales. Par conséquent, pour chaque contribution on devrait avoir un plateau.

Le tracé de cette dérivée (Figure III.39b) montre effectivement la présence de deux plateaux (pentes), chaque plateau correspond à une contribution. Les zones non linéaires de

cette dérivée présentent des zones de bruit résultant des points non issus des parties linéaires de la transformée linéaire. Nous avons calculé la dérivée de la transformée linéaire dans plusieurs cas, et nous avons obtenu toujours la confirmation du nombre de contributions.

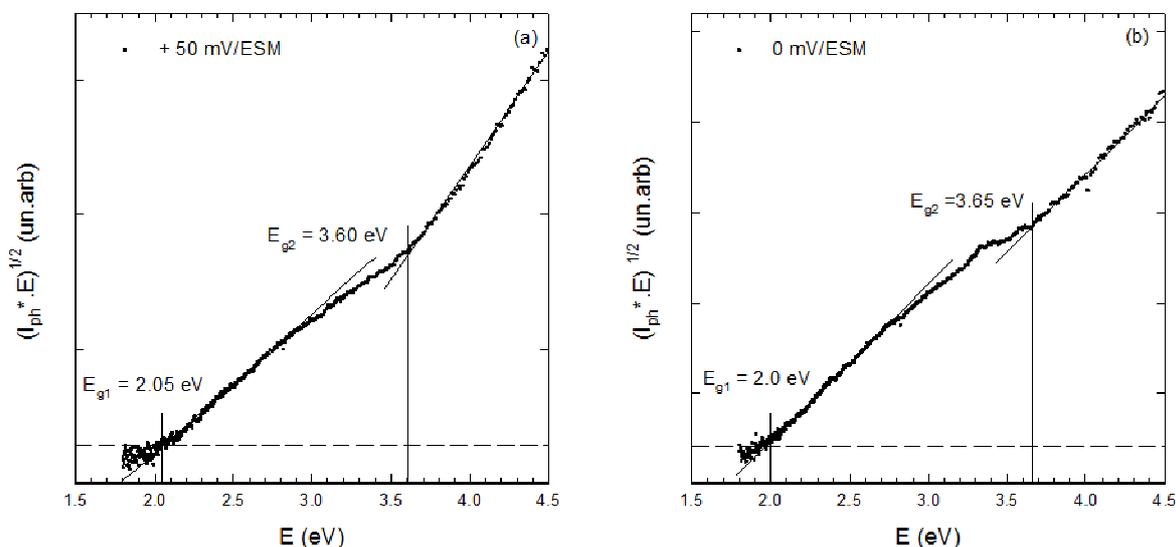


Figure III.38 : Transformées linéaires pour les alliages base nickel oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures à $P(H_2) = 0,3$ bar), (a) : alliage 600 de polissage au papier 1200 SiC, (b) : alliage 690 de polissage 1 μ m diamant.

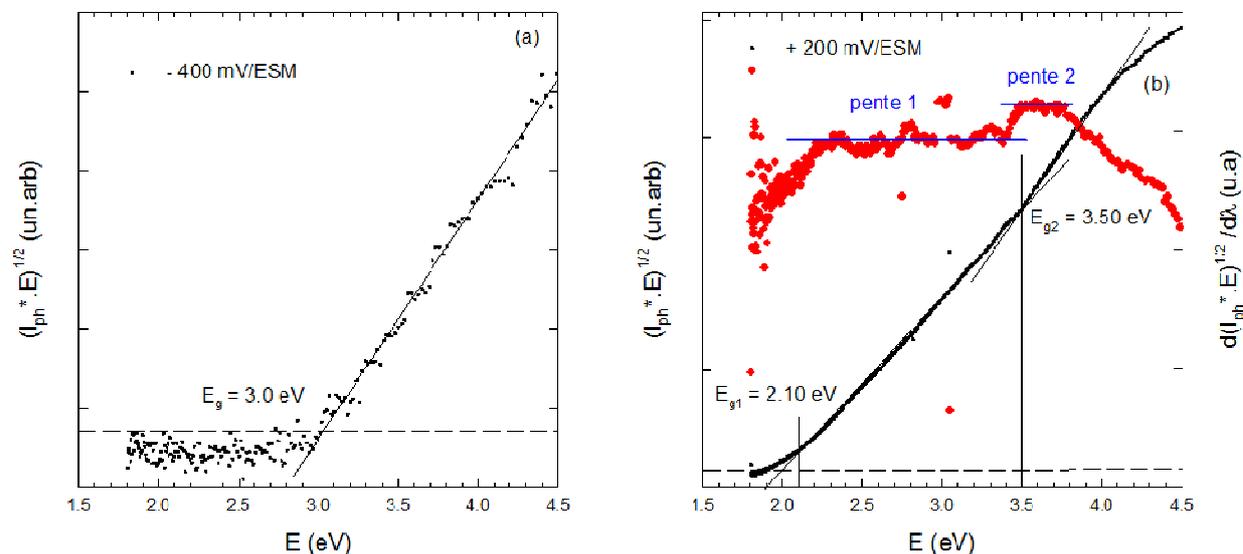


Figure III.39 : Transformées linéaires pour l'alliage 600, de polissage 1 μ m, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures), (a) : $P(H_2) = 6,5$ bar, (b) : $P(H_2) < 0,01$ bar.

Pour ce qui est des transformées linéaires obtenues par balayage de la plage du potentiel par pas de 100 mV/ESM, nous présenterons deux exemples. Le premier exemple

concerne l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé en milieu primaire à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar pendant 500 heures. Les Figures III.40a et III.40b présentent les photocourants et les transformées linéaires de cet échantillon. Sur ces courbes, on voit bien comment les photocourants et les transformées linéaires changent de forme avec le potentiel appliqué. L'analyse de ces transformées linéaires indiquent la présence à tous les potentiels d'une contribution à basse énergie vers 2 eV. Une deuxième contribution est également détectée à plus haute énergie et dont la localisation change avec le potentiel appliqué. Cette contribution pourrait prendre les valeurs de 2,60 ; 3 et 3,50 eV. Ces résultats montrent que le choix du potentiel est un paramètre important dans la détermination des gaps.

Le deuxième exemple concerne l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire simulé (autoclave en acier inoxydable pendant 4500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar (Figure III.41). Les transformées linéaires ont été obtenues à différents potentiels et leur analyse a permis de mettre en évidence la présence de deux contributions aux minimums. Le premier gap est détecté à faible énergie entre 1,9 et 2 eV tandis que le deuxième pourrait être localisé entre 3,6 et 3,9 eV.

Les transformées linéaires ont permis (non présentées ici) de détecter pour chaque échantillon la contribution au photocourants de trois oxydes au minimum. La première contribution à basse énergie, ce gap facilement évaluable (vers 2 eV) alors que les gaps des deux autres contributions, à plus hautes énergies, sont difficiles à évaluer. Nous ferons un récapitulatif de tous les gaps obtenus par transformées linéaires à la fin de la partie de l'étude en énergie.

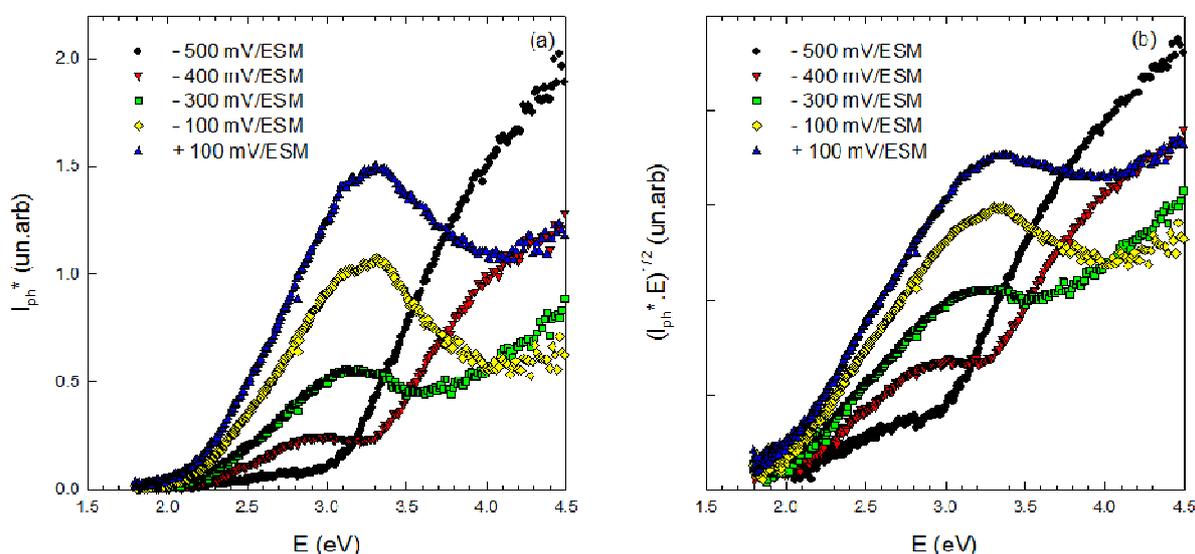


Figure III.40 : Photocaractéristiques en énergie pour l'alliage 600, de polissage 1 μm avec finition à la silice colloïdale, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, (a) : photocourants, (b) : transformées linéaires.

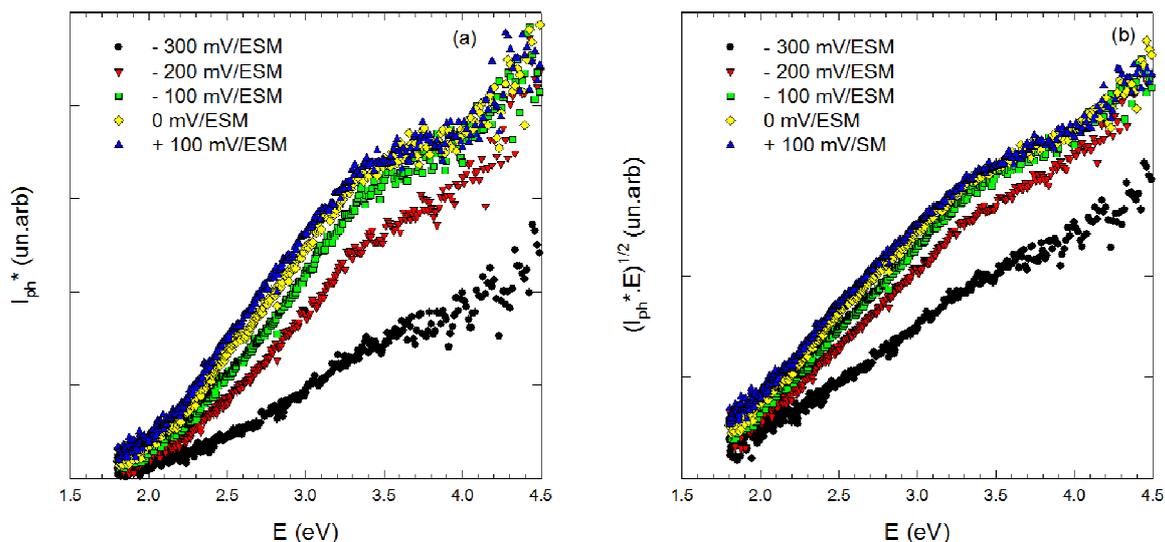


Figure III.41 : Photocaractéristiques en énergie pour l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en milieu primaire simulée (autoclave en acier inoxydable pendant 4500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$, (a) : photocourants, (b) : transformées linéaires.

III.4.1.2. Méthode d'ajustement des spectres en énergie

III.4.1.2.i. Principe

Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe précédent, la détermination des énergies bandes interdites par transformée linéaire présentait certaines difficultés pour la localisation avec précision des contributions autres que celle ayant le gap le plus faible. Dans cette partie, nous présenterons une nouvelle méthode destinée à la détermination des gaps.

Dans son modèle d'analyse du spectre en énergie du photocourant, Jean-Pierre Petit [89,90] prend en compte le fait que le photocourant est mesuré sous conditions de lumière modulée, et donc mesuré comme un nombre complexe. Par conséquent, la partie réelle ($\text{Re}(I_{ph}^*)$) et la partie imaginaire ($\text{Im}(I_{ph}^*)$) du photocourant devraient être considérées simultanément au moment de l'ajustement de la courbe en énergie du photocourant, plutôt que son seul module ($|I_{ph}^*|$), comme cela a été fait jusqu'à maintenant. Le photocourant complexe global, I_{ph}^* , est alors donné par la relation suivante :

$$I_{ph}^* = |I_{ph}^*| \cos \theta + j |I_{ph}^*| \sin \theta = \sum_i J_{ph,i} \cos \theta_i + j J_{ph,i} \sin \theta_i \quad (\text{III.2})$$

Où $J_{ph,i}$ et θ_i représentent le module et l'angle de déphasage du photocourant issu du $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur de la couche d'oxyde. Pour les films semi-conducteurs minces tels que ceux étudiés dans ce travail, la région de charge d'espace est peu profonde

comparée à la profondeur de pénétration de la lumière. Par conséquent, $J_{ph,i}$ pourrait s'exprimer, à un potentiel donné, suivant la forme simplifiée du modèle de Gärtner-Butler, c'est-à-dire comme suit :

$$(J_{ph,i} \times E)^{\frac{1}{n}} = K_i \times (E - E_{g,i}) \quad (\text{III.3})$$

Avec : E, l'énergie du faisceau incident, $E_{g,i}$, l'énergie de bande interdite et K_i est une constante pour le $i^{\text{ème}}$ constituant semi-conducteur. K_i est dépendant des propriétés intrinsèques du semi-conducteur; coefficient d'absorption de la lumière, rendement quantique ainsi que de la courbure de bande, i.e. du potentiel appliqué.

De plus, pour un film mince, on peut raisonnablement supposer que les recombinaisons des paires électron-trou photogénérées, et donc les angles de déphasage, θ_i , ne dépendront pas de l'énergie du photon, d'autant que le champ électrique s'étend sur toute l'épaisseur du constituant.

Les photocaractéristiques en énergie, $I_{ph}^*(E)$ et $\theta(E)$, ont été ajustées à ce nouveau modèle en prenant $n = 2$ (transformée indirecte) grâce à un code développé dans notre équipe, dans un environnement Matlab® (R2011b release). Comme outil d'optimisation, ce code utilise la procédure « fminsearch », qui tire parti de la méthode de recherche simplex de Lagarias *et al.* [91] pour trouver le minimum d'une fonction scalaire de plusieurs variables non contraintes et cela en faisant démarrer le code sur des valeurs initiales de $E_{g,i}$, K_i et θ_i qui peuvent être choisies par l'utilisateur ou au hasard.

Dans le code cité ci-dessus, pour un ensemble de m triplets ($E_{g,i}$, K_i , θ_i), m étant le nombre supposé des phases semi-conductrices contribuant au photocourant, la valeur de m est fixée par l'utilisateur qui est libre de décider pour chacune des 3 m variables : si la variable restera fixée à une valeur fournie par lui même, ou s'il sera permis qu'elle soit ajustée. L'utilisateur peut aussi fournir une estimation initiale des valeurs des triplets m , ou permettre des valeurs initiales aléatoires pour toutes les variables de l'ajustement.

Ainsi, pour chaque constituant i , allant de 1 à m , on calcule le module du photocourant du $i^{\text{ème}}$ constituant $J_{ph,i}$ en utilisant l'équation (III.3), ce qui donne :

$$J_{ph,i} = \frac{K_i^2 \times (E - E_{g,i})^2}{E} \quad (\text{III.4})$$

Par la suite, on calcule les parties réelle et imaginaire de $J_{ph,i}$, i.e. $Re(J_{ph,i})$ et $Im(J_{ph,i})$, à partir des relations suivantes :

$$Re(J_{ph,i}) = J_{ph,i} \cos \theta_i \quad (\text{III.5})$$

$$Im(J_{ph,i}) = J_{ph,i} \sin \theta_i \quad (\text{III.6})$$

On calcule alors la somme des parties réelles et la somme des parties imaginaires comme suit :

$$Re(J_{ph}) = \sum_{i=1}^m J_{ph,i} \cos \theta_i \quad (\text{III.7})$$

$$Im(J_{ph}) = \sum_{i=1}^m J_{ph,i} \sin \theta_i \quad (\text{III.8})$$

On poursuit par la définition des quantités D_{Re}^2 et D_{Im}^2 . Ces dernières représentent, respectivement pour les parties réelles et imaginaires, la somme des carrés de la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale mesurée. Ces deux quantités devront être calculées à chaque valeur d'énergie d'un spectre en utilisant les relations suivantes:

$$D_{Re}^2 = \sum_E (Re(J_{ph}) - Re(I_{ph,exp}^*))^2 \quad (\text{III.9})$$

$$D_{Im}^2 = \sum_E (Im(J_{ph}) - Im(I_{ph,exp}^*))^2 \quad (\text{III.10})$$

Avec $Re(I_{ph,exp}^*)$ et $Im(I_{ph,exp}^*)$ sont les parties réelle et imaginaire du photocourant expérimental. Elles sont calculées en utilisant le module du photocourant expérimental et l'angle de déphasage correspondant.

La fonction scalaire à minimiser par la fonction « fminsearch » est alors définie comme le produit des racines carrées des deux quantités D_{Re}^2 et D_{Im}^2 .

$$f = \sqrt{D_{Re}^2 \times D_{Im}^2} \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs finales sont celles des m triplets ($E_{g,i}$, K_i , θ_i) obtenues lorsque la fonction f est minimale. Finalement, il est à noter que plusieurs appels successifs de la procédure « $fminsearch$ » peuvent être nécessaires pour affiner le minimum de la fonction scalaire et obtenir des valeurs stables des paramètres de sortie. Si le résultat d'ajustement est en général obtenu en prenant des valeurs initiales aléatoires des triplets m , nous noterons que dans le cas d'appels successifs, les paramètres de sortie d'un appel sont utilisés comme des paramètres d'entrée de l'appel suivant. Les résultats d'ajustement présentés par la suite ont été tous obtenus en prenant des valeurs initiales aléatoires pour les m triplets.

Afin de montrer la pertinence de ce nouveau modèle et la qualité de l'ajustement numérique correspondant, nous l'avons appliqué sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable, pendant 1000 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Les Figures III.42 et III.43 présentent les photocaractéristiques expérimentales en énergie obtenues pour cet échantillon à 0 et -400 mV/ESM, respectivement, et les ajustements de courbes obtenus. Les angles de déphasage correspondant sont également présentés. L'analyse avec la méthode des transformées linéaires (Figure III.42b et III.43b) indiquent l'existence de deux contributions pour chaque potentiel, la première à basse énergie et la deuxième à plus haute énergie. La localisation avec précision des différentes contributions reste cependant difficile. En effet, si les changements dans les angles de déphasages confirment la présence des contributions à hautes énergies, il n'en reste pas moins que les observations ne permettent de proposer que de simples estimations de gap :

- Pour le potentiel de 0 mV/ESM, un premier gap à environ 1,80 eV et un deuxième gap entre 3,5 et 3,8 eV.
- Pour le potentiel de -400 mV/ESM, un premier gap entre 2,3 et 2,40 eV et un deuxième gap entre 2,90 et 3,10 eV.

En revanche, l'ajustement numérique des photocourants présenté dans les Figures III.42a et III.43a apparaît de très grande qualité. Les courbes d'ajustement numérique épousent parfaitement les formes des spectres expérimentaux de photocourant en énergie. De même, que l'on fasse évoluer le potentiel, entre -400 et $+100$ mV/ESM (Figure III.44), ou que l'on s'intéresse à la somme complexe des spectres obtenus aux différents potentiels (Figure III.45a), l'ajustement reste de très bonne qualité et ce, malgré des évolutions importantes dans les formes des spectres.

On peut également, à partir de la somme des spectres obtenus aux différents potentiels (Figure III.45a) ajuster les parties réelles et imaginaires du photocourant. Ces parties sont calculées à partir du module et de l'angle de déphasage du photocourant. La Figure III.45b présente l'ajustement des parties réelle et imaginaire du spectre résultant de la somme des spectres obtenus à différents potentiels [de -400 à $+100$ mV/ESM]. Comme le montre cette figure, les parties réelle et imaginaire sont aussi ajustées avec une très grande qualité.

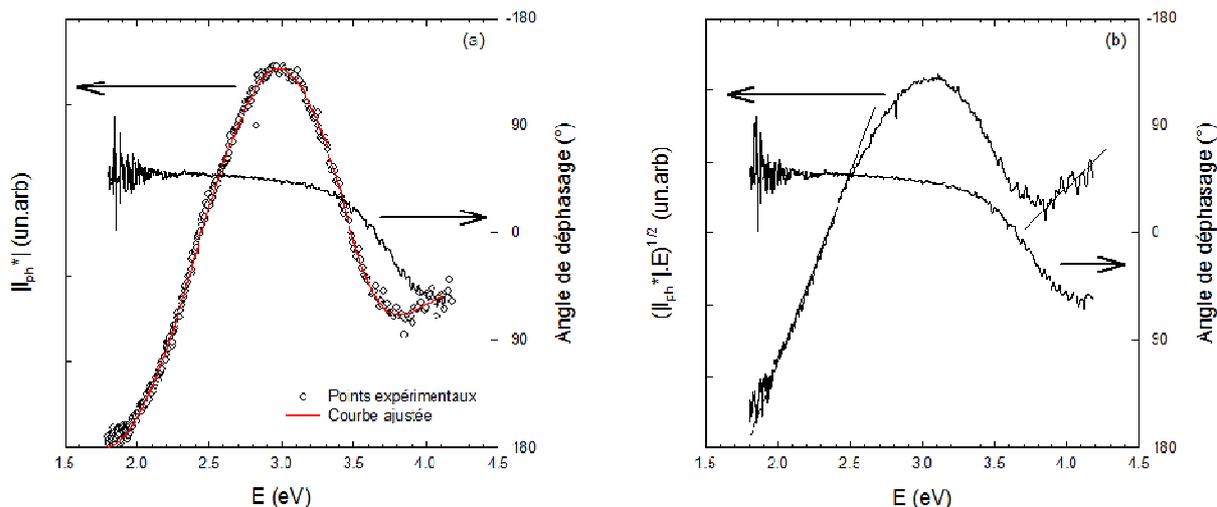


Figure III.42 : Photocaracteristiques en energie, obtenue à 0 mV/ESM, de l'alliage 600, de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable pendant 1000 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar : (a) points expérimentaux (o) et courbe ajustée (ligne continue) du module du photocourant et de son angle de déphasage, (b) transformée linéaire et angle de déphasage.

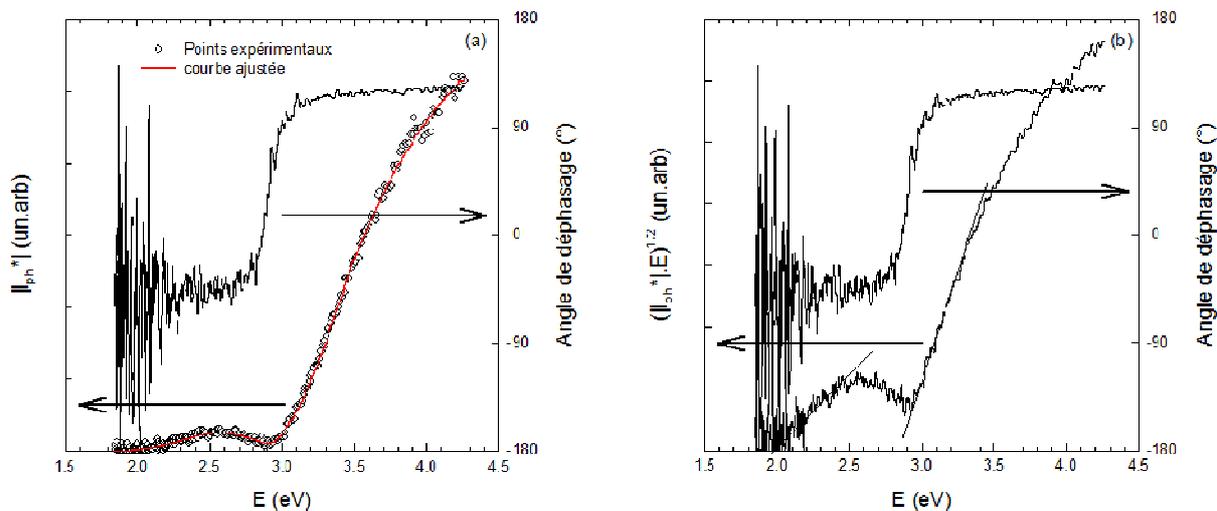


Figure III.43 : Photocaracteristiques en energie, obtenue à -400 mV/ESM, de l'alliage 600, de polissage 1 μ m diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable pendant 1000 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar : (a) points expérimentaux (o) et courbe ajustée (ligne continue) du module du photocourant et de son angle de déphasage, (b) transformée linéaire et angle de déphasage.

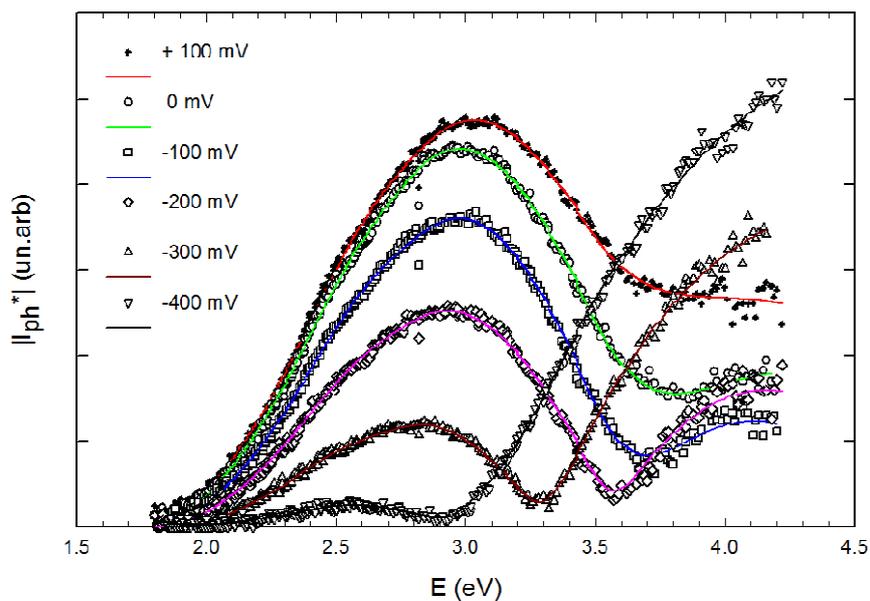


Figure III.44 : Photocaractéristiques en énergie, obtenue à plusieurs potentiels, de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable pendant 1000 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar : points expérimentaux et courbes ajustées (ligne continue).

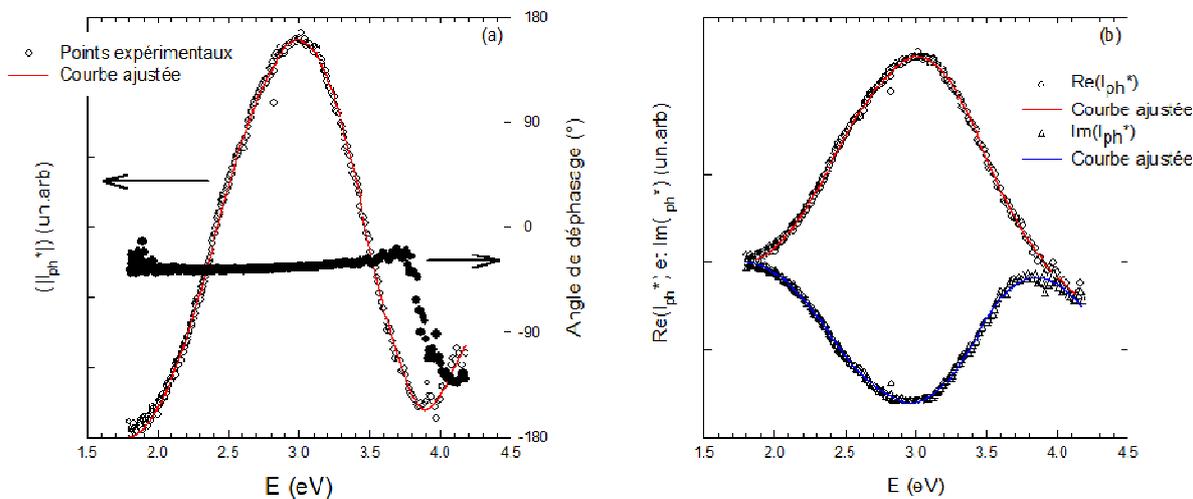


Figure III.45 : Spectre d'énergie virtuel obtenu par la somme des spectres de la Figure III.44 pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en acier inoxydable pendant 1000 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar : (a) points expérimentaux (o) (Δ) resp) et courbe ajustée (ligne continue) partie réelle (imaginaire resp) des parties virtuelles du spectre, (b) points expérimentaux (o) (Δ) resp) et courbe ajustée (ligne continue) du module du spectre (l'angle de déphasage) du spectre virtuel.

Le Tableau III.3 présente les résultats de l'ajustement ($E_{g,i}$, K_i , θ_i) pour $m = 4$ obtenus à différents potentiels. La dernière ligne de ce tableau présente les résultats d'ajustement de la somme des courbes de photocourant obtenus aux différents potentiels. Sur ce tableau, est présenté également le coefficient de corrélation linéaire (CCL) entre les valeurs expérimentales et les valeurs ajustées du $|I_{ph}^*|$. Ce coefficient représente le coefficient de régression linéaire lorsqu'on trace les courbes J_{ph} en fonction de $I_{ph,exp}^*$, $Re(J_{ph})$ en fonction de $Re(I_{ph,exp}^*)$ et $Im(J_{ph})$ en fonction de $Im(I_{ph,exp}^*)$. Ce tableau montre la stabilité des valeurs des paramètres d'ajustement $E_{g,i}$, K_i , θ_i et CCL obtenus, et ce à n'importe quel potentiel. De plus, les valeurs des coefficients de corrélation linéaire sont très proches de la valeur 1, ce qui montre encore la très bonne qualité de l'ajustement numérique.

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres d'ajustement ($m = 4$) des spectres des Figures III.44 et III.45 (K est en $A^{1/2}eV^{1/2}$)

V (mV/ESM)	E_{g1} (eV)	θ_1 (°)	$10^5 K_1$	E_{g2} (eV)	θ_2 (°)	$10^5 K_2$	E_{g3} (eV)	θ_3 (°)	$10^5 K_3$	E_{g4} (eV)	θ_4 (°)	$10^5 K_4$	CCL
+ 100	1,75	-42,8	5,2	2,43	121	6,7	2,89	140	6,3	3,50	-60,3	9,3	0,999
0	1,77	-49,3	5,2	2,42	119	6,3	2,82	134	6,7	3,49	-56,9	9,4	0,999
-100	1,79	-52,4	4,8	2,43	120	6,1	2,88	130	6,7	3,47	-59,6	9,7	0,998
-200	1,80	-53,8	4,2	2,41	120	5,3	2,84	129	5,8	3,50	-57,5	8,7	0,992
-300	1,84	-52,1	3,3	2,38	124	4,3	2,79	121	5,4	3,47	-63,8	7,4	0,998
-400	1,85	-48,5	1,8	2,41	121	3,7	2,85	123	5,3	3,36	-62,5	7,0	0,999
[-400,100]	1,78	-36,8	9,5	2,43	138	11,7	2,88	150	12,5	3,46	-47,8	18,3	0,999

Cette nouvelle approche permet donc d'obtenir une très bonne description du spectre en énergie du photocourant. Pour chaque spectre en énergie, quatre énergies de bandes interdites ont été obtenues. Concernant les différences dans les valeurs d'angle de déphasage entre les composants paires (Tableau III.3), elles révèlent des photocourants de signes opposés ou identiques.

Les valeurs des gaps ajustées (1,8 ; 2,4 ; 2,9 et 3,5 eV), étaient les mêmes quel que soit le potentiel appliqué. Ce qui renforce l'hypothèse que chaque contribution de photocourant est due à une transition bande-bande indirecte, et non aux mécanismes plus complexes telle que la photoémission à partir ou vers les états proches du niveau de Fermi.

III.4.1.2.ii. Application sur l'alliage 600 oxydé à différentes pressions en hydrogène

Nous avons appliqué le modèle d'ajustement numérique sur l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) aux différentes pressions partielles en hydrogène : < 0,01 ; 0,3 et 6,5 bar.

L'ajustement a été fait en prenant $m = 3$. Les Figures III.46 et III.47 présentent un exemple d'ajustement du photocourant et de ses parties réelle et imaginaire, respectivement, déterminés à - 300 mV/ESM. D'après ces figures, les points expérimentaux sont très bien ajustés. Ce qui est confirmé par les valeurs des coefficients de corrélation linéaire (CCL), du Tableau III.4, qui avoisinent la valeur de 1. De plus, les valeurs d'ajustement ($E_{g,i}$, K_i , θ_i) sont

très stables. Ce qui montre à nouveau la robustesse du nouveau modèle d'ajustement dans la description du photocourant.

Les valeurs finales obtenues des énergies de bandes interdites (Tableau III.4) pour chacun des paramètres de l'ajustement, i.e. $(E_{g,1}, K_1, \theta_1)$, $(E_{g,2}, K_2, \theta_2)$ et $(E_{g,3}, K_3, \theta_3)$ sont indépendantes des valeurs initiales choisies aléatoirement, on trouve toujours les mêmes gaps.

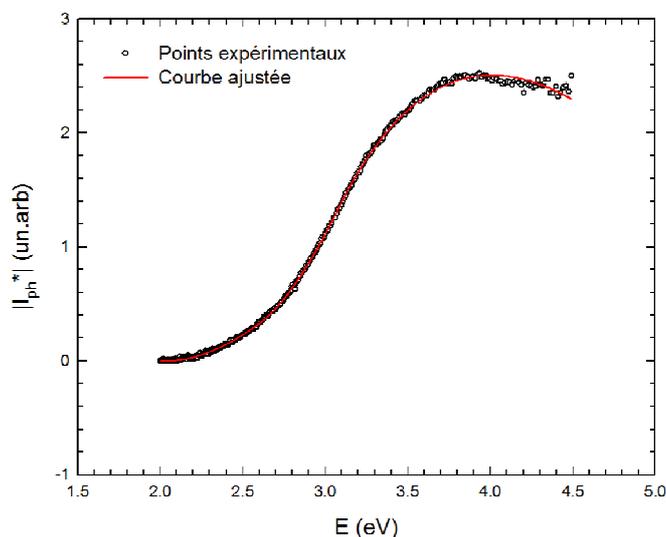


Figure III.46 : Exemple d'ajustement du photocourant, obtenu à -300 mV/ESM, pour l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar.

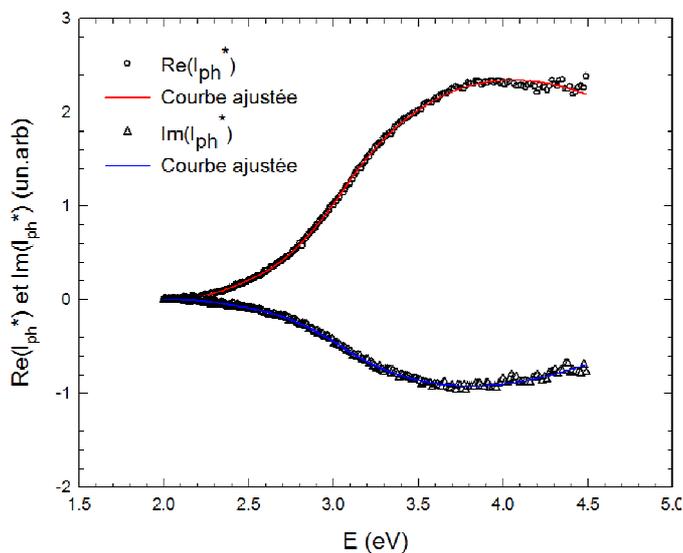


Figure III.47 : Spectre d'énergie somme, obtenu à -300 mV/ESM, pour l'alliage 600, de polissage $1 \mu\text{m}$ diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar : points expérimentaux (o) (Δ) resp) et courbe ajustée (ligne continue) partie réelle (imaginaire resp).

Tableau III.4 : Valeurs identiques des paramètres d'ajustement ($m = 3$) pour des valeurs initiales aléatoires du spectre d'énergie de la Figure III.46 (K en $A^{1/2}eV^{1/2}$).

Valeur initiale aléatoire	E_{g1} (eV)	θ_1 (°)	$10^5 K_1$	E_{g2} (eV)	θ_2 (°)	$10^5 K_2$	E_{g3} (eV)	θ_3 (°)	$10^5 K_3$	LCC
1	2,04	113,5	5,21	2,58	114,4	6,95	3,07	- 63,2	1,08	0,999
2	2,04	113,5	5,21	2,58	114,4	6,95	3,07	- 63,2	1,08	0,999
3	2,04	113,5	5,21	2,58	114,4	6,95	3,07	- 63,2	1,08	0,999
4	2,04	113,5	5,21	2,58	114,4	6,95	3,07	- 63,2	1,08	0,999

De plus, comme cela est montré dans la Figure III.48 pour le cas de l'échantillon oxydé à la faible pression partielle d'hydrogène, $P(H_2) < 0,01$ bar, les valeurs de l'énergie de bande interdite ajustées pour chaque composant apparaissent comme indépendantes du potentiel appliqué.

Le Tableau III.5 résume les énergies de bandes interdites obtenues pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en milieu primaire à différentes pressions partielles en hydrogène. Un faible gap vers 2 eV a été révélé à toutes les pressions. Les deux gaps de 2,56 et 2,71 eV ont été trouvés seulement en présence d'hydrogène. Pour chaque pression d'hydrogène, il existe des gaps ≥ 3 eV. Le gap le plus élevé à 3,79 eV a uniquement été relevé à basse pression d'hydrogène.

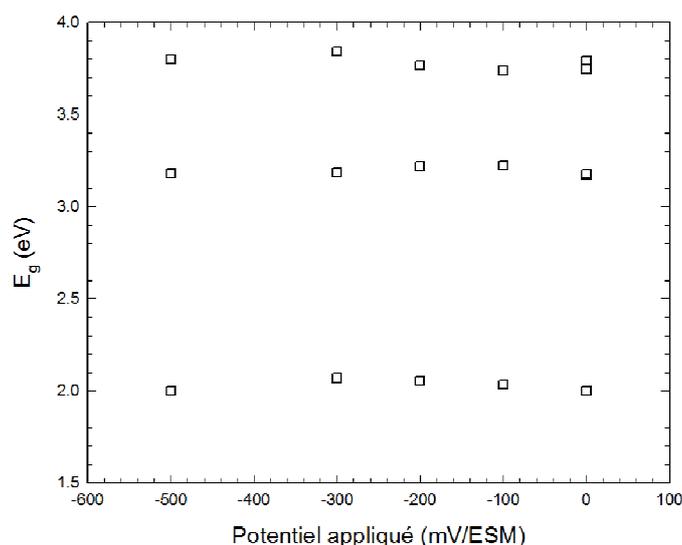


Figure III.48 : Dépendance de l'énergie de bande interdite, obtenue par ajustement numérique, avec le potentiel choisi pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) < 0,01$ bar.

Tableau III.5 : Résumé des énergies de bandes interdites obtenues par ajustement numérique pour l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$.

P(H ₂) (bar)	E _g (eV)		
	E _{g1}	E _{g2}	E _{g3}
< 0,01	2,02	3,19	3,79
0,3	2,0	2,56	3,07
6,5	1,98	2,71	3,69

III.4.1.3. Calcul des énergies de bandes interdites par la méthode de Di Quarto [87,88]

Les énergies de bandes interdites les plus rapportées dans la littérature sont celles des oxydes binaires. On trouve moins de données concernant les oxydes ternaires et encore moins pour les oxydes quaternaires. Di Quarto *et al.* [87,88] ont développé une méthode qui permet de prédire les gaps des oxydes binaires, des oxydes ternaires et des hydroxydes. Cette méthode a donné de bons résultats pour les oxydes binaires, elle est basée sur des calculs thermodynamiques utilisant les électronégativités des éléments composants l'oxyde. Nous avons utilisé cette méthode pour estimer les gaps des phases spinelles NiFe₂O₄, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄. L'Annexe H présente les détails de calcul de cette méthode. Le Tableau III.6 résume les gaps calculés pour ces spinelles.

Tableau III.6: Résumé des énergies de bandes interdites estimées pour les phases spinelles selon la méthode de Di Quarto [87,88].

Spinelle	E _g (eV)
NiFe ₂ O ₄	2,14
NiCr ₂ O ₄	3,08
FeCr ₂ O ₄	3,08

L'énergie de bande interdite calculée pour le spinelle NiFe₂O₄ est très proche de celle de 2,19 eV, déterminée par Balaji [92]. De même, pour le gap de FeCr₂O₄ où Sudesh [93] a trouvé un gap de 2,9 eV pour un composé formé électrochimiquement. Pour le cas du NiCr₂O₄, la valeur obtenue par calcul est inférieure par rapport à celle proposée par Marchetti [94], pour l'alliage 690 oxydé en milieu primaire et qui vaut 4,1 eV (transition directe) et obtenue à partir de caractérisation photélectrochimique.

III.4.1.4. Calcul de l'énergie de bande interdite du spinelle Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O₄

Le spinelle quaternaire Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O₄ [21] a été observée dans la couche d'oxyde qui se développe sur les alliages base nickel en milieu primaire. Son gap n'étant pas

disponible dans la littérature, nous avons tenté de le calculer. Pour cela, nous avons supposé que le spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$ est le résultat de l'association des spinelles $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ et $FeCr_2O_4$ selon la réaction suivante :



Avec les conditions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a \geq 0 \\ b \geq 0 \\ c \geq 0 \\ 0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq y \leq 2 \end{array} \right. \quad (III.13)$$

Ainsi le gap du spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$ sera donné par la relation :

$$E_g(Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4) = aE_g(NiFe_2O_4) + bE_g(NiCr_2O_4) + cE_g(FeCr_2O_4) \quad (III.14)$$

L'obtention de $E_g(Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4)$ nécessite la détermination des coefficients a, b et c. Ce qui demande la résolution du système d'équation linéaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} Ni: a + b = 1 - x \\ Fe: 2a + c = x + y \\ Cr: 2b + 2c = 2 - y \\ O: a + b + c = 1 \end{array} \right. \quad (III.15)$$

La résolution du système (III.15) donne :

$$\begin{cases} a = \frac{y}{2} \\ b = 1 - x - \frac{y}{2} \\ c = x \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

L'énergie de bande interdite du spinelle $E_g(\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4)$ devient alors :

$$E_g(\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4) = \frac{y}{2}E_g(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + (1 - x - \frac{y}{2})E_g(\text{NiCr}_2\text{O}_4) + xE_g(\text{FeCr}_2\text{O}_4) \quad (\text{III.17})$$

Les conditions de résolution du système d'équation posées deviennent alors :

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq y \leq 2 \\ x + \frac{y}{2} \leq 1 \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Les écarts à la stœchiométrie x et y peuvent prendre les valeurs de 0 à 1 et de 0 à 2, respectivement. En prenant les valeurs extrêmes de x et de y , i.e. les valeurs minimums et maximums et en respectant la condition : $x + \frac{y}{2} \leq 1$, on peut avoir les situations suivantes de l'énergie de bande interdite pour le spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4$:

- a) Pour $x = 0$ et $y = 0$: le spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4$ prendra la forme du spinelle NiCr_2O_4 et son énergie de bande interdite sera égale au gap de ce dernier.
- b) Pour $x = 0$ et $0 \leq y \leq 2$: le spinelle quaternaire prendra la forme $\text{NiCr}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ et son gap sera donné par la relation suivante :

$$E_g(\text{NiCr}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4) = \frac{y}{2}E_g(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + (1 - \frac{y}{2})E_g(\text{NiCr}_2\text{O}_4) \quad (\text{III.19})$$

Dans le cas où $y = 2$, on aura les caractéristiques du spinelle NiFe_2O_4 .

- c) Pour $y = 0$ et $0 \leq x \leq 1$: le spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$ devient alors $Ni_{1-x}Cr_2Fe_xO_4$ et son gap peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$E_g(Ni_{1-x}Cr_2Fe_xO_4) = (1 - x)E_g(NiCr_2O_4) + xE_g(FeCr_2O_4) \quad (III.20)$$

Marchetti [94] avance un gap de 4,1 eV (transition directe) pour le spinelle $Ni_{1-x}Cr_2Fe_xO_4$. Si $x = 1$, on aura les propriétés du spinelle $FeCr_2O_4$.

En prenant les valeurs des gaps calculés à partir de la méthode de Di Quarto [87,88] pour les spinelles $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ et $FeCr_2O_4$ on peut représenter les situations (a), (b) et (c) dans les Figures III.49a (ou III.49b), III.49a et III.49b, respectivement. On peut également faire une présentation plus générale, à trois dimensions, de l'énergie de bande interdite du spinelle quaternaire $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$ pour les autres valeurs de x et de y (Figure III.50).

Ces présentations schématiques à deux et à trois dimensions du gap du spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$, pourraient être très utiles. Dans la mesure où on connaît le gap d'un composé, on pourrait remonter aux valeurs des écarts à la stœchiométrie, x et y , par la projection de la valeur du gap dans le plan (x,y) , et donc on pourrait remonter à la composition précise du spinelle.

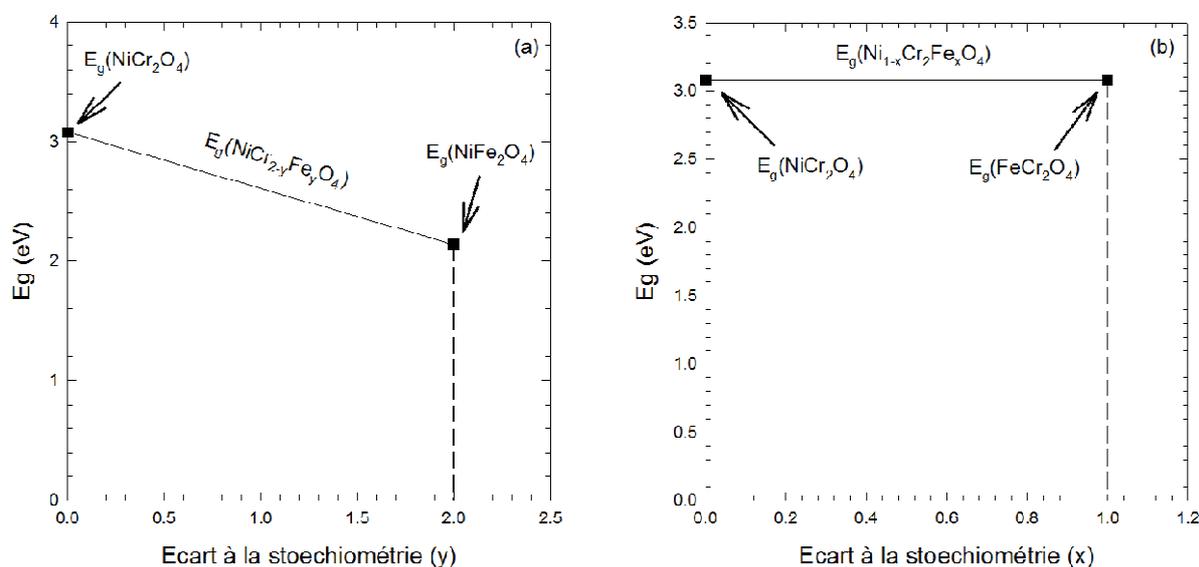


Figure III.49 : Représentations schématiques en deux dimensions des énergies de bandes interdites calculées pour le spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$: (a) $x = 0$, (b) $y = 0$.

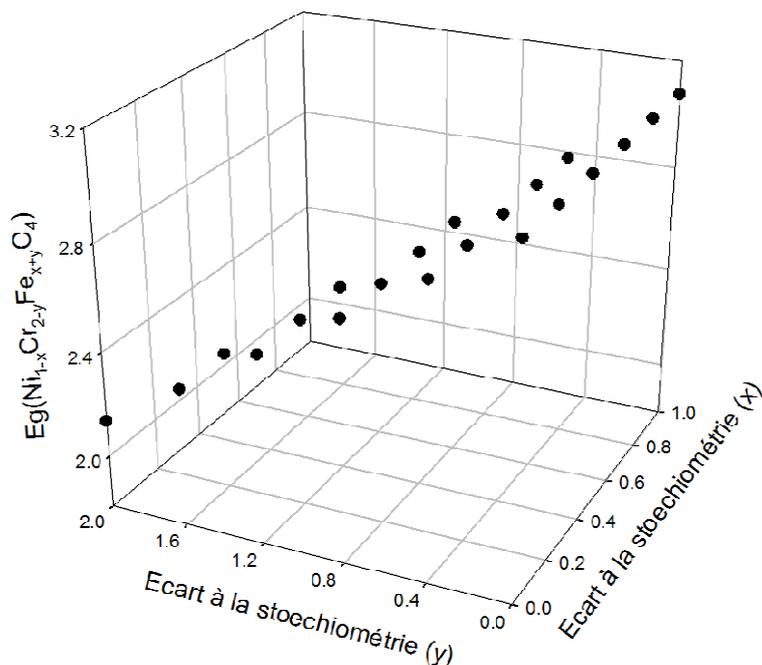


Figure III.50 : Représentation schématique en trois dimensions de l'énergie de bande interdite calculées pour le spinelle $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$.

III.4.1.5. Récapitulatif des énergies de bandes interdites obtenues

Les énergies de bandes interdites déterminées par chaque méthode sont résumées comme suit :

- Valeurs estimées par analyses des transformées linéaires :

Le Tableau III.7 récapitule les gaps obtenus par l'analyse classique des transformées linéaires des spectres en énergie du photocourant. Pour tous les échantillons oxydés en autoclave titane, (à part l'échantillon de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale, oxydé à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar) trois contributions peuvent être détectées. Tous les échantillons présentent une contribution de gap entre 2,05 et 2,20 eV. L'échantillon de l'alliage 600, de polissage 1 μm diamant et oxydé à $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar, présente deux contributions, aux plus hautes énergies, à 3,50 et à 3,90 eV. Pour ces mêmes conditions, l'alliage 690 présente les valeurs de gaps de 2,65 et 3,45 eV. Ces deux alliages possèdent une valeur de gap commune de l'ordre de 3,50 eV et deux autres valeurs différentes, 2,65 et 3,90 eV. Pour les autres échantillons, ils présentent aussi deux contributions aux plus hautes énergies. La première contribution est entre 2,40 et 2,75 eV. Pour la deuxième contribution, elle est soit entre 3,0 et 3,10 eV soit entre 3,50 et 3,65 eV.

Pour les échantillons d'alliage 600 oxydés en autoclave en acier inoxydable, on détecte quatre gaps pour l'échantillon oxydé durant 1000 heures et deux gaps pourraient être estimés pour celui oxydé pendant 4500 heures. Une contribution à basse énergie est détectée

pour chaque échantillon, 1,8 eV pour la durée de 1000 heures et 1,9 eV pour la durée de 4500 heures. Les gaps de ces contributions sont légèrement plus faibles que ceux obtenus dans le cas de l'oxydation en autoclave titane. L'échantillon oxydé pendant 1000 heures présente aussi trois gaps aux énergies plus élevées et celui oxydé durant 4500 heures présente un gap à ces énergies.

Tableau III.7 : Résumé des énergies de bandes interdites estimées par transformée linéaire.

Autoclave	Durée (heures)	Alliage	P(H ₂) bar	Etat de surface	Valeurs estimées de E _g (eV)			
titane	500	600	< 0,01	1 µm diamant	2,10	3,50	3,90	-
			0,3	papier 1200 SiC	2,05	2,50	3,60	-
			0,3	1 µm diamant	2,10	2,60	3,10	-
			0,3	électrochimique	2,10	2,40	3,50	-
			0,3	finition à la silice colloïdale	2,10	2,60	3,0	3,50
			6,5	1 µm diamant	2,20	2,75	3,0	-
		690	< 0,01	1 µm diamant	2,15	2,65	3,45	-
			0,3	1 µm diamant	2,0	2,47	3,65	-
			6,5	1 µm diamant	2,20	2,50	3,0	-
acier inoxydable	1000	600	0,3	1 µm diamant	1,8	2,4	3,0	3,6
	4500	600	0,3	1 µm diamant	1,9	-	3,6-3,9	-

- Valeurs estimées par ajustement numérique au nouveau modèle :

Nous avons utilisé la nouvelle méthode d'ajustement numérique pour déterminer les énergies de bande interdites de l'alliage 600, de polissage 1 µm diamant, oxydé à différentes pressions partielles en hydrogène en autoclave titane et en autoclave en acier inoxydable. Les gaps obtenus sont données dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Résumé des énergies de bandes interdites obtenues par ajustement numérique.

Autoclave	Durée (heures)	P(H ₂) bar	E _g (eV)			
titane	500	< 0,01	2,02	3,19	3,79	-
		0,3	2,04	2,58	3,07	-
		6,5	1,98	2,71	3,69	-
acier inoxydable	1000	0,3	1,75	2,43	2,89	3,50
	4500	0,3	1,63	2,41	3,16	3,71

Pour les échantillons oxydés en autoclave titane, trois gaps ont été obtenus pour chaque pression partielle en hydrogène. Ce même nombre de gap a été déterminé par la transformée linéaire. Pour chaque pression d'hydrogène, une contribution à basse énergie est calculée entre 1,98 et 2,04 eV. Ces valeurs sont un peu faibles par rapport aux mêmes gaps obtenus par transformées linéaires. De plus, deux contributions ont été estimées aux plus hautes énergies pour chaque pression. Le gap le plus élevé de 3,79 eV, est seulement détecté

pour la faible pression d'hydrogène (< 0,01 bar). Les valeurs de gaps dans la gamme de gaps de 2,60 et de 2,70 eV, sont présentes que pour les pressions de 0,3 et de 6,5 bar. La comparaison des gaps obtenus par transformées linéaires et par ajustement numérique montre que :

- Parfois les valeurs obtenues sont très proches comme pour $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar où on a trouvé le gap de 2,58 eV par transformée linéaire et le gap de 2,60 eV par ajustement numérique.
- Parfois il y a une différence notable comme pour $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar où on a trouvé le gap de 3,0 eV par transformée linéaire et le gap de 3,69 eV par ajustement numérique.

Pour les échantillons oxydés en autoclave en acier inoxydable, quatre énergies de bande interdites ont été déterminées pour les deux durées d'oxydation de 1000 et de 4500 heures. Pour les deux durées d'oxydation, des contributions à basses énergies sont présentes, 1,75 et 1,63 eV pour 1000 et 4500 heures, respectivement. Un gap de 2,4 eV est également obtenu pour les deux durées. Les autres gaps aux plus hautes énergies, présentent quelques différences pour les deux durées d'oxydation. Le gap le plus élevé, de 3,71 eV, concerne la durée de 4500 heures.

La détermination des énergies de bandes interdites par la transformée linéaire présente des difficultés certaines surtout pour les contributions à plus hautes énergies. Cela se traduit par une imprécision considérable dans la détection et l'estimation de ces gaps. Pour ce qui est du nouveau modèle et de la nouvelle méthode d'ajustement numérique, ils ont montré leur intérêt et leur efficacité :

- Tout d'abord, la très bonne qualité des ajustements montre que le modèle basé sur la description de Gärtner, est suffisant pour décrire des spectres en énergie compliqués sans qu'il soit besoin de prendre en compte des paramètres plus complexes.
- Ensuite, le modèle fournit une base "théorique" à la méthode des transformées linéaires pour les spectres en énergie de couches complexes, et montre qu'en première approche, qualitative, cette méthode reste intéressante.

- Valeurs prédites sur la base de la méthode de calcul de Di Quarto [87,88] :

Le calcul par cette méthode des énergies de bandes des spinelles ternaires a donné les valeurs suivantes :

$$E_g(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 2,14 \text{ eV}$$

$$E_g(\text{NiCr}_2\text{O}_4) = 3,08 \text{ eV}$$

$$E_g(\text{FeCr}_2\text{O}_4) = 3,08 \text{ eV}$$

- Calcul de $E_g(\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4)$:

Le gap du spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_{2-y}\text{Fe}_{x+y}\text{O}_4$ peut être calculé en fonction des écarts par rapport à la stœchiométrie x et y .

III.4.2. Tentative d'attribution des énergies de bande interdites déterminés par photoélectrochimie

L'attribution des énergies de bande interdites, déterminées dans le cadre de cette étude, aux oxydes correspondants nécessite d'une part de les comparer avec celles recensées dans la littérature (Annexe E), et d'autre part de confirmer la présence des oxydes concernés dans la couche.

Cependant, les gaps rapportés dans la littérature pour un même oxyde sont quelquefois très dépendants des conditions de formation de cet oxyde (thermique, électrochimique, sol-gel,...) et/ou de des techniques de mesure, ce qui rend notre tâche assez difficile. De plus, il n'existe pas beaucoup de données concernant les énergies de bandes interdites des oxydes formés spécialement dans le milieu primaire. On peut citer les résultats de Loïc Marchetti [94], qui a caractérisé la couche d'oxyde qui s'est formée sur l'alliage 690, de polissage $1\mu\text{m}$, en milieu primaire à $P(\text{H}_2) = 0,29$ bar.

Plusieurs valeurs des gaps obtenues dans ce travail sont assez proches, les différences sont dues soit aux conditions d'oxydation soit aux incertitudes de détermination. De plus, nous les avons pas toutes obtenues avec la méthode d'ajustement numérique. Dans le but de simplifier le nombre des valeurs à attribuer, nous regrouperons les gaps très proches et les gaps dont nous pensons qu'ils représentent la même phase soit en un seul gap soit en un intervalle de gap et dans le cas de deux gaps on les présentera tous les deux. On prendra en même temps les valeurs obtenues par transformées linéaires et par ajustement numérique. Ainsi, il nous semble que les gaps suivants doivent être attribués autant que possible :

- $E_{g1} = 1,98$ à $2,20$ eV.
- $E_{g2} = 2,40$ à $2,71$ eV.
- $E_{g3} = 2,89$ eV.
- $E_{g4} = 3,0$ eV, représentant des gaps $3,0$; $3,07$; $3,16$ et $3,19$ eV.
- $E_{g5} = 3,50$ eV, représentant des gaps $3,45$; $3,50$; $3,60$; $3,65$ et $3,69$ eV.
- $E_{g6} = 3,79$ et $3,71$ eV

III.4.2.1. Photocaractéristique en énergie de l'échantillon poli après oxydation

Les résultats de photocaractéristiques en potentiel ont montré que les oxydes montrant du photocourant à faible énergie, $E = 2,50$ eV, présentaient quelle que soit la pression partielle en hydrogène un comportement semi-conducteur de type-n, alors que les oxydes signant aux plus hautes énergies, $2,90 \leq E \leq 5,21$ eV, changeaient de type de semi-conduction, passait du type-n à un comportement proche de l'isolant quand la pression partielle en hydrogène passait de la faible pression ($< 0,01$ bar) aux pressions de 0,3 et de 6,5 bar.

D'autre part, les photocaractéristiques en énergie ont révélé la présence d'un gap vers 2 eV, mais également des gaps de plus hautes énergies. Il nous semble assez raisonnable d'attribuer les contributions de haute énergie à la partie interne et riche en chrome de la couche d'oxyde. Cela est d'ailleurs bien compatible avec une transition du type de semi-conduction depuis le type-n vers l'isolant. En effet, comme déjà discuté dans ce manuscrit, la chromine est susceptible de présenter des variations de semi-conduction en fonction de l'activité d'oxygène dans l'atmosphère oxydante [85,86]. Concernant la partie externe de la couche, nous proposons à ce stade de lui attribuer le gap de faible énergie à 2 eV.

Dans le but de confirmer/infirmier ces propositions, nous avons réalisé des photocaractéristiques en énergie pour l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en milieu primaire (autoclave en titane, pendant 500 heures et $P(H_2) = 0,3$ bar) et dont la couche d'oxyde a été polie mécaniquement. Le but était de supprimer la couche externe afin de ne caractériser que la couche interne.

La Figure III.51a compare les photocourants, obtenus à + 200 mV/ESM, pour la couche d'oxyde non polie et pour celle polie avec du papier 2400 SiC. Le photocourant de la couche non polie est nettement plus grand que celui de la couche polie. De plus, l'énergie correspondant à l'apparition du photocourant n'est pas la même pour les deux cas. Pour la couche non polie, elle se situe vers 2 eV tandis que pour la couche polie elle se trouve à une valeur un peu plus grande que 2,50 eV. Les courbes des mêmes photocourants normalisées à 3,50 eV (Figure III.51b), i.e. $I_{ph}^*/I_{ph}^*(3,50 \text{ eV})$, permettent de confirmer que l'énergie d'apparition de ces photocourants n'est pas la même et plus exactement à 2,7 eV pour la couche polie.

Ces mêmes observations sont valables pour les mesures de photocourant, obtenues à 0 mV/ESM (Figure III.52), pour des polissages successifs aux papiers feutre 1 μm pâte diamantée, 2400 SiC et 1200 SiC. Le photocourant diminue avec l'augmentation de l'agressivité du polissage. Le photocourant est plus faible pour les polissages papiers 1200 SiC et 2400 SiC que celui mesuré pour le papier feutre. De plus, dans le cas du polissage papier 1200 SiC, l'énergie d'apparition du photocourant est à environ 3 eV.

Le retard en énergie d'apparition du photocourant avec le polissage, montre que l'énergie de bande interdite de 2 eV a disparu dans ce spectre. Cela constitue un argument pour proposer que cette contribution est attribuable à la couche externe. Ceci est également en

bon accord avec les résultats de photocaractéristique en potentiel du polissage papier 1200 SiC, où l'on a trouvé pour l'énergie 2,50 eV un comportement proche de l'isolant alors que normalement à cette pression partielle en hydrogène, de 0,3 bar, il est de type-n.

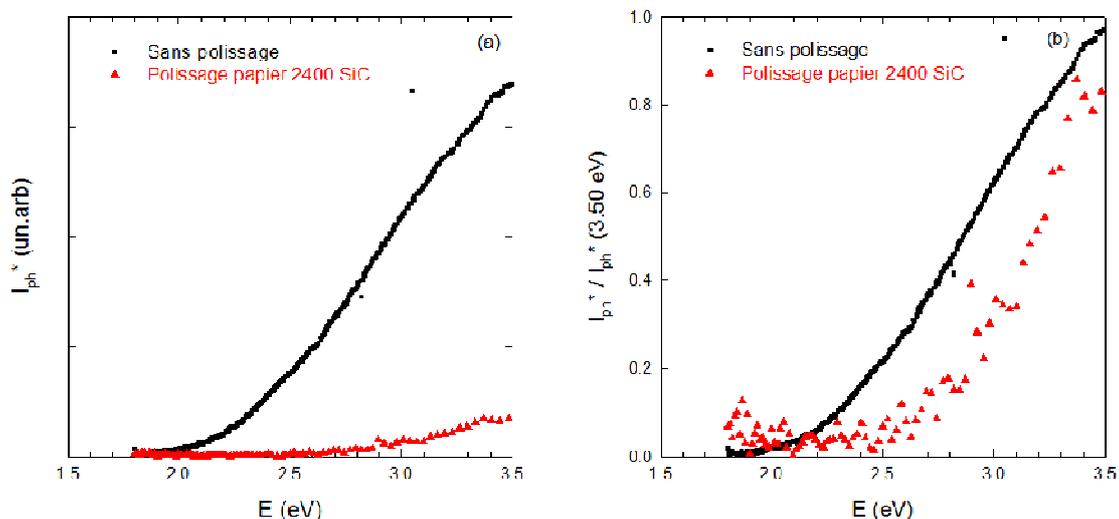


Figure III.51 : Photocaractéristiques en énergie obtenues à + 200 mV/ESM pour l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar, sans et avec polissage au papier 2400 SiC : (a) photocourants, (b) photocourants normalisés à 3,50 eV.

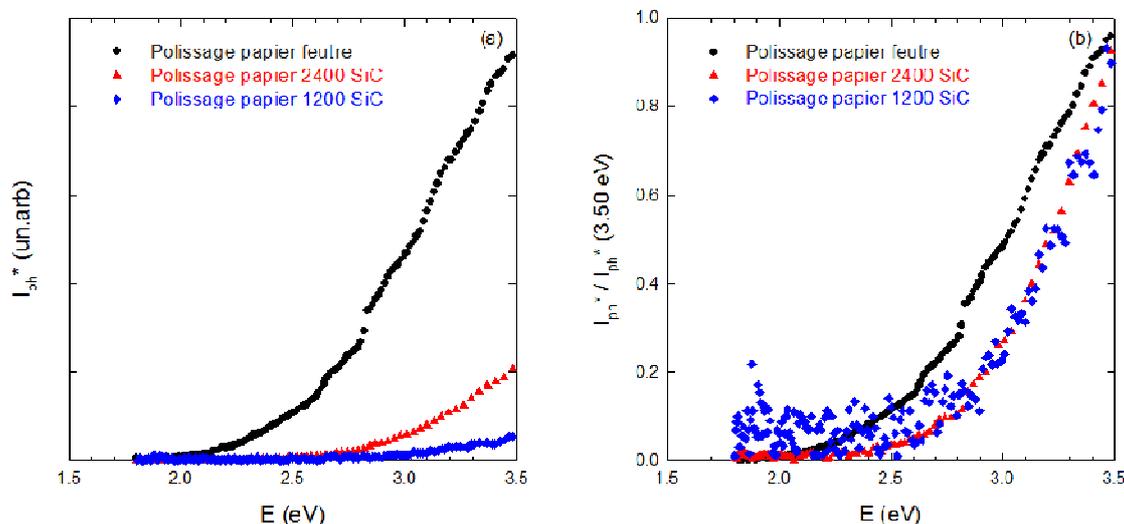


Figure III.52 : Photocaractéristiques en énergie obtenues à 0 mV/ESM pour l'alliage 600, de polissage électrochimique (Beper), oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à $P(H_2) = 0,3$ bar et dont la couche d'oxyde a subi différents types de polissage : (a) photocourants, (b) photocourants normalisés à 3,50 eV.

III.4.2.2. Attribution de $E_{g1} = 1,98$ à $2,20$ eV

Pour les essais d'oxydation effectués dans l'autoclave en titane, quels que soient les paramètres d'études (alliage, polissage, pression partielle en hydrogène), une contribution à basse énergie a été détectée que ce soit par la transformée linéaire ou par l'ajustement numérique. Les valeurs de gaps attribuables à cette contribution se situent entre 1,98 et 2,20 eV. Cette contribution présente toujours un comportement semi-conducteur de type-n (les oxydes étudiés à basse énergie sont toujours de type-n). D'après les données de la littérature, ce gap peut correspondre à celui de l'hématite, Fe_2O_3 , qui est entre 1,9 et 2,20 eV [124–131,133–147]. Cependant, l'hématite n'est pas connue de se former sur ce genre d'alliages en conditions du circuit primaire. En conséquence, nous proposons d'attribuer ce gap à la ferrite de nickel, $NiFe_2O_4$. Bien que dans la littérature on ne trouve pas beaucoup de données sur son gap, néanmoins on a celui déterminé par Balaji [92] de 2,19 eV. Quant à Marchetti [94], il attribue un gap de 2,20 eV soit au spinelle $NiFe_2O_4$ soit à l'hydroxyde de nickel, $Ni(OH)_2$. Ajoutons à notre proposition est supportée également par la valeur du gap calculé par la méthode de Di Quarto [87,88] et qui est de 2,14 eV.

De plus, la caractérisation au MEB-FEG qu'on a menée sur nos couches d'oxydes, a montré la présence de cristallites qui pourraient correspondre à la ferrite de nickel. De même, la spectroscopie Raman a montré la présence du spinelle $NiFe_2O_4$ dans tous les cas aussi. Ces résultats montrent que la ferrite de nickel est présente dans tous les cas comme le gap a attribué. Les autres techniques (diffraction des rayons X en mode rasant et XPS) n'ont pas permis de trancher sur la présence de la ferrite de nickel.

D'autre part, il y a les résultats de l'alliage 600 (de polissage 1 μm diamant, oxydé en autoclave en acier inoxydable pendant 4500 heures à $P(H_2) = 0,3$ bar). Les résultats de caractérisation ont montré que la couche d'oxyde était composée d'une couche interne surmontée par une couche externe. Cette dernière étant composée majoritairement de cristallites de ferrite de nickel. L'analyse des transformées linéaires a détecté deux gaps, le premier à environ 1,9 eV et le deuxième entre 3,6 et 3,9 eV alors que la méthode d'ajustement numérique a donné quatre gaps. Ce qui nous intéresse dans ce cas, sont les gaps de 1,63 eV et de 2,41 eV. Ces gaps bien différents de celui de $NiFe_2O_4$ rapporté dans la littérature [92] et calculé [87,88]. Cependant, étant donné les conditions d'oxydation (durée et autoclave en acier inoxydable) il se pourrait que le gap de $NiFe_2O_4$ soit influencé, il s'agit en fait d'un composé $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$ plus au moins pauvre en chrome.

Pour le gap de 1,63 eV, soit il correspond à une phase, qui pourrait être une forme de la ferrite du nickel ou un oxyde riche en fer, et le gap de 2,41 eV correspondrait dans ce cas à un autre phase (spinelle), soit le gap de 1,63 eV ne correspond pas à une transition de la bande de valence à la bande de conduction en une seule fois, mais à une transition à deux photons via des états intermédiaires dans le gap, et cela on ne peut pas le prouver aujourd'hui. Et dans cas, le gap un peu surestimé de 2,41 eV pourrait être attribué à $NiFe_2O_4$.

III.4.2.3. Attribution de $E_{g2} = 2,4$ à $2,71$ eV

Dans la littérature, le gap de 2,6 eV correspond à la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ [129–149]. Cependant, cette solution n'est pas connue pour se former sur les alliages base nickel en milieu primaire. Ce gap pourrait donc correspondre à une phase spinelle. Dans ces conditions un gap égal à 2,6 eV, pourrait être attribué à un spinelle quaternaire de type $Ni_{1-x}Cr_{2-y}Fe_{x+y}O_4$. Pour $x = 0$, on aura la forme $NiCr_{0,9}Fe_{0,9}O_4$. Dans le cas où x est différent de 0, on aura alors le spinelle $Ni_{0,8}Cr_{1,2}FeO_4$. Notons également que le gap ($E_{g2} = 2,4$ à $2,71$ eV) est proche du gap de $Cr(OH)_3$ [151–153]

III.4.2.4. Attribution de $E_{g3} = 2,89$ eV

Le gap le plus proche de ce gap est 2,9 eV, déterminé par Sudesh [93] pour le spinelle $FeCr_2O_4$.

III.4.2.5. Attribution de $E_{g4} = 3,0$ et $E_{g5} = 3,50$ eV

Dans tous les cas d'oxydation en autoclave titane ou en autoclave en acier inoxydable, et quels que soient les paramètres (alliages, pressions partielles en hydrogène, états de surface), les énergies de bandes interdites proches de 3,0 ou de 3,50 eV ont été détectées. Ces valeurs de gap pourraient correspondre aux valeurs de gaps de l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 [86,126,129,148–153]. Ce dernier présentait des valeurs de gap entre 2,9 et 3,5 eV, comme Marchetti [94] l'a rapporté pour des échantillons oxydés en conditions du milieu primaire.

De plus, et comme cela a été déjà évoqué dans la discussion, la chromine est connue pour présenter un caractère semi-conducteur variable (n, p ou proche de l'isolant), selon les conditions expérimentales de sa formation [84–86]. Notre étude en potentiel a clairement montré l'existence d'une semi-conductrice de type variable depuis le type-n vers l'isolant. Cela pourrait donc être de la chromine. De plus, la couche d'oxyde interne, qui se forme sur les alliages base-nickel en milieu primaire, est bien souvent décrite comme étant riche en chrome ou de la chromine. En outre, Machet [24] a montré que la chromine se forme dans les premiers stades d'oxydation. Tous ces éléments constituent des arguments très forts de la présence de chromine.

III.4.2.6. Attribution de $E_{g6} = 3,71$ et $3,79$ eV

Le gap de 3,79 eV a été obtenu qu'à la faible pression partielle en hydrogène. Il pourrait être attribué à l'oxyde de nickel, NiO . Ce gap est proche de 3,80 eV, comme rapporté par Wouters [60] dans le cas de l'oxydation thermique du nickel pur. Plusieurs valeurs du gap de NiO ont été rapportées dans la littérature, entre 3,6 et 3,99 eV [154–158]. Ce choix d'attribution est argumenté par le fait que l'oxyde nickel est stable thermodynamiquement dans les conditions de faible pression partielle en hydrogène. De plus, plusieurs auteurs tels

que Terachi *et al.* [18] et Nakagawa *et al.* [35] ont montré que NiO est bien présent à faible quantité d'hydrogène dans l'environnement d'oxydation.

Le gap de 3,71 eV obtenu par ajustement numérique pour l'alliage 600 (de polissage 1 μm diamant, oxydé dans un autoclave en acier inoxydable durant 4500 heures) à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar, pourrait être attribué lui aussi à NiO. En effet, la pression d'hydrogène de 0,3 bar correspond à la transition NiO/Ni à 360°C. De plus, les conditions d'oxydation, incluant la grande quantité de nickel présente dans le milieu d'oxydation pourrait favoriser la formation de l'oxyde de nickel.

Reste la question du type de semi-conduction, type-p, de l'oxyde de nickel qui n'a pas été trouvé dans la photocaractéristique en potentiel à la faible pression partielle en hydrogène, $< 0,01$ bar, où seulement des comportements de type-n ont été enregistrés et ce, à toutes les énergies. Nous pensons que la non détection du photocourant cathodique de NiO pourrait résulter de sa faible amplitude. Le photocourant en fonction du potentiel étant toujours la somme des photocourants de toutes les énergies, ce qui pourrait masquer la réponse de NiO, i.e. le photocourant anodique l'emporte par rapport au photocourant cathodique.

III.4.3. Synthèse de l'étude en énergie

Les énergies de bandes interdites des alliages base nickel, 600 et 690, ont été déterminées par plusieurs méthodes (transformée linéaire et ajustement numérique). Le Tableau III.9 résume nos propositions d'attribution de ces gaps.

Tableau III.9 : Proposition d'attribution des énergies de bandes interdites estimées à partir des spectres en énergie.

E_g (eV)	Phase
1,98–2,20	NiFe ₂ O ₄
2,4–2,7	spinelle (de Ni, Cr et Fe) ou Cr(OH ₃)
2,89	FeCr ₂ O ₄
3,0 et 3,5	Cr ₂ O ₃
3,71 et 3,79	NiO

III.5. Eléments de discussion sur la transition type-n en isolant

Les résultats de photocaractéristiques en potentiel ont montré que le type de semi-conduction des oxydes présentés par les hautes énergies ($2,90 \leq E \leq 5,21$ eV) dépendait de la pression partielle en hydrogène. A basse pression ($P(\text{H}_2) < 0,01$ bar), la semi-conduction était de type-n (photocourants anodiques), alors qu'à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar et à haute pression (6,5 bar), la semi-conduction présentait un caractère proche de l'isolant (photocourants anodiques et cathodiques en forme de V). Le caractère semi-conducteur proche de l'isolant est la déduction logique des photocourants anodiques et cathodiques (en forme de V) observés et accompagnés des variations importantes dans les angles de déphasages correspondants. Ces

variations indiquent le changement dans le signe du photocourant. Cependant, il existe une autre hypothèse qui pourrait également expliquer la forme caractéristique en V des courbes en potentiel.

En effet, l'apparition de la partie cathodique pourrait correspondre à la présence de(s) phase(s) oxyde(s) de semi-conduction de type-p. A notre connaissance, le seul oxyde capable de présenter une telle semi-conduction est l'oxyde de nickel (NiO) avec un gap estimé à 3,79 eV dans cette étude. Mais, si cet oxyde pourrait bien être présent à 0,3 bar de pression partielle en hydrogène (pression correspondante à la transition NiO/Ni), il ne le serait pas à 6,5 bar (NiO non stable thermodynamiquement); or à ces deux pressions les mêmes comportements semi-conducteurs sont observés aux hautes énergies. De plus, le caractère proche de l'isolant a été enregistré aux énergies 2,90 ; 3,41 et 3,71 eV qui sont des énergies plus faibles que le gap de 3,79 eV. Cette possibilité est rejetée. Par conséquent, l'ensemble de nos observations militent en faveur d'une réelle transition type-n vers isolant.

La chromine (Cr_2O_3) est un oxyde semi-conducteur qui peut être de type-n, de type-p ou proche de l'isolant [84–86]. Des gaps de la chromine ont été clairement identifiés dans tous les cas de cette étude. De plus, la littérature décrit de façon récurrente la couche d'oxyde interne comme étant riche en chrome voir même composée de chromine. Les résultats de Machet [24] dans le cas des premiers stades d'oxydation des alliages base nickel en milieu primaire le montrent clairement. Tous ces indices militent donc en faveur de la présence de chromine.

Les types de semi-conduction de la chromine ont été largement décrits dans la littérature, et il a été trouvé qu'il dépendait de la température et de la pression partielle en oxygène. Young *et al.* [84] ont étudié l'effet de la température sur le type de semi-conduction de la chromine. Ils ont trouvé qu'une augmentation de la température au-dessus de 1200 K engendrait un changement de semi-conduction, qui était relativement rapide, de type-n en type-p. Pour la transition inverse, de type-p en type-n, elle s'est produite uniquement aux températures au-dessus de 1770 K. Ces mêmes auteurs ont montré également qu'aux faibles pressions partielles en oxygène, un comportement de type-n est observé pour la chromine, alors qu'un comportement de type-p est détecté aux pressions partielles en oxygène élevées. Dans ce cas, les défauts ponctuels prédominants pour Cr_2O_3 étaient le chrome interstitiel pour les faibles pressions partielles en oxygène et la lacune de chrome pour les pressions partielles en oxygène élevées.

La Figure III.53 présente un exemple de diagramme Kröger–Vink pour la chromine [85]. Sur ce diagramme, les concentrations des défauts ponctuels : les lacunes et les interstitiels du chrome ainsi que les lacunes et les interstitiels d'oxygène sont tracées en fonction de l'activité de l'oxygène. Ce diagramme montre comment le type de semi-conduction de la chromine ainsi que les concentrations des défauts ponctuels varient avec la pression partielle en oxygène. Quand la pression de l'oxygène augmente, la semi-conduction de la chromine change de type-n en type-p en passant par la stœchiométrie. Un autre aspect

est que les concentrations des défauts ponctuels chargés proche de la composition stœchiométrique sont faibles.

Holt *et al.* [95] dans leur étude sur l'interaction de l'hydrogène avec Cr_2O_3 , ont trouvé qu'un changement d'atmosphère de gaz oxydant ($\text{O}_2 + \text{Ar}$ et $\text{CO} + \text{CO}_2$) en ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) engendrait une nette réduction de la conductivité électrique. Cette dernière devenue dépendante de l'activité de l'hydrogène et de l'activité de l'oxygène. Ce qui a démontré que l'hydrogène dissous dans la chromine affecte significativement la conductivité et la structure de défaut. Il était conclut que l'hydrogène se dissout à l'état de proton dans Cr_2O_3 .

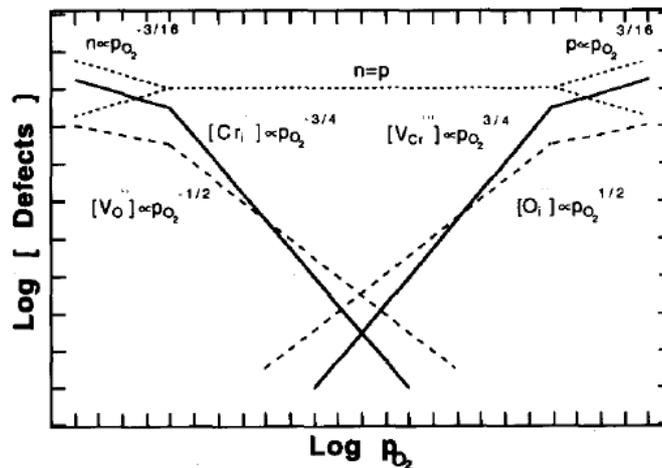


Figure III.53 : Diagramme Kröger-Vink de structure de défauts pour la chromine [85].

Dans notre cas, le type de semi-conduction de la chromine dépend de la pression partielle en hydrogène. L'augmentation de la pression partielle en hydrogène va engendrer la diminution de l'activité de l'oxygène. A $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar on est donc à une pression partielle en oxygène élevée et la chromine est de type-n. A $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar on est à une pression partielle faible d'oxygène et la chromine est proche de l'isolant. Cette situation est en contradiction avec le diagramme de Kröger-Vink représenté ci-dessus et les résultats de Young *et al.* [84], puisqu'aux faibles pressions partielles en oxygène, la chromine est de type-n et aux pressions élevées elle est de type-p. Or, dans notre cas à $P(\text{H}_2) = 0,3$ et $6,5$ bar la chromine apparaît isolante. Elle est de type-n à pression élevée d'oxygène. Cette différence pourrait être expliquée par la différence de température 325°C de nos essais, étant donné que la plupart des résultats obtenus sur la chromine sont obtenus à des températures beaucoup plus élevées que la notre.

III.6. Corrélation entre le type de semi-conduction et le caractère protecteur de la couche d'oxyde interne

L'effet de la pression partielle en hydrogène sur le type de semi-conduction de la chromine qui se forme en milieu primaire (type-n pour $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar et type proche de

l'isolant pour $P(H_2) = 0,3$ et $6,5$ bar), n'était pas connu jusqu'à maintenant. C'est un résultat nouveau, important et qui doit être pris en compte lors des analyses des différents mécanismes d'oxydation et propriétés. Les couches d'oxydes internes, riches en chrome, qui se forment sur les alliages base nickel en milieu primaire sont qualifiées de couches protectrices. En supposant que ces couches sont constituées uniquement de chromine, aux vus des résultats obtenus dans ce travail sur le changement du type semi-conduction de la chromine, on peut alors discuter le degré du caractère protecteur de cette chromine.

Comme déjà évoqué plus haut, selon les conditions de sa formation, la chromine peut présenter différents types de semi-conduction (type-n, type-p et proche de l'isolant). Dans le cas proche de l'isolant, la chromine est stœchiométrique, i.e. que la concentration des défauts ponctuels est plus faible que celles observées pour la semi-conduction de type-n ou type-p. De ce fait, les résultats obtenus dans notre étude permettent d'apporter des informations sur la nature et la concentration des défauts ponctuels en fonction de la pression partielle en hydrogène, selon que ce soit le type-n ou le type proche de l'isolant. Ce qui pourrait contribuer à la compréhension des mécanismes de formation des couches qui se forment sur les alliages base nickel en milieu primaire.

Au voisinage de la stœchiométrie de la chromine, les coefficients d'autodiffusion du chrome et de l'oxygène sont extrêmement faibles [95]. Ainsi, la couche de chromine pourrait ralentir la diffusion des espèces qui participent à la formation de la couche d'oxyde. Ce qui va se traduire par un blocage de la croissance de cette couche. Donc, la chromine agit comme une barrière de diffusion. Cela pourrait être confirmé par les faibles quantités d'oxydes (épaisseurs) de la couche d'oxyde constatées dans le cas de la semi-conduction proche de l'isolant. Par conséquent, nous qualifions la couche de chromine de semi-conduction proche de l'isolant comme la couche la plus protectrice pour les alliages base nickel en milieu primaire.

Les phénomènes de dégradation, tels que la corrosion sous contrainte et le relâchement des cations métalliques dans le milieu aqueux, que peuvent subir les alliages base nickel sont très reliés aux couches d'oxydes qui se forment sur leurs surfaces. Les résultats que nous avons obtenus montrent que la couche d'oxyde est protectrice à la pression de $0,3$ bar en hydrogène. Cette même pression est proche des pressions (selon la température), où il a été trouvé que l'alliage 600 présentait un maximum de sensibilité à la corrosion sous contrainte. Cette différence (couche protectrice avec un maximum de sensibilité à la CSC) pourrait s'expliquer par le fait que le mécanisme de développement de fissuration de la corrosion sous contrainte se fait par des processus impliquant d'autres facteurs tels que les joints de grains par exemple. Par contre, notre résultat pourrait être intéressant pour le phénomène de relâchement. Les cations de fer et de nickel doivent traverser la couche de chromine pour atteindre le milieu aqueux, et une couche de chromine stœchiométrique (contenant moins de défauts) pourrait bien bloquer leur diffusion à son travers. Par conséquent, la couche de chromine est protectrice vis-à-vis de la corrosion généralisée des alliages base nickel.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les effets de la nature de l'alliage, de l'état de surface et de la pression partielle en hydrogène sur les propriétés semi-conductrices (type de semi-conduction et énergie de bande interdite) des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel en eau primaire simulée. La connaissance du type de semi-conduction permet de remonter à la nature des défauts ponctuels présents dans les oxydes et d'avoir une idée sur leur concentration. Ce qui représente un aspect très important pour la compréhension des mécanismes d'oxydation de ces couches. D'autre part, la détermination des gaps permet d'identifier les oxydes qui peuvent être présents dans ces couches. Les compositions chimiques de ces dernières présentaient toujours des difficultés à être déterminées avec précision.

Notre étude s'est portée sur les alliages base nickel 600 et 690. Ces deux alliages étaient concernés par l'effet de la pression partielle en hydrogène dont nous avons choisi trois pressions partielles : $< 0,01$; 0,3 et 6,5 bar. Le paramètre état de surface ne concernait que l'alliage 600 oxydé à la pression partielle en hydrogène de 0,3 bar, il a subi les polissages : au papier 1200 SiC, 1 μm diamant, 1 μm diamant avec finition à la silice colloïdale et électrochimique (Beper). Les autres échantillons non concernés par le paramètre état de surface avaient tous le même état de surface de 1 μm diamant.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel dans le but de mettre en évidence leurs propriétés (morphologiques, structurales, compositions chimiques et épaisseurs). Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation (MEB-FEG, Diffraction des rayons X en incidence rasante, spectroscopie Raman et XPS). Les couches d'oxydes qui se sont formées sur les alliages 600 et 690 présentaient une structure duplex, une couche interne continue et une couche externe discontinue sous différentes formes (cristallites, filaments et bâtonnets). Leurs compositions chimiques n'ont pas été déterminées de façon précise. Une synthèse des effets des différents paramètres de l'étude a été déjà faite à la fin du Chapitre II.

Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé par la technique photoélectrochimique les couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel en eau primaire simulée. Cette caractérisation a été faite en deux parties. D'abord, l'étude en potentiel (i.e. l'évolution du photocourant en fonction du potentiel) pour la détermination du type de semi-conduction. En suite, l'étude en énergie (i.e. l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie) pour la détermination des énergies de bandes interdites.

L'analyse du photocourant en fonction du potentiel appliqué a permis de mettre en évidence les types de semi-conduction des couches d'oxydes concernées. De même, que le type de semi-conduction des sous couches interne et externe. Les principaux points qu'on peut tirer de l'étude en potentiel sont :

- Les oxydes signant à la basse énergie ($E = 2,50$ eV), présentaient quels que soient les paramètres d'étude un comportement semi-conducteur de type-n. Dans ce cas, les défauts ponctuels qui pourraient être présents sont les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de métal.

- Le type de semi-conduction des oxydes présentés par les hautes énergies ($2,90 \leq E \leq 5,21$ eV) dépendait de la pression partielle en hydrogène. A basse pression d'hydrogène ($< 0,01$ bar), ces oxydes présentaient un comportement semi-conducteur de type-n alors qu'aux pressions de 0,3 et 6,5 bar ils présentaient un comportement proche de l'isolant traduisant leur proximité de la stœchiométrie.
- La couche subissant le changement de semi-conduction, de type-n en type proche de l'isolant, a été identifiée comme étant la couche interne et plus particulièrement la chromine. Dans le cas où elle présentait un caractère proche de l'isolant, les défauts ponctuels pourraient être les lacunes d'oxygène et/ou les interstitiels de chrome et les lacunes de chrome et/ou l'oxygène interstitiel.
- Dans le cas où la semi-conduction est proche de l'isolant, la couche d'oxyde est plus protectrice. La concentration des défauts ponctuels étant plus petite, ce qui va engendrer une diffusion plus lente. Cela pourrait être confirmé par la diminution du photocourant avec la pression d'hydrogène, et qui pourrait refléter la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'augmentation de la pression d'hydrogène.
- Les alliages 600 et 690 présentaient les mêmes types de semi-conduction dans les mêmes conditions. Les photocourants plus importants pour l'alliage 600 par rapport à l'alliage 690, pourraient indiquer que la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 était plus épaisse que celle formée sur l'alliage 690. Par conséquent, la couche qui se forme sur l'alliage 690 est plus protectrice.
- L'état de surface n'avait pas d'influence notable sur le type de semi-conduction de l'alliage 600.

En ce qui concerne la détermination des énergies de bande interdites, nous avons utilisé la transformée linéaire classique et une nouvelle méthode d'ajustement numérique. Cette dernière s'est montrée très puissante et très fiable. Nous avons également essayé d'attribuer les gaps obtenus aux oxydes correspondants. Cependant, cette attribution a été rendue difficile en l'absence d'une description très précise des compositions chimiques des couches d'oxydes formées sur les alliages base nickel. Ce qui a nécessité de faire des caractérisations encore plus poussées (MET, SIMS, ... etc.). Les principales conclusions que nous pouvons tirer de l'étude en énergie sont :

- Nous avons proposé d'attribuer le gap 1,98–2,20 eV à la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) avec un caractère semi-conducteur de type-n. Cela constitue un résultat très important dans la mesure où il n'y a pas beaucoup de données sur le gap et le type de semi-conduction de ce spinelle.
- Dans le cas de l'oxydation à basse pression partielle en hydrogène ($< 0,01$ bar), le gap de l'oxyde nickel (NiO) a été identifié à 3,79 eV.

- Les différents gaps de la chromine (Cr_2O_3) ont été également obtenus à 3,0 et à 3,50 eV. Ce qui montre que la couche d'oxyde interne, qui s'est formée sur les alliages base nickel, est composée de chromine. Cette dernière a été détectée pour tous les paramètres de l'étude.

Au cours de cette étude, nous avons montré que la technique photoélectrochimique peut être utilisée pour la caractérisation des couches d'oxydes minces qui se forment sur les alliages base nickel en eau primaire simulée. Elle s'est montrée comme une méthode discriminante et utile. Les résultats obtenus ont permis d'apporter de nouvelles informations sur le type semi-conduction des oxydes ainsi que sur les gaps. L'identification des oxydes présents par les gaps s'est montrée plus efficace que celle obtenue par les autres techniques de caractérisation. Ces dernières n'ont pas proposé autant de phases d'oxydes que celles proposées par l'identification des gaps.

De plus, les résultats de caractérisation photoélectrochimique nous permettent de proposer des perspectives pour valoriser ces nouveaux résultats et de confirmer nos propositions sur le caractère protecteur de la chromine stœchiométrique. Ainsi, il pourrait être intéressant de :

- Réaliser des expériences d'oxydation avec des marqueurs selon le type de semi-conduction (type-n ou proche de l'isolant) pour déterminer le sens de diffusion des espèces et mesurer leurs coefficients de diffusion.
- Etude des cinétiques d'oxydation des alliages base nickel en fonction du type de semi-conduction (type-n ou proche de l'isolant).
- Etudier le phénomène de relâchement des cations métalliques en fonction du type de semi-conduction (type-n ou proche de l'isolant).

Références bibliographiques

- [1] M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor, *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 147–156.
- [2] Todd S. Mintz, Thomas M. Devine, Influence of surface films on the susceptibility of Inconel 600 to stress corrosion cracking, *Key Engineering Materials Vols. 261–263* (2004) 875–884.
- [3] Bertrand Barré, Les réacteurs à eau légère (ou ordinaire) Réacteurs à eau pressurisée (REP) et réacteurs à eau bouillante (REB), Annexe 3, "Solidarité Japon"- Académie des sciences (Juin 2011) Annexes.
- [4] F. Nordmann, G. Pinard Legry, Chimie de l'eau et corrosion dans les REP, *Technique de l'Ingénieur*, BN 3750 (10 octobre 2000).
- [5] F. Carette, Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée, thèse, Institut Polytechnique de Toulouse (2002).
- [6] D. S. Morton, S. A. Attanasio, J. S. Fish, M. K. Schurman, Influence of dissolved hydrogen on nickel alloy SCC in high temperature water, *Corrosion* (1999) Paper 447.
- [7] B. Pastina, J. Isabey, B. Hickel, The influence of water chemistry on the radiolysis of the primary coolant water in pressurized water reactors, *Journal of Nuclear Materials* 264 (1999) 309–318.
- [8] H. Coriou, L. Grall, Y. Legall, S. Vettier, Stress corrosion cracking of Inconel 600 in high temperature water, 3ième colloque de métallurgie, Saclay (France) 1959. Amsterdam: North Holland Publishing Co (1960) 161–167.
- [9] F. Champigny, Inspection en service des REP, *Techniques de l'Ingénieur*, BN3305 (10 Janvier 2005).
- [10] J. Robertson, The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 4 (1991) 343–465.
- [11] D. H. Lister, R. D. Davidson, The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water, *Corrosion Science*, Vol. 27, No. 2 (1987) 113–140.
- [12] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Owen, X-ray photoelectron studies of the aqueous oxidation of Inconel-600 alloy, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, Vol. 126, No. 5 (May 1979) 750–760.

- [13] 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).
- [14] C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, T. Magnin, PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects, Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Edited by F. P. Ford. S. M. Bruemmer, and G. S. Was, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), (1999), 105–113.
- [15] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet, P. Scott, XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high temperature and high pressure water, *Surface and Interface Analysis* 34 (2002) 197–200.
- [16] F. Carette, L. Guinard, E. Riquelme, B. Pieraggi, Corrosion et relâchement des produits de corrosion de l'Alliage 690 en conditions représentatives des circuits primaires, *Matériaux* (2002).
- [17] F. Carette, M. C. Lafont, G. Chatainier, L. guinard, B. Pieraggi, Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325°C, *Surface and Interface Analysis* 34 (2002) 135–138.
- [18] T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, T. Nakagawa, H. Deguchi, M. Horiuchi, M. Oshitani, Influence of dissolved hydrogen on structure of oxide film on alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactors, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 40, No. 7 (July 2003) 509–516.
- [19] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3957–3964.
- [20] J. Panter, B. Viguiet, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, E. Andrieu, Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600, *Journal of Nuclear Materials* 348 (2006) 213–221.
- [21] 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 Supérieure des Mines Saint-Etienne (30 novembre 2007).
- [22] J. Panter, Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire de R.E.P influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (08 novembre 2002).

- [23] F. Delabrouille, Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu, thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (3 novembre 2004).
- [24] A. Machet, Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température, thèse, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2004).
- [25] M. Sennour, L. Marchetti, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, O. Raquet, Characterization of the oxide films formed at the surface of Ni-base alloys in pressurized water reactors primary coolant by transmission electron microscopy, *Materials Science Forums Vols. 595–598* (2008) 539–547.
- [26] P. Combrade, P. M. Scott, M. Foucault, E. Andrieu, P. Marcus, Oxidation of nickel base alloys in PWR water: oxides layers and associated damage to the base metal, *Proceeding of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors – Edited by T. R. Allen, P. J. King, and L. Nelson TMS (The Minerals, Metals & Material Society)*, (2005) 883–890.
- [27] F. Delabrouille, L. Legras, F. Vaillant, P. Scott, B. Viguié, E. Andrieu, Effect of the chromium content and strain on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized water reactors, *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System–Water Reactors– Edited by T. R. Allen, P. J. King, and L. Nelson TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, (2005) 903–911.
- [28] K. Dozaki, D. Akutagawa, N. Nagata, H. Takiguchi, K. Norring, Effects of dissolved hydrogen content in PWR primary water on PWSCC initiation property, *e-Journal of Advanced Maintenance Vol.2* (2010) 65–76, Japan Society of Maintenology.
- [29] T. Cassagne, B. Fleury, F. Vaillant, O. de Bouvier, P. Combrade, An update on the influence of hydrogen on the PWSCC of nickel base alloys in high temperature water, *Proceeding of the Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Amelia Island Plantation, Amelia Island, Florida, Volume 1, August 10–14* (1997) 307–315.
- [30] N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolino, Z. Szklarska-Smialowska, Effect of hydrogen on the intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature aqueous environments, *Corrosion–Nace, Vol. 43, No. 8* (August 1987) 505–514.
- [31] R. S. Pathania, A. R. McIlree, A review of the effect of hydrogen on stress corrosion cracking of alloy 600 in 360°C water, *Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Edited by George J. Theus and John R. Weeks, Traverse city Michigan* (August 30 – September 3 1987) 551–554.

- [32] T. Cassagne, A. Gelpi, Crack growth rate measurements on alloy 600 steam generator tubing in primary and hydrogenated AVT water, Sixth International Symposium on Environmental degradation of Materials in Nuclear Power Systems–Water Reactors, Edited by R. E. Gold and E. P. Simonen, The Minerals, Metals & Materials Society (1993) 679–686.
- [33] N. Totsuka, S. Sakai, N. Nakajima, H. Mitsuda, Influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking of mill annealed alloy 600, Corrosion (2000) Paper 00212.
- [34] N. Totsuka, Y. Nishikawa, N. Nakajima, Influence of dissolved hydrogen and temperature on primary water stress corrosion cracking of mill annealed alloy 600, Corrosion (2002) Paper 02523.
- [35] T. Nakagawa, N. Totsuka, T. Terachi, N. Nakajima, Influence of dissolved hydrogen on oxide film and PWSCC of alloy 600 in PWR primary water, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 40, No. 1 (January 2003) 39–43.
- [36] P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, J. Wilson, Effects of hydrogen on stress corrosion crack growth rate of nickel alloys in high-temperature water, Corrosion–Vol. 64, No. 9 (2008) 707–720.
- [37] D. Caron, Influence de l’hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression, thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000).
- [38] J. W. Cobble, et al., High temperature thermodynamic data for species in aqueous solution, EPRI NP-2400 (1982).
- [39] T. M. Angelii, G. S. Was, The effect of chromium, carbon, and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 7 (July 1993) 1877–1883.
- [40] J. M. Boursier, Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages fer-nickel-chrome en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, thèse, Université Bordeaux I (1993).
- [41] P. Laghoutaris, Corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (6 Février 2009).
- [42] Edmond Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires, C. R. Acad. Science., 9 (1839) 561–567.
- [43] W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Experiment on the interface between germanium and an electrolyte, Bell System Technical Journal, V. 34 (1955) 129–176.

- [44] H. Gerischer, Kinetics of oxidation-reduction reactions on metals and semiconductors. I. General remarks on the electron transition between a solid body and a reduction-oxidation electrolyte, *Z. Phys. Chem, Neue Folge*, 26 (1960) 223–247.
- [45] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem, Neue Folge*, 26 (1960) 225.
- [46] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem, Neue Folge*, 27 (1961) 48.
- [47] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [48] K. E. Oshe, I. L. Rosenfeld, *Electrokhimiya*, 4, 1200 (1968).
- [49] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide : Maîtrise de physique, deuxième édition*, Dunod Paris (1970).
- [50] H. Gerischer, In *advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, C. W. Tobias (Eds), Interscience Publ., New York (1961) 139.
- [51] H. Gerischer, *Photoelectrochemistry photocatalysis and photoreactors*, Ed. M. Schavello (1985) 39–106.
- [52] S. R. Morisson, In *electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, N.Y. (1986).
- [53] U. Stimming, *Photoelectrochemical studies of passive films*, *Electrochimica Acta*, Vol. 31, No. 4 (1986) 415–429.
- [54] Y. V. Pleskov, Y. Y. Gorevich, *Semi-conductor Photoelectrochemistry*. Consultants Bureau, N.Y. (1986).
- [55] H. Gerischer, *Corr. Sci.*, Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxides layers on metals, 29/213 (1989) 257–266.
- [56] N. Alonso-Vante, H. Tributsch, in *electrochemistry of novel materials*, J. Lipkowski, N. Ross (eds), VCH (1994) 1.
- [57] Norio Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier Science B.V (1998).
- [58] Per Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc Krieger Drive Malabar, Florida 32950 (1983).

- [59] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).
- [60] Y. Wouters, Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau cas du nickel et du titane, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (26 Avril 1996).
- [61] Y. Wouters, Eléments de cristallographie et de description des solides réels, Ecole thématique, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Porquerolles (30 mai – 4 juin 2010) 59–72.
- [62] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, M. Cunha Belo, Influence of pH on properties of oxides films formed on type 316L stainless steel, alloy 600, and alloy 690 in high-temperature aqueous environments, *Corrosion*–Vol. 59, No. 1 (January 2003) 11–21.
- [63] Andrea R. Newmark, Ulrich Stimming, The influence of localized electronic states on the photoelectrochemical behavior of passive films, *J. Electroanal. Chem.*, 204 (1986) 197–209.
- [64] U. Stimming, Tunnel processes in photoelectrochemical reactions of passive films, *Langmuir*, Vol. 3, No. 3 (1987) 423–428.
- [65] Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galeri, J.-P. Petit, Photoelectrochemical imaging of metal-scale decohesion on titanium thermally oxidised in oxygen, *Corrosion Science* 50 (2008) 1122–1131.
- [66] L. A. Harris, R. H. Wilson, Semiconductors for photoelectrolysis, *ANN. Rev. Mater. Sci.*, 8 (1978) 99–134.
- [67] Marie-Rose De Nicola, Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des métaux : cas du tantale, du titane et du nickel, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (30 Mars 1992).
- [68] Arthur J. Nozik, Photoelectrochemistry : application to solar energy conversion, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29 (1978)189–222.
- [69] L. M. Peter, Dynamic aspect of semiconductor photoelectrochemistry, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 753–769.
- [70] W. W. Gartner, Depletion layer photoeffects in semiconductors, *Phys. Rev* 116 (1959) 84–87.
- [71] M. A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 , *J. Appl. Phys.*, 48, 5 (1977) 1914–1920.

- [72] Eric C. Le Ru, Pablo G. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects, Copyright (2009) Elsevier B. V.
- [73] M. Moncel, Méthodes physiques d'analyse en métallurgie, Techniques de l'Ingénieur, M 260 (10 Janvier 1991).
- [74] D. David, R. Caplain, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, A. Hugot Le Goff, La spectroscopie Raman. Application aux études de corrosion, Société française de métallurgie, Edition Eyrolles, Paris (1988).
- [75] Tran Minh Duc, Analyse de surface par ESCA – Principe et instrumentation, Techniques de l'Ingénieur, P 2625 (10 Juin 1998).
- [76] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE International Cebelcor (1974).
- [77] M. Santamaria, F. Di Quarto, H. Habazaki, Photocurrent spectroscopy applied to the characterization of passive films on sputter-deposited Ti–Zr alloys, Corrosion Science 50 (2008) 2012–2020.
- [78] J.-P. Petit, L. Antony, B. Baroux, Polarization and pH effects on the semiconducting behaviour of passive films formed in chloride containing aqueous solutions, Modifications of Passive Films, P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam, eds, the Institute of Materials, London, (1994) 91–95.
- [79] M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, P. Sirkiä, Photocurrent response of the passive film on iron in a high-temperature aqueous electrolyte, Electrochemistry Communications, 4, 222 (2002).
- [80] L. Hamadou, A. Kadri, D. Boughrara, N. Benbrahim, J.-P. Petit, Influence of oxidation time on semiconductive behavior of thermally grown films on AISI 304L, Applied Surface Science 252 (2006) 4209–4217.
- [81] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, Photoelectrochemical study of oxides thermally grown on titanium in oxygen or water vapor atmospheres, Journal of The Electrochemical Society, 154 (10) (2007) C587–C592.
- [82] S. Fujimoto, S. Kawachi, T. Nishio, T. Shibata, Impedance and photoelectrochemical properties of porous oxide film on type304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarization, Journal of Electrochemical Chemistry 473 (1999) 265–271.
- [83] H Jang, C. Park, H. Kwon, Photoelectrochemical study of the growth of the passive film formed on Fe-20Cr-15Ni in a pH 8.5 buffer solution, Met. Mater. Int., Vol. 16, No. 2 (2010) 247–252.

- [84] E. W. A. Young, J. H. Gerretsen, The oxygen partial pressure dependence of the defect structure of chromium (III) oxide, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* (September 1987) 2257–2260.
- [85] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3 . I. High temperatures ($> \sim 1000^\circ\text{C}$), *Solid State Ionic*, 69 (1994) 127–136.
- [86] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Pierre, Photoelectrochemical characterization of chromia scales thermally grown on various metal substrates, *Materials Science Forum Vols. 595-598* (2008) 1181–1188.
- [87] F. Di Quarto, C. Sunseri, S. Piazza, M. C. Romano, Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the difference of electronegativity of the elements. Its importance for a quantitative use of photocurrent spectroscopy in corrosion studies, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 2519–2525.
- [88] F. Di Quarto, M. C. Romano, M. Santamaria, S. Piazza, C. Sunseri, A semiempirical correlation between the optical band gap of hydroxides and the electronegativity of their constituents, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 36, No. 11 (2000) pp. 1203–1208. From *Elektrokhimiya*, Vol. 36, No. 11 (2000) 1358–1364.
- [89] A. Srisrual, J.-P. Petit, Y. Wouters, C. Pascal, A. Galerie, Photoelectrochemical investigations on individual ferritic and austenitic grains of a duplex stainless steel oxidized in water vapour, *Materials at High Temperatures* 28 (4) (2011) 349–354.
- [90] J.-P. Petit, R. Boichot, A. Loucif, A. Srisrual, Y. Wouters, Photoelectrochemistry of oxidation layers: a novel approach to analyze photocurrent energy spectra, accepted for publication in *Oxidation of Metals*.
- [91] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright, *SIAM Journal of Optimization*, 9(1), 112 (1998).
- [92] S. Balaji, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, C. O. Augustin, Combustion synthesis and characterization of Sn^{4+} substituted nanocrystalline NiFe_2O_4 , *Materials Science and Engineering B*, 119 (2005) 119–124.
- [93] T. L. Sudesh L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, Electrochemical & optical characterization of passive films on stainless steel, *International Conference on Materials for Advanced Technologies, Symposium Y, Journal of Physics: Conference Series* 28 (2006) 74–78.
- [94] L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, M. Pijolat, Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5384–5392.

- [95] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3 . II. Reduced temperatures ($< \sim 1000$ °C), *Solid State Ionics* 69 (1994) 137–143.
- [96] J. H. Kim, I. S. Hwang, Development of an in situ Raman spectroscopic system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water, *Nuclear Engineering and Design* 235 (2005) 1029–1040.
- [97] K. F. McCarty, D. R. Boehme, A Raman study of the systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, *Journal of Solid State Chemistry* 79 (1989) 19–27.
- [98] P. Fabis, C. Brown, T. Rockett, R. Heidersbach, An Infrared and Raman spectroscopy study of the corrosion products on carbon steel and weathering steel, *Oxidation of Metals*, Vol. 16, Nos. 5/6 (1981) 399–407.
- [99] J. Mougin, Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : étude des contraintes et de l'adhérence, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (3 Juillet 2001).
- [100] J. Birnie, C. Craggs, D. J. Gardiner, P. R. Graves, Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by Raman microscopy, *corrosion Science*, Vol. 33, No. 1 (1992) 1–12.
- [101] R. J. Thibeau, C. W. Brown, R. H. Heidersbach, Raman spectra of possible corrosion product of iron, *Applied Spectroscopy*. 32 (6) (1978) 532–535.
- [102] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, N. Boucherit, A. Hugot-le Goff, Raman spectroscopy and XPs investigations of anodic corrosion films formed on Fe–Mo alloys in alkaline solutions, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 3 (1991) 273–284.
- [103] N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C. H. Kim, J. H. Park, H. Y. Kim, Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor, *Materials Science and Engineering B* 128 (2006) 111–114.
- [104] Z. H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, NiFe_2O_4 nanoparticles formed in situ silica matrix by mechanical activation, *J. Applied Physics*, Vol. 91, No. 9, 1 (May 2002) 6015–6020.
- [105] J. E. Maslar, W. S. Hurst, W. S. Bowers, Jr. J. H. Hendricks, E. S. Windsor, Alloy 600 aqueous corrosion at elevated temperatures and pressures: an in situ raman spectroscopic investigation, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (3) (2009) C103–C113.
- [106] J. Jacob, M. Abdul Khadar, Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite, *Journal of Applied Physics* 107, (2010) 114310-1–114310-10.

- [107] Z. Wang, S. K. Saxena, P. Lazor, H. S. C. O'Neill, An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr_2O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 425–431.
- [108] M. Chen, J. Shu, X. Xie, H. Mao, Natural CaTi_2O_4 -structured FeCr_2O_4 polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, No. 20 (2003) 3937–3942.
- [109] M. Chen, J. Shu, H. Mao, Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph, *Chinese Science bulletin*, Vol. 53, No. 21 (November 2008) 3341–3345.
- [110] C. Johnston, P. R. Graves, In situ Raman spectroscopy study of the nickel oxyhydroxide electrode (NOE) system, *Applied spectroscopy*, Volume 44, Number 1 (1990) 105–115.
- [111] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, A. Gelpi, C. Brun, P. Combrade, Etude par spectroscopie XPS des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température sur des alliages de nickel, *J. Phys. IV France* 11 (2001) 79–88.
- [112] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart, N. S. McIntyre, New interpretation of XPS spectra of nickel metal and oxide, *Surface Science* 600 (2006) 1771–1779.
- [113] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. St. C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.*, 41 (2009) 324–332.
- [114] St Uhlenbrock, Chr Scharfschwerdt, M Neumann, G Illing, H-J Freund, The influence of defect on the Ni 2p and O 1s xps of NiO, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 7973–7978.
- [115] J. Huang, X. Liu, E-H. Han, X. Wu, Influence of Zn on oxide films on Alloy 690 in borated and lithiated high temperature water, *Corrosion Science* 53 (2011) 3254–3261.
- [116] Q. Zhang, R. Tang, C. Li, X. Luo, C. Long, K. Yin, Corrosion behavior of nickel base alloys in supercritical water, *Nuclear engineering and Technology*, Vol. 41, No. 1 (February 2009) 107–112.
- [117] Z. Zhang, J. Wang, E-H. Han, W. Ke, Influence of dissolved oxygen on oxide films of alloy 690TT with different surface status in simulated primary water, *Corrosion Science* 53 (2011) 3623–3635.
- [118] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Owen, XPS study of the initial growth of oxide films on Inconel 600 alloy, *Applications of Surface Science* 2 (1978) 55–73.
- [119] M. Lenglet, A. d'Huysser, J. Arsène, J. P. Bonnelle, C. K. Jørgensen, XANES, x-ray photo-electron and optical spectra of divalent nickel at the crystallographic transition in

NiCr₂O₄ and the Ni_{1-x}Cu_xCr₂O₄ system: correlation with the Jahn–Teller effect, *J. Phys. C: Solid state Phys.* 19 (1986) L363–L368.

[120] J. Chun, S. W. Seo, G. Y. Jung, J. Lee, Easy access to efficient magnetically recyclable separation of histidine-tagged proteins using superparamagnetic nickel ferrite nanoparticle clusters. *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6713–6717.

[121] V. K. Mittal, S. Bera, R. Nithya, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan, Solid state synthesis of Mg-Ni ferrite and characterization by XRD and XPS, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 302–310.

[122] M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson, N. S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1550–1563.

[123] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 184 (2011) 29–37.

[124] C-W Lee, K-W Lee, J-S Lee, Optoelectronic properties of β -Fe₂O₃ hollow nanoparticles, *Materials Letters* (2008) 2664–2666.

[125] Hyunsoo Kim, Nobuyoshi Hara, Katsuhisa Sugimoto, Photoelectrochemical and corrosion properties of Fe₂O₃-TiO₂ artificial passivation films, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (3) (1999) 955–960.

[126] P. Schmuki, M. Büchler, S. Virtanen, H. Böhni, R. Müller, L. J. Gauckler, Bulk metal oxides as a model for the electronic properties of passive films, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 10 (October 1995) 3336–3342.

[127] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid, P. J. Martin, Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1716–1724.

[128] S. M. Wilhelm, K. S. Yun, L. W. Ballenger, N. Hackerman, Semiconductor properties of iron oxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology* (March 1979) 419–424.

[129] A. Srisrual, S. Coindeau, A. Galerie, J.-P. Petit, Y. Wouters, Identification by photoelectrochemistry of oxide phases grown during the initial stages of thermal oxidation of AISI 441 ferritic stainless steel in air and water vapour, *Corrosion Science* 51 (2009) 562–568.

- [130] S. S. Kulkarni, C. D. Lokhande, Structural, optical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 151–156.
- [131] F. A. Benko, J. Longo, F. P. Koffyberg, A comparison of photochemical properties of amorphous and polycrystalline Fe_2O_3 , *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology* (March 1985) 609–613.
- [133] Y-T. Qian, C-M, Niu, C. Hannigan, S. Yang, K. Dwight, A. Wold, Preparation and characterization of iron(III) oxide films by a novel spray pyrolysis method, *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 208–212.
- [134] J D Desai, H M Pathan, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, Nanocrystalline haematite thin films by chemical solution spray, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 705–709.
- [135] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J.-P. Petit, Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents, *Materials Science Forum* Vols. 461–464 (2004) 839–848.
- [136] G. Goodlet, S. Faty, S. Cardoso, P. P. Freitas, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films, *Corrosion Science* 46 (2004) 1479–1499.
- [137] Jonathan K. Leland, Allen J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 19 (1987) 5076–5083.
- [138] Shahed U. M. Khan, Jun Akikusa, Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin-film electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7184–7189.
- [139] Flavio L. Souza, Kirian P. Lopes, Pedro A. P. Nascente, Edson R. Leite, Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting, *Solar Energy Materials & Solar Cell* 93 (2009) 362–368.
- [140] S. S.-Yarahmadi, K. G. Upul Wijayantha, A. A. Tahir, B. Vaidhyanathan, Nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrodes for solar driven water splitting: effect of doping agents on preparation and performance, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4768–4778.
- [141] N. Beermann, L. Vayssieres, S-E. Lindquist, A. Hagfeldt, Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of Hematite, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (7) (2000) 2456–2461.
- [142] T. Kawahara, K. Yamada, H. Tada, Visible light photocatalytic decomposition of 2-naphthol by anodic-biased $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film, *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (2006) 504–507.

- [143] A. A. Tahir, K. G. Upul Wijayantha, S. S.-Yarahmadi, M. Mazhar, V. Mckee, Nanostructured α -Fe₂O₃ thin films for Photoelectrochemical hydrogen generation, *Chem. Mater* 21 (2009) 3763–3772.
- [144] X. Qian, X. Zhang, Y. Bai, T. Li, X. Tang, E. Wang, S. Dong, Photoelectrochemical characteristics of α -Fe₂O₃ nanocrystalline semiconductor thin film, *Journal of Nanoparticule Research* 2 (2000) 191–198.
- [145] P-S Li, H. Teng, Electrodeposited amorphous iron(III) oxides as anodes for photoeletrolysis of water, *Journal of Chinese Institue of Chemical Engineers* 38 (2007) 267–273.
- [146] A. Watanabe, H. Kozuka, Photoanodic properties of sol-gel-derived Fe₂O₃ thin films containing dispersed gold and silver particles, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12713–12720.
- [147] I. K. Kim, G. A. Somorjai, Y. G. Kim, Preparation and characterization of MgO doped Fe₂O₃ semiconductive electrodes for water photodissociation, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 12, No. 1 (1991) 13–17.
- [148] C.-S. Cheng, H. Gomi, H. Sakata, Electrical and optical properties of Cr₂O₃ films prepared by chemical vapour deposition, *phys. stat. sol. (a)* 155 (1996) 417–425.
- [149] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J.-P. Petit, Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents, *Materials Science Forum Vols. 461-464* (2004) 839–848.
- [150] M. Júlia J. Ferreira, M. da Cunha Belo, Influence of the chemical composition of stainless steel on the electronic structure of passive films formed in artificial sea water, *Portugaliae Electrochemical Acta*, 22 (2004) 263–278.
- [151] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on Fe-Cr alloy, *J Electroceram* 16 (2006) 49–54.
- [152] C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto, Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 8 (August 1990) 2411–2417.
- [153] S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata, Photo electrochemical response of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulphuric acid solution, *Materials Science Forum Vols. 289-292* (1998) 989–996.
- [154] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, A solution growth route to nancrystalline nickel oxide thin films, *Applied Surface Science* 165 (2000) 271–278.

- [155] Y. Lin, T. Xie, B. Chen, B. Geng, L. Zhang, Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties, *Chemical Physics Letters* 380 (2003) 521–525.
- [156] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, transparent conducting p-type NiO thin films prepared by sputtering, *Thin Solid Films* 236 (1993) 27–31.
- [157] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth* 262 (2004) 424–434.
- [158] X. Chen, Z. Zhang, C. Shi, X. Li, Controlled synthesis of hierarchically porous β -Ni(OH)₂ microspheres and NiO nanoparticles with the optical property of NiO nanoparticles, *Materials Letters* 62 (2008) 346–351.
- [159] H. Jang, C. Park, H. Kwon, Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8,5 buffer solution, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3503–3508.
- [160] S. B. Kulkarni, V. S. Jamadade, D. S. Dhawale, C. D. Lokhande, Synthesis and characetrisation of β -Ni(OH)₂ up grown nanoflakes by SILAR method, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8390–8394.
- [161] Lu-Ping Zhu, Gui-Hong Liao, Yang Yang, Hong-Mei Xiao, Ji-Fen Wang, Shao-Yun Fu, Self-assembled 3D flower-like hierarchical β -Ni(OH)₂ hollow architectures and their in situ thermal conversion to NiO, *Nanoscale Res Lett* 4 (2009) 550–557.
- [162] U. M. Patil, K. V. Gurav, V. J. Fulari, C. D. Lokhande, Oh Shim Joo, Characterization of honeycomb-like “ β -Ni(OH)₂” thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 338–342.

Annexes

Annexe A : Nombre d'onde des spectres Raman de référence.

Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)								Réf
Cr ₂ O ₃	302	352	528	550	610	-	-	-	[96]
	304	353	529	553	616	-	-	1398+	[97]
	308	345	-	563	605	-	-	-	[98]
	307	350	524	551	610	-	-	1398+	[99]
	290	352	528	547	617	-	-	-	[100]
Fe ₂ O ₃	236	253	-	298	413	502	616	1319+	[97]
	227	246	293	298	414	503	612	-	[98]
	227	245	293	298	414	501	612	-	[101]
	225	247	-	299	412	500	613	-	[102]
NiO	-	-	-	400	532	725	910	1074	[96]
	-	-	-	-	530	-	-	-	[2]
	-	-	-	-	518	-	-	-	[103]
NiFe ₂ O ₄	-	-	460	492	574	595	654	702	[96]
	-	343	-	494	-	-	665	701	[104]
	-	-	457	488	570	592	665	705	[105]
	211	333	450	486	570	-	667	700	[106]
NiCr ₂ O ₄	-	429	513	550- 560	687	-	-	-	[96]
	-	430	514	585	685	-	-	-	[105]
	181	425	511	580	686	796	-	-	[107]
FeCr ₂ O ₄	-	-	-	-	-	686	1265	1357	[97]
	-	-	500	595	631	677	-	-	[108]
	217	280	396	595	-	680	-	-	[109]
α-Ni(OH) ₂	317	451	-	710	988	1045	3581	3668	[110]
β-Ni(OH) ₂	318	449	-	-	-	-	3580	-	[110]
(Fe,Cr) ₂ O ₃	298- 310	385- 417	508- 547	616- 648	664- 685	-	-	1328- 1381	[97]

* les nombres d'onde donnés en gras correspondent aux pics les plus intenses.

Annexe B : Energie de liaison des niveaux de cœur des éléments nickel, chrome, fer et oxygène.

Energie de liaison du niveau de cœur Ni 2p_{3/2}

Composé	Conditions d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Réf
Ni ⁰	-	852,8	[111]
	milieu primaire REP	853,1 ± 0,1	[19/24]
	milieu primaire REP	852,6	[21]
	-	852,6	[112]
	-	852,6	[113]
	-	852,2	[114]
	-	852,9 ± 0,1	[115]
	-	852,6	[116]
NiO	-	854,0	[118]
	-	854,7	[112]
	-	854,1	[114]
	-	853,9	[116]
NiCr ₂ O ₄	-	856,2	[21]
	-	856,4	[119]
Ni _(1-z) Fe _(2+z) O ₄	milieu primaire REP	855,0	[21]
Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄	milieu primaire REP	856,3	[21]
Ni _{0,5} Fe _{0,5} Cr ₂ O ₄	-	855,9	[119]
NiFe ₂ O ₄	-	855,8	[12]
NiFe ₂ O ₄	-	855,4	[118]
NiFe ₂ O ₄	-	855,8	[120]
Ni(Fe _x Cr _{1-x}) ₂ O ₄	-	856,3 ± 0,2	[114]
NiFe ₂ O ₄	-	855,1	[121]
Ni(OH) ₂	milieu primaire REP	856,8 ± 0,4	[19/24]
	milieu primaire REP	856,3	[21]
	-	855,8	[12]
	-	856,3 ± 0,2	[115]
	-	855,6	[116]
	-	856,55 ± 0,2	[117]

Energie de liaison du niveau de cœur Fe 2p_{3/2}

Composé	Conditions d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Réf
Fe ⁰	-	707,0	[111]
NiFe ₂ O ₄	-	711,2	[121]

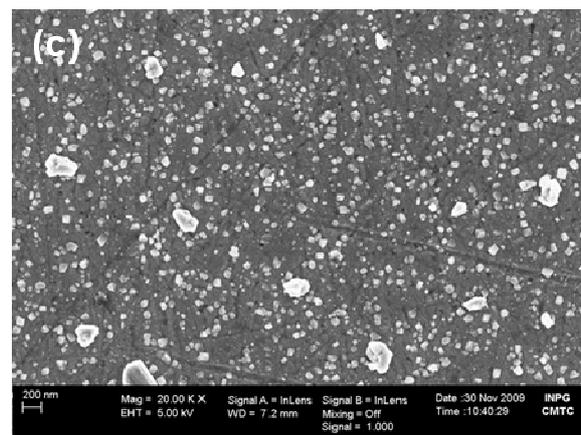
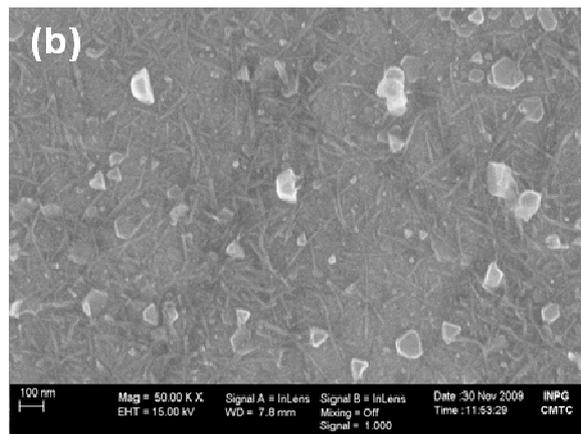
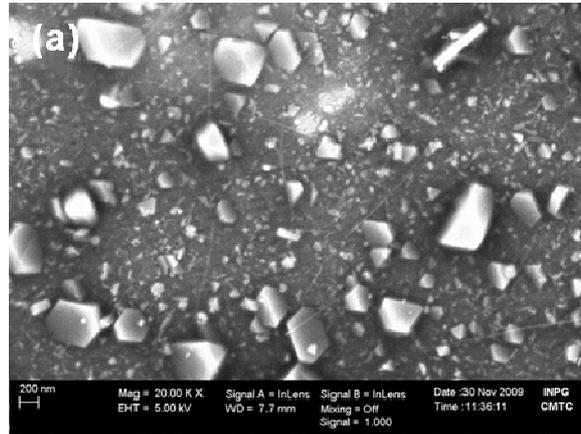
Energie de liaison du niveau de cœur Cr 2p_{3/2}

Composé	Conditions d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Réf
Cr ⁰	-	574,5	[111]
	milieu primaire REP	574,3 ± 0,1	[19/24]
	-	574,2	[122]
	-	574,4 ± 0,1	[115]
Cr ₂ O ₃	milieu primaire REP	576,7 ± 0,2	[19/24]
	milieu primaire REP	576,1	[21]
	milieu primaire REP	576,0	[21]
	-	576,8	[122]
NiCr ₂ O ₄	milieu primaire REP	576,7 ± 0,2	[15]
	milieu primaire REP	576,1	[21]
Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄	milieu primaire	576,0	[21]
Cr(OH) ₃	milieu primaire REP	577,9	[19/24]
	-	577,3	[122]

Energie de liaison du niveau de cœur O 1s

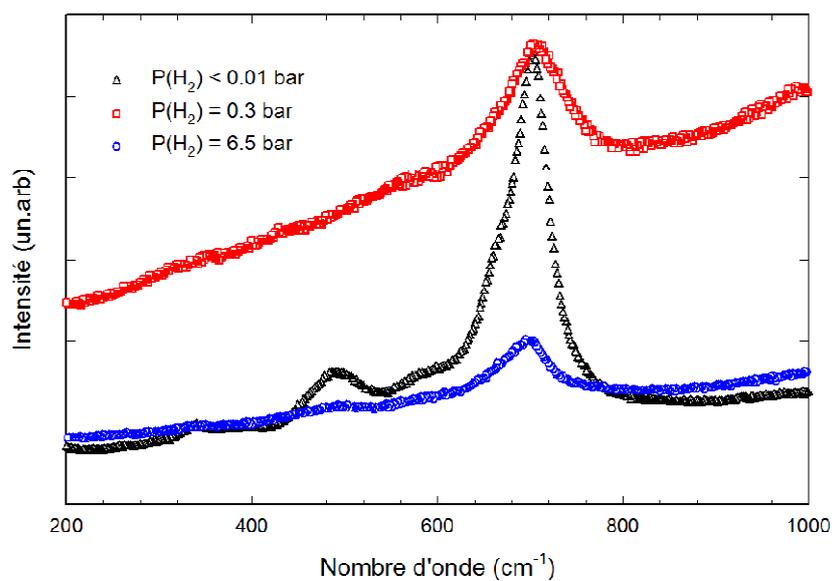
Composé	Conditions d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Réf
O ²⁻	-	529,9	[111]
Cr ₂ O ₃	milieu primaire REP	530,3	[21]
	-	530,2 ± 0,2	[123]
	-	530,2	[122]
NiO	-	529,3 ± 0,04	[113]
	-	529,4	[114]
NiFe ₂ O ₄	-	530,2	[121]
Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄	milieu primaire REP	530,3	[21]
Ni _(1-z) Fe _(2+z) O ₄	milieu primaire REP	530,3	[21]
NiCr ₂ O ₄	-	530,2	[122]
FeCr ₂ O ₄	-	530,3	[122]
Ni(OH) ₂	milieu primaire REP	532,2 ± 0,4	[19/24]
	-	530,9 ± 0,1	[113]
Cr(OH) ₃	-	577,3	[122]

Annexe C : Observations au MEB-FEG des couches d'oxydes formées sur l'alliage 600 (coulée HB400), de polissage 1 μm diamant, oxydé en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) :
(a) $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar; (b) $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar et (c) $P(\text{H}_2) = 6,5$ bar.

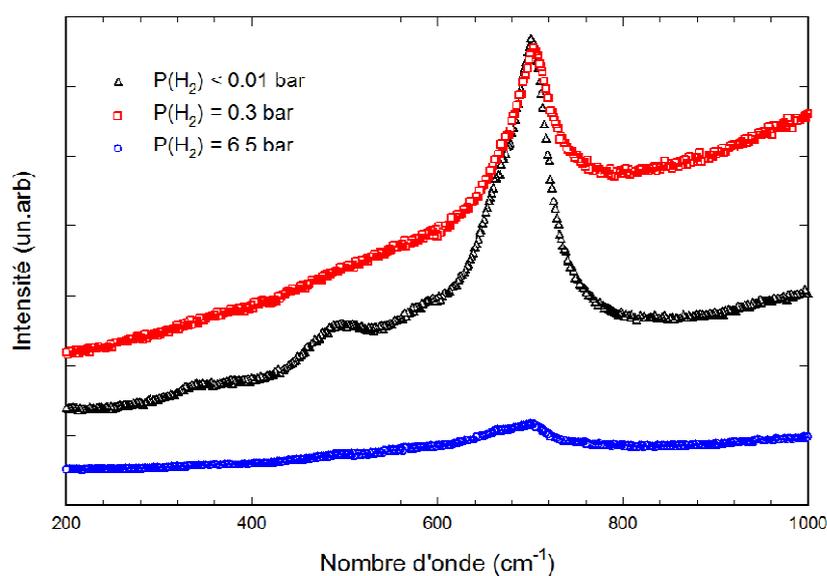


Annexe D : Spectres Raman, non modifiés, obtenus pour les couches d'oxydes formées sur les alliages 600 (coulée WF422) et 690, de polissage 1 μm diamant, oxydés en eau primaire simulée (autoclave en titane pendant 500 heures) à différentes pressions en hydrogène.

Annexe D.1 : alliage 600 (coulée WF422)



Annexe D.2 : alliage 690



Annexe E : Energies de bandes interdites des oxydes binaires, spinelles, solution solide et hydroxydes.

Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		NiO	
Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf
1,86	[124]	2,8	[126]	3,6	[154]
1,9	[125]	2,9	[94]	3,74	[155]
1,9	[126]	2,98-3,09	[148]	3,8	[60]
1,9	[127]	3	[86]	3,8	[156]
1,9	[128]	3	[129]	3,99±0,005	[157]
1,9	[129]	3	[149]	4,1	[158]
1,92	[130]	3,1	[150]	–	–
1,96±0,03	[131]	3,4	[151]	–	–
1,97	[133]	3,5	[86]	–	–
2	[134]	3,5	[149]	–	–
2	[135]	3,5	[94]	–	–
2	[136]	3,55	[152]	–	–
2	[129]	3,6	[153]	–	–
2,02	[137]	–	–	–	–
2,05	[138]	–	–	–	–
2,05	[139]	–	–	–	–
2,05 2,07 2,08	[140]	–	–	–	–
2,09	[141]	–	–	–	–
2,1	[142]	–	–	–	–
2,1	[128]	–	–	–	–
2,12	[140]	–	–	–	–
2,13	[143]	–	–	–	–
2,18	[144]	–	–	–	–
2,2	[145]	–	–	–	–
2,2	[146]	–	–	–	–
2,32	[147]	–	–	–	–

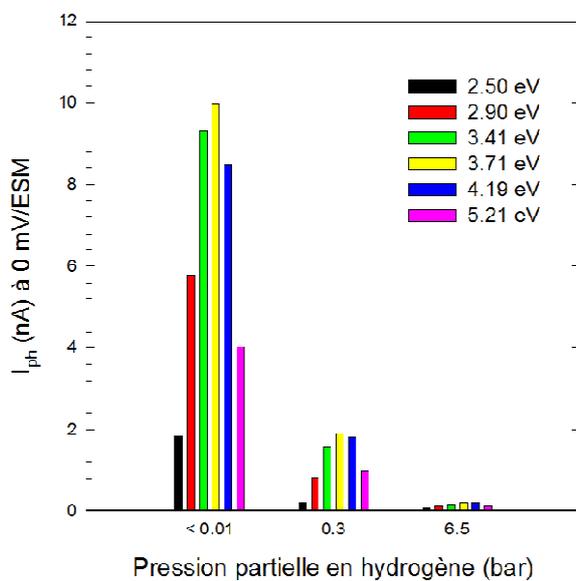
NiFe ₂ O ₄		NiCr ₂ O ₄		FeCr ₂ O ₄	
Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf
2,19	[92]	4,1	[94]	2,9	[93]

Ni _{1-x} Fe _x Cr ₂ O ₄		(Fe,Cr) ₂ O ₃	
Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf
4,1	[94]	2,6	[129]
–	–	2,65	[149]
–	–	2,7	[129]

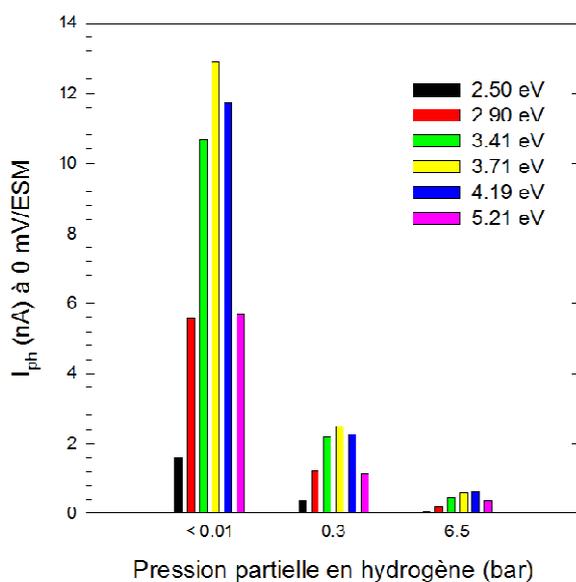
Cr(OH) ₃		Ni(OH) ₂	
Eg (eV)	Réf	Eg (eV)	Réf
2,4	[151]	3,05 ± 0,1	[159]
2,45 ± 0,1	[152]	3,26	[160]
2,5	[153]	3,57	[161]
–	–	3,95	[162]

Annexe F : Effet de $P(H_2)$ sur les amplitudes des photocourants mesurés à 0 mV/ESM pour les différentes coulées de l'alliage 600.

Annexe F.1 : coulée HB400

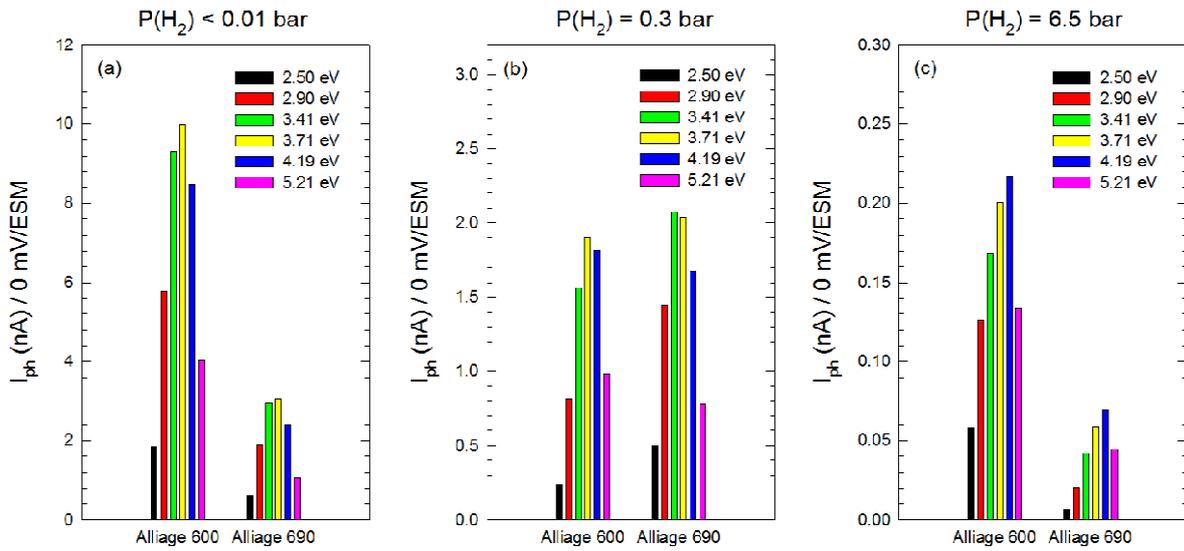


Annexe F.2 : coulée WF675

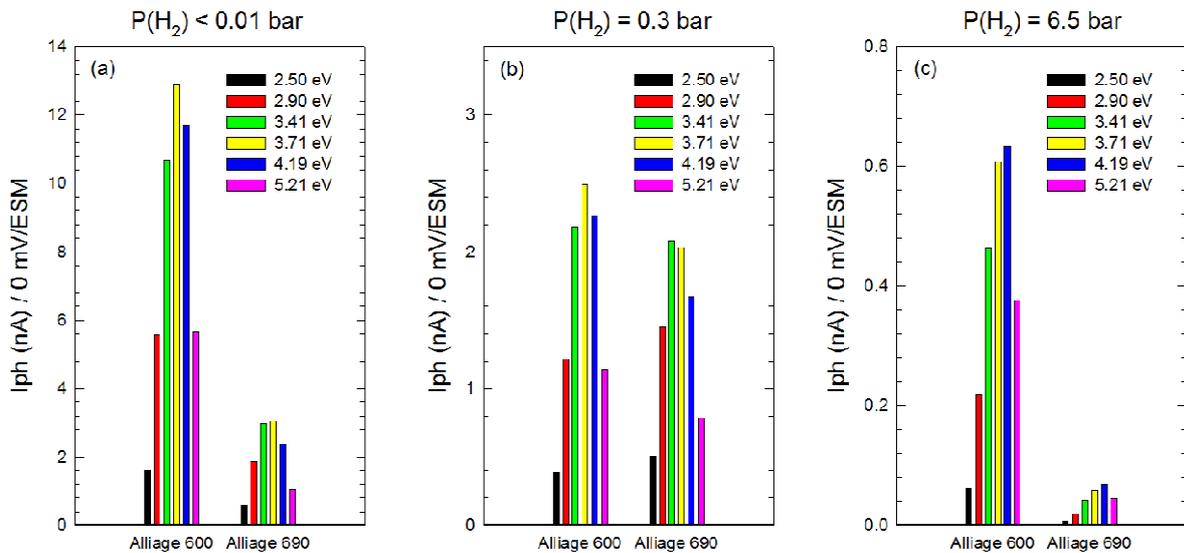


Annexe G : Comparaison des photocourants mesurés à 0 mV/ESM pour les alliages 690 et 600 (coulées HB400 et WF675).

Annexe G.1 : coulée HB400



Annexe G.2 : coulée WF675



Annexe H : Détail de calcul des énergies de bandes interdites par la méthode de Di Quarto [87,88].

A/ Oxyde binaire

$$E_g(eV) = 1,35(X_M - X_O)^2 - 1,49 \quad (H.1)$$

Pour les oxydes métal-*d*

$$E_g(eV) = 2,17(X_M - X_O)^2 - 2,71 \quad (H.2)$$

Pour les oxydes métal-*sp*

Avec :

X_M et X_O sont les électronégativités du métal et de l'oxygène, respectivement.

B/ Oxyde ternaire

Les mêmes relations (H.1) et (H.2) sont valables pour des oxydes ternaires de type $A_aB_bO_c$, contenant seulement des oxydes métal-*d,d* ou des oxydes métal-*sp,sp*, en substituant l'électronégativité du métal (X_M) par l'électronégativité arithmétique (X_C).

$$X_C = \frac{aX_A + bX_B}{a + b} \quad (H.3)$$

Avec :

a et b sont les coefficients stœchiométriques du composé $A_aB_bO_c$,

X_A et X_B sont les électronégativités des éléments A et B dans le composé $A_aB_bO_c$.

Elément	O	Ni	Cr	Fe
Electronégativité	3,5	1,8	1,6	1,9

Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés semi-conductrices des oxydes formés sur les alliages base nickel en milieu primaire des REP. L'objectif étant de mettre en évidence les effets de la pression partielle en hydrogène, de la nature de l'alliage et de l'état de surface sur les types de semi-conductions et les énergies de bandes interdites. La technique photoélectrochimique a été employée pour caractériser ces propriétés semi-conductrices. D'autres techniques de caractérisation complémentaires ont été également utilisées telles que le MEB-FEG, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'XPS. Les essais de corrosion ont été effectués en milieu primaire simulé (autoclave en titane, température 325°C, durée 500 heures). Des échantillons d'alliages 600 et 690 de polissage 1 µm diamant, ont été oxydés à $P(\text{H}_2) < 0,01$; 0,3 et 6,5 bar. L'état de surface ne concernait que l'alliage 600 oxydé à $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. Nous avons utilisé une nouvelle méthode d'ajustement numérique pour la détermination des gaps. Les résultats obtenus montrent que seule la pression d'hydrogène affecte le type de semi-conduction des oxydes présentés par les hautes énergies, il passe de type-n à $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar en type proche de l'isolant à $P(\text{H}_2) = 0,3$ et 6,5 bar. Un comportement de type-n a été enregistré à basse énergie quels que soit les paramètres d'étude. Les énergies de bandes interdites des oxydes NiO, Cr₂O₃ et NiFe₂O₄ ont été révélées.

Mots clés : alliages base nickel 600 et 690, milieu primaire, photoélectrochimie, hydrogène, semi-conduction, énergie de bande interdite.

Photoelectrochemical characterization of oxides grown on nickel base alloys in primary water of pressurized water reactor

In this thesis, we are interested in semiconducting properties of oxides formed on nickel base alloys. The aim is to demonstrate the effects of hydrogen partial pressure, the nature of the alloy and the surface conditions on the semiconducting type and the band gap energies. Photoelectrochemical technique was used to characterize the semiconducting properties. Other complementary techniques were also used such as FEG-SEM, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and XPS. Corrosion tests were performed in simulated primary medium (titanium autoclave, temperature 325°C, duration 500 hours). Samples of alloys 600 and 690 of 1 µm diamond polishing were oxidized at $P(\text{H}_2) < 0,01$; 0,3 et 6,5 bar. The surface conditions concerned only the alloy 600 oxidized at $P(\text{H}_2) = 0,3$ bar. We used a new method for fitting energy spectra to obtain the band gap energies. The obtained results show that only the hydrogen pressure affects the semiconducting type of oxides presented by the high energies, it shifts from n-type at $P(\text{H}_2) < 0,01$ bar to insulating type at $P(\text{H}_2) = 0,3$ and 6,5 bar. At low energy, n-type behavior was recorded whatever the study parameters. Band gaps energies of NiO, Cr₂O₃ and NiFe₂O₄ were revealed.

Keywords: nickel base alloys 600 and 690, primary medium, photoelectrochemistry, hydrogen, semiconducting, band gap energy.

Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) – Université de Grenoble
1130 rue de a Piscine - BP 75 - F- 38402 St Martin d'Hères Cedex

Tél : +33(0) 4-76-82-65-17

<http://simap.grenoble-inp.fr/accueil/>