



HAL
open science

Recherche d'une corrélation entre caractéristiques électrochimiques et relâchement en nickel de l'alliage 690 en milieu primaire d'un Réacteur à Eau Pressurisée

Salma El Euch

► **To cite this version:**

Salma El Euch. Recherche d'une corrélation entre caractéristiques électrochimiques et relâchement en nickel de l'alliage 690 en milieu primaire d'un Réacteur à Eau Pressurisée. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT: 2019SORUS090 . tel-02304680

HAL Id: tel-02304680

<https://theses.hal.science/tel-02304680>

Submitted on 3 Oct 2019

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques / Framatome

Recherche d'une corrélation entre caractéristiques électrochimiques et relâchement en nickel de l'alliage 690 en milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée

Par Salma EL EUCH

Thèse de doctorat de Chimie

Présentée et soutenue publiquement le 02 Avril 2019

Devant un jury composé de :

Mr. Marco MUSIANI	Professeur IENI CNR, Padova (Italie)	Rapporteur
Mme. Nadine PEBERE	Directrice de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteuse
Mr. Cédric BOISSIERE	Directeur de Recherche CNRS, CMPC, Paris	Examineur
Mme. Mai T.T. TRAN	Chercheur CNRS, LISE, Paris	Examinatrice
Mr. Vincent VIVIER	Directeur de Recherche CNRS, LISE, Paris	Directeur de thèse
Mr. Antoine MARION	PhD, Ingénieur Framatome, Paris	Co-encadrant industriel
Mme. Nathalie ENGLER	Ingénieur Framatome, Paris	Invitée
Mme. Eliane SUTTER	Professeur bénévole, LISE, Paris	Invitée
Mr. Hubert CACHET	Directeur de recherche bénévole, LISE, Paris	Invité

A mes parents !

Remerciements

Trois ans se sont écoulés depuis le commencement de cette thèse et l'heure du bilan mais surtout des remerciements est venue. Faire une thèse était un choix pour moi et cette aventure m'a beaucoup fait grandir sur le plan scientifique, professionnel et personnel ! Quand j'ai commencé ma thèse, je ne pouvais pas imaginer à quel point cette expérience allait m'enrichir et défier ma patience, mon ambition et ma persévérance ! Ce n'est pas seulement mon travail de recherche qui s'est affiné au cours de ces trois ans mais aussi ma personnalité, ma vision des choses et ma capacité à gérer les moments de forte joie ou profonde déception que j'ai vécus. Je suis aujourd'hui fière de livrer ce travail que je n'aurais pas pu réaliser sans la présence et l'orientation de plusieurs personnes qui m'ont entourée au cours de ces trois années de thèse et c'est à eux je dédie ces premières pages de mon manuscrit.

Mes premières pensées s'adressent à mes directeurs de thèse : Mme Eliane Sutter et Mr. Vincent Vivier. Je ne peux que rendre hommage à vos compétences. Je vous remercie de m'avoir donné la possibilité de forger et faire grandir ma logique scientifique tout en me conseillant et guidant tout le temps. Je remercie Eliane d'avoir accepté l'encadrement de ma thèse malgré l'approche de sa retraite. Merci de m'avoir autorisé à développer mon autonomie, d'avoir toujours été à l'écoute de mes propositions et présente pour en discuter. Merci Vincent pour ton investissement, ton orientation ainsi que tes retours et tes critiques très constructives. Je te remercie pour ta disponibilité pour m'aider et aussi ton attention. J'ai beaucoup appris en travaillant avec toi et je t'en serai toujours reconnaissante.

Je tiens également à remercier Mr. Hubert Cachet qui m'a beaucoup épaulée sur la partie photoélectrochimie. Je tiens à le remercier pour son investissement dans mon travail et ses encouragements, que ce soit par les mots ou par les petits carrés de chocolat à l'heure du café 😊 Je ne cesserai pas de vous remercier pour votre gentillesse et générosité à allouer du temps pour mon projet de recherche. Je remercie également Mme. Mai T.T. Tran pour sa sympathie, son aide et ses nombreux conseils.

Je voudrais également remercier mes encadrants au sein de Framatome, Mme. Nathalie Engler et Mr. Antoine Marion. C'est avec eux que ce projet de thèse a commencé. Merci de m'avoir fait confiance pour bien le mener. Même si mes passages n'étaient que ponctuels à Framatome, mais j'ai beaucoup apprécié travailler avec vous. Merci Nathalie pour la pertinence de tes remarques et suggestions. Merci Antoine pour ton implication dans le suivi de ma thèse, ton humour et ta bonne humeur. Je tiens également à remercier Mr. Milan Skocic du Centre Technique de

Framatome avec qui j'ai eu des discussions fort enrichissantes sur mes mesures photoélectrochimiques. Merci pour l'intérêt que tu as porté à mon projet de thèse et tes propositions pour l'analyse de mes spectres ainsi que ta réactivité lors de nos échanges.

Je tiens à remercier les directeurs du LISE, Mr. François Huet et Mr. Hubert Perrot, et puis Mr. Pierre Challot, le chef du département au sein de Framatome, de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives.

Merci aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer et juger ce travail.

Je souhaite également remercier toute personne avec qui j'ai travaillé, échangé ou discuté tout au long de ces trois ans.

Du côté du LISE, je remercie mes collègues et tous ceux qui m'ont aidé dans mon travail. Les gens qui ont généreusement partagé leurs montages, cellules électrochimiques ou électrodes de travail avec moi se reconnaîtront et je vous remercie du fond du coeur : Elise M., Elise D., Nesrine et Abdessadek. J'aimerais remercier Damien Bricault pour sa disponibilité, sa patience et son implication dans le développement de la manipulation du rendement quantique ! Une grande partie de mes résultats a été obtenue grâce au travail que tu as effectué. Je souhaite remercier Françoise Pillier et Stephanie Delbrel d'avoir toujours accepté de me faire des images MEB malgré la géométrie pas très sympathique de mes échantillons. Merci Axel Desnoyers pour les différents montages que tu m'as fabriqué. Merci Florence pour ton accompagnement lors des mesures NRA. Merci à tous les non permanents et j'espère n'oublier personnes : Guillaume, Maurilio, Inès, Manel, Rafik, Sarab, Almahdi, Zakaria, Wanli, Hajar, Rita, Oumaima, Sophie, Salvador, Lin, Antoine, Shayan.

J'aimerais remercier tous les gens de la section Corrosion, Radioprotection et Chimie chez Framatome : Marie-Hélène, Daniel, Fabrice, Françoise, Sélim, Sarah, Sylvie, Nathalie V., Mathieux et Jaqueline. Merci de m'avoir toujours accueillie avec bienveillance et gentillesse, et de l'intérêt que vous avez témoigné pour mes travaux de recherche. Je remercie également les gens du Centre Technique de Framatome au Creusot avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler et discuter de mes travaux : Benjamin, Hubert, Eric et Kamal.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents, ma sœur et mon frère. Merci de m'avoir toujours encouragée dans mes choix, cru en moi et de votre présence malgré la distance imposée. Je remercie mes amis d'ici et d'ailleurs qui n'ont jamais compris pourquoi je fais une thèse mais attendaient avec enthousiasme ce jour de soutenance !

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	1
TABLE DES MATIERES.....	3
GLOSSAIRE.....	7
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE 1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : DESCRIPTION DE LA CORROSION GÉNÉRALISÉE DES TUBES DE GÉNÉRATEUR DE VAPEUR	12
1. Principe de fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée	12
1.1. Caractéristiques et chimie du milieu primaire	13
1.2. Relâchement en nickel dans le milieu primaire.....	15
2. Description de la couche d'oxydes formée à la surface des alliages base Ni en milieu primaire ...	17
2.1. Structure de la couche d'oxydes	17
2.2. Nature et composition de la couche d'oxydes	18
2.3. Propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes	21
2.4. Comportement électrochimique de la couche d'oxydes	23
3. Description de la couche d'oxydes native formée à la surface des alliages base Ni à température ambiante	29
3.1. Structure de la couche d'oxydes	30
3.2. Composition de la couche d'oxydes	30
3.3. Propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes	31
3.4. Comportement électrochimique de la couche d'oxydes	33
4. Paramètres influençant la corrosion des alliages base Ni en milieu primaire	37
4.1. Paramètres liés au matériau.....	37
4.2. Paramètres liés au milieu	40
5. Modèles de mécanisme de corrosion des alliages base Ni en milieu primaire.....	42
5.1. Modèles de diffusion en phase liquide	43
5.2. Modèles de diffusion en phase solide	44
5.3. Modèles de diffusion à travers les défauts ponctuels.....	45
5.4. Modèles basés sur des études cinétiques	49
6. Objectifs et démarche proposée pour la thèse.....	52
CHAPITRE 2 : MATERIAUX, DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES.....	54
1. Matériaux	54
1.1. Composition chimique.....	54
1.2. Mise en forme des échantillons	55

1.3.	Observations au MEB	56
2.	Dispositif expérimental	59
2.1.	Etude électrochimique à température ambiante.....	59
2.2.	Oxydation à haute température.....	61
3.	Techniques de caractérisation.....	64
3.1.	Les techniques électrochimiques	64
3.2.	Mesure de rendement quantique	67
3.3.	Les techniques d'analyse de surface	69
CHAPITRE 3 : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE 690 A		
TEMPERATURE AMBIANTE		
		71
1.	Etude préliminaire pour l'optimisation du protocole expérimental	71
1.1.	Temps d'immersion et suivi du potentiel de corrosion E_{corr}	71
1.2.	Effet du milieu d'étude	73
1.3.	Effet de la température	76
2.	Effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique de l'alliage 690	79
2.1.	Suivi de E_{corr}	79
2.2.	Courbes de polarisation anodiques.....	80
2.3.	Caractérisation de surface par XPS.....	82
2.4.	Mesures d'impédance	89
2.4.1.	Détermination de l'épaisseur par SIE	89
2.4.2.	Détermination de l'épaisseur par NRA	94
3.	Description du comportement électrochimique de l'alliage 690	97
3.1.	Etude pour un état de référence (état poli)	97
3.1.1.	Description des diagrammes d'impédance.....	97
3.1.2.	Proposition du circuit électrique équivalent.....	99
3.1.3.	Ajustement des diagrammes d'impédance	105
3.2.	Application à l'état brut.....	109
3.2.1.	Description des diagrammes d'impédance.....	109
3.2.2.	Ajustement des diagrammes d'impédance	112
4.	Conclusions.....	114
CHAPITRE 4 : CARACTERISATION PHOTOELECTROCHIMIQUE.....		
		117
1.	Validation des mesures de rendement pour un état de référence : Ni pur	117
1.1.	Mesures électrochimiques	118
1.2.	Mesures de rendement quantique.....	120
1.3.	Mesures de Mott-Schottky	123
2.	Caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes formées à la surface de l'alliage 690	
	à température ambiante	125

2.1.	Mesures de rendement quantique.....	125
2.1.1.	Effet du potentiel.....	125
2.1.2.	Effet de l'état de surface.....	130
2.2.	Analyses de Mott-Schottky.....	133
2.2.1.	Effet du potentiel.....	134
2.2.2.	Effet de l'état de surface.....	137
2.2.3.	Discussion des analyses de Mott-Schottky.....	139
2.3.	Mesures XPS.....	141
3.	Proposition d'un modèle de couche d'oxydes.....	147
3.1.	Modèle de composition chimique de la couche d'oxydes.....	147
3.2.	Modèle électronique de la couche d'oxydes.....	150
CHAPITRE 5 : CORRELATION ENTRE LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE		
690 A TEMPERATURE AMBIANTE ET HAUTE TEMPERATURE.....		
1.	Etude <i>in situ</i> de l'oxydation de l'alliage 690.....	153
1.1.	Effet de la gamme de fabrication.....	153
1.2.	Effet de l'état de surface.....	161
2.	Etude <i>ex situ</i> des couches d'oxydes formées à haute température.....	170
2.1.	Caractérisation de surface.....	171
2.1.1.	Morphologie de la couche d'oxydes.....	171
2.1.2.	Estimation des épaisseurs par NRA.....	174
2.1.3.	Conclusion.....	175
2.2.	Mesures électrochimiques.....	175
2.3.	Caractérisation photoélectrochimiques des couches d'oxydes.....	179
2.3.1.	Mesures de rendement quantique.....	180
2.3.2.	Mesures de Mott-Schottky.....	183
3.	Lien entre le relâchement et le comportement électrochimique de l'alliage 690.....	185
3.1.	Mesure du relâchement.....	185
3.2.	Caractérisation de surface.....	187
3.3.	Mesures électrochimiques.....	193
3.3.1.	Tubes avec une surface polie.....	193
3.3.2.	Tubes avec une surface brute.....	196
3.4.	Caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes.....	200
4.	Conclusion.....	202
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		204
LISTE DES FIGURES.....		208
LISTE DES TABLEAUX.....		215

LISTE DES EQUATIONS	217
BIBLIOGRAPHIE.....	218
ANNEXE 1	237

Glossaire

B	Brut
C	Capacité
C_{Brug}	Capacité de Brug
C_{dl}	Capacité de double couche
C_{Ni}	Concentration en Nickel
C_{ox}	Capacité de l'oxyde
CPE	Constant Phase Element
CPE_{dl}	CPE relative à la C_{dl}
CPE_{ox}	CPE relative à la C_{ox}
D_f	Coefficient de diffusion
E	Energie
E_{app}	Potentiel appliqué
E_{BP}	Energie de bandes plates
E_{corr}	Potentiel de corrosion
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
E_g	Energie du gap
EP	Electropoli
EPR	European Pressurized Reactor
f	Fréquence
GV	Générateur de Vapeur
I_{ph}	Photocourant
J	Densité de courant
L	Longueur de Debye
M	Masse moléculaire
MCM	Mixed Conduction Model
MEB	Microscopie électronique à balayage
N	Nombre d'Avogadro
N_A	Nombre de porteurs de charges accepteurs
N_D	Nombre de porteurs de charges donneurs
NRA	Nuclear Reaction Analysis
$P_{\text{réf}}$	Puissance du faisceau lumineux
P	Poli
PDM	Point Defect Model

PP	Pic Principal
PS	Pic Satellite
Q	Paramètre du CPE
q	Charge élémentaire
Q_{NRA}	Quantité d'oxygène mesuré
Q_v	Débit
R_e	Résistance de l'électrolyte
REP	Réacteur à eau pressurisée
R_D	Résistance à la diffusion
R_{Ni}	Relâchement en nickel
R_{tc}	Résistance de transfert de charges
S_{exp}	Surface exposée
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
T	Température
t/r	Rapport de transmission/réflexion
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
Z_{CPE}	Impédance du CPE
Z_D	Impédance du processus de diffusion
Z_{film}	Impédance du film passif

Symboles grecs

α	Paramètre du CPE
δ	Epaisseur de la couche d'oxyde
δ_f	Epaisseur de couche de diffusion
ε	Constante diélectrique de l'oxyde
ε_0	Permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$)
γ	Paramètre du modèle loi puissance
λ	Longueur d'onde (nm)
η	Rendement quantique
Φ_0	Flux de photons incidents
ρ	Densité de l'oxyde
ρ_0	Résistivité à l'interface alliage/oxyde
ρ_δ	Résistivité à l'interface oxyde/solution
ξ	Distance adimensionnelle normale à la surface
ω	Pulsation ($2\pi f$)

Introduction générale

Le parc nucléaire français est constitué aujourd'hui de 58 réacteurs de différentes puissances. Classée comme première source de production d'électricité, plus de 80% de l'électricité produite en France provient des centrales nucléaires [1]. La *Figure 1* montre la répartition de ces centrales nucléaires en France. Bien que l'énergie nucléaire constitue aujourd'hui une alternative aux moyens de production d'énergie classiques, elle présente encore certains enjeux d'ordre économique et sécuritaire.

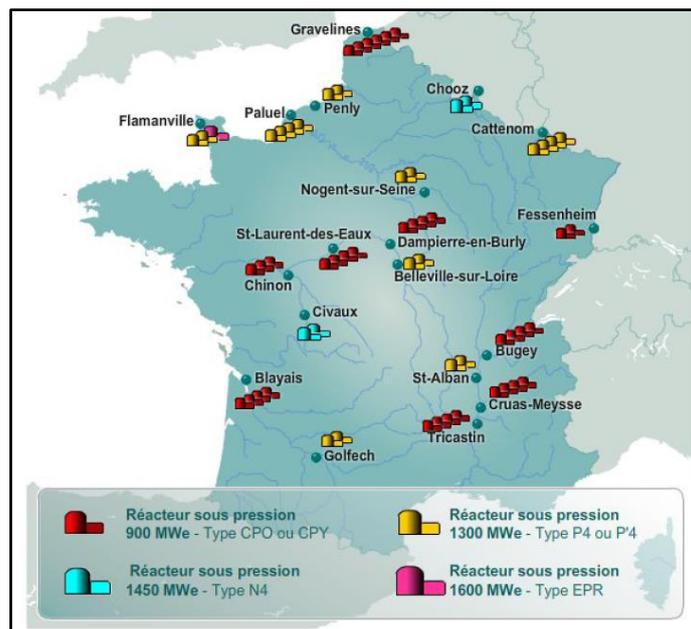


Figure 1 : Répartition géographique des centrales nucléaires en France [2]

Les réacteurs à eau pressurisée (REP) sont les plus nombreux dans le monde, soit en cours de construction, soit en exploitation, et sont les centrales nucléaires construites en France depuis les années 1970. Le phénomène de dégradation des matériaux constitutifs des centrales nucléaires dus aux mécanismes de corrosion est un des enjeux actuels rencontrés dans les REP. La corrosion généralisée des tubes de générateurs de vapeur (GV) au sein des REP représente un enjeu de radioprotection et un coût de production. Les tubes de ces générateurs de vapeur couvrent près de 75% de la surface d'échange avec le fluide du milieu primaire qui joue le rôle de caloporteur et de régulateur de la chimie du milieu. Les tubes GV sont constitués d'alliage base nickel, l'alliage 690 (60%Ni-30%Cr-10%Fe) depuis les années 1980 en remplacement de l'alliage 600 (70%Ni-20%Cr-10%Fe) utilisé initialement sur les premières constructions en

France. Leur corrosion généralisée, même faible, entraîne le relâchement dans le circuit primaire d'ions métalliques de nickel et de fer malgré la passivation du matériau.

Ces cations métalliques et plus précisément le Ni^{2+} qui s'active sous flux neutronique en passant dans la cuve du réacteur, génèrent le radionucléide ^{58}Co . Les principales sources de radioactivité autour du circuit primaire des centrales nucléaires de type REP proviennent des radionucléides ^{60}Co et ^{58}Co . Entraînés par le fluide, ces radioéléments peuvent se déposer dans différentes zones du circuit primaire et des circuits connectés amenant ainsi une radiocontamination ce qui constitue un enjeu non négligeable pour l'exploitant.

Depuis les années 1990, plusieurs études ont été conduites dans le but de mieux comprendre le phénomène du relâchement du Ni des tubes GV. L'analyse du retour d'expérience a révélé l'influence de plusieurs paramètres liés à la gamme de fabrication des tubes sur leur comportement en relâchement. Parmi ces paramètres, l'influence de l'état de surface des tubes GV semble avoir un impact direct sur le taux de relâchement en Ni. La *Figure 2* montre l'évolution du relâchement en fonction de différents tubes industriels de GV en 690.

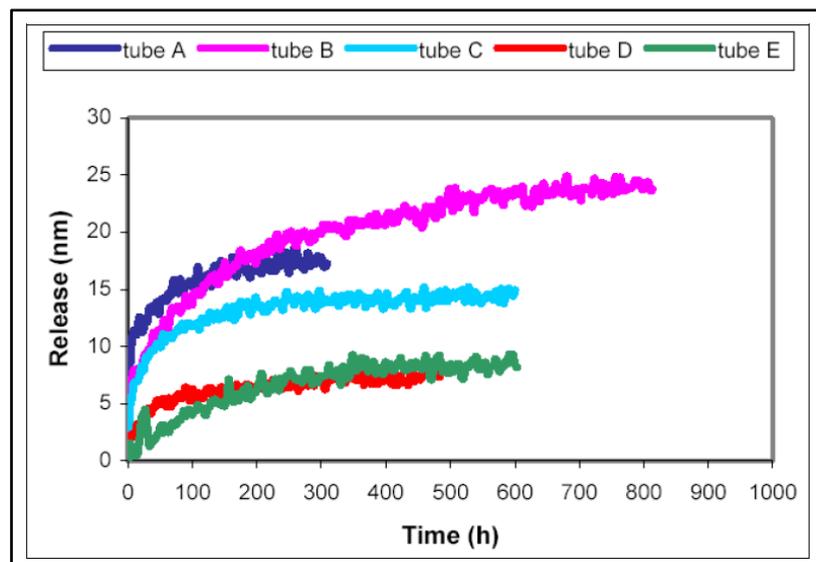


Figure 2 : Evolution des cinétiques de relâchement des tubes GV en alliage 690 dans le fluide primaire à 325°C [3]

Dans ce contexte, il est important de mieux définir les paramètres intervenant dans les mécanismes du relâchement malgré la passivation du matériau. Il est également important de comprendre l'origine des disparités entre les tubes GV vis-à-vis du relâchement malgré la formation d'une couche d'oxydes de composition qui semble similaire.

La plupart des études traitant de cette problématique ont été réalisées dans des conditions d'oxydation similaires à celles du milieu primaire, à haute température et haute pression. On se

propose, dans le cadre de ces travaux, de caractériser les couches d'oxydes natives à la surface des tubes GV. Ce projet de thèse a pour objectif de comprendre le mécanisme du relâchement en nickel de l'alliage 690 en milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée à partir d'une étude à température ambiante de l'état de réception des tubes.

Ce travail s'est principalement intéressé à la caractérisation électrochimique des tubes industriels, en utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la photoélectrochimie, par des mesures de rendement quantique, dans les conditions de laboratoire. Trois alliages 690 provenant de différentes gammes de fabrication de tubes de GV ont été étudiés. Afin de proposer un modèle de relâchement faisant le lien entre l'étude à froid et les conditions réelles de fonctionnement en centrale, des mesures de SIE en autoclave à haute température ont été réalisées au Centre Technique Framatome du Creusot.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente une étude bibliographique sur la corrosion généralisée de l'alliage 690 dans le circuit primaire des REP. Les méthodes, les matériaux et le protocole expérimental sont présentés dans le chapitre 2. Le chapitre 3 est consacré à l'étude électrochimique des films passifs formés à la surface des coupons issus de tubes GV à température ambiante. Le chapitre 4 discute du caractère semi-conducteur de ces couches d'oxydes. Dans le chapitre 5, les mesures d'impédance et de relâchement en milieu simulé à 325°C sont exposées, ainsi que la corrélation entre le comportement à température ambiante et celui dans le circuit primaire.

Chapitre 1 - Synthèse bibliographique : description de la corrosion généralisée des tubes de générateur de vapeur

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique des différents travaux relatifs à l'étude de la corrosion généralisée des alliages à base de nickel. Le contexte industriel de l'étude est présenté à partir de la description du principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée et les caractéristiques du milieu primaire. Puis, les principaux travaux portant sur la description des couches d'oxydes formées à haute et basse températures (350°C et 25°C) sont présentés, avec un intérêt particulier sur le comportement électrochimique des couches d'oxydes. Enfin, les mécanismes et les principaux paramètres liés à la corrosion et au relâchement en Ni sont exposés.

1. Principe de fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée

Le parc nucléaire français est composé de 58 réacteurs de la filière réacteur à eau pressurisée (REP) répartis sur 19 centrales nucléaires. Ces installations permettent aujourd'hui de produire près de 80% de l'électricité en France [4]. Alors que les centrales thermiques classiques produisent l'électricité à partir de la combustion du charbon, du gaz ou du fioul, le principe de fonctionnement d'un REP repose sur l'utilisation de l'oxyde d'uranium comme combustible. Le réacteur à eau pressurisée est caractérisé par 3 circuits de fonctionnement : le circuit primaire, le circuit secondaire et le circuit de refroidissement tertiaire. La *Figure 3* présente de façon schématique les 3 principaux circuits de fonctionnement d'un REP.

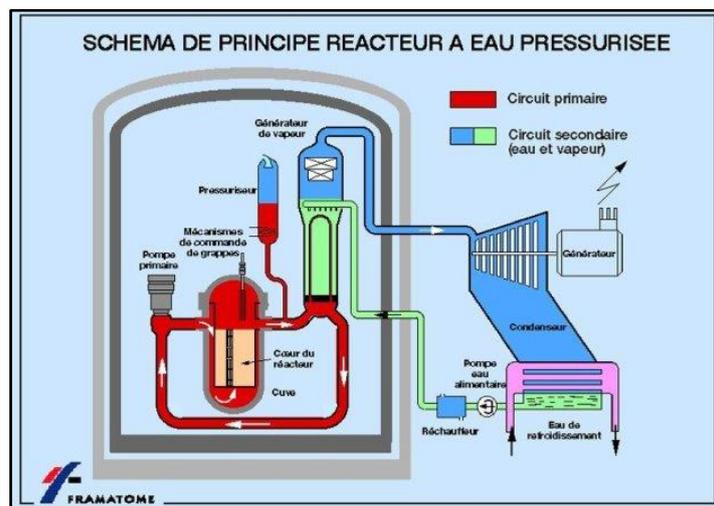


Figure 3: Schéma d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [5]

Le schéma illustre également les différents composants d'un REP : la cuve du réacteur, les générateurs de vapeur et le groupe motopompe et le pressuriseur qui sont les principaux composants du circuit primaire. Les turbines et l'alternateur sont situés dans le circuit secondaire.

Le combustible du réacteur, au sein duquel se produisent les réactions de fission en chaîne, source d'énergie, est confiné dans une cuve en acier au carbone revêtue en peau interne par un acier inoxydable austénitique. Dans une centrale nucléaire de type EPR (European Pressurized Reactor), le combustible comporte 264 crayons composés de tubes en alliage de zirconium. Le crayon est lui-même un empilement de 272 pastilles de combustible nucléaire composées soit de dioxyde d'uranium (UO_2) soit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium ((U,Pu) O_2).

Afin d'évacuer la chaleur produite dans le cœur du réacteur, le fluide du circuit primaire, qui joue un rôle de caloporteur, permet de faire circuler la chaleur produite dans le cœur du réacteur vers les tubes des générateurs de vapeur. Au niveau des tubes du GV se produit alors l'échange thermique entre le milieu primaire et le milieu secondaire.

Une partie de l'eau provenant du circuit secondaire est alors transformée en vapeur d'eau. Par le biais des turbines, la pression de la vapeur d'eau est convertie en électricité par des alternateurs. Quant au circuit de refroidissement, il est alimenté par de la vapeur d'eau refroidie à la sortie des turbines et par une eau froide provenant d'une source d'eau extérieure (rivière, mer).

1.1. Caractéristiques et chimie du milieu primaire

Pendant les cycles de production d'électricité, le fonctionnement du milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée se fait à haute température (de l'ordre de $300^{\circ}C$) et sous haute pression (de l'ordre 155 bars), ce qui permet de maintenir le fluide caloporteur à l'état liquide. La chimie de l'eau du milieu primaire est contrôlée, en premier lieu pour maîtriser la réaction neutronique via l'injection de bore, mais également dans le but de minimiser les phénomènes de corrosion des différents matériaux composant le REP. Pour un REP de 1300 MWe de puissance, le *Tableau 1* résume les caractéristiques physico-chimiques du circuit primaire.

Tableau 1 : Caractéristiques du milieu primaire d'un REP de 1300 MWe en fonctionnement nominal en puissance [2] [6] [7]

Paramètres	Valeur	Unité
Température	290-325	°C
Pression	155	bars
pH (300°C)	7,2	-
Li	0,4 - 2,2	mg/kg
B	10 - 1200	mg/kg
H ₂	35-50	cm ³ /kg TPN*
O ₂	< 5	µg/kg
Conductivité	0,10-0,20	µS/cm
Débit	55 10 ⁶	kg/h

*TPN : conditions normales de température et de pression

Le bore, le lithium et l'hydrogène sont les principaux produits chimiques de conditionnement du fluide primaire. Le bore est ajouté sous forme d'acide borique (H₃BO₃) avec une concentration initiale, en début du cycle, de l'ordre de 1200 mg/kg. Le bore, plus spécifiquement l'isotope 10 du bore, permet d'absorber les neutrons excédentaires résultant de la réaction de fission suivante :



Etant donné que le combustible s'épuise au cours du cycle de fonctionnement, la quantité de neutrons à consommer diminue avec le temps et par conséquent la quantité en acide borique diminue également. Même s'il est considéré comme un acide faible, l'acide borique peut avoir une influence sur la corrosion des matériaux constituant le circuit primaire. Afin de neutraliser cette acidité, le lithium est ajouté sous forme d'hydroxyde de lithium (LiOH). L'ajout de la lithine a pour objectif l'obtention d'un pH_{300°C} aux alentours de 7,2 à 300°C. Afin de maintenir un pH le plus constant possible, la quantité de lithine ajoutée dans milieu est ajustée au cours du temps pendant le fonctionnement en fonction de la concentration en acide borique.

Sous flux neutronique, la radiolyse de l'eau peut avoir lieu qui conduit à la formation d'espèces oxydantes comme O₂ et H₂O₂, ou encore de radicaux libres très réactifs. Afin de limiter cet effet, il convient d'ajouter du dihydrogène dans le fluide afin d'assurer des conditions réductrices lors du fonctionnement du REP. L'hydrogène favorise les recombinaisons des radicaux libres qui peuvent être issus de la radiolyse pour reformer de l'eau. Le dihydrogène

est ajouté avec des concentrations comprises entre 35 et 50 mL/kg TPN [6]. La concentration de l'oxygène résiduel dans le milieu n'excède pas 5 µg/kg [6].

1.2. Relâchement en nickel dans le milieu primaire

Les tubes de générateurs de vapeur constituent l'interface qui assure l'échange thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire. Ils représentent au sein des REP la surface d'échange la plus importante avec le fluide primaire. En France, les REP comptent entre 3 à 4 GV dans lesquels sont installés des faisceaux contenant des tubes GV en forme de U. Les tubes GV sont de forme cylindrique avec une hauteur de l'ordre de 20 m et un diamètre variant de 19 à 21 mm selon les modèles de GV. Le nombre de tubes assemblés au sein d'un GV varie entre 3000 et 6000. La *Figure 4* illustre en schéma représentatif la disposition des GV dans le REP.

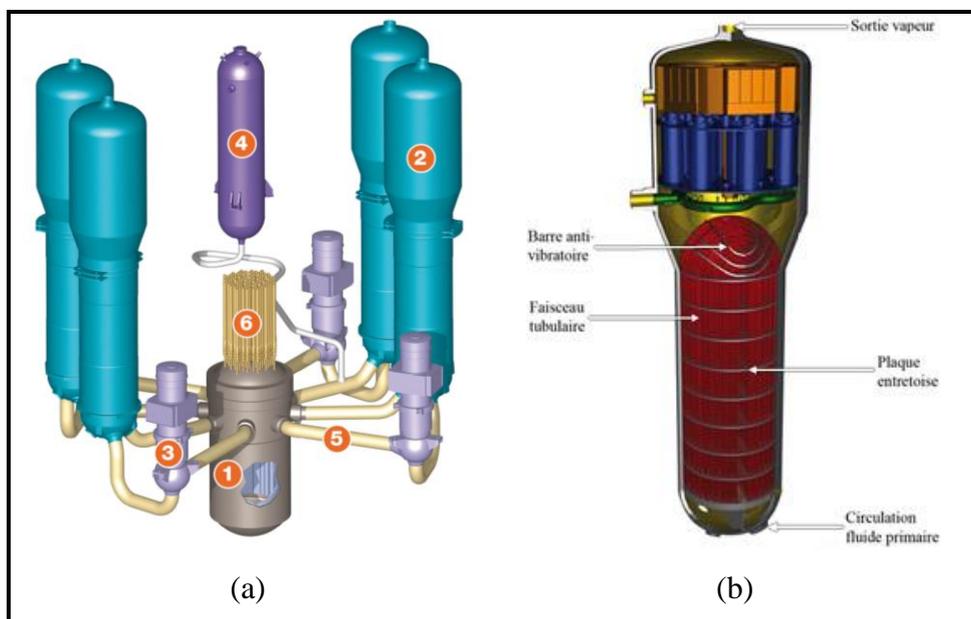


Figure 4 : (a) Représentation schématique d'un circuit primaire comportant 4 GV et (b) vue schématique des tubes dans un GV [8] [9]

Une grande partie des tubes de GV est fabriquée en alliage base Ni, le 690, ayant une composition globale correspondant à 60% Ni, 30% Cr et 10% Fe. La composition exacte de l'alliage est présentée dans le chapitre 2. Le fluide primaire circulant dans les tubes GV arrive par le bas du GV avec une température d'environ 320 à 325 °C et en ressort à une température avoisinant les 275 à 280 °C.

Historiquement, c'est l'alliage 600 de composition globale correspondant à 70% Ni, 20% Cr et 10% Fe qui était utilisé pour la fabrication des tubes GV. Depuis les années 1960, l'alliage

600 a été remplacé par l'alliage 690 pour sa meilleure résistance à la corrosion sous contrainte par fissuration intergranulaire [10] [11].

En milieu primaire, l'oxydation des tubes GV conduit à la formation de couches passives à la surface des alliages base Ni. Même si l'alliage 690 présente un taux plus élevé en Cr que l'alliage 600, une corrosion généralisée des tubes a lieu et se traduit par le relâchement de produits de corrosion dans le milieu primaire. Compte tenu de la grande surface d'échange des GV avec le milieu primaire, la quantité de produits de corrosion générée peut être conséquente. Dans le cas des alliages base Ni, ce sont principalement le Ni et le Fe qui sont relâchés. Entraînés par le fluide primaire, les produits de corrosion deviennent radioactifs lors de leur passage par le cœur du réacteur. Ainsi, le ^{58}Ni s'active sous flux neutronique au niveau du cœur du réacteur et génère le ^{58}Co selon la réaction suivante :



Les tubes GV constituent près de 75 % de la surface totale du circuit primaire. Par conséquent, le Ni relâché à partir des tubes et s'activant par passage par le cœur du réacteur se retrouve déposé sous forme de ^{58}Co sur l'ensemble du circuit primaire. Il a été constaté que le ^{58}Co associé au ^{60}Co contribuait le plus à la dosimétrie du personnel intervenant lors des opérations de maintenance durant les arrêts de tranche.

Lister [12] est parmi les premiers à avoir étudié le phénomène de relâchement. Il le définit comme dépendant de la formation de la couche d'oxydes et résultant de la diffusion des produits de corrosion vers et à partir de la couche de d'oxydes. Selon lui, la diffusion des produits de corrosion se fait à l'état solide à travers la couche d'oxydes vers l'interface oxydes/solution via les pores de la couche [13] ou encore les joints de grains [14]. Les produits de corrosion « relâchés » depuis la couche d'oxydes se redéposent et forment la couche d'oxydes externe par précipitation. En supposant que la couche d'oxydes contienne des pores interconnectés, Guinard *et al.* [15] définissent le relâchement comme un processus contrôlé par la diffusion des espèces métalliques via ces pores et à travers la couche d'oxydes vers l'interface oxyde/solution.

Conclusions

La chimie du milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée en fonctionnement est composée de 1200 à 10 mg/kg de B (sous forme d'acide borique) qui joue le rôle d'absorbeur de neutrons, de 2,2 à 0,4 mg/kg de Li (sous forme de lithine) pour assurer un pH légèrement basique d'environ 7,2. L'hydrogène est ajouté comme agent réducteur pour limiter la production

d'espèces radicalaires oxydantes au sein du milieu. Le fluide primaire circule avec une température aux alentours de 300 °C et une pression de 155 bars.

Les tubes GV constituent près de 75% de la surface totale du circuit primaire ce qui fait du relâchement en Ni un enjeu de radioprotection pour le personnel.

2. Description de la couche d'oxydes formée à la surface des alliages base Ni en milieu primaire

L'oxydation des tubes GV en milieu primaire à haute température conduit à la formation d'une couche d'oxydes passive, de type duplex, à la surface des alliages base Ni. Plusieurs auteurs font le lien entre les caractéristiques de la couche d'oxydes formée sur l'alliage base Ni, sa morphologie, sa structure et le relâchement des produits de corrosion.

2.1. Structure de la couche d'oxydes

La couche d'oxydes formée à la surface des alliages base Ni en milieu primaire à haute température est souvent décrite comme étant une couche d'oxydes de type duplex [16] [17] [18]. Elle est constituée d'une partie interne riche en Cr, se situant à l'interface alliage/oxyde, et d'une partie externe plutôt hétérogène composée d'hydroxydes de Ni et de Fe sous forme de cristallites à l'interface oxyde/solution [19] [20]. La partie interne, décrite comme étant compacte et continue, constitue la couche barrière et confère à l'ensemble de la couche d'oxydes son caractère protecteur. La couche externe est plutôt poreuse et discontinue.

Dans certains travaux, la couche d'oxydes est décrite comme triplex [21] [22] [23] comportant une partie interne enrichie en Cr, recouverte par une couche d'oxydes mixte de Cr, Ni et Fe. La couche externe est composée principalement de cristallites de ferrite de nickel (NiFe_2O_4).

Il est important de souligner que la reproductibilité de la morphologie de la couche d'oxydes formée à la surface des tubes GV en milieu primaire à haute température dépend des conditions physico-chimiques appliquées lors de l'oxydation de l'alliage [18].

La *Figure 5* est une représentation schématique de la structure de la couche d'oxydes formée à haute température à la surface des alliages base Ni proposée par Marchetti *et al.* [20]. La couche d'oxydes se compose d'une partie interne enrichie en Cr composée de spinelle mixte de type $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ recouvrant des nodules de Cr_2O_3 dispersés à l'interface alliage/oxyde.

La partie externe est constituée de cristallites sous forme d'agrégats de différentes tailles de ferrite de nickel $\text{Ni}_{(1-z)}\text{Fe}_{(2+z)}\text{O}_4$ et d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

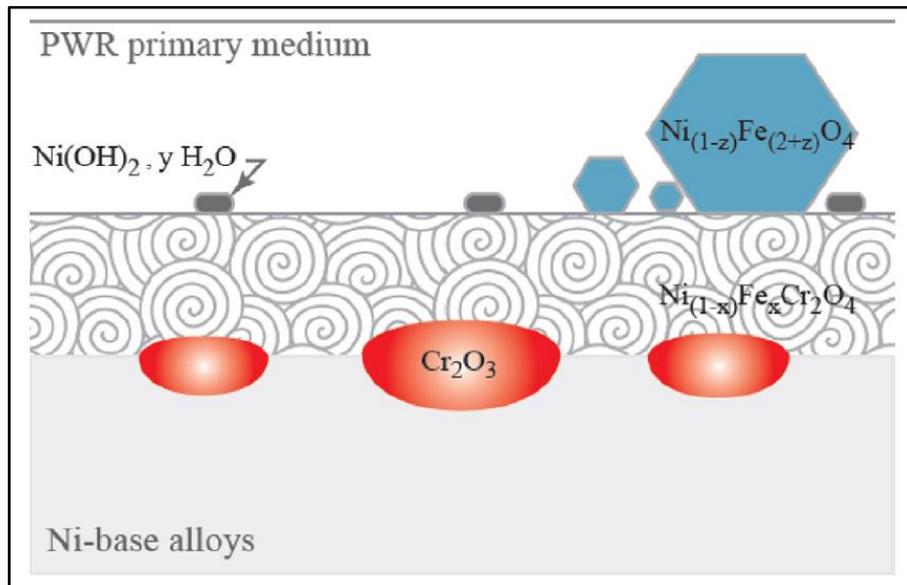


Figure 5 : Représentation schématique de la structure de la couche d'oxydes formée sur un alliage base Ni en milieu primaire simulé à haute température [20]

Contrairement à la partie interne de la couche d'oxydes, différents types de morphologies ont été observés pour la partie externe de la couche. Des cristallites de forme octaédrique et tétraédrique ont été observées par plusieurs auteurs avec des tailles différentes allant de quelques nanomètres [21] [24] à quelques centaines de nanomètres, voire quelques microns [17] [18] [19] [25]. Carrette [18] mentionne également la présence d'oxydes sous forme de filaments fins, bâtonnets et plaquettes qu'elle attribue au spinelle de type ferrite de nickel NiFe_2O_4 . La présence de plaquettes et de bâtonnets a été également observée dans d'autres travaux [17] [24] [26]. Cependant, la taille, la densité et l'homogénéité de leur distribution dépendent de l'état de surface du matériau et des conditions d'oxydation. Souvent, les différentes morphologies coexistent au sein de la couche d'oxydes formée en milieu primaire simulé à haute température. Mazenc [26] a observé un mélange de filaments fins et de bâtonnets discontinus qu'il a attribué à la partie externe de la couche, au-dessus d'une sous-couche plus dense composée de cristallites éparses et plates en forme d'écailles.

2.2. Nature et composition de la couche d'oxydes

La nature et la composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage base Ni en milieu primaire simulé ont été largement étudiées. Comme décrit dans le paragraphe

précédent, la couche d'oxydes est de type duplex avec une partie interne enrichie en Cr et une partie externe composée d'oxydes mixtes de Ni et de Fe. Le *Tableau 2* présente une synthèse des données de la littérature pour la composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 lors de son oxydation en milieu primaire simulé à haute température.

Tableau 2 : Composition de la couche d'oxydes à partir de travaux portant sur l'oxydation de l'alliage base Ni 690 en milieu primaire simulé à haute température et haute pression

Temps d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxydes		Epaisseur du film	Réf.
		Couche interne	Couche externe		
144 h	MEB, EDX, XPS, SDL	Riche en Cr	Ni(OH) ₂ Ni _x Fe _y Cr _z O ₄	30 nm	[27]
2000 h	SIMS, XPS, GIRXD, MET	Cr ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄	50 nm	[28]
96 h	XPS, ToF-SIMS	Cr ₂ O ₃ Ni _x Fe _y Cr _z O ₄	Ni(OH) ₂ Ni _x Fe _y Cr _z O ₄	-	[26]
858 h	MET	Cr ₂ O ₃ (nodules) (Ni,Fe)Cr ₂ O ₄	Ni _(1-x) Fe _(2+x) O ₄ (cristallites)	-	[29]
858 h	MEB, EDX, MET	Cr ₂ O ₃ (nodules) Ni _(1-x) Fe _(2+x) Cr ₂ O ₄	Ni _(1-x) Fe _(2+x) O ₄	100 nm	[16]
858 h	PEC, MPEC	Cr ₂ O ₃ (nodules) Ni _(1-x) Fe _(2+x) Cr ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄ Ni(OH) ₂	-	[30]

La couche externe est composée de différentes formes d'oxydes et hydroxydes de nickel et de fer, notamment l'hydroxyde de Ni et la ferrite de Ni. Principalement décrite sous forme de cristallites de différentes tailles, la couche externe est discontinue et est considérée comme non protectrice. La présence d'hydroxyde de Ni a été mise en évidence dans différents travaux par des analyses par DRX [18] [28] [31] [32], XPS [19] [21] [33] [34] [35] [36] et MET [16] [24] [28] [37]. La présence d'hydroxyde de Ni est décrite sous forme de filaments par Delabrouille [24], de paillettes ou encore de plaquettes par Gardey [17] et Carrette [18] et d'agrégats par Marchetti-Sillans [35]. La formation d'hydroxyde de Ni est souvent attribuée à des phénomènes de précipitation due à une sursaturation locale en cations métalliques au

voisinage de l'interface oxyde/solution [20].

Très peu de travaux mentionnent la présence d'oxydes simples de type NiO ou Fe₃O₄ au sein de la partie externe de la couche d'oxydes. La majorité des travaux mentionne plutôt la présence d'oxydes mixtes de Ni et Fe de type ferrite de nickel [17] [18] [28] [31], qui peuvent contenir également du Cr [24] [32]. D'après Kuang *et al.* [32] la présence de Cr au sein des cristallites riches en (Ni,Fe) est due aux longs temps d'oxydation conduisant à la diffusion du Ni et du Fe vers la couche enrichie en Cr et la formation de petits cristallites de (Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄.

La présence d'oxydes de type ferrite de nickel est décrite par des cristallites éparses de différentes tailles polyédriques au niveau de la surface oxydée. Gardey [17] et Carrette [18] mettent l'accent sur le dispositif d'essai utilisé. Une pollution à partir du moyen d'essai dans le cas d'autoclave en acier inoxydable peut conduire à la présence des cristallites de ferrite de nickel provenant de la corrosion de l'alliage mais également du matériau de construction de l'autoclave.

Machet [21] a étudié l'évolution de la composition de la couche d'oxydes sur l'alliage 690 en milieu primaire durant les premiers temps d'oxydation. Entre les premiers instants d'oxydation et des temps plus longs allant jusqu'à 10 h, il a mis en évidence l'évolution de la partie externe de la couche d'oxydes d'un hydroxyde de Ni vers une composition mixte d'oxydes riche en Ni et Fe. Il a postulé alors que la couche externe se forme dès les premiers instants d'oxydation par dissolution sélective et rapide du Ni, puis la diffusion à travers la couche barrière.

La plupart des travaux s'accordent pour décrire la partie interne de la couche d'oxydes comme étant enrichie en Cr, mais il y a encore des divergences concernant la composition exacte de cette partie. Alors que certains auteurs mentionnent qu'elle est exclusivement composée de chromine Cr₂O₃ [17][18][19][21][28][33] d'autres lui attribuent une composition plus complexe consistant en un oxyde mixte enrichi en chrome contenant du Cr₂O₃ et des spinelles mixtes de type chromine de nickel [24] [31] [38]. Machet [34] mentionne la formation rapide de cette couche interne de chromine dès les premiers instants d'oxydation à haute température. Une troisième description suggère la coexistence des deux types d'oxydes sous la forme de nodules de chromine uniformément dispersés à l'interface alliage/oxydes et une couche continue du spinelle mixte de type Ni_(1-x)Fe_xCr₂O₄ [16] [23] [29] [30] [39] [32].

Certains travaux évoquent un appauvrissement en Cr au niveau de partie sous-jacente de

la couche d'oxydes, conduisant à une teneur en Cr au sein de la couche interne supérieure à celle dans l'alliage sous-jacent. La déplétion en Cr est supposée provenir d'une oxydation préférentielle du Cr lors de la formation de la partie interne de la couche d'oxydes [18] [24]. Delabrouille [24] confirme cette hypothèse par la détection de l'oxygène sous-jacent à la couche d'oxydes au niveau des jonctions de l'alliage base Ni. Dans ses travaux, Machet [21] mentionne également une oxydation préférentielle du Cr dès les premiers instants d'exposition de l'alliage 690 au milieu primaire pouvant conduire à un appauvrissement en Cr qui est compensé par un enrichissement en Ni au sein de la couche d'oxydes. Pour Carrette [18] le pourcentage de Cr préférentiellement oxydé dans la zone appauvrie est constant mais l'épaisseur de la zone appauvrie augmente avec le temps d'oxydation.

2.3. Propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes

La résistance à la corrosion des alliages base Ni peut être aussi attribuée aux propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes qui se développe à leur surface [40] [41]. L'accès à ces propriétés semi-conductrices se fait le plus souvent par des mesures de photoélectrochimie qui consistent à mesurer le photo-courant ou le photo-potentiel générés à la suite d'un rayonnement extérieur ayant une énergie incidente égale ou supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur. Les techniques photoélectrochimiques permettent de caractériser les propriétés intrinsèques de la couche d'oxydes et de déterminer :

- le type de semi-conduction de l'oxyde : n ou p
- l'énergie de la bande interdite ou énergie du gap (E_g)
- le potentiel de bandes plates (E_{BP})
- le nombre de porteurs de charges (N_D) renseignant sur la concentration des défauts au sein de l'oxyde

Les valeurs des énergies de gap (E_g) permettent de renseigner sur le type d'oxyde composant la couche formée à la surface du matériau. Dans ce paragraphe, les valeurs des énergies de gap des différents oxydes, présentés dans le paragraphe 2.2 et composant la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 à haute température sont présentés et discutés.

L'oxyde de Cr (Cr_2O_3) est le principal constituant de la couche interne lui conférant ses propriétés protectrices. Cr_2O_3 est un semi-conducteur mixte ayant un comportement de type n ou p selon les cas et les conditions d'études [42] [43] [44] [45]. La valeur du gap de 3,5 eV est communément attribuée à Cr_2O_3 [30] [46] [47]. Une deuxième contribution aux alentours de

2,9-3,0 eV a été également attribuée au Cr_2O_3 [43] [46] [48] [49]. D'autres travaux mentionnent des énergies de gap pour Cr_2O_3 comprises entre ces deux valeurs limites, vers 3,1 eV [50] et 3,4 eV [51]. L'énergie de bande interdite de Cr_2O_3 est située entre 3 et 3,5 eV.

En plus de l'oxyde de Cr, la couche d'oxydes formée sur l'alliage 690 est composée de plusieurs oxydes mixtes type spinelle. Dans ses travaux de thèse, Loucif [42] a caractérisé par des techniques de photoélectrochimie les oxydes qui se forment à la surface des alliages 600 et 690 en milieu primaire à haute température. Il a attribué à la ferrite de Ni de type NiFe_2O_4 une semi-conduction de type n et un gap situé entre 1,98 et 2,20 eV. Balaji *et al.* [52] ont étudié les propriétés électriques et structurales de la ferrite de Ni pure et substituée et ont trouvé un gap de 2,19 eV pour NiFe_2O_4 pur. Contrairement à ces valeurs, d'autres travaux attribuent à NiFe_2O_4 une valeur de gap aux alentours de 5 eV [53] [54] [55].

Marchetti [30] [35] a également caractérisé par photoélectrochimie les oxydes formés sur l'alliage 690 après oxydation en milieu primaire simulé à haute température. Il a déterminé l'énergie de gap pour le spinelle mixte de type chromite de nickel NiCr_2O_4 , formé sur un alliage type Ni-30Cr, aux alentours de 4,10 eV. De même pour l'alliage 690, le gap situé entre 4,10 et 4,50 eV a été attribué au spinelle mixte de type $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. Il mentionne que l'insertion du Fe dans la chromite de nickel fait déplacer le gap vers des énergies légèrement plus élevées que les 4,10 eV initialement attribués à NiCr_2O_4 .

La valeur du gap du spinelle mixte de type chromite de fer FeCr_2O_4 est vers 2,90 eV d'après les travaux de Sudesh *et al.* [56]. Des valeurs assez proches ont été également trouvés pour des solutions solides rhomboédrique de $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ ayant des gap situés entre 2,60 et 2,70 eV [47] [49].

L'hydroxyde de Ni sous forme de plaquettes ou cristallites a été également observé au sein de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire simulé. Marchetti [35] a attribué un gap de 2,20 eV pour l'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de 2,80 eV pour l'oxohydroxydes $\beta\text{-NiOOH}$. La valeur de gap de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déterminée par Marchetti est en accord avec les valeurs expérimentales déterminées par Carpenter *et al.* [57] situant le gap entre 2,70 et 2,80 eV.

Le *Tableau 3* récapitule les valeurs des énergies de gap des différents oxydes composant la couche formée à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des énergies de gap pour les oxydes composant la couche passive formée à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire simulé à haute température

Type d'oxydes	Type de semi-conduction	Eg (eV)	Réf.
Cr ₂ O ₃	n/p	3,00 – 3,50	[30] [43] [46] [47] [48] [49] [50] [51]
NiFe ₂ O ₄	n	1,98 – 2,20	[42] [52]
NiFe ₂ O ₄	n	5,00	[53] [54] [55]
Ni _(1-x) Fe _x Cr ₂ O ₄	n	4,10 – 4,50	[30] [35]
FeCr ₂ O ₄	n/p	2,90	[56]
(Fe,Cr) ₂ O ₃	p	2,60 – 2,70	[47] [49]
Ni(OH) ₂	p	2,70 – 2,80	[35] [57]
β-NiOOH	p	2,20	[35]

La détermination des propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes permet de mieux comprendre les propriétés électroniques du film formé à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire simulé. Marchetti [35] et Loucif [42] ont montré qu'à haute température, la couche d'oxyde de Cr se comporte comme un semi-conducteur de type n. Les défauts ponctuels au sein d'un oxyde semi-conducteur de type n sont chargés positivement et peuvent provenir des lacunes d'oxygène ou des cations métalliques en position interstitielle. Marchetti *et al.* [58] ont utilisé des traceurs d'oxygène afin de déterminer le mécanisme d'oxydation des alliages base Ni au sein des REP. Ils ont conclu que le mécanisme de formation de Cr₂O₃ résulte d'une diffusion anionique impliquant les lacunes d'oxygène ou des ions hydroxydes en substitution.

2.4. Comportement électrochimique de la couche d'oxydes

La couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage base Ni en milieu primaire simulé à haute température a souvent été caractérisée par des analyses de surface pour déterminer la composition chimique, mais également par des mesures de photoélectrochimie. Certains travaux se sont également intéressés à l'étude du comportement électrochimique de cette couche d'oxydes. Le plus souvent, les couches d'oxydes formées lors d'une oxydation à haute température sont caractérisées *ex situ* par électrochimie (c'est-à-dire après l'étape de formation et de vieillissement de la couche). L'électrolyte utilisé pour ces caractérisations *ex situ* (à

température ambiante) est souvent choisi pour être très peu agressif et quasi-neutre afin de ne pas altérer la couche d'oxydes formée à haute température.

La polarisation potentiodynamique dans le domaine anodique permet de rendre compte du comportement à la passivation de la couche d'oxydes formée à haute température. La *Figure 6* présente un exemple de courbe de polarisation effectuée après oxydation et formation de la couche d'oxydes en milieu primaire simulé à haute température [59]. Elle met en évidence un palier passif qui s'étend sur près de 600 mV, ce qui a été également observé dans d'autres travaux [60] [61] [62]. A l'issue de ce palier passif, un pic d'activation correspondant à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) [59] [63] est observé, suivi par une augmentation brutale du courant caractéristique du domaine transpassif.

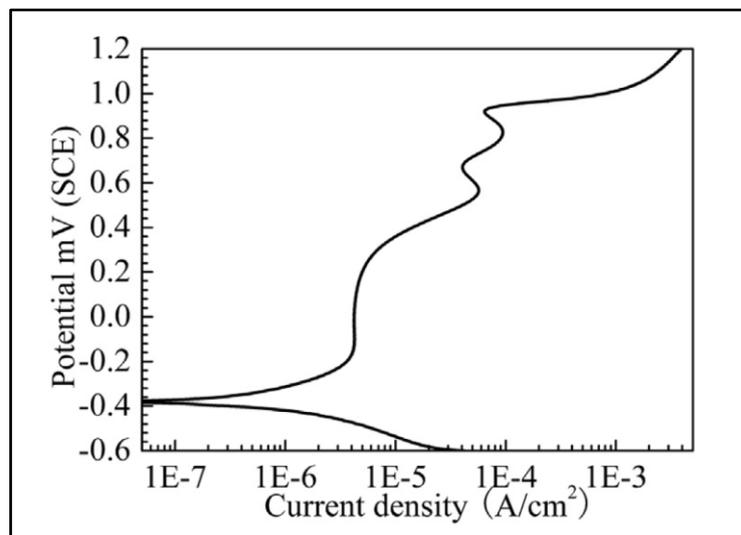


Figure 6 : Courbe de polarisation anodique de l'alliage 690 obtenue à température ambiante en milieu borate (pH 9) après oxydation du matériau en milieu primaire simulé [59]

La *Figure 7* montre des courbes de polarisation anodiques obtenues pour différents temps d'immersion de l'alliage 690 en milieu primaire simulé [61]. Le courant du palier passif diminue avec l'augmentation du temps d'immersion, témoignant de la formation d'une couche d'oxydes protectrice qui se renforce avec le temps et le bon comportement de l'alliage à la corrosion en milieu primaire. Contrairement aux courbes de polarisation tracées à température ambiante, le pic d'activation relatif à l'oxydation du Cr n'est pas observé lors de la polarisation du matériau en milieu primaire.

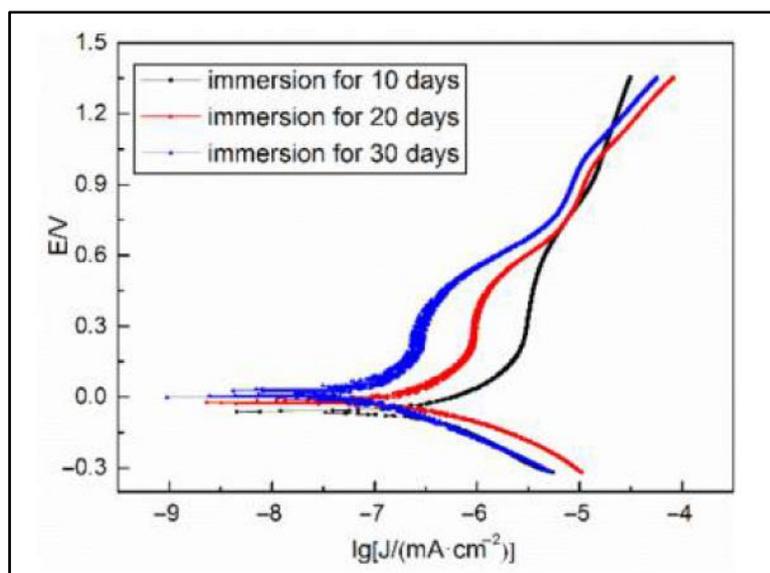


Figure 7 : Courbes de polarisation anodiques de l'alliage 690 aux différents temps d'immersion lors de l'oxydation du matériau en milieu primaire simulé [61]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est souvent utilisée pour caractériser les couches d'oxydes. Cette méthode permet de renseigner sur les propriétés électroniques d'une couche d'oxydes et de déterminer les réactions électrochimiques interfaciales. Cependant, l'interprétation des mesures d'impédance n'est pas toujours simple et plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour décrire l'interface électrochimique du système alliage 690/milieu primaire.

Dans les travaux de Jinglong *et al.* [59], les mesures d'impédance effectuées à température ambiante sur une couche d'oxydes formée sur l'alliage 690 en milieu primaire simulé mettent en évidence une seule constante de temps. Ils proposent pour l'interprétation de l'interface électrochimique, un circuit électrique équivalent classique composé de la résistance d'électrolyte en série avec la résistance de transfert de charge qui est en parallèle avec un élément à phase constante (CPE). Le CPE est employé pour représenter le caractère non idéal de la couche d'oxydes. Hamdani *et al.* [64] observent également une seule constante de temps lors des mesures d'impédance avec une couche d'oxydes formée à la surface des alliages base Ni. Cependant, ils proposent un autre modèle pour simuler l'interface électrochimique. Leur circuit équivalent met en série la résistance d'électrolyte avec un CPE, représentant la capacité du film d'oxydes, en parallèle avec une résistance de transfert de charge et une impédance de diffusion au sein du film. Bien que les mesures d'impédance, dans les travaux de Park *et al.* [65] montrent une seule constante de temps et une absence de composante liée à la diffusion des espèces, ils proposent un circuit électrique équivalent modélisant les réactions de transfert

de charges aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/solution se basant sur le modèle de transport des défauts ponctuels. Leur modèle met en série la résistance d'électrolyte avec une capacité totale du système, en parallèle avec l'impédance faradique et l'impédance de Warburg qu'ils associent au transport des lacunes cationiques. Ils introduisent également une résistance associée au transport des défauts électroniques. Une autre approche pour l'analyse de ces résultats expérimentaux consiste à modéliser l'interface électrochimique par deux circuits CPE//R en série [66].

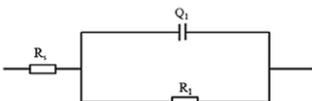
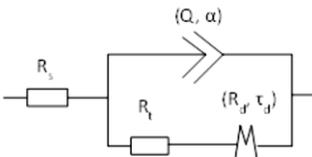
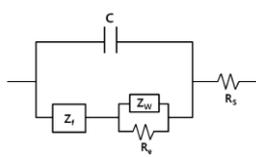
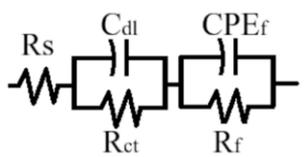
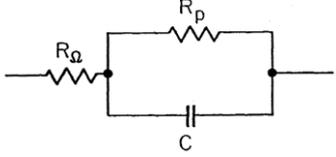
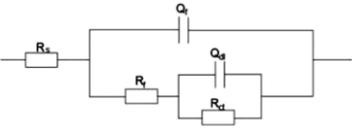
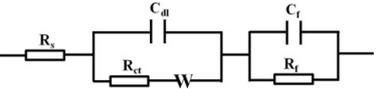
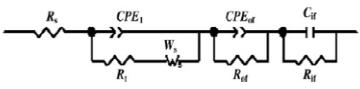
D'autres auteurs ont effectué des mesures d'impédance à haute température sur les alliages base Ni et ont également proposé des circuits équivalents modélisant l'interface électrochimique. Smialowska *et al.* [67] ont étudié le comportement électrochimique de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 600 en milieu lithié entre 25°C et 300°C. Pour toutes les températures d'étude, les diagrammes d'impédance décrivent une seule boucle capacitive dont le diamètre diminue avec l'augmentation de la température. Le modèle proposé pour la simulation de l'interface électrochimique correspond à la résistance de l'électrolyte en série avec la résistance de polarisation et la capacité du film introduite sous forme de CPE. Néanmoins, ils proposent une description duplex de la couche d'oxydes. Contrairement aux travaux de Smialowska, la plupart des auteurs ayant étudié le comportement électrochimique des alliages base Ni à hautes températures mentionnent la présence de deux, voire trois, constantes de temps correspondant à différents processus de relaxation avec différentes fréquences caractéristiques.

Cheng *et al.* [61] supposent ainsi un film d'oxydes poreux et proposent un circuit équivalent avec une première relaxation caractéristique d'une réaction à l'interface en parallèle avec la double couche et une deuxième relaxation caractéristique du film d'oxydes, tous deux sous forme de CPE. D'autres travaux observent l'apparition de trois constantes de temps lors de l'ajout ou la variation de la teneur en hydrogène dans le milieu d'oxydation. Ainsi l'interface électrochimique est représentée par un circuit équivalent mettant en série un circuit CPE//R relatif à la couche d'oxydes avec un compartement relatif aux réactions interfaciales au niveau de la double couche et la résistance de la solution [68]. Dans certains travaux la couche d'oxydes est représentée par deux circuits CPE//R en série relatifs à la partie interne et la partie externe de la couche [69].

Le *Tableau 4* présente un récapitulatif des différents circuits équivalents utilisés dans la littérature pour la modélisation de l'interface électrochimique du système alliage base Ni/solution, à partir des études réalisées *in situ* (haute température) et *ex situ* (température

ambiante). Malgré les divergences au niveau des significations physiques des différents circuits équivalents, les modèles se basent sur les mesures d'impédance pour proposer un circuit électrique équivalent de l'interface.

Tableau 4 : Récapitulatif des différents circuits équivalents proposés pour modéliser l'interface électrochimique du système alliage base Ni/solution

Mesures	Modèle	Signification physique	Réf
<i>Ex situ</i> (température ambiante)		Le film passif formé à la surface du matériau est exclusivement composé d'oxydes et un comportement CPE est attribué à la couche	[59]
		Le film passif formé à la surface du matériau est formé d'une couche d'oxydes dense au sein de laquelle a lieu des processus de migration-diffusion	[64]
		Le film passif formé à la surface du matériau est formé d'une couche d'oxydes au sein de laquelle opère un transfert de lacunes cationiques	[65]
		Le film passif formé à la surface du matériau est caractérisé par une résistance et un CPE	[66]
<i>In situ</i> (haute température)		La couche d'oxydes formée est considérée comme uniforme sur son ensemble et une capacité lui est attribuée	[67]
		Le film passif formé à la surface du matériau est modélisé sous la forme d'une couche d'oxydes duplex et poreuse	[61]
			[68]
			[69]

Cette approche d'analyse des diagrammes d'impédance vise à déterminer les paramètres gouvernant le comportement interfacial du système à partir des circuits équivalents. Souvent, plusieurs circuits équivalents permettent d'obtenir un bon ajustement avec les mesures expérimentales, mais la difficulté réside dans l'attribution d'un sens physique aux éléments passifs utilisés.

Une deuxième approche de simulation des mesures d'impédance consiste à élaborer un mécanisme permettant la prévision et l'ajustement des diagrammes d'impédance. Ainsi, Bojinov *et al.* [70] [71] proposent dans leur modèle trois relaxations pour simuler les mesures d'impédance *in situ* de l'alliage 690 à haute température. En se basant sur leur modèle MCM (Mixed Conduction Model) [72] [73] ils interprètent les 3 constantes de temps comme suit : i) une relaxation à haute fréquence relative aux propriétés électroniques de la partie interne de la couche d'oxydes, ii) une relaxation à basse fréquence reflétant les processus de transport des défauts ponctuels au sein de la couche d'oxydes et iii) une relaxation aux fréquences intermédiaires attribuée aux réactions de transfert de charges. Le modèle de Bojinov s'inspire du modèle de défauts ponctuels (Point Defect Model, PDM) proposé par Macdonald [74]. Le modèle de défauts ponctuels décrit la croissance du film à partir d'un mécanisme lacunaire faisant intervenir les lacunes cationiques, les lacunes d'oxygène et les cations interstitiels.

Quand les films d'oxydes ont un caractère semi-conducteur, il est également possible d'avoir accès à la capacité ainsi que la nature du semi-conducteur à partir des mesures d'impédance *via* la représentation de Mott-Schottky. A partir des capacités du film d'oxydes, déterminées à partir des diagrammes d'impédance, la relation de Mott-Schottky entre la capacité et le potentiel est donnée par :

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_D} \left(E_{app} - E_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad \text{Équation 3}$$

Où C est la capacité du film, ε_0 la permittivité du vide, ε la constante diélectrique du film, q la charge élémentaire, N_D la densité de porteurs de charges, E_{app} le potentiel appliqué, E_{BP} le potentiel de bande plate, k la constante de Boltzmann et T la température. Cette analyse a été largement utilisée dans la littérature dans le but d'accéder aux propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes pour proposer un modèle électronique sur la base des changements de signe de capacité en fonction du potentiel appliqué.

Huang *et al.* [75] ont caractérisé par des mesures de Mott-Schottky le film formé sur l'alliage 690 à haute température et décrivent son comportement capacitif comme une

hétérojonction de type n-p-n. Ils proposent un mécanisme de migration des différents défauts ponctuels au sein du film d'oxydes et relie le changement de composition au sein de la couche entre la barrière interne et externe au nombre de porteurs de charges. Montemor *et al.* [76] décrivent le comportement capacitif de la couche d'oxydes comme une hétérojonction de deux oxydes semi-conducteurs de types différents, n pour une couche enrichie en Cr et p pour une couche du spinelle mixte de (Ni,Fe).

Conclusions

Cette partie a permis de présenter les principales caractéristiques de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage base Ni à haute température. L'oxydation en milieu primaire conduit à la formation d'une couche d'oxydes de type duplex avec une partie interne compacte et uniforme riche en Cr et une partie externe plutôt discontinue et poreuse composée du spinelle de type ferrite de nickel et $Ni(OH)_2$ sous forme de cristallites.

Les caractérisations par photoélectrochimie ou encore les mesures de Mott-Schottky mettent en évidence le caractère semi-conducteur des couches d'oxydes formées à haute température. La plupart des études proposent un comportement de type p-n avec un type p attribué à la partie interne du film et un type n pour la partie externe.

Les mesures électrochimiques et plus précisément les mesures d'impédance ont été utilisées et analysées avec différents circuits électriques équivalents afin de simuler le comportement interfacial du système, sans pour autant leur attribuer une signification physique satisfaisante.

3. Description de la couche d'oxydes native formée à la surface des alliages base Ni à température ambiante

Très peu de travaux se sont intéressés à l'étude des couches d'oxydes natives formées à la surface des alliages base nickel et plus spécifiquement de l'alliage 690. Compte-tenu de l'objectif de ces travaux de thèse qui consiste à étudier le comportement électrochimique de l'alliage 690 à l'échelle d'expériences réalisées au laboratoire, il s'avère indispensable de faire une analyse bibliographique concernant la couche d'oxydes native qui se forme à la surface des alliages base Ni.

Il est important de souligner que les épaisseurs des films passifs qui se forment à la surface des alliages base Ni ou encore des aciers inoxydables à température ambiante est très faible. Elle est de l'ordre de quelques nanomètres (2-5 nm), ce qui nécessite des techniques de pointe

pour pouvoir analyser la structure et la composition de ces films. L'électrochimie quant à elle permet d'avoir accès au comportement interfacial des systèmes, ce qui inclut en particulier l'étude des couches d'épaisseur aussi faible.

3.1. Structure de la couche d'oxydes

D'après Jabs *et al.* [77], le film d'oxydes formé à la surface des alliages base Ni en milieu alcalin à température ambiante se présente sous la forme d'une structure duplex. La couche d'oxydes est composée d'une partie interne composée d'oxydes de Ni et Cr et d'une partie externe composée d'hydroxydes. Cette structure duplex a également été observée pour des films passifs formés à la surface des alliages type Ni-Cr [14], Ni-Cr-Fe [78] [79], et Fe-Cr-Ni [80]. La couche d'oxydes, d'épaisseur nanométrique, est souvent décrite comme amorphe composée d'oxydes plutôt hydratés.

3.2. Composition de la couche d'oxydes

La couche d'oxydes formée à la surface des alliages base Ni est décrite par un modèle de couche duplex avec une partie externe constituée essentiellement d'hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et une partie interne constituée d'oxydes de Ni et de Cr (NiO et Cr_2O_3). Jabs *et al.* [77] décrivent la couche d'oxydes formée à la surface d'un alliage Ni-30Cr comme composée à 70% d'hydroxydes au niveau de la partie externe alors que la partie de l'oxyde est majoritairement composée d'oxydes de Cr. Ils établissent également une relation entre le temps et le potentiel de passivation et la composition de la couche qui s'enrichit en Ni(II) pour des potentiels anodiques et des temps de passivation plus longs [77]. Ceci implique un appauvrissement en Cr au niveau de la partie interne de la couche d'oxydes qui s'oxyde en espèce soluble Cr(VI).

Boudin *et al.* [14] ont observé qu'avec un pourcentage supérieur à 15% de Cr au sein de l'alliage Ni-Cr, la partie interne du film est exclusivement composée d'un film très fin de Cr_2O_3 de l'ordre de 4 à 5 monocouches (20 monocouches correspondant à une épaisseur de 5 nm). Ils mentionnent aussi la présence d'espèces oxydées de Fe à l'interface des deux sous-couches lors de l'ajout de 8% Fe à l'alliage Ni-Cr. L'incorporation du Fe oxydé au sein de la couche d'oxydes à l'interface des deux sous-couches est également mentionnée dans les travaux de Steffen *et al.* [81] qui ont étudié l'oxydation des alliages Ni-Cr et Ni-Cr-Fe sous flux d'oxygène à température ambiante. Marcus *et al.* [78] mentionnent la présence de magnétite (Fe_2O_3) et

d'oxydes de Cr (Cr_2O_3) pour la partie interne et uniquement d'hydroxydes de Cr pour la partie externe.

Jang *et al.* [82] se sont intéressés à l'étude de la composition de la couche d'oxydes passive qui se forme à la surface de l'alliage 690 en milieu alcalin et à température ambiante. Le film passif formé électrochimiquement est d'une épaisseur n'excédant pas 4 nm et est constitué d'un mélange d'oxydes de Ni, Cr, Fe et d'hydroxydes de Ni et Cr. Ils mentionnent cependant que les oxydes de Fe et de Ni sont difficilement détectables au sein de la couche d'oxydes. Kim *et al.* [83] ont caractérisé le film passif formé sur les alliages 690 et 600 en milieu acide et neutre et confirment ces résultats.

Marchetti [35] a caractérisé le film d'oxydes natif formé à la surface des alliages base Ni par XPS et a montré la présence d'une faible quantité d'hydroxydes de nickel partiellement hydraté, ainsi que d'oxyde de Cr au sein du film. Il ne statue cependant pas sur la présence de l'oxyde de nickel au sein du film.

3.3. Propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes

Les travaux s'intéressant à l'étude des propriétés semi-conductrices des films passifs natifs formés à la surface des alliages base Ni sont souvent basés sur la comparaison des réponses photoélectrochimiques obtenues avec des couches d'oxydes formées sur les matériaux purs. Cependant, compte tenu des épaisseurs nanométriques des films passifs formés à température ambiante, les réponses en photocourant ne sont pas très importantes en termes d'amplitude, ce qui peut compliquer l'analyse des résultats expérimentaux. On se propose de faire une synthèse bibliographique des propriétés semi-conductrices des films passifs formés à température ambiante à la surface des métaux purs : Ni, Cr et Fe.

Le film passif qui se forme à la surface du Ni pur a une structure duplex et est décrit comme une hétérojonction de type p-p. Il est composé d'une partie interne d'oxyde de Ni, NiO qui est un semi-conducteur type p, et une partie externe d'hydroxydes, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui est également un semi-conducteur de type p [76] [84] [85]. L'oxyde de Ni, NiO, possède un gap situé entre 3,7 et 3,9 eV [86] [87] [88]. Certains auteurs mentionnent également un gap pouvant être situé à 4,0 eV [89] [90]. La valeur du gap de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est déterminée à partir de transitions directes aux alentours de 2,9 à 3,0 eV [91] et de transitions indirectes entre 2,7 et 2,8 eV [57]. Dans certains travaux, un gap de 2,5 eV est également attribué à $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [92].

La composition et par conséquent les propriétés semi-conductrices de la couche d'oxydes formée à la surface du Cr pur dépend étroitement des conditions expérimentales tel que la composition de la solution d'étude, le potentiel de formation ou encore le temps de polarisation [93] [94]. Kim *et al.* [94] ont montré qu'en milieu aqueux à température ambiante, le film passif formé sur le Cr pur est rarement composé d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Selon les conditions expérimentales, ils ont montré que le film passif se compose soit d'une monocouche de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ soit d'une structure duplex avec une couche interne de CrOOH et une couche externe de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ils ont également déterminé l'énergie du gap du film et attribué un gap de 3,0 eV pour CrOOH et un gap de 2,75 eV pour $\text{Cr}(\text{OH})_3$. D'autres travaux mentionnent cependant la présence de Cr_2O_3 au sien du film passif formé à la surface du Cr pur à température ambiante [95]. L'oxyde de Cr est un semi-conducteur qui peut être soit p soit n en fonction des conditions expérimentales et présente un gap situé entre 3,0 et 3,5 eV [95] [96] [97].

A température ambiante, le film passif formé sur le Fe pur est exclusivement constitué de Fe_2O_3 [98] [99] [100] [101]. Le film passif majoritairement dopé par Fe^{2+} est un semi-conducteur de type n. L'énergie de gap attribuée à la magnétite est située aux alentours de 1,9 [102] [103] [104] et 2,5 eV [98] selon les auteurs.

Le *Tableau 5* présente un récapitulatif des énergies de gap relatifs aux oxydes composant les films passifs formés à la surface du Ni, Cr et Fe pur à température ambiante.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des énergies de bandes interdites des oxydes composant les films passifs formés sur le Ni, Cr et Fe purs à température ambiante

Matériau	Type d'oxydes	Type de semi-conduction	E_g (eV)	Réf.
Ni pur	NiO	p	3,7 - 4,0	[86] [87] [88] [89] [90]
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	p	2,5 - 3,0	[57] [91] [92]
Cr pur	Cr_2O_3	n/p	3,0 - 3,5	[95] [96] [97]
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	n/p	2,45 - 2,75	[94] [95]
	CrOOH	n	3,0	[94]
Fe pur	Fe_2O_3	n	1,9 - 2,5	[98] [102] [103] [104]

Il existe également dans la littérature des travaux qui se sont intéressés à l'étude des propriétés photoélectrochimiques des alliages binaires ou encore tertiaires de Ni-Cr-Fe. La couche d'oxydes formée à la surface des alliages Ni-Cr se présente souvent sous forme duplex avec une partie interne riche en oxyde de Cr, Cr_2O_3 et une partie externe plutôt enrichie en hydroxydes [14] [77] [105]. La composition de la partie interne du film passif est dépendante la teneur en Cr au sein de l'alliage base Ni. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est préférentiellement formé quand la teneur en Cr au sein de l'alliage est supérieur à 15% [105] [106] [107]. Dans le cas d'alliage binaire Ni-30Cr, Kwon *et al.* [105] décrivent la couche d'oxydes comme un semi-conducteur de type p présentant deux gaps caractéristiques, aux alentours de 4,0 eV relatif à une présence majoritaire de NiO et aux alentours de 2,5-3,0 eV relatif à un mélange d'hydroxydes de Ni et de Cr.

Jinglong *et al.* [108] ont étudié les propriétés semi-conductrices du film passif formé sur l'alliage base Ni 690 en milieu alcalin à température ambiante. Ils le décrivent comme une hétérojonction de type p-n. Ils attribuent le type p à la partie interne du film plutôt enrichie en Cr et le type n à la partie externe composée principalement d'hydroxydes. Cette description du film passif des alliages base Ni est également utilisée dans d'autres travaux de la littérature [82] [83] [109]. Kim *et al.* [83] ont caractérisé les propriétés électroniques des films passifs formés sur l'alliage 600 et 690 à température ambiante. Ils déterminent deux gaps principaux vers 3,5 eV qu'ils attribuent à la partie interne du film riche en oxyde de Cr et un deuxième vers 2,3 eV pour la partie externe formée d'hydroxydes de Ni et de Cr.

Ferreira *et al.* [109] ainsi que Da Cunha Belo *et al.* [110] ont étudié la réponse photoélectrochimique des couches passives formées à la surface de l'alliage 600. Ils ne déterminent qu'une seule contribution aux alentours de 2,3 eV. Cependant ils présentent un modèle électronique de la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué basé sur une hétérojonction de type p-n.

3.4. Comportement électrochimique de la couche d'oxydes

Parmi les moyens de caractérisation et d'étude de l'interface oxyde/milieu existent les techniques électrochimiques qui permettent de déterminer les propriétés électroniques de cette interface même pour des épaisseurs de couches d'oxydes assez fines. Contrairement au comportement anodique des films passifs formés à la surface du Ni pur, souvent étudié dans la

littérature, peu de travaux se sont intéressés à l'étude électrochimique des films passifs natifs formés à la surface des alliages base Ni.

L'ajout du Cr aux alliages base Ni a été longtemps étudié afin de rendre compte du seuil nécessaire pour avoir un effet bénéfique vis-à-vis de la corrosion des alliages base Ni. L'ajout du Cr permet en effet de diminuer la densité de courant passif de ces alliages [111] grâce à l'oxydation préférentielle du Cr conduisant à la formation d'une couche de Cr_2O_3 [112] [113].

D'après les travaux de Sung Kim [106], le courant du palier passif est le plus faible pour l'alliage 690 en comparaison avec des alliages binaires Ni-Cr contenant différents pourcentages de Cr et de l'alliage 600. La *Figure 8* présente le comportement anodique de ces différents alliages en milieu tampon borate (pH 9). L'augmentation du pourcentage de Cr au sein de l'alliage base Ni de 5 à 17% favorise la formation de l'oxyde de Cr [14].

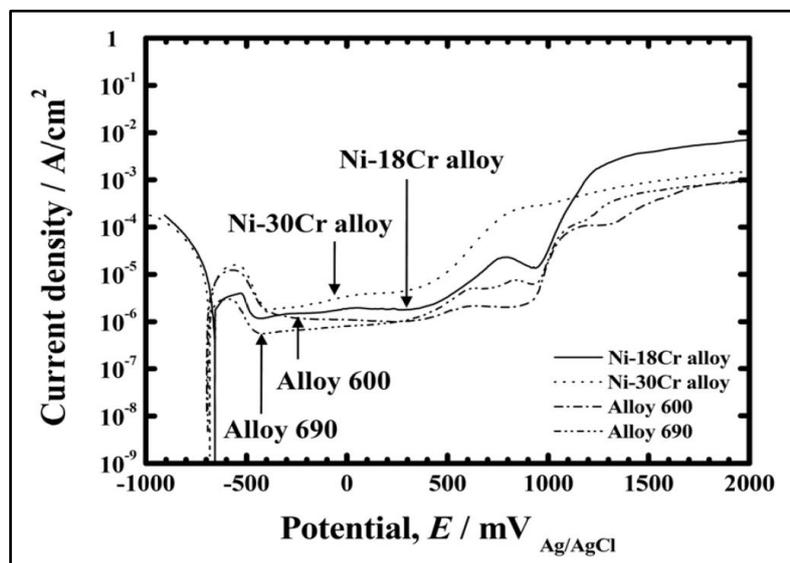


Figure 8 : Courbes de polarisation anodique des alliages base Ni en milieu borate désaéré après 12 h d'immersion à température ambiante [106]

Les mesures d'impédance électrochimique permettent d'accéder aux propriétés interfaciales du système indépendamment de l'épaisseur du film passif. Dans les travaux de Sun *et al.* [79] les mesures d'impédance à 25°C réalisées sur l'alliage 690 montrent un comportement capacitif. Les auteurs proposent un élément à angle à phase constante (CPE) pour la capacité de la couche d'oxydes et le circuit équivalent correspond à un CPE en parallèle avec une résistance de transfert de charge, le tout en série avec la résistance de l'électrolyte. Le même circuit équivalent a été proposé par Jinlong *et al.* [108] pour simuler les mesures d'impédance réalisées sur tout le domaine passif pour l'alliage 690 à 25°C en milieu borate.

Dans le cas des films passifs, un CPE est souvent utilisé pour rendre compte de l'aspect non idéal de l'interface électrochimique et qui peut être relié à l'hétérogénéité de surface. Les spectres d'impédance, décrivant souvent des diagrammes sous forme d'arcs capacitifs, mettent en évidence une seule constante de temps apparente et sont alors souvent analysés par un circuit électrique équivalent. Même si dans la plupart des cas, l'utilisation de ce circuit est justifiée, nous montrerons à partir de notre étude que la simulation avec un circuit électrique équivalent ne permet d'obtenir qu'une première estimation de la résistance de polarisation qui ne peut être obtenue qu'à partir d'une extrapolation des diagrammes expérimentaux vers la limite basse fréquence.

Macdonald *et al.* [114] ont étudié le comportement électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique du film passif formé à la surface du Ni pur en utilisant leur modèle de défauts ponctuels. Ils ont montré que la couche d'oxydes se forme par un processus lacunaire cationique et que la conduction au sein du film est gouvernée par les lacunes cationiques plutôt que anioniques. Dans le domaine hautes fréquences, l'impédance est dominée par le transport des cations métalliques vers le film d'oxydes, mais dans le domaine basses fréquences l'impédance est plutôt dominée par le transport des lacunes cationiques à l'interface oxyde/solution. Bojinov *et al.* [115] ont également appliqué leur modèle de simulation des digrammes d'impédance (MCM) à l'étude du comportement électrochimique des films passifs formés à la surface des alliages Ni-Cr. Ils concluent que l'alliage Ni-20Cr présente un comportement assez similaire au Cr pur et que le transport des défauts ioniques, principalement les défauts cationiques, est à l'origine du comportement de l'alliage vis-à-vis de l'oxydation. La conduction au sein du film passif est gouvernée par une distribution des lacunes de Ni et de Cr dans le film.

Les mesures de Mott-Schottky, mettant en évidence la variation de C^{-2} en fonction du potentiel appliqué, sont une exploitation particulière des mesures d'impédance. Toutefois le comportement des films passifs formés à la surface des alliages métalliques peut s'écarter notablement de celui des semi-conducteurs idéaux du fait de leurs épaisseurs très minces (<10 nm). Pourtant, plusieurs travaux dans la littérature utilisent l'analyse de Mott-Schottky pour rendre compte du caractère semi-conducteur de ces couches d'oxydes. Plusieurs modèles ont été également proposées pour expliquer la structure électronique au sein des films passifs.

Pour la plupart, ces travaux ont été réalisés avec les films passifs formés à la surface des aciers inoxydables. Le comportement capacitif de ces films est souvent expliqué par la coexistence de deux zones de semi-conducteurs p-n avec un type p du côté alliage/oxyde et un

type n du côté oxyde/solution [25] [116]. Ceci suggère la formation de phases d'oxydes distinctes au sein du film passif d'où le changement de semi-conductivité en fonction du potentiel. Dans le cas des films passifs formés à la surface des aciers inoxydables, ce changement de semi-conductivité est relié à une couche interne enrichie en Cr (oxydes de Cr et chromite) et une partie externe plutôt riche en magnétite.

Par analogie aux travaux réalisés avec les aciers inoxydables, certains travaux proposent également des modèles de structures électroniques pour les films passifs formés à la surface des alliages base Ni. Ainsi, différents travaux décrivent les films passifs à l'état natif formés à la surface des alliages base Ni par deux zones de semi-conductivité distinctes p-n [82] [108]. Le type p est attribué à la partie interne de la couche d'oxydes riche en Cr et le type n décrit la partie externe du film composée d'oxydes mixtes de Ni et de Fe.

Même si les couches d'oxydes formées à l'état natif sur les alliages métalliques sont très minces, certains travaux ont pu faire le parallèle entre le caractère semi-conducteur des films fins et épais. Montemor *et al.* [117] ont étudié par Mott-Schottky les réponses des couches d'oxydes formées à la surface d'acier inoxydable à l'état natif (film passif) et après oxydation à haute température en milieu aqueux. Ils en ont conclu que les potentiels de bandes plates, ainsi que l'allure des courbes, sont similaires et que seules les densités de porteurs de charge changent en fonction des conditions de formation des films.

La signification des mesures de Mott-Schottky avec des films passifs d'épaisseurs nanométriques reste tout de même sujet de débat, d'autant plus que, pour que les mesures soient significatives, il faut bien fixer les paramètres expérimentaux : gamme de potentiel et gamme de fréquences.

Conclusions

La couche d'oxydes native formée à la surface de l'alliage base Ni présente une structure duplex à température ambiante. Les films passifs sont de très faibles épaisseurs (< 10 nm) avec une partie interne composée d'oxydes de Cr et Ni et une partie externe composée majoritairement d'hydroxydes de Cr et Ni.

Les caractérisations par photoélectrochimie ou encore les mesures de Mott-Schottky mettent en évidence le caractère semi-conducteur des couches passives. Certains auteurs proposent alors un comportement de type p-n similaire au comportement observé pour les couches d'oxydes formées à haute température mais avec des densités de porteurs de charge plus faibles.

Enfin, les mesures électrochimiques et plus particulièrement les mesures d'impédance sont souvent ajustées avec un circuit équivalent dans lequel les capacités sont remplacées par des CPE. Le CPE est souvent attribué à la couche d'oxydes afin d'expliquer la déviation à un comportement idéal, c'est-à-dire purement capacitif.

4. Paramètres influençant la corrosion des alliages base Ni en milieu primaire

L'oxydation des alliages base Ni peut être influencée par plusieurs paramètres liés à la chimie du milieu ou au matériau lui-même.

4.1. Paramètres liés au matériau

Plusieurs études font état d'un lien entre l'état de surface du matériau et son comportement à la corrosion à haute température. La présence ou non d'impuretés ou encore de défauts de surface peut influencer considérablement les mécanismes de diffusion des ions et le mode d'édification de la couche d'oxydes.

Effet des impuretés

La mise en œuvre des tubes GV en alliage base Ni passe par plusieurs procédés de fabrication dont le dressage, le polissage, le sablage ainsi que les traitements thermiques. Ces différentes étapes de mise en œuvre peuvent ajouter à la composition initiale de l'alliage, des éléments minoritaires qui sont considérés comme des impuretés. Ces éléments, souvent sous formes de précipités, se retrouvent aux joints de grains ou sous la forme d'inclusions au sein de la matrice. C'est ainsi que des particules de MgO, TiN et Al₂O₃ peuvent s'incorporer dans la matrice métallique de l'alliage lors du processus de fabrication [118]. La concentration de ces impuretés dépend fortement du procédé utilisé pour la mise en forme de l'alliage. Certaines études font alors le lien entre le relâchement en Ni et le taux d'impuretés présentes au sein de la matrice de l'alliage [15] [119].

Carrette [18] a relevé la présence des précipités de nitrures et de carbures sous forme de TiN et TiC au sein des alliages base Ni. Selon elle, ces précipités s'oxydent lors de l'exposition de l'alliage en milieu primaire conduisant à la contamination et l'enrichissement localisé de la couche d'oxydes en Ti. Gardey mentionne la présence de grains d'aluminium qui peuvent modifier la composition chimique de la couche d'oxydes lors de l'exposition de l'alliage au

milieu primaire [17]. D'après Guinard *et al.* [15], la présence d'aluminium dans le substrat impacte fortement le comportement vis-à-vis du relâchement de l'alliage. Outre la présence de ces précipités, la présence de carbone conduisant à la formation de carbures de Cr peut également influencer le comportement à la corrosion des alliages base nickel et plus précisément la diffusion intergranulaire du Cr et du Ni. D'après Moulin *et al.* [120] la présence de carbures de Cr à l'état de précipités intergranulaires conduit à la diminution des vitesses de diffusion du Ni et du Cr.

Effet de la rugosité

Il a été observé que l'augmentation de la rugosité du matériau conduit à une augmentation de la densité des cristallites de ferrite de Ni au sein de la couche d'oxydes. Gardey [17] et Delabrouille [24] associent cet accroissement de densité avec l'augmentation des défauts de surface générée par une rugosité élevée du matériau. L'augmentation de la rugosité de surface induit une augmentation de la surface d'échange entre l'alliage et le milieu oxydant, ce qui est à l'origine d'une densité élevée de cristallites [121].

D'après Huang *et al.* [122], les surfaces à forte rugosité sont plus susceptibles d'être corrodées du fait qu'elles présentent une surface totale et une densité de défauts de surface plus grande. Ces auteurs observent également que les surfaces à plus forte rugosité développent des couches d'oxydes plus fines, ce qui est dû à une éventuelle rupture des chemins de diffusion telle que les joints de grains. Les dislocations induites au niveau de la surface du matériau conduisent à créer de nouveaux chemins de diffusion ou encore à en favoriser d'autres lors de la formation de la couche d'oxydes [123] [124]. Zhang *et al.* [125] ont montré que l'état de surface ainsi que la rugosité de surface influencent la morphologie et la densité en cristallites au sein de la couche d'oxydes.

Moegolen [126] a étudié l'impact de l'état de surface initial des alliages base Ni sur la croissance d'une couche d'oxydes. Elle en déduit que l'augmentation de la rugosité de surface ne modifie pas la composition de la couche d'oxydes mais accélère le processus de corrosion.

Effet de l'écrouissage

L'écrouissage du matériau, qui correspond à une déformation mécanique, conduit à la formation de dislocations et des défauts ponctuels au niveau de la surface du matériau. Dans ses travaux de thèse, Carrette [18] a montré que l'épaisseur de la couche d'oxydes et l'épuisement du Cr au sein de l'alliage augmentent avec le taux d'écrouissage. Elle considère que l'écrouissage favorise les courts-circuits et les chemins de diffusion qui contribuent ainsi à

l'accélération de la vitesse de corrosion, alors que l'oxydation est fortement ralentie avec des surfaces électropolies. L'effet de l'électropolissage sur le ralentissement de l'oxydation a été également mentionné dans d'autres travaux [17] [28] [127].

Lefaix-Jeuland *et al.* [37] ont étudié l'effet des défauts de surface sur le comportement à la corrosion des alliages base Ni en générant des défauts de surface par l'implantation du Xe^+ . Ils ont montré que les défauts de surface jouent un rôle dans le processus de nucléation et la morphologie de la couche d'oxydes. Ils observent que l'épaisseur de la couche d'oxydes croît en grande partie sur les zones à défauts, ce qu'ils attribuent à une augmentation de la diffusion interne en oxygène au niveau des joints de grains.

Par ailleurs, il a été montré que l'électropolissage réduit le taux d'écrouissage surfacique et conduit à un comportement meilleur vis-à-vis de la corrosion des alliages métalliques [128] [129] [130]. D'après Han *et al.* [131], l'électropolissage conduit à une couche d'oxydes continue, fine et très riche en Cr qui diminue les vitesses de diffusion des espèces métalliques et de l'oxygène.

Effet de l'orientation cristallographique

La formation du film passif peut être influencée par l'orientation cristallographique du substrat métallique. D'après Gardey [17], l'orientation cristallographique des grains des alliages base Ni peut influencer la taille et la densité des cristallites de la couche d'oxydes durant l'oxydation. La cinétique de croissance de l'oxyde peut être accélérée si le substrat métallique possède une orientation cristallographique favorable [132].

Par des analyses au MEB de la couche d'oxydes formée sur deux substrats d'orientation cristallographique différente, Marchetti [35] propose un lien entre l'orientation cristallographique de l'alliage et la croissance des cristallites au sein de la couche d'oxydes. Il rejoint Gardey dans la proposition d'une relation épitaxiale entre le substrat et l'oxyde. Mazenc [26] confirme également l'existence d'un lien entre l'orientation cristallographique et les mécanismes d'oxydation influençant l'épaisseur, la morphologie et la composition de la couche d'oxydes.

Wang *et al.* [133] ont étudié l'effet de l'orientation cristallographique de l'alliage 690 sur la morphologie de la couche d'oxydes. Ils ont montré que la dissolution de l'alliage se produit préférentiellement dans les zones à faible énergie de surface attribuées aux grains de petite taille.

4.2. Paramètres liés au milieu

Parmi les paramètres pouvant influencer la nature et la morphologie de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690, ceux liés au milieu d'exposition sont également primordiaux.

Effet de la température

D'après Robertson [134], la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la température. Gardey [17] a étudié la corrosion des alliages 600 et 690 à partir d'essais d'oxydation dans un autoclave à recirculation en milieu primaire simulé entre 325°C et 350°C. Il observe que la vitesse de corrosion, qu'il relie à l'épaisseur de la couche d'oxydes, diminue avec l'augmentation de la température. Il observe également une influence de la température sur la morphologie de la couche d'oxydes et l'apparition de paillettes pour les températures les plus élevées.

Abraham *et al.* [62] ont étudié le comportement électrochimique des couches d'oxydes des alliages 690 issues des essais d'oxydation en milieu alcalin à 250°C, 275°C et 300°C. Ils concluent que l'oxydation à des températures élevées conduit à un recouvrement plus uniforme de l'oxyde sur la surface de l'alliage, une augmentation de la teneur en Cr et une diminution de la densité de défauts ponctuels dans la couche d'oxydes. Huang *et al.* [39] font également le lien entre l'augmentation de la température et l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes mais mentionnent que la composition chimique et la structure de la couche d'oxydes sont indépendantes de la température d'étude. Ce résultat a été également confirmé par les travaux de Mazenc [26] et Carrette [18] qui ont étudié l'oxydation des alliages base Ni. Ils concluent que l'augmentation de la température conduit à la formation d'une couche d'oxydes riche en Cr et par conséquent à la diminution du relâchement des alliages base Ni.

Effet du pH

Le conditionnement chimique du fluide primaire est défini de façon à agir sur le pH du milieu. L'acidité apportée par l'injection de l'acide borique est compensée par l'hydroxyde de lithium dans le milieu. A 300°C, le pH du milieu est de 7,2.

Dans son modèle de diffusion à l'état solide, Robertson [134] relève la dépendance entre la vitesse de corrosion et le pH du milieu. Dupin *et al.* [25] mentionnent qu'une augmentation du pH conduit à un appauvrissement en Cr au niveau de la couche d'oxydes et son enrichissement en Ni et en Fe. D'un autre côté, la diminution du pH conduit à la diminution de

la corrosion et du relâchement en Ni. Le pH semble avoir également une influence sur les propriétés électroniques de la couche d'oxydes. D'après Huang *et al.* [75] la composition de la couche d'oxydes est dépendante du pH du milieu. En milieu acide, la couche est essentiellement constituée d'oxydes de Cr et de Fe. La présence de spinelles mixtes de type FeCr_2O_4 et NiFe_2O_4 n'est observée qu'en milieu alcalin.

Effet de la pression en hydrogène

L'hydrogène est injecté dans le milieu primaire pour limiter l'action des espèces oxydantes susceptibles de se former. En limitant le pouvoir oxydant du milieu, l'hydrogène peut influencer la morphologie et la composition de la couche d'oxydes formée sur les alliages base Ni.

Soustelle *et al.* [31] ont étudié l'effet de la pression d'hydrogène sur les propriétés de la couche d'oxydes formée à la surface des alliages 600 et 690 à 300°C. Ils ont montré que la structure et la morphologie de la couche d'oxydes dépendent de la pression d'hydrogène appliquée lors de l'oxydation. Pour des pressions élevées en H_2 , la couche d'oxydes formée est plus riche en Cr, alors qu'une faible pression d' H_2 favorise la formation d'une couche enrichie en Ni.

Qiu *et al.* [69] ont étudié l'influence de la concentration de l'hydrogène dissous sur l'oxydation de l'alliage 600 en milieu primaire simulé à haute température. Ils ont conclu que des concentrations élevées en H_2 dissous conduisent à la formation de couches d'oxydes fines, ce qui favorise la diffusion des ions, notamment Ni^{2+} , depuis le substrat métallique. Ce résultat n'est pas en accord avec les travaux de Loucif [42] qui a observé un comportement proche de celui d'un isolant pour la couche d'oxydes formée à forte pression d'hydrogène.

Effet du débit de la solution

L'influence du débit du fluide sur la corrosion des alliages base Ni a été étudiée lors d'essais d'oxydation sous des régimes statiques et dynamiques. Cependant, aucun lien direct n'a été établi entre le débit du fluide et la formation de la couche d'oxydes.

D'après Carrette [18], le débit n'a aucun effet sur la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxydes mais il peut affecter sa morphologie. Mazenc [26] a également étudié l'effet du débit sur la corrosion des alliages base Ni et conclut que le débit du fluide d'oxydation est sans effet sur la corrosion des alliages base Ni.

D'un autre côté, certains auteurs mentionnent l'effet du débit sur la corrosion du matériau [135]. L'augmentation du débit du fluide d'oxydation conduit à une perte de masse et accélère la corrosion. Cela dépend probablement de la valeur du débit.

Effet de la concentration en cations métalliques

L'étude de l'effet de la concentration en cations métalliques sur le processus de corrosion revient à étudier l'impact de la saturation ou non du milieu d'oxydation en espèces métalliques. Il a été ainsi mis en évidence l'effet de la concentration en cations métalliques sur la morphologie de la couche d'oxydes [17] [18] [16] : la densité et la taille des cristallites sont plus élevées en milieu saturé.

Conclusions

Différents paramètres peuvent influencer la structure et la composition de la couche d'oxydes formée lors de l'oxydation de l'alliage base Ni à haute température et haute pression.

- Paramètres liés au matériau : les caractéristiques de l'extrême surface (impuretés, rugosité, écrouissage) peuvent avoir un effet sur la corrosion de l'alliage. L'orientation cristallographique du substrat métallique peut également influencer la morphologie de la couche d'oxydes lors de sa formation.

- Paramètres liés au milieu : ces paramètres sont également reliés aux moyens d'essai (pH, température, pression en hydrogène, débit et concentration en cations métalliques) et peuvent avoir une influence directe sur la couche d'oxydes formée lors de l'oxydation.

5. Modèles de mécanisme de corrosion des alliages base Ni en milieu primaire

La corrosion généralisée des alliages base Ni se traduit par deux phénomènes principaux : le relâchement des produits de corrosion dans le milieu primaire et la croissance d'une couche d'oxydes lors de l'oxydation de l'alliage. La compréhension du relâchement revient donc à étudier les mécanismes de corrosion de l'alliage en milieu primaire. Lors de l'oxydation du matériau, la formation de la couche d'oxydes se fait selon plusieurs réactions de transfert d'espèces aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/solution, résultant des phénomènes de diffusion, de dissolution ou encore de précipitation. Les principaux modèles proposés dans la littérature pour illustrer le mécanisme de corrosion des alliages base Ni en milieu primaire sont présentés dans ce paragraphe.

5.1. Modèles de diffusion en phase liquide

Modèle de Castle et Masterson

Le modèle de Castle et Masterson a été proposé pour expliquer la croissance des couches d'oxydes formées à la surface des aciers doux en milieu très alcalin à haute température [13]. Le modèle suppose une couche d'oxydes de type duplex mais également poreuse. Les deux sous couches formant la couche d'oxydes sont considérées d'épaisseur égale. La couche interne croit alors par diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxydes qui finit par réagir avec le matériau à l'interface métal/oxyde. Les pores sont alors considérés comme des courts-circuits de diffusion, des chemins à doubles sens qui permettent à l'espèce oxydante d'atteindre l'interface métal/oxyde et aux cations métalliques de diffuser vers l'interface oxyde/milieu. La matière dissoute à partir du métal emprunte par migration le même chemin en sens inverse pour former la couche externe par précipitation et dépôt. Cependant le coefficient de diffusion de l'oxygène est très faible en phase solide pour expliquer la cinétique de corrosion. Deux hypothèses principales sont avancées dans ce modèle : (i) un rapport d'égalité en termes d'épaisseur de couche entre la partie interne et la partie externe de la couche d'oxydes et (ii) la concentration des ions dans l'oxyde est constante. La croissance de la couche d'oxydes suit une loi cinétique de type parabolique qui exprime la perte de masse du métal en fonction du temps:

$$m^2 = k.t \qquad \text{Équation 4}$$

Où k est la vitesse de réaction, m est la perte de masse et t est le temps.

La limite de ce modèle est l'hypothèse d'un rapport d'égalité entre les deux sous-couches formant la couche d'oxydes. Expérimentalement, une répartition égale des ions métalliques formant la couche d'oxydes n'est pas possible.

Modèle d'Evans

Le modèle d'Evans *et al.* [136] se base en grande partie sur le modèle de Castle et Masterson pour expliquer les mécanismes de corrosion des aciers au carbone en milieu alcalin à haute température. Le modèle suppose une diffusion des espèces oxydantes telles qu' OH^- en phase liquide à travers les pores de l'oxyde, accompagnée d'un blocage progressif des pores au cours de la formation de la couche d'oxydes. Le blocage des pores est causé soit par la précipitation des produits de corrosion, les cations métalliques entraînent ainsi un phénomène d'auto-blocage lors de leur transport vers l'interface oxydes/milieu ; soit sous l'effet des contraintes de compression exercés par le(s) pore(s) voisin(s) au sein de(s)quel(s) se produit le

phénomène d'auto-blocage. Il s'agit dans ce cas d'un blocage mutuel. Dans le cas d'un auto-blocage, la loi cinétique gouvernant la croissance de la couche d'oxydes est de type exponentiel asymptotique:

$$m = \frac{n_0}{k_2^E} (1 - \exp(-k_1^E k_2^E t)) \quad \text{Équation 5}$$

Avec m étant la perte de masse, k_1 et k_2 des coefficients cinétiques. $\frac{n_0}{k_2^E}$ étant la valeur limite vers laquelle tend la perte de masse.

Dans le cas d'un blocage mutuel, la loi cinétique suit une forme logarithmique :

$$m = k_3 \log(k_4 t + k_5) \quad \text{Équation 6}$$

Ce modèle ne reste qu'une proposition théorique puisqu'aucun mécanisme de blocage des pores lors de l'oxydation n'a été vérifié expérimentalement

5.2. Modèles de diffusion en phase solide

Modèle de Lister

Lister [12] est l'un des premiers auteurs à avoir introduit et étudié par radio-traçage le phénomène de relâchement des ions nickel par les aciers inoxydables en milieu aqueux lithié à haute température. A partir d'essais réalisés en boucle à recirculation, il a supposé que la croissance d'une couche d'oxydes type duplex dans ces conditions d'oxydation nécessite une sursaturation du milieu en ions métalliques. Ainsi, c'est la saturation du milieu en espèces métalliques provenant de l'oxydation du métal qui conduit à la formation de la partie externe de la couche d'oxydes. Le mécanisme de croissance de la couche repose sur deux étapes principales : la diffusion des espèces métalliques en phase solide à travers la couche interne de la couche d'oxydes et la précipitation des espèces se trouvant en solution.

Modèle de Robertson

Le modèle de Robertson [134] a été proposé pour étudier la corrosion des aciers inoxydables en milieu alcalin et à haute température et repose sur une reconsidération du modèle de Castle et Matterson. Il suppose que la partie interne de la couche d'oxydes se forme par diffusion en phase solide des espèces métalliques et oxydantes. Contrairement au mécanisme de Castle et Matterson, Robertson suppose que les joints de grains soient le chemin de diffusion principal dans la croissance de la partie interne de la couche d'oxydes. Les joints

de grains permettent une diffusion à double sens, de l'espèce oxydante vers l'interface métal/oxyde et la migration des espèces métalliques vers l'interface oxyde/milieu.

Pour l'édification d'une couche d'oxydes type duplex, le modèle considère deux types de transport au sein de la couche d'oxydes : (i) un transport en phase solide pour les espèces métalliques via les joints de grains pour la croissance de la partie interne de la couche d'oxydes. Les joints de grains sont considérés comme des courts circuits de diffusion ; (ii) un transport en phase liquide pour les espèces oxydantes via des nanopores de très faibles diamètres au sein de la sous-couche interne de la couche d'oxydes. Il suppose que ces nanopores sont de dimension qui ne permet le passage que des espèces oxydantes.

Le modèle de Robertson repose sur la formation de la couche d'oxydes par diffusion en phase solide qui est l'étape limitante du système, alors que la diffusion en phase liquide ne permet que le transport des espèces oxydantes pour dissoudre le substrat métallique. Le modèle de croissance de la couche d'oxydes suit une loi cinétique type parabolique :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{2X} \quad \text{Équation 7}$$

Avec X l'épaisseur de la couche d'oxydes et k_p une constante.

Le modèle permet d'expliquer la formation d'une sous couche interne enrichie en Cr et qui est souvent considérée comme une barrière de diffusion. La diffusion du Cr en phase solide à travers l'alliage est plus lente que la diffusion du Ni et du Fe. Cependant, l'existence de nanopores ne permettant la diffusion que dans un sens des espèces oxydantes n'a pas été vérifiée expérimentalement.

5.3. Modèles de diffusion à travers les défauts ponctuels

La plupart des modèles des défauts ponctuels sont basés sur la théorie de Wagner [137] qui propose un modèle de diffusion d'ions et d'électrons en phase solide à travers la couche d'oxydes. Wagner suppose que la croissance de cette couche provient de la diffusion des ions à travers les défauts cristallins de l'oxyde.

Modèle de Mott-Cabrera

S'inspirant de la théorie de Wagner, le modèle de Mott-Cabrera [138] propose un mode de croissance de la couche d'oxydes qui se base sur le transport des espèces cationiques à travers les positions interstitielles au sein de la couche d'oxydes. Le modèle suppose une couche

d'oxydes uniforme, homogène et d'épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le transport des cations se fait alors sous l'influence du champ électrique à travers la couche. Le modèle de Mott-Cabera a été complété par Mott-Fehlner [139] qui proposent pour la croissance de la couche d'oxydes un mode de diffusion anionique à travers les positions interstitielles au sein de l'oxyde. La plus grande limite de ces modèles est la considération du film d'oxydes comme cristallin, continu et homogène, ce qui est rarement le cas.

Modèle des défauts ponctuels (Point Defect Model : PDM)

Le modèle de défauts ponctuels a été développé par Macdonald [74] afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance et de rupture du film passif qui se forme à la surface des matériaux métalliques en milieu aqueux en introduisant la notion de défauts au niveau de la couche d'oxydes. Ce modèle suppose que le film d'oxydes, de type duplex, a une partie interne jouant le rôle de barrière à la diffusion et est formée par un mécanisme lacunaire. La croissance de cette sous-couche se fait par le transport des lacunes anioniques et cationiques à travers les positions interstitielles. La mobilité de ces défauts ponctuels au sein de la couche suppose qu'une grande concentration de défauts ponctuels au sein du film et un champ électrique intense pour favoriser leur migration. La partie externe, quant à elle, est formée à partir des espèces cationiques par consommation anionique à l'interface oxyde/solution. Les hypothèses majeures du modèle PDM sont :

- les interfaces métal/oxydes et oxydes/solution sont en équilibre électrochimique,
- le champ électrique dans la couche d'oxydes varie linéairement avec le potentiel appliqué et le pH,
- le potentiel à l'interface oxydes/solution dépend du potentiel appliqué au système et du pH alors que le potentiel à l'interface métal/oxydes dépend du potentiel appliqué au système, du pH et de l'épaisseur de la couche.

La *Figure 9* présente le schéma réactionnel proposé dans le modèle PDM :

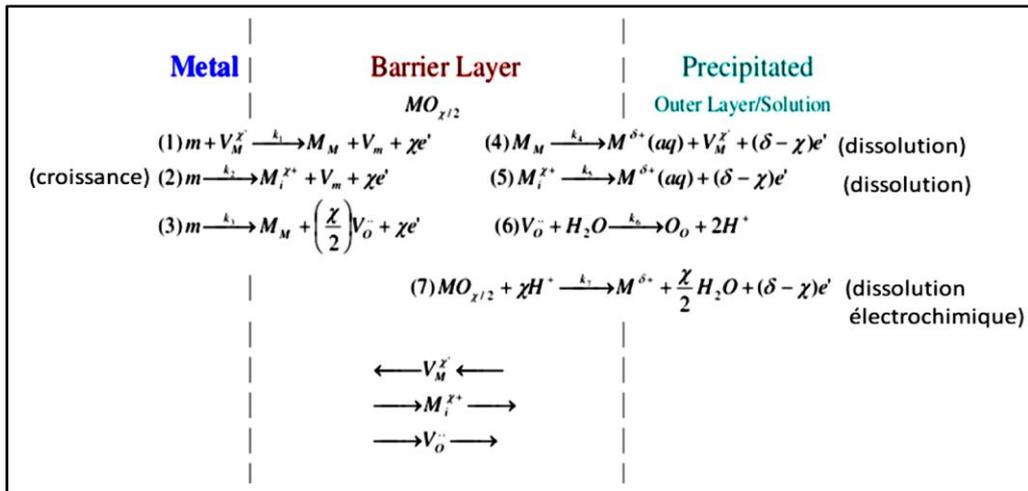


Figure 9 : Schéma réactionnel de génération et d'annihilation des défauts ponctuels au niveau des interfaces de la couche d'oxydes barrière formée sur le métal [74]

La réaction (2) est relative à la croissance du film alors que la réaction (7) illustre sa dissolution électrochimique. Les autres réactions correspondent à des créations ou des disparitions de lacunes au sein de la couche d'oxydes sans entraîner des modifications au niveau du réseau atomique. La croissance du film d'oxydes selon le modèle de Macdonald suit une loi logarithmique et qui exprime l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps :

$$\frac{dX}{dt} = a e^{-bx} - c \quad \text{Équation 8}$$

Où X étant l'épaisseur et a, b et c des constantes qui dépendent du potentiel et du pH.

Le modèle PDM permet de rendre compte de la croissance de la couche d'oxydes qui repose principalement sur un processus lacunaire de dissolution à l'interface métal/oxydes, mais présente encore des limitations :

- l'hypothèse d'une couche d'oxydes uniforme et homogène sur son ensemble,
- le champ électrique est considéré comme constant au sein du film. Ceci ne peut être considéré comme applicable qu'en cas de formation du film à l'état stationnaire,
- l'hypothèse de potentiels interfaciaux constants, ce qui peut être vrai en conditions stationnaires mais pas lors de la croissance du film.

Modèle de conduction mixte (MCM)

Bojinov *et al.* se basent sur le modèle de Macdonald pour proposer un modèle de conduction mixte (Mixed Conduction Model MCM) [140]. Tout en tenant compte des lacunes cationiques et anioniques, Bojinov considère les défauts ponctuels au sein du film d'oxydes comme des espèces chargées qui réagissent entre elle. Les défauts ponctuels au sein de la

couche d'oxydes sont alors considérés comme des donneurs et des accepteurs d'électrons. Contrairement au modèle PDM, le modèle de Bojinov considère la migration interstitielle des cations et une intensité du champ électrique qui peut varier au sein du film. Le modèle suppose qu'à l'interface oxyde/solution, la croissance du film d'oxydes est gouvernée par la réaction entre les lacunes anioniques et les défauts cationiques générés à partir de la migration des cations. La migration des cations est effectuée à travers les positions interstitielles dans le métal.

Modèle de Seyeux

Le modèle de Seyeux *et al.* [141] se base également sur le modèle de défauts ponctuels présenté par Macdonald (PDM). Ce modèle suppose que la couche d'oxydes se forme principalement par migration et diffusion des espèces chargées à travers les défauts ponctuels de la couche d'oxydes. Le modèle a été appliqué aux alliages métalliques pour simuler l'évolution de la croissance du film d'oxydes en supposant les hypothèses suivantes :

- la croissance est contrôlée par la migration des espèces à travers la couche d'oxydes,
- l'existence d'une couche d'oxydes barrière type Cr_2O_3 à la surface de l'alliage,
- il n'y a pas d'interaction entre les flux des ions de Cr^{3+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} ,
- tous les ions Cr^{3+} participent à l'édification de la couche d'oxydes alors que les ions Fe^{2+} et Ni^{2+} sont dissous dans la solution.

Ce modèle développé par simulation numérique a été validé en le confrontant à des données expérimentales (*Figure 10*).

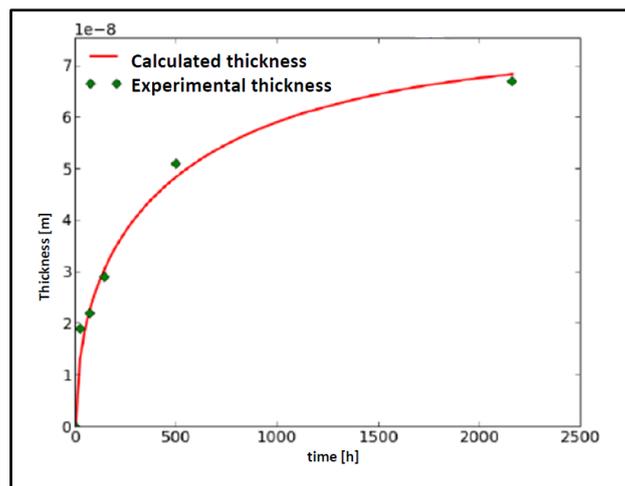


Figure 10 : Utilisation du modèle de Seyeux pour modéliser des données expérimentales de croissance de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 à différents temps d'oxydation [26]

5.4. Modèles basés sur des études cinétiques

D'autres modèles, basés sur des études expérimentales cinétiques, ont été proposés par plusieurs auteurs afin d'étudier le mécanisme de corrosion de alliages base Ni à haute température. Ces études ont été réalisées dans l'objectif de relier le mode de croissance de la couche d'oxydes avec le relâchement en Ni en milieu primaire.

Modèle de Gardey

Dans ses travaux de thèse, Gardey [17] propose un modèle pour la croissance de la couche d'oxydes à la surface de l'alliage 690 lors de son oxydation à haute température et pour le relâchement en Ni. Son modèle s'inspire des modèles de Robertson [134], Evans [136] et Lister [12]. Le mécanisme que Gardey propose s'appuie sur 5 étapes en fonction du temps d'oxydation (Figure 11).

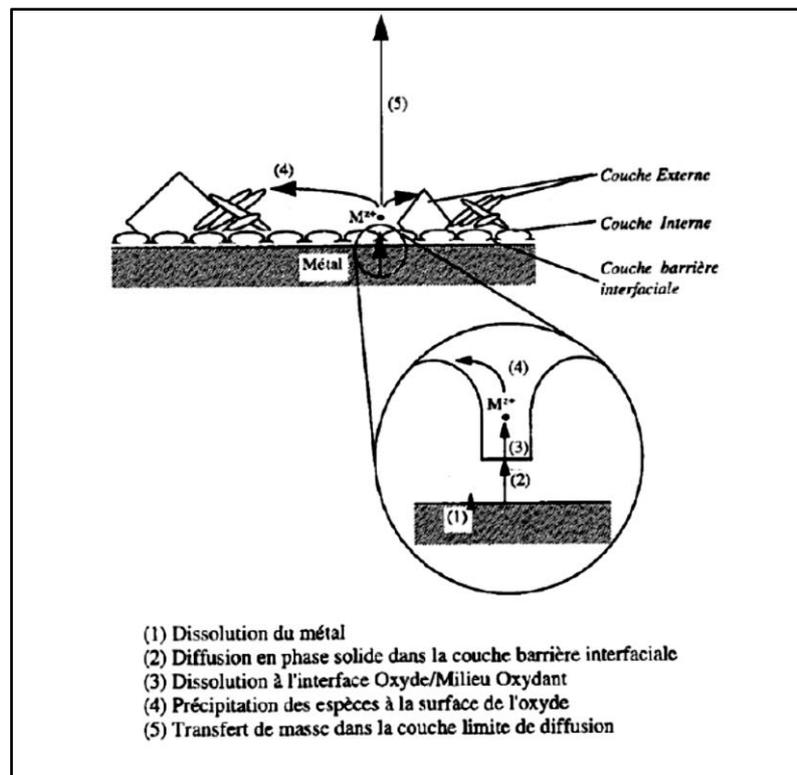


Figure 11 : Mécanisme de formation de la couche d'oxydes proposé par Gardey [17]

Les étapes 1 et 2 correspondent à la formation d'une couche interne fine et compacte. Cette couche est considérée comme une couche barrière contrôlant la diffusion en phase solide et qui est formée à partir de la dissolution sélective du substrat métallique. Une partie des cations métalliques diffusent à travers la couche barrière et sont dissous au niveau de l'interface oxyde/électrolyte (étape 3). Les espèces métalliques diffusant forment ainsi la partie externe de

la couche d'oxydes, soit par précipitation des espèces à la surface de l'oxyde (étape 4), soit par un transfert de masse au sein de la couche barrière (étape 5).

D'après le modèle de Gardey, le processus de croissance de la couche d'oxydes commence à ralentir lorsque partie externe de la couche commence à se former. Il attribue ce ralentissement à une obturation progressive des chemins de diffusion, qu'il suppose être des pores suivant le modèle de Robertson. A partir de ce mécanisme, il propose une loi de relâchement pour l'alliage 690. Les cations métalliques sont produits à l'interface interne métal/oxyde puis sont relâchés en solution après diffusion dans le solide.

Modèle de Carrette

Le modèle proposé par Carrette [18] a été établi à partir des mesures de relâchement dans une boucle à recirculation (boucle BOREAL). Il s'agit d'un modèle cinétique de croissance/dissolution des couches d'oxydes formées en milieu dynamique non saturé. Basé sur une étude paramétrique qui fait intervenir plusieurs paramètres (pH, température, débit et chimie du milieu), le modèle propose également une loi pour le relâchement. Il propose que la croissance du film d'oxydes s'effectue principalement par diffusion des espèces métalliques depuis l'alliage vers la solution tout en supposant une vitesse de dissolution de la couche constante au cours du temps. Le modèle suppose également que la croissance et la dissolution se produisent simultanément. Basé sur un travail en milieu non saturé, le modèle ne tient pas compte des espèces en solution et par conséquent ne considère pas la formation de la partie externe par les mécanismes de re-déposition. La croissance de la couche d'oxydes est exclusivement gouvernée par la diffusion cationique depuis le substrat métallique.

Le modèle conduit à une loi cinétique de la croissance de la couche d'oxydes qui rend compte de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxydes.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_c}{X^n} - k_d \quad \text{Équation 9}$$

Où X est l'épaisseur de la couche de produits de corrosion, k_c la constante de vitesse de croissance par diffusion de la couche, k_d la constante de vitesse de dissolution de la couche et n un facteur puissance. Pour des valeurs de $n=2$ et $n=3$, le modèle donne des résultats cohérents avec ceux obtenus expérimentalement.

Par ailleurs, Carrette met en évidence l'effet des paramètres de mesure ou encore d'oxydation sur le relâchement en Ni à partir de l'alliage 690. Une loi de relâchement a été alors

proposée mettant en relation l'épaisseur relâchée en fonction des régimes observés, transitoire et stationnaire.

$$\delta_r = At + C (1 - e^{-Bt^{\frac{1}{2}}}) \quad \text{Équation 10}$$

Où δ_r est l'épaisseur relâchée, A la vitesse du relâchement en régime stationnaire obtenue après extinction d'un régime transitoire caractérisé par la constante B, C étant l'épaisseur totale relâchée en fin du régime transitoire. Le régime stationnaire est exprimé par la relation linéaire (At + C) et le régime transitoire par la composante $(1 - e^{-Bt^{\frac{1}{2}}})$.

Modèle de Machet

Machet [21] a caractérisé la couche d'oxydes formée sur les alliages 600 et 690 lors des premiers temps d'oxydation. En extrapolant son étude pour des temps d'oxydation longs, il propose une cinétique logarithmique pour la croissance du film passif, en 3 étapes (Figure 12) :

- 1- une formation rapide, presque instantanée, dès les premiers temps d'oxydation d'un film continu d'oxyde de Cr (étape en quelques secondes) et correspond aux temps courts d'oxydation,
- 2- le blocage de la croissance du film qu'il propose de 5 min pour l'alliage 600 et peut atteindre quelques heures pour le 690,
- 3- la reprise de la croissance du film d'oxydes et tendance vers une épaisseur limite lorsque le temps d'oxydation augmente.

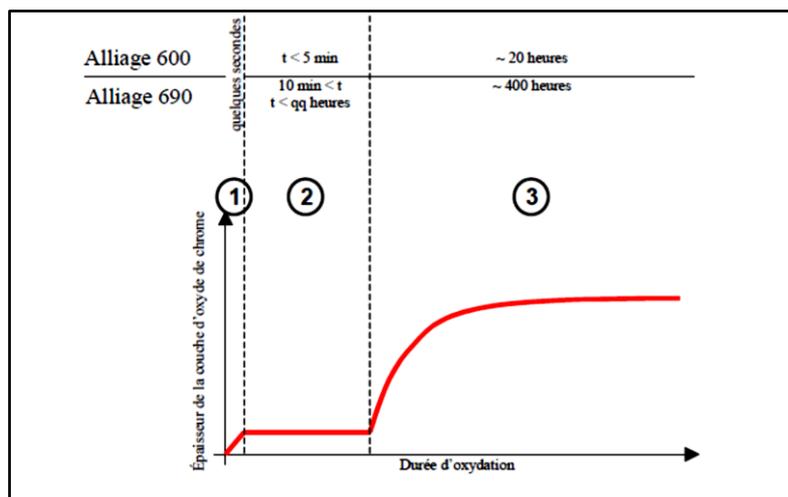


Figure 12 : Représentation schématique de la cinétique de corrosion de la couche d'oxydes selon Machet [21]

L'étude expérimentale de Machet n'a porté que sur les étapes 1 et 2. L'extrapolation à des temps plus longs est une hypothèse basée sur les épaisseurs plus élevées des couches d'oxydes formées au-delà de 100 heures d'oxydation.

Conclusion

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de corrosion de l'alliage base Ni dans le milieu primaire simulé à haute température et haute pression. La plupart reposent sur des hypothèses qui nécessitent d'être vérifiées expérimentalement telles que la présence de pores dans les modèles de diffusion à l'état liquide. Une autre limitation de ces modèles est l'hypothèse d'une couche d'oxydes continue, uniforme et homogène sur l'ensemble de la surface du matériau ce qui nécessite d'être montré expérimentalement.

6. Objectifs et démarche proposée pour la thèse

A travers cette synthèse bibliographique, nous avons discuté le comportement de l'alliage 690 lors de l'oxydation à haute température en milieu primaire simulé. Même si des divergences existent encore concernant les mécanismes gouvernant la corrosion de l'alliage en milieu primaire, une relativement bonne compréhension de la structure et de la composition de la couche d'oxydes est établie. Cependant, il a été montré que le comportement de l'alliage 690 vis-à-vis de la corrosion et par conséquent son relâchement en Ni dépend de plusieurs facteurs tels que l'état de surface du matériau ou encore la chimie du milieu.

De plus, très peu de travaux concernent l'étude des films passifs natifs formés à la surface de l'alliage 690. A notre connaissance, peu d'études ont été réalisées sur la caractérisation électrochimique mais aussi chimique des couches d'oxydes natives formées à la surface des alliages base Ni, même si un lien étroit entre l'état de surface de réception de l'alliage 690 et son comportement vis-à-vis du relâchement en Ni a été mis en évidence dans la littérature et par des expériences réalisées par les exploitants des centrales nucléaires.

Cette thèse a pour objectif principal de caractériser et d'étudier le comportement électrochimique des films passifs formés à la surface des alliages base nickel à température ambiante. Ceci est dans le but de comprendre les disparités observées entre les matériaux en alliage base Ni lors de leur oxydation à haute température en milieu primaire. L'originalité de ce travail réside dans l'étude des propriétés des films passifs à l'état natif et leur influence sur les mécanismes de corrosion et de croissance de couches d'oxydes lors de l'oxydation à haute température. En particulier, il s'agira de vérifier si les propriétés physiques des films (épaisseur,

capacité) et également semi-conductrices des films d'oxydes de différents alliages industriels en 690 ont une influence directe sur le comportement en relâchement en Ni en milieu primaire.

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous proposons une démarche qui s'intéresse dans un premier temps à l'étude du comportement électrochimique des couches d'oxydes formées à la surface de différents tubes industriels mais également états de surface de l'alliage 690. Dans un deuxième temps, l'effet de l'état de surface sur les propriétés de la couche d'oxydes en termes d'épaisseur, capacité et composition a été étudié. La caractérisation électrochimique a été réalisée principalement par impédance électrochimique. Comme il a été montré dans la synthèse bibliographique, les circuits équivalents souvent utilisés pour modéliser le comportement interfacial de ces systèmes manquent d'explications ou de base physique. Nous avons pu proposer, à partir de notre étude, un circuit équivalent qui permet de simuler le comportement interfacial des couches d'oxydes à partir d'une analyse graphique des spectres d'impédance. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

A l'issue de la caractérisation électrochimique, les propriétés semi-conductrices ainsi que la composition des films passifs ont été étudiées par des mesures de rendement quantique. La technique en elle-même a fait l'objet d'une actualisation dans le cadre de ces travaux pour pouvoir l'adapter à la mesure des photocourants générés par des films passifs d'épaisseur nanométrique. A partir des mesures de photoélectrochimie, un modèle de composition des couches d'oxydes natives a été proposé et vérifié par des mesures XPS. Cette caractérisation par photoélectrochimie est décrite dans le chapitre 4.

Enfin, l'extrapolation de ces résultats obtenus à froid sur le comportement à la corrosion de l'alliage base Ni en milieu primaire fait l'objet du chapitre 5. Dans cette partie, des mesures d'impédance à haute température ont été réalisées. L'ajustement des mesures expérimentales avec le circuit équivalent que nous proposons permet de rendre compte des principaux paramètres gouvernant le comportement interfacial et la croissance de la couche d'oxydes à haute température. Ce chapitre discute également, à la lumière des résultats apportés dans le cadre de cette étude, de données issues d'essais réalisés dans le Centre Technique Framatome pour des mesures de relâchement.

Chapitre 2 : Matériaux, dispositif expérimental et méthodes

Ce chapitre présente les matériaux étudiés dans le cadre de ces travaux, les dispositifs expérimentaux et les principales techniques de caractérisation employées.

1. Matériaux

1.1. Composition chimique

Trois types de tubes de générateurs de vapeurs en alliage 690 et provenant de différentes gammes de fabrication ont été étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse. Les échantillons ont été usinés à partir des tubes industriels ce qui a permis d'obtenir des morceaux de tubes de section droite d'un quart de tube (*Figure 13*).

L'alliage 690 est un alliage base nickel de composition globale contenant environ 60% en masse en nickel, 30% en masse en chrome et 10% en masse en fer. La composition chimique des différents tubes est reportée dans le *Tableau 6* ainsi que la spécification nucléaire pour les tubes GV en 690 et 600.

Tableau 6 : Composition chimique des tubes GV en alliages 690 et 600 étudiés

Tube	Composition chimique (% massique)											
	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Si	P	Mn	C	S	Cu	Co
T1	59	29,5	10,5	-	0,5	≤0,5	≤0,01	≤0,5	0,02	≤0,015	-	-
T2	58	28	8	0,50	0,5	0,3	0,015	0,3	0,02	0,01	0,5	-
T3	56	30	11	0,20	0,26	0,29	-	0,33	0,04	0,01	0,08	-
690	≥	28 -	8 -	0,50	0,50	0,50	0,015	0,50	0,01	0,010	0,50	0,035
[142]	58	31	11						-0,03			
600	≥	14 -	6 -	0,50	0,50	0,50	0,015	1,00	0,08	0,010	0,50	-
[142]	72	17	10									

Les tubes GV sont fabriqués par laminage à froid à partir de lingots métalliques. Au moment de la finition, les tubes subissent un recuit final consistant en une oxydation thermique sous atmosphère réductrice à des températures comprises entre 950°C et 1100°C, suivi d'une hypertrempe. Ce traitement permet la restitution des propriétés métallurgiques des tubes à la suite de la fabrication par laminage. D'autres étapes de redressement et de contrôle des tubes sont ensuite réalisées afin de respecter les spécifications imposées pour les tubes GV. Enfin, les

tubes subissent un second traitement thermique à une température de 715°C sous vide dans le but d'éliminer l'écrouissage au niveau de la surface du matériau.

1.2. Mise en forme des échantillons

Tous les échantillons ont été montés en électrode de travail avec une configuration en un quart de tube. Il s'agit en effet de la section droite d'un tube, obtenue à partir du tube industriel de diamètre intérieur égal à 19 mm et de 1 mm d'épaisseur, et de hauteur comprise entre 9,5 et 10 mm. La *Figure 13* montre les étapes de montage des électrodes de travail à partir des tubes industriels de GV.

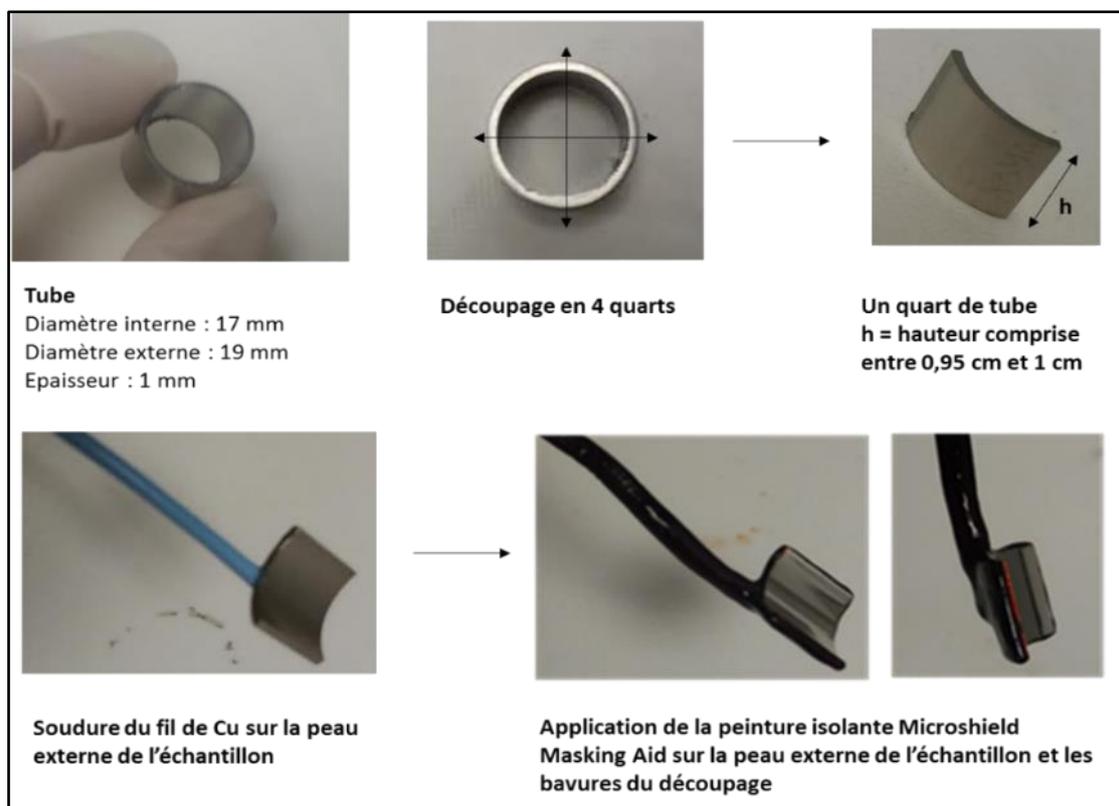


Figure 13 : Montage des électrodes de travail en un quart de tube à partir des tubes GV

La surface étudiée est la partie interne des tubes. La surface ainsi exposée est calculée géométriquement à partir de l'arc et de la hauteur du coupon comme suit :

$$S_{\text{exposée}} = \text{arc sin} \left(\frac{ab}{d} \right) \times \frac{\pi}{180} \times h \quad \text{Équation 11}$$

Avec : $S_{\text{exposée}}$ = surface étudiée (cm²) ; ab = arc (cm) ; d = diamètre interne du tube = 1,7 cm et h = hauteur du coupon (cm). Etant donné que la surface exposée dépend de l'angle du

découpage des tubes, cette formule permet de calculer la surface exposée en fonction de l'arc du coupon étudié.

Pour les mesures électrochimiques, le contact a été réalisé par la soudure d'un fil de cuivre sur la partie externe du tube après l'avoir décapé avec une goutte d'acide phosphorique. Ensuite, la paroi externe et les bavures de coupure ont été recouvertes d'une peinture isolante type Microshiels Masking Aid de chez SPI-CHEM.

Une étude préliminaire a été réalisée pour optimiser la procédure expérimentale de l'étude du comportement électrochimique de l'alliage 690. Deux tubes considérés comme tubes de référence T1 et T2 ont servi dans cette partie. Ensuite, l'influence de l'état de surface sur le comportement de la couche d'oxydes formée à température ambiante a également été évaluée avec les deux tubes de référence T1 et T2 et des états de surface suivants : brut ou à l'état de réception (B), poli (P) et électropoli (EP). L'influence de l'état de surface sur le comportement *in situ* de l'alliage a été par la suite évaluée avec le tube T3.

Pour l'état poli, l'échantillon, une fois montée en électrode de travail, a été poli mécaniquement aux papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) avec une rugosité décroissante de grade 400, 600 et 1200. Un dispositif de polissage adapté à la forme courbe des échantillons a été fabriqué au laboratoire.

Pour les échantillons électropolis, l'électropolissage a été réalisé au Centre Technique Framatome au Creusot suivant le procédé Beper. Les échantillons ont été électropolisés dans une solution contenant en volume 5% d'eau, 85% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol et 10% d'acide perchlorique. Ce procédé a été appliqué dans le but de réduire l'écrouissage de la surface du matériau.

Avant chaque essai, tous les échantillons ont été nettoyés à l'eau distillée et aux ultrasons pendant 5 minutes dans l'éthanol.

1.3. Observations au MEB

Avant les mesures électrochimiques, les différents échantillons étudiés ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) à canon à émission de champs (FEG), type ZEISS (Ultra 55) avec filament de tungstène. Les observations ont été réalisées à faibles et forts grossissements, avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance échantillon-objectif aux alentours de 8 mm. L'appareil étant couplé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy EDX ou EDS), des analyses EDX ont été

aussi réalisées afin de déterminer la nature chimique et une quantification élémentaire de la surface du matériau. Les observations au MEB ont permis de mettre en évidence l'état de surface initial pour chaque échantillon en fonction de la préparation utilisée (polissage mécanique, électropolissage) ou de son état de surface brut à étudier. Les *Figure 14* et *Figure 15* présentent les images MEB des trois états de surface étudiés des trois échantillons à deux grossissements différents.

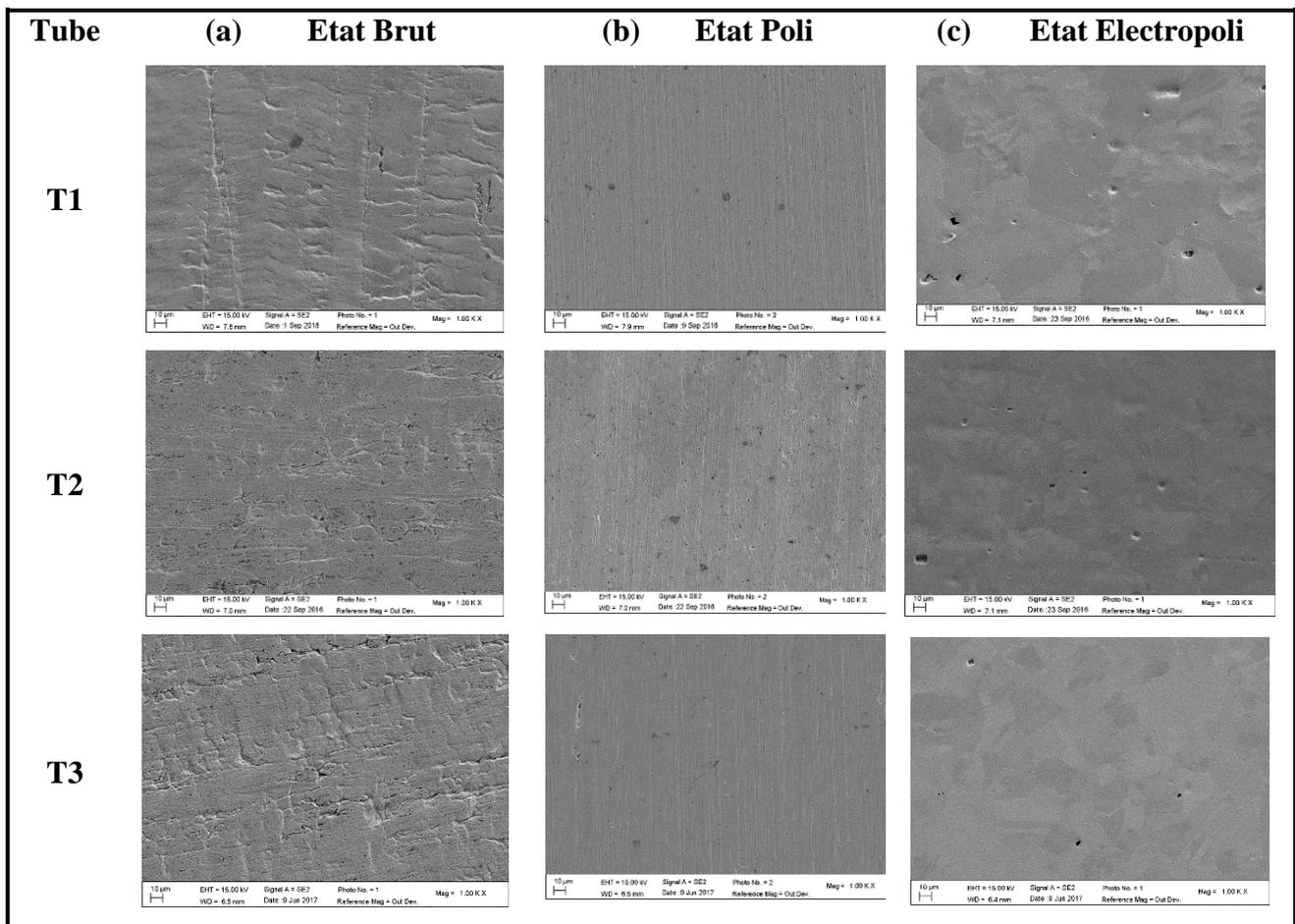


Figure 14 : Images des trois états de surface étudiés des trois types de tubes : (a) état brut, (b) état poli et (c) état électropoli, au MEB, avant mesures électrochimiques

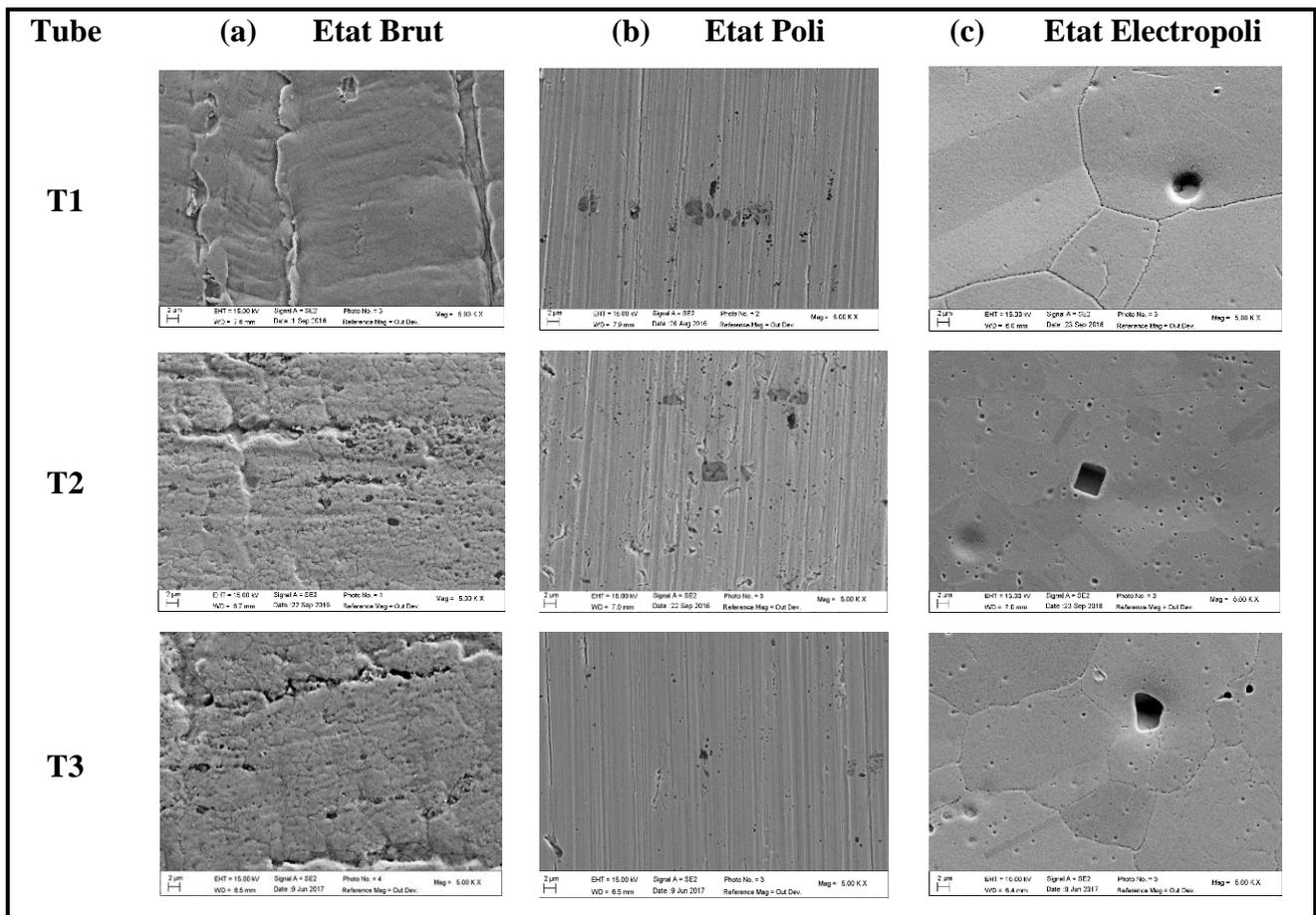


Figure 15 : Images des trois états de surface étudiés des trois types de tubes : (a) état brut, (b) état poli et (c) état électropoli, au MEB, avant mesures électrochimiques.

L'état de surface brut présente une allure plutôt uniforme pour T1 qui se manifeste par une meilleure répartition des éléments constitutifs de l'alliage sur l'ensemble de la surface avec la présence de quelques inclusions. Contrairement à T1, l'état de surface brut des échantillons T2 et T3 présente un aspect moins uniforme et la présence de plusieurs inclusions. Les analyses EDX effectuées pour les différents échantillons a permis de révéler la nature des inclusions pour chaque échantillon étant du Ti pour l'échantillon T1 et de l'Al pour T2 et T3. Par ailleurs, la présence de traînées et/ou de grains de titane a été aussi détectée pour T2 et T3. Ces éléments proviennent des procédés de fabrication et de mise en forme des tubes. Ces observations rejoignent celles des études antérieures qui mentionnent la présence de précipités de TiN [18][26] provenant des procédés de solidification des tubes [118].

Le polissage mécanique semble réduire les deux matériaux à un état de surface similaire. Les inclusions en Ti ont été mieux révélées pour tous les échantillons. Cependant, les granules d'Al sont pratiquement éliminés à la suite du polissage mécanique. Alors que le Ti est présent au sein de la matrice métallique pour les deux matériaux T1 et T2, l'Al est présent uniquement

au niveau de leurs surfaces. La présence de Si a été également détectée à la surface des 3 échantillons à l'état poli : on l'attribue au papier de polissage en SiC.

Enfin, l'électropolissage des échantillons permet de révéler les joints de grains du substrat métallique qui sont plus prononcés pour T1 en comparaison avec T2 et T3. L'électropolissage conduit à la dissolution des incrustations granulaires au niveau de la surface brute d'où la présence des empreintes de déchaussement.

En termes d'homogénéité de surface à l'état brut, l'échantillon T1 présente une meilleure répartition des éléments constitutifs du matériau en comparaison avec T2 et T3, dont la surface présente plusieurs inclusions de granules d'Al. Les polissages mécanique et électrochimique permettent d'éliminer les inclusions de surface et de préparer les deux échantillons avec un état de surface très similaire.

2. Dispositif expérimental

2.1. Etude électrochimique à température ambiante

Solutions d'étude

La solution d'étude utilisée est un tampon borate (10^{-2} M acide borique et 10^{-2} M tétraborate de sodium) de pH 9. Il s'agit d'une solution habituellement utilisée pour l'étude des couches d'oxydes formées sur les alliages base Ni, du fait que les composés du film passif sont peu solubles dans ce milieu à température ambiante.

Tenant compte de l'objectif industriel de ces travaux qui visent à caractériser électrochimiquement les tubes GV pour prévoir leur aptitude à relâcher du Ni à haute température, un autre milieu d'étude a été également utilisé pour évaluer le comportement électrochimique des tubes en fonction du pH du milieu d'étude. Il s'agit d'une solution à base d'acide borique (10^{-1} M) de pH 5,3 à laquelle un sel de fond (K_2SO_4) a été ajouté avec une concentration de 10^{-2} M pour augmenter la conductivité du milieu.

Enfin, la majeure partie des mesures a été réalisée en conditions statiques et aérées à 25°C. Une partie de l'étude a cependant été réalisée à 60°C dans le but d'évaluer l'effet de la température sur le comportement électrochimique du matériau.

Cellules électrochimiques

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est une cellule classique à trois électrodes contenant 150 mL de solution. L'électrode de travail est montée à partir des tubes GV, la contre électrode est une grille cylindrique en platine de très grande surface et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux saturé (ESM : Hg / Hg₂SO₄ / K₂SO₄ saturé, E = + 0,64 V/ESH). Afin d'éviter une éventuelle pollution ou contamination de la solution d'étude, l'électrode de référence a été placée dans une allonge remplie par la même solution d'étude. La cellule électrochimique est à double paroi ce qui permet de réguler la température lors des mesures électrochimiques. La *Figure 16* montre deux photos du dispositif expérimental et un schéma représentatif des cellules électrochimiques (*Figure 16* (b) et (c)) utilisées dans le cadre de ce travail.

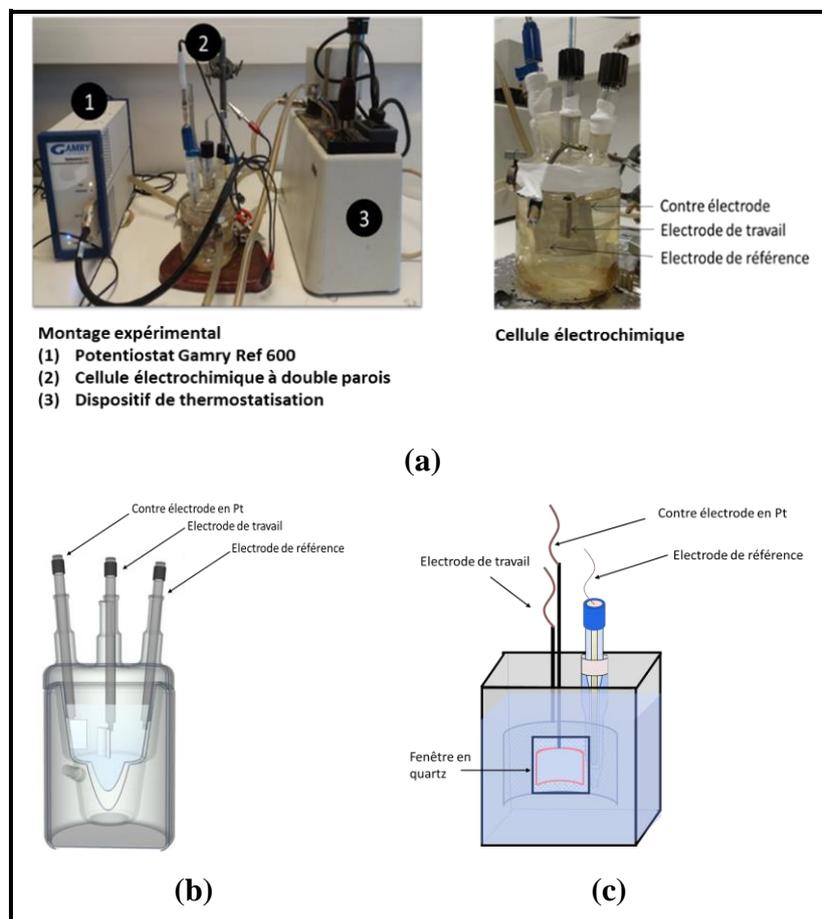


Figure 16: (a) photos du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques, (b) schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures électrochimiques classiques et (c) schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de photoélectrochimie

Dans le cadre des mesures de photoélectrochimie (*Figure 16 (c)*), la cellule électrochimique est dotée d'une fenêtre de quartz fixée sur l'une des faces de la cellule permettant ainsi le passage des photons incidents vers la surface de l'échantillon qui est placé de façon parallèle à la fenêtre. L'intérêt d'une fenêtre en quartz est sa bonne transparence dans les domaines visible et ultraviolet.

2.2. Oxydation à haute température

Des mesures d'oxydation en milieu primaire simulé à haute température et haute pression ont été également réalisées avec des tubes GV au Centre Technique Framatome au Creusot. Deux types d'essais ont été réalisés à haute température : des mesures électrochimiques lors d'oxydation en autoclave statique et des mesures de relâchement en Ni au moyen d'un dispositif spécifique développé au Creusot.

Oxydation en autoclave statique

Dans l'objectif de comparer l'étude électrochimique effectuée à froid (température ambiante) avec le comportement vis-à-vis du relâchement en Ni des tubes GV en milieu primaire, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en milieu primaire simulé en autoclave statique pour des temps d'oxydation compris entre 200 et 1000 h. L'intérêt principal de ces mesures est de suivre l'évolution de la croissance de la couche d'oxydes par impédance électrochimique afin de corréler les principaux phénomènes contribuant à sa croissance à haute température avec les propriétés des films passifs formés à température ambiante.

Les essais d'oxydation ont été réalisés dans un milieu constitué d'une solution aqueuse désaérée et hydrogénée. Le *Tableau 7* présente les caractéristiques du milieu d'étude.

Tableau 7 : Caractéristiques du milieu d'oxydation des tubes GV en autoclave statique

Elément	Teneur
B (sous forme de H ₃ BO ₃)	1000 mg/kg
Li (sous forme de LiOH)	2 -2,2 mg/kg
Pression d'H ₂	35 ±5 cm ³ /kg (soit 2 ±0,3 bar à 25°C)
Pression d'O ₂	< 5 µg/kg
Température	325 °C ± 5°C
Pression	130 bars ± 10 bars

Les cellules électrochimiques ont été réalisées à partir des échantillons eux-mêmes, c'est-à-dire des tubes cylindriques dans lesquels l'électrode de référence et la contre électrode sont positionnées, l'ensemble étant ensuite placé dans les autoclaves d'oxydation (*Figure 17*). Des tronçons de 50 mm de long de tubes GV ont été pris comme électrodes de travail. Un fil de Pt a été utilisé comme une pseudo-référence et un fil en acier inoxydable a été pris comme contre électrode. Un fil en alliage base nickel a été soudé sur l'extérieur des tubes pour réaliser la prise de potentiel. Les montages électrochimiques ont été dégraissés et rincés dans un bac à ultrasons par passages successifs dans des solutions d'acétone, d'éthanol et d'eau déminéralisée.

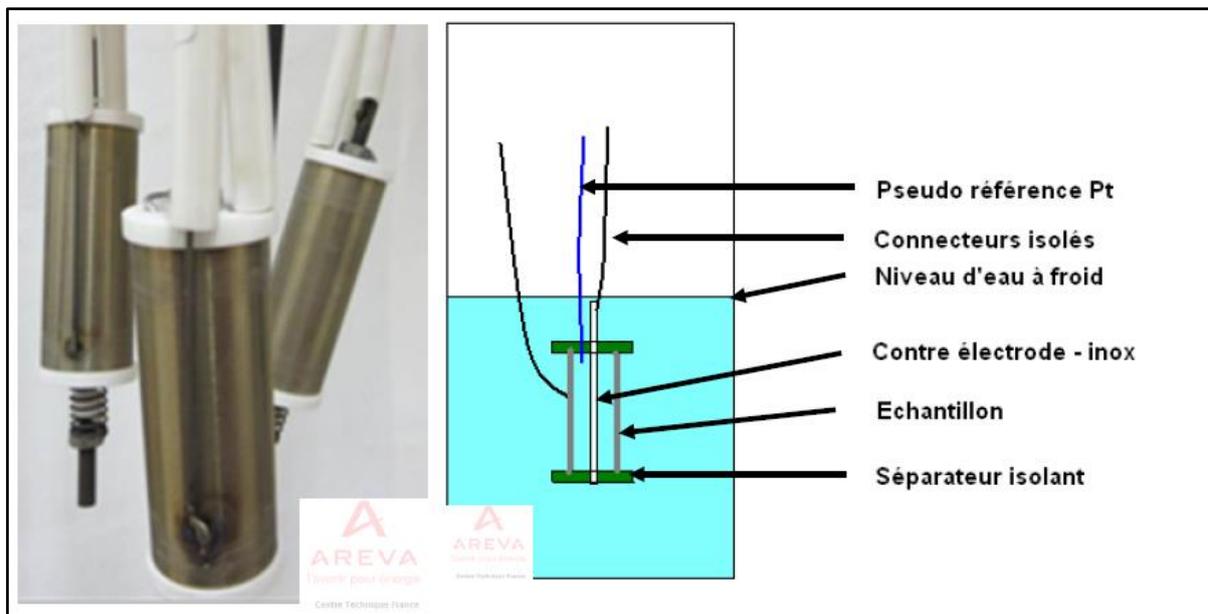


Figure 17 : Photo et schéma explicatifs du montage des cellules électrochimiques ayant servies pour les mesures électrochimiques en autoclave statique à haute température

L'autoclave d'oxydation est un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 8 L. Il possède un couvercle muni des passages étanches pour réaliser les connexions électriques et pour faire les mesures électrochimiques de 4 cellules électrochimiques simultanément. Le chauffage de l'autoclave a été assuré par des colliers chauffants placés autour de la paroi externe de l'autoclave et ont été pilotés à partir d'un système de régulation en les reliant à un thermocouple installé à l'intérieur de l'autoclave. L'autoclave est isolé thermiquement par des manteaux pour limiter les pertes de chaleur.

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiostat type Solartron 1287 muni d'un analyseur de fréquence Solartron 1255. Les mesures ont été effectuées en mode potentiostatique au potentiel de corrosion avec une perturbation de 10 mVrms d'amplitude à raison de 10 points par décade.

Mesures de relâchement par boucle PETER

La Plateforme d'ETudE du Relâchement (boucle PETER) est une boucle de mesure développée chez Framatome pour l'étude du relâchement à partir des tubes GV. L'installation de la boucle est entièrement réalisée en titane afin d'éviter toute pollution externe en Ni ou Fe du milieu d'étude. Il s'agit d'une boucle à recirculation et permet de réaliser des essais de relâchement simultanément pour 4 tubes indépendants. La *Figure 18* présente des images et un schéma de la boucle.

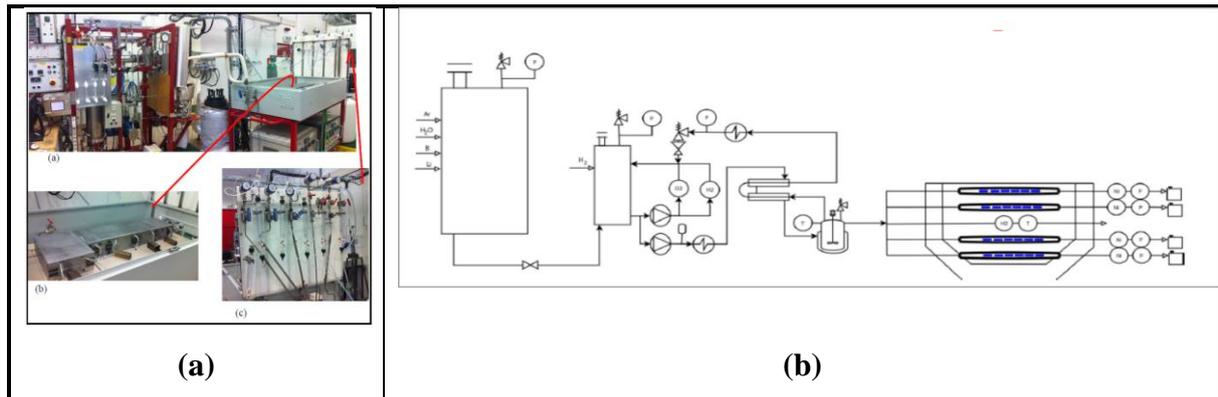


Figure 18 : (a) Images et (b) schéma illustratif de la boucle PETER [143] [144]

La boucle PETER permet de reproduire les conditions physico-chimiques du milieu primaire au sein des réacteurs à eau pressurisée. Le fluide primaire circulant dans la boucle est de l'eau pure désoxygénée et déminéralisée. Les conditions de fonctionnement sont présentées dans le *Tableau 8* :

Tableau 8 : Conditions de fonctionnement de la boucle PETER

Paramètres	Valeurs
Température	325 °C
Pression	155 bars
Concentration en B	1000 mg/kg
Concentration en Li	2,2 mg/kg
Concentration en H ₂	25-30 cm ³ /kg
Concentration en O ₂	< 5 µg/kg
pH _{300°C}	7,0

Les durées d'essais en boucle PETER varient d'un test à l'autre mais ils sont généralement compris entre 400 et 1200 heures (soit 50 jours). La mesure du relâchement se fait par polarographie différentielle qui permet de mesurer et doser le nickel à la sortie du tube

GV. Des prélèvements continus tout au long de la durée de l'essai sont ainsi programmés et réalisés à partir des burettes de prélèvements placées à la sortie du four. Le relâchement ou encore la quantité de Ni présente dans le prélèvement est calculé à partir du débit du fluide dans le tube selon la relation suivante :

$$R_{Ni} = \frac{C_{Ni} Q_v}{S_{exp}} \quad \text{Équation 12}$$

Où R_{Ni} est le relâchement en Ni, C_{Ni} la concentration en nickel mesurée, Q_v le débit du fluide circulant et S_{exp} est la surface exposée du tube. Le débit est maintenu de façon à se situer entre la limite supérieure liée à la solubilité du Ni et la limite de détection de l'appareil de polarographie. La limite de détection est de l'ordre de 50 ng/kg avec la technique de polarographie. Il est toutefois important de souligner que la précision obtenue sur les mesures de relâchement est de l'ordre de 20%.

3. Techniques de caractérisation

3.1. Les techniques électrochimiques

Chronopotentiométrie : E_{corr} vs. temps

La chronopotentiométrie consiste à suivre l'évolution du potentiel à circuit ouvert c'est-à-dire le potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps d'immersion du matériau dans la solution d'étude. Le suivi de l'évolution de E_{corr} permet de renseigner sur le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre. Dans le cadre de ces travaux, le potentiel de corrosion a été suivi pendant 15 h d'immersion avant d'atteindre un état de quasi-stationnarité.

Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation permettent de renseigner sur les comportements anodique et cathodique du système étudié en étudiant la relation courant-tension. Les courbes courant - potentiel sont ainsi obtenues en faisant varier de façon linéaire le potentiel appliqué à l'électrode de travail et enregistrer le courant qui en résulte. La vitesse de balayage est souvent très faible afin d'obtenir des courbes courant-tension le plus proche possible des conditions de quasi-stationnarité. Dans ce travail, les courbes anodiques ont été tracées après 15 h d'immersion dans la solution d'étude dans un premier temps avec une vitesse de balayage égale à 0,1 mV/s et dans un deuxième temps les courbes stationnaires ont été réalisées point par point avec maintien

du potentiel appliqué pendant 4 h et enregistrement du courant avant chaque incrémentation en potentiel dans le domaine anodique.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est la mesure d'une fonction de transfert sur une large gamme de fréquence à la suite de l'application d'une perturbation au système. Il s'agit d'une méthode généralement non destructive qui permet de renseigner sur les différentes étapes réactionnelles du système électrochimique.

Le principe de la mesure d'impédance repose sur l'imposition, à un potentiel constant (impédance potentiostatique) ou courant constant (impédance galvanostatique), d'un potentiel ou courant sinusoïdal de faible amplitude et d'enregistrer respectivement la réponse en courant ou en potentiel. La réponse obtenue, est une fonction de la fréquence du signal sinusoïdal appliquée. Les mesures d'impédance reposent sur deux conditions fondamentales :

- La linéarité du système. Cependant, les systèmes électrochimiques sont intrinsèquement non linéaires (par exemple, les lois cinétiques caractérisant un échange électronique s'expriment le plus souvent via une relation exponentielle entre le courant et le potentiel). Pour assurer cette condition, l'amplitude de la perturbation alternative appliquée au système doit être suffisamment faible pour que la réponse du système soit considérée comme linéaire mais également suffisamment grande pour avoir un rapport signal sur bruit acceptable. Généralement les amplitudes appliquées sont de l'ordre de quelques mV.
- La stabilité du système qui ne peut être influencée que par une source de perturbation/excitation extérieure et qui est supposée retrouver le même état de stabilité une fois la perturbation supprimée.

Ainsi, pour un échantillon donné, polarisé à un potentiel V_s et une fois l'état stationnaire atteint, la mesure d'impédance consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale $\Delta V(t)$ de faible amplitude autour du potentiel stationnaire V_s et le potentiel s'écrit :

$$V(\omega) = V_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Équation 13}$$

Le courant qui en résulte est superposé à la composante du courant stationnaire I_s mais déphasé d'un angle ϕ et s'exprime par :

$$I(\omega) = I_s + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad \text{Équation 14}$$

Où ΔE et ΔI étant les amplitudes des signaux, ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence) et ϕ l'angle de phase.

L'impédance, enregistrée pour les différentes fréquences de perturbation, est le rapport de $\Delta E/\Delta I$. La *Figure 19* schématise la courbe de Lissajous observée sur un enregistreur X-Y lors de la mesure d'impédance.

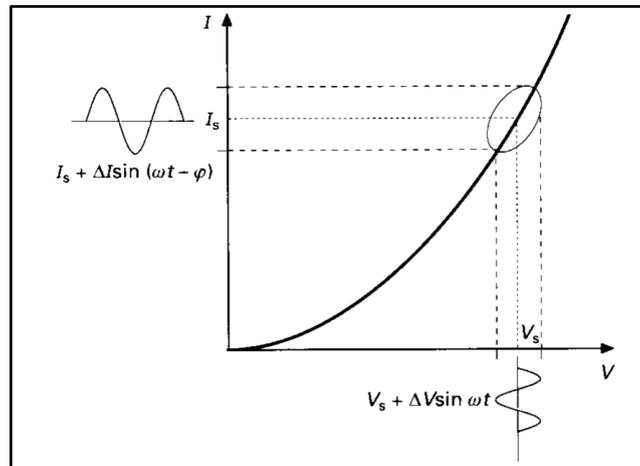


Figure 19 : Principe de mesure de l'impédance électrochimique potentiostatique [145]

Les données d'impédance sont habituellement décrites suivant deux représentations principales :

- La représentation de Nyquist qui consiste à représenter en repère orthonormé l'opposé de la partie imaginaire ($-Z_j$) en fonction de la partie réelle (Z_r) de l'impédance pour chaque valeur de l'impédance (*Figure 20*).

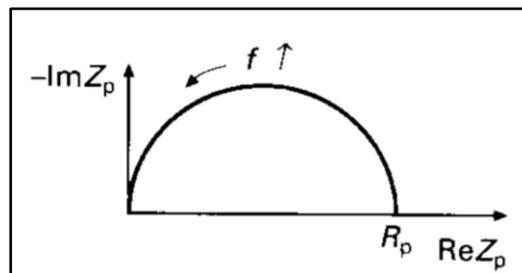


Figure 20: Représentation de Nyquist d'un circuit $R_p//C$ [145]

- La représentation de Bode consiste à porter le logarithme décimal du module de l'impédance et de la phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence ($\log |Z|$ vs $\log f$) et ($\log \phi$ vs $\log f$), (*Figure 21*).

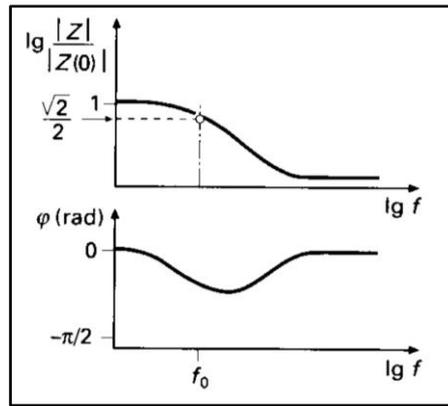


Figure 21: Représentation de Bode d'un circuit $RI+R2//C$ [145]

Enfin, l'analyse des données d'impédance se fait par ajustement à l'aide de circuits électriques équivalents et/ou de modèles physicochimiques qui modélisent l'interface électrochimique matériau/électrolyte. En fonction des processus et phénomènes physiques ayant lieu au sein du système, des composants électriques (résistance, capacité, inductance...) peuvent être utilisés en série ou en parallèle pour ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et en extraire les paramètres relatifs aux différents phénomènes ayant lieu au sein du système. Cependant, et lorsque cela est possible, il est plus intéressant d'utiliser les modèles physicochimiques qui permettent de décrire les systèmes d'étude en termes d'étapes élémentaires. L'analyse des mesures d'impédance est réalisée avec le logiciel SIMAD conçu et développé au sein du Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE).

3.2. Mesure de rendement quantique

La mesure de rendement quantique est une technique photoélectrochimique permettant de caractériser l'interface d'un matériau semi-conducteur avec son environnement. Lors de l'illumination d'un matériau semi-conducteur avec une énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite (le gap), il y a génération de paires électrons-trous conduisant à l'apparition d'un photocourant. Le rendement quantique à une longueur d'onde donnée est défini comme le rapport du nombre d'électrons photogénérés au nombre de photons incidents. Il permet de déterminer le type de semi-conduction (n ou p) et l'énergie de gap (E_g) du semi-conducteur. La détermination du rendement quantique consiste à mesurer le photocourant généré par un matériau semi-conducteur à la suite d'une excitation lumineuse extérieure à une énergie donnée. La Figure 22 est une représentation schématique du dispositif de mesure du rendement quantique utilisé dans ce travail.

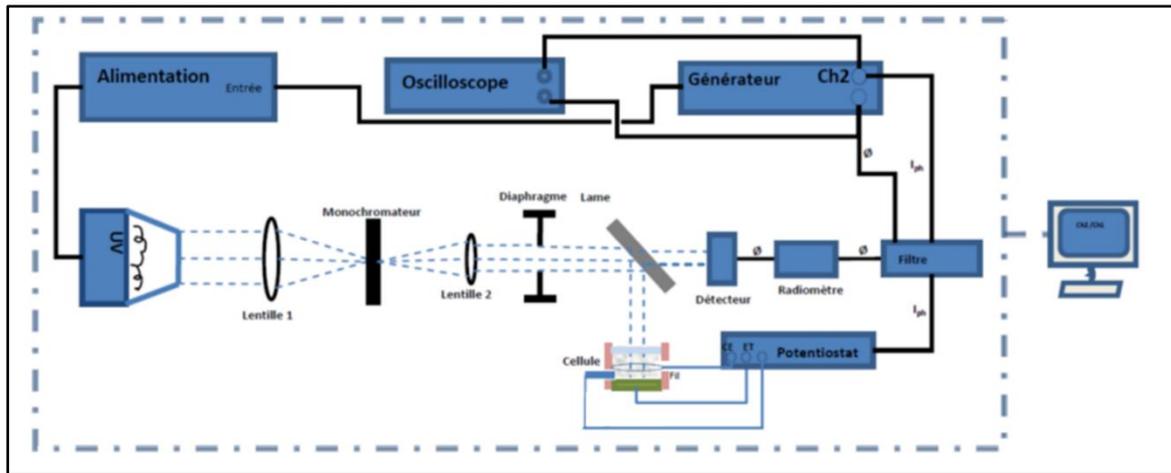


Figure 22 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour les mesures de rendement quantique [146]

La source lumineuse alimentant le dispositif permettant la mesure de rendement quantique est une lampe à arc Xéon type CERMAX de puissance 150 W couvrant le domaine de longueurs d'onde entre 200 et 800 nm. Le changement de longueur d'onde est réalisé par un monochromateur digital qui est piloté par un moteur et programmé pour effectuer des balayages de longueur d'onde avec un pas de 1 nm toutes les 3 s. Un radiomètre de la marque UDT (Flex Optometer) Gamma Scientific permet la lecture de la puissance du faisceau lumineux envoyé.

Au niveau de la partie optique, le faisceau de la lampe, collimaté par une lentille, est divisé en deux à l'aide d'une lame séparatrice. L'un des faisceaux, servant de référence, irradie une photodiode au silicium étalonnée qui permet de mesurer le flux de photons, un convertisseur courant-tension délivrant un signal en tension proportionnel au courant de court-circuit de la photodiode. La deuxième partie du faisceau est envoyée à l'aide de la lame séparatrice vers la cellule électrochimique pour irradier la surface de l'échantillon. Le courant est enregistré à l'aide d'un potentiostat. Le rendement quantique est alors calculé utilisant la formule suivante :

$$\eta(\lambda) = E \left(\frac{t}{r} \right) \left(\frac{S_{réf}}{S_{éch}} \right) T\% \left(\frac{I_{ph}(\lambda)}{P_{ref}(\lambda)} \right) \quad \text{Équation 15}$$

Où η est le rendement quantique, λ la longueur d'onde (nm), E l'énergie (eV), $T\%$ la transmission due à la présence d'un filtre protecteur en face de la diode de référence, $S_{réf}$ et $S_{éch}$ les surfaces illuminées de la référence et de l'échantillon respectivement, I_{ph} est le photocourant (A), P_{ref} la puissance du faisceau mesurée (W) et t/r est un facteur de correction relatif à la transmission t et la réflexion r de la lame séparatrice.

3.3. Les techniques d'analyse de surface

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons issus des niveaux de cœur, émis par effet photoélectrique sous irradiation de rayons X. Dans le cadre de ces travaux, les analyses XPS ont été réalisées pour déterminer la composition chimique des couches d'oxydes formées à la surface des matériaux étudiés. Le spectromètre XPS utilisé est de type Omicron Argus équipé d'une source monochromatique de rayons X de type AlK α (Energie incidente = 1486,6 keV).

Le principe de la mesure XPS consiste à analyser les électrons éjectés depuis le matériau suite à son bombardement par rayons X. Au moment de l'irradiation de l'échantillon par les rayons X, une partie des photons incidents interagit avec le matériau. Lorsque l'énergie d'un photon incident est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron au sein du matériau, celui-ci devient un photoélectron et est éjecté avec une énergie cinétique. La mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons éjectés et la connaissance de l'énergie d'irradiation $h\nu$ permettent de déterminer directement l'énergie de liaison E_l des électrons selon :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_{spec} \quad \text{Équation 16}$$

Φ_{spec} est la fonction d'extraction du spectromètre.

Cette technique permet d'avoir un accès direct à la structure et la composition chimique des couches d'oxydes, d'autant plus qu'elle convient à l'analyse des couches de faibles épaisseurs. L'émission de photoélectrons émis depuis l'échantillon analysé a été réalisée avec un angle d'émergence de 90° dans une chambre d'analyse sous vide ($\leq 10^{-10}$ Torr). Les mesures ont été réalisées avec une énergie de passage de 100 eV pour des taux de comptage élevés ou de 20 eV pour une meilleure résolution en énergie. Les spectres XPS se présentent sous la forme de bandes de différentes intensités de photoélectrons en fonction de l'énergie. Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel Casa XPS v.2.3.15 (Casa Software Ltd., U.K). Pour la décomposition des pics, les paramètres suivants ont été utilisés :

- une fonction Shirley pour la soustraction du bruit de fond,
- un ratio gaussien/lorentzien (G/L) de 70/30 pour l'analyse des pics,
- une largeur à mi-hauteur identique pour toutes les contributions élémentaires d'un même élément chimique.

L'analyse par réaction nucléaire (NRA)

L'analyse par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis NRA) a été réalisée au sein de la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides à l'Institut des NanoSciences de Paris - Sorbonne Université) qui utilise les interactions entre des faisceaux de particules rapides issues de l'accélérateur Van de Graaff et les atomes d'un échantillon pour sonder les profils de structure et de composition (y compris isotopique) d'une région superficielle des solides. L'analyse par réaction nucléaire est une technique qui repose sur la réaction nucléaire caractéristique de l'élément choisi et permet ainsi d'analyser la présence de cet élément avec une très bonne résolution en épaisseur (de l'ordre du nm).

L'utilisation de cette technique a pour objectif de déterminer des épaisseurs équivalentes des couches d'oxydes formées à la surface des matériaux étudiés. Dans notre cas, le dosage de l'oxygène se fait par la comptabilisation du nombre de protons issus de la réaction nucléaire et le comparer avec une référence dont la quantité d'oxygène est connue. Le principe de la mesure repose sur l'interaction entre une particule d'une énergie E_0 et de masse m_i et la surface du matériau. Au moment de la collision avec la matière, la particule incidente ralentit et finit par s'implanter à une certaine distance en profondeur de l'épaisseur sondée. Cette distance est appelée parcours. La réaction d'analyse met en relation l'oxygène isotopique 16 avec le faisceau de deutrons envoyés pour produire l'oxygène isotopique 17 selon :



L'énergie incidente du faisceau de deutrons était de 857 keV et les protons générés par la réaction ont été détectés avec un angle de 150° . Un filtre en mylar d'une épaisseur de $13 \mu\text{m}$ a été placé devant de détecteur afin de le protéger des deutrons rétrodiffusés.

Chapitre 3 : Etude du comportement électrochimique de l'alliage 690 à température ambiante

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique des films passifs formés à la surface de l'alliage 690 à température ambiante a été étudié. Une étude préliminaire pour optimiser le protocole expérimental a été effectuée avec deux échantillons de référence, T1 et T2, ayant une surface interne préalablement polie et issus de tubes industriels en alliage 690 provenant de deux gammes de fabrication différentes. Puis, une étude de caractérisation électrochimique des couches passives formées sur des surfaces polies et brutes de différents tubes en alliage 690 a été réalisée.

1. Etude préliminaire pour l'optimisation du protocole expérimental

1.1. Temps d'immersion et suivi du potentiel de corrosion E_{corr}

Le suivi du potentiel de corrosion E_{corr} permet, à la fois de connaître le potentiel de corrosion du matériau étudié, et d'évaluer le temps nécessaire pour l'établissement d'un état de stationnarité au sein du système. La *Figure 23* présente l'évolution de E_{corr} pendant 50 heures d'immersion dans la solution de référence qui est un tampon borate de pH 9 à température ambiante pour les deux matériaux de référence T1 et T2.

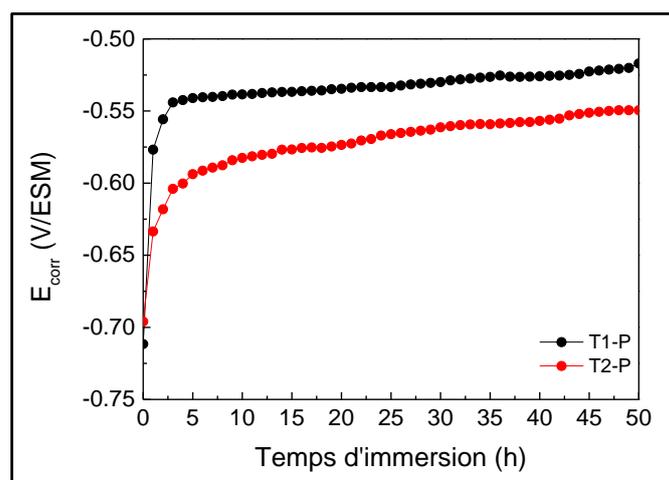


Figure 23 : Suivi du potentiel de corrosion E_{corr} des matériaux de référence (T1-P et T2-P) pendant 50 h d'immersion en solution tampon borate à 25°C

E_{corr} augmente rapidement pendant les 5 premières heures d'immersion et atteint une valeur quasi-stationnaire à partir de 15 heures d'immersion. E_{corr} se stabilise aux alentours de -0,53 V/ESM pour T1-P et de -0,57 V/ESM pour T2-P. Il faut cependant noter que ces valeurs de E_{corr} varient d'un essai à l'autre de 20 à 50 mV, ce qui est souvent rencontré dans l'étude de la corrosion des alliages métalliques. De ce fait, E_{corr} est considéré similaire pour les deux échantillons étudiés. La valeur de E_{corr} mesurée dans ces travaux est en bon accord avec la littérature pour les alliages base Ni après 24 h d'immersion en milieu borate [147]. L'augmentation de E_{corr} peut s'expliquer par la formation de la couche d'oxydes à la surface du matériau. L'établissement d'un plateau au cours du temps serait alors attribué à la stabilisation de cette couche.

Des diagrammes d'impédance ont été tracés à E_{corr} durant les 50 heures d'immersion sur une gamme de fréquences variant de 100 kHz à 5 mHz. La *Figure 24* présente l'évolution de ces diagrammes dans la représentation de Nyquist pour les deux échantillons de référence étudiés.

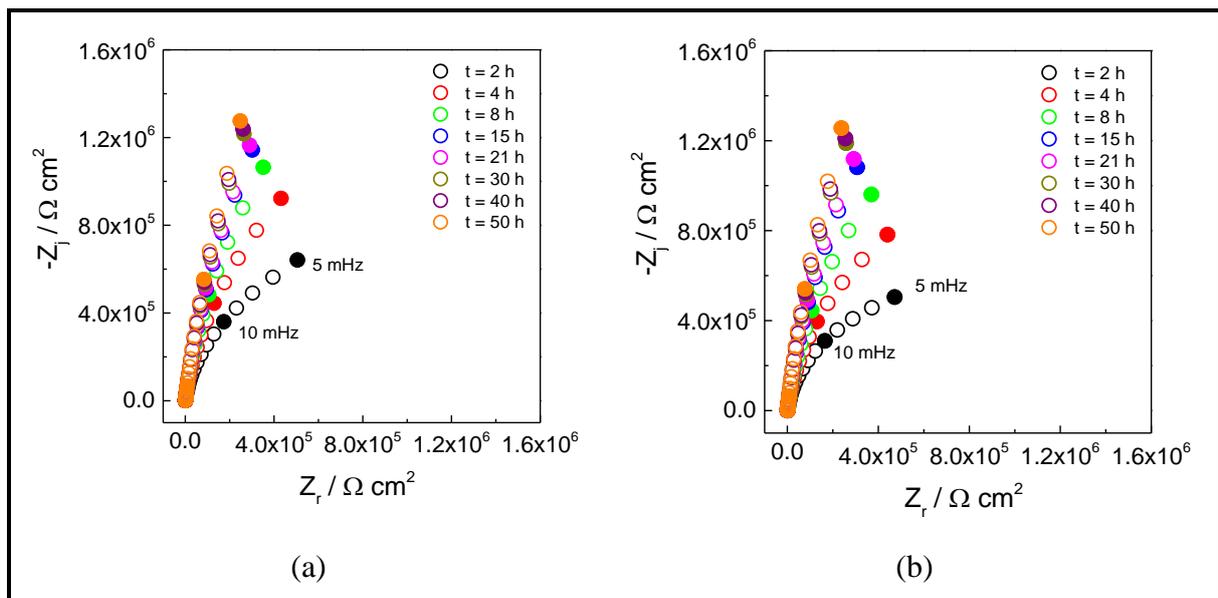


Figure 24 : Diagrammes d'impédance mesurés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P à différents temps d'immersion en milieu borate à 25°C

Les diagrammes d'impédance décrivent un arc capacitif dont le diamètre évolue avec le temps d'immersion. A faible fréquence (5 mHz), le module de l'impédance à 50 h d'immersion est nettement supérieur à celui enregistré en début d'immersion pour les deux échantillons. A partir de 15 h d'immersion, les diagrammes d'impédance tendent à se superposer décrivant le même arc capacitif. Par conséquent, on peut estimer le temps d'immersion nécessaire pour l'établissement d'un état de quasi-stationnarité au sein du système est d'environ 15 h. Même si

l'évolution de E_{corr} (Figure 23) laisse penser que le potentiel de corrosion continue à évoluer, cette évolution est moins marquée que lors des premières heures d'immersion.

Conclusion

Le potentiel de corrosion a été suivi pendant 50 h d'immersion en milieu tampon borate (pH 9). Il a été montré qu'un état de quasi-stationnarité est atteint au bout de 15 h. Par conséquent, le temps d'immersion a été fixé à 15 h d'immersion avant d'effectuer les mesures électrochimiques.

1.2. Effet du milieu d'étude

L'objectif principal de ces travaux de thèse consiste à évaluer et étudier le comportement électrochimique des films passifs formés à la surface de l'alliage 690 à température ambiante dans le but de comprendre l'aptitude de ce matériau à relâcher du Ni en milieu primaire au sein des REP. L'une des contraintes de l'étude à froid réside dans le choix de la solution d'étude et la transposition des résultats entre le milieu primaire au sein des REP et le milieu d'étude au niveau laboratoire. Même si le tampon borate (pH 9) est le milieu de référence couramment utilisé pour étudier le comportement électrochimique en milieu aqueux des alliages base Ni, nous avons étudié l'effet du pH sur le comportement électrochimique à froid des matériaux de référence. Le *Tableau 9* rappelle la composition des deux milieux utilisés pour l'étude de l'effet du pH du milieu sur le comportement électrochimique de l'alliage 690.

Tableau 9 : Caractéristiques des milieux utilisés pour l'étude du comportement électrochimique de l'alliage 690

Milieu	Composition	pH
Basique : tampon borate	10^{-2} M acide borique et 10^{-2} M tétraborate de sodium	9
Acide : acide borique	10^{-1} M acide borique + K_2SO_4 (10^{-2} M)	5,3

Les *Figure 25* et *Figure 26* présentent les mesures d'impédances réalisées à E_{corr} avec les deux matériaux de référence après 15 h d'immersion en milieu tampon borate (pH 9) et acide borique (pH 5,3), en représentation de Nyquist et de Bode, respectivement.

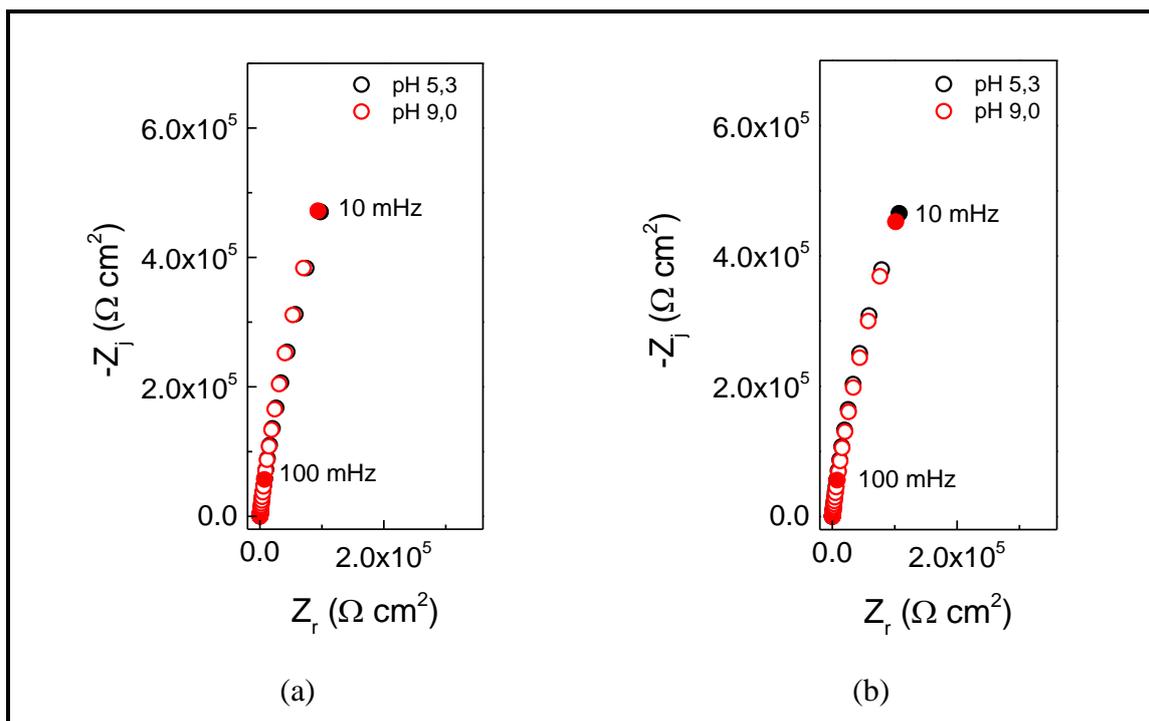


Figure 25 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate et milieu acide borique à 25°C

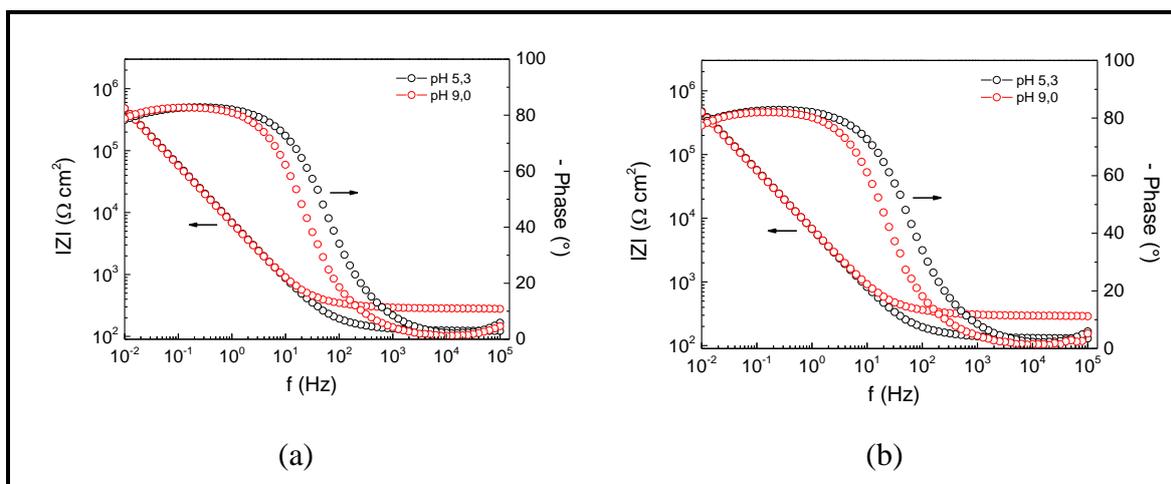


Figure 26 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15h d'immersion en milieu borate et milieu acide borique à 25°C

Les diagrammes d'impédance, que ce soit en représentation de Nyquist ou de Bode, montrent des spectres ayant une allure très similaire pour les deux milieux d'étude. A faible fréquence (10 mHz), le module de l'impédance ne dépend pas du pH du milieu d'étude. La représentation de Nyquist présentant un arc capacitif similaire dans les deux milieux d'étude suggère que la capacité de l'interface a les mêmes propriétés quel que soit le pH du milieu. Par la suite, nous verrons que cette réponse est dominée par la réponse de la couche passive formée

à la surface de l'électrode. Après 15 h d'immersion dans le milieu d'étude, les courbes de polarisation anodique ont été tracées dans les deux milieux d'étude (Figure 27).

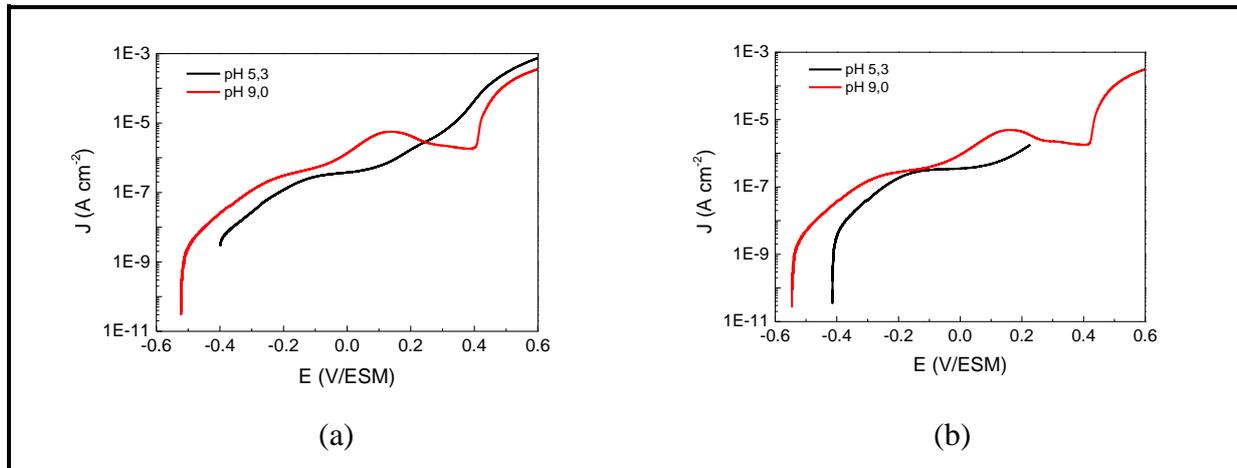


Figure 27 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P, après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate et acide borique à 25°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s

En milieu borate, les courbes présentent une allure similaire pour les deux matériaux étudiés : elles décrivent un premier palier passif, s'étendant sur 300 mV, suivi d'un pic d'activation correspondant à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) (CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Les courbes montrent ensuite la présence d'un deuxième palier passif, de densité de courant plus élevée, sur une gamme plus étroite de potentiel. A partir de 0,4 V/ESM, une augmentation brutale est observée que l'on attribue au début du domaine de transpassivation.

En milieu acide borique, les courbes de polarisation anodique sont également similaires pour les deux matériaux étudiés mais diffèrent des allures de courbes obtenues en milieu tampon borate. En dehors du potentiel de corrosion qui a des valeurs plus anodiques en milieu acide borique, les courbes de polarisation présentent un seul palier passif s'étendant sur près de 200 mV, directement suivi d'une augmentation de courant attribuée au début du domaine transpassif.

Les densités de courant passif du premier palier sont identiques dans les deux milieux d'étude ($3-4 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$). Cependant le pic d'activation relatif à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) n'est visible qu'en milieu tampon borate. La présence du pic d'activation relatif au Cr dans le domaine anodique suggère en effet la présence du Cr(III) au sein de la couche d'oxydes et sa présence sous forme de Cr_2O_3 en dessous de $\text{Cr}_2(\text{OH})_3$ [148] [149]. Des travaux étudiant le comportement anodique des alliages base Ni mentionnent la dissolution sélective du Ni et l'enrichissement du film en Cr lors de la passivation en milieu d'acide. Lutton et al. [150] ont

étudié les cinétiques de passivation et de dissolution des alliages base Ni en milieu acide. Ils ont conclu que la passivation des alliages base Ni en milieu acide est dominée par la formation précoce du NiO et Ni(OH)₂ et l'enrichissement continu du film passif en Cr lors de la dissolution sélective de Ni²⁺.

En milieu neutre et basique tel que le milieu borate, le Ni n'est pas préférentiellement dissous et il n'y a pas d'appauvrissement en Ni²⁺ dans la couche passive. La couche d'oxydes formée en milieu borate est constituée de phases indépendantes de NiO et Cr₂O₃, ainsi que des hydroxydes de Ni et de Cr. Contrairement aux milieux neutres, la passivation électrochimique des alliages base Ni conduit à l'appauvrissement de la couche passive en Ni²⁺ par dissolution sélective et l'incorporation en continu du Cr au sein de la couche sous forme de NiCrO₃, et par conséquent l'absence du pic d'activation du Cr(III) en Cr(VI) en milieu acide.

Conclusion

Le pH du milieu n'a pas d'influence sur la réponse en impédance des deux matériaux de référence étudiés. Cependant, le comportement anodique de l'alliage 690 dépend du pH du milieu d'étude suggérant une composition différente de la couche d'oxydes formée électrochimiquement. En solution basique (pH 9), les différentes phases d'oxydes et d'hydroxydes de Cr et Ni sont formées séparément. En milieu acide, la couche d'oxydes est formée préférentiellement par NiO et Ni(OH)₂. Le milieu tampon borate a été choisi comme le milieu d'étude pour la suite de ces travaux.

1.3. Effet de la température

L'effet d'une faible augmentation de température sur le comportement électrochimique du matériau a été étudié. La solution de référence étant le tampon borate, les mesures électrochimiques ont été réalisées à 25°C et à 60°C après 15 h d'immersion à E_{corr}. Le suivi de E_{corr} pendant les 15h d'immersion n'a pas montré de variation significative suite à l'augmentation de la température d'essai. Seulement un léger écart qui n'excède pas 20 ± 0,03 mV a été enregistré.

Tableau 10 : Valeurs de E_{corr} après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C

Echantillon	Température : 25°C	Température : 60°C
T1-P	-0,54 ± 0,03 V/ESM	-0,56 ± 0,03 V/ESM
T2-P	-0,55 ± 0,03 V/ESM	-0,56 ± 0,03 V/ESM

Les diagrammes d'impédance ont été tracés après 15 h d'immersion aux les deux températures d'essai. La *Figure 28* et *Figure 29* présentent les mesures d'impédance dans les représentations de Nyquist et de Bode, respectivement.

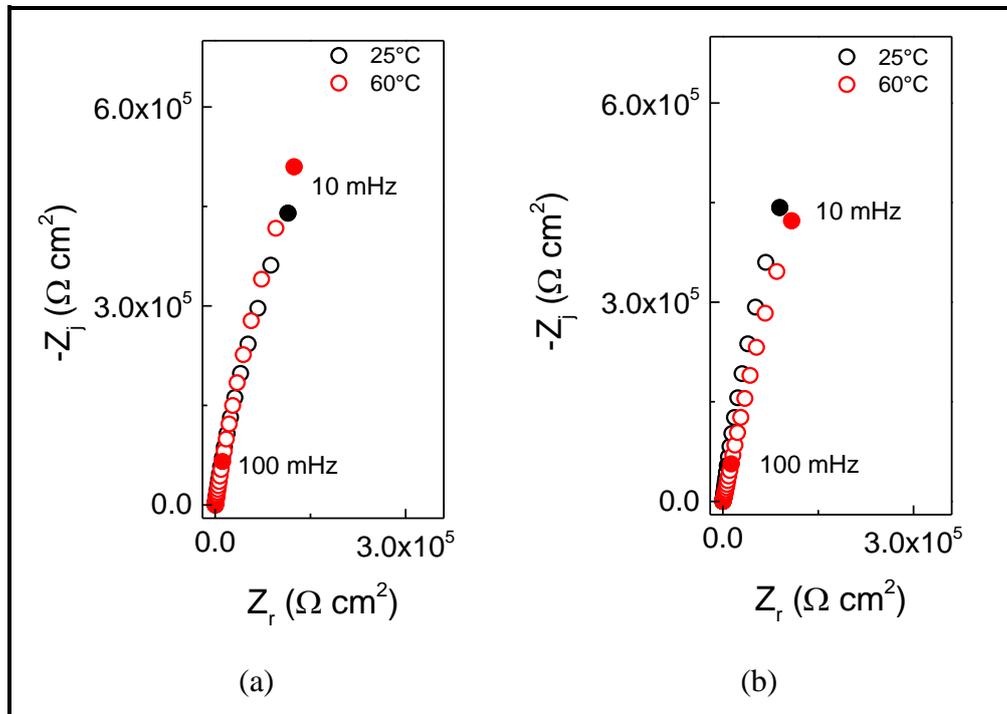


Figure 28 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C

Les spectres d'impédance aux deux températures d'essai sont identiques pour les deux matériaux. Dans la représentation de Nyquist, ils se présentent sous la forme d'arcs capacitifs qui semblent boucler avec un très grand diamètre (la limite basse fréquence est supérieure au $M\Omega.cm^2$). Les diagrammes de Bode mettent en évidence la présence d'une constante de temps. Une analyse des diagrammes d'impédance permettant d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxydes (démarche et analyse détaillées dans le paragraphe suivant) a permis de déterminer des épaisseurs de couche d'oxydes équivalentes pour les deux températures d'essai aux alentours de 5 nm.

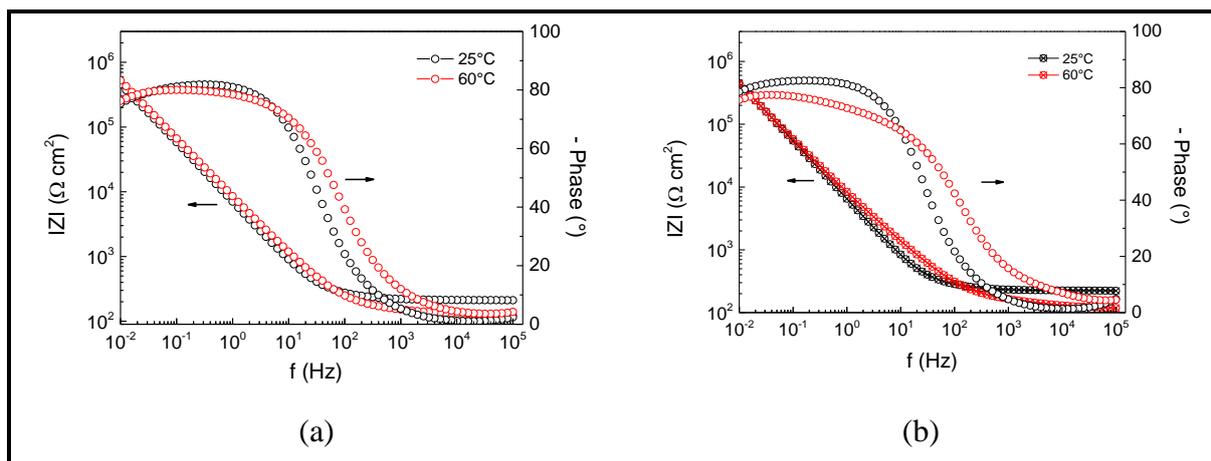


Figure 29 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C

Après 15 h d'immersion, des courbes de polarisation anodique ont été tracées pour les deux échantillons. La Figure 30 présente une comparaison des courbes de polarisation anodique à 25°C et 60°C tracées en milieu borate.

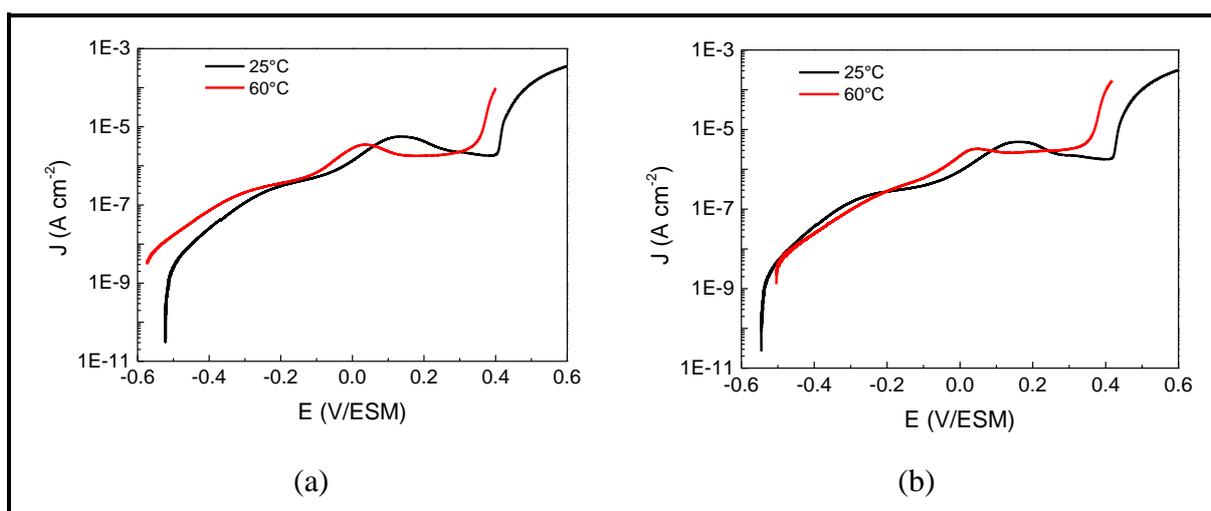


Figure 30 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P, après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C et 60°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s

Aux deux températures d'essai, les courbes de polarisation anodique sont assez similaires pour les deux matériaux d'un point de vue allure et densité de courant. Les courbes décrivent un premier palier passif, suivi d'un pic d'activation correspondant à l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI). A l'issue du pic d'activation, un deuxième palier est observé présentant une densité de courant passif plus élevée que le premier. Enfin, l'augmentation brutale du courant illustre le commencement du domaine de transpassivation.

Conclusion

L'augmentation de la température de 25°C à 60°C n'influence pas significativement le comportement électrochimique de l'alliage 690. Les spectres d'impédance réalisés à E_{corr} présentent une allure similaire et leur analyse permet de mettre en évidence des épaisseurs de couche d'oxydes du même ordre de grandeur. Seul le potentiel de corrosion est décalé vers des valeurs légèrement plus cathodiques avec l'augmentation de la température.

2. Effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique de l'alliage 690

Le comportement à la corrosion généralisée des alliages base Ni et plus particulièrement de l'alliage 690 peut être influencé par l'état de surface du matériau. L'étude bibliographique a montré un impact direct entre le niveau d'érouissage du matériau et le relâchement en Ni en milieu primaire. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique à froid. Ainsi trois états de surface ont été étudiés pour les deux échantillons de référence T1 et T2 : l'état brut (B), l'état poli (P) et l'état électropoli (EP).

2.1. Suivi de E_{corr}

La Figure 31 présente l'évolution du potentiel de corrosion pendant 15 h d'immersion pour les 3 états de surface étudiés (B, P et EP) des deux échantillons de référence dans le tampon borate à température ambiante.

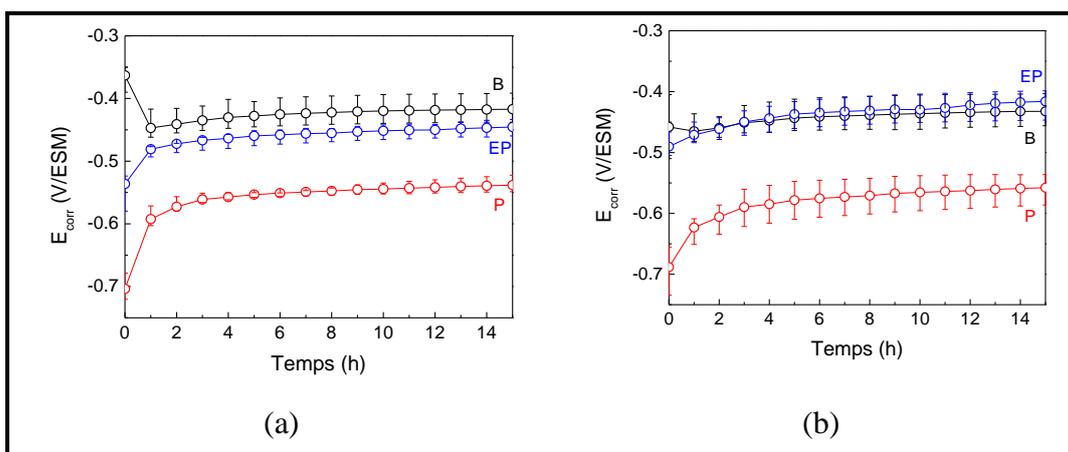


Figure 31 : Suivi de E_{corr} des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) pendant 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

Le potentiel de corrosion évolue considérablement pendant les premières heures d'immersion pour l'état poli des deux échantillons. Au bout de 15 h d'immersion, E_{corr} de l'état poli donne des valeurs plus cathodiques en comparaison avec les états des matériaux brut et électropoli. Il est de l'ordre de $-0,54 \pm 0,03$ V/ESM. Le potentiel de corrosion pour les états brut et électropoli se stabilise dès les premières heures d'immersion et donne des valeurs assez proches, respectivement aux alentours de $-0,43 \pm 0,02$ V/ESM et $-0,42 \pm 0,02$ V/ESM.

2.2. Courbes de polarisation anodiques

La Figure 32 montre les courbes de polarisation anodique tracées avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate. On observe que le potentiel de corrosion de l'état poli est plus cathodique des états brut et électropoli, confirmant les mesures de suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion.

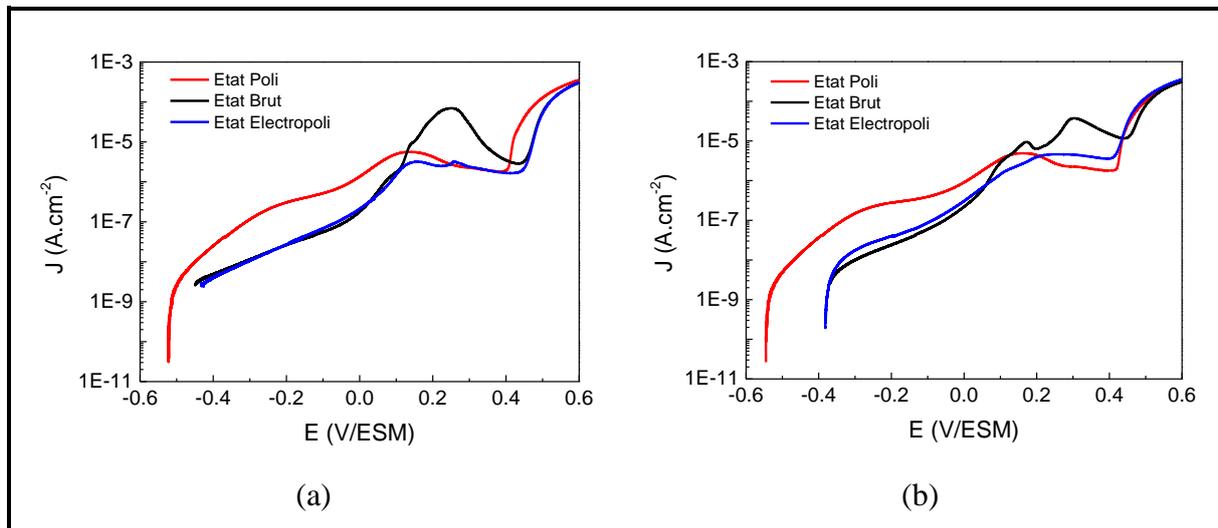


Figure 32 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) en milieu borate après 15 h d'immersion à E_{corr} à 25°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s

A l'exception des valeurs de E_{corr} , les courbes de polarisation anodique présentent une allure assez similaire pour les trois états de surface des deux matériaux étudiés. Elles décrivent un premier palier passif, s'étendant sur 300 mV, suivi d'un pic d'activation ; puis un deuxième palier de faible amplitude avant l'augmentation brutale du courant relatif au domaine de transpassivation.

La densité de courant passif enregistrée au niveau du premier palier de passivation est nettement inférieure pour les états brut et électropoli en comparaison avec l'état poli. La faible

densité de courant passif des états B et EP peut être attribuée à la couche d'oxydes déjà formée sur la surface. Vers 0,1 V/ESM, un pic d'activation est observé dont l'intensité varie en fonction de l'état de surface. Ce pic d'activation est en effet attribué à la dissolution transpassive du Cr c'est-à-dire à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI). Ce pic est difficilement observable pour l'état électropoli. Les densités de courant relatives au 2^{ème} palier passif sont du même ordre de grandeur pour les différents échantillons. L'augmentation brutale du courant marque le commencement du domaine de transpassivation et de l'oxydation de l'eau qui se produit au même potentiel (0,4 V/ESM). Au voisinage de E_{corr} , les courbes de polarisation montrent également une première portion linéaire illustrant un comportement de type Tafel (le système est gouverné par le transfert de charge) qui se confond avec le domaine passif. Afin de mieux visualiser le domaine passif, les courbes anodiques ont été tracées en conditions quasi-stationnaires (*Figure 33*).

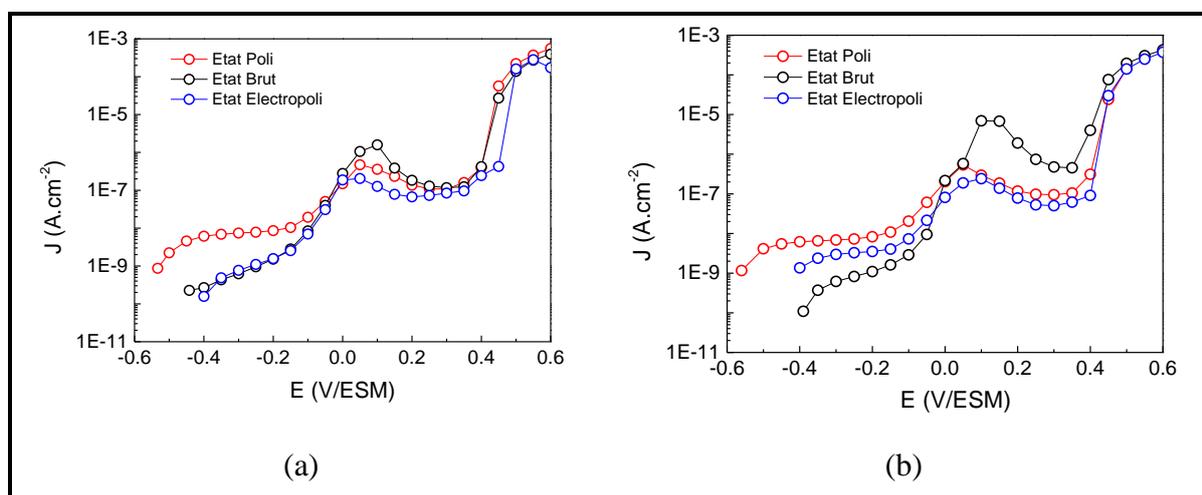


Figure 33 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) en milieu borate après 15 h d'immersion à E_{corr} à 25°C

D'un point de vue global, les courbes de polarisation stationnaires sont similaires à celles obtenues avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Elles mettent en évidence la présence d'un premier palier passif s'étendant sur le même domaine de potentiel pour les différents matériaux à partir de E_{corr} jusqu'à -0,2 V/ESM. La densité de courant passif enregistrée pour l'état poli est légèrement supérieure aux densités de courant passifs des états bruts et électropolis. Le pic d'activation du Cr se produit au même potentiel pour tous les échantillons avec des densités de courant très similaires entre les trois états de surface étudiés.

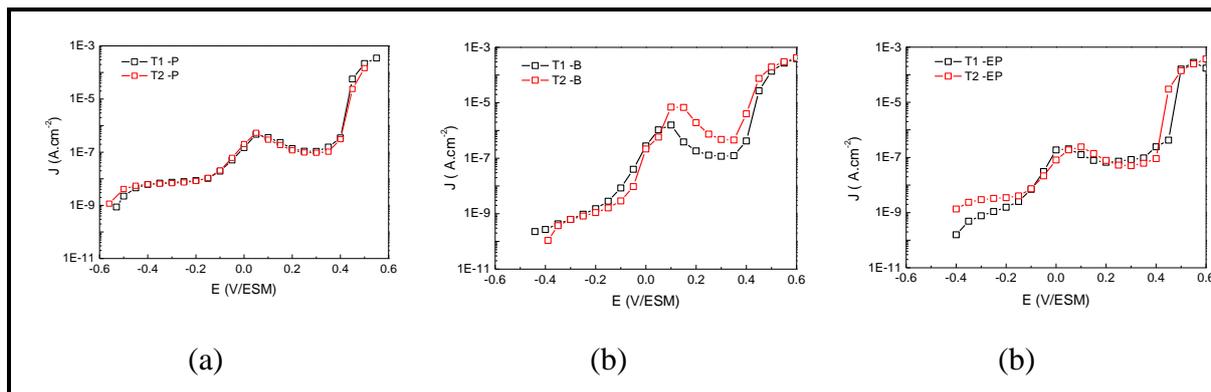


Figure 34 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires des matériaux de référence T1 et T2 (a) Poli, (b) Brut et (c) Electropoli en milieu borate après 15h d'immersion à E_{corr} à 25°C

La Figure 34 compare les courbes de polarisation stationnaire entre les deux tubes étudiés pour un même état de surface. Elle met en évidence un comportement anodique très similaire. La valeur du courant passif étant fonction de l'interface électrochimique du système étudié, suggère la formation de couche d'oxydes de propriétés identiques pour les deux tubes étudiés.

Conclusion

Les courbes de polarisation anodique, avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s et à l'état stationnaire montrent un comportement anodique identique. Cependant, les valeurs de densité de courant passif des états de surface brut et électropoli sont légèrement plus faibles que les densités de courant passif obtenues avec l'état poli.

2.3. Caractérisation de surface par XPS

Des analyses de surface par XPS ont été réalisées après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu tampon borate pour caractériser la composition chimique des films passifs formés à la surface des différents matériaux. Etant donné que le comportement électrochimique est similaire pour les deux échantillons de référence étudiés, seul le coupon T1 a été caractérisé.

La Figure 35 montre le spectre général enregistré pour les différents échantillons. Le spectre indique les régions de cœur présentant les pics les plus intenses sur l'ensemble de l'énergie balayée entre 0 et 1200 eV. La région relative au niveau de cœur Fe 2p a été difficilement détectable et n'a pas pu être exploitée. Le Fe ne constituant que 10% de la composition globale de l'alliage, n'est pas un des composés majeurs au sein des films passifs formés à température ambiante. La signature de Ti 2p n'a été obtenue que pour l'échantillon brut ce qui confirme que les incrustations de surface en Ti sont enlevées lors des traitements de surface (polissage mécanique et électropolissage) comme cela a été observé par MEB. Enfin,

seuls les pics relatifs aux Ni 2p, Cr 2p et O1s ont été traités afin de déterminer les différentes contributions élémentaires de ces niveaux de cœur.

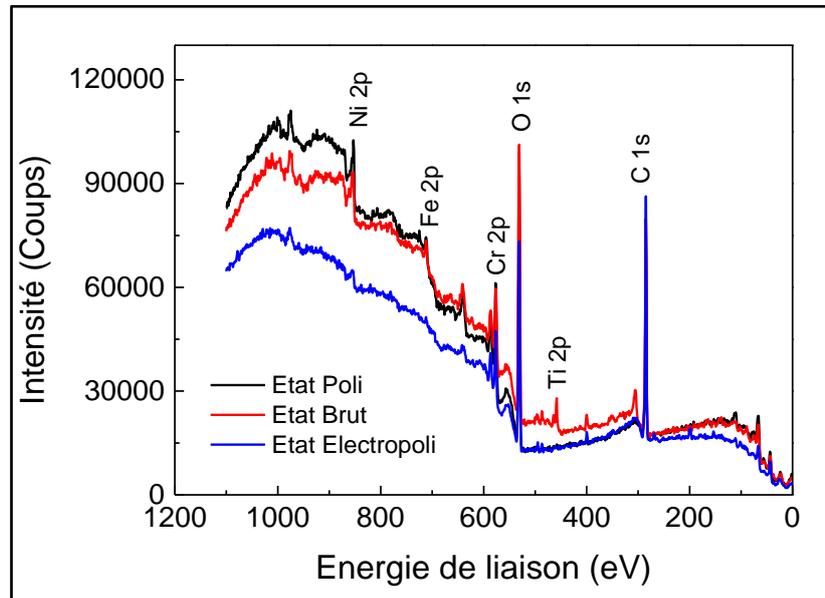


Figure 35 : Spectres généraux XPS des différents états de surface étudiés après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C

Le niveau de cœur 1s de l'oxygène donne des réponses sur un domaine d'énergie compris entre 525 et 540 eV. L'énergie de liaison du niveau de cœur 1s de l'oxygène est indépendante de la nature des oxydes, hydroxydes et de la composition globale du substrat métallique analysé [26]. La Figure 36 présente la décomposition du spectre du niveau de cœur 1s de l'oxygène obtenu pour les 3 états de surface de l'échantillon étudié (T1). Pour les trois échantillons, la décomposition du spectre met en évidence la présence de 3 pics. L'énergie de liaison relative à la présence de l'oxygène au sein d'un oxyde apparaît aux alentours de $530 \pm 0,4$ eV [151] [152] [153]. Le pic attribué à la présence d'hydroxydes à la surface apparaît pour des valeurs d'énergie situées aux alentours de 531 ± 1 eV [151] [153] [154] [155]. De l'oxygène présent au sein des molécules d'eau adsorbée en surface donne un pic avec une énergie de liaison de 533 eV [151] [153]. La présence de molécules d'eau adsorbées peut être reliée à la présence d'hydroxydes hydratés au sein du film passif.

L'analyse des spectres du niveau de cœur 1s de l'oxygène permet ainsi de mettre en évidence la présence d'espèces de type oxydes et hydroxydes, probablement hydratés, au sein des films passifs formés sur les trois types d'échantillons.

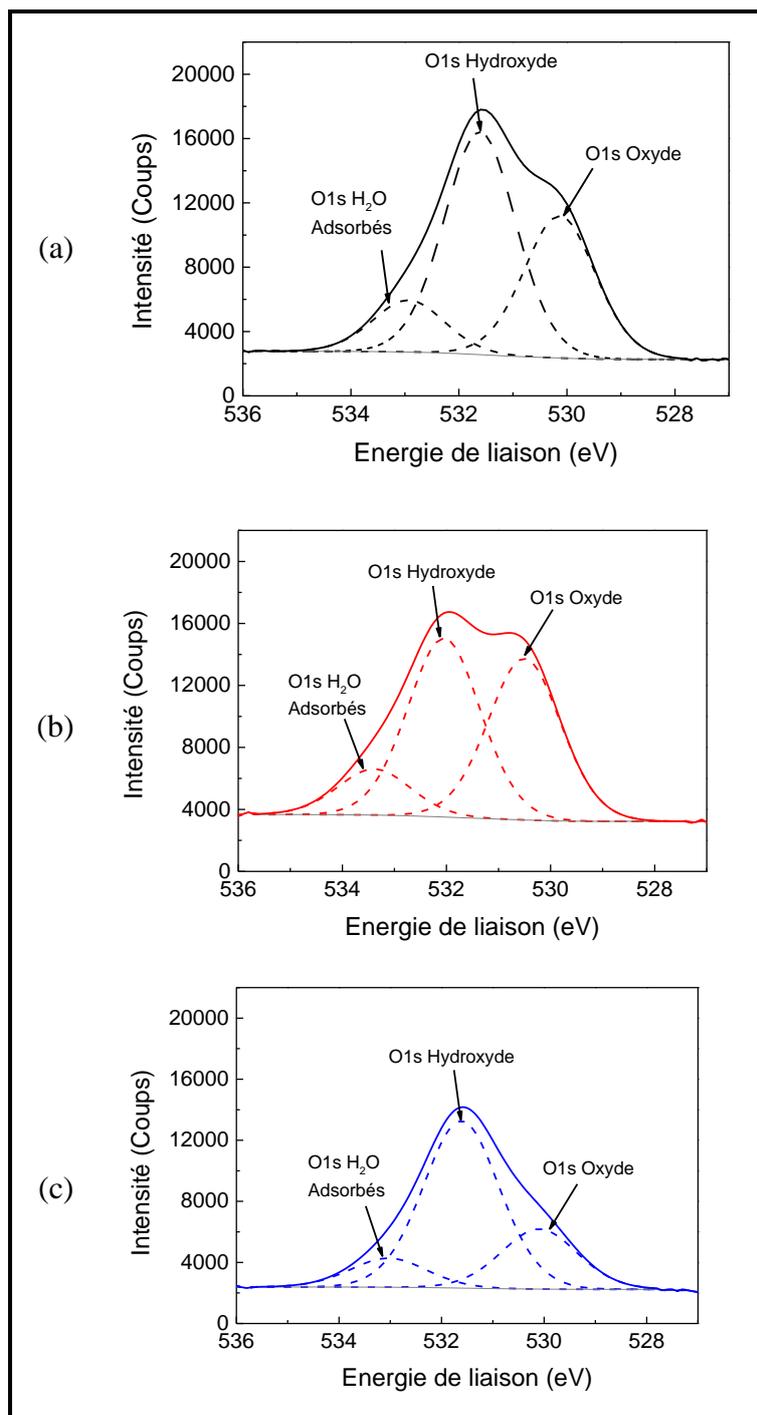


Figure 36 : Spectres du niveau de cœur 1s de l'oxygène obtenus sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C

La décomposition des spectres du niveau de cœur du Ni 2p_{3/2} n'est pas simple à réaliser. Il s'agit d'une exploitation un peu complexe des résultats XPS à cause des effets multiplets et des nombreux pics satellites observés pour le niveau de cœur Ni 2p. Le spectre XPS du niveau de cœur Ni 2 p permet de détecter le Ni métallique Ni(0) et le Ni au degré d'oxydation +2, qui lui peut provenir d'hydroxydes, d'oxydes ou encore de spinelles mixtes de Ni. La Figure 37

présente la décomposition du spectre du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ pour les 3 états de surface de l'échantillon étudié (T1).

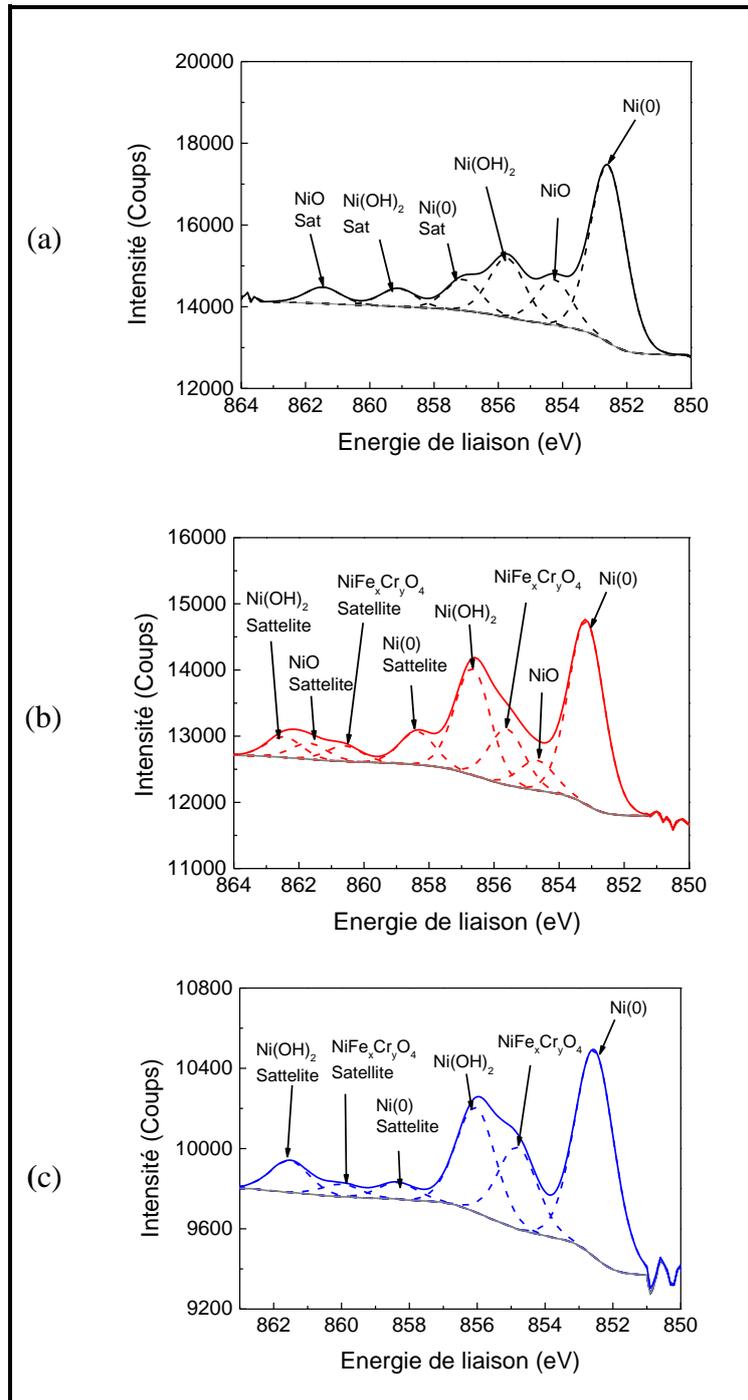


Figure 37 : Spectres du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du Nickel obtenus sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C

Le Ni métallique donne un pic principal (PP) à $853 \pm 0,3$ eV [151] [153] [156]. Un pic satellite (PS) caractéristique du Ni métallique est généralement situé à $\text{PP} + 5,8$ eV. Pour les trois échantillons, le pic de Ni(0) a été détecté à la même énergie de liaison (853 eV).

L'oxyde de Ni (NiO) donne un pic principal autour de $854,4 \pm 0,4$ eV [156] [157] [158]. Ce pic est également considéré comme étant le plus intense lors d'une décomposition en multiplet et donne un PS situé à PP +7,3 eV [159]. L'hydroxyde de Ni est souvent décomposé par un seul pic caractéristique situé à 3,5 eV au-dessus du PP du Ni(0), ce qui correspond à une énergie de liaison situé aux alentours de $856,5 \pm 0,3$ eV [151] [153] [154] [158]. Il présente également un PS située à PP + 5,8 eV. Il a été ainsi possible d'identifier la présence de Ni(OH)₂ au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des trois échantillons étudiés et celle de NiO uniquement pour T1-P et T1-B. Cependant, la présence d'un pic attribué au spinelle mixte de type NiFe_xCr_yO₄ a été identifié pour l'échantillon T1-B et T1-EP. Allen *et al.* [160] ayant étudié la réponse de différents types de spinelles par XPS, ont pu mettre en évidence la liaison d'énergie caractéristique du spinelle mixte type Ni(Fe,Cr)O₄ aux alentours de $855,7 \pm 0,2$ eV. Il s'agit du pic principal auquel ils ont pu attribuer un PS situé à PP + 5,2 eV. Ils ont également montré que cette énergie de liaison se déplace vers des valeurs plus faibles (854,8 eV) quand les spinelles analysés ne contiennent pas de Cr.

Dans les travaux de Han *et al.* [161], les auteurs ont montré que le film passif formé à la surface des matériaux électropolis est trois fois plus enrichi en Cr en comparaison avec les films passifs formés à la surface d'un matériau poli. Ils ont également caractérisé par XPS ces couches d'oxydes et n'ont détecté que la présence d'oxydes riche en Cr(III), Cr(OH)₃ et Ni(OH)₂ pour les échantillons électropolis. La présence de NiO n'a été observée que pour les échantillons polis. Ceci est cohérent avec les résultats XPS obtenus dans ces travaux.

Les films passifs formés à la surface de l'échantillon T1 sont composés d'oxydes et hydroxydes de Ni pour des surfaces polies et brutes. La couche d'oxydes formée à la surface de l'échantillon électropoli contient du Ni(OH)₂ et des spinelles mixtes de type NiFe_xCr_yO₄ qui ont été également détectés pour l'état de surface brut.

La décomposition du niveau de cœur du Cr 2p_{3/2} est présentée sur la *Figure 38*. Le chrome métallique possède un pic caractéristique à une énergie de liaison égale à $574 \pm 0,2$ eV [151] [152] [153]. L'hydroxydes de chrome (Cr(OH)₃) donne également un seul pic caractéristique à une énergie de liaison aux alentours de $577,3 \pm 0,2$ eV [162] [163]. L'oxyde de chrome (Cr₂O₃) peut être décomposé par un seul pic symétrique ou des multiplets. Dans le cas d'une décomposition en multiplets, le pic le plus intense est situé vers 576 eV [153]. Dans le cas d'une décomposition par un seul pic principal symétrique, le spectre de Cr₂O₃ est localisé à $576,3 \pm 0,2$ eV [162]. En considérant une décomposition par un seul pic symétrique pour Cr₂O₃, les positions obtenues pour les différentes contributions de Cr(0), Cr₂O₃ et Cr(OH)₃ sont en accord

avec les données bibliographiques [151] [153]. Ces positions ont été déterminées avec les trois échantillons. Cependant, le spectre de T2-B se distingue par la présence d'autres contributions qui ont été attribuées au spinelle mixte type $\text{NiFe}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$. Il est certes difficile de déterminer les pics relatifs aux spinelles mixtes et de pouvoir les distinguer des autres contributions du spectre, mais des décompositions en multiplets ont pu être attribuées aux énergies de liaison caractéristiques de la présence du spinelle type NiCr_2O_4 ou encore $\text{NiFe}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$. D'après les travaux de Marchetti [35], la détermination des pics caractéristiques du NiCr_2O_4 a été effectuée par un triplet avec des rapports d'intensité de 2 entre le 1^{er} pic (576 eV) et le 3^{ème} pic (578,2 eV). La présence du spinelle type $\text{NiFe}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$ détectée au niveau du spectre du niveau de cœur du Cr $2p_{3/2}$ confirme la présence de ce composé au niveau de la signature du Ni^{2+} . La décomposition du spectre de Cr pour l'échantillon EP n'a mis en évidence que la présence des oxydes et hydroxydes de Cr.

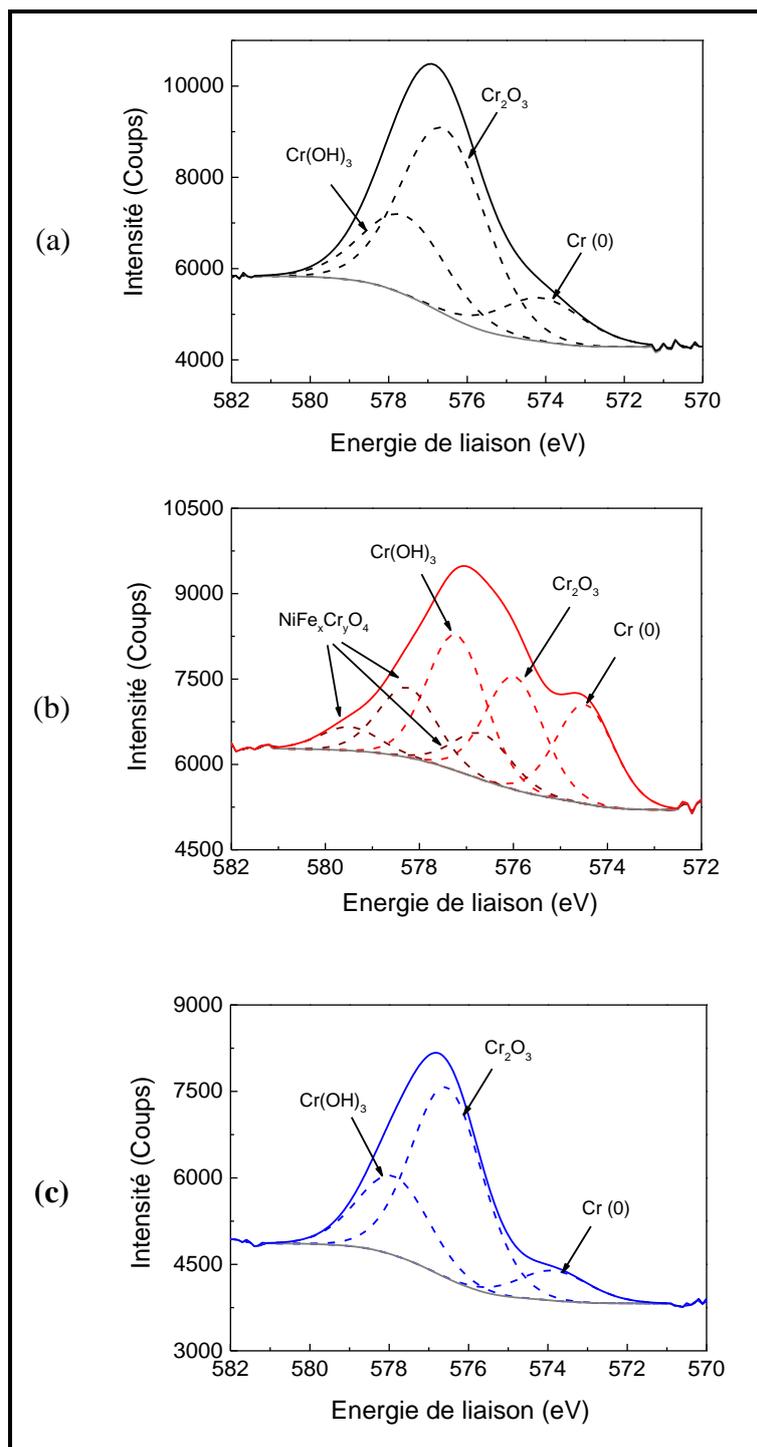


Figure 38 : Spectres du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du chrome obtenu sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C

Conclusion

La caractérisation par XPS de l'échantillon T1 avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) a permis d'identifier la composition chimique des couches d'oxydes formées à la surface de chaque échantillon. Ainsi, l'échantillon ayant subi un polissage mécanique présente une

couche d'oxydes composée principalement par des oxydes et hydroxydes de Ni et de Cr. En revanche, les échantillons avec une surface brute et électropoli présentent une couche d'oxydes contenant le spinelle mixte de type $NiFe_xCr_yO_4$. Les courbes de polarisation anodique, avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s et à l'état stationnaire montrent un comportement anodique identique. Cependant, les valeurs de densité de courant passif des états de surface brut et électropolis sont légèrement plus faibles que les densités de courant passif obtenues avec l'état poli.

2.4. Mesures d'impédance

2.4.1. Détermination de l'épaisseur par SIE

Afin d'évaluer l'influence de l'état de surface des matériaux étudiés sur le comportement électrochimique, des mesures d'impédance au potentiel de corrosion ont été réalisées après 15 h d'immersion en milieu borate. Les diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode, pour les deux tubes de référence en alliage 690, T1 et T2, avec les trois états de surface étudiés (Poli, Brut et Electropoli) sont représentés sur les *Figure 39* et *Figure 40*.

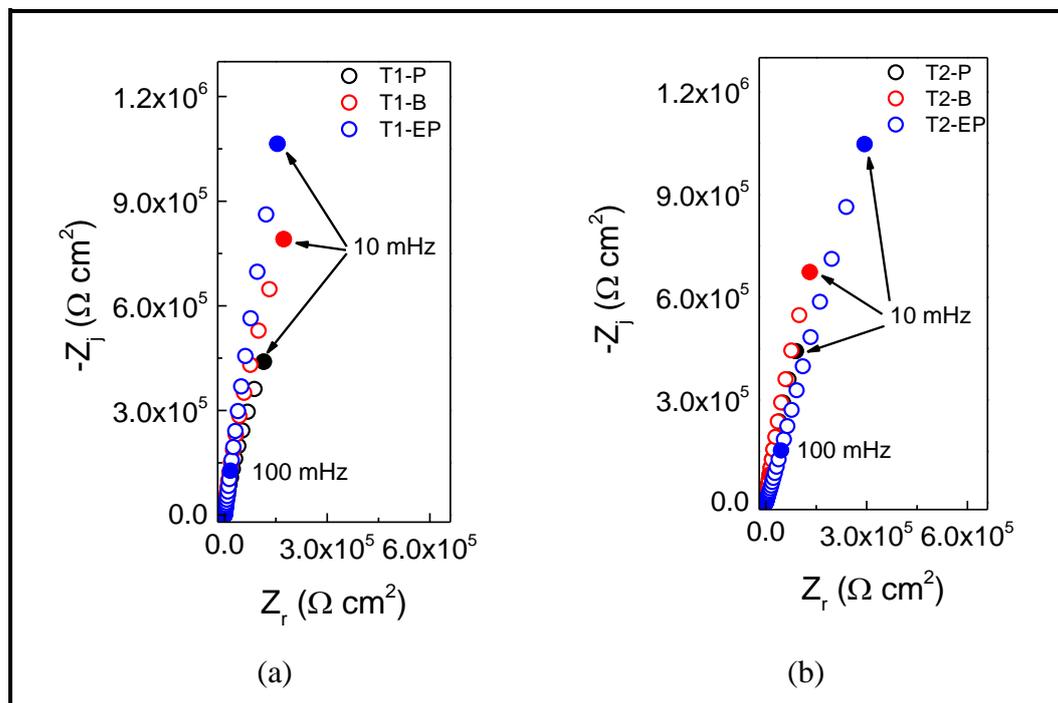


Figure 39 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

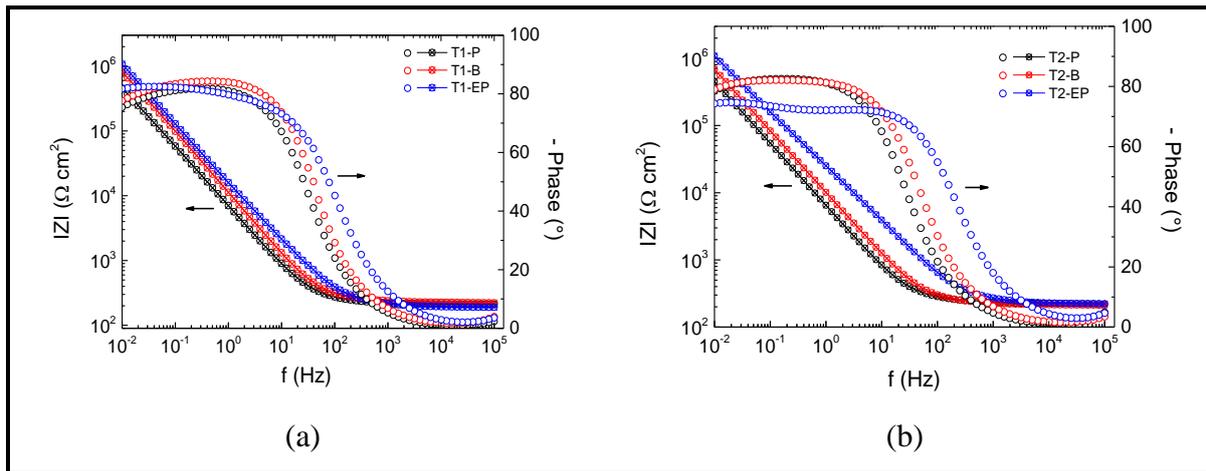


Figure 40 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

Les diagrammes de Nyquist se présentent sous forme d'arcs capacitifs à large diamètre (de l'ordre du $M\Omega.cm^2$), mettant ainsi en évidence la présence d'un film passif protecteur à la surface des différents matériaux. Comme l'illustre la Figure 39, il est difficile de conclure sur le comportement électrochimique des différents échantillons en fonction de leur état de surface. Cependant, à faible fréquence (10 mHz), le module de l'impédance de l'échantillon électropoli est supérieur à celui des échantillons bruts et polis. Le diagramme de Bode permet de visualiser la partie haute fréquence de la mesure d'impédance mais certaines informations peuvent être masquées par la résistance de l'électrolyte (R_e), notamment les constantes de temps déterminées à partir des graphes de la phase en fonction de la fréquence. La Figure 41 représente les diagrammes de la phase avant et après correction de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence.

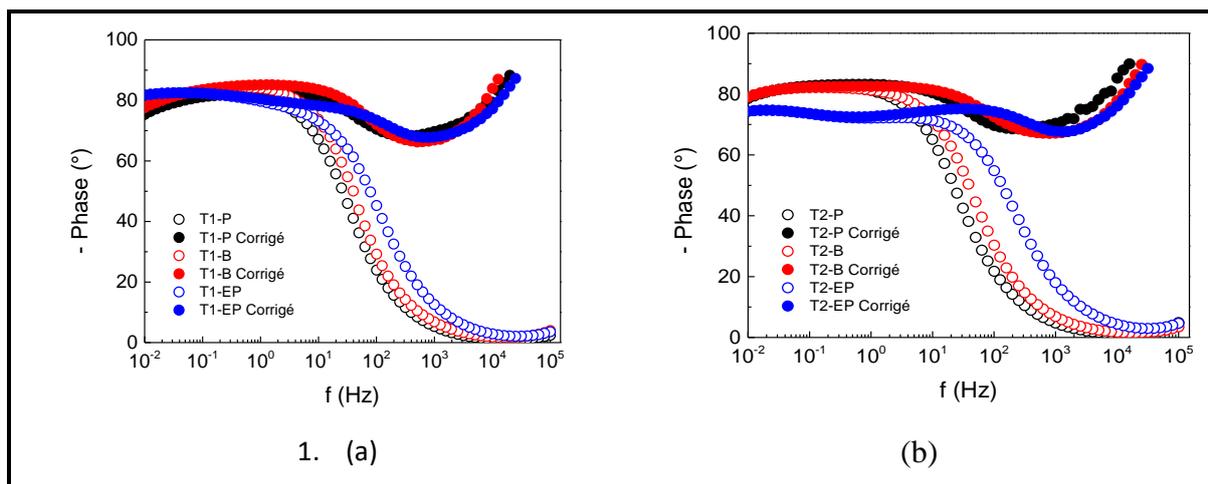


Figure 41 : Diagrammes de l'opposé de la phase en fonction de la fréquence avant et après correction de la résistance de l'électrolyte pour les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Les représentations de la phase corrigée mettent en évidence un comportement capacitif sur un large domaine de fréquence, entre 10^{-2} et 1000 Hz, pour les différents échantillons avec des valeurs de phase comprises entre 80 et 90°. Le comportement électrochimique des systèmes étudiés n'étant pas idéal (purement capacitif), un élément à angle de phase constant (CPE : Constant Phase Element en anglais) est introduit pour décrire le comportement interfacial du système. La notion de CPE s'applique souvent aux couches d'oxydes type passives formées à la surface des matériaux. L'impédance du CPE s'exprime selon :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Équation 18}$$

Où α et Q sont deux paramètres indépendants de la fréquence. α ayant des valeurs entre 0 et 1 décrit le passage d'un comportement purement résistif à un comportement purement capacitif et Q est exprimé en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$ avec $0 < \alpha < 1$. ω est la pulsation et est égale à $2\pi f$, f étant la fréquence (Hz). Une analyse plus approfondie du comportement interfacial du système et du CPE est détaillée dans le paragraphe suivant.

Le comportement CPE peut avoir pour origine une distribution des constantes de temps au niveau de la surface du matériau (distribution surfacique 2D) ou le long de l'axe normal à la surface du matériau en volume (distribution en 3D). La distribution surfacique peut être générée par des défauts de surface conduisant à son hétérogénéité tels que l'orientation cristallographique, les joints de grains ou encore une distribution non uniforme des courants et

des potentiels à cause de la géométrie de l'électrode. Une distribution normale décrit une distribution des constantes de temps dans le volume tel que la présence de pores au sein d'une couche d'oxydes ou encore la variation de conductivité à travers l'épaisseur de la couche d'oxydes [164].

Dans le cas d'un comportement CPE, une des représentations graphiques permettant d'accéder aux propriétés physiques de la couche d'oxydes est la représentation de capacité complexe. Il s'agit d'une représentation des mesures d'impédance après correction de la résistance ohmique de l'électrolyte. La représentation de la capacité complexe permet de faire ressortir des propriétés physiques du film passif telles que sa capacité et son épaisseur. La représentation consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire de la capacité en fonction de la partie réelle de la capacité, à partir des données d'impédance exprimées dans les diagrammes de Nyquist et corrigées de la résistance d'électrolyte suivant :

$$C(\omega) = C_r + jC_j = \frac{1}{j\omega(Z(\omega) - R_e)} \quad \text{Équation 19}$$

Où R_e est la résistance de l'électrolyte et est déterminée à partir de la partie réelle de l'impédance en haute fréquence.

Dans le cas d'un système bloquant, la représentation de la capacité complexe permet de remonter directement à la capacité. La partie réelle de la capacité complexe étant indépendante de la fréquence peut être directement liée à la capacité du système. Par conséquent, en supposant que la constante diélectrique du film d'oxydes est uniformément répartie au sein de la couche, la limite de la partie réelle de la capacité dans le domaine haute fréquence (C_∞) est assimilée à la capacité du film d'oxydes à partir de laquelle l'épaisseur du film d'oxydes peut être déterminée par la relation suivante :

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} \quad \text{Équation 20}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide de valeur $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, ε est la constante diélectrique du film passif, de valeur égale à 15,6 pour les couches d'oxydes formées à la surface des alliages inconels 690 [39] [165] et δ l'épaisseur du film.

La *Figure 42* montre un exemple de la représentation en capacité complexe, ainsi que la détermination graphique de la capacité associée à la couche d'oxydes. La *Figure 43* rassemble les épaisseurs des films passifs formés à la surface des différents échantillons étudiés et estimées à partir de la représentation en capacité complexe.

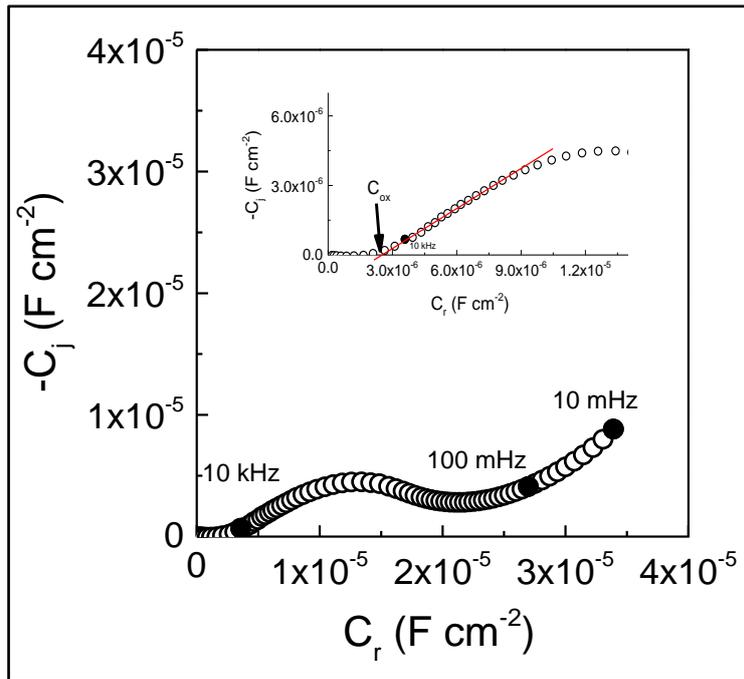


Figure 42 : Représentation de capacité complexe calculée à partir des spectres d'impédance (Figure 39) et la détermination de C_{ox}

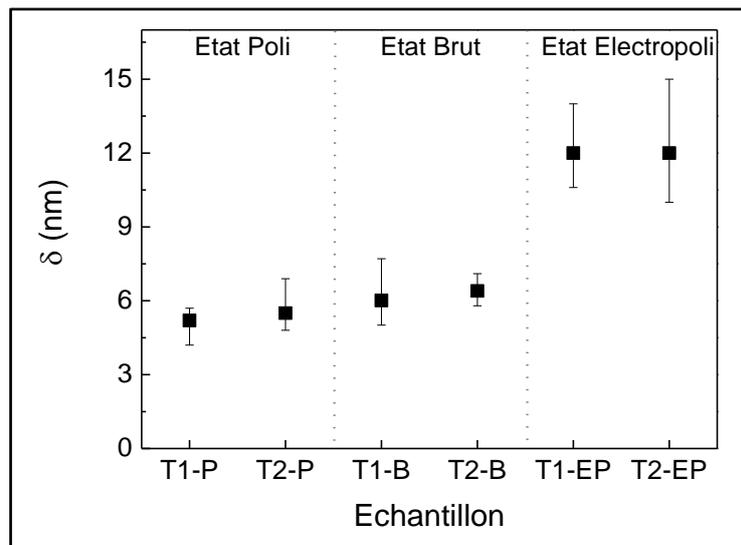


Figure 43 : Epaisseurs des films d'oxydes estimées à partir des représentations de capacité complexe pour les différents échantillons étudiés après 15 h d'immersion à E_{corr}

Les épaisseurs estimées à partir des mesures d'impédance sont du même ordre de grandeur pour le même état de surface des deux tubes étudiés : 5-6 nm pour les surfaces polies mécaniquement, 6-7 nm pour les surfaces brutes et 12-15 nm pour les surfaces électropolies. Pour un seul type de tube et un état de surface, ces épaisseurs de couches d'oxydes ont été obtenues à partir de 10 mesures réalisées avec 10 échantillons différents. L'estimation

électrochimique à partir des représentations de capacité complexe permet en effet de remonter à l'épaisseur de la couche d'oxydes sans émettre d'hypothèse sur le domaine de fréquence étudié. Cependant, il faut tenir compte de la valeur présumée de la constante diélectrique (ϵ) du film passif qui peut faire varier l'épaisseur estimée d'un facteur d'environ 1,3 sur l'épaisseur.

2.4.2. Détermination de l'épaisseur par NRA

La mesure réalisée par analyse de réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis NRA en anglais) permet de doser le nombre d'atomes d'oxygène présents au sein des couches d'oxydes formées à la surface des matériaux étudiés. L'intérêt de cette technique est qu'elle est sensible à la présence de l'oxygène et permet donc de le quantifier, même en faible quantité, au sein de couches d'oxydes d'épaisseurs nanométriques. Il est par la suite possible de remonter à des épaisseurs équivalentes de couches d'oxydes en émettant les hypothèses suivantes :

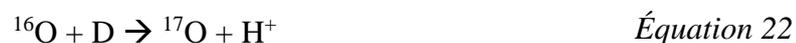
- la couche d'oxydes est considérée comme compacte et d'épaisseur uniforme,
- la couche d'oxydes est constituée d'un seul type d'oxydes sur son ensemble.

L'épaisseur équivalente se détermine alors à partir de la relation suivante :

$$\delta_{ox} = \frac{M}{\rho N y} Q_{NRA} \quad \text{Équation 21}$$

Où δ_{ox} est l'épaisseur équivalente de la couche d'oxydes, M la masse molaire de l'oxyde (g mol^{-1}), ρ la densité de l'oxyde (g cm^{-3}), N le nombre d'Avogadro, y est le nombre d'atomes d'oxygène dans la stœchiométrie de l'oxyde et Q_{NRA} est la quantité d'oxygène mesurée.

Les deux types d'échantillons (T1 et T2) pour les 3 états de surface après 15 h d'immersion en milieu tampon borate ont été analysés par NRA, avec un faisceau de neutrons incidents d'une énergie égale à 857 KeV. La *Figure 44* présente un exemple de spectre de protons émis par la réaction nucléaire correspondant à la réaction suivante :



4 pics principaux sont observés sur la *Figure 44* correspondants aux protons émis par les réactions $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$ mettant en jeu l'isotope 16 de l'oxygène, les neutrons incidents, ainsi que l'azote 14 et le carbone 12 provenant de la contamination de la surface ou de l'environnement. Parmi ces pics, le plus intense à partir duquel se fait la de quantification de l'oxygène est le pic $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$.

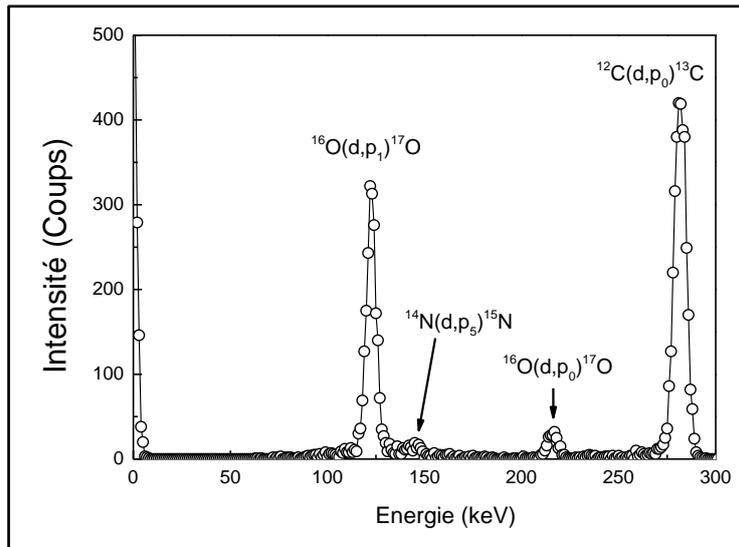


Figure 44 : Spectre obtenu par NRA pour une énergie de 857 keV pour un type d'échantillon après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à 25°C

En se basant sur les analyses XPS présentées dans le paragraphe précédent, on émet l'hypothèse que la couche d'oxydes formée à température ambiante est principalement composée de NiO, Cr₂O₃ et d'hydroxydes de Cr et de Ni. Le *Tableau 11* présente les composés pouvant être considérés pour l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes par NRA.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des composés considérés pour décrire la couche d'oxydes sur les alliages 690 en milieu tampon borate à 25°C

Composé	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Masse volumique (g cm ⁻³)
NiO	74,69	6,67
Ni(OH) ₂	92,69	4,17
Cr ₂ O ₃	151,99	5,27
Cr(OH) ₃	103,00	2,90

La *Figure 45* présente une comparaison des épaisseurs des films passifs estimées à partir des mesures de NRA, avec et sans présence des hydroxydes de Ni et de Cr au sein de la couche d'oxydes.

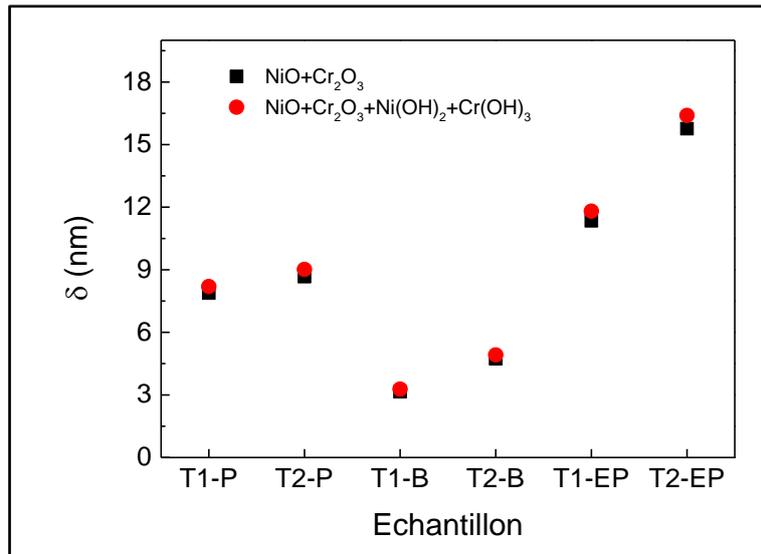


Figure 45 : Représentation des épaisseurs des films d'oxydes déterminées à partir des mesures de NRA en fonction de la composition de la couche d'oxydes

Les variations d'épaisseurs sont négligeables en fonction de la composition de la couche d'oxydes. La présence ou non d'hydroxydes a une faible influence sur l'épaisseur totale de la couche formée à la surface des matériaux.

Le *Tableau 12* compare les valeurs des épaisseurs des films passifs formés à la surface des différents états de surface étudiés, estimées par SIE et NRA. Les deux techniques donnent des valeurs assez proches.

Tableau 12 : Synthèse des épaisseurs déterminées par SIE et par NRA pour les différents états de surface étudiés

Type de l'échantillon	δ (nm) déterminée par	
	SIE	NRA
Surface interne polie (P)	5-6	8-9
Surface interne brute (B)	6-7	4-5
Surface interne électropolie (EP)	12-15	12-16

Conclusion

L'estimation des épaisseurs des couches d'oxydes à partir des mesures d'impédance a été confirmée par les mesures de dosage d'oxygène au sein des couches d'oxydes par des mesures de NRA. Les deux tubes présentent des épaisseurs équivalentes pour un même état de surface. Les couches d'oxydes formées sur des surfaces polies et brutes sont similaires (environ 6 nm)

mais inférieures aux épaisseurs des couches d'oxydes formées à la surface de l'état électropoli (12 nm).

3. Description du comportement électrochimique de l'alliage 690

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement électrochimique de l'alliage 690 par spectroscopie d'impédance électrochimique en proposant un circuit électrique équivalent pour simuler le comportement interfacial du système à froid. L'étude est réalisée avec trois types de tubes ayant montré un comportement différent au relâchement en Ni en milieu primaire. Les trois échantillons étudiés sont : T1 et T2 (les deux tubes ayant servi pour l'étude préliminaire) et puis T3, un troisième type de tube GV. Dans un premier lieu, l'analyse des diagrammes d'impédance à E_{corr} et aux potentiels anodiques a été réalisée avec un état de surface poli pour les trois échantillons. Ensuite, le modèle a été employé pour analyser les mesures d'impédance réalisées pour les surfaces brutes.

3.1. Etude pour un état de référence (état poli)

Il est important dans les études électrochimiques de partir d'un état de surface ayant un historique et des propriétés connus, d'où l'intérêt de travailler avec des coupons polis mécaniquement. Les films passifs ont été ainsi formés pendant 15 h d'immersion à différents potentiels compris entre E_{corr} et -0,2 V/ESM, qui correspond au potentiel de fin du premier palier passif (voir *Figure 33*).

3.1.1. Description des diagrammes d'impédance

Les *Figure 46* et *Figure 47* présentent l'évolution des diagrammes d'impédance, dans les représentations de Nyquist et de Bode après 15 h d'immersion en milieu borate pour différents potentiels entre E_{corr} ($-0,55 \pm 0,03$ V/ESM) et -0,2 V/ESM.

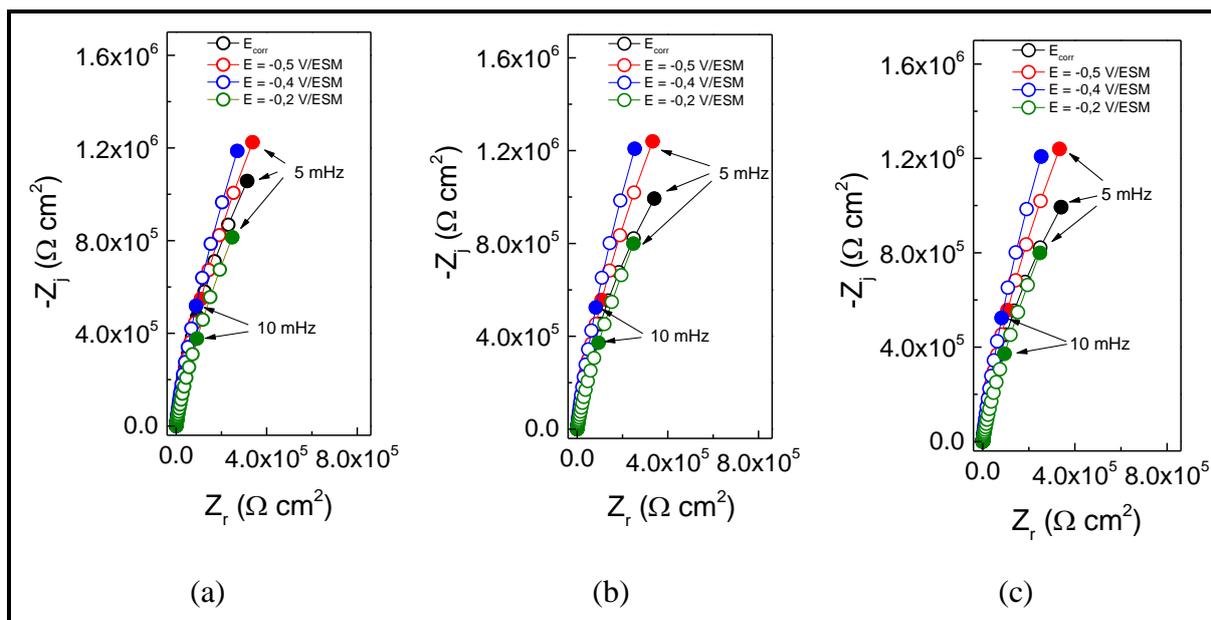


Figure 46 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) obtenus avec les matériaux (a) T1, (b) T2 et (c) T3, à différents potentiels entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

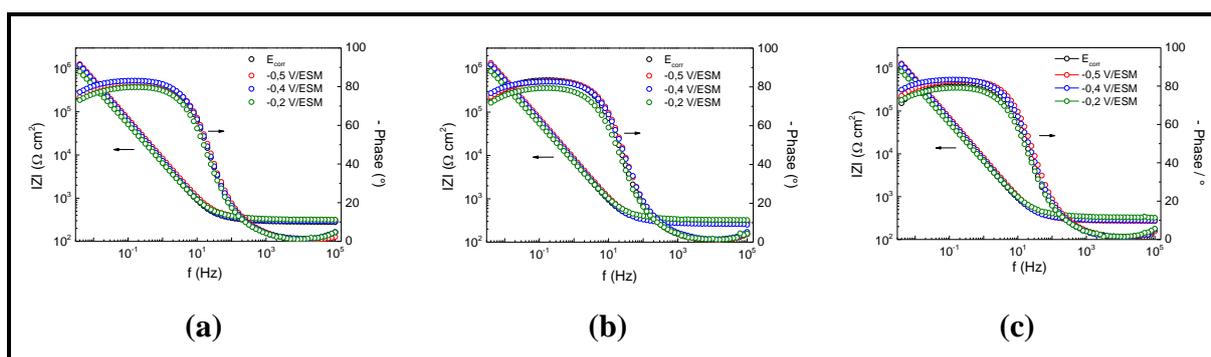


Figure 47 : Diagrammes d'impédance (Bode) obtenus avec les matériaux (a) T1, (b) T2 et (c) T3, à différents potentiels entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

Les diagrammes d'impédance présentent tous la même allure pour les différents tubes étudiés aux différents potentiels appliqués. Ils se présentent sous la forme d'un arc capacitif de très large diamètre, dans la représentation de Nyquist. Les représentations de Bode mettent en évidence une seule constante de temps visible en basses fréquences. La partie hautes fréquences est masquée par la résistance de l'électrolyte.

Entre E_{corr} et $-0,4$ V/ESM, les diagrammes de Nyquist présentent un module d'impédance plus grand à faible fréquence (5 mHz) pour les potentiels les plus anodiques. Un léger changement est observé à $-0,2$ V/ESM. A ce potentiel le diagramme présente le module d'impédance le plus petit à faible fréquence (5 mHz). Ces résultats montrent que le

comportement électrochimique de l'alliage 690 entre E_{corr} et le domaine passif est assez similaire. La couche d'oxydes formée à E_{corr} peut être ainsi assimilée à la couche d'oxydes du domaine passif jusqu'à $-0,2$ V/ESM. De plus, on observe que le comportement électrochimique aux différents potentiels appliqués est très similaire pour les trois types de tubes étudiés.

Les épaisseurs des couches d'oxydes aux différents potentiels de formation ont été également estimées à partir des représentations de capacité complexe. Les épaisseurs des couches d'oxydes ont été estimées à partir de l'évaluation de la capacité à fréquence infinie pour les différents tubes étudiés et les valeurs sont présentées dans le *Tableau 13*.

Tableau 13 : Epaisseurs déterminées à partir des mesures d'impédance pour la couche d'oxydes formée entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM pour les différents tubes étudiés

Potentiel de formation de la couche d'oxydes (V/ESM)	Epaisseurs déterminées (nm)		
	T1	T2	T3
$E_{\text{corr}} = -0,55 \pm 0,03$	$5,7 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,2$
$E = -0,5$	$6,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$
$E = -0,4$	$5,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$
$E = -0,2$	$5,6 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$

Les valeurs d'épaisseurs obtenues sont équivalentes pour les différents échantillons entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM. On en déduit que la couche passive formée sur la surface préalablement polie mécaniquement de l'alliage 690 présente une épaisseur de 5 à 6 nm sur tout le domaine passif.

3.1.2. Proposition du circuit électrique équivalent

La *Figure 48* présente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques et la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence pour un type d'échantillon (T1-P après 15 h d'immersion à E_{corr}). Tous les autres échantillons (*Figure 49*) présentent un comportement identique à celui présenté sur la *Figure 48*.

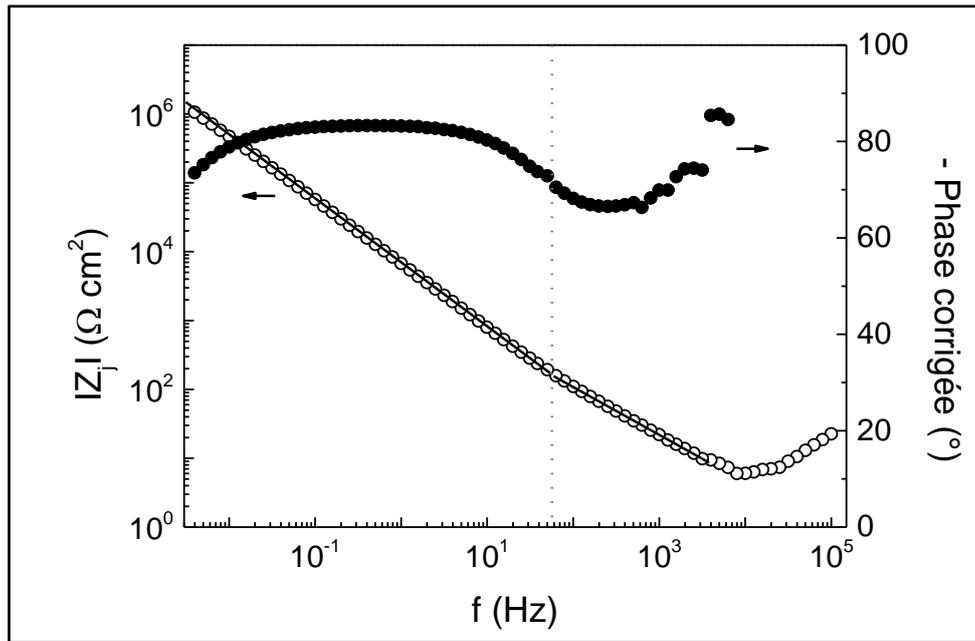


Figure 48 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour l'échantillon T1-P après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Pour tous les échantillons étudiés et aux différents potentiels de formation de la couche d'oxydes, la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence met en évidence deux parties linéaires de pente inférieure à 1 en valeur absolue. Les deux parties linéaires sont observables sur les domaines de fréquence compris entre 10^{-3} et 50 Hz et entre 50 et 3000 Hz. De plus, les graphes de la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence mettent en évidence deux plateaux de valeur de phase inférieure à 90° sur les deux domaines de fréquences décrits précédemment. Ceci permet de postuler qu'il existe deux contributions de type CPE au niveau de l'interface électrochimique. Il est important de noter que la déviation observée à très haute fréquence est due à l'effet de la géométrie de l'électrode de travail conduisant à une dispersion en fréquence qui dépend fortement de la taille de l'électrode.

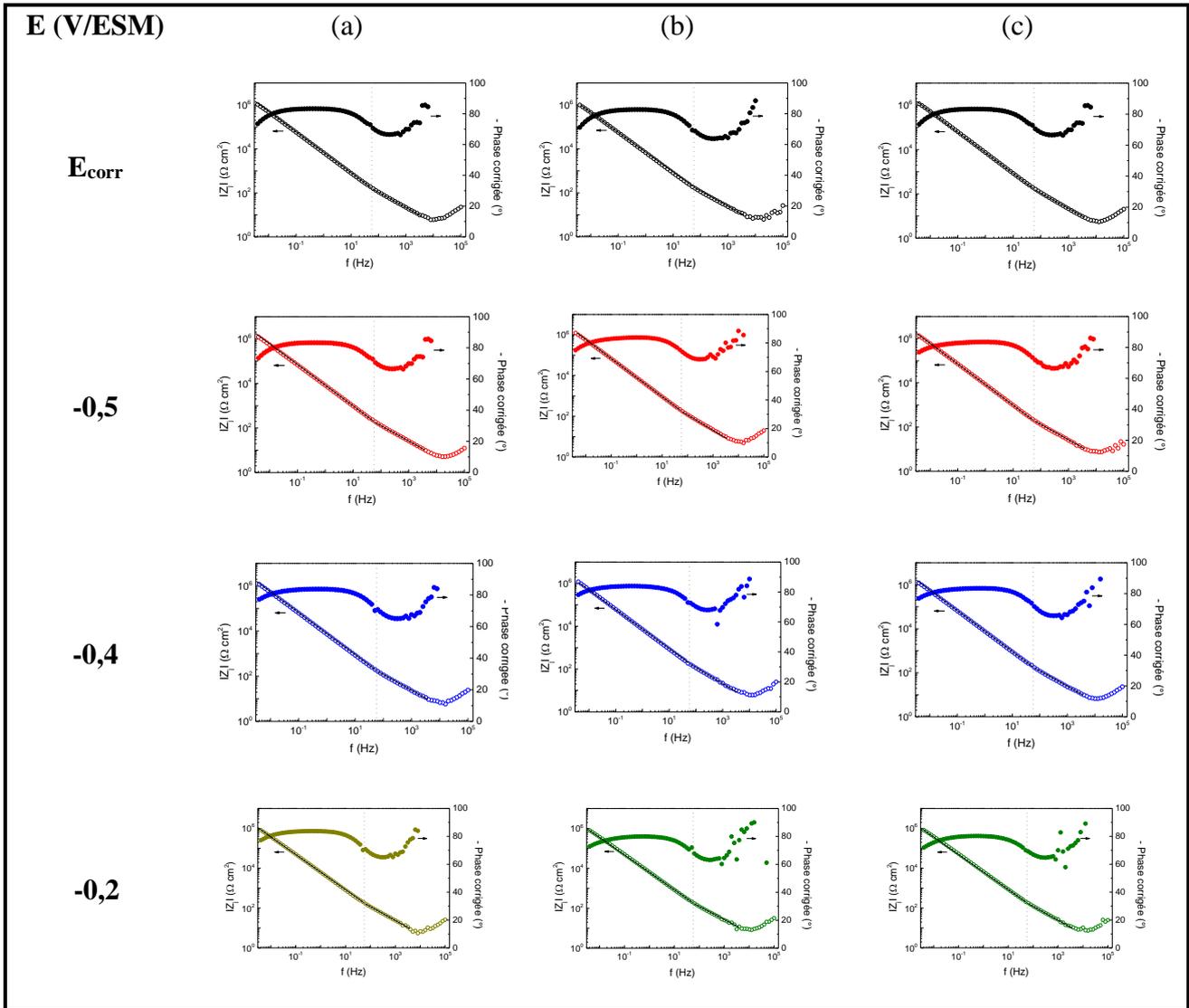


Figure 49 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P après 15h d'immersion en milieu borate (pH 9) à 25°C pour différents potentiels de formation de la couche passive

Les paramètres α et Q , qui sont indépendants de la fréquence, peuvent être déterminés graphiquement selon la méthode d'Orazem *et al.* [166]. α correspond ainsi à la valeur absolue de la pente décrite par le graphe de $|Z_j|$ vs f :

$$\alpha = \left| \frac{d \log |Z_j(f)|}{d \log f} \right| \quad \text{Équation 23}$$

Q est obtenu pour chaque fréquence à partir de la relation suivante :

$$Q = - \frac{1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha} \sin\left(\frac{\alpha \pi}{2}\right) \quad \text{Équation 24}$$

Dans le domaine basse fréquence, le CPE a été attribué à la capacité de la double couche. La capacité de double couche peut être déterminée à partir de la relation de Brug [167]:

$$C_{Brug} = Q^{1/\alpha} R_e^{(1-\alpha)/\alpha} \quad \text{Équation 25}$$

Dans le domaine de fréquence situé entre 50 et 3000 Hz, le CPE correspond au comportement capacitif de la couche d'oxydes. Dans le cas des couches d'oxydes type passives, le CPE est souvent attribué à une distribution type 3D des constantes de temps le long de l'axe normal à la surface du matériau.

Parmi les modèles décrivant le comportement électrochimique des interfaces alliage/film/solution, on peut considérer le modèle de loi puissance [168] qui est équivalent d'un point de vue électrique à une succession de circuits d'éléments de Voigt (R//C) le long de l'axe normal à la surface de l'électrode (*Figure 50*).

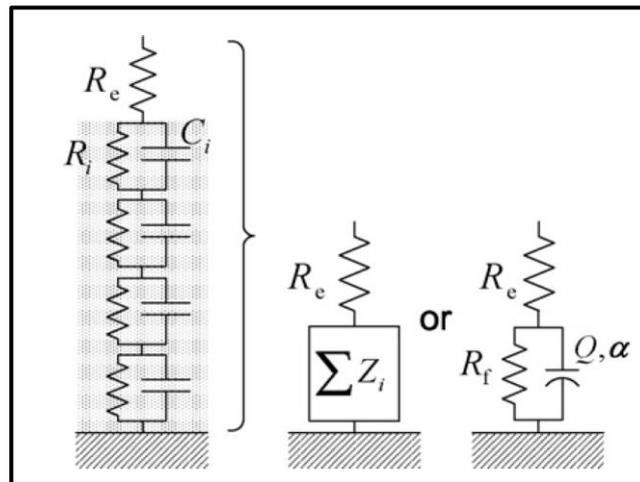


Figure 50 : Représentation schématique de la distribution normale des constantes de temps équivalent à un comportement CPE [168]

Le modèle en loi puissance suggère une variation de la résistivité de la couche d'oxydes sur l'ensemble de son épaisseur. En supposant une constante diélectrique homogène pour l'ensemble de la couche d'oxydes, la distribution de la résistivité à travers la couche d'oxydes suivant le modèle loi puissance s'exprime selon :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad \text{Équation 26}$$

Où ρ_0 et ρ_δ sont les résistivités aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/solution, ξ est la distance adimensionnelle normale à la surface du matériau ($\xi = \frac{x}{\delta}$), γ est une constante du modèle loi puissance reliée au paramètre α du CPE par la relation $\gamma = \frac{1}{1-\alpha}$. L'impédance du film peut ainsi être exprimée en fonction de la distribution de la résistivité au sein du film selon :

$$Z_{film} = g \int_0^1 \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j 2 \pi f \varepsilon \varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad \text{Équation 27}$$

Où g est une solution analytique évaluée dans [169] par :

$$g = 1 + 2,88 \gamma^{-2,375} \quad \text{Équation 28}$$

De plus le paramètre Q du CPE peut être relié aux paramètres du modèle loi puissance par la relation :

$$Q = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{1-\alpha}} \quad \text{Équation 29}$$

Par ailleurs, au potentiel de corrosion, les courants des contributions anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et le courant global est nul. Les impédances anodique Z_F^A et cathodique Z_F^C du processus faradique sont représentées en parallèle. La *Figure 51* représente le circuit électrique équivalent de l'impédance interfaciale à E_{corr} , où Z_{film} est l'impédance du film en série avec CPE_{dl} relatif à la capacité de double couche. Tous les deux sont en parallèle avec l'impédance faradique avec les contributions anodique et cathodique, et le tout est en série avec la résistance de l'électrolyte.

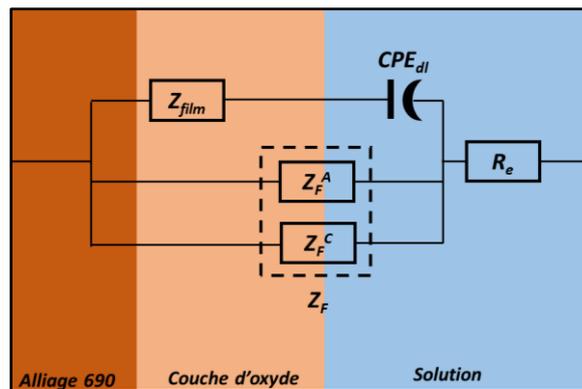


Figure 51 : Circuit équivalent de l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion E_{corr}

Afin de déterminer laquelle des deux contributions faradiques domine l'impédance au potentiel de corrosion, des mesures d'impédance à E_{corr} et à $E_{\text{corr}} \pm 50$ mV ont été réalisées pour les différents échantillons étudiés (*Figure 52*).

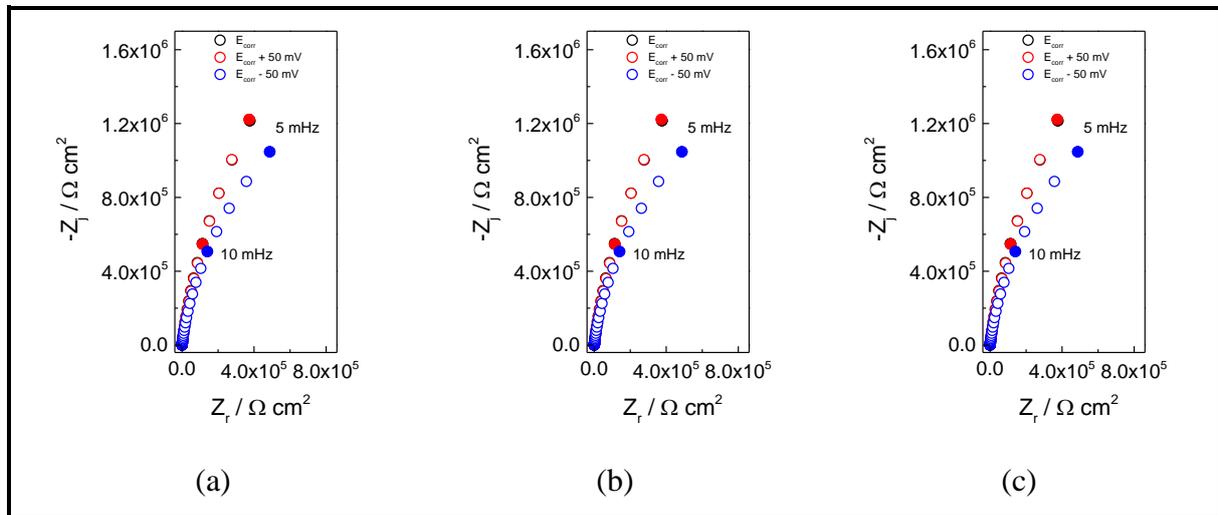


Figure 52 : Diagrammes d'impédance obtenus pour les matériaux étudiés (a) T1, (b) T2 et (c) T3, après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25 °C. Mesures effectuées à $E_{\text{corr}} - 50$ mV, E_{corr} et $E_{\text{corr}} + 50$ mV

Les mesures d'impédance dans la représentation de Nyquist sont similaires pour les trois échantillons. Les spectres enregistrés à E_{corr} et à $E_{\text{corr}} + 50$ mV se superposent parfaitement, alors que les mesures effectuées à $E_{\text{corr}} - 50$ mV décrivent un arc capacitif à plus faible diamètre. On conclut donc que l'impédance faradique mesurée à E_{corr} est dominée par la composante anodique qui traduit l'oxydation de l'alliage et la dissolution du film passif. De plus, les diagrammes d'impédance réalisés sur tout le domaine passif mettent en évidence un comportement très similaire entre la couche d'oxydes formée à E_{corr} et sur le domaine passif. Ainsi, le circuit électrique équivalent proposé pour décrire la couche d'oxydes formée dans le domaine passif, entre E_{corr} et -0,2 V/ESM est présenté sur la *Figure 53*. Sur cette figure, R_{tc} représente la résistance de transfert de charge associée avec la réaction d'oxydation de l'alliage et la dissolution du film passif.

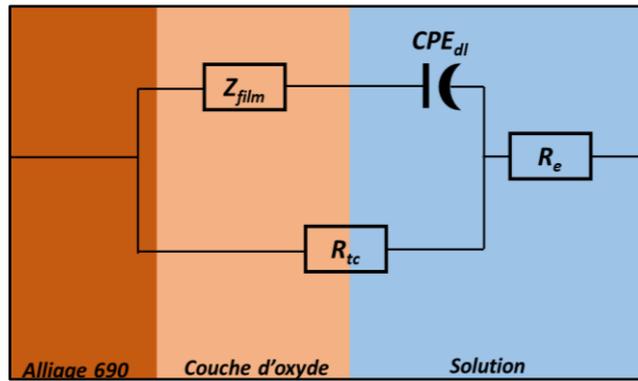


Figure 53 : Circuit équivalent de l'impédance interfaciale à E_{corr} et dans le domaine passif

3.1.3. Ajustement des diagrammes d'impédance

Le circuit électrique équivalent présenté dans la *Figure 53* a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux pour les différents échantillons étudiés aux différents potentiels. La *Figure 54* montre les diagrammes expérimentaux et ajustés pour les trois échantillons entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM. L'ajustement avec le circuit électrique équivalent est très satisfaisant pour toutes les mesures réalisées aux différents potentiels.

L'ajustement permet de déterminer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} (dans ce cas c'est également la résistance de polarisation) obtenue à basse fréquence. Les courbes ajustées de la *Figure 54* mettent en évidence l'augmentation du diamètre de la boucle capacitive avec l'augmentation du potentiel de formation de la couche d'oxydes et puis sa diminution à la fin du domaine passif ($-0,2$ V/ESM). Le *Tableau 14* présente les valeurs des paramètres obtenues à partir de l'analyse graphique et de l'ajustement, pour les différents tubes étudiés en fonction du potentiel de formation de la couche d'oxydes.

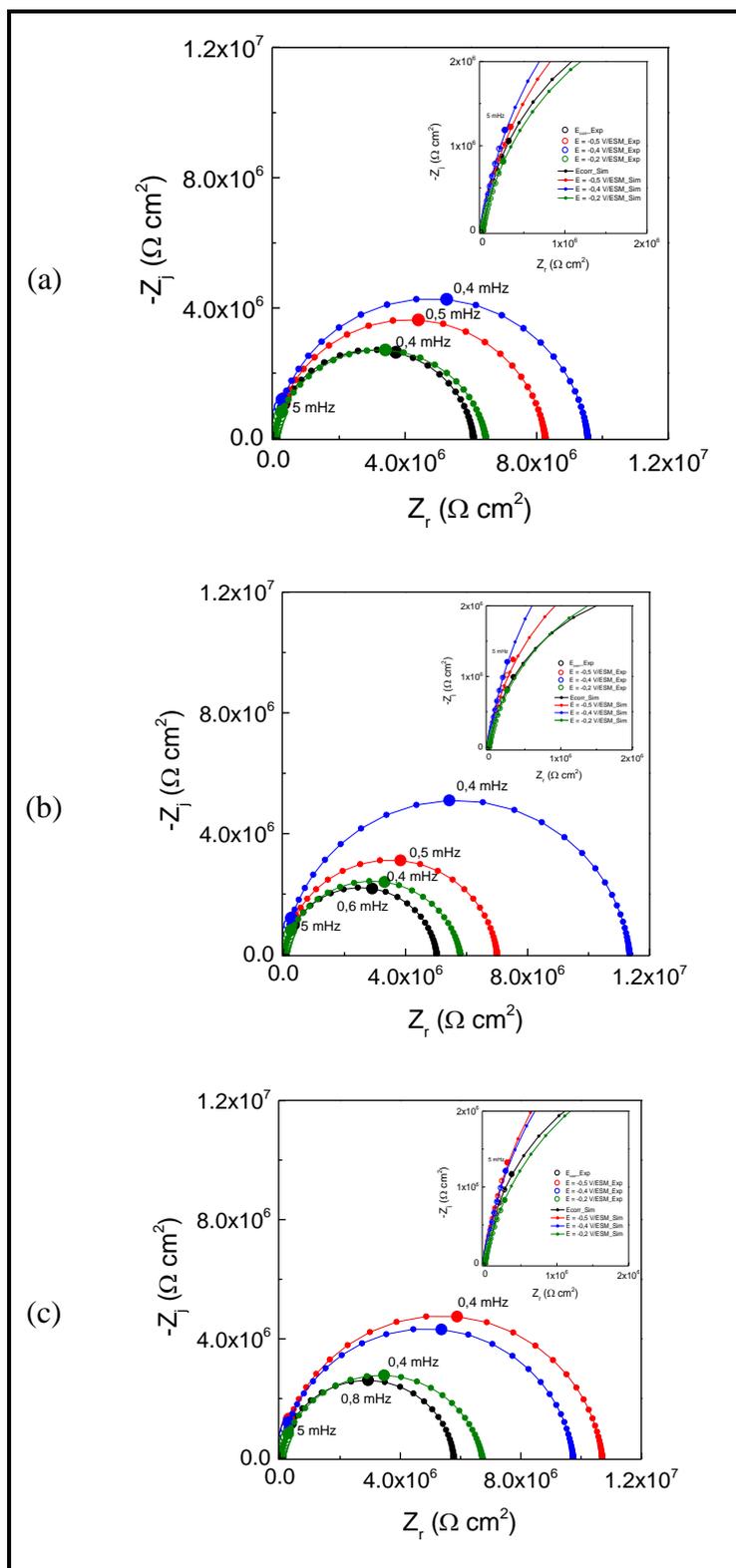


Figure 54 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et simulés (-•-) avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

Tableau 14 : Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les différents tubes étudiés

E (V/ESM)	Tube	R _c (Ω cm ²)	CPE _{dl}		C _{dl} (μF cm ⁻²)	CPE _{ox}		C _{ox} (μF cm ⁻²)	R _{tc} (Ω cm ²)
			α	Q (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ^α)		α	Q (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ^α)		
E _{corr}	T1	283	0,92	2,7 10 ⁻⁵	17,7	0,73	7,3 10 ⁻⁵	2,4	6,1 10 ⁶
	T2	295	0,91	2,7 10 ⁻⁵	16,7	0,70	8,4 10 ⁻⁵	2,2	5,0 10 ⁶
	T3	288	0,93	2,5 10 ⁻⁵	17,2	0,73	7,3 10 ⁻⁵	2,6	5,7 10 ⁶
-0,5	T1	314	0,91	2,3 10 ⁻⁵	14,1	0,72	6,4 10 ⁻⁵	2,2	8,2 10 ⁶
	T2	272	0,92	2,3 10 ⁻⁵	14,8	0,73	6,9 10 ⁻⁵	2,6	7,0 10 ⁶
	T3	304	0,92	2,2 10 ⁻⁵	14,2	0,73	6,1 10 ⁻⁵	2,5	10,7 10 ⁶
-0,4	T1	295	0,92	2,5 10 ⁻⁵	16,5	0,70	9,0 10 ⁻⁵	2,4	9,5 10 ⁶
	T2	281	0,93	2,5 10 ⁻⁵	17,2	0,72	7,8 10 ⁻⁵	2,6	10,3 10 ⁶
	T3	265	0,92	2,4 10 ⁻⁵	15,5	0,70	8,1 10 ⁻⁵	2,3	9,7 10 ⁶
-0,2	T1	320	0,88	3,1 10 ⁻⁵	16,5	0,70	8,3 10 ⁻⁵	2,4	6,4 10 ⁶
	T2	331	0,88	3,0 10 ⁻⁵	16,0	0,70	7,8 10 ⁻⁵	2,4	5,8 10 ⁶
	T3	329	0,88	2,8 10 ⁻⁵	14,8	0,70	7,8 10 ⁻⁵	2,3	6,7 10 ⁶

La capacité de la double couche déterminée à partir de la relation de Brug donne des valeurs de l'ordre de 15-20 μF cm⁻², ce qui correspond à la gamme de valeurs habituellement observées. La capacité de l'oxyde est déterminée aux alentours de 2,5 ± 0,2 μF cm⁻² sur tout le domaine passif. L'épaisseur de la couche d'oxydes ainsi formée à E_{corr} reste pratiquement constante sur tout le domaine passif.

La résistance de transfert de charge, donnent des valeurs de quelques MΩ cm². Même si une légère augmentation de R_{tc} est observée pour des valeurs de potentiel plus anodiques suivie d'une légère diminution à la fin du domaine passif, l'ordre de grandeur reste le même.

L'ajustement des diagrammes d'impédance en utilisant le circuit équivalent proposé sur la Figure 53 permet également de déterminer les valeurs de résistivités ρ₀ et ρ_δ de la couche d'oxydes aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/solution. Ces valeurs permettent d'obtenir le profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes pour les différents potentiels de formation du film (Figure 55). ρ₀, étant la résistivité à l'interface alliage/oxyde (ξ=0), la résistivité au sein de la couche d'oxyde diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur limite de ρ_δ correspondant à l'interface oxydes/solution (ξ=1).

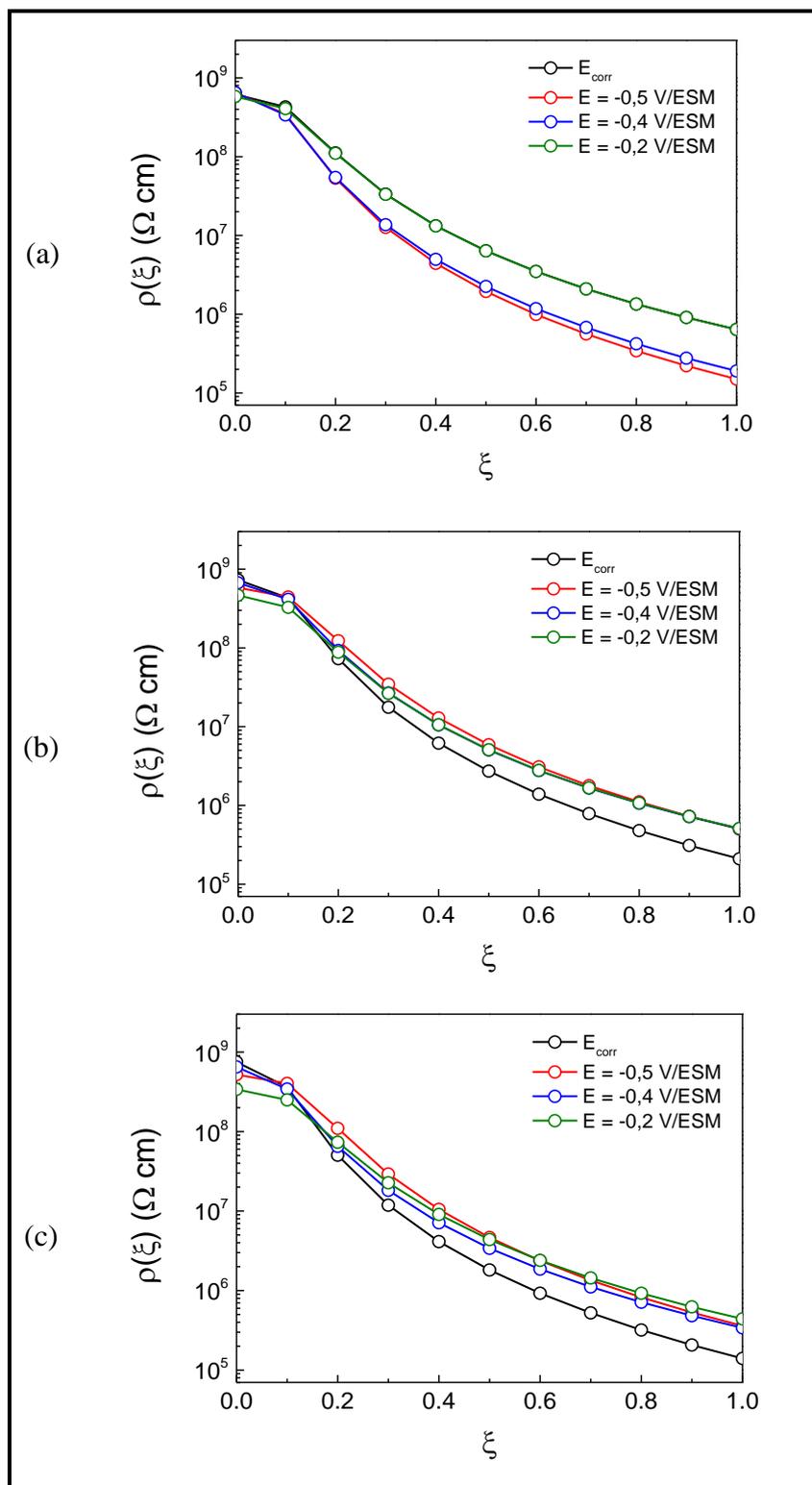


Figure 55 : Profils de résistivité au sein des couches d'oxydes des films passifs formés sur (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

Les profils de résistivité sont similaires pour les trois échantillons et pour tous les potentiels de formation de la couche d'oxydes. Ce résultat confirme encore une fois que les

propriétés sont identiques pour les couches d'oxydes formées à la surface des trois matériaux sur tout le domaine passif.

Conclusion

L'analyse des données d'impédance pour les trois tubes présentant un état de surface poli entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM montre un comportement que l'on peut décrire par deux CPE en série sur tout le domaine passif. Un modèle loi puissance a été proposé pour simuler la présence de la couche d'oxydes passive. Le circuit électrique ainsi proposé est constitué de l'impédance du film en série avec un CPE pour la double couche, les deux sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge relative à l'oxydation de l'alliage et la dissolution du film.

3.2. Application à l'état brut

L'intérêt d'étudier le comportement électrochimique des couches passives formées à la surface des tubes avec une surface interne brute est de pouvoir faire une extrapolation avec le comportement de l'alliage 690 dans le milieu primaire des REP.

3.2.1. Description des diagrammes d'impédance

La Figure 56 présente les diagrammes d'impédance après 15 h d'immersion en milieu borate pour les trois tubes étudiés avec une surface interne brute après 15h d'immersion à E_{corr} . Le potentiel de corrosion est similaire entre les trois tubes et vaut $-0,43 \pm 0,03$ V/ESM.

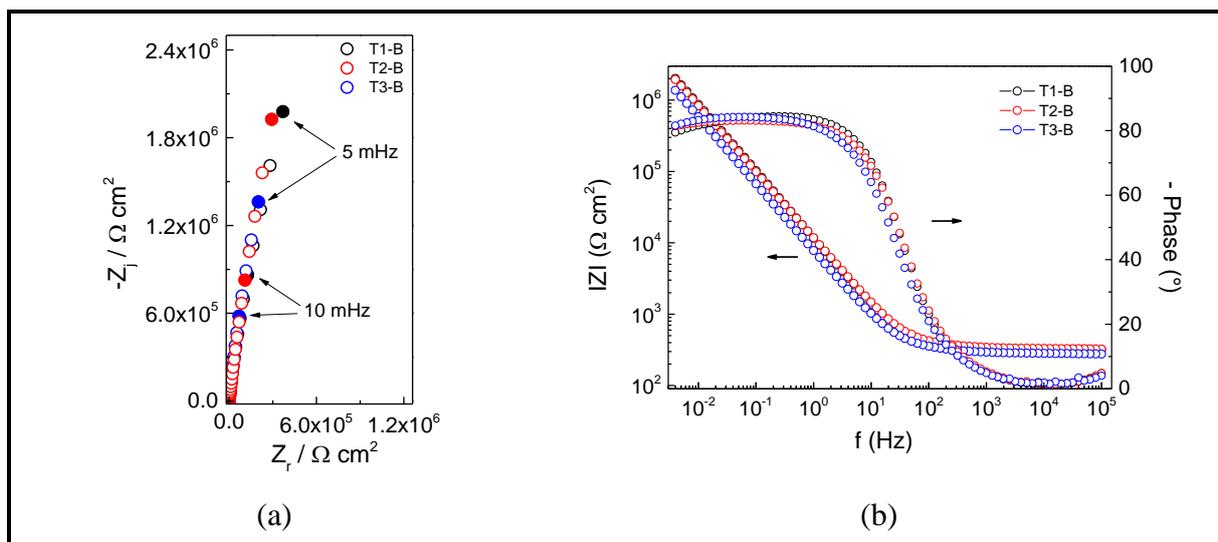


Figure 56 : Diagrammes d'impédance en représentation de (a) Nyquist et (b) de Bode obtenus avec les matériaux étudiés (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25 °C

Les diagrammes d'impédance présentent tous la même allure et décrivent un arc capacitif de grand diamètre. La représentation de Bode met en évidence une seule constante de temps visible en basse fréquence. Le module d'impédance est légèrement plus élevé pour les tubes T1 et T2 à faible fréquence (5 mHz) en comparaison avec T3. Dans un premier temps, ces mesures expérimentales montrent que le comportement électrochimique de la couche d'oxydes passive formée sur la surface brute de l'alliage 690 est assez similaire pour les types de tubes issus de différentes gammes de fabrication.

Les épaisseurs des couches d'oxydes ont été également estimées à partir des représentations de capacité complexe en évaluant la capacité à fréquence infinie. Le *Tableau 15* présente les épaisseurs ainsi déterminées. Les valeurs d'épaisseurs obtenues sont équivalentes pour les différents échantillons et se situent aux alentours de 6 nm.

Tableau 15 : Epaisseurs déterminées à partir des mesures d'impédance pour la couche d'oxydes formée à la surface brute des tubes étudiés après 15 h d'immersion à E_{corr}

Potentiel de formation de la couche d'oxydes (V/ESM)	Epaisseurs déterminées (nm)		
	T1	T2	T3
$E_{corr} = -0,43 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$

Des mesures d'impédance complémentaires à E_{corr} et à $E_{corr} \pm 50$ mV ont été réalisées pour les différents échantillons étudiés afin de déterminer laquelle des contributions, anodique et cathodique, domine l'impédance faradique (*Figure 57*).

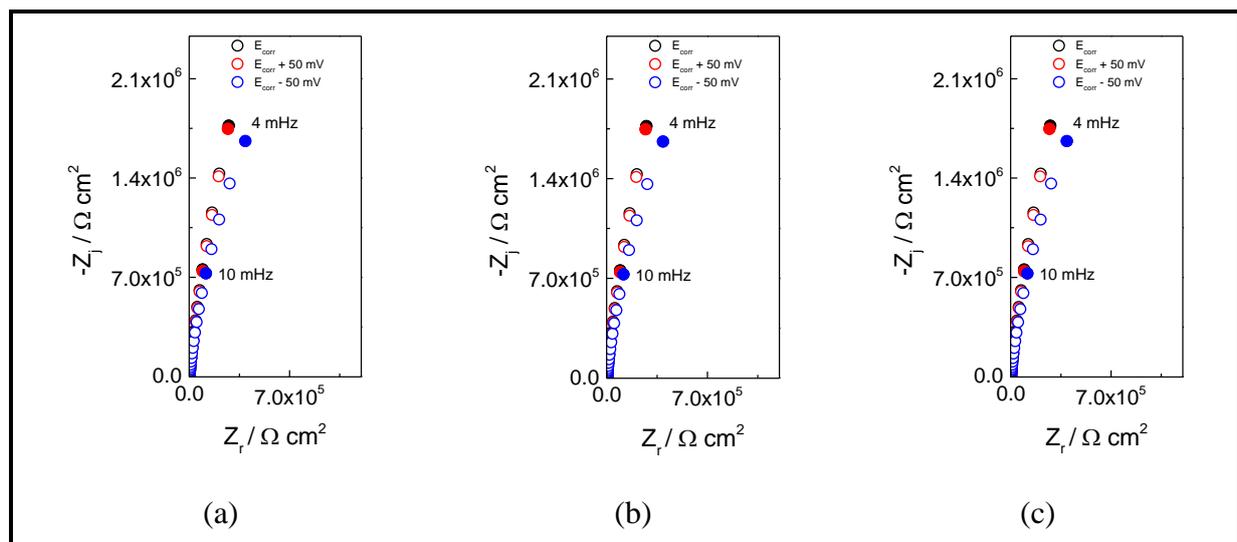


Figure 57 : Diagrammes d'impédance obtenus avec (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate (pH 9) à 25 °C. Mesures effectuées à $E_{corr} - 50 \text{ mV}$, E_{corr} et $E_{corr} + 50 \text{ mV}$

La représentation de Nyquist montre des résultats similaires pour les trois échantillons. Les spectres enregistrés à E_{corr} et à $E_{\text{corr}} + 50 \text{ mV}$ se superposent parfaitement, alors que les mesures effectuées à $E_{\text{corr}} - 50 \text{ mV}$ décrivent un arc capacitif à plus faible diamètre. Comme dans le cas des échantillons polis, on conclut que l'impédance faradique mesurée au potentiel de corrosion est dominée par la composante anodique.

La *Figure 58* présente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques et la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence pour les trois échantillons.

Cette représentation met en évidence deux domaines linéaires de pente inférieures à 1 en valeur absolue, entre 10^{-3} et 80 Hz et entre 80 et 3000 Hz. Les graphes de la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence mettent également en évidence deux plateaux avec des phases inférieures à 90° sur les deux domaines de fréquences décrits précédemment. On en déduit que le circuit équivalent proposé pour simuler le comportement interfacial des coupons polis est aussi adapté pour ajuster les mesures expérimentales pour les couches d'oxydes formées à la surface des matériaux à l'état brut.

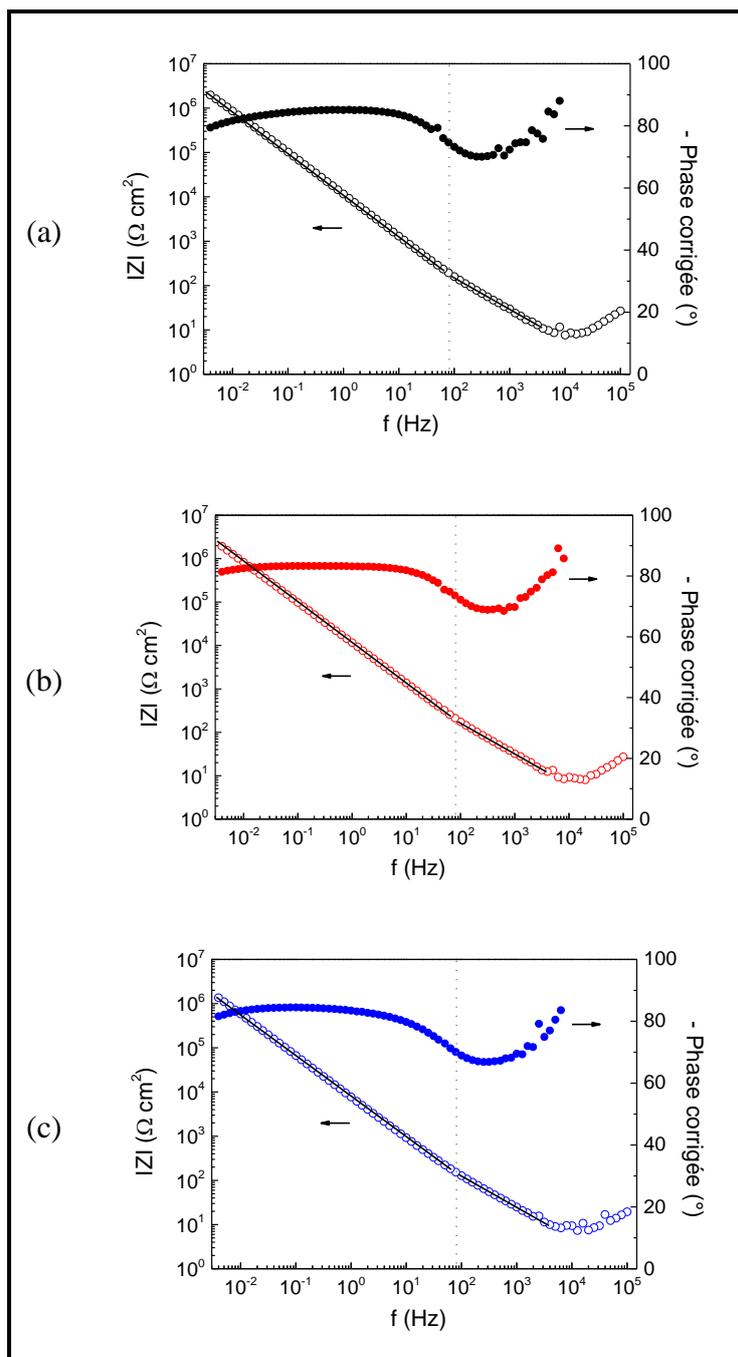


Figure 58 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

3.2.2. Ajustement des diagrammes d'impédance

La Figure 59 montre les diagrammes expérimentaux et ajustés pour les trois échantillons au potentiel de corrosion. L'ajustement est très satisfaisant ce qui permet de valider le modèle pour simuler l'interface électrochimique des tubes brutes.

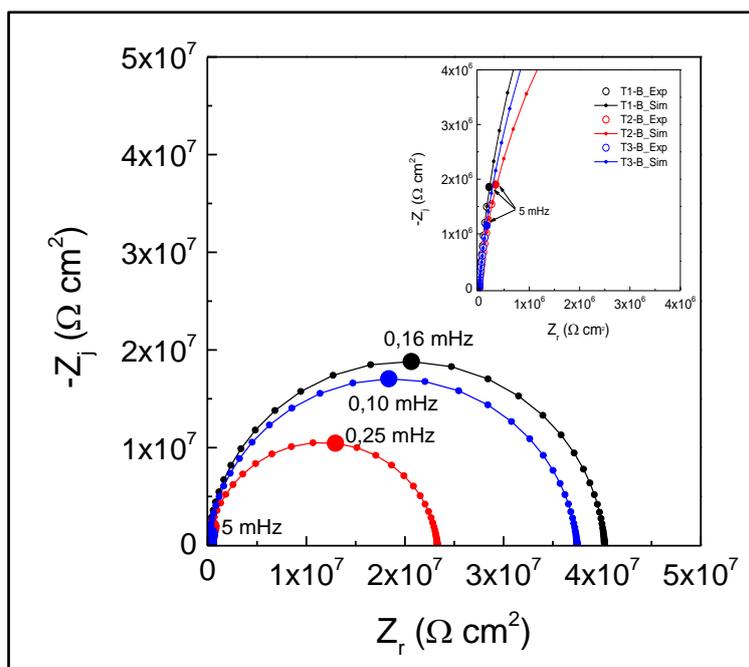


Figure 59 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes simulés (-•-) avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de T1-B, T2-B et T3-B après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Le Tableau 16 regroupe les valeurs des paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique et de la simulation par circuit électrique équivalent pour l'ajustement des diagrammes d'impédance.

Tableau 16 : Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les différents tubes étudiés

E (V/ESM)	Tube	R_e (Ω cm^2)	CPE_{dl}		C_{dl} (μF cm^2)	CPE_{ox}		C_{ox} (μF cm^2)	R_{tc} (Ω cm^2)
			α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ s^α)		α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ s^α)		
E_{corr}	T1	263	0,95	$1,8 \cdot 10^{-5}$	13,6	0,75	$5,9 \cdot 10^{-5}$	2,0	$4,0 \cdot 10^7$
	T2	305	0,93	$1,6 \cdot 10^{-5}$	11,0	0,78	$3,9 \cdot 10^{-5}$	2,2	$2,3 \cdot 10^7$
	T3	240	0,94	$2,8 \cdot 10^{-5}$	20,3	0,75	$7,2 \cdot 10^{-5}$	2,3	$3,7 \cdot 10^7$

La capacité de la double couche déterminée à partir de la relation de Brug donne des valeurs entre 10 et 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$, comme observé habituellement. Les capacités des couches d'oxydes sont équivalentes pour les trois échantillons (environ 2 $\mu\text{F cm}^{-2}$). Les variations observées pour la résistance d'électrolyte sont dues au positionnement relatif de l'électrode de référence et de l'électrode de travail qui varie d'une expérience à une autre. Cependant, cette

variation de R_e n'influence pas la détermination des autres paramètres du système électrochimique.

Enfin, on remarque que la capacité de l'oxyde présente quelques écarts entre les échantillons et que la valeur de R_{tc} de l'échantillon T2 est légèrement inférieure aux résistances de transfert de charge des échantillons T1 et T3. La *Figure 60* présente une analyse effectuée pour les 3 échantillons à partir de 7 mesures consécutives.

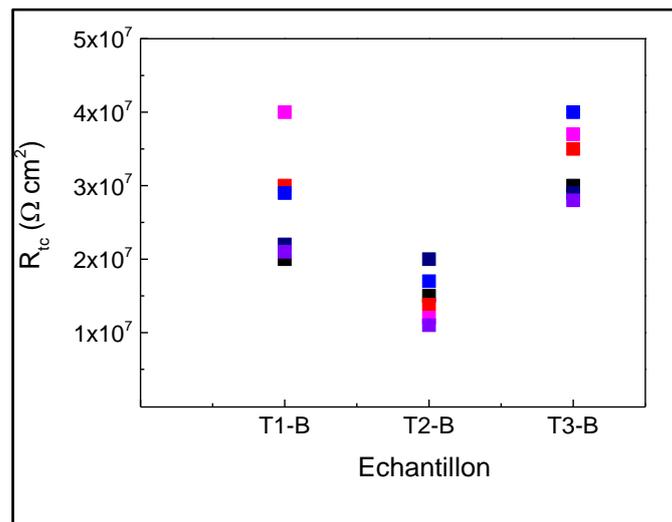


Figure 60 : Les valeurs de R_{tc} déterminées à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance pour 7 échantillons différents de chacun des trois tubes étudiés

Conclusion

L'analyse des résultats a permis de proposer un circuit électrique équivalent simple pour rendre compte de la réponse en impédance pour les différents tubes et les différentes préparations de surface. Les résultats expérimentaux ont montré que les trois tubes présentent des caractéristiques similaires. Seule la résistance de transfert de charge est légèrement plus faible pour T2 en comparaison avec T1 et T3.

4. Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude du comportement électrochimique des couches d'oxydes passives formées à la surface des alliages base nickel 690. Pour cela, des mesures d'impédance ont été réalisées principalement à E_{corr} en milieu tampon borate (pH 9) après 15 h d'immersion.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée pour deux échantillons de référence ayant une surface préalablement polie mécaniquement. Il a été montré

que ni le pH du milieu, ni l'augmentation de la température d'essai à 60°C, n'influençaient la réponse en impédance. Cependant, la couche d'oxydes formée en milieu acide (pH 5,3) a présenté un comportement électrochimique différent de celui de la couche d'oxydes formée en milieu borate (pH 9) lors de la passivation électrochimique. Ceci a été attribué à la dissolution préférentielle du Ni en milieu acide lors de l'anodisation du matériau conduisant à un enrichissement de la couche d'oxydes en Cr. C'est pourquoi, la suite de l'étude a été réalisée en milieu tampon borate pour la formation des couches d'oxydes.

L'influence de l'état de surface a été évaluée pour les deux tubes de référence avec trois états de surface différents : poli, brut et électropoli. Les courbes de polarisation à faible vitesse de balayage et stationnaires mettent en évidence un comportement anodique similaire pour les tubes ayant le même état de surface. Une densité de courant passif légèrement inférieure pour les états brut et électropoli a été observée par comparaison avec l'état poli. Les épaisseurs des films passifs à partir de la représentation de capacité complexe montrent des épaisseurs deux fois plus grandes pour l'état électropoli (12-15 nm) que pour les états poli et brut (5-6 nm). Ces épaisseurs ont été confirmées par des mesures de quantification d'oxygène par NRA.

Enfin, l'analyse des diagrammes d'impédance a mis en évidence deux comportements à angle à phase constante (CPE). Un circuit équivalent a été proposé : l'impédance du film passif (décrit par le modèle de loi puissance) est en série avec la capacité de double couche, le tout étant en parallèle avec une résistance de transfert de charge puis en série avec la résistance de l'électrolyte. Une analyse graphique des diagrammes expérimentaux est à l'origine de ce circuit. Le modèle proposé a permis un bon ajustement des diagrammes expérimentaux pour les différents états de surface.

Par ailleurs, il a été montré que pour un même état de surface, les tubes présentent un comportement électrochimique similaire en termes de réponse électrochimique, épaisseur de film passif, comportement anodique et profil de résistivité. Cependant, des disparités existent en fonction des traitements de surface appliqués aux échantillons.

La *Figure 61* présente un récapitulatif des diagrammes ajustés pour l'échantillon T1 avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15h d'immersion au potentiel de corrosion.

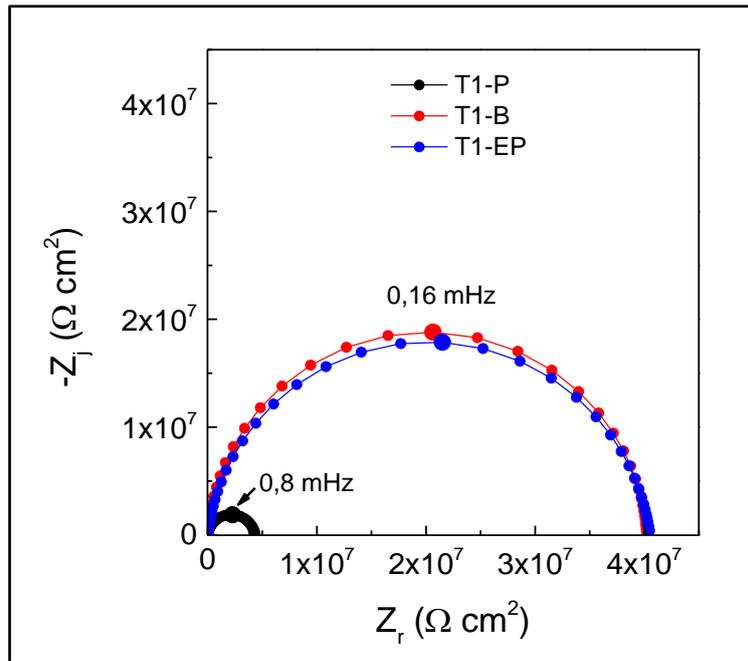


Figure 61 : Représentations de Nyquist des diagrammes d'impédance simulés avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de T1-B, T1-P et T1-EP après 15 h en milieu borate d'immersion à 25 °C

L'estimation des résistances de polarisation, correspondant à R_{tc} dans ce cas, met en évidence des R_{tc} équivalentes pour les échantillons brut et électropoli ($4 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$) qui sont cinq fois plus élevées que la valeur déterminée pour l'échantillon poli ($7 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$). D'un autre côté les épaisseurs déterminées pour les échantillons poli et brut sont similaires (5-6 nm) et deux fois inférieures aux épaisseurs estimées pour les échantillons électropolis (10-12 nm).

La fabrication des tubes inclut différentes étapes de traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1100 °C. Des travaux ont mentionné la formation du spinelle mixte de type chromite de nickel au sein des films passifs formés à la surface des alliages base nickel lors du traitement thermique des alliages [170] [171]. On peut donc supposer que l'oxyde natif formé à la surface de l'alliage 690 issu de fabrication contient des spinelles mixtes de type $\text{NiFe}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$. Le polissage mécanique conduit alors à l'élimination de l'oxyde natif et à la formation d'un film composé principalement d'oxydes et hydroxydes de Cr et de Ni.

Chapitre 4 : Caractérisation photoélectrochimique

Dans ce chapitre, les mesures de caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes formées à la surface de l'alliage 690 sont présentées. La caractérisation photoélectrochimique a été réalisée principalement avec des mesures de rendement quantique. Le dispositif expérimental disponible au LISE, utilisé pour effectuer ces mesures, a dû être remis à jour et adapté pour la caractérisation des films passifs d'épaisseurs nanométriques. La première partie de ce chapitre concerne l'étude du film passif formé à la surface du Ni pur, dans le but de valider le dispositif expérimental pour la photocaractérisation des films passifs formés par immersion dans la solution d'étude à la surface de l'alliage 690. Ensuite, les résultats de photocaractérisation des différents types de tubes (T1, T2 et T3) sont présentés. L'effet du potentiel de formation de la couche d'oxydes sur le type de semi-conduction des couches d'oxydes a été étudié, ainsi que l'effet de l'état de surface. L'attribution des énergies de gap, E_g , a été réalisée en se basant sur les travaux de la littérature (Chapitre 1). Des mesures de Mott-Schottky ont été également réalisées et discutées. Enfin des analyses XPS ont été réalisées afin de vérifier les résultats obtenus à partir de la photocaractérisation des films passifs.

1. Validation des mesures de rendement pour un état de référence : Ni pur

Le film passif formé à la surface du Ni pur a été formé pendant 15 h d'immersion en milieu borate (pH 9) à 25°C. Dans un premier temps, des mesures électrochimiques ont été réalisées afin de déterminer l'épaisseur du film mais également le comportement interfacial de la couche d'oxydes formée à la surface du Ni pur. Ensuite, les mesures de rendement quantique ont été effectuées. La comparaison des résultats obtenus pour E_g avec ceux mentionnés dans la littérature a permis de valider le dispositif expérimental pour l'étude et la caractérisation des films passifs formés à la surface de l'alliage 690.

Du Ni pur a été utilisé comme électrode de travail pour cette partie de l'étude. L'électrode de travail a été initialement recouverte d'une peinture cataphorétique isolante puis enrobée dans la résine époxy. Avant les mesures électrochimiques et photoélectrochimiques, la surface exposée a été polie au papier SiC 1200, nettoyée aux ultra-sons dans un bain d'eau distillée puis d'éthanol. La surface exposée est de 4,70 cm².

1.1. Mesures électrochimiques

La Figure 62 présente les diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist et de Bode, pour le nickel pur après 2 et 15 h d'immersion au potentiel de corrosion en milieu borate.

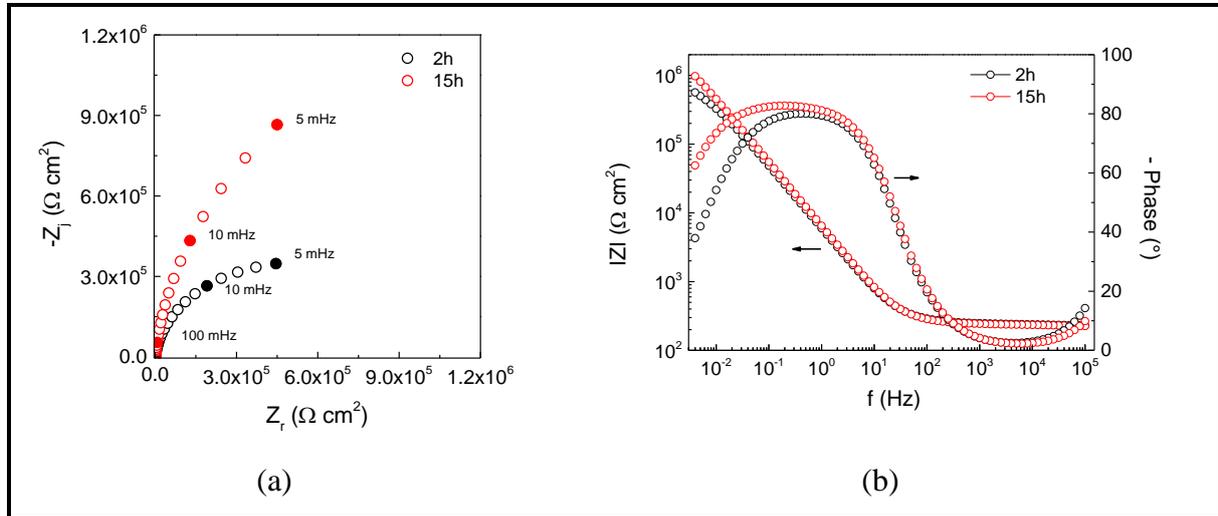


Figure 62 : Diagrammes d'impédance en représentation de (a) Nyquist et (b) Bode, pour le nickel pur après 2 et 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Les diagrammes d'impédance se présentent sous la forme d'un arc capacitif dont le diamètre augmente avec le temps d'immersion, ce qui traduit l'évolution de la couche d'oxydes passive à la surface du matériau. Les diagrammes de Bode mettent en évidence une seule constante de temps apparente dans le domaine basses fréquences et des résistances d'électrolyte équivalentes pour les deux temps d'immersion. Le redressement de la phase, sur le diagramme de Bode, avec le temps d'immersion est en accord avec l'augmentation du module de l'impédance à faible fréquence (5 mHz) sur le diagramme de Nyquist.

La Figure 63 présente en fonction de la fréquence la partie imaginaire de l'impédance en coordonnées logarithmiques et la phase après correction de la résistance de l'électrolyte, aux deux temps d'immersion 2 et 15 h.

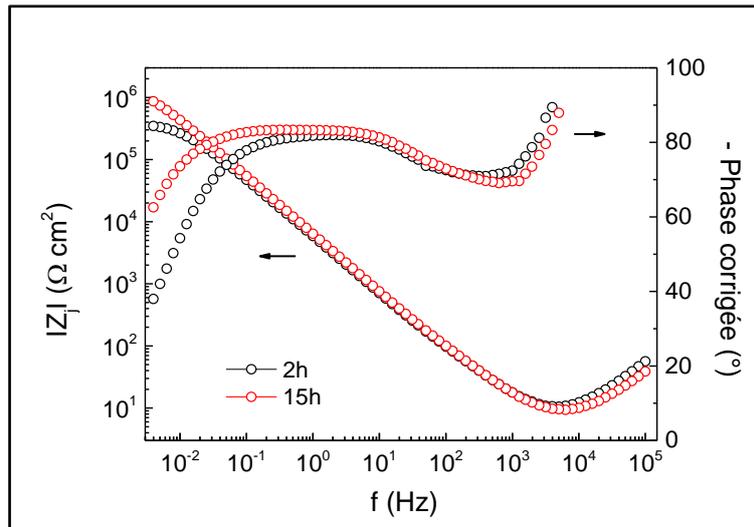


Figure 63 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour le Ni pur après 2 et 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence met en évidence deux parties linéaires de pentes inférieures à 1 en valeur absolue sur deux domaines de fréquence situés entre 0,03 et 30 Hz et entre 60 et 2000 Hz. Les graphes de la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence mettent également en évidence deux plateaux de valeur inférieure à 90° sur les deux domaines de fréquences décrits précédemment. Ceci montre l'existence de deux contributions en série de type CPE pour décrire l'interface électrochimique, en accord avec le circuit équivalent proposé dans le Chapitre 3 (Figure 53) pour simuler le comportement interfacial des échantillons (alliage 690). Ce modèle est donc utilisé pour analyser les mesures d'impédance réalisées avec le Ni pur afin de déterminer les paramètres influençant la formation de la couche d'oxydes.

D'un autre côté, les épaisseurs des couches d'oxydes aux différents temps d'immersion ont été également estimées à partir des représentations de la capacité complexe (Chapitre 3). Pour la détermination de l'épaisseur, la constante diélectrique ϵ du film passif a été prise avec une valeur égale à 11,9 [172]. Le Tableau 17 présente l'évolution en fonction du temps d'immersion de l'épaisseur de la couche d'oxydes et des différents paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique et de la simulation avec le circuit électrique équivalent proposé au Chapitre 3.

Tableau 17 : Evolution des paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour le Ni pur en fonction du temps d'immersion

Temps (h)	R_e (Ω cm^2)	CPE_{dl}		C_{dl} (μF cm^2)	CPE_{ox}		C_{ox} (μF cm^2)	δ (nm)	R_{tc} (Ω cm^2)
		α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ s^{α})		α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ s^{α})			
2	242	0,90	$3,2 \cdot 10^{-5}$	19,1	0,75	$7,6 \cdot 10^{-5}$	3,3	3,2	$7,5 \cdot 10^5$
15	236	0,92	$2,8 \cdot 10^{-5}$	18,4	0,76	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2,7	4,0	$2,6 \cdot 10^6$

La capacité de double couche a été déterminée à partir de la relation de Brug et donne des valeurs aux alentours $20 \mu\text{F cm}^{-2}$, ce qui est en accord avec la gamme de valeurs qui lui est habituellement attribuée dans la littérature. La capacité de l'oxyde est déterminée aux alentours de $3 \mu\text{F cm}^{-2}$ ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre de 3 à 4 nm. L'épaisseur estimée à partir des diagrammes de capacité complexe est en accord avec les épaisseurs habituellement mesurées pour les couches d'oxydes passives formées à la surface du Ni pur [173].

L'ajustement des diagrammes expérimentaux permet d'avoir accès à la résistance de transfert de charge par extrapolation des diagrammes d'impédance en basse fréquence. La valeur de R_{tc} au bout de 15 h d'immersion est trois fois plus importante que la valeur de R_{tc} après 2 h d'immersion, malgré une épaisseur de couche d'oxydes équivalente. L'augmentation du diamètre des boucles, conduisant à une valeur plus grande pour des temps d'immersion plus longs, traduit la formation d'une couche d'oxydes plus protectrice à la surface du Ni pur.

1.2. Mesures de rendement quantique

La caractérisation photoélectrochimique par des mesures de rendement quantique a été réalisée à E_{corr} après 15h d'immersion en milieu tampon borate. Le potentiel de corrosion du Ni pur au bout de 15 h d'immersion est de $-0,55 \pm 0,03 \text{ V/ESM}$. La Figure 64 présente le rendement quantique (η) mesuré en fonction de l'énergie du flux de photons incidents.

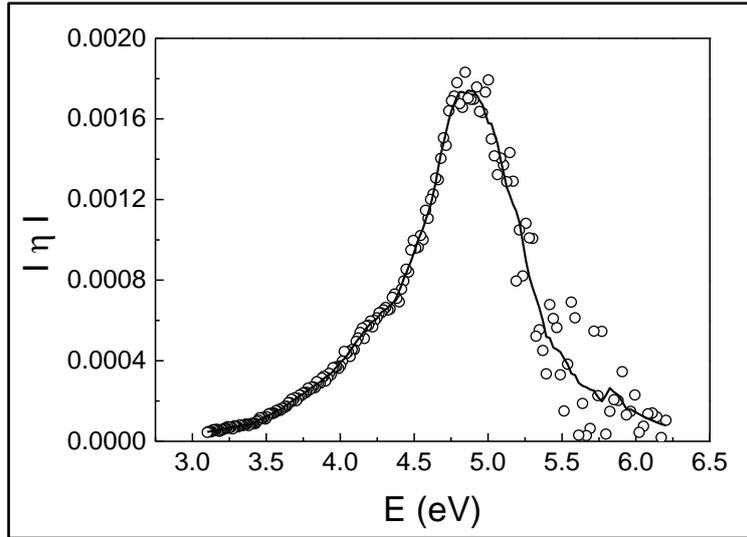


Figure 64 : Mesure de rendement quantique pour le Ni pur après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Le photocourant observé lors des mesures de rendement quantique est de signe négatif ce qui est indicatif de la présence d'un semi-conducteur de type p. Le graphe met en évidence une courbe présentant un pic principal vers 4,8 eV avec un épaulement à 4,2 eV.

L'analyse des courbes $\eta(h\nu)$ nécessite d'établir une relation entre le photocourant I_{ph} et le coefficient d'absorption optique $\alpha(h\nu)$ caractéristique du matériau. Pour cela, on considère classiquement la relation de Gärtner [174]:

$$I_{ph}(h\nu) = q \Phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha w}}{1 + \alpha L} \right] \quad \text{Équation 30}$$

Où Φ_0 représente le flux de photons incidents, $\alpha(h\nu)$ le coefficient d'absorption optique, L la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et w l'épaisseur de la zone de charge d'espace où est généré le photocourant. En première approximation, le produit αL peut être négligé devant 1 et l'exponentielle développée au premier ordre. La relation de Gärtner prend alors la forme simplifiée suivante :

$$I_{ph}(h\nu) = q \Phi_0 \alpha w \quad \text{Équation 31}$$

Sachant que le rendement quantique $\eta(h\nu)$ est égal au photocourant divisé par le flux de photons, soit $\eta(h\nu) = I_{ph}/q \cdot \Phi_0$, q étant la charge élémentaire, et compte tenu des expressions connues pour le coefficient d'absorption optique, on peut écrire :

$$\eta(h\nu) = \frac{I_{ph}}{q \Phi_0} = A w \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Équation 32}$$

Avec η le rendement quantique, A une constante, E_g l'énergie de la transition optique, et n le type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction au sein du semi-conducteur (direct pour $n=2$ et indirecte pour $n=1/2$). Dans le cas des films passifs de faibles épaisseurs, des transitions indirectes sont souvent considérées et n est pris égal à $1/2$.

La transformation linéaire du rendement quantique permet la décomposition des différentes contributions pouvant générer le photocourant sur tout le domaine d'énergie étudié afin de déterminer les différents gaps des oxydes semi-conducteurs formant le film. L'énergie de gap du semi-conducteur est déterminée à partir de l'intersection de la partie linéaire de la courbe $(\eta.E)^{1/2}$ en fonction de E avec l'axe des abscisses. La *Figure 65* présente la transformée linéaire suivant l'Équation 32 appliquée aux mesures de rendement quantique présentées dans la *Figure 64*.

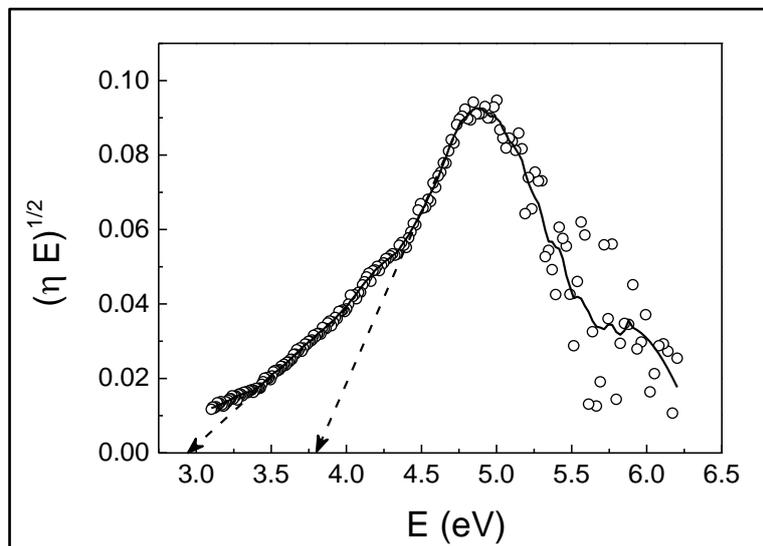


Figure 65 : Transformée linéaire de la courbe du rendement quantique de la Figure 64 pour la détermination des énergies de gap

Le graphe de $(\eta.E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie met en évidence deux contributions principales à 2,9 eV et 3,8 eV. Le film passif formé à la surface du Ni pur étant connu pour être composé d'oxydes et hydroxydes de Ni, la première contribution à 2,9 eV est attribuée à $Ni(OH)_2$ et celle à 3,8 eV attribuée à NiO. Ces deux valeurs sont en accord avec les résultats de la littérature pour les énergies de gap caractérisant le film passif formé à la surface du Ni pur [57] [86] [87] [88] [89] [90] [91] [92].

1.3. Mesures de Mott-Schottky

Des diagrammes de Mott-Schottky ont été également tracés après 15 h d'immersion en milieu borate du Ni pur dans le but de confirmer les mesures de rendement quantique. Des spectres d'impédance ont été mesurés sur tout le domaine passif entre 100 kHz et 100 Hz à chaque potentiel avec un pas de 50 mV. Les capacités ont été déterminées dans le domaine haute fréquence à partir des diagrammes de capacité complexe corrigés de la résistance d'électrolyte. La *Figure 66* montre la variation de C^{-2} en fonction du potentiel et la courbe de polarisation qui lui est associée.

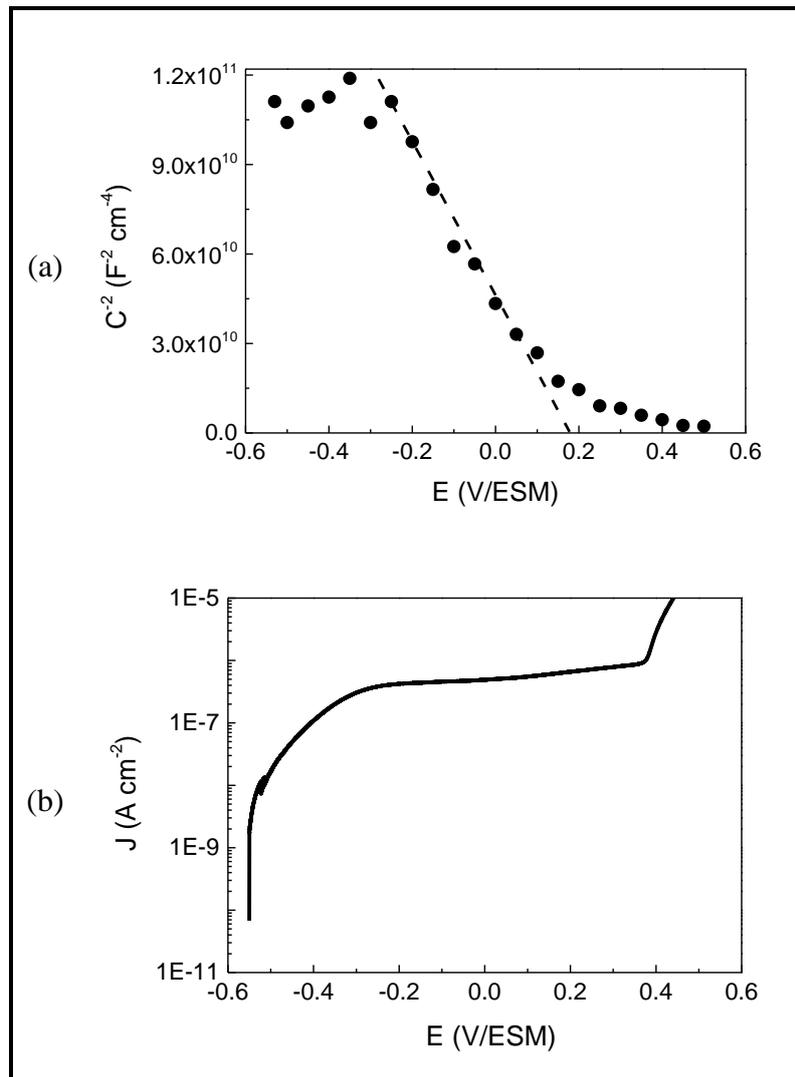


Figure 66 : Courbe (a) de Mott-Schottky et (b) potentiodynamique (vitesse de balayage = 0,1 mV/s), tracées sur le domaine anodique pour le Ni pur après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C

La courbe de Mott-Schottky met en évidence une droite de pente négative sur le domaine de potentiel située entre -0,35 et 0,2 V/ESM, ce qui confirme bien la présence de semi-conducteurs de type p au sein du film passif. L'extrapolation à $C^{-2}=0$ de la partie linéaire de la droite permet de renseigner sur la valeur du potentiel de bandes plates E_{BP} . Le potentiel de bandes plates ainsi déterminé est de l'ordre de 0,18 V/ESM, en accord avec la littérature pour l'oxyde de nickel, NiO [88] [175].

A partir de la relation de Mott-Schottky, le nombre de porteurs de charges peut être déterminé à partir de la pente de la droite décrite par la courbe de Mott-Schottky. Le nombre de porteurs de charges ainsi déterminé pour le Ni pur est de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Il est important de noter que la relation de Mott-Schottky a été établie pour des matériaux massifs et devient problématique dans le cas des films passifs de faibles épaisseurs ($< 5 \text{ nm}$). Khan et Schmickler [176] ont montré que la relation de Mott-Schottky peut rester valable pour les films passifs suivant la valeur du paramètre δ/L , où δ est l'épaisseur du film et L la longueur de Debye déterminée par la relation suivante :

$$L = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{kT}{q}\right)}{q N_D}} \quad \text{Équation 33}$$

Pour des valeurs de δ/L égales ou supérieures à 5, il est possible d'appliquer la relation classique de Mott-Schottky aux films passifs, et donc d'en extraire la densité de porteurs de charge ainsi qu'une estimation non biaisée de la valeur du potentiel de bandes plates.

L'épaisseur du film passif formé à la surface du Ni pur a été estimée aux alentours de 3-4 nm. La longueur de Debye, calculée à partir de la densité de porteurs de charge, correspond à 0,6 nm. Le rapport δ/L ainsi calculé donne des valeurs entre 5 et 6,6. Ceci justifie l'utilisation de la relation de Mott-Schottky pour la caractérisation du film passif formé à la surface du Ni pur.

Conclusion

L'étude du film passif formé à la surface du Ni pur a permis de valider le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de rendement quantique. L'épaisseur du film a été estimée à partir des diagrammes de capacité complexe aux alentours de 3-4 nm. Les énergies de gap déterminées expérimentalement ont été comparées avec les valeurs listées dans la littérature et ont été attribuées à NiO et Ni(OH)₂. Les mesures de Mott-Schottky ont confirmé la présence d'oxydes

semi-conducteurs de type p et le potentiel de bandes plates déterminé graphiquement confirme bien la présence de NiO au sein du film passif.

2. Caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes formées à la surface de l'alliage 690 à température ambiante

Les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées dans le but d'accéder à la composition des couches d'oxydes formées à la surface de l'alliage 690 à température ambiante. La nature des couches d'oxydes a été déterminée, dans un premier temps, à partir des valeurs des énergies de gap E_g , puis confirmées par des analyses XPS. L'effet du potentiel de formation de la couche d'oxydes sur le type de semi-conductivité a été étudié pour les tubes polis. Puis, l'effet de l'état de surface a été étudié après 15 h d'immersion au potentiel de corrosion.

2.1. Mesures de rendement quantique

Les mesures de rendement quantique sont présentées après l'application de la transformation linéaire ce qui permet de déterminer l'énergie de gap E_g des oxydes semi-conducteurs formant le film passif. Les transformées linéaires ont été réalisées en supposant une transition indirecte au sein des films passifs pour tous les échantillons. Tous les photocourants enregistrés étaient cathodiques, ce qui est indicateur de la présence de semi-conducteurs de type p au sein des films passifs. Les déterminations de rendement quantique sont issues d'une moyenne de 5 mesures consécutives réalisées avec trois échantillons différents.

2.1.1. Effet du potentiel

L'effet du potentiel de formation de la couche d'oxydes sur les caractéristiques photoélectrochimiques a été étudié avec les trois échantillons en alliage 690, T1, T2 et T3, avec une surface d'étude polie mécaniquement. La couche d'oxydes a été formée par polarisation anodique pendant 15 h aux potentiels de -0,6 ; -0,5 ; -0,4 et -0,2 V/ESM.

La *Figure 67* présente l'allure générale des courbes de transformée linéaire obtenues avec une transition indirecte à partir des mesures de rendement quantique pour les différents échantillons aux différents potentiels de formation du film. Les photocourants mesurés sont faibles ($< \text{nA/cm}^2$), mais correspondent aux ordres de grandeur rapportés dans les travaux de

photocaractérisation des films passifs d'épaisseurs nanométriques formés à la surface des aciers inoxydables et des alliages base Ni [177] [175] [116].

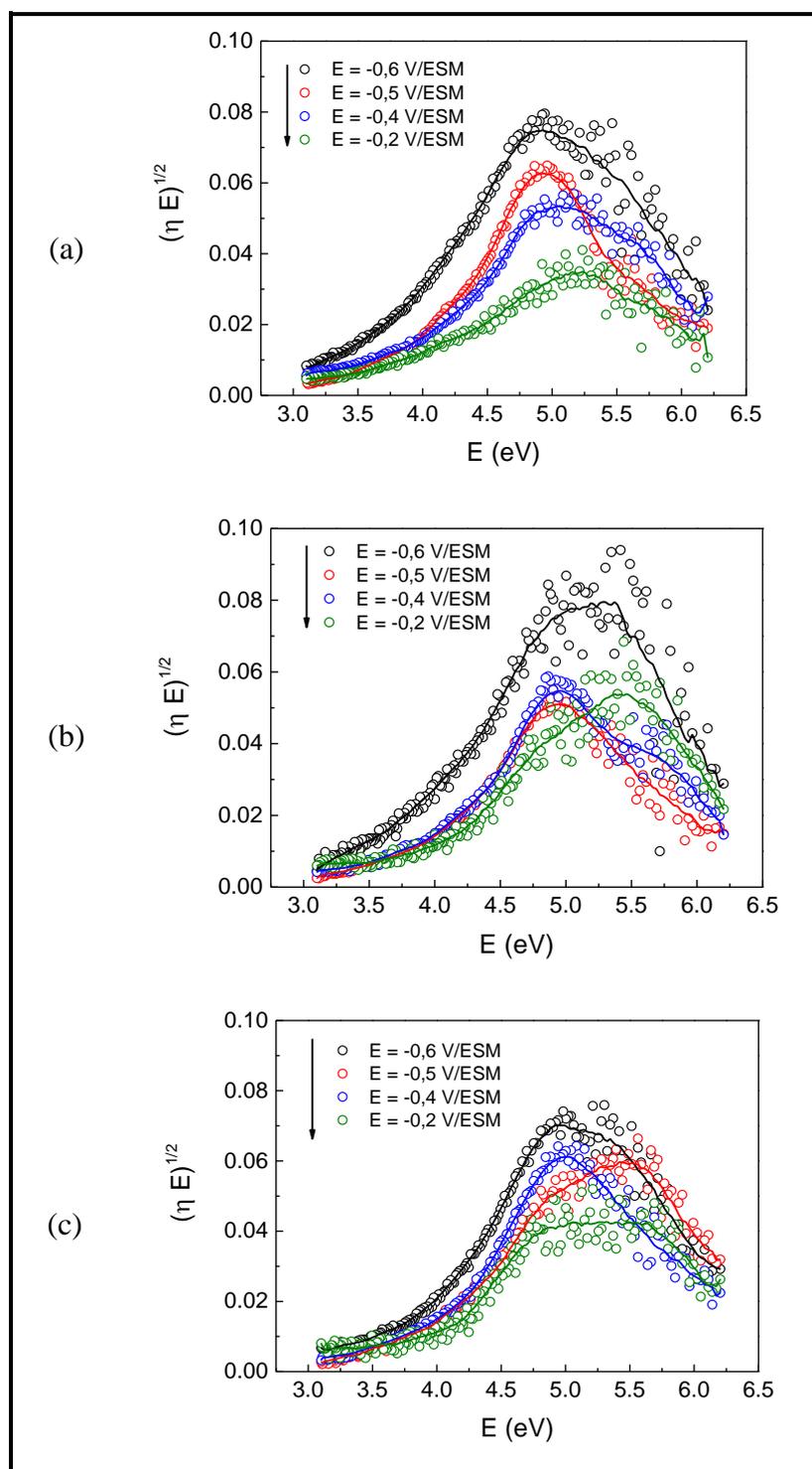


Figure 67 : Courbes de transformée linéaire des mesures de rendement quantique pour les échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3 avec une surface polie après 15 h de polarisation aux potentiels anodiques entre -0,6 et -0,2 V/ESM en milieu borate à 25°C

Les courbes obtenues à partir de la transformée linéaire des mesures de rendement quantique présentent une allure similaire pour les différents échantillons aux différents potentiels de formation de la couche d'oxydes. Les courbes montrent différentes contributions et un pic intense vers 5,0 eV. La région à partir de laquelle les énergies de gap ont été déterminées correspond à la partie basse énergie comprise entre 3 et 5 eV. Au delà de 5 eV, la faible intensité du photocourant ainsi que les effets de décharge de la lampe xénon rendent difficile l'analyse de cette partie très bruitée de la réponse. De plus, aucune contribution notable n'a été enregistrée dans ce domaine d'énergie

On note également que l'intensité de la contribution principale de la réponse photoélectrochimique (pic vers 5 eV) diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué pour la formation de la couche d'oxydes. Les *Figure 68*, *Figure 69* et *Figure 70* présentent l'évolution des énergies de gap déterminées à partir des transformées linéaires des mesures de rendement quantique en fonction du potentiel de formation de la couche d'oxydes, dans le domaine d'énergie situé entre 2,5 et 5 eV.

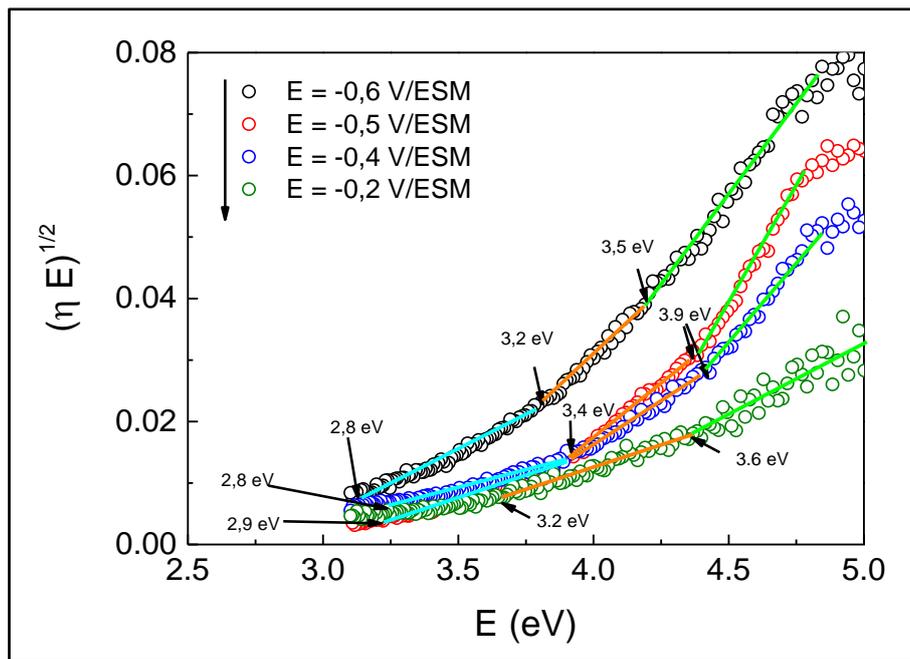


Figure 68 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T1-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif

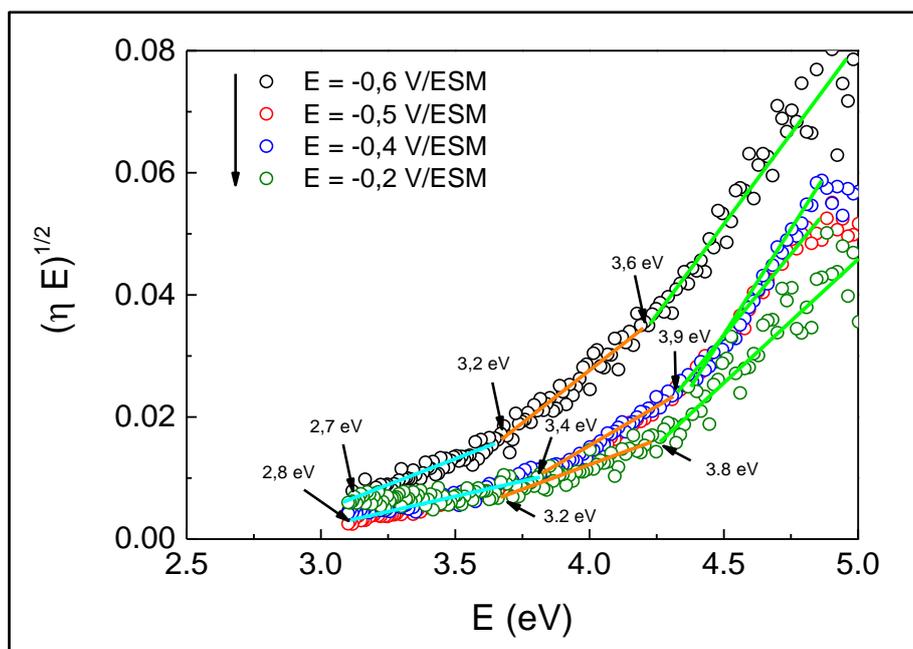


Figure 69 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T2-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif

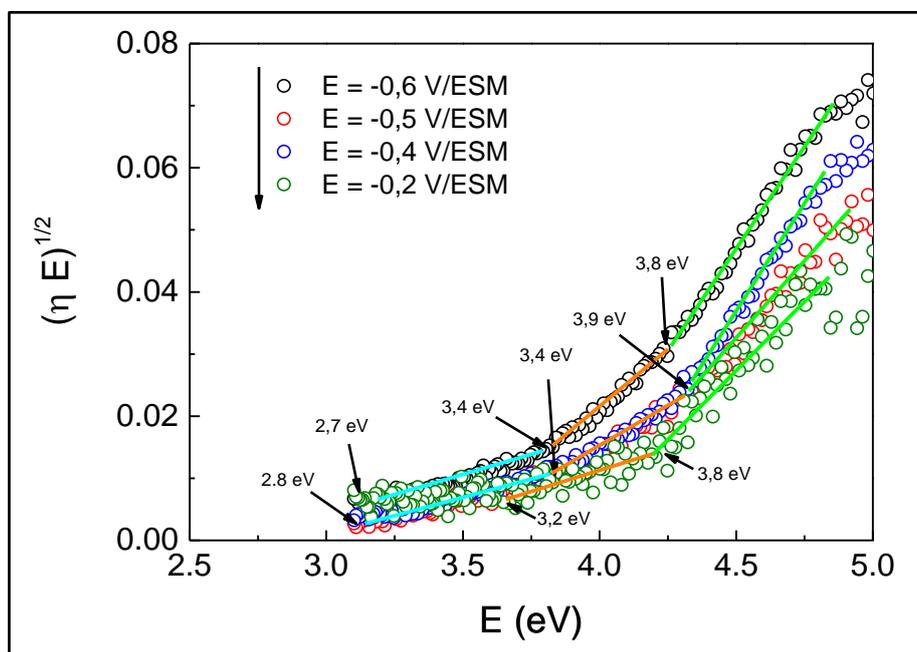


Figure 70 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T3-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif

Toutes les courbes présentent trois contributions principales. Le *Tableau 18* rassemble les valeurs des énergies de gap en fonction des potentiels appliqués pour les différents échantillons. L'incertitude de détermination des valeurs de E_g est de l'ordre de 3%.

Tableau 18 : Récapitulatif des énergies de gap E_g déterminées à partir des transformées linéaires en fonction du potentiel de formation de la couche d'oxydes

E (V/ESM)	Contribution 1 C_1 (eV)			Contribution 2 C_2 (eV)			Contribution 3 C_3 (eV)		
	T1-P	T2-P	T3-P	T1-P	T2-P	T3-P	T1-P	T2-P	T3-P
-0,6	2,8	2,7	2,7	3,2	3,2	3,4	3,6	3,6	3,8
-0,5	2,8	2,8	2,8	3,4	3,4	3,4	3,9	3,9	3,9
-0,4	2,9	2,8	2,8	3,4	3,4	3,4	3,9	3,9	3,9
-0,2	-	-	-	3,2	3,2	3,2	3,6	3,8	3,8

Pour chaque contribution, les différents échantillons présentent des valeurs assez proches aux alentours de $2,7 \pm 0,1$ eV pour C_1 , $3,3 \pm 0,1$ eV pour C_2 et $3,8 \pm 0,2$ eV pour C_3 . On note également que la contribution C_1 n'a pas pu être déterminée quand le potentiel de formation de la couche d'oxydes est élevé (-0,2 V/ESM).

L'énergie de gap déterminée aux alentours de 3,9 eV a été attribuée à l'oxyde de nickel NiO dont l'énergie de gap est située entre 3,7 et 4,0 eV. Par conséquent, la contribution la plus intense C_3 renseigne sur la présence de NiO au sein du film passif.

La valeur de 3,5 eV est habituellement attribuée à l'oxyde de Cr, Cr_2O_3 . Différents travaux mentionnent que l'énergie de gap du Cr_2O_3 peut être influencée par les conditions expérimentales de la formation de la couche d'oxydes conduisant à des valeurs de gaps situées entre 3,0 et 3,5 eV. La contribution C_2 est ainsi attribuée à la présence de l'oxyde de Cr au sein du film passif.

La contribution C_1 est moins évidente à déterminer, mais on note bien sa diminution avec l'augmentation du potentiel de formation de la couche d'oxydes. Cette contribution donne des valeurs aux alentours de $2,7 \pm 0,1$ eV et a été attribuée aux hydroxydes de Ni et Cr. L'hydroxyde de Ni ($Ni(OH)_2$) a une largeur de bandes interdites E_g vers $3,05 \pm 0,1$ eV. L'hydroxyde de Cr donne également des valeurs de E_g assez proches de celles de $Ni(OH)_2$ situées entre 2,5 et 3,0 eV. L'origine de cette contribution C_1 peut donc provenir de la présence mixte des hydroxydes de Ni et/ou de Cr.

En comparaison avec les courbes potentiodynamiques présentées dans le Chapitre 3, le potentiel de -0,2 V/ESM correspond à la limite du palier passif et le début du pic d'activation du Cr au sein de la couche d'oxydes. Les travaux de Jang *et al.* [82] ont mis en évidence à partir des études de photoélectrochimie la présence d'oxydes et d'hydroxydes de Cr et de Ni au sein des films passifs formés à la surface de l'alliage 690. Les auteurs ont également observé la diminution de ces contributions lors de l'application de potentiels très anodiques pour la formation de la couche d'oxydes.

Par ailleurs, dans les travaux de Jang *et al.* [84] menés sur le Ni pur en milieu borate, il a été montré que la contribution associée à l'hydroxyde de nickel s'aplatit en appliquant un potentiel anodique de 0,2 V/ECS (-0,21 V/ESM) et que seulement la contribution associée à NiO persiste. Ils expliquent l'aplatissement de la contribution de Ni(OH)₂ par la valeur du potentiel de bandes plates de l'hydroxyde qui serait atteint à ce potentiel de formation de la couche d'oxydes.

Plusieurs auteurs ont également étudié le comportement semi-conducteur du film passif formé à la surface du Cr pur et ont observé la diminution de la photo-contribution du Cr(OH)₃ lors de l'application de potentiel anodique pour la formation du film passif [94] [178]. L'application d'un potentiel anodique induit une diminution de la courbure des bandes d'énergie de l'hydroxyde dont le potentiel de bandes plates est situé vers -0,2 V/ESM [178].

Conclusion

La photocaractérisation des couches d'oxydes formées aux différents potentiels anodiques du palier passif à la surface de l'alliage 690 (surface polie) montre la présence d'oxydes et d'hydroxydes de Cr et de Ni au sein de la couche d'oxydes. L'attribution des énergies de gap a été réalisée principalement par comparaison aux données existant dans la littérature. Il a été également mis en évidence que l'application de potentiel anodique conduit à l'aplatissement des photo-contributions des hydroxydes de Ni et de Cr. Plusieurs travaux suggèrent que la diminution de ces contributions avec l'augmentation du potentiel est due à la diminution de la région de charge d'espace compte tenu de la valeur du potentiel de bandes plates des composés hydroxydes.

2.1.2. Effet de l'état de surface

L'effet de l'état de surface sur le comportement à la corrosion des couches d'oxydes passives a été vérifié dans un premier temps par des mesures d'impédance électrochimique.

Ceci a fait l'objet du Chapitre 3. Au niveau de cette partie, la photocaractérisation des couches d'oxydes formées à la surface des trois échantillons étudiés avec une surface polie au papier SiC et brute de fabrication est présentée. Les couches d'oxydes ont été caractérisées après 15 h d'immersion au potentiel de corrosion en milieu tampon borate. La *Figure 71* montre les différentes contributions déterminées à partir des graphes de la transformée linéaire des mesures de rendement quantique sur le domaine d'énergie entre 3 et 6 eV pour les 3 types de tubes avec deux états de surface poli et brut.

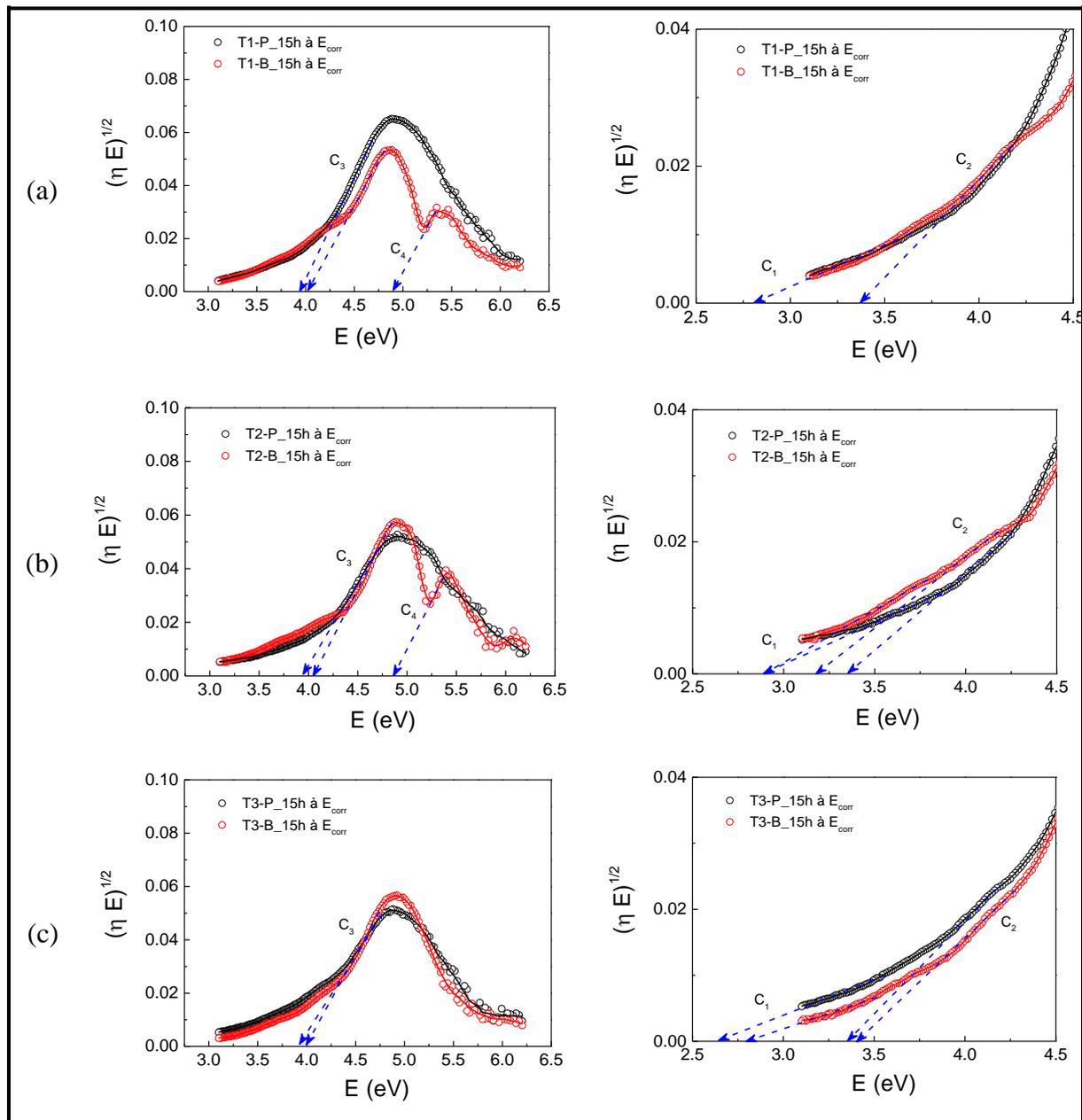


Figure 71 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique en énergie obtenus pour les échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec des surfaces polies et brutes après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Pour tous les échantillons, la photocaractérisation en énergie révèle la présence d'une contribution principale présentant le maximum de photocourant quel que soit l'état de surface étudié. Il s'agit de la contribution C_3 dont les valeurs sont comprises entre 3,9 et 4,0 eV. Cette contribution correspond à la présence de l'oxyde NiO au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des alliages en 690, dont l'énergie de gap est située entre 3,7 et 4,0 eV.

Dans la région de plus basses énergies, entre 3,0 et 4,5 eV, deux contributions mineures ont été également déterminées pour tous les échantillons quel que soit l'état de surface étudié. Il s'agit de C_1 dont les valeurs sont de l'ordre de 2,7-2,8 eV et C_2 de valeurs situées entre 3,2 et 3,4 eV. Il est important de mentionner que la détermination des énergies de gap dans la région de basse énergie et à partir de contributions mineures est moins évidente étant donné la faible quantité de photocourant mesuré.

Par analogie avec l'analyse faite dans le paragraphe précédent, la contribution C_1 est attribuée à la présence des hydroxydes de Ni et de Cr et C_2 à la présence d'oxydes de chrome Cr_2O_3 au sein de la couche d'oxydes.

Les *Figure 71* (a) et (b) mettent en évidence la présence d'une quatrième contribution aux alentours de 4,8 eV. Cette contribution a été uniquement mesurée pour l'état de surface brut des deux échantillons étudiés T1 et T2. L'échantillon T3 avec un état de surface brut présente des photocaractéristiques très similaires à celles de l'état de surface poli. Cette 4^{ème} contribution C_4 , déterminée avec une transition indirecte, a été attribuée à la présence du spinelle mixte de type chromite de nickel $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$.

Marchetti a mis en évidence expérimentalement par des mesures de photoélectrochimie l'énergie de gap pour le spinelle mixte de type $NiCr_2O_4$ formée à la surface de l'alliage Ni-30Cr à l'air et à 900°C. Il lui a attribué une énergie de gap située entre 4,1 et 4,3 [35]. La photocaractérisation de l'alliage 690 a montré la présence d'une contribution associée au spinelle mixte avec une énergie de gap vers 4,4-4,5 eV. Ils supposent que la substitution du Ni par le Fe dans la structure spinelle conduit au déplacement de l'énergie de bandes interdites vers des valeurs plus élevées. En effet, certains travaux de la littérature mentionnent une valeur de E_g aux alentours de 5,0 eV pour le spinelle ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ [53] [55] [179]. Ceci peut expliquer le déplacement de l'énergie de gap vers des valeurs plus élevées dans le cas des spinelles mixtes de type $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$ par rapport à celles enregistrées pour les chromites de nickel.

Le *Tableau 19* est un récapitulatif des valeurs de E_g déterminées à partir des courbes de transformées linéaires des données de rendement quantique pour les trois tubes étudiés avec les différents états de surface : poli et brut.

Tableau 19 : Energies de gap déterminées à partir de la photocaractérisation des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons en alliage 690

Echantillon	Etat de surface	C ₁ (eV)	C ₂ (eV)	C ₃ (eV)	C ₄ (eV)
T1	P	2,8	3,3	3,9	-
	B	2,8	3,3	4,0	4,8
T2	P	2,8	3,3	3,9	-
	B	2,8	3,2	4,0	4,8
T3	P	2,7	3,3	3,9	-
	B	2,8	3,4	4,0	-

Conclusion

La photocaractérisation du film passif formé à la surface de l'alliage 690, avec une surface polie, a montré que le film se compose principalement de NiO, Cr₂O₃ et des hydroxydes mixtes de Ni et de Cr. La photo-contribution des hydroxydes diminue lors de l'application de potentiels anodiques pour la formation de la couche d'oxydes. Pour les échantillons avec une surface brute, les mesures de rendement quantique ont mis en évidence une composition similaire avec la présence d'une contribution supplémentaire vers 4,8 eV observée uniquement à la surface des échantillons T1 et T2. Ce gap a été attribué au spinelle mixte de type Ni_(1-x)Fe_xCr₂O₄

2.2. Analyses de Mott-Schottky

Les mesures de Mott-Schottky permettent de renseigner sur les propriétés semi-conductrices d'un matériau massif et sont souvent appliquées aux films passifs. Elles nécessitent la détermination de la capacité du film à différents potentiels. La procédure utilisée dans le cadre de notre étude a consisté à mesurer l'impédance interfaciale entre 100 kHz et 100 Hz à chaque potentiel entre -0.5 et 0,4 V/ESM, avec un pas de 50 mV. La capacité du film a été déterminée à partir des représentations en capacité complexe, comme expliqué précédemment. L'effet du potentiel de formation de la couche d'oxydes ainsi que son état de surface ont été étudié après 15 h d'immersion.

2.2.1. Effet du potentiel

L'effet du potentiel de formation de la couche d'oxydes sur le nombre de porteurs de charges a été étudié par des analyses de Mott-Schottky avec les trois échantillons en alliage 690, T1, T2 et T3, ayant une surface d'étude polie mécaniquement. Les couches d'oxydes ont été formées par polarisation anodique pendant 15 h d'immersion aux potentiels suivants : -0,5 ; -0,4 et -0,2 V/ESM. La *Figure 72* présente les diagrammes de Mott-Schottky montrant la variation de C^{-2} en fonction du potentiel.

Les courbes présentent des allures similaires pour tous les échantillons aux différents potentiels de formation de la couche d'oxydes. Entre E_{corr} et -0,2 V/ESM, les courbes font apparaître une droite de pente négative caractéristique d'un comportement d'un semi-conducteur de type p. Dans le domaine de potentiel situé au delà de 0,2 V/ESM, une deuxième droite, de pente positive, est caractéristique d'un comportement de type n. Les courbes de Mott-Schottky ainsi obtenues suggèrent la coexistence de deux types de semi-conductivité au sein du film passif formé aux potentiels anodiques du palier passif.

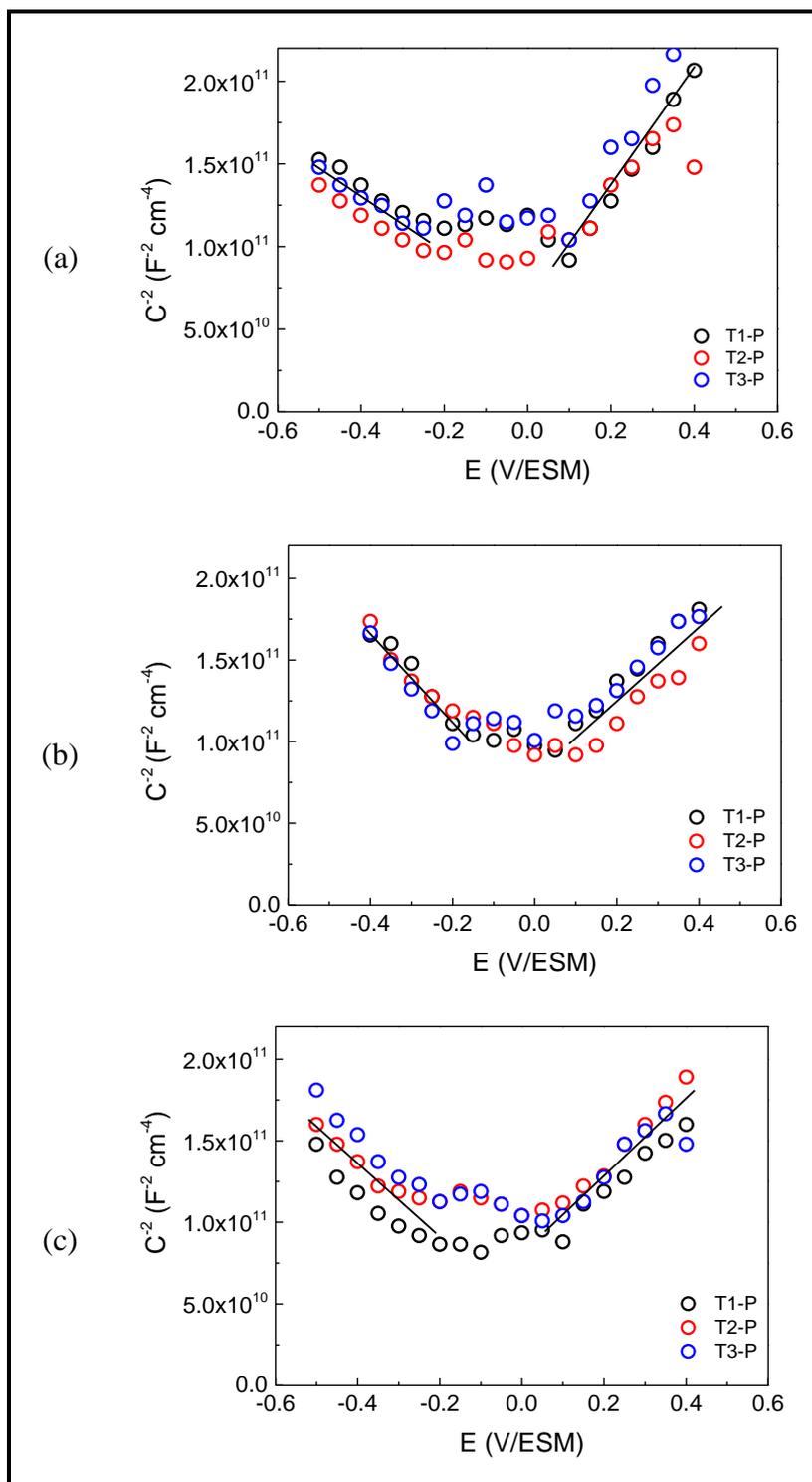


Figure 72 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons T1, T2 et T3 avec une surface polie après 15 h d'immersion aux potentiels de (a) -0,5 V/ESM, (b) -0,4 V/ESM et -0,2 V/ESM en milieu borate à 25°C

A partir des pentes des deux parties linéaires des courbes, le nombre de porteurs de charges peut être calculé. Pour un semi-conducteur de type p, les porteurs de charge sont des accepteurs N_A et consistent dans des lacunes de métal et/ou de l'oxygène interstitiel. Pour un

semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont des donneurs N_D provenant de défauts ponctuels comme des lacunes d'oxygène et/ou des cations interstitiels métalliques. La *Figure 73* présente l'évolution du nombre de porteurs de charge en fonction du potentiel de formation de la couche d'oxydes.

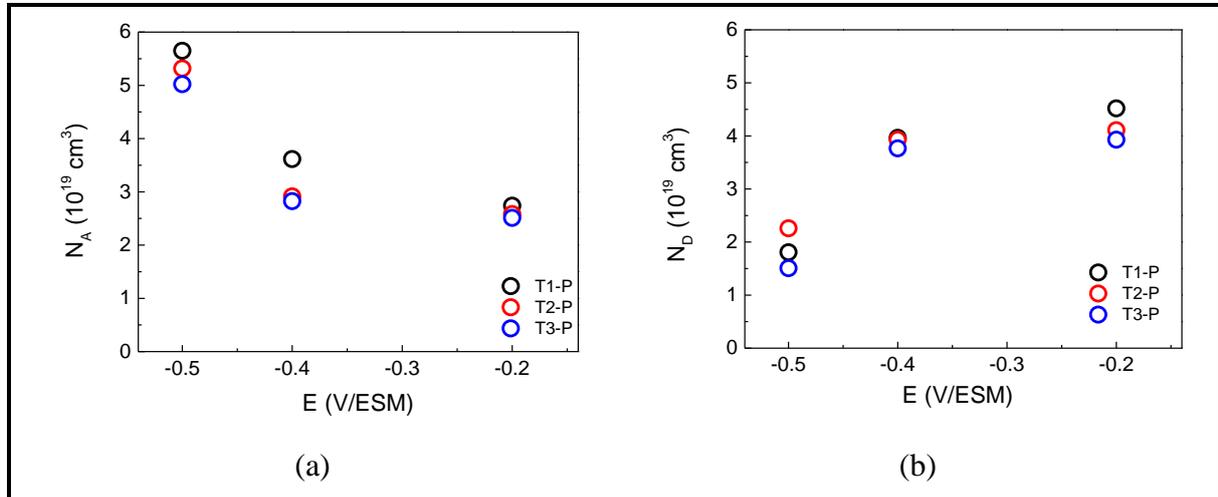


Figure 73 : Evolution du nombre de porteurs de charges (a) accepteurs et (b) donneurs en fonction du potentiel de formation du film passif.

Les nombres de porteurs de charge N_A et N_D présentent des valeurs similaires. Toutefois, N_A diminue avec l'augmentation du potentiel de formation de la couche d'oxydes (*Figure 73* (a)) tandis que N_D marque une légère augmentation (*Figure 73* (b)).

Certains travaux ont établi une relation entre le nombre de porteurs de charges et le potentiel de formation de la couche d'oxydes en se basant sur le modèle de diffusion de défauts ponctuels PDM [180] [181] [182]. Le modèle de défauts ponctuels se base sur la diffusion des lacunes d'oxygène à travers la couche d'oxydes pour contribuer à sa formation. Les lacunes d'oxygène et les cations interstitiels sont considérés comme les défauts majoritaires au sein du film. Considérant les lacunes d'oxygène comme les principaux porteurs de charge, le modèle suppose que les lacunes d'oxygène sont produites à l'interface métal/film et consommées à l'interface film/solution. D'après Sikora *et al.* [181] la constante de vitesse de consommation des lacunes d'oxygène à l'interface film/solution dépend de la chute de potentiel à travers la couche d'oxydes qui augmente avec l'augmentation du potentiel de formation de la couche d'oxydes. Le nombre de porteurs de charge ponctuels dépend de la concentration des défauts qui est inversement proportionnelle à la constante de vitesse caractérisant la consommation des lacunes d'oxygène. En conséquence, l'augmentation du potentiel de formation du film conduit à la diminution du nombre de porteurs de charges au sein du film.

D'un autre côté, les travaux de Azumi *et al.* [183] font un lien entre la variation du nombre de porteur de charges avec l'épaisseur du film passif. Ils ont étudié le comportement semi-conducteur des films passifs d'épaisseur de l'ordre de 1 à 5 nm à la surface du fer. L'augmentation de l'épaisseur du film passif conduirait selon eux à la diminution du nombre de défauts au sein du film puisque celui-ci tend vers une structure atomique plus stable. Ils observent également la diminution du nombre de porteurs de charges avec l'augmentation du temps d'oxydation.

Dans notre cas, les épaisseurs des films passifs formés aux différents potentiels sont équivalentes : c'est l'évolution du gradient de concentration des lacunes d'oxygène au sein du film qui peut conduire à la diminution du nombre de porteurs de charges.

La légère augmentation du nombre de porteurs de charges N_D peut être due à l'incorporation du Ni et du Fe au sein du film passif suite à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI). D'après Jang *et al.* [184] la substitution des ions du Cr par Ni^{2+} et Fe^{3+} au sein du film passif conduit à la formation de lacunes d'oxygène pour compenser la diminution de charges positives.

2.2.2. Effet de l'état de surface

Le comportement capacitif et le caractère semi-conducteur des films passifs formés à la surface des différents échantillons ont été étudiés par des analyses de Mott-Schottky, selon la même procédure expérimentale que précédemment, après 15 h d'immersion à E_{corr} . La *Figure 74* montre les courbes de la variation de C^{-2} en fonction du potentiel sur tout le domaine anodique.

Les courbes présentent des allures similaires pour tous les échantillons quel que soit l'état de surface étudié. Entre E_{corr} et -0,2 V/ESM, les courbes de Mott-Schottky font apparaître une droite de pente négative caractéristique d'un comportement d'un semi-conducteur de type p. Dans le domaine de potentiel situé au-delà de 0,2 V/ESM, une deuxième droite apparaît de pente positive ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type n.

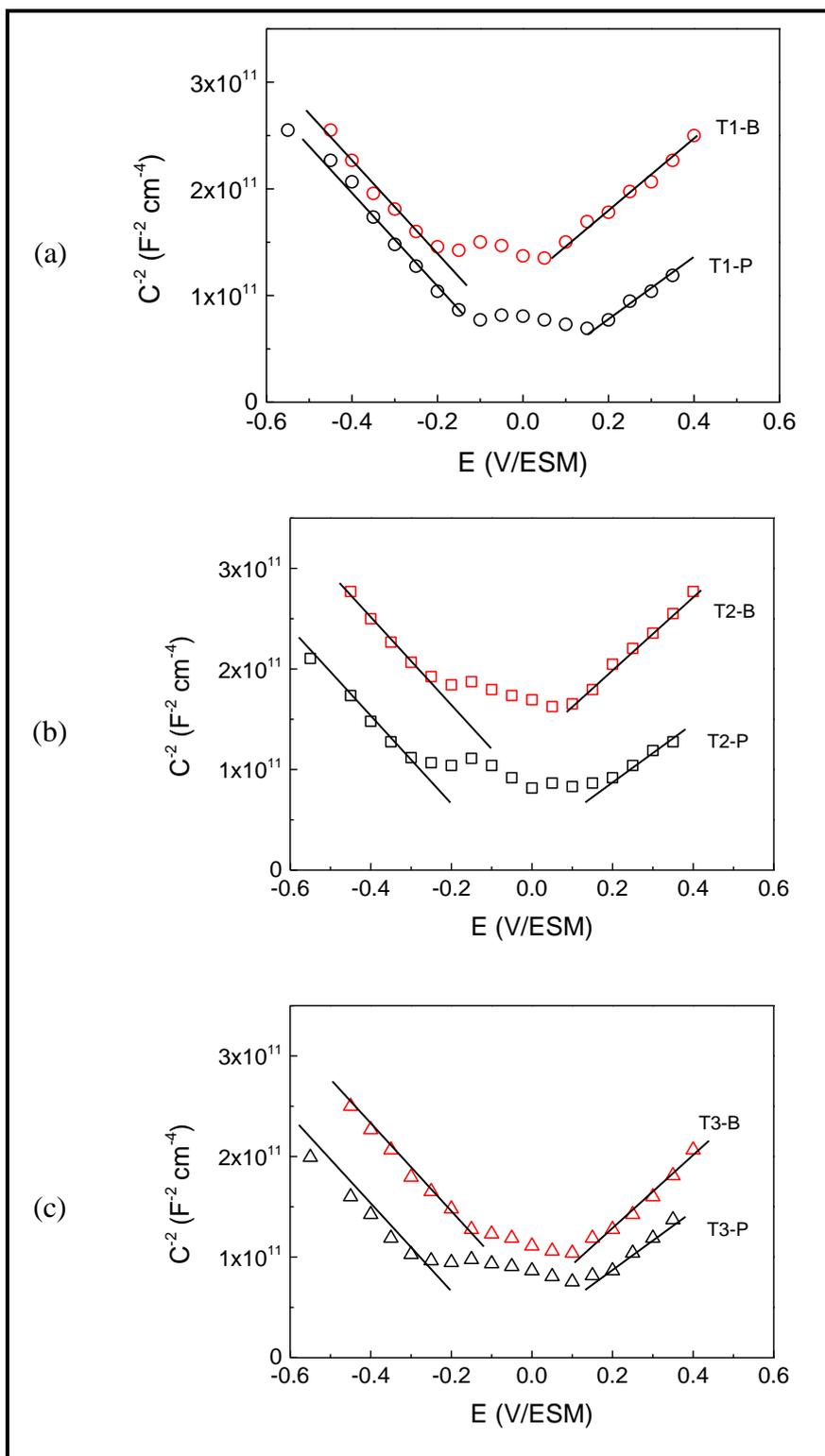


Figure 74 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3 en alliage 690 avec une surface polie et brute après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C

Les densités de porteurs de charges ont été calculées à partir des pentes des courbes de Mott-Schottky pour les différents échantillons en prenant la constante diélectrique du film ϵ

égale à 15,6 [39] [165]. La *Figure 75* montre la répartition des densités de porteurs de charge en fonction de l'échantillon et du type de semi-conduction.

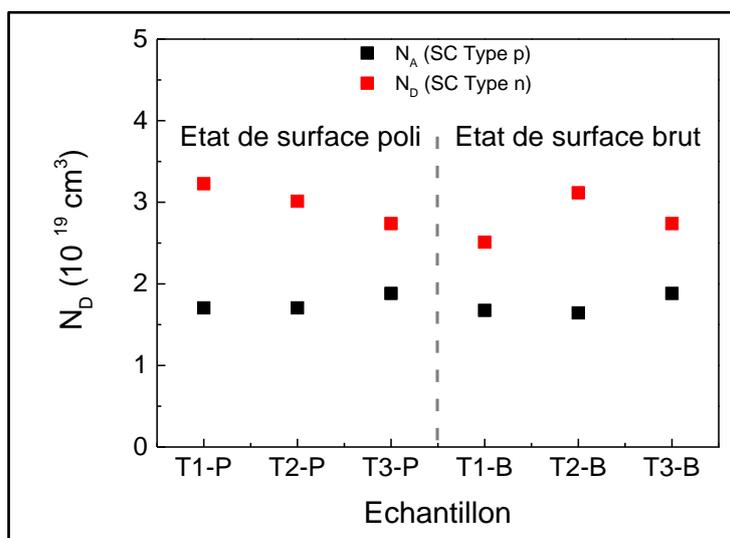


Figure 75 : Répartition des densités de porteurs de charge en fonction des échantillons et du type de semi-conduction déterminée au potentiel de corrosion

Les densités de porteurs de charge N_A et N_D sont voisines pour les différents échantillons et pour les deux types de semiconduction, avec toutefois N_A toujours inférieur à N_D .

La variation de la capacité au sein du film d'oxydes met ainsi en évidence un comportement proche d'un semi-conducteur de type p dans domaine de potentiel entre E_{corr} et $-0,2 \text{ V/ESM}$ ce qui correspond au pallier de passivation de l'alliage 690. L'augmentation du potentiel conduit à l'apparition d'une semi-conductivité de type n plutôt dans le domaine relatif au deuxième pallier de passivation. D'après Montemor *et al.* [117] il existe une relation entre le comportement capacitif déterminé à partir des mesures de Mott-Schottky et la composition chimique du film d'oxydes. Le changement de signe dans les diagrammes de Mott-Schottky sera discuté dans le paragraphe suivant.

2.2.3. Discussion des analyses de Mott-Schottky

Les films passifs d'épaisseur nanométrique ne présentent pas de couches d'oxydes bien cristallisées et sont plutôt de structure non uniforme. Malgré cette différence d'un point de vue structurale par rapport aux semi-conducteurs massifs, la description du comportement interfacial semi-conducteur/électrolyte par la relation de Mott-Schottky est souvent utilisée pour les films passifs. Cette extrapolation fait ressortir encore quelques réserves dues principalement à la faible épaisseur des films passifs qui suggère plutôt une faible conductivité

les rendant isolant. Certains auteurs ont pourtant montré que le comportement Mott-Schottky des films denses peut être extrapolé aux films passifs mais à certaines conditions [176] [185] [186].

Tous les diagrammes de Mott-Schottky réalisés aux différents potentiels de formation de la couche d'oxydes avec les différents états de surface montrent des allures similaires. La variation de C^{-2} en fonction du potentiel décrit deux régions linéaires caractéristiques d'un comportement semi-conducteur de type p et de type n. Un comportement similaire a été observé pour les films passifs formés à la surface des aciers inoxydables et des alliages métalliques.

Dans le cas des films passifs formés sur des alliages à base Ni, le comportement semi-conducteur mixte de types p et n laissent penser que le type p est dû à la présence majoritaire de l'oxyde de nickel au sein de la couche d'oxydes. Dans la littérature, deux hypothèses sont émises pour expliquer l'apparition du type n : i) elle peut être due au changement de semi-conductivité de l'oxyde de chrome sous l'effet de la polarisation ou ii) elle peut être due à l'incorporation du fer au sein du film passif sous l'effet de la polarisation [110].

Les tracés de Mott-Schottky avec une partie linéaire de pente négative entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM confirment le caractère semi-conducteur de type p dont l'origine a été attribuée principalement à l'oxyde de nickel en accord avec les mesures de rendement quantique [187] [188] [189]. L'oxyde de chrome peut se comporter comme un type p ou n en fonction des conditions expérimentales. Les résultats de photocaractérisation et les analyses XPS ont montré la présence de Cr_2O_3 au sein des couches d'oxydes formées dans le cadre de notre étude. Plusieurs travaux ont montré un comportement de type p pour l'oxyde de chrome formé en milieu borate de pH 9 et à température ambiante [95] [190]. On peut donc supposer que le type p observé résulte des deux réponses combinées de l'oxyde de Ni et de Cr dans ce domaine de potentiel.

Un comportement de type n a été observé pour les films passifs formés à la surface du Cr pur lors de l'application de potentiels anodiques, et qui résulterait du changement de la stœchiométrie des défauts ponctuels au sein du film. L'application d'un potentiel anodique conduit à l'oxydation du Cr(III) en Cr(IV) et Cr(VI) par la formation des espèces CrO_2 et CrO_3 ayant un comportement de type n [190] [191]

Les films passifs formés à la surface des alliages binaire Ni-30Cr sont décrits comme des couches d'oxydes de type duplex composées de Cr_2O_3 , NiO et $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Les tracés de Mott-Schottky pour ces films passifs montrent la présence d'une seule partie linéaire de pente

négative caractéristique d'un semi-conducteur de type p [105] [192] [193]. Afin d'expliquer le comportement capacitif des films passifs formés à la surface des alliages base Ni, Da Cunha Belo *et al.* [110] ont étudié séparément l'effet du Cr et du Fe sur les tracés de Mott-Schottky. Ils ont pu mettre en évidence un comportement de type p pour l'alliage binaire Ni-30Cr et un comportement de type n pour l'alliage binaire Ni-8Fe. Ils supposent que la polarisation anodique de l'alliage base Ni conduit à la formation de l'oxyde de fer au sein du film ou encore l'incorporation du Fe au sein de la couche d'oxydes entraînant l'apparition d'un comportement de type n. Jang *et al.* [82] ont étudié l'effet des conditions de formation des films passifs sur l'alliage 690 à température ambiante. Leurs mesures de Mott-Schottky mettent en évidence la présence des deux types de semi-conductivité p et n. Ils montrent également que la partie linéaire caractéristique du semi-conducteur de type p tend à s'estomper pour des potentiels de formation de la couche d'oxydes plus cathodiques.

Conclusion

Tenant compte de toutes ces considérations et des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, les tracés de Mott-Schottky peuvent être exploités sous réserve de satisfaire le critère établi par Khan et Schmickler. Dans ce cas vérifié ici, les tracés de Mott-Schottky permettent d'avoir une estimation du potentiel de bandes plates et de déterminer le type de semi-conductivité des oxydes formant le film passif. Dans le domaine de potentiel situé entre E_{corr} et $-0,2$ V/ESM (fin du palier passif), le film passif se comporte comme un semi-conducteur de type p ce qui est en accord avec la mesure d'un photocourant négatif lors des mesures de rendement quantique. L'origine exacte du type p résulte de la présence majoritaire de NiO mais également de celle de Cr_2O_3 . La polarisation anodique fait apparaître une deuxième partie linéaire de pente positive caractéristique d'un semi-conducteur de type n. Ce changement de signe peut être dû à la fois à l'incorporation du Fe(II) au sein de la couche d'oxydes et à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI). Les densités de porteurs de charge N_A et N_D déduites des tracés de Mott-Schottky sont très peu différentes pour les deux états de surface, à l'état brut ou poli.

2.3. Mesures XPS

Afin de confirmer les résultats de photocaractérisation des films passifs obtenus à partir des mesures de rendement quantique, des mesures XPS ont été effectuées sur les échantillons avec une surface interne brute. Comme il a été exposé dans le Chapitre 2, le polissage mécanique réduit les trois échantillons étudiés (T1, T2 et T3) à un état de surface similaire. Ceci

a été vérifié par les images MEB (Chapitre 2) et les mesures de rendement quantique (présentées ci-haut). Au niveau du Chapitre 3, la caractérisation par XPS de l'état poli a été présentée et discutée. Nous ne ferons ici qu'un rappel des résultats pour l'état poli. La caractérisation XPS effectuée dans cette partie concerne plutôt l'état brut des trois tubes étudiés : T1, T2 et T3, après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu tampon borate

La *Figure 76* présente le spectre général enregistré pour les différents échantillons. Suite à la détection du carbone lors des premières analyses, des mesures XPS ont été également réalisées après érosion de l'extrême surface par abrasion ionique afin de vérifier si la pollution provient du cœur du matériau ou pas.

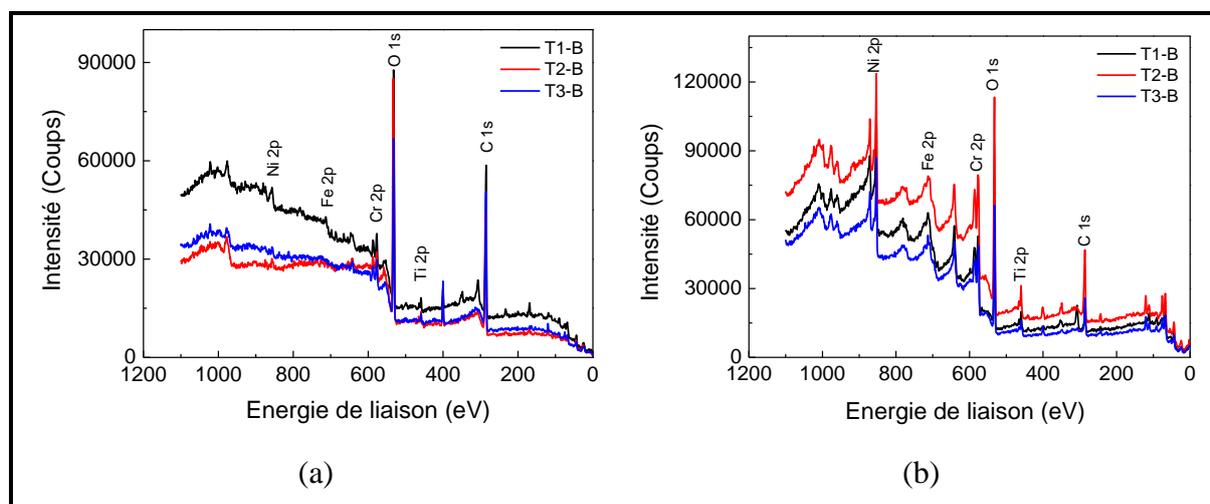


Figure 76 : Spectres XPS des trois échantillons étudiés avec une surface brute (a) sans et (b) avec abrasion de surface, après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C

Le spectre général montre les régions de cœur présentant les pics les plus intenses sur l'ensemble de l'énergie balayée entre 0 et 1200 eV. On observe que l'intensité du pic du C 1s devient relativement faible après abrasion ionique de la surface (*Figure 76 (b)*). De plus, l'analyse avec abrasion n'a pas révélé d'autres éléments de pollution au niveau de la région proche de l'extrême surface. Ceci confirme que la détection du carbone est due à une pollution de surface, probablement lors du découpage des échantillons. L'abrasion ionique n'a tout de même pas permis d'atteindre la matrice métallique et la suppression des oxydes et des hydroxydes étant donnée la présence du pic de l'oxygène. La région relative au niveau de cœur Fe 2p a été difficilement détectable lors des analyses en extrême surface (*Figure 76 (a)*) mais elle a été bien révélée après abrasion ionique (*Figure 76 (b)*). Les pics relatifs aux Cr, Ni et O ont été bien détectés lors des deux analyses. Le pic du Ti 2p a été également enregistré après abrasion, ce qui confirme que le Ti fait partie du procédé de fabrication des tubes et se retrouve

au niveau de cœur du matériau. Enfin, seulement les pics relatifs aux Ni 2p, Cr 2p et O1s, obtenus à partir des mesures sans abrasion, sont traités afin de déterminer les différentes contributions élémentaires des niveaux de cœur de ces éléments. L'ensemble des décompositions a été réalisé avec un fond continu Shirley. Les *Figure 77**Figure 78**Figure 79* présentent les décompositions des niveaux de cœur 1s de l'oxygène, 2p_{3/2} du nickel et 2p_{3/2} du chrome.

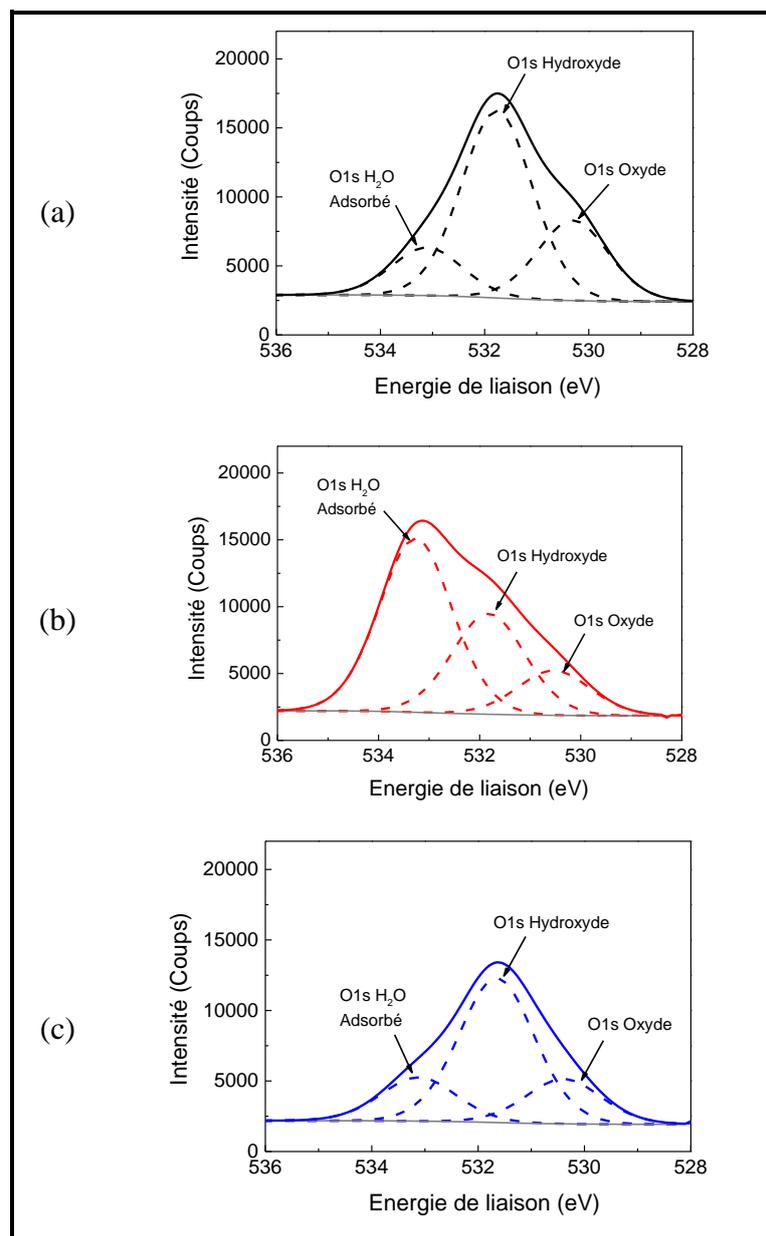


Figure 77 : Spectre du niveau de cœur 1s de l'oxygène obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C

Pour les trois échantillons, la décomposition du spectre du niveau de cœur 1s de l'oxygène met en évidence la présence de 3 pics confirmant la présence d'oxydes, d'hydroxydes et des

molécules de H₂O adsorbés au sein de la couche d'oxydes. Les pics caractéristiques de ces trois espèces ont été détectés à $530 \pm 0,4$ eV ; 531 ± 1 eV et $533 \pm 0,4$ eV respectivement [151] [152] [153] [154] [155].

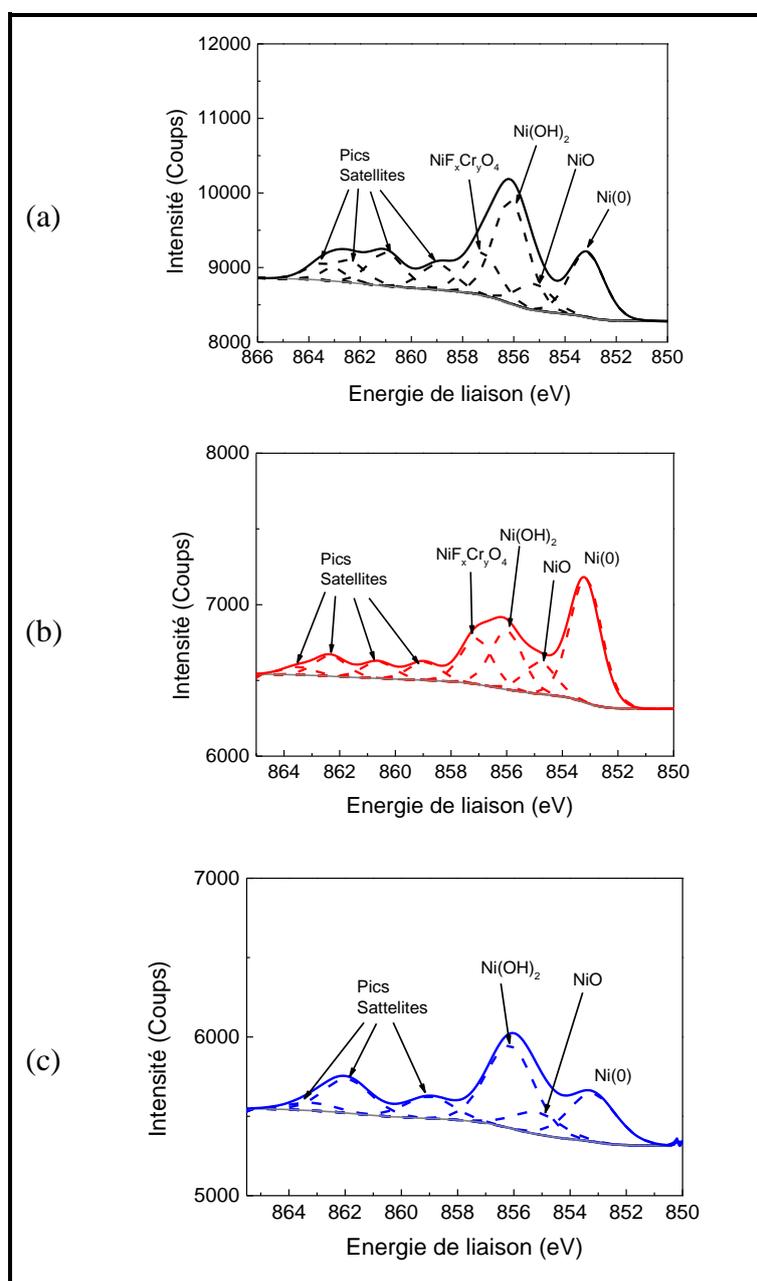


Figure 78 : Spectres du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du nickel obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C

La décomposition des spectres du niveau de cœur du Ni $2p_{3/2}$ met en évidence un aspect de spectre similaire pour les deux échantillons T1 et T2, qui diffèrent de celui de T3.

Le pic relatif au Ni métallique est observé pour tous les échantillons avec un pic principal aux alentours de $853 \pm 0,3$ eV et un pic satellite à 5,8 eV plus haut en énergie. L'oxyde du

nickel (NiO) a été également mis en évidence au sein des couches d'oxydes par la présence de son pic le plus caractéristique d'une énergie de liaison vers $854,4 \pm 0,4$ eV et d'un pic satellite à 7,3 eV plus en haut en énergie. L'hydroxyde de Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) a été mis en évidence par la présence d'un pic principal situé à 3,5 eV au-dessus du pic principal du Ni(0), soit à une énergie de liaison située aux alentours de $856,5 \pm 0,3$ eV et son pic satellite positionné à $862,3 \pm 0,3$ eV. Il a été ainsi possible d'identifier la présence de NiO et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au sein des couches d'oxydes formées à la surface des trois échantillons étudiés.

La présence d'un quatrième pic principal au sein du spectre du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du nickel n'a été détectée qu'avec les échantillons T1 et T2. Ce pic a été attribué à un spinelle mixte de type $\text{NiFe}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$ avec un pic caractéristique vers $855,7 \pm 0,2$ eV et un pic satellite à 5,2 eV plus haut en énergie.

La décomposition du niveau de cœur du Cr $2p_{3/2}$ montre des spectres similaires pour les trois échantillons. Le chrome métallique avec un pic caractéristique à une énergie de liaison vers $574 \pm 0,2$ eV a été enregistré pour tous les échantillons. L'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ donne également un seul pic caractéristique à une énergie de liaison aux alentours de $577,3 \pm 0,2$ eV.

Les contributions de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ainsi que de l'oxyde mixte NiCr_2O_4 peuvent être décomposées par des multiplets et sont détectés à des énergies de liaison assez proches. Par ailleurs, l'oxyde de Cr est caractérisé par un seul pic symétrique localisé à $576,3 \pm 0,2$ eV. Le spinelle mixte est moins évident à détecter étant donné que les énergies de liaison caractéristiques de la présence de NiCr_2O_4 au sein de la couche d'oxydes sont proches de celles de Cr_2O_3 .

Même si la distinction des positions en énergie de liaison relatives à NiCr_2O_4 est délicate à réaliser, on maintient l'hypothèse de la présence de Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et NiCr_2O_4 au sein des couches d'oxydes formées à la surface des trois échantillons étudiés.

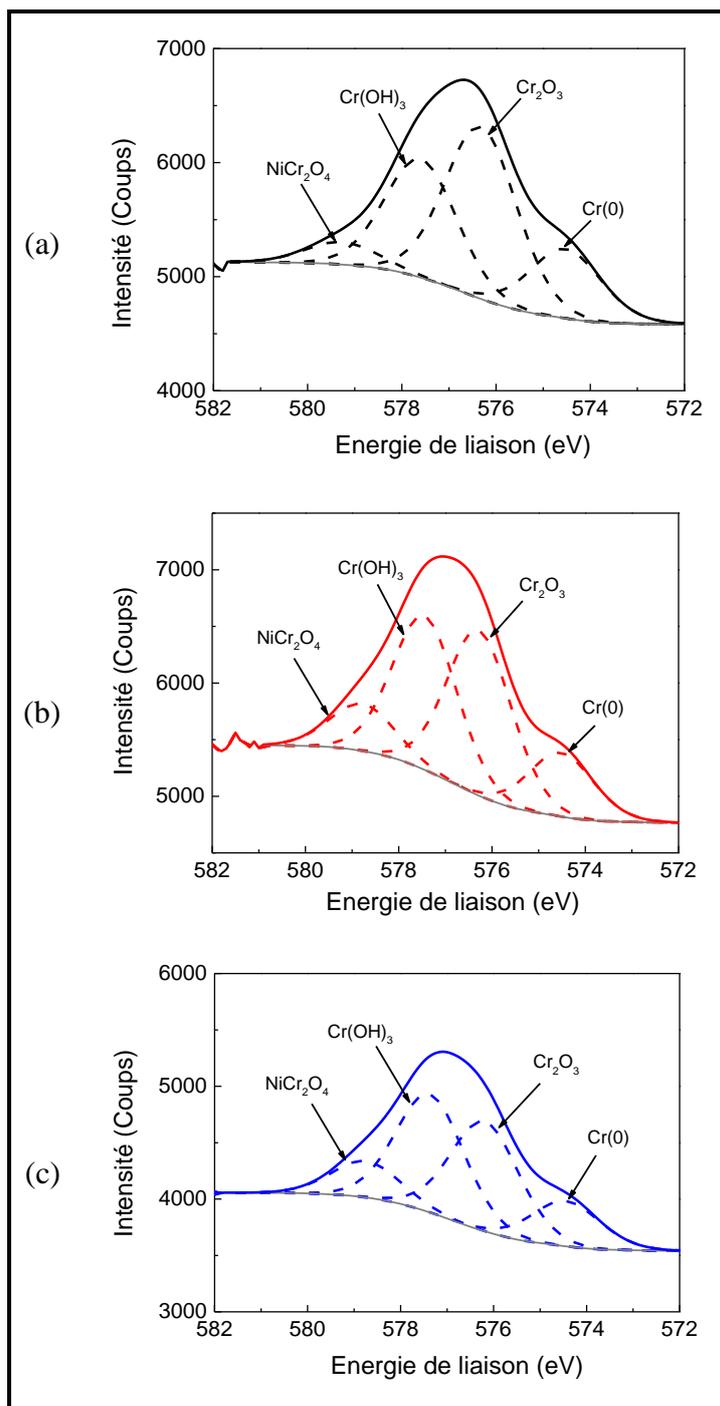


Figure 79 : Spectres du niveau de cœur 2p_{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15h d'immersion en milieu tampon à E_{corr} à 25°C

La Figure 80 présente la répartition en pourcentage atomique de l'oxygène, Cr, Ni et Fe le long de l'épaisseur de la couche d'oxydes formée à la surface des trois échantillons avec une surface brute. Il s'agit d'une analyse par spectrométrie nano-Auger de l'extrême surface du matériau.

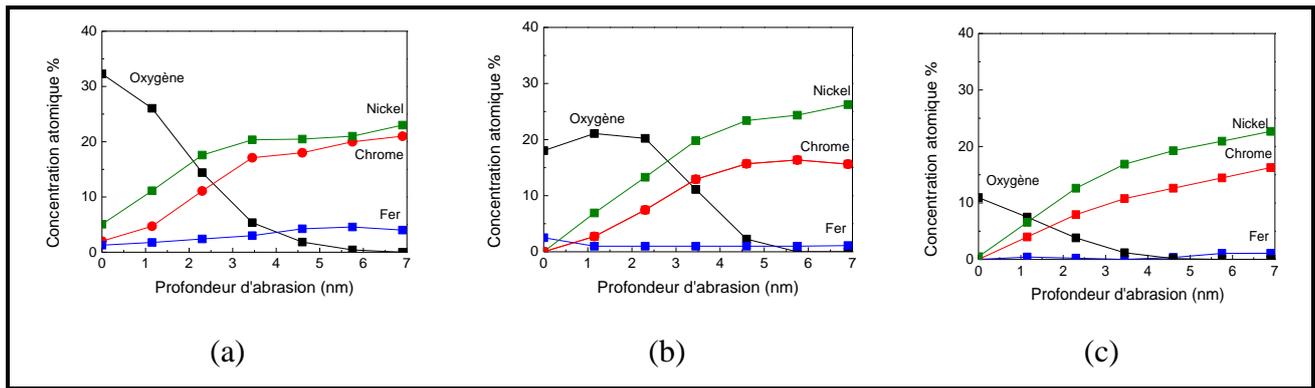


Figure 80 : Profils en profondeur à travers la couche d'oxydes formée à la surface des échantillons (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C obtenus par spectrométrie nano-Auger

L'évolution du profil d'oxygène montre qu'on est en présence d'une couche d'oxydes d'épaisseur très fine, entre 4 à 5 nm. Cependant, le pourcentage atomique du Ni plus élevé que celui du Cr confirme la prédominance d'oxydes riches en Ni au sein du film passif. Le niveau de cœur du Fe n'a pas pu être détecté lors des analyses XPS alors que l'étude en profondeur par spectrométrie nano-Auger montre la présence d'un faible pourcentage de Fe au sein de la couche d'oxydes formée sur T1-B et T2-B. De plus, la concentration en Fe est quasi nulle pour l'échantillon T3-B sur toute l'épaisseur analysée. Cette analyse en profondeur peut se croiser avec les déconvolutions des pics XPS et les spectres de rendement quantique confirmant :

- la présence prédominante de l'oxyde de nickel au sein de la couche d'oxydes,
- la présence d'oxyde de chrome au sein de la couche en plus faible quantité,
- une présence éventuelle des hydroxydes de Cr et de Ni,
- la présence du spinelle mixte de type $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$ au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des échantillons T1 et T2,
- si on admet la présence du spinelle de type chromite de nickel et en se basant sur l'analyse des spectres du niveau de cœur du Cr, on met en évidence l'absence de Fe au sein de la couche d'oxydes formée à la surface de l'échantillon T3.

3. Proposition d'un modèle de couche d'oxydes

3.1. Modèle de composition chimique de la couche d'oxydes

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de caractériser par des mesures de rendement quantique et des mesures XPS les couches d'oxydes natives formées à la surface de

l'alliage base Ni 690. L'objectif de ce paragraphe est de présenter un modèle de composition de couche d'oxydes en fonction de l'état de surface initial du matériau et puis d'établir une corrélation entre la composition de la couche d'oxydes et son comportement électrochimique. La *Figure 81* présente le modèle de composition de la couche d'oxydes en fonction de l'état de surface initial de l'alliage.

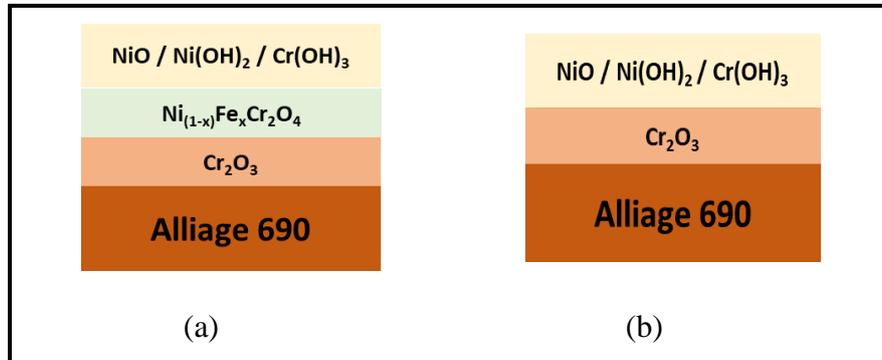


Figure 81 : Modèles de composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 (a) avec une surface brute et (b) une surface polie en milieu borate à 25°C

Le film formé à la surface de l'alliage 690 est composé d'une partie interne riche en Cr exclusivement formée de Cr₂O₃. Pour l'alliage avec un état de surface brute, cette couche interne contient un spinelle mixte de type Ni_(1-x)Fe_xCr₂O₄. Ce composé n'a pas été détecté pour les échantillons avec une surface polie. La partie externe du film est plutôt formée d'hydroxydes mixtes de Ni et de Cr. Ce modèle est en adéquation avec les descriptions de la littérature pour la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 comme composée majoritairement d'oxydes de Ni avec la présence d'hydroxydes de Cr et de Ni au-dessus d'une fine couche de Cr₂O₃ [82] [194].

Ce modèle est basé à la fois sur les mesures expérimentales réalisées dans le cadre de ces travaux et les travaux de la littérature concernant la caractérisation en profil des couches d'oxydes formées à la surface des alliages base Ni à température ambiante.

Les travaux de Lorang *et al.* [195] ont montré qu'une très fine couche d'oxydes de Cr d'épaisseur variant entre 5 et 11 monocouches (5 monocouches = 10 Å) est toujours présente à l'interface alliage/film. L'étude a été effectuée pour un film passif formé électrochimiquement à la surface de l'alliage à base Ni 600. La caractérisation du profil en profondeur de la couche d'oxydes a mis en évidence la présence d'oxydes mixtes de Ni et de Fe au dessus de Cr₂O₃, et de l'oxyde de Ni (NiO) dans la partie externe du film. Les travaux de Steffen et Hoffman [196] concernant l'oxydation à température ambiante de l'alliage base nickel (Ni-21Cr-12Fe) ont montré une structure similaire de la couche d'oxydes dont l'épaisseur totale est de l'ordre de

10 nm, avec une prédominance de NiO au sein du film passif. Lors de la formation de la couche d'oxydes, l'oxydation préférentielle du Cr conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde de Cr₂O₃ à l'interface alliage/film. Les auteurs ont montré que l'oxydation du Fe et du Ni ne se produit que lorsque l'oxyde de Cr a atteint une certaine épaisseur seuil.

Les travaux de Boudin *et al.* [14] concernant l'oxydation électrochimique de l'alliage base nickel ont montré la présence d'une partie interne composée de Cr₂O₃ recouverte par des hydroxydes de Cr et de Ni. Les auteurs ont également observé la présence d'une faible quantité de Fe à l'interface de l'oxyde de Cr et des hydroxydes de Ni et Cr. Ils supposent que le Ni a été remplacé par du Fe au sein de la couche d'oxydes lors de sa formation. Etant donné que la réaction de l'oxygène avec le Cr est plus rapide qu'avec le Ni et le Fe, ils ont suggéré que les principaux paramètres qui contrôlent la structure du film passif sont la mobilité et la solubilité des éléments composants l'alliage. Les auteurs ont mentionné une certaine dépendance entre la structure du film passif et le pourcentage du Cr au sein de l'alliage. Pour un pourcentage égal à 30%, considéré comme une forte concentration en Cr, la formation de Cr₂O₃ limite la solubilité du Fe et du Ni conduisant à la formation d'une couche d'oxydes enrichie en oxydes mixtes.

L'oxydation électrochimique en milieu aqueux de l'alliage à base de Ni semble également dépendre du pourcentage d'oxygène dissous dans le milieu. Lim et Atrens [197] ont étudié par XPS le film passif formé à la surface de l'alliage Ni-(10-40)Cr après 24h d'immersion en milieu NaCl sous atmosphère d'argon. La couche d'oxydes était formée uniquement d'oxydes et hydroxydes de Cr. C'est la présence d'une forte concentration en oxygène dans le milieu d'étude qui conduit à l'enrichissement du film passif en oxydes de Ni [198] [199].

Le modèle de construction de la couche d'oxydes est en accord avec les principaux résultats cités dans la littérature. Pour le matériau avec une surface interne polie, la couche d'oxydes formée en milieu aqueux est principalement composée d'une partie interne d'oxyde de Cr recouverte par l'oxyde de Ni et des hydroxydes mixtes de Ni et de Cr.

L'état brut issu de la fabrication se distingue de l'état poli par la présence d'une couche d'oxyde supplémentaire de type spinelle mixte NiFe_xCr_yO₄. Dans le Chapitre 3, une première corrélation entre le comportement électrochimique des tubes et la composition de la couche d'oxydes a été faite. La différence en termes de résistance à la corrosion a été en grande partie attribuée à la composition de la couche d'oxydes et à la présence du spinelle mixte pour l'état brut. Dans ce chapitre, il a été mis en évidence par des mesures de rendement quantique et des analyses XPS la présence de NiFe_xCr_yO₄ uniquement à la surface des tubes T1 et T2. La

photocaractérisation de l'échantillon T3 montre des spectres similaires entre l'état poli et l'état brut. Les analyses XPS et la déconvolution des spectres du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du Ni n'a mis en évidence que la présence des oxydes et hydroxydes de Ni au sein du film passif pour ce tube. Cependant la déconvolution des spectres du niveau de cœur $2p_{3/2}$ du Cr a montré l'éventuelle présence de la chromite de nickel $NiCr_2O_4$ au sein de tous les films passifs formés à la surface des trois échantillons.

Lors de notre discussion dans le Chapitre 3, la présence du spinelle mixte de type $NiFe_xCr_yO_4$ au sein des couches d'oxydes formées à la surface de l'état brut a été expliquée par le traitement thermique que subit le tube lors de sa fabrication. Plusieurs travaux ont en effet montré la formation de $NiCr_2O_4$ par diffusion de Cr^{3+} à travers l'oxyde de Ni lors de l'oxydation des alliages base Ni [170] [171]. McIntyre a tout de même montré que, contrairement au Cr, la diffusion du Fe dépend fortement de la méthode de fabrication du matériau [165]. L'explication avancée est l'effet de l'écrouissage du matériau sur la diffusion du Fe qui se fait par les lacunes cationiques. Les dislocations apportées par l'écrouissage favorisent la diffusion du Fe à travers la couche barrière de Cr_2O_3 .

Ces résultats prouvent que le film passif à la surface de l'alliage 690 dépend d'un côté de l'état de surface initial mais également de l'historique du matériau. Les mesures électrochimiques et plus précisément les spectres d'impédance mettent en évidence un comportement électrochimique identique pour les trois échantillons bruts. Cependant, les analyses de caractérisation de la couche d'oxydes montrent des résultats différents en termes de composition des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons étudiés T1, T2 et T3.

A partir des données expérimentales présentées dans ce chapitre, on propose que pour les trois échantillons une couche d'oxydes supplémentaire de type spinelle $NiFe_xCr_yO_4$ est présente au sein du film. En s'appuyant sur les données bibliographiques, on peut supposer que les rapports Ni/Cr et Ni/Fe des spinelles diffèrent entre les tubes ce qui expliquerait la présence du spinelle de type $NiFe_xCr_yO_4$ pour T1 et T2, et plutôt la présence de $NiCr_2O_4$ pour T3.

3.2. Modèle électronique de la couche d'oxydes

La photocaractérisation par des mesures de rendement quantique des couches d'oxydes formées à la surface des différents échantillons a permis de mettre en évidence les énergies de gap des oxydes composant le film passif. La photoréponse enregistrée pour tous les échantillons

au potentiel de corrosion était de signe négatif ce qui est un indicateur de la présence majoritaire d'oxydes semi-conducteurs de type p au sein du film passif formé par immersion au potentiel de corrosion en milieu borate à 25°C. Ainsi a été mis en évidence la présence de NiO, Cr₂O₃ et des hydroxydes de Cr et de Ni pour les échantillons polis. Les mêmes énergies de gap ont été enregistrées pour les échantillons ayant une surface brute sauf la présence d'une contribution supplémentaire attribuée au spinelle mixte NiFe_xCr_yO₄ pour les échantillons T1 et T2.

Les analyses de Mott-Schottky ont montré que les films passifs formés sur tous les échantillons, quel que soit leur état de surface, se comportent comme un semi-conducteur de type p à faible potentiel. Un changement de signe mettant en évidence un comportement similaire à un semi-conducteur de type n a été observé pour tous les échantillons lors d'une polarisation à des potentiels plus élevés.

L'oxyde de Ni qui est le composant majoritaire de la couche d'oxydes est connu pour être un semi-conducteur de type p. L'oxyde de Cr se comporte comme un semi-conducteur de type p ou n en fonction des conditions de polarisation. Le spinelle mixte de type NiFe_xCr_yO₄ est supposée avoir un comportement similaire à un semi-conducteur de type n. En se basant sur la variation de la capacité en fonction du potentiel et des mesures de photoélectrochimie, un modèle de structure électronique sous la forme d'une hétérojonction p-n est proposé pour la couche d'oxydes. En supposant la présence d'une structure bicouche pour le film passif, le changement du type de conduction en fonction du potentiel résulte de l'influence du potentiel sur le comportement semi-conducteur de Cr₂O₃ et l'enrichissement de la couche d'oxydes en fer. D'après Ferreira *et al.* [50], dès que la concentration en Fe au sein du film passif atteint les 5%, il y a changement de signe de la conduction et apparition du type n.

La *Figure 82* est une représentation schématique des tracés de Mott-Schottky mettant en évidence la composition de la couche d'oxydes sondée en fonction du potentiel appliqué. Le changement du type de conduction a lieu vers -0,1 V/ESM, ce qui permet de définir un potentiel de bandes plates apparent E_{BP} . Aux potentiels inférieurs à E_{BP} , seuls les constituants de type p présentent une réponse capacitive (Cr₂O₃, NiO, Ni(OH)₂), ceux de type n ayant un comportement pratiquement résistif. Aux potentiels supérieurs à E_{BP} , la situation est inversée et seuls les constituants de type n présentent une réponse capacitive (Cr₂O₃, NiFe_xCr_yO₄).

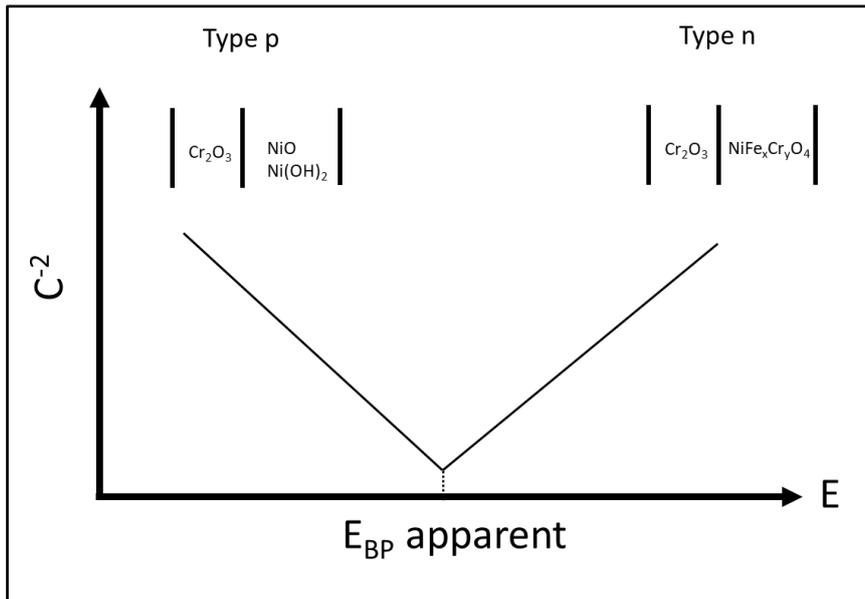


Figure 82 : Représentation schématique de la capacité en fonction du potentiel appliqué (tracés de Mott-Schottky)

Chapitre 5 : Corrélation entre le comportement électrochimique de l'alliage 690 à température ambiante et haute température

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation *in situ* de l'oxydation de l'alliage 690 en milieu primaire simulé contenant 1200 mg/kg de bore et 2,2 mg/kg de lithium à haute température (325°C) et haute pression (140 bars). Le suivi *in situ* de la formation de la couche d'oxydes a été réalisé par des mesures d'impédance en autoclave statique, puis par des mesures instantanées du relâchement en Ni au sein d'une boucle d'oxydation à recirculation. La deuxième partie du chapitre s'intéresse à la caractérisation *ex situ* des coupons oxydés à haute température.

1. Etude *in situ* de l'oxydation de l'alliage 690

L'étude *in situ* a été réalisée par le biais des mesures d'impédance à haute température. Les essais d'oxydation ont été réalisés pour des durées comprises entre 200 et 1000 heures, avec des mesures toutes les 24 h. Différents tubes industriels ont été testés lors de ces mesures. Dans un premier temps, des tubes GV issus de différentes gammes de fabrication ont été caractérisés par des mesures d'impédance. Puis l'effet de l'état de surface a été évalué pour un même type de tube par des mesures d'impédance.

1.1. Effet de la gamme de fabrication

Framatome a déjà élaboré un premier classement des tubes industriels en alliage 690 en fonction de leur comportement vis-à-vis du relâchement en Ni à partir du retour d'expérience sur les 20 dernières années. Ce classement consiste à établir un lien entre la gamme de fabrication des tubes et leur aptitude à relâcher du Ni en milieu primaire. Il a abouti à classer les tubes en trois grandes familles en fonction de leurs caractéristiques métallurgiques, notamment la taille des grains et la présence d'impuretés telles que le carbone et l'aluminium au sein du substrat métallique. Le *Tableau 20* donne les différentes caractéristiques des familles en fonction du niveau de relâchement mesuré.

Tableau 20 : Classement Framatome des tubes de GV en alliage 690 en fonction de leur taux de relâchement en Ni [200]

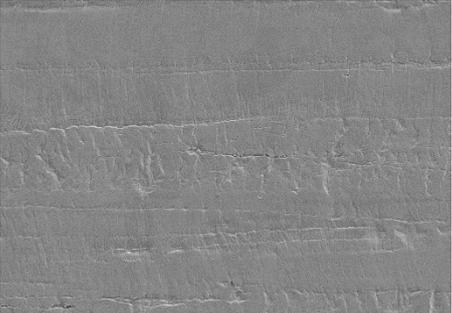
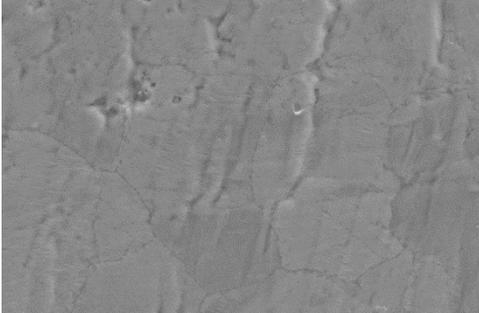
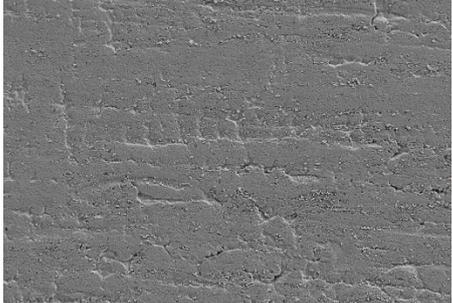
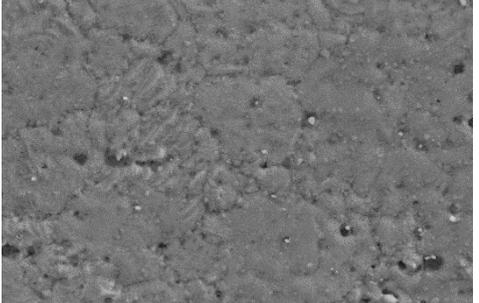
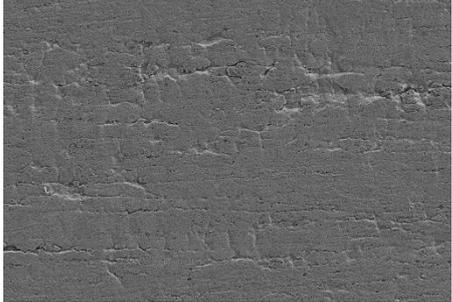
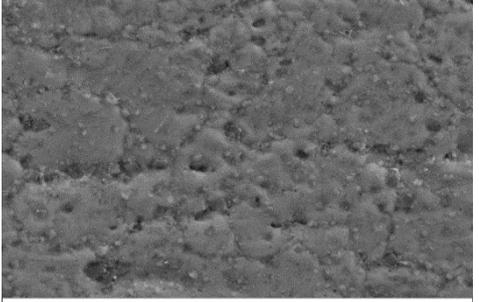
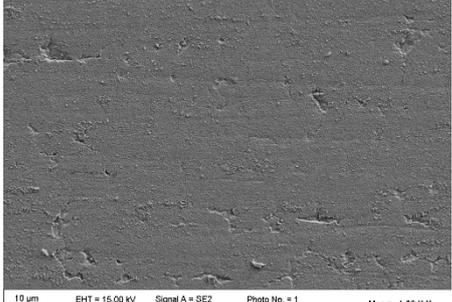
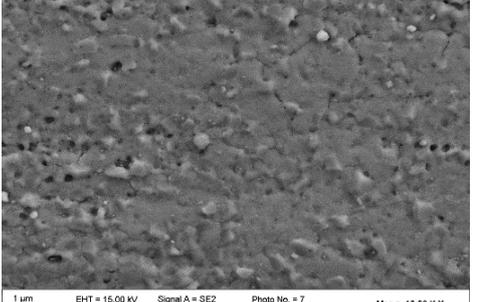
Famille	1	2	3
Caractéristiques	<ul style="list-style-type: none"> • Absence de petits grains à la surface • Absence de pollution de surface • Absence de carburation apparente 	<ul style="list-style-type: none"> • Absence de petits grains à la surface • Légère de pollution de surface (en Al) • Absence de carburation apparente 	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de petits grains à la surface • Présence importante de pollution de surface (en Al) • Présence de nuages de carbures
Relâchement	Faible	Intermédiaire	Fort

Ce classement se base principalement sur des examens de surface et des mesures de relâchement réalisés au Centre Technique Framatome du Creusot. Le *Tableau 21* présente les tubes étudiés *in situ* par impédance et leur classement par famille.

Tableau 21 : Tubes étudiés par SIE *in situ* et leur classement Framatome

Alliage	690			600
Famille	1	2	3	
Tubes	T1-B	T3-B	T2-B T4-B T5-B	T-600

Une observation de l'état de surface des différents coupons a été réalisée par MEB avant les mesures électrochimiques (*Figure 83*). Les tubes T1, T2 et T3 sont ceux étudiés dans ce travail et présentés dans les chapitres précédents. D'après les observations rassemblées sur la *Figure 83*, l'échantillon T1-B présente l'état de surface le plus uniforme. Cette uniformité est confirmée par les cartographies réalisées sur les surfaces brutes (Annexe 1). Une répartition assez homogène des trois éléments constitutifs de l'alliage (Ni, Cr, Fe) est observée pour le T1-B. Les analyses ponctuelles EDX révèlent la présence d'aluminium pour les tubes T2-B, T3-B, T4-B et T5-B, encore en accord avec les cartographies qui montrent une répartition hétérogène d'aluminium à la surface ces tubes. Pour le tube en 600, les images MEB mettent en évidence un état de surface différent de celui des tubes en 690. La surface du 600 est plutôt écaillée avec la présence d'inclusions contenant un certain pourcentage d'aluminium. Les images obtenues par MEB sont bien en accord avec le classement établi par Framatome.

Alliage	Tube	Echelle 20 µm	Echelle 1 µm
690	T1-B	 <p data-bbox="451 566 903 600">20 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 1 WD = 5.9 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 1.00 K.X</p>	 <p data-bbox="914 566 1393 600">1 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 4 WD = 5.9 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 10.00 K.X</p>
	T2-B	 <p data-bbox="451 936 903 981">10 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 1 WD = 5.9 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 1.00 K.X</p>	 <p data-bbox="914 936 1393 981">2 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 4 WD = 5.9 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 10.00 K.X</p>
	T3-B	 <p data-bbox="451 1305 903 1350">10 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 1 WD = 5.8 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 1.00 K.X</p>	 <p data-bbox="914 1305 1393 1350">1 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 5 WD = 5.8 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 10.00 K.X</p>
	T4-B	 <p data-bbox="451 1675 903 1720">10 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 1 WD = 5.9 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 1.00 K.X</p>	 <p data-bbox="914 1675 1393 1720">1 µm EHT = 15.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 7 WD = 5.8 mm Date :14 Nov 2018 Reference Mag = Out Dev. Mag = 10.00 K.X</p>

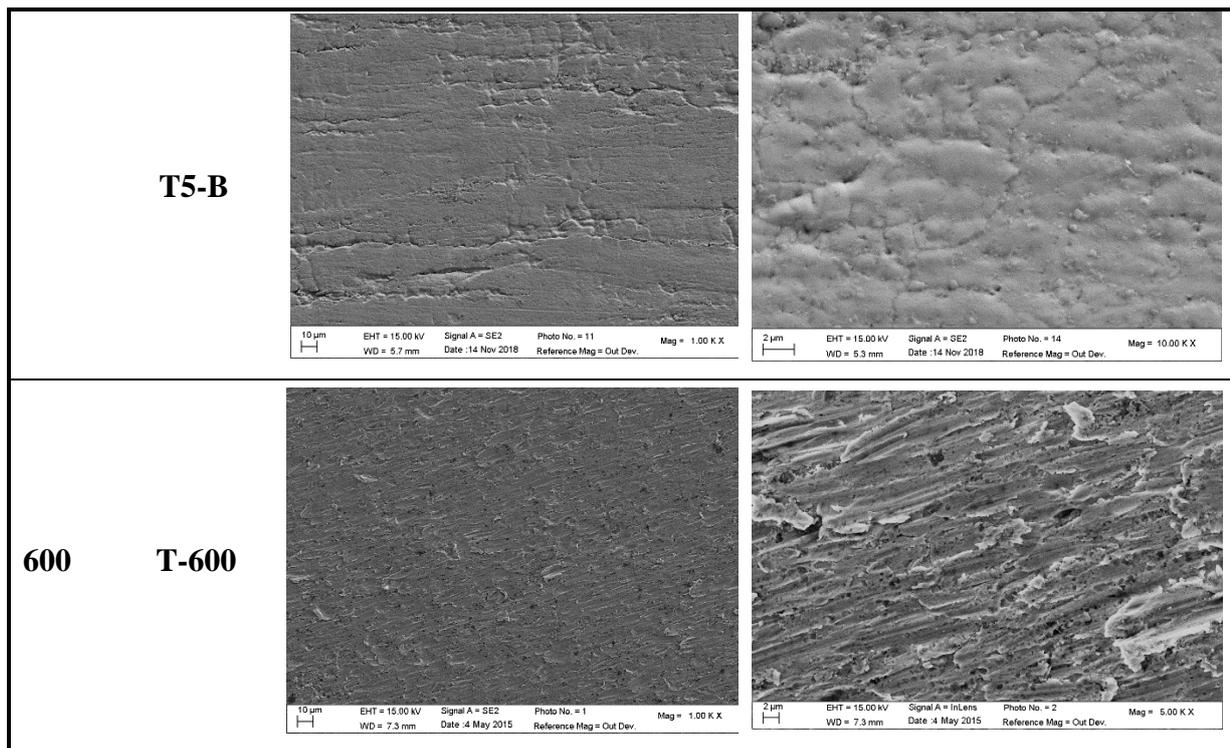


Figure 83 : Images MEB de l'état de surface initial des différents tubes étudiés par SIE in situ

La Figure 84 montre les spectres d'impédance dans la représentation de Nyquist pour des temps d'oxydation de 48 et 200 h.

Les spectres d'impédance présentent une partie linéaire légèrement qui finit par une boucle aux plus basses fréquences. La pente correspond à un angle de 45° , ce qui peut être attribué à un processus de diffusion. Au delà de 10 mHz, la forme des diagrammes d'impédance rend compte d'un système non stationnaire. En considérant la limite basse fréquence à 10 mHz, celle-ci est la plus élevée pour le tube T1-B et elle est la plus faible pour l'alliage en 600. Ceci est observé aux deux temps d'oxydation.

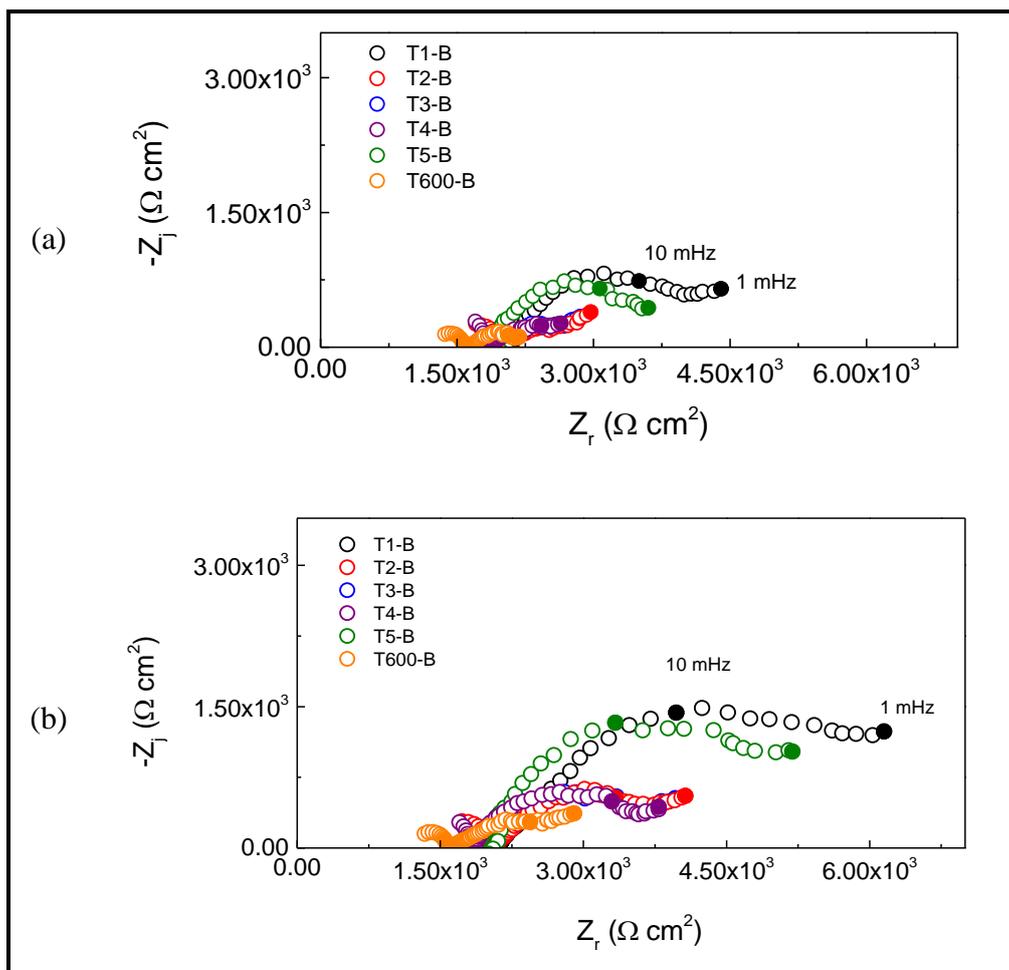


Figure 84 : Mesures d'impédance réalisés à (a) 48 h et (b) 200 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars

La Figure 85 présente les mêmes diagrammes de Nyquist avec un grandissement des parties hautes et moyennes fréquences. Sur ce domaine de fréquence, les diagrammes de Nyquist montrent la présence d'une boucle capacitive. Dans la partie très haute fréquence (entre 15 Kz et 2000 Hz), le début de boucle est considéré comme un artefact de mesure. Ces points ne seront pas traités par la suite.

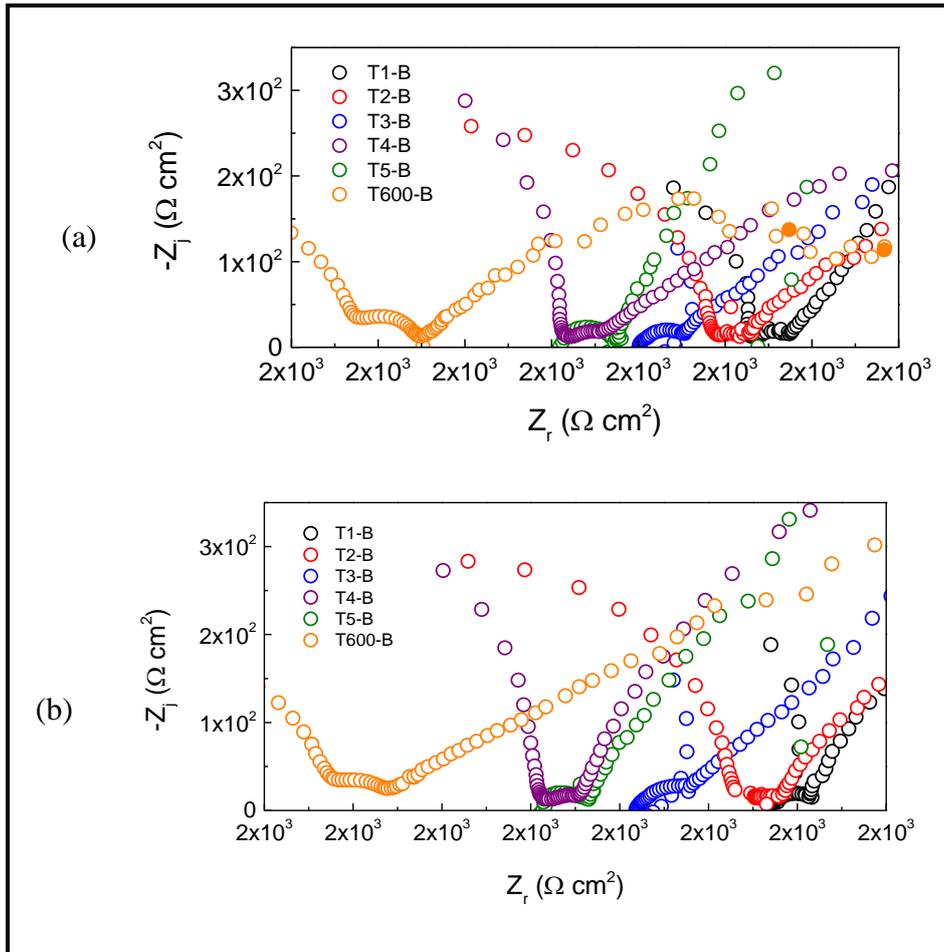


Figure 85 : Domaine hautes fréquences des mesures d'impédance réalisés à (a) 48 h et (b) 200 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars

Bojinov *et al.* [201] [202] ont étudié l'oxydation de l'alliage 690 par des mesures d'impédance à haute température. Ils mentionnent la présence de trois constantes de temps sur différents domaines de fréquence. A très haute fréquence, ils observent une première constante de temps qu'ils attribuent aux propriétés électroniques de la couche d'oxydes. Dans le domaine de moyennes fréquences, ils attribuent la constante de temps aux transferts de charges ayant lieu à l'interface oxyde/solution. Enfin dans le domaine des basses fréquences, le phénomène mis en évidence par les mesures d'impédance est le transport de défauts et des lacunes ponctuels à travers la couche d'oxydes. Ils mentionnent également que les mesures réalisées dans les autoclaves statiques à haute température conduisent à des spectres très bruités dans le domaine haute fréquence, ce qui rend impossible la détermination de la constante de temps.

Les diagrammes d'impédance ont été réalisés à E_{corr} pour différents temps d'oxydation. En supposant que l'impédance faradique à E_{corr} est dominée par l'impédance anodique, les spectres d'impédance ont été ajustés avec le circuit équivalent présenté sur la Figure 86.

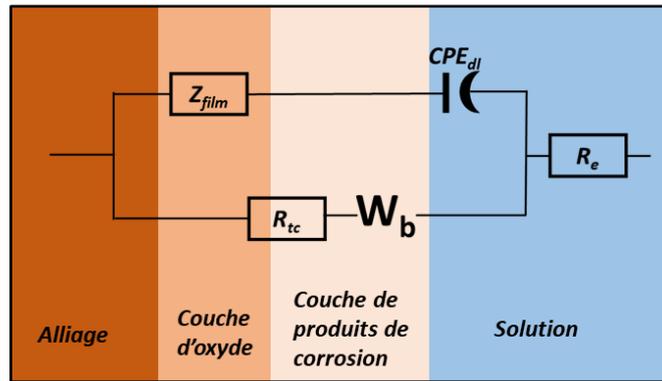


Figure 86 : Circuit électrique équivalent de l'impédance interfaciale à E_{corr} à $325^{\circ}C$

La boucle capacitive haute fréquence se traduit par une résistance de transfert de charge en parallèle avec l'impédance du film passif et la capacité de la double couche. Pour visualiser la partie basse fréquence, un élément de diffusion à travers une couche d'épaisseur finie a été introduit (W_b). Cette couche est a priori celle des produits de corrosion générés lors de l'oxydation du matériau. L'impédance de diffusion à travers une couche d'épaisseur finie s'exprime selon :

$$Z_D = R_D \frac{\tanh\left(\sqrt{j \omega \frac{\delta_f^2}{D_f}}\right)}{\sqrt{j \omega \frac{\delta_f^2}{D_f}}} \quad \text{Équation 34}$$

Où R_D est un terme assimilable à la résistance à la diffusion, δ_f est l'épaisseur de la couche de diffusion à travers le film et D_f est le coefficient de diffusion.

La Figure 87 présente les diagrammes d'impédance expérimentaux et ceux issus de l'ajustement avec le circuit équivalent de la Figure 86 pour l'échantillon T1-B. Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le Tableau 22.

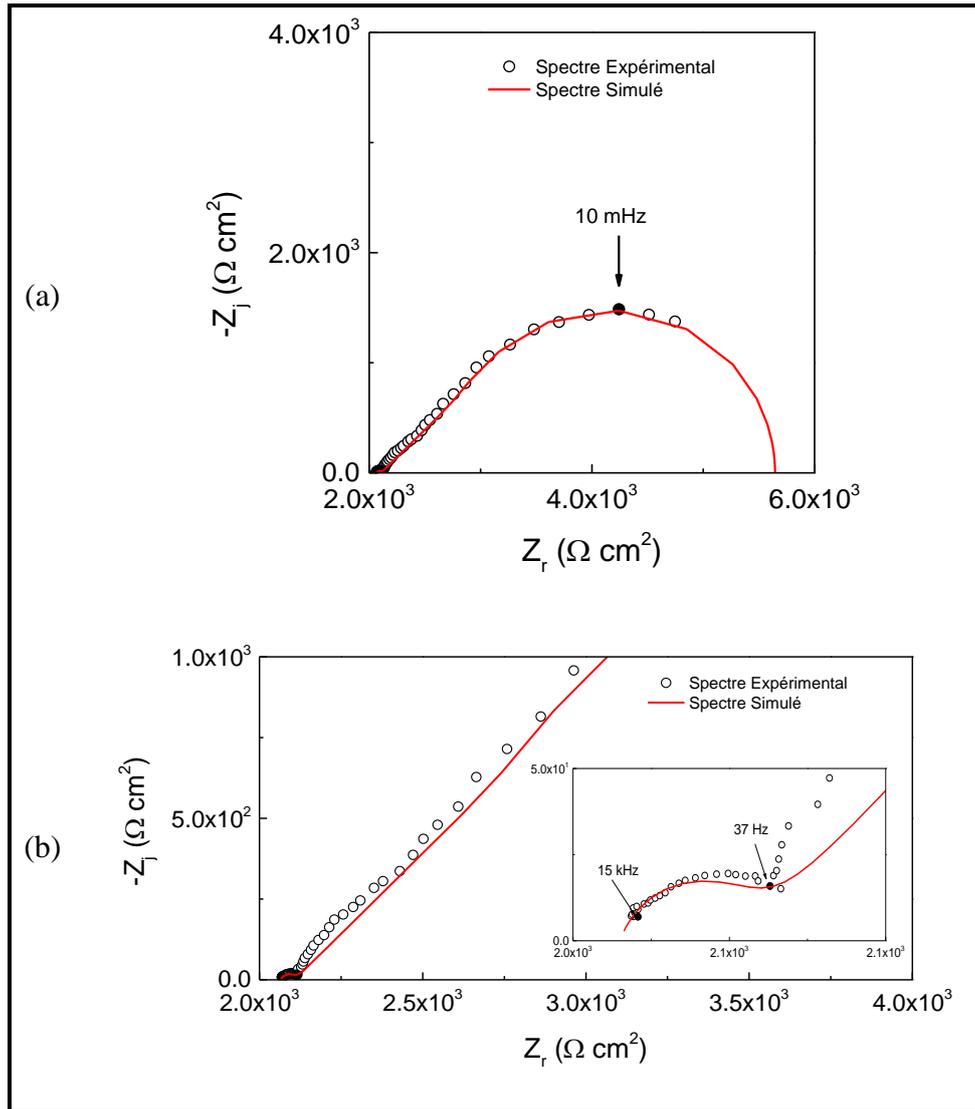


Figure 87 : Diagrammes d'impédance expérimentaux et simulés pour l'échantillon T1-B dans le domaine (a) basses fréquences et (b) hautes fréquences

Tableau 22 : Valeurs des résistances R_{tc} et R_D obtenues à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance avec le circuit équivalent de la Figure 86

Tubes	T1-B	T2-B	T3-B	T4-B	T5-B	T600-B
R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	45	28	35	38	51	59
R_D ($\Omega \text{ cm}^2$)	$3,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	$0,7 \cdot 10^4$

Le paramètre R_D obtenu pour l'alliage 600 est assez faible en comparaison avec les autres tubes en alliage 690. La diffusion est d'autant plus importante que la R_D est plus faible. Contrairement au classement de Framatome, le classement des tubes n'est pas le même en

fonction de leurs résistances à la diffusion. Les tubes T1-B et T5-B, issus de deux gammes de fabrication différentes et présentant des caractéristiques de surfaces différentes, ont un comportement électrochimique assez similaire. Il en va de même pour les tubes T2-B, T3-B et T4-B qui sont issus de gammes de fabrication différente mais dont le comportement électrochimique est proche.

Les mesures d'impédance *in situ* ont permis de confirmer le positionnement des deux tubes T1-B et le T-600 qui présentent les niveaux de relâchement extrêmes (relâchement faible pour T1-B et très élevé pour T-600). D'après Guinard *et al.* [15], les tubes GV en alliage 600 relâchent trois fois plus de Ni que les tubes GV en 690. Machet a étudié les premiers stades d'oxydation des deux types d'alliages [21]. Il mentionne une épaisseur de Cr₂O₃ plus grande à la surface du 690 que sur le 600, ce qui peut expliquer en partie la différence entre les taux de relâchement des deux matériaux.

1.2. Effet de l'état de surface

Des mesures d'impédance ont été réalisées avec des tubes industriels ayant différents états de surface : brut, poli et électropoli. L'oxydation a été réalisée pendant 1000 heures en autoclave statique. Le *Tableau 23* rassemble les caractéristiques des tubes testés.

Tableau 23 : Caractéristiques des tubes étudiés lors de l'oxydation en milieu primaire simulé à haute température en autoclave statique (325°C et 140 bars)

Tube	T1	T3	T3	T3
Etat de surface	B	B	P	EP

La *Figure 88* présente l'évolution des diagrammes d'impédance pour les 4 échantillons pour des temps d'oxydation de 48, 230 et 1000 h.

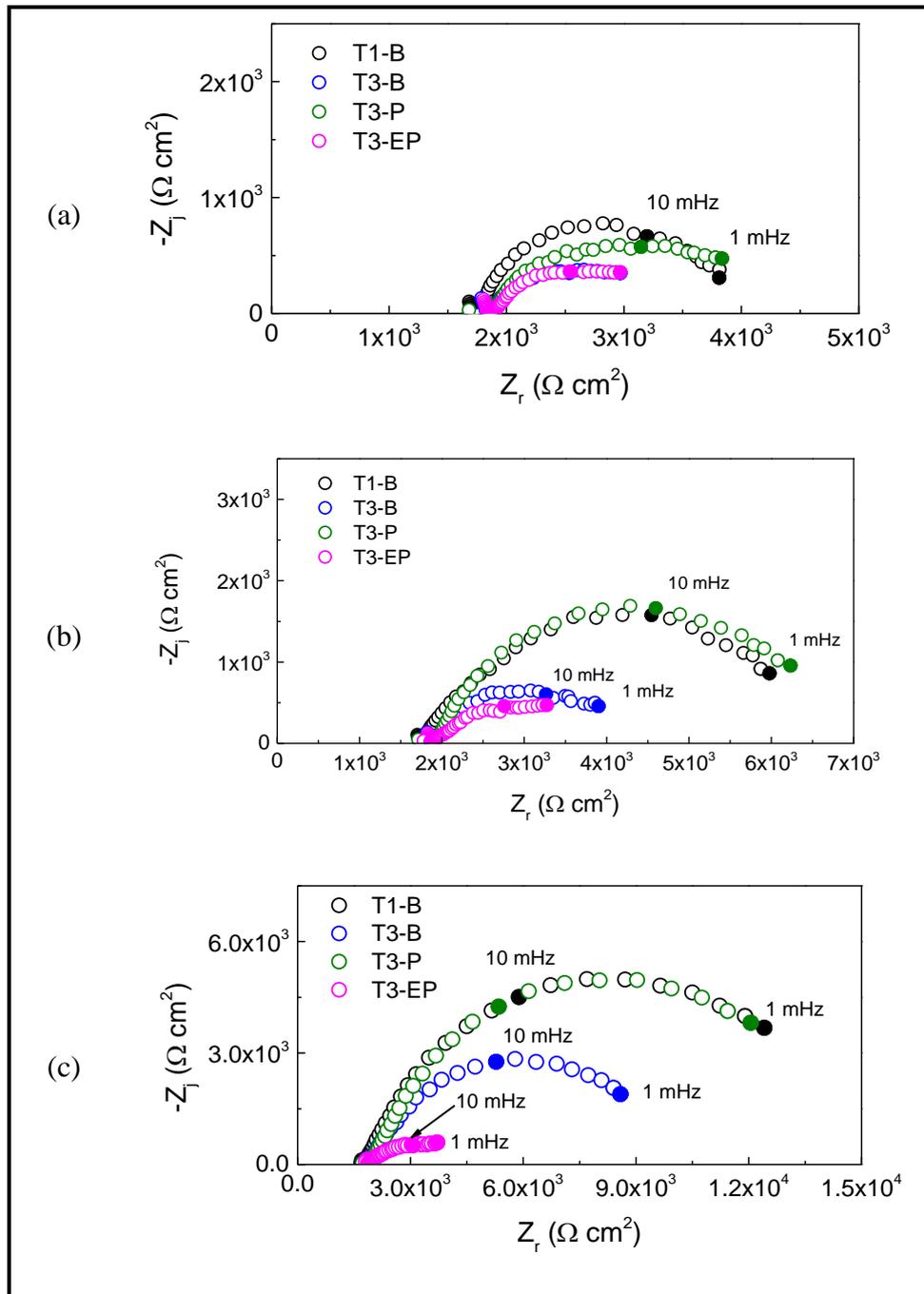


Figure 88 : Mesures d'impédance réalisées à (a) 48 h, (b) 230 h et (c) 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars

Les diagrammes d'impédance présentent une allure similaire à celle décrite pour la Figure 84 correspondant aux tubes T1-B, T2-B, T3-B, T4-B et T5-B. Ces diagrammes d'impédance ont été ajustés avec le circuit équivalent présenté sur la Figure 86, les résultats de l'ajustement étant présentés sur la Figure 89, Figure 90, Figure 91 et Figure 92.

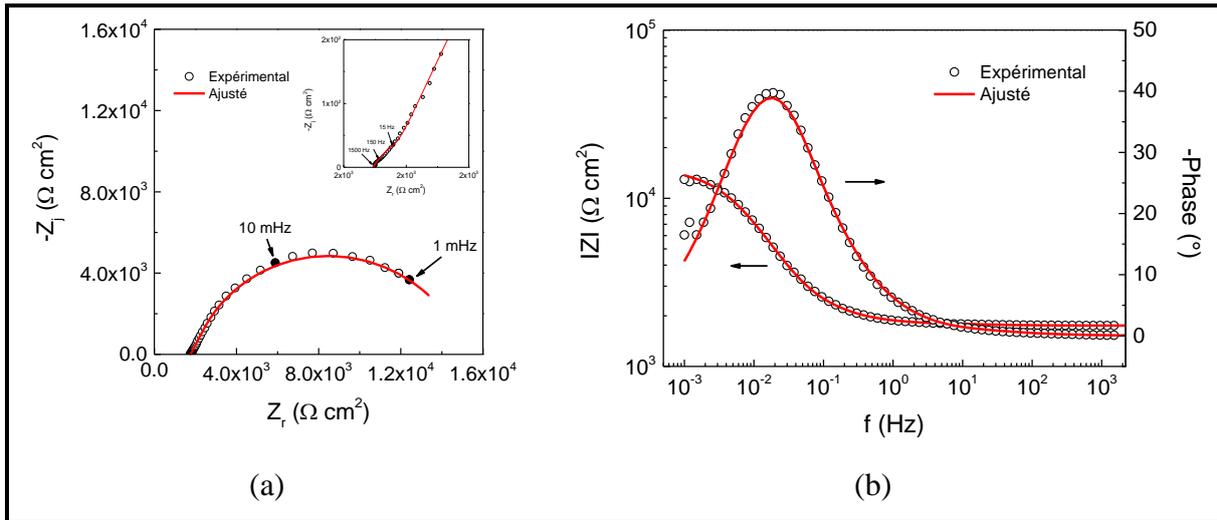


Figure 89 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T1-B après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars

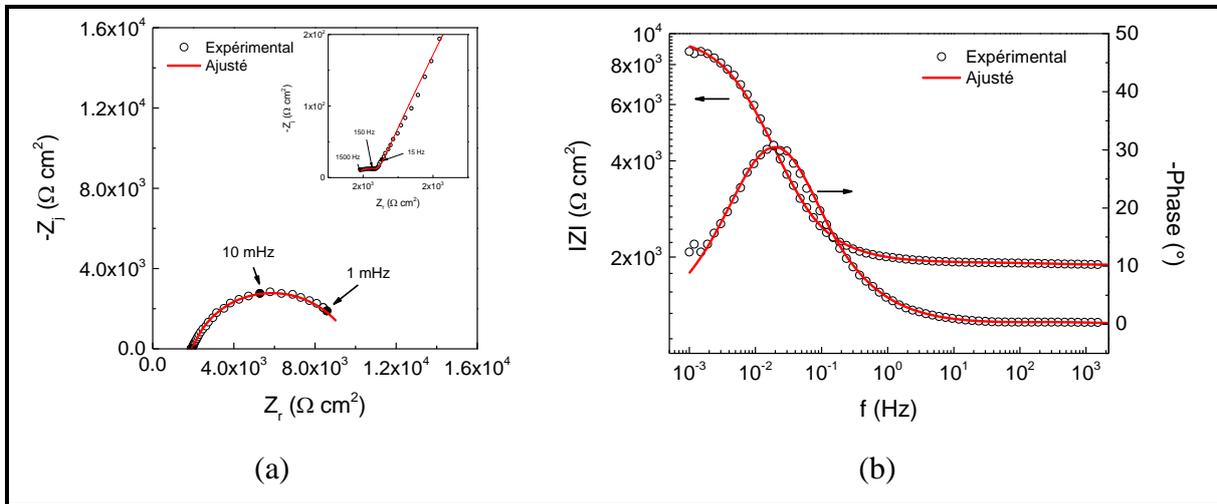


Figure 90 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-B après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars

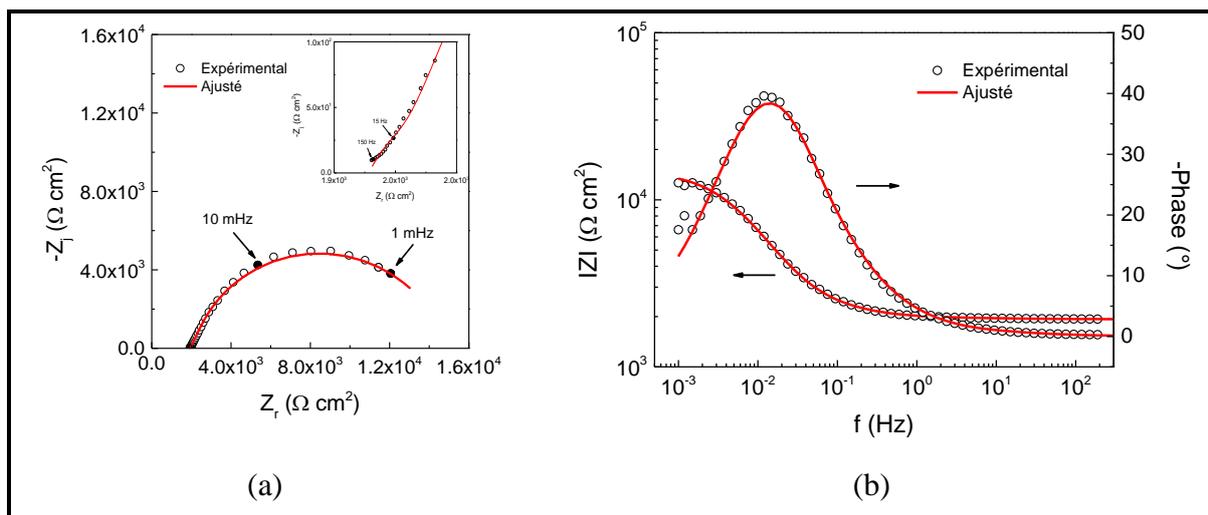


Figure 91 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-P après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars

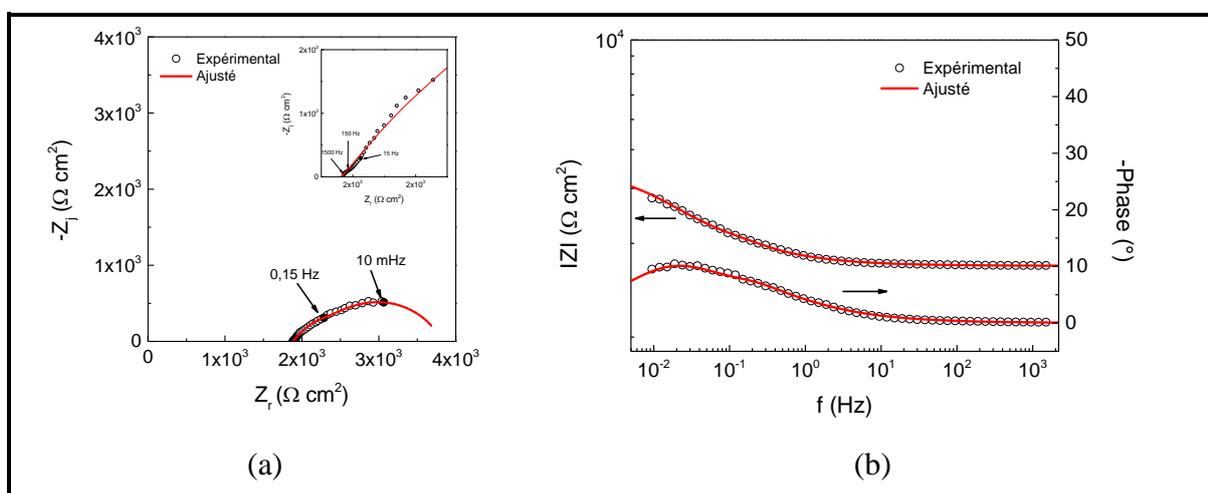


Figure 92 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-EP après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars

L'ajustement est assez satisfaisant ce qui permet de valider le circuit équivalent proposé pour ce système à haute température et ce sur tout le domaine de fréquence étudié.

Le

Les résistances de transfert de charges sont très proches pour les différents tubes. Les résistances à la diffusion montrent des valeurs similaires pour T1-B et T3-P mais elles sont deux à six fois supérieures à celles de T3-B et T3-EP. Les résistivités ρ_0 et ρ_δ aux interfaces alliage/oxydes et oxydes/solution montrent des différences significatives en fonction de l'état

de surface étudié. La *Figure 93* présente la variation du profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes pour les différents échantillons.

Tableau 24 regroupe les valeurs des paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance.

Les résistances de transfert de charges sont très proches pour les différents tubes. Les résistances à la diffusion montrent des valeurs similaires pour T1-B et T3-P mais elles sont deux à six fois supérieures à celles de T3-B et T3-EP. Les résistivités ρ_0 et ρ_δ aux interfaces alliage/oxydes et oxydes/solution montrent des différences significatives en fonction de l'état de surface étudié. La *Figure 93* présente la variation du profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes pour les différents échantillons.

Tableau 24 : Paramètres issus de l'ajustement avec le circuit équivalent proposé dans Figure 86

Tube	R_e Ωcm^2	CPE _{dl}		R_{tc} Ωcm^2	R_D Ωcm^2	ρ_δ Ωcm	ρ_0 Ωcm
		α	Q ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha$)				
T1-B	$1,7 \cdot 10^3$	0,76	91	25	$13,5 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^3$	$26 \cdot 10^8$
T3-B	$1,8 \cdot 10^3$	0,75	118	40	$7,9 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^8$
T3-P	$1,9 \cdot 10^3$	0,78	113	56	$13,0 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^8$
T3-EP	$1,8 \cdot 10^3$	0,70	241	40	$1,8 \cdot 10^3$	$14,5 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{11}$

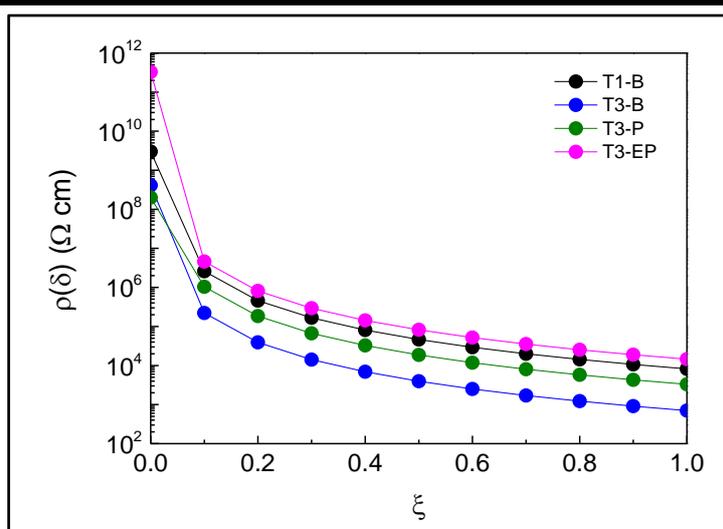


Figure 93 : Profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée à 325°C et 140 bars calculés à partir des paramètres issus de l'ajustement (Tableau 24)

Contrairement aux spectres d'impédance, l'évolution des profils de résistivité des échantillons montre des écarts entre l'échantillon électropoli et les autres échantillons. A l'interface alliage/oxyde, la résistivité la plus élevée est estimée pour l'échantillon électropoli donnant une valeur plus que 100 fois supérieure aux résistivités estimées pour les autres tubes. L'échantillon T1-B présente une résistivité 5 fois supérieure aux échantillons T3-P et T3-B, à cette interface. L'évolution des profils le long de l'épaisseur de la couche d'oxydes suit une tendance similaire. Malgré la diminution significative de la résistivité le long de la couche d'oxydes, l'échantillon électropoli suivi de T1-B et T3-P présentent des résistivités significativement supérieures à celle de T3-B à l'interface oxydes/alliage.

Dans ses travaux, Machet [21] propose un mécanisme de croissance de la couche d'oxydes à la surface des alliages base Ni à partir des essais d'oxydation en autoclave à haute température. Le mécanisme qu'il propose se compose de trois étapes principales expliquant la formation de la couche d'oxydes interne qui joue le rôle de barrière vis-à-vis de la corrosion généralisée de l'alliage. Dès les premiers instants d'oxydation, il y a dissolution préférentielle du Ni et formation de Cr_2O_3 sous forme d'ilots. Au-delà de ces premiers instants d'oxydation, c'est la diffusion du Cr à travers la couche d'oxydes qui se produit pour former une couche continue de Cr_2O_3 . La diffusion des autres cations métalliques, notamment le Ni et le Fe, accompagne celle du Cr.

Dans le cas de l'échantillon électropoli, une couche d'oxydes riche en Cr a été préalablement formée à la surface du tube. Cette couche joue le rôle de barrière lors de l'oxydation à haute température, contrairement aux autres échantillons pour lesquels cette couche barrière n'existe pas à l'état initial. L'augmentation de l'impédance de la diffusion traduirait alors la formation de la partie interne de la couche d'oxydes par diffusion du Cr lors de l'oxydation des tubes. Ceci explique également les différences observées sur les profils de résistivités.

Des mesures d'impédance ont été également réalisées lors de la décroissance en température à 250 puis 150°C (*Figure 94*). A 250°C, seul l'échantillon électropoli présente un spectre similaire à celui enregistré à 325°C avec la présence de la composante diffusionnelle dans la partie basse fréquence. A 150°C, tous les diagrammes montrent une réponse capacitive. A faible fréquence (1 mHz), le module de l'impédance du tube T1-B est légèrement supérieur à celui des autres tubes.

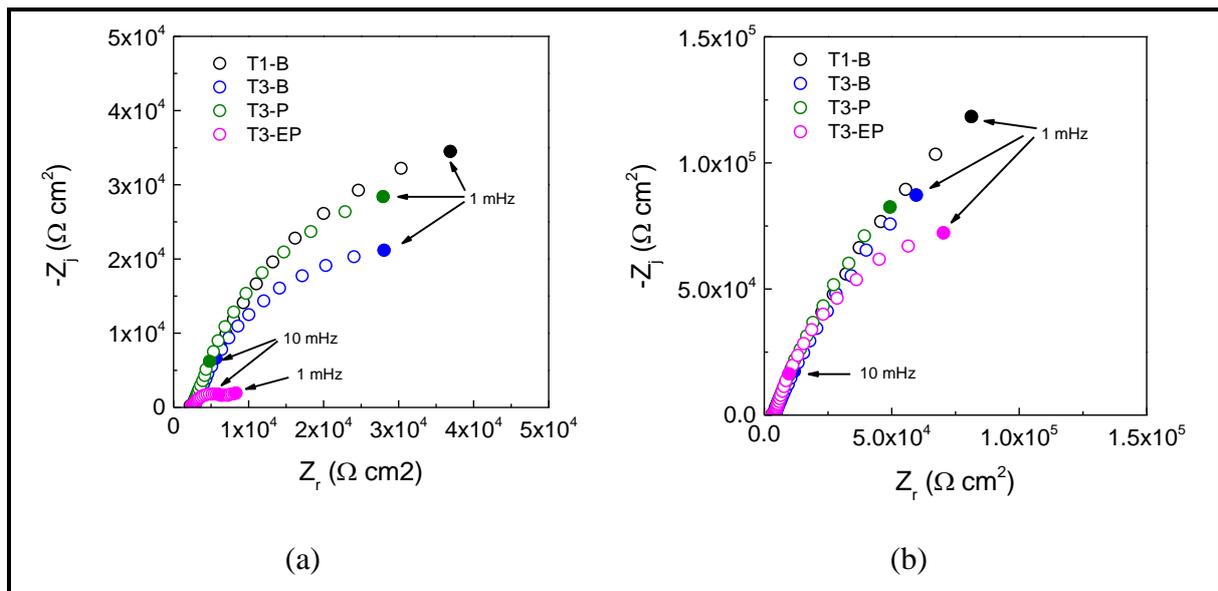


Figure 94 : Spectres d'impédances mesurés à (a) 250 °C et (b) 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP

D'après Huang *et al.* [39], la diffusion des ions métalliques lors de l'oxydation de l'alliage 690 est prédominante contrôlant ainsi la formation de la couche d'oxydes pour des températures d'oxydation supérieures à 100-150°C. D'autres auteurs expliquent la variation du comportement électrochimique en fonction de la température par la modification de la composition de la couche d'oxydes qui s'enrichit en Cr pour des températures d'oxydation supérieures à 275°C [60] [62] [203] [204]. La variation de la composition est due principalement aux vitesses de diffusion du Cr qui varient avec la température [203]. Pour des températures intermédiaires d'oxydation, entre 100 et 250°C, certains auteurs mentionnent la contribution de réactions de déshydratation à la cinétique de formation de la couche d'oxydes [39] [134]. Sun *et al.* [205] ont observé, par SIE, l'apparition d'une seule constante de temps avec la diminution de la température, alors que deux constantes sont observées à 300°C.

Les diagrammes de Nyquist aux deux températures d'essai 250°C et 150°C (Figure 95) présentent des allures similaires avec la présence de deux boucles capacitives dans le domaine moyennes et basses fréquences. La partie hautes fréquences (au delà de 1 kHz) n'a pas été prise en compte à cause du bruit dans cette zone de fréquence. On note également l'augmentation des diamètres de boucle avec la diminution de la température d'oxydation. L'angle de la boucle décrite entre 1 kHz et 6 Hz montre un angle de l'ordre de $22,5^\circ$ ce qui suggère une couche d'oxydes poreuse d'après la théorie de de Levie [206]. Les observations au MEB ont montré la présence d'une certaine porosité au sein de la couche d'oxydes formée en autoclave statique à 325°C.

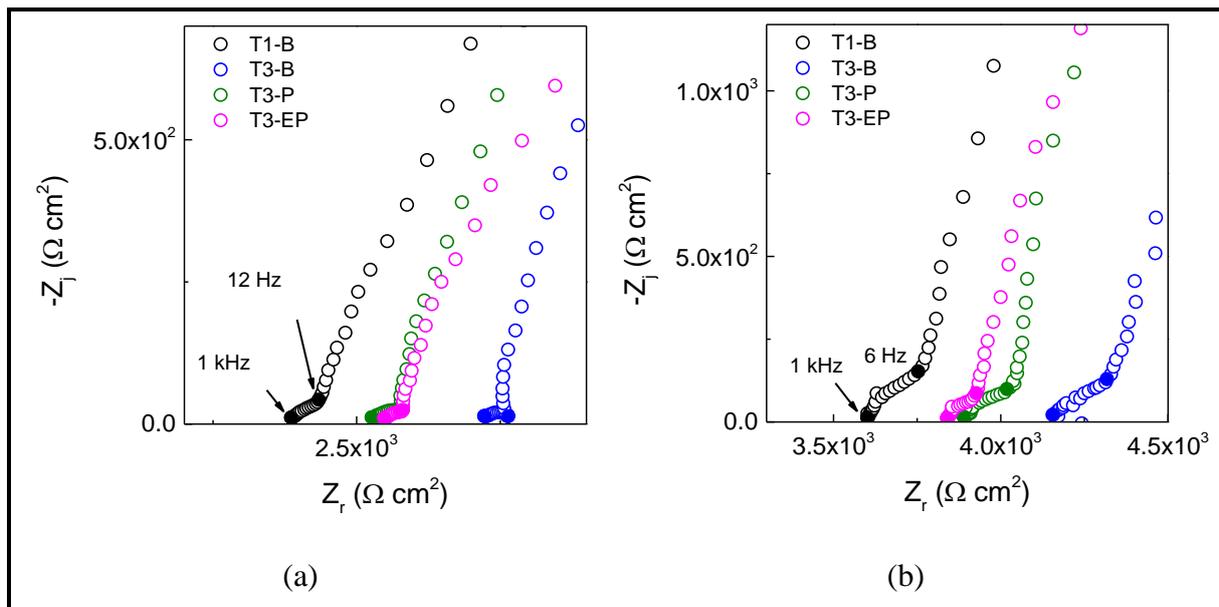


Figure 95 : Spectres d'impédance mesurés à (a) 250 °C et (b) 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP dans la partie hautes fréquences

L'impédance du système poreux s'exprime selon :

$$Z_{de\ Levie} = A \coth\left(\frac{B}{\sqrt{Z_i}}\right) \quad \text{Équation 35}$$

Où $A = (R_0 Z_i)^{1/2}$, R_0 étant la résistance unitaire au sein du pore et Z_i est l'impédance interfaciale ; $B = l \sqrt{Z_i}$, l étant la longueur du pore.

L'ajustement des spectres d'impédance obtenus à 150°C est présenté sur la Figure 96 et le Tableau 25 donne les valeurs des paramètres obtenus à partir de leur ajustement. Le paramètre α du modèle loi puissance obtenu à partir de l'ajustement était de l'ordre de 0,45 ce qui confirme la présence d'une couche d'oxydes poreuse.

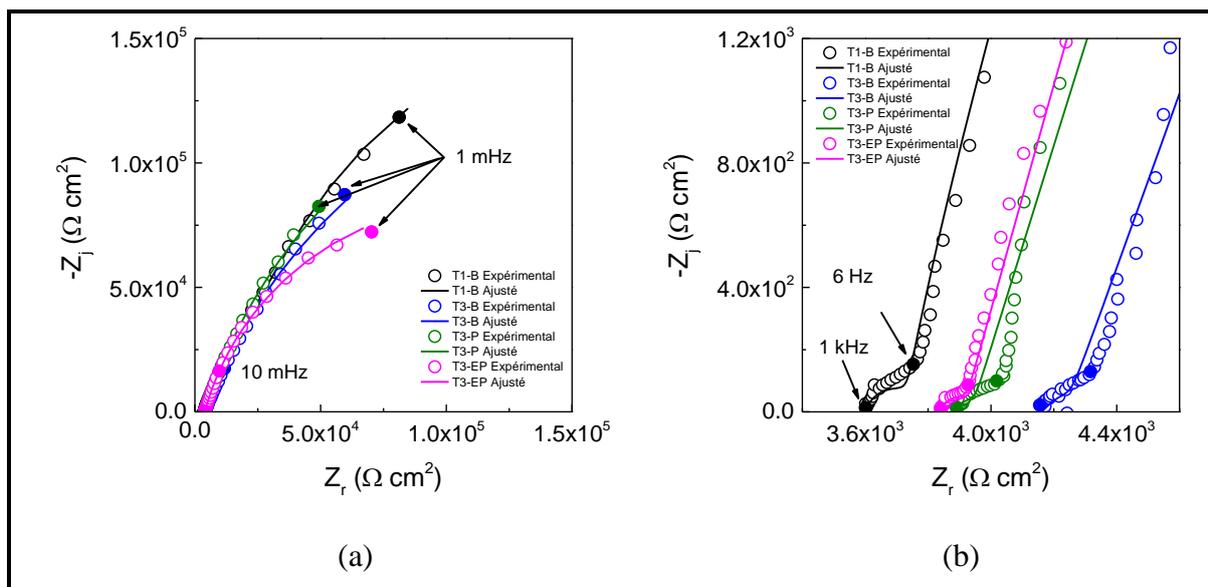


Figure 96 : Spectres d'impédance expérimentaux et ajustés mesurés à 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP (a) en basses fréquences et (b) hautes fréquences

Tableau 25 : Paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance de la Figure 96

Tube	R_e Ωcm^2	CPE_{dl}		R_{tc} Ωcm^2	R_D Ωcm^2	α_{PLM}	ρ_δ Ωcm^2	ρ_0 Ωcm^2
		α	Q ($10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)					
T1-B	$3,60 \cdot 10^3$	0,80	3,4	400	$5,8 \cdot 10^5$	0,45	$7,5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^9$
T3-B	$4,16 \cdot 10^3$	0,80	4,6	400	$13 \cdot 10^5$	0,45	$0,8 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^9$
T3-P	$3,88 \cdot 10^3$	0,80	5,5	400	$17 \cdot 10^5$	0,45	$1,4 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^9$
T3-EP	$3,82 \cdot 10^3$	0,80	5,3	400	$7,1 \cdot 10^5$	0,45	$140 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^9$

Les résistances à la diffusion montrent des valeurs similaires pour T1-B et T3-EP qui sont deux fois inférieures à celles de T3-B et T3-P. A partir des valeurs de ρ_0 et ρ_δ aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/solution, les profils de résistivité au sein de la couche d'oxydes pour les différents échantillons ont été tracés (Figure 97). Ils montrent des écarts entre l'échantillon électropoli et les autres échantillons. Le tube T3-EP présente une faible diminution de la résistivité au sein de la couche d'oxydes suivi par le tube T1-B et enfin les tubes T3-P et T3-B.

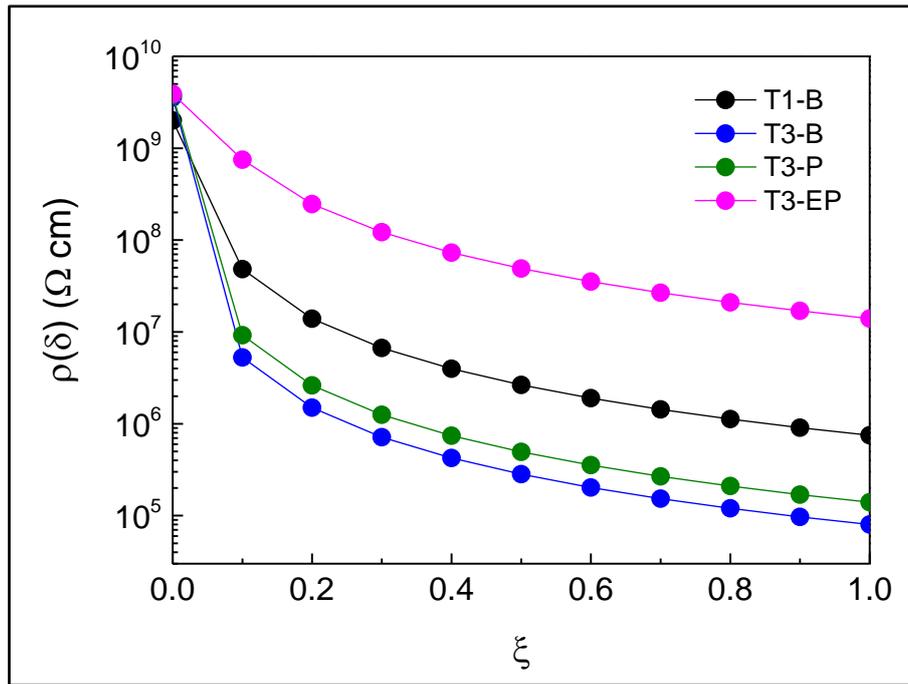


Figure 97 : Evolution du profil de résistivité calculé à partir des paramètres issus de l'ajustement au sein de la couche d'oxydes à 150°C

Conclusion

L'analyse *in situ* des données d'impédance réalisées en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars met en évidence un comportement électrochimique qui semble dépendre de la gamme de fabrication du tube et de son état de surface. Un modèle loi puissance a été proposé pour décrire de la couche d'oxydes passive. Contrairement aux circuits électriques utilisés pour simuler l'impédance des films à température ambiante, le circuit électrique proposé à haute température met en série l'impédance du film avec un CPE pour la double couche, les deux en parallèle avec la résistance de transfert de charge et une impédance de diffusion relative à la couche de produits de corrosion. L'analyse de l'effet de la température sur les processus interfaciaux met en évidence la disparition du phénomène de la diffusion lors la diminution des températures d'oxydation.

2. Etude *ex situ* des couches d'oxydes formées à haute température

L'étude *ex situ* a été réalisée avec les tubes oxydés en autoclave avec les 3 états de surface différents. Des analyses de caractérisation de surface et des mesures électrochimiques et de

photocaractérisation ont été réalisées. La morphologie des couches d'oxydes a été caractérisée par MEB, leur épaisseur par NRA et leur composition par XPS.

2.1. Caractérisation de surface

2.1.1. Morphologie de la couche d'oxydes

La *Figure 98* présente les images MEB pour les échantillons après leur oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique.

La morphologie des couches observées au MEB (*Figure 98*) présente une structure similaire mais avec une densité de recouvrement différente. Elles présentent une structure d'écaille avec la présence de cristallites. L'analyse EDX a mis en évidence une composition majoritaire pour ces cristallites d'aluminium et d'oxygène. Pour les écailles, la présence de nickel, d'oxygène, de chrome, de fer mais également un faible pourcentage d'aluminium a été détectée par EDX. Les cristallites sont présentes majoritairement à la surface de l'échantillon T3-P. En effet, le tube T3 contient initialement un faible pourcentage d'aluminium. Etant donné que tous les échantillons ont été oxydés dans un même autoclave, on peut penser à une contamination en aluminium provenant de cet échantillon. Cette contamination explique la présence de cristallites riche en Al à la surface du tube T1 qui lui ne contient initialement d'Al. D'un point de vue recouvrement, on observe que les écailles sont très denses à la surface de l'échantillon T3-B et beaucoup moins dense pour l'échantillon T1-B. Même si ces deux tubes présentent le même état de surface (état brut), la morphologie de la couche d'oxydes formée à leur surface est très différente. La couche de produits de corrosion à la surface de l'échantillon poli présente une densité plus faible que celle pour l'état brut mais plus élevée que l'état électropoli.

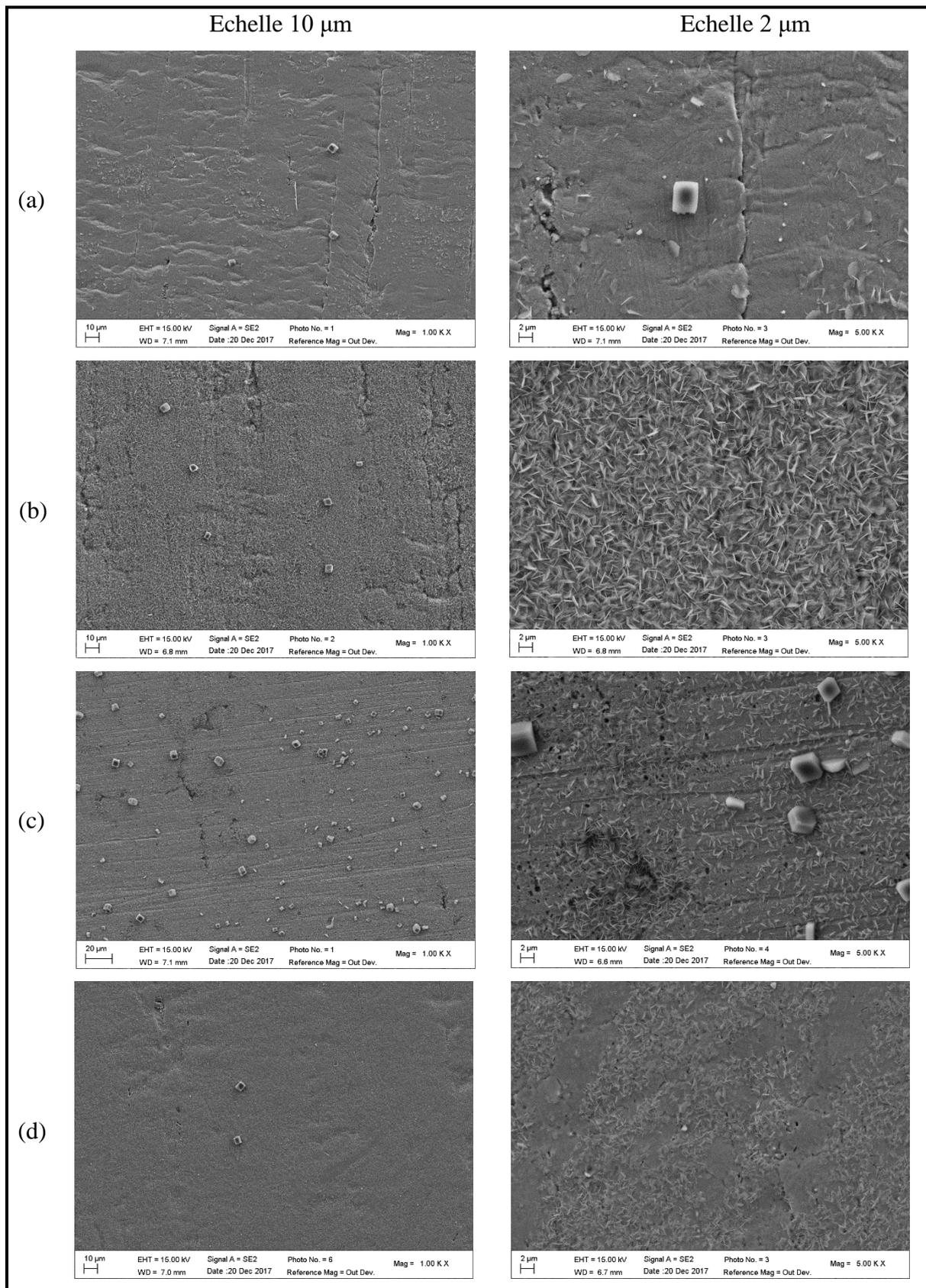


Figure 98 : Images MEB des couches d'oxydes formées à la surface des tubes (a) T1-B, (b) T3-B, (c) T3-P et (d) T3-EP en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars

A très fort grossissement (*Figure 99*), on observe la présence d'un second type de cristallites de taille plus petite au-dessous des écailles à la surface des échantillons T1-B, T3-B et T3-P. Pour l'échantillon électropoli, seule la matrice métallique est observée au-dessous des écailles. En termes de densité, ces cristallites sont beaucoup plus nombreuses à la surface des tubes T3-B et T3-P en comparaison avec T1-B. L'analyse EDX a révélé la présence de nickel, d'oxygène, de chrome, de fer et d'aluminium.

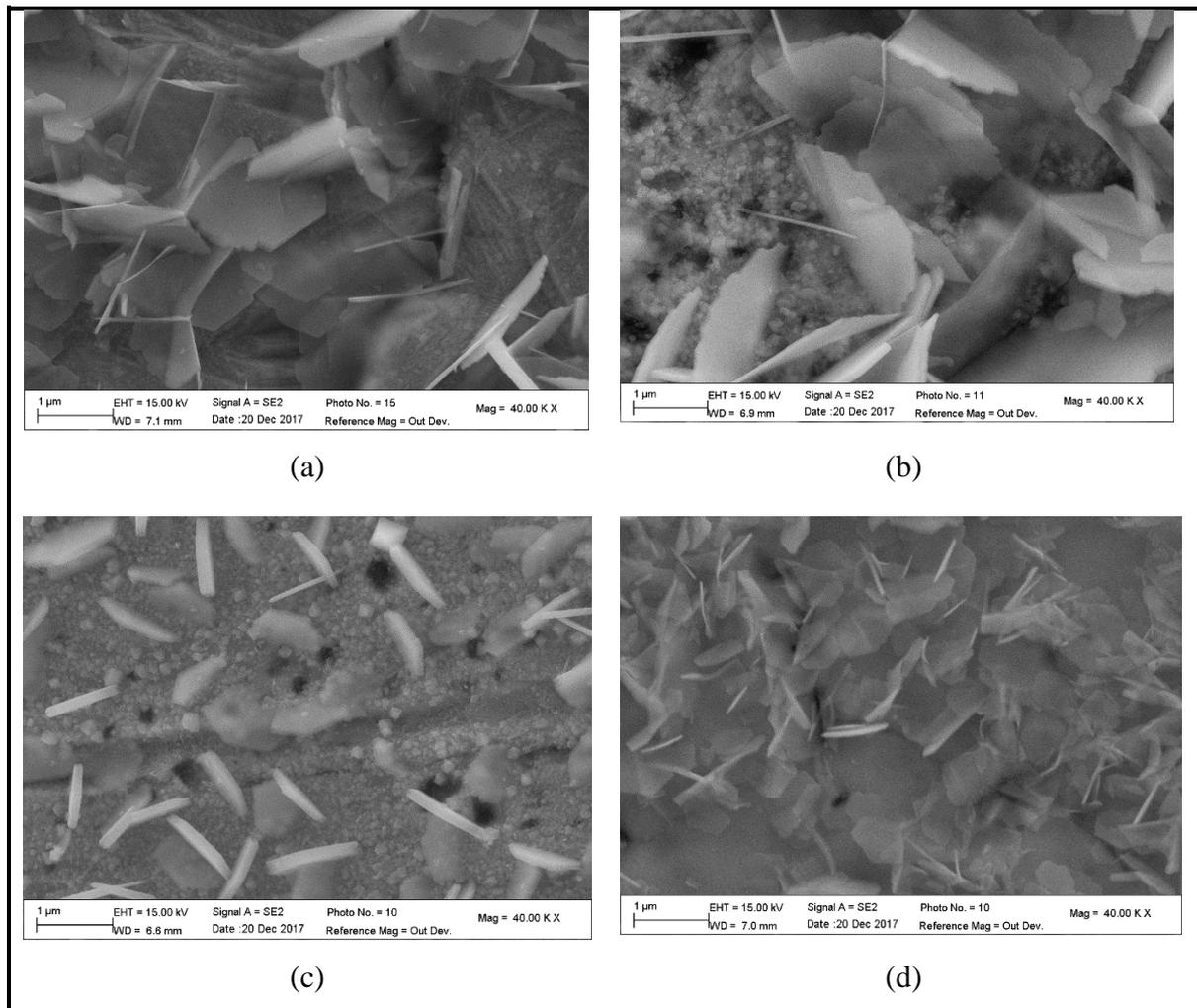


Figure 99 : Images MEB des couches d'oxydes formées à la surface des tubes (a) T1-B, (b) T3-B, (c) T3-P et (d) T3-EP en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars

Des morphologies de couches d'oxydes similaires à celles observées dans le cadre de notre étude ont été mentionnées dans la littérature [33]. Machet mentionne la présence d'un second type de cristaux au niveau des couches d'oxydes suite à une oxydation en autoclave [21]. Il les décrit comme des cristaux de petites tailles (10-30 nm) couvrant la quasi-totalité de la surface du substrat. La caractérisation par XPS met en évidence majoritairement du $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Si on suppose que l'hydroxyde de nickel se forme par saturation du milieu en cations métallique

provenant de l'alliage lors de l'oxydation, on peut classer les tubes en termes de leur pouvoir à relâcher du Ni lors de l'oxydation comme suit : T3-EP < T1-B < T3-P < T3-B. La quasi-absence de ce type de cristallite sur la surface électropolie prouve que l'électropolissage limite la diffusion des cations métalliques depuis le cœur du matériau.

2.1.2. Estimation des épaisseurs par NRA

La *Figure 100* présente les spectres NRA mettant en évidence le dosage en oxygène pour les différents échantillons.

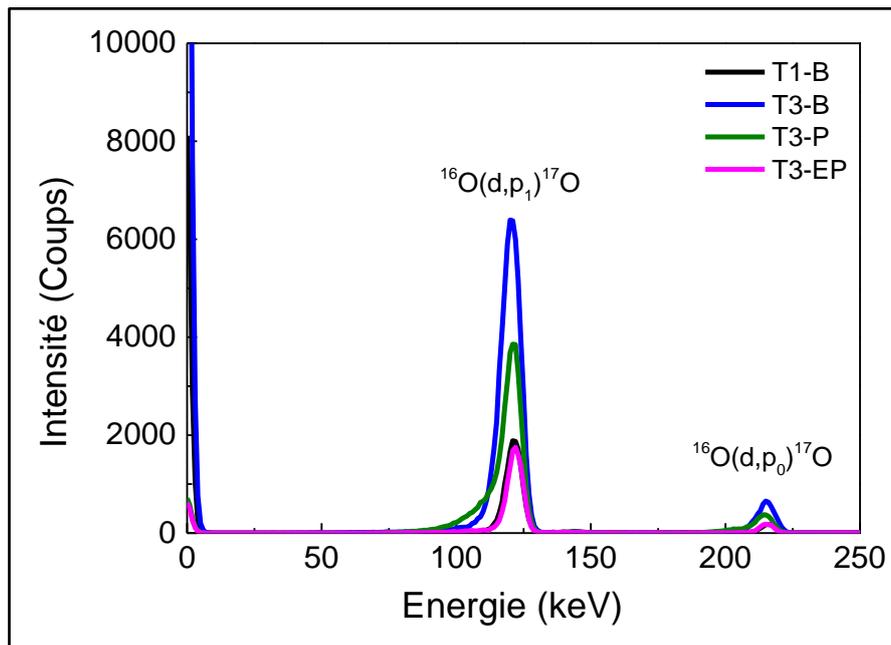


Figure 100 : Spectres de quantification d'oxygène par NRA réalisés avec les tubes oxydés en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars

Le pourcentage en oxygène est le plus élevé pour l'échantillon T3-B et suivi successivement par T3-P, T3-EP et T1-P. Ceci est en accord avec les images MEB et la morphologie des couches d'oxydes observées à la surface des échantillons. En supposant que le film passif formé par oxydation est composé d'une partie interne de Cr_2O_3 et une partie externe composé du spinelle de type NiCr_2O_4 et $\text{Ni}(\text{OH})_2$, la *Figure 101* présente les épaisseurs équivalentes déterminées par NRA.

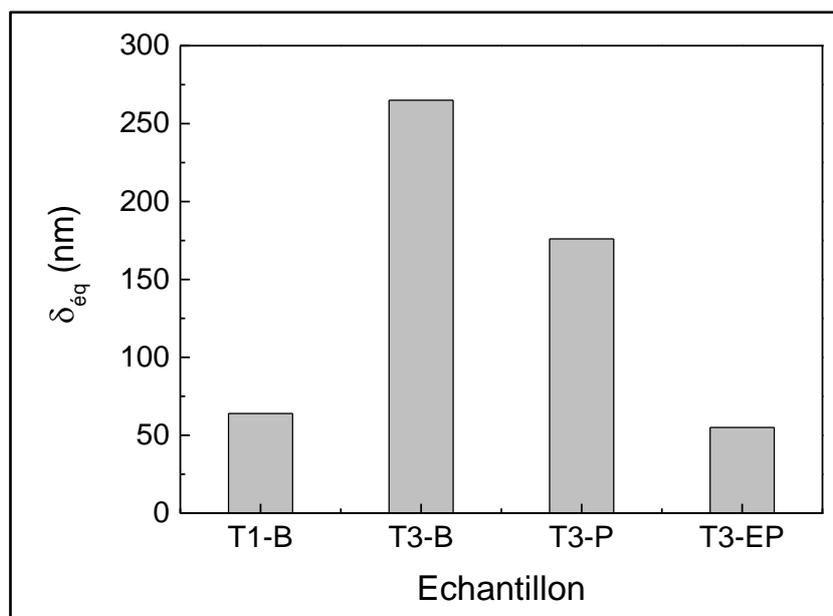


Figure 101 : Epaisseurs estimées des couches d'oxydes formées pendant 1000 heures d'oxydation à 325°C et 140 bars

Les épaisseurs ainsi déterminées sont comprises entre 50 et 300 nm après 1000 heures d'oxydation et sont en accord avec les données de la littérature [21] [205].

2.1.3. Conclusion

L'observation par MEB de la morphologie des couches d'oxydes formées pendant 1000 heures d'oxydation en autoclave statique à 325°C et 140 bars est en accord avec les épaisseurs équivalentes déterminées par NRA. L'épaisseur de la couche d'oxydes est d'autant plus importante que le taux de recouvrement est élevé. Pour le tube T3, ceci semble dépendre de l'état de surface initial du tube. Cependant, la couche d'oxydes formée à la surface des tubes bruts diffère en fonction des gammes de fabrication. Ceci peut être en partie lié à l'état de réception étant donné que la nuance T1 présente un aspect de surface plus homogène que T3.

2.2. Mesures électrochimiques

Les différents tubes ont été caractérisés par SIE au potentiel de corrosion après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C.

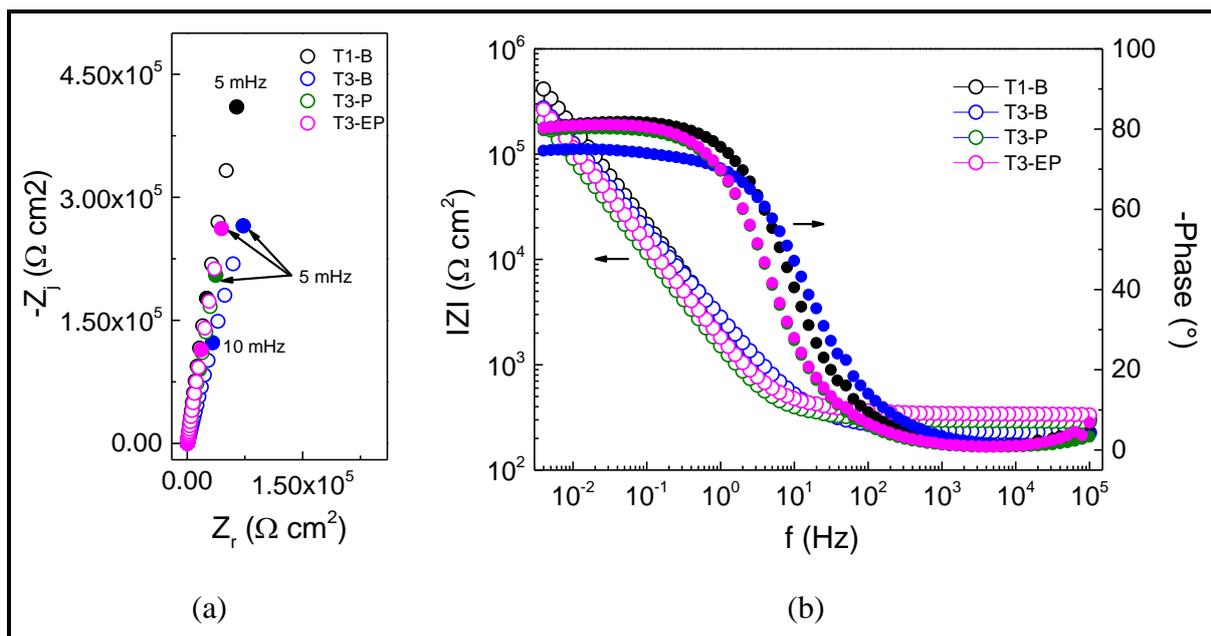


Figure 102 : Diagrammes d'impédance dans la représentation de (a) Nyquist et de (b) Bode des tubes GV oxydés en autoclave statique à 325°C et 140 bars

Les diagrammes d'impédance des différents tubes présentent une allure assez similaire (Figure 102) et ne mettent en évidence qu'une constante de temps. A faible fréquence (5 mHz), le module d'impédance de l'échantillon T3-B est légèrement inférieur aux modules d'impédance des autres tubes. La Figure 103 présente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence.

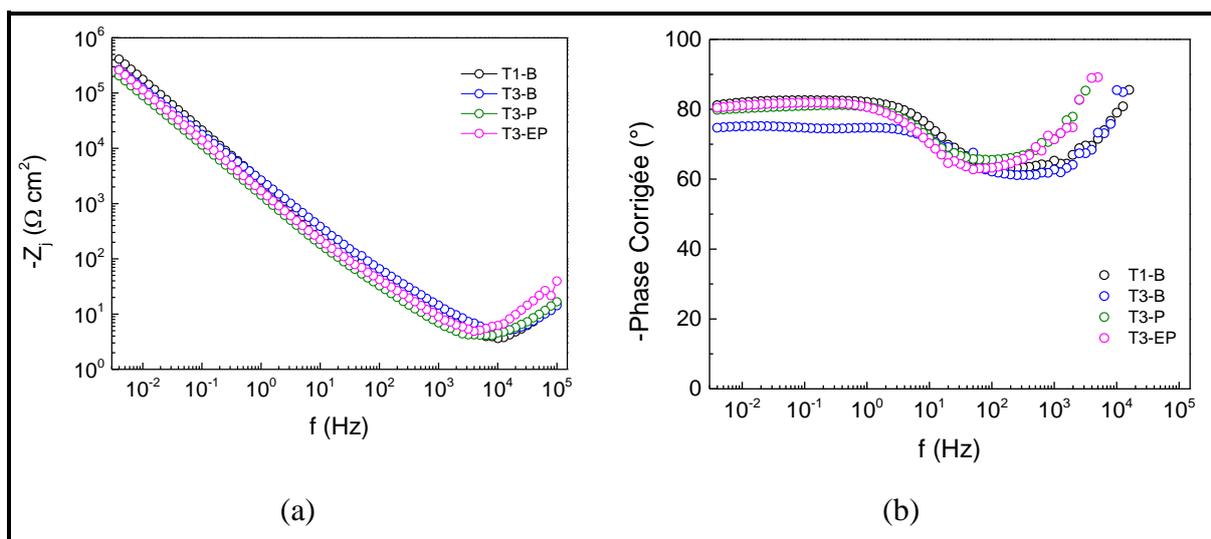


Figure 103 : Diagrammes de (a) l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence

La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques met en évidence deux parties linéaires de pente inférieure à 1 en valeur absolue entre 10^{-3} et 10 Hz et entre 10 et 1000 Hz. La représentation de la phase après correction de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence met en évidence la présence de deux plateaux inférieurs à 90° sur les deux domaines de fréquences décrits précédemment. A partir de cette analyse, le circuit équivalent proposé pour simuler le comportement interfacial des tubes à température ambiante (*Figure 53*) a été utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance obtenus avec les tubes oxydés an autoclave statique. La *Figure 104* présente les diagrammes issus de l'ajustement.

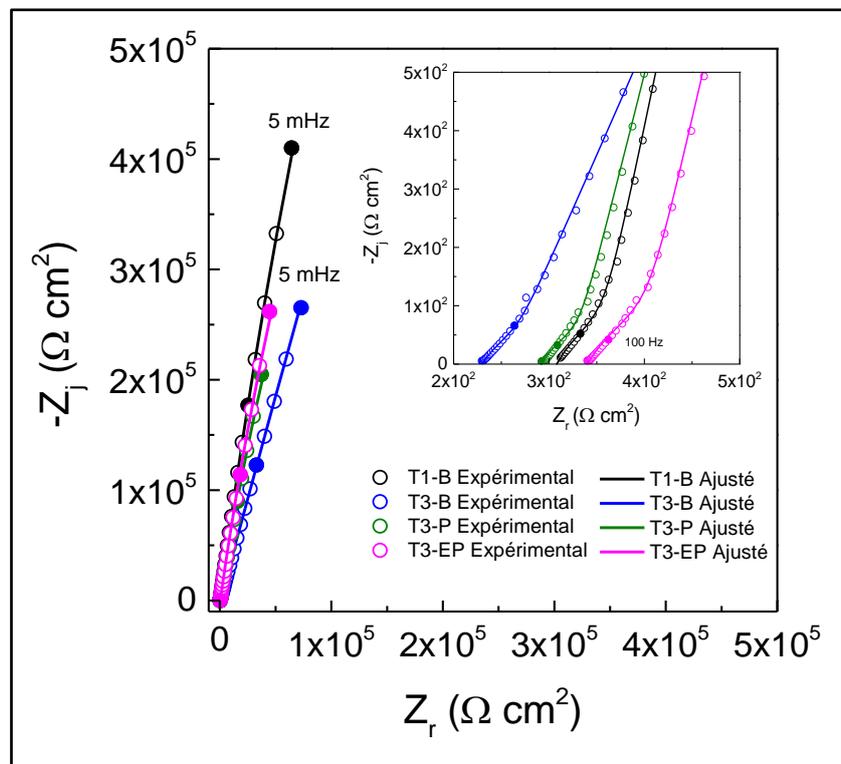


Figure 104 : Spectres d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la Figure 53 pour les films passifs formés à 325°C et 140 bars

L'ajustement obtenu est assez satisfaisant, notamment dans la partie hautes fréquences. Les épaisseurs des couches d'oxydes ont été estimées à partir de la représentation de la capacité complexe des mesures d'impédance. La *Figure 105* montre les représentations des diagrammes de capacité complexe pour les différents tubes pour la détermination graphique de la capacité de la couche d'oxydes.

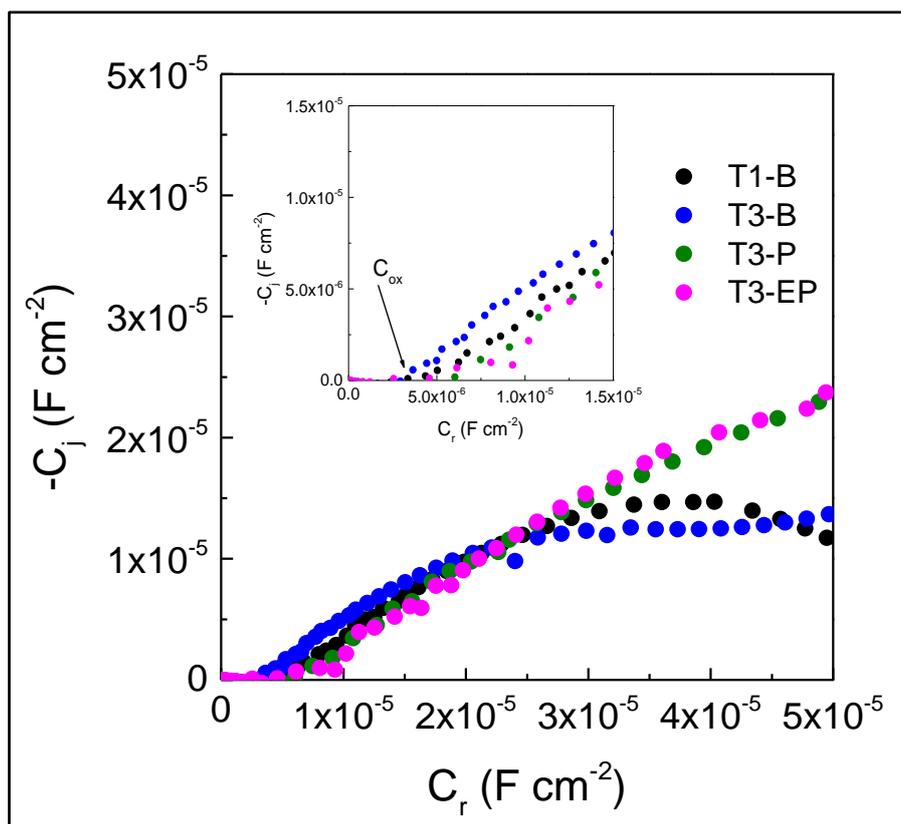


Figure 105 : Représentation de la capacité complexe issue des mesures d'impédance pour la détermination de la capacité du film d'oxydes

En supposant une constante diélectrique du film d'oxydes égale à 15,6, les épaisseurs estimées sont de l'ordre de 2 à 4 nm. Ces valeurs sont nettement inférieures aux épaisseurs estimées par NRA, ce qui suggère qu'il s'agit plutôt de l'épaisseur de la partie interne de la couche d'oxydes et correspond à Cr_2O_3 (Tableau 26).

Tableau 26 : Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance pour les tubes oxydés en autoclave statique à 325°C et 140 bars

Tubes	R_e (Ω cm^2)	CPE dl		C_{ox} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	δ (nm)	Z_{film}			R_{tc} (Ωcm^2)
		α	Q ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$)			γ	ρ_0 (Ωcm)	ρ_δ (Ωcm)	
T1-B	308	0,92	$7,1 \cdot 10^{-5}$	4,4	3,1	3,2	$1,8 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^7$
T3-B	230	0,83	$7,9 \cdot 10^{-5}$	3,3	4,1	3,0	$8,4 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^8$
T3-P	292	0,90	$1,3 \cdot 10^{-4}$	6,0	2,3	3,3	$2,4 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$
T3-EP	340	0,90	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,6	3,0	3,1	$3,2 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^6$

La distribution du profil de résistivité au sein de cette couche d'oxydes est représentée sur la Figure 106.

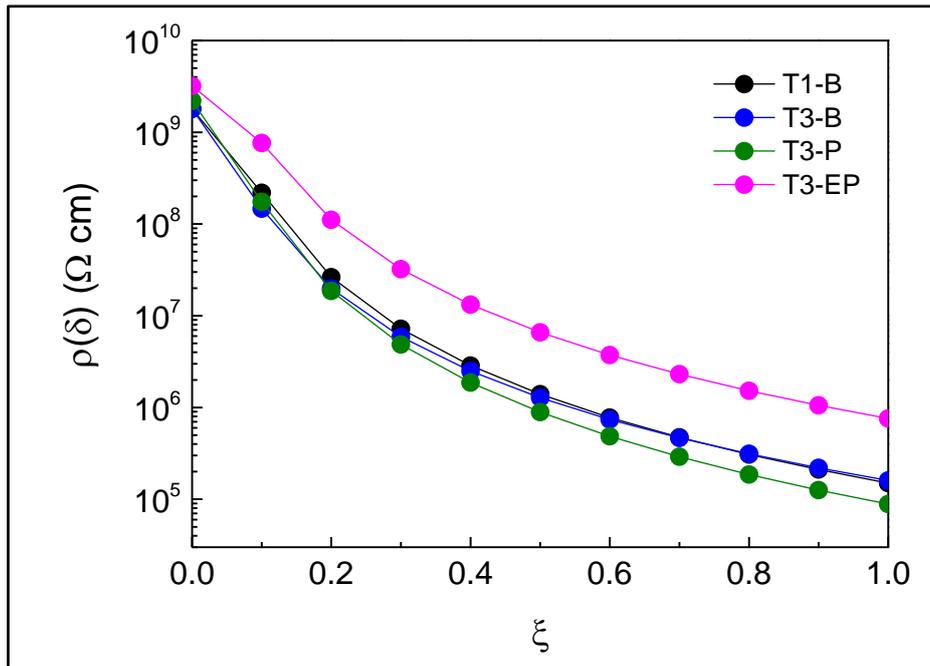


Figure 106 : Evolution du profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes attribuée à Cr_2O_3

Les profils de résistivité présentent des allures similaires. L'échantillon électropoli décrit une diminution moins marquée de la résistivité le long de l'épaisseur de la couche d'oxydes en comparaison avec les autres états de surface.

2.3. Caractérisation photoélectrochimiques des couches d'oxydes

La caractérisation par des mesures de rendement quantique puis des mesures de Mott-Schottky a été réalisée au potentiel de corrosion après 15 h d'immersion en milieu borate des tubes préalablement oxydés à haute température.

2.3.1. Mesures de rendement quantique

La *Figure 107* présente le spectre général de la transformée linéaire des mesures de rendement quantique réalisées avec les tubes oxydés pendant 1000 h en autoclave statiques à 325°C et 140 bars. Tous les photocourants enregistrés présentent un signe négatif, ce qui est indicatif de la présence de semi-conducteurs de type p au sein du film passif.

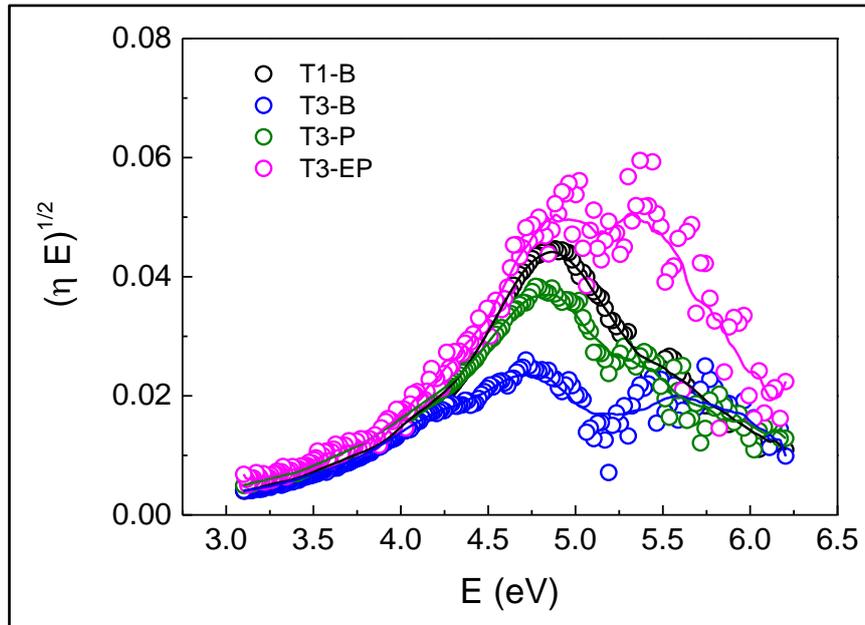


Figure 107 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP oxydés pendant 1000 h à 325°C, après 15h à E_{corr} en milieu borate à 25°C

Les courbes obtenues à partir de la transformée linéaire des mesures de rendement quantique présentent toute une allure similaire mais avec des intensités différentes. Les courbes montrent un pic principal vers 4,8 eV. La *Figure 108* présente les différents E_g déterminés dans le domaine basses énergies (entre 2 et 4 eV).

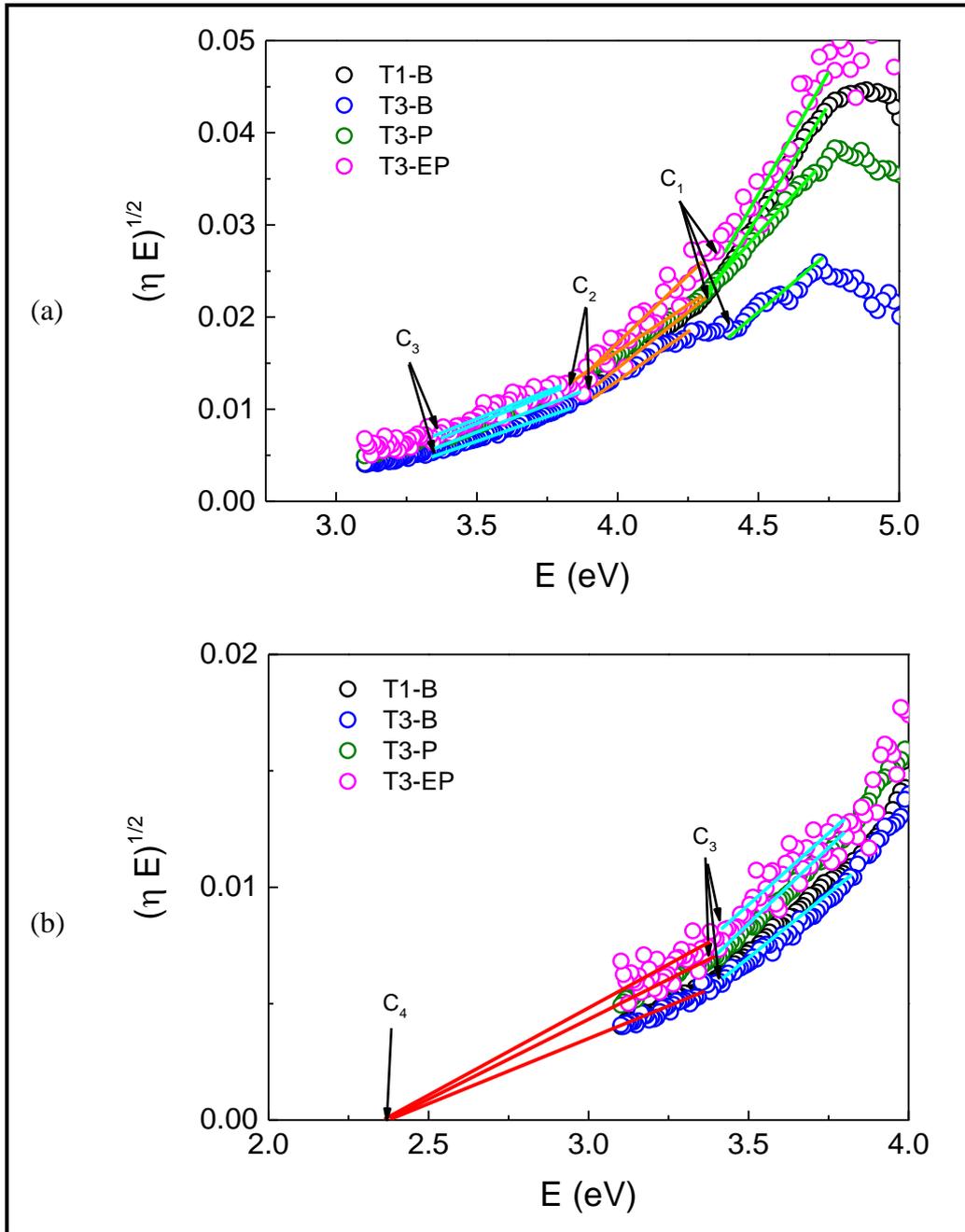


Figure 108 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP oxydés pendant 1000 h à 325°C mettant en évidence les E_g des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique entre (a) 3 et 5 eV et (b) 2 et 4 eV

Le Tableau 27 présente les E_g déterminées à partir des transformées linéaires des mesures de rendement quantique. L'incertitude de détermination est de l'ordre de 3%. Quatre contributions ont été déterminées : C_1 à $3,7 \pm 0,1$ eV, C_2 à $3,35 \pm 0,05$ eV, C_3 à $2,85 \pm 0,05$ eV et C_4 à $2,4 \pm 0,1$ eV.

Tableau 27 : Energies de gap E_g déterminées à partir des transformées linéaires pour les couches d'oxydes formées pendant 1000 h en autoclave statique (325°C et 140 bars)

Tube	C ₁ (eV)	C ₂ (eV)	C ₃ (eV)	C ₄ (eV)
T1-B	3,9	3,4	2,9	2,4
T3-B	3,8	3,3	2,9	2,5
T3-P	3,7	3,3	2,9	2,4
T3-EP	3,9	3,4	2,8	2,3

Par analogie avec l'analyse réalisée dans le Chapitre 4, l'énergie de gap déterminée aux alentours de 3,7 eV a été attribuée à l'oxyde de nickel NiO. La deuxième contribution valeur aux alentours de 3,3-3,7 eV est habituellement attribuée à Cr₂O₃. La contribution C₃ est souvent caractéristique de la présence de phase hydroxyde de Ni et/ou Cr. L'hydroxyde de Ni (Ni(OH)₂) a une largeur de bandes interdites E_g vers $3,05 \pm 0,1$ eV. L'hydroxyde de Cr donne également des valeurs de E_g assez proches de celles de Ni(OH)₂ situées entre 2,5 et 3,0 eV. Le gap du spinelle mixte type chromite de fer (Fe,Cr)₂O₃ peut également donner une réponse vers 2,60 - 2,90 eV [47] [49] [56]. Enfin, la contribution C₁, même si elle est moins évidente à déterminer, est observée aux alentours de 2,3 eV. Cette contribution peut être caractéristique de la présence d'oxydes de Fe type Fe₂O₃ dont l'énergie de gap est située entre 1,9 et 2,5 eV.

D'après les travaux de Marchetti [30] la caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes formées à haute température met en évidence la présence de Cr₂O₃, Ni(OH)₂, du spinelle mixte tde ype Ni(Fe, Cr)₂O₄ et de la ferrite de nickel NiFe₂O₄. Dans notre cas, seuls Cr₂O₃ et Ni(OH)₂ ont été identifiés avec NiO et l'éventuelle présence de chromite de fer et Fe₂O₃. Ferreira *et al.* [117] [109] ont identifié la présence de l'hématite (Fe₂O₃) au sein des films passifs formés par oxydation pendant 1000 h à 320°C par des mesures de rendement quantique à la surface des alliages base Ni (690 et 600).

2.3.2. Mesures de Mott-Schottky

Le comportement capacitif et le caractère semi-conducteurs des films passifs formés à haute température ont été étudiés par des analyses de Mott-Schottky. La *Figure 109* montre les courbes de la variation de C^{-2} en fonction du potentiel sur tout le domaine anodique.

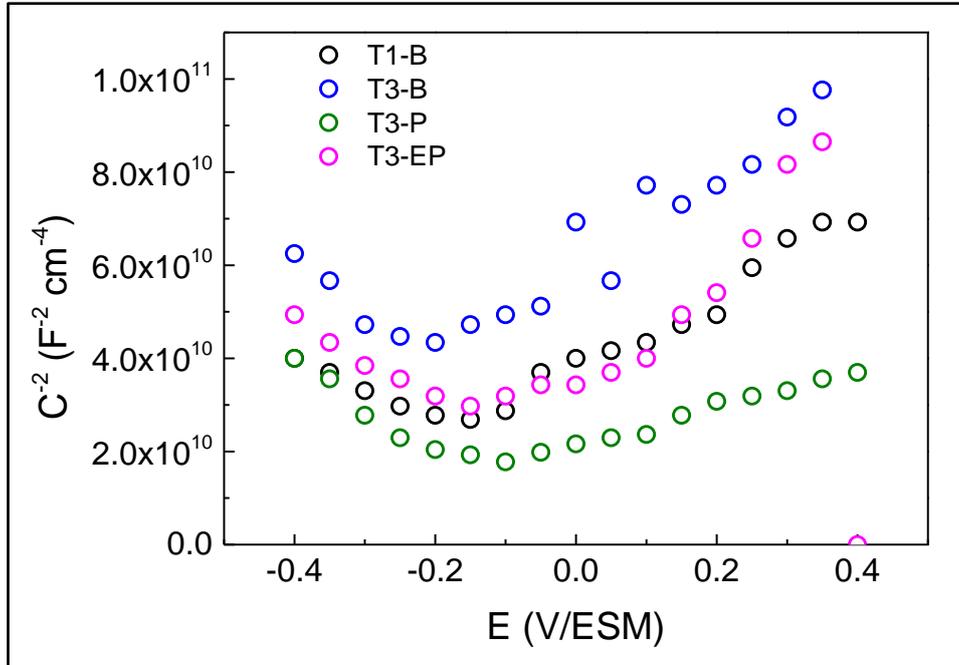


Figure 109 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons en alliage 690 après 1000 h d'oxydation en autoclave statique (325°C et 140 bars)

Les courbes présentent des allures similaires pour tous les échantillons. Entre E_{corr} et $-0,1$ V/ESM, les courbes font apparaître une droite de pente négative caractéristique d'un comportement d'un semi-conducteur de type p. Dans le domaine de potentiel situé au-delà de $-0,1$ V/ESM, une deuxième droite apparaît de pente positive ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type n. Ce type de comportement a été déjà mentionné dans la littérature pour des films d'oxydes formés à haute température à la surface des alliages bases Ni [117] [76].

La pente négative confirme la présence d'oxydes semi-conducteurs de type p sur le domaine de potentiels considéré lors des mesures de rendement quantique. Ce comportement est attribué à la présence de NiO et Cr₂O₃ qui sont des semi-conducteurs de type p. Pour tous les échantillons, le changement de signe a lieu vers $-0,1$ V/ESM. Le potentiel de bandes plates déterminé est compris entre $0,15$ et $0,20$ V/ESM, ce qui correspond au potentiel de bandes

plates de l'oxyde de nickel NiO [88] [175]. L'apparition d'un comportement semi-conducteur de type n au-delà de ce potentiel peut être attribuée à la présence d'oxydes de Fe au sein de la couche d'oxydes.

Les densités de porteurs de charges ont été calculées à partir des courbes illustrant un comportement semi-conducteur de type p pour les différents échantillons en prenant la constante diélectrique du film ϵ égale à 15,6. Elles sont regroupées dans le *Tableau 28*.

Tableau 28 : Nombre de porteurs de charge N_A déterminé à partir des courbes de Mott-Schottky

Tube	T1-B	T3-B	T3-P	T3-EP
$N_A (10^{20} \text{ cm}^{-3})$	0,7	1,0	0,8	0,7

Le nombre de porteurs de charges ainsi déterminé correspond aux valeurs habituellement mentionnées pour les films passifs massifs formés à haute température [39] [82] [117]. Le nombre de porteurs de charges au sein de la couche d'oxydes de l'échantillon T3-B est légèrement plus élevé aux N_A des autres tubes.

Conclusion

La caractérisation ex situ par des mesures d'impédance des films passifs formés en autoclave statique à haute température et haute pression pendant 1000 h met en évidence un comportement électrochimique similaire à celui enregistré avec les couches d'oxydes nanométriques à l'état natif. L'analyse par NRA et les observations MEB ont permis de mettre en évidence la présence d'une couche d'oxydes dense d'épaisseur variant entre 50 et 250 nm en fonction de l'état de surface initial du tube. Cependant, l'estimation des épaisseurs à partir des mesures d'impédance donnent des valeurs nettement inférieures, aux alentours de 2-4 nm, qui ont été attribuées à la partie interne de la couche d'oxydes, supposée être constituée d'une fine couche de Cr_2O_3 .

La photocaractérisation des différents échantillons montre la présence d'oxydes et d'hydroxydes de Cr et de Ni au sein des couches d'oxydes. La présence d'oxyde contenant du Fe peut également être considérée.

Les mesures de Mott-Schottky mettent en évidence l'existence de deux types de semi-conduction en fonction du potentiel appliqué.

3. Lien entre le relâchement et le comportement électrochimique de l'alliage 690

Cette dernière partie de l'étude consiste à établir un lien entre le relâchement mesuré en Ni des tubes GV et leur comportement électrochimique étudié par impédance. Afin de mettre en évidence ce lien, des mesures de relâchement instantané ont été réalisées à haute température sur la boucle PETER au Centre Technique Framatome du Creusot. A l'issue de cet essai, les tubes ont été caractérisés par impédance et puis des mesures de rendement quantique en *ex situ*.

3.1. Mesure du relâchement

La mesure du relâchement consiste à mesurer en temps réel la quantité du nickel relargué depuis les tubes GV lors d'une oxydation en milieu primaire simulé (1200 mg/kg de bore + 2,2 mg/kg de lithine). La *Figure 110* présente le relâchement en Ni mesuré pendant 600 h d'oxydation pour les tubes de l'étude (T1, T2 et T3) avec les deux états de référence étudiés brut et poli.

Les teneurs en relâchement mesurées ne sont pas très élevées pour les deux états de surface étudiés. Les courbes présentent une forme assez similaire caractérisée par une décroissance vers une valeur limite avec le temps d'oxydation. A $t=0$, le relâchement est légèrement plus élevé pour l'état poli en comparaison de l'état brut, mais un plateau de stabilisation est atteint dès 100 h d'oxydation. Même si les concentrations en Ni relâché sont assez proches pour les tubes bruts, on remarque que le tube T1-B présente un plateau de valeur plus faible dès les 50 premières heures d'oxydation.

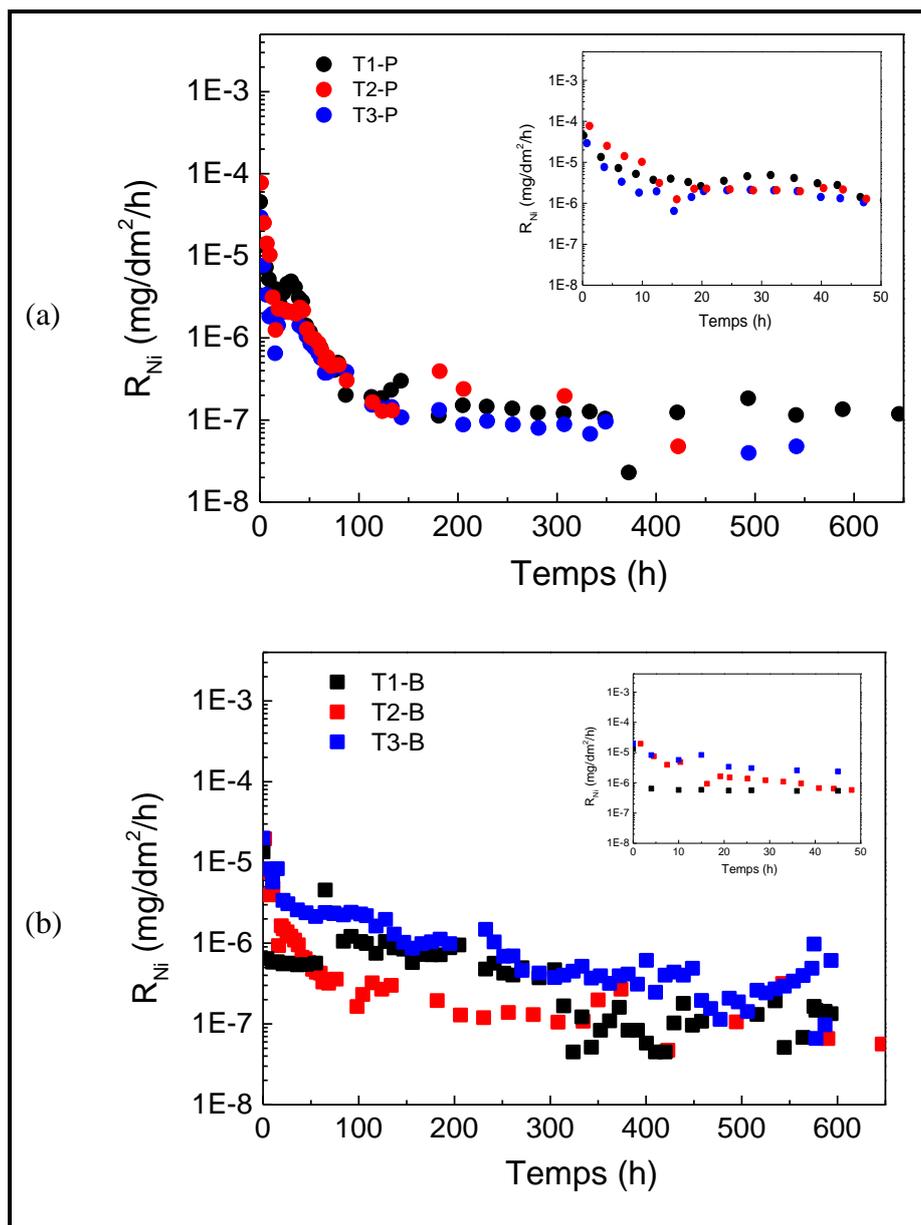


Figure 110 : Mesures de relâchement instantané en Ni avec les tubes T1, T2 et T3 ayant une surface initiale (a) polie et (b) brute

La Figure 111 présente une comparaison entre les deux états de surface étudiés en termes de relâchement instantané en Ni lors des 100 premières heures d'oxydation. Le relâchement en Ni à partir des tubes T1 et T3 avec un état de surface brut décrit un plateau dès les premiers instants d'oxydation, contrairement aux états polis dont le relâchement diminue en fonction du temps. Le tube T2 présente un état similaire pour les deux états de surface étudiés.

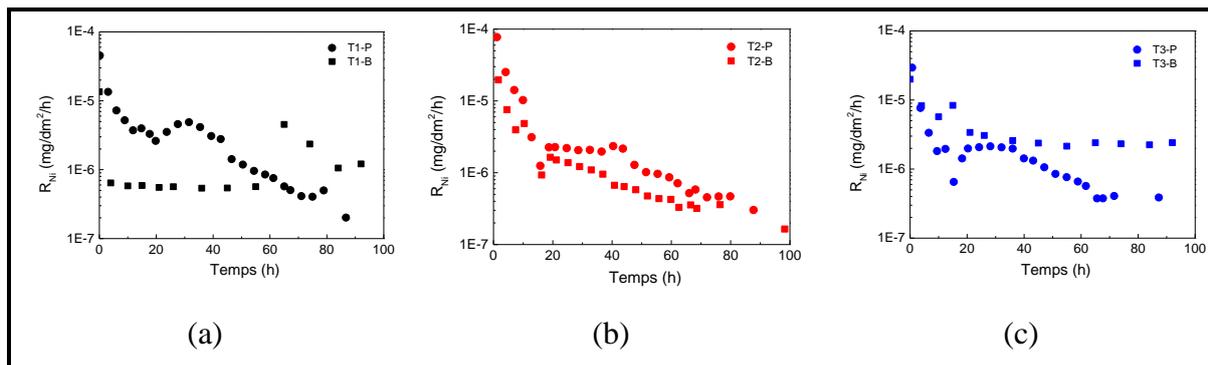


Figure 111 : Comparaison des taux de relâchement instantané pendant les 100 premières heures d'oxydation entre l'état poli (●) et l'état brut (■) pour les tubes (a) T1, (b) T2 et (c) T3

3.2. Caractérisation de surface

Les Figure 112 Figure 113 présentent les images MEB des couches d'oxydes formées lors des essais en boucle PETER.

La morphologie des couches d'oxydes diffère en fonction de l'état de surface initial des tubes. Pour les tubes avec une surface brute, la couche d'oxydes formée à la surface du matériau se présente sous la forme de filaments assez denses pour les échantillons T2 et T3 et beaucoup moins denses pour l'échantillon T1. A très fort grossissement (*Figure 114*), la morphologie de la couche d'oxydes couvrant la surface de l'échantillon T1-B se présente sous forme d'aiguilles formant des agglomérats le long des joints de grains. Pour les deux autres échantillons, la densité de la couche d'oxydes sous forme filamentaire couvre totalement le substrat métallique. La structure de la couche d'oxydes observée dans le cadre de nos travaux est en accord avec les observations décrites dans la littérature. Gardey et Carrette ont observé la présence de paillettes et de filaments à la surface des couches d'oxydes formées par oxydation en milieu primaire simulé dans une boucle à recirculation [17] [18]. Cependant, les cristallites de forme polyédrique du spinelle mixte de type $(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ n'ont pas été observés au niveau des couches d'oxydes formées dans nos travaux.

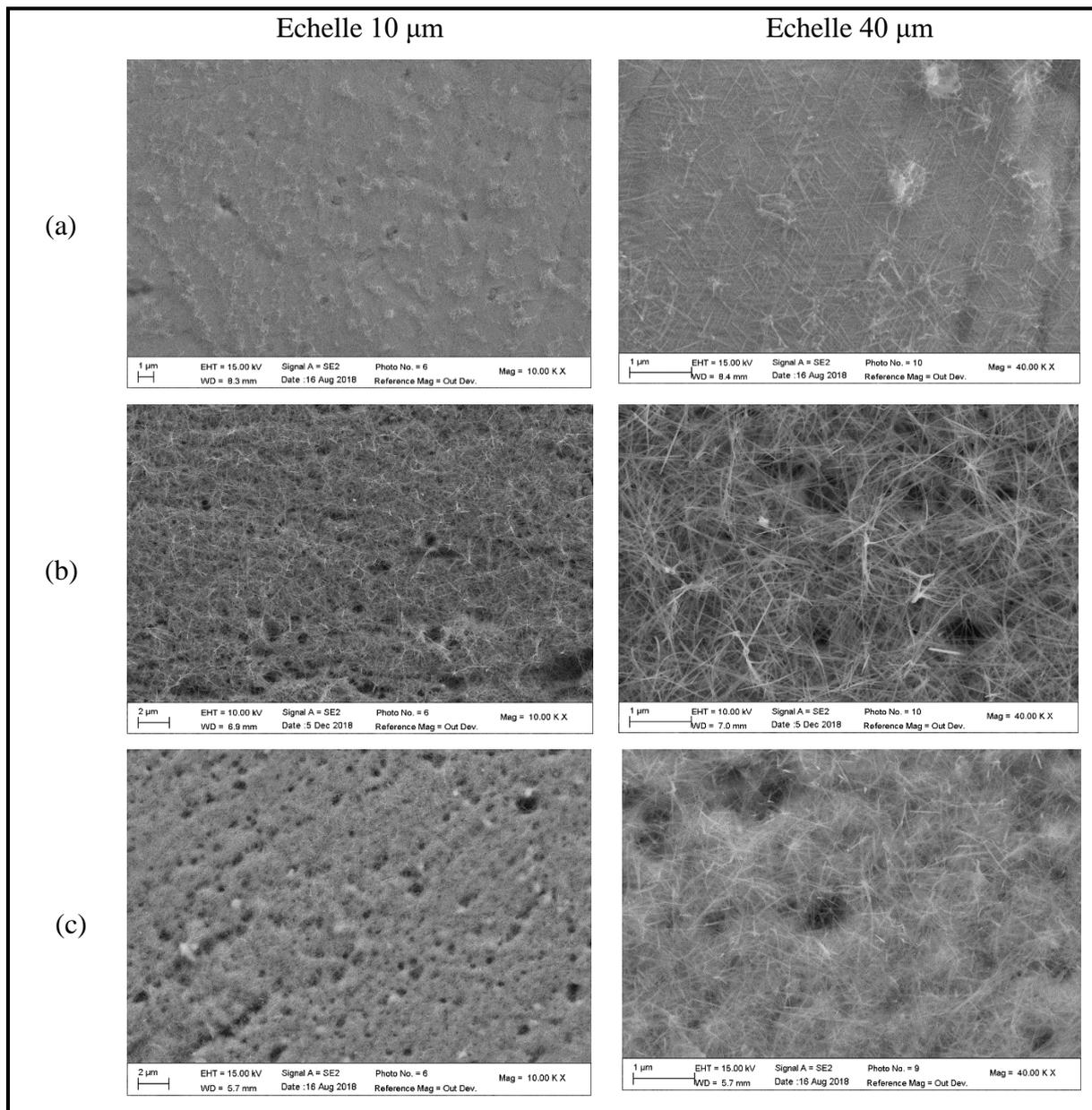


Figure 112 : Images MEB des tubes avec un état de surface initiale brute après 600 h d'oxydation en boucle PETER : (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B

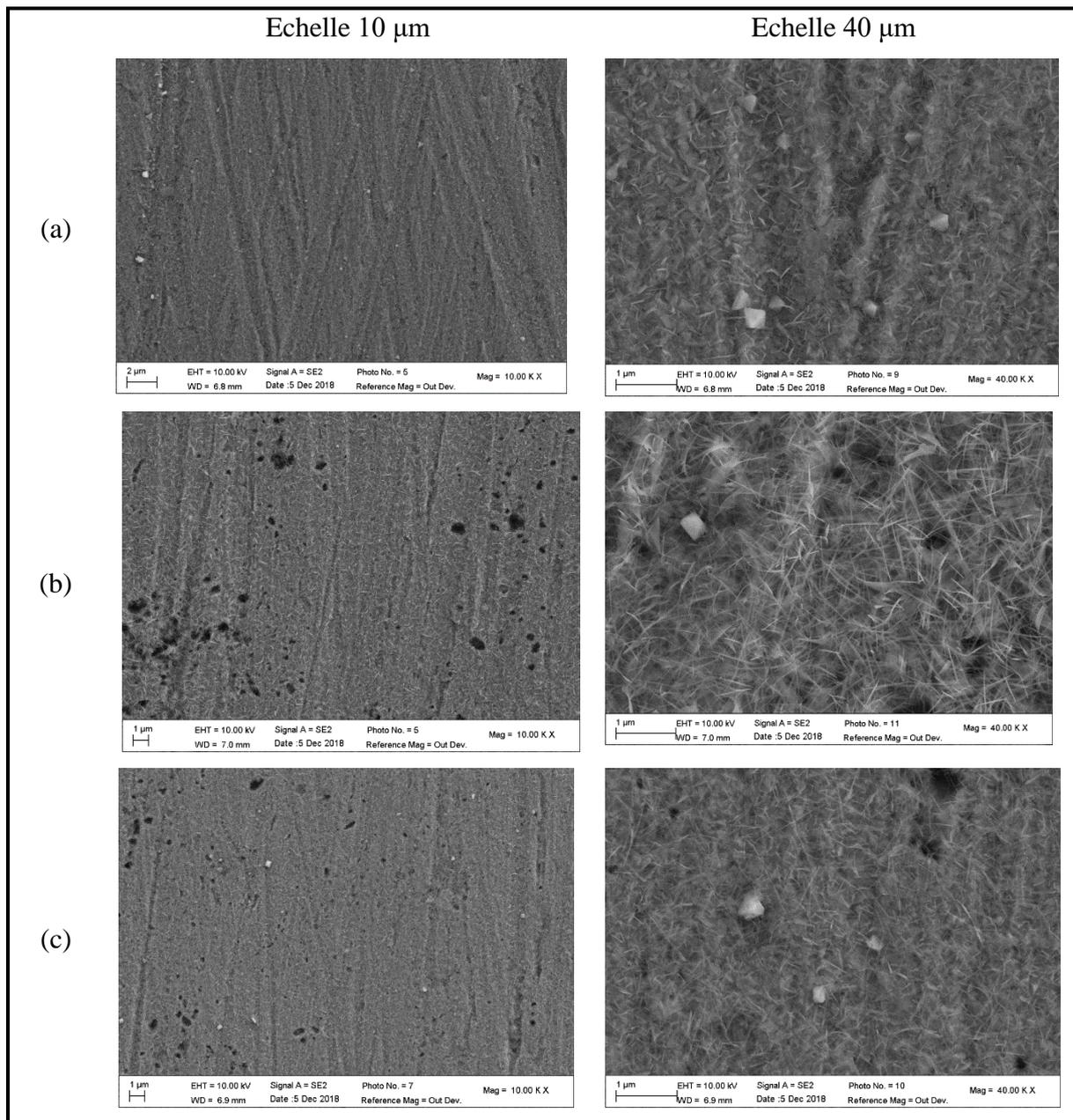


Figure 113 : Images MEB des tubes avec un état de surface initiale polie après 600 h d'oxydation en boucle PETER : (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P

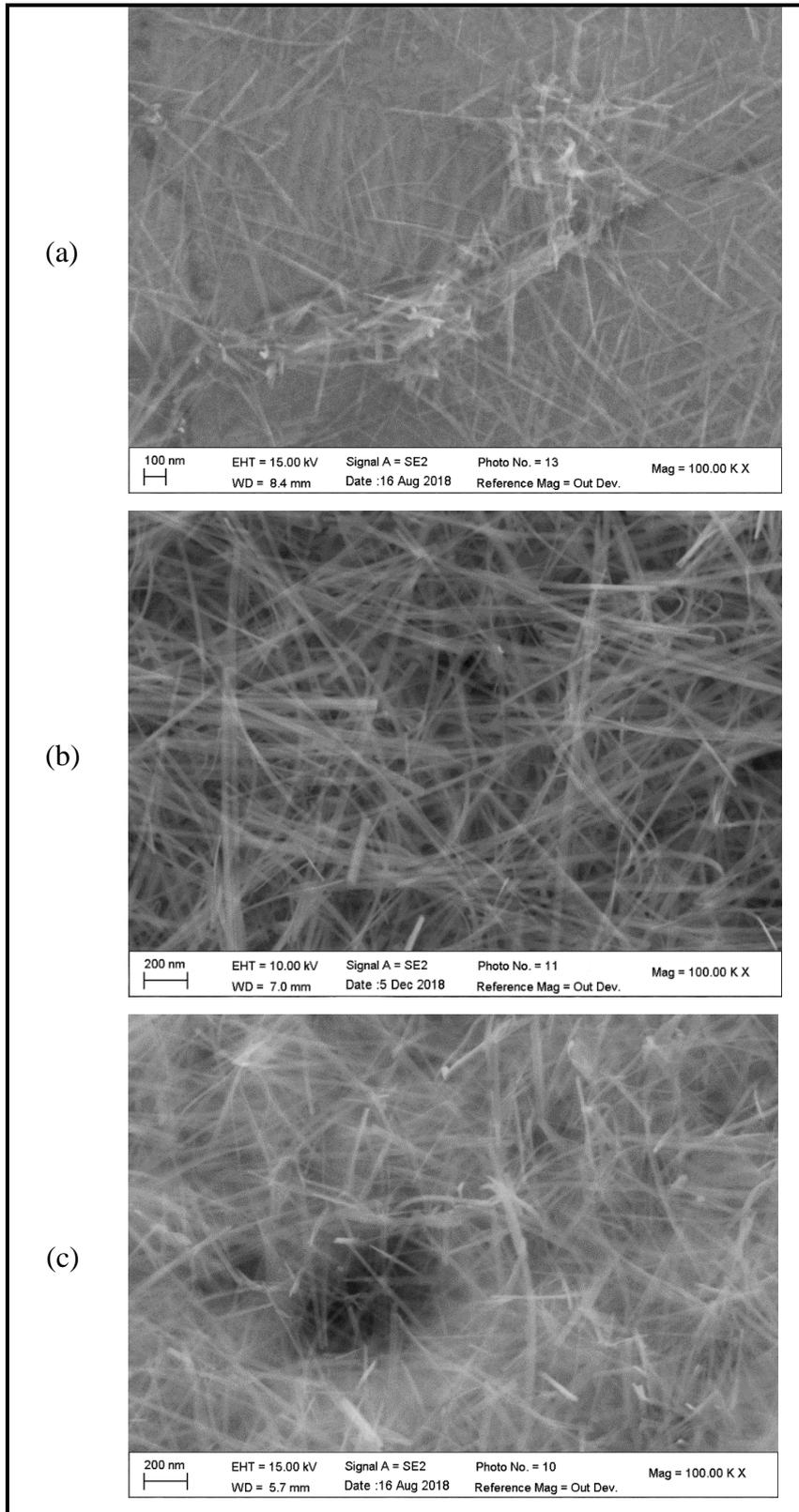


Figure 114 : : Images MEB à fort grossissement des tubes avec un état de surface initiale brute après 600 h d'oxydation en boucle PETER (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B

Contrairement aux coupons avec une surface brute, les couches d'oxydes formées à la surface des tubes polie se présentent plutôt sous forme d'écailles que de filaments (*Figure 115*). Ces écailles sont de l'ordre de 100 nm de longueur. La présence de cristallites de forme tétraédriques dispersés sur la surface des différents tubes est également observée. L'analyse par EDX a révélé que ces cristallites sont principalement composées de nickel, de chrome, d'oxygène et un faible pourcentage de Fe. Ceci suggère qu'il s'agit des spinelles mixtes de type $(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ connus pour avoir une structure polyédrique. Par ailleurs, des trous sont dans les couches d'oxydes formées à la surface des tubes T2-P et T3-P seulement observés. Ceci peut correspondre aux inclusions d'Al initialement présentes à la surface des tubes et qui ont été enlevées lors du polissage mécanique.

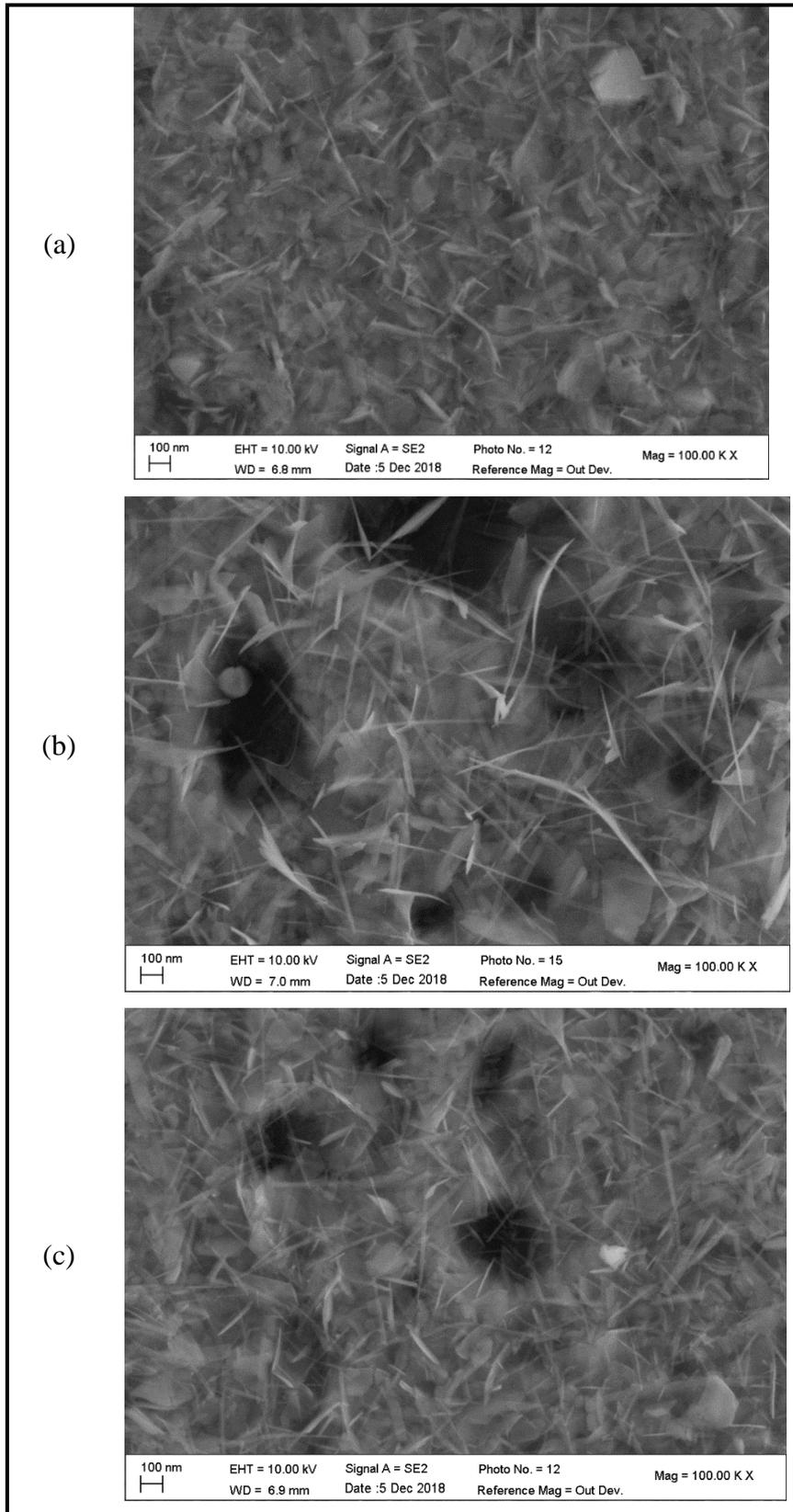


Figure 115 : Images MEB à fort agrandissement des tubes avec un état de surface initiale polie après 600 h d'oxydation en boucle PETER (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P

3.3. Mesures électrochimiques

3.3.1. Tubes avec une surface polie

Les différents tubes oxydés avec une surface polie ont été caractérisés par SIE au potentiel de corrosion après 15 h d'immersion en milieu borate à température ambiante (Figure 116).

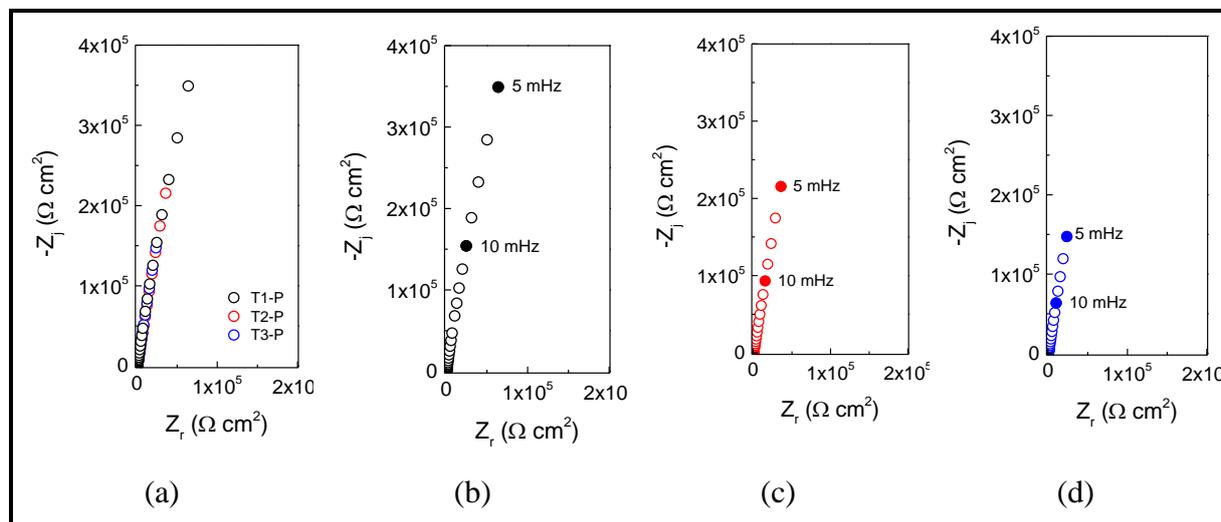


Figure 116 : Diagrammes d'impédance des tubes polis et oxydés en boucle PETER.

Représentations (a) en superposant des digrammes des trois tubes et séparé pour (b) T1-P, (c) T2-P et (d) T3-P

Les diagrammes d'impédance des différents tubes présentent une allure assez similaire. A faible fréquence (5 mHz), le module d'impédance de l'échantillon T1-B est légèrement plus grand que les modules d'impédance des autres tubes.

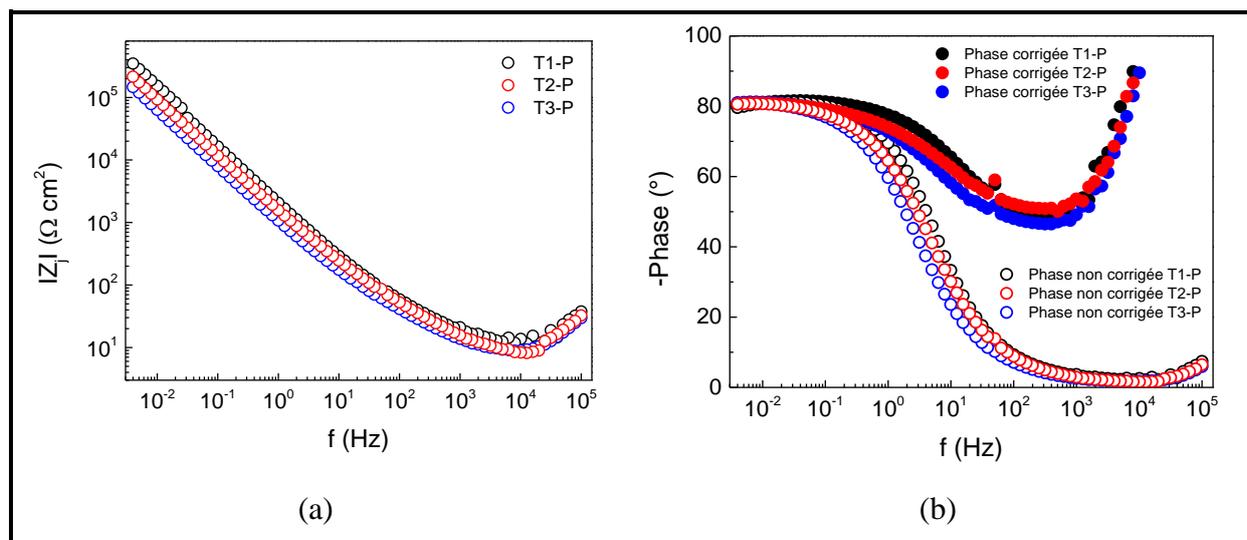


Figure 117 : Diagrammes de (a) la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée et non corrigée de R_e en fonction de la fréquence

La représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques met en évidence deux parties linéaires de pente inférieure à 1 en valeur absolue entre 10^{-3} et 10 Hz et entre 10 et 10^3 Hz (*Figure 117*). La représentation de la phase après correction de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence met en évidence la présence de deux plateaux inférieurs à 90° sur les deux domaines de fréquences décrits précédemment. Les épaisseurs des couches d'oxydes ont été estimées à partir de la représentation de la capacité complexe des mesures d'impédance (*Figure 118*).

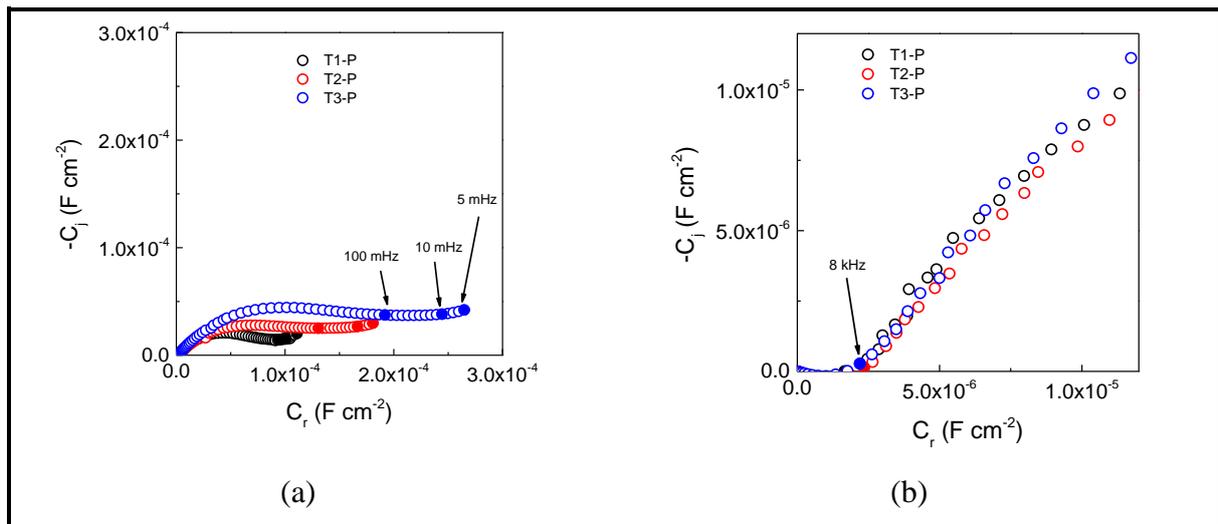


Figure 118 : (a) Représentation de la capacité complexe des mesures d'impédance et (b) détermination de la capacité du film d'oxydes

Les capacités des couches d'oxydes sont équivalentes entre les trois tubes et donnent des valeurs de l'ordre de $2 \mu\text{F cm}^{-2}$ ce qui correspond à des épaisseurs de l'ordre de 6-7 nm ($\epsilon = 15,6$). Ces épaisseurs sont certes nettement inférieures à l'épaisseur totale de la couche d'oxydes et correspondent plutôt à la partie interne de la couche d'oxydes de Cr_2O_3 .

Ici encore, le circuit équivalent proposé pour simuler le comportement interfacial des tubes à température ambiante (*Figure 53*) a été utilisé pour ajuster ces diagrammes d'impédance (*Figure 119*) et le *Tableau 29* rassemble les paramètres issus de l'ajustement.

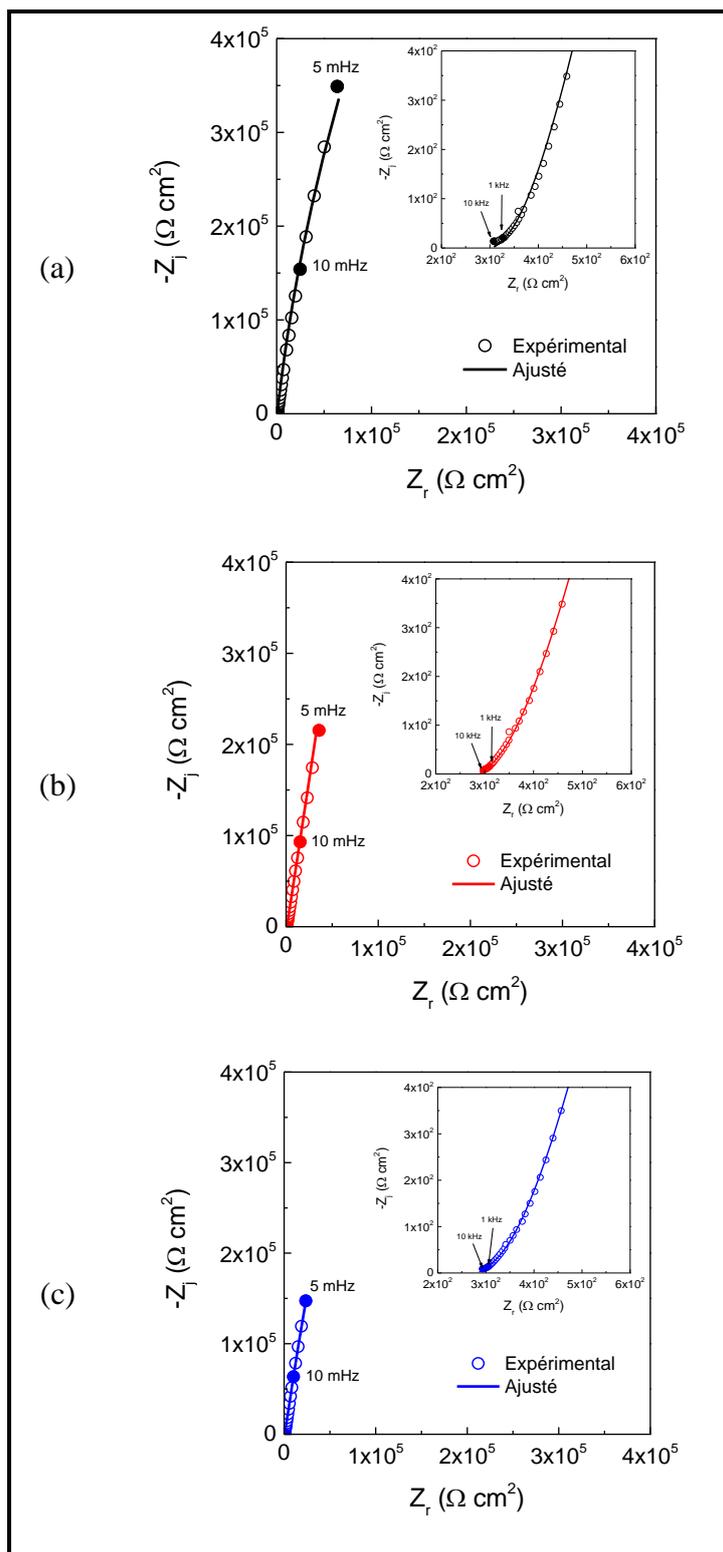


Figure 119 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface des tubes polis en boucle PETER

Tableau 29 : Paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance pour les tubes polis oxydés en boucle PETER

Tubes	R_e (Ω cm^2)	CPE _{dl}		C_{ox} (μF cm^{-2})	δ (nm)	Z_{film}			R_{tc} (Ω cm^2)
		α	Q (Ω^{-1} cm^{-2} s^{α})			γ	ρ_0 (Ω cm)	ρ_{δ} (Ω cm)	
T1-P	305	0,93	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	7,0	1,5	$3,4 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^6$
T2-P	296	0,90	$13 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	6,0	1,5	$1,3 \cdot 10^{12}$	$8,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
T3-P	293	0,91	$19 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	7,0	1,5	$2,2 \cdot 10^{12}$	$8,4 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$

Les spectres d'impédance montrent un bon ajustement entre les spectres expérimentaux et ceux issus de la simulation sur tout le domaine de fréquence. De plus, les paramètres issus de l'ajustement mettent en évidence des valeurs très similaires pour les trois échantillons. Les mesures d'impédance *ex situ* pour les films passifs formés à la surface des échantillons polis permettent de caractériser la couche d'oxydes interne au sein du film passif qui semble être similaire entre les trois échantillons.

3.3.2. Tubes avec une surface brute

Les différents tubes oxydés avec une surface brute ont été caractérisés par SIE au potentiel de corrosion après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C (Figure 120). La forme des diagrammes reste identique à celle obtenue précédemment.

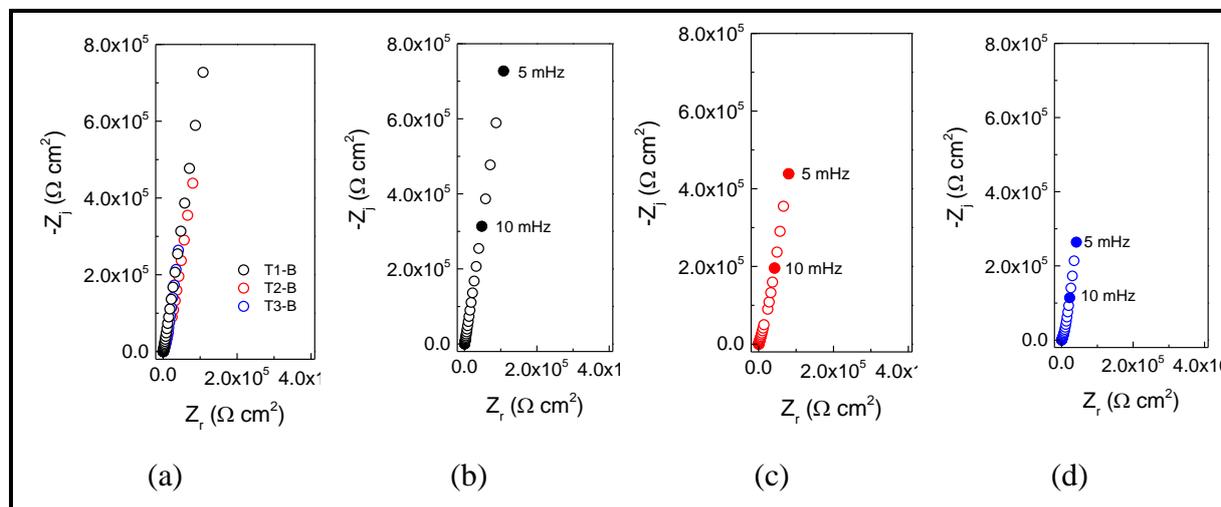


Figure 120 : Diagrammes d'impédance des tubes bruts et oxydés en boucle PETER.

Représentation (a) en superposant des digrammes des trois tubes et séparé pour (b) T1-B, (c) T2-B et (d) T3-B

On observe les mêmes domaines de variations pour la partie imaginaire en fonction de la fréquence (*Figure 121*) et les épaisseurs de couches d'oxydes ont été déterminées à partir de l'analyse graphique de la capacité complexe (*Figure 122*).

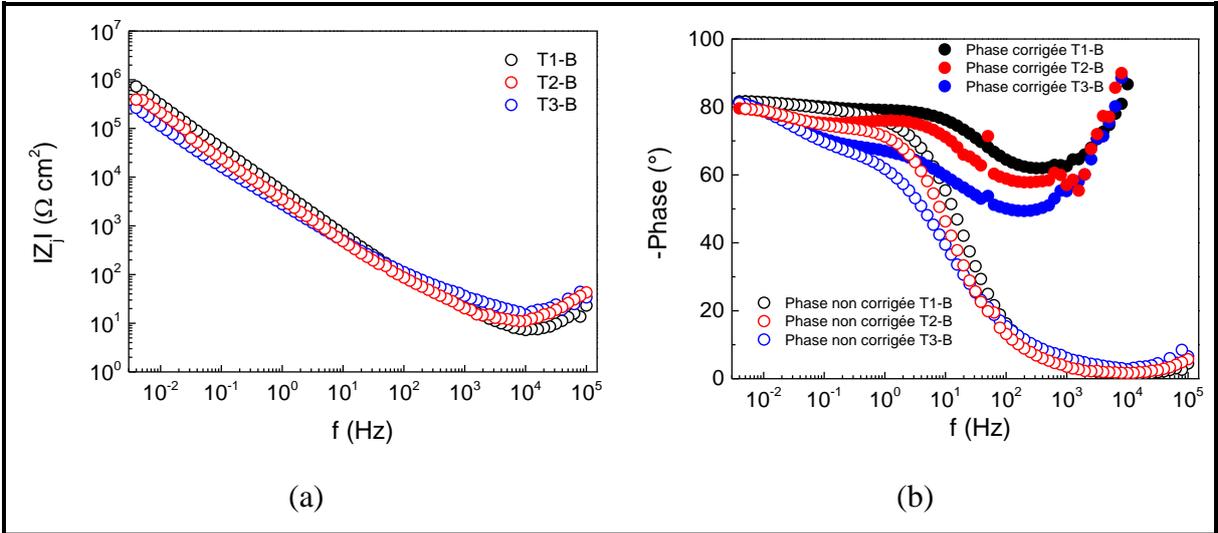


Figure 121 : Représentation de (a) la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée et non corrigée de R_e en fonction de la fréquence, pour les trois tubes (T1-B, T2-B et T3-B) oxydés dans la boucle PETER

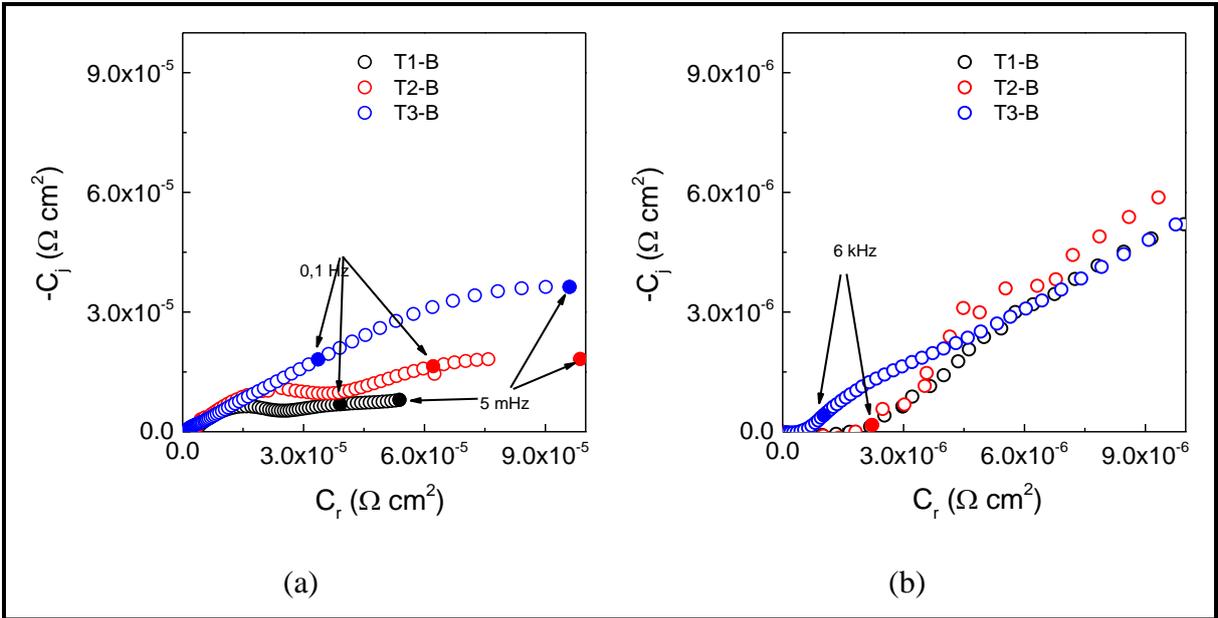


Figure 122 : Représentation des diagrammes de la capacité complexe (a) spectre général et (b) la détermination graphique de C_{ox}

Les valeurs obtenues pour les deux tubes T1-B et T2-B sont similaires avec une valeur de l'ordre de $2 \mu\text{F cm}^{-2}$, soit une épaisseur de 6 à 7 nm. La couche d'oxydes formée à la surface du tube T3-B donne une valeur de capacité plus faible de l'ordre de $0,5 \mu\text{F cm}^{-2}$ ce qui

correspond à une épaisseur de l'ordre de 25 nm. Le circuit équivalent proposé (*Figure 53*) a été utilisé pour ajuster ces diagrammes d'impédance obtenus avec les tubes oxydés an autoclave statique (*Figure 123*) et le *Tableau 30* rassemble les paramètres issus de l'ajustement.

Les spectres d'impédance montrent un bon ajustement entre les spectres expérimentaux et ceux issus de la simulation sur tout le domaine de fréquence. De plus, les paramètres issus de l'ajustement mettent en évidence des valeurs très similaires pour les trois échantillons, excepté pour l'épaisseur de la couche d'oxydes.

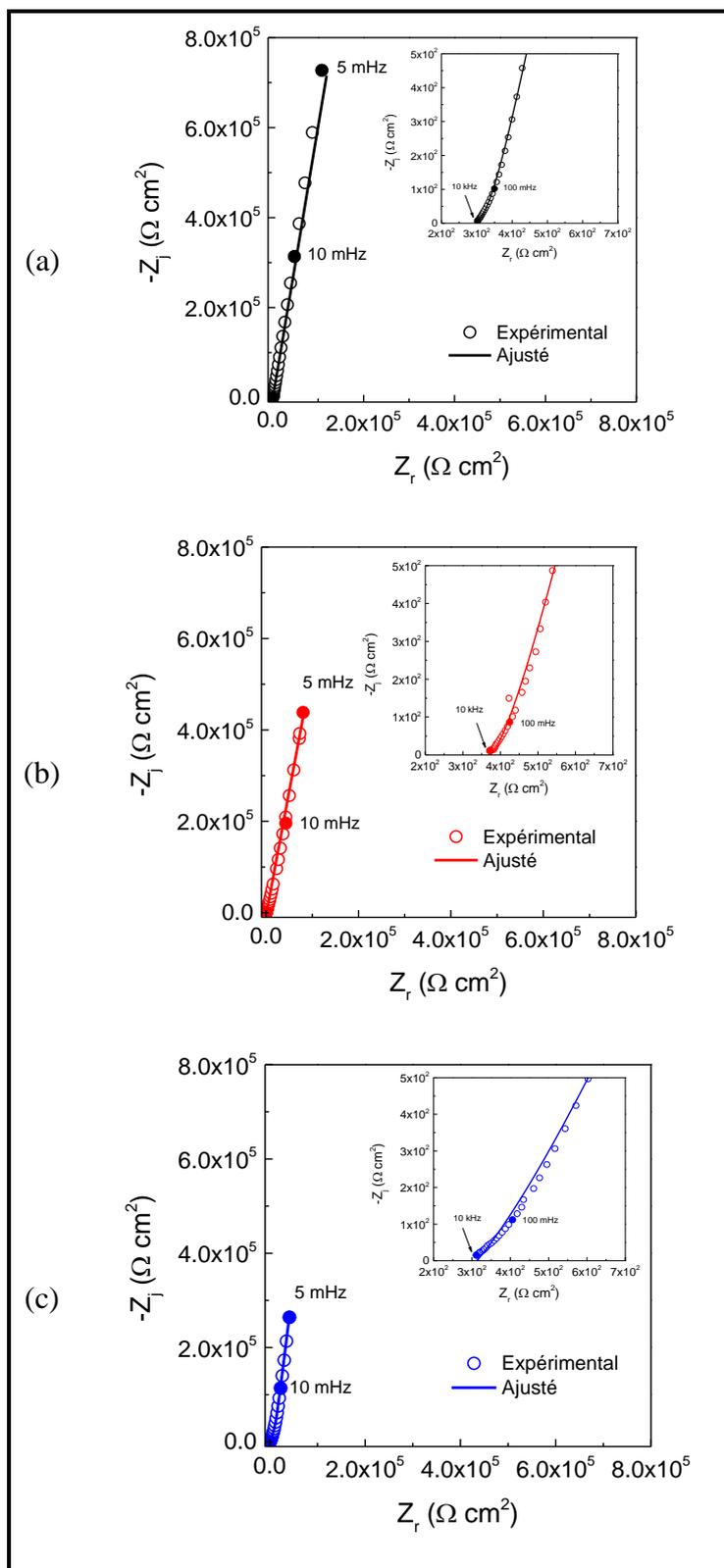


Figure 123 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface des tubes bruts en boucle PETER

Tableau 30 : Paramètres de l'ajustement des spectres d'impédance pour les tubes bruts et oxydés en boucle PETER

Tubes	Re (Ω cm ²)	CPE _{dl}		Cox (μ F cm ⁻²)	δ (nm)	Z _{film}			R _{tc} (Ω cm ²)
		α	Q (Ω^{-1} cm ⁻² s ^{α})			γ	ρ_0 (Ω cm)	ρ_δ (Ω cm)	
T1-B	308	0,91	3,9 10 ⁻⁵	2,1	7	2,5	3,1 10 ¹²	4,8 10 ⁵	6,7 10 ¹¹
T2-B	372	0,88	5,9 10 ⁻⁵	2,2	7	2,5	8,0 10 ¹¹	1,6 10 ⁵	4,6 10 ¹²
T3-B	312	0,92	11,2 10 ⁻⁵	0,5	25	2,5	2,4 10 ¹²	4,3 10 ⁵	6,3 10 ¹¹

3.4. Caractérisation photoélectrochimique des couches d'oxydes

La photocaractérisation par des mesures de rendement quantique a été réalisée au potentiel de corrosion après 15 h d'immersion en milieu borate des tubes oxydés à haute température. La Figure 124 présente les transformées linéaires des rendements quantiques mesurés pour les deux types de tubes, poli et brut, après avoir été oxydés dans la boucle d'essai PETER.

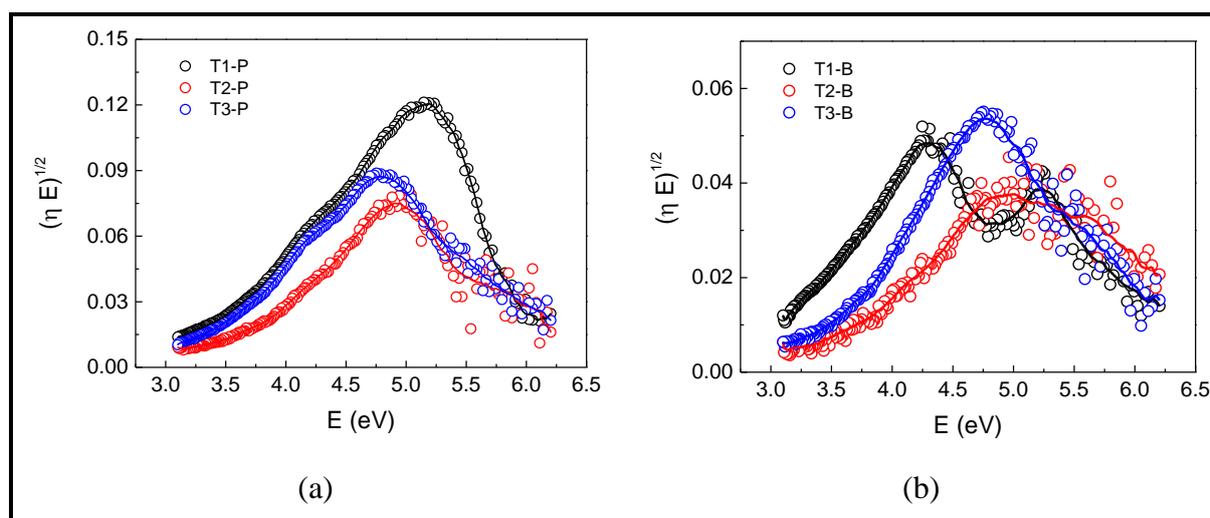


Figure 124 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les tubes (a) polis et (b) bruts, oxydés en boucle PETER

Les courbes présentent une allure similaire pour les échantillons oxydés avec une surface initialement polie. Un pic principal est observé vers 4,8 eV avec un épaulement vers 4,2 eV. Pour les tubes bruts, les courbes des transformées linéaires sont sensiblement différentes. De plus, l'intensité des photocourants enregistrés avec les coupons polis sont deux fois supérieurs aux intensités de photocourants des tubes bruts. La Figure 125 illustre les différentes énergies de gap déterminées pour les tubes avec un état de surface initialement poli.

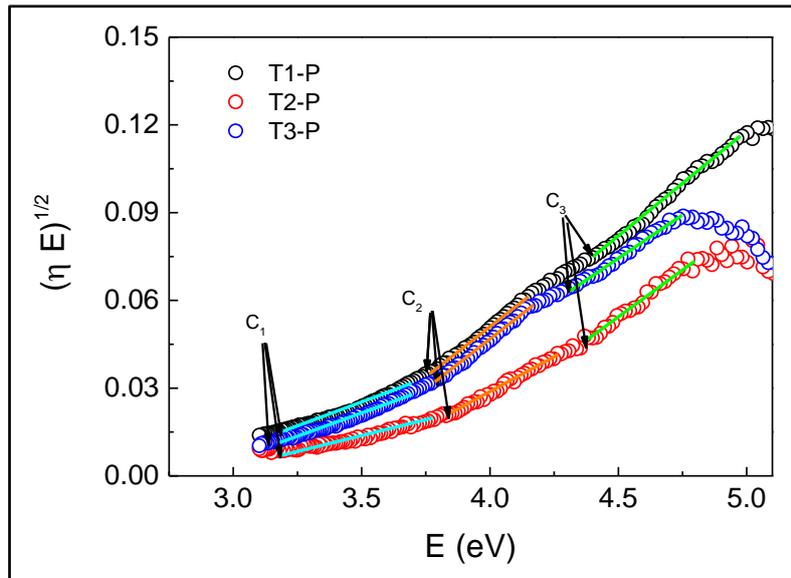


Figure 125 : Transformées linéaires mettant en évidence les différents E_g au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des tubes avec une surface initialement polie

Par analogie avec l'analyse réalisée dans le Chapitre 4, l'énergie de gap déterminée pour C_3 et étant aux alentours de 3,7-3,6 eV a été attribuée à NiO. La deuxième contribution C_2 de valeur aux alentours de 3,3-3,4 eV est attribuée à Cr_2O_3 et C_1 (2,9 eV) est caractéristique de la présence de phase mixtes d'hydroxydes de Ni et/ou Cr. Cette dernière peut également être attribuée au spinelle mixte type chromite de fer $(Fe,Cr)_2O_3$.

La Figure 126 illustre les différents E_g déterminés pour les tubes avec un état de surface initialement brute.

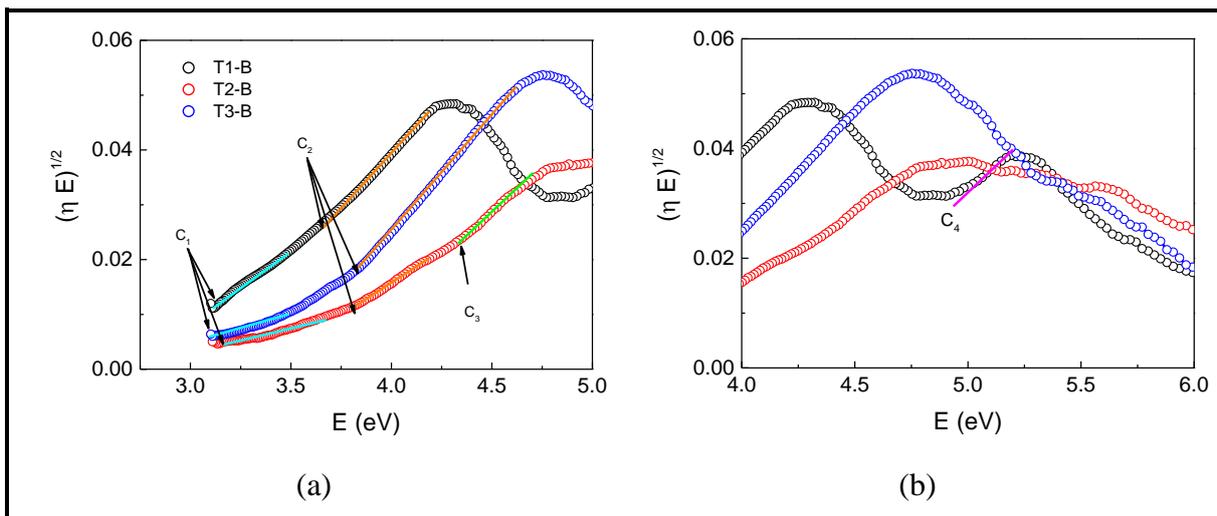


Figure 126 : Transformées linéaires mettant en évidence les différents E_g au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des tubes avec une surface initialement brute et oxydés en boucle PETER dans le domaine (a) basse énergie et (b) haute énergie

Le tableau 31 est un récapitulatif des différents E_g déterminés à partir des transformées linéaires des mesures de rendement quantique.

Tableau 31 : Tableau récapitulatif des différentes E_g déterminées pour les tubes avec des surfaces initialement polies et brutes après oxydation dans la boucle PETER

Etat de surface initial	Tube	C₁ (eV)	C₂ (eV)	C₃ (eV)	C₄ (eV)
Poli	T1	2,9	3,3	3,6	-
	T2	2,9	3,3	3,6	-
	T3	2,9	3,4	3,7	-
Brut	T1	2,7	3,1	-	4,2
	T2	2,7	3,4	3,6	-
	T3	2,7	3,3	-	-

Conclusion

Les spectres d'impédance réalisés ex situ à température ambiante sur des films passifs formés en boucle PETER ont été ajustés avec le circuit équivalent proposé pour les couches d'oxydes nanométriques à l'état natif. L'estimation des épaisseurs de couches d'oxydes à partir des mesures d'impédance donne des valeurs aux alentours de 7 nm pour T1 et T2 et 25 nm pour T3. Cependant les paramètres déterminés à partir de l'ajustement sont assez équivalents, indépendamment de l'épaisseur estimée.

La caractérisation photoélectrochimique des différents échantillons montre la présence d'oxydes et d'hydroxydes de Cr et de Ni au sein des couches d'oxydes formées à la surface des tubes initialement polis. La réponse photoélectrochimique des tubes bruts met en évidence des spectres différents avec la présence du spinelle de type $Ni_{(1-x)}Fe_xCr_2O_4$ au sein du film formé à la surface de T1.

4. Conclusion

L'étude *in situ* par impédance électrochimique a mis en évidence une différence de comportement électrochimique entre les tubes en alliages 690 issus de différentes gammes de fabrication. L'état de surface initial semble également avoir un effet sur le comportement de l'alliage lors de son oxydation. Un phénomène de diffusion à travers la couche de produits de

corrosion n'a été observé que pour les températures supérieures à 250 °C. Pour des températures inférieures c'est le comportement diélectrique du film qui gouverne la réponse totale.

Les films oxydés en autoclave et dans la boucle PETER ont été caractérisés par des mesures d'impédance à température ambiante. L'analyse des spectres d'impédance a mis en évidence deux composantes type CPE en série. Les spectres ont été ajustés avec le circuit équivalent proposé pour les couches d'oxydes formées à température ambiante. Par ailleurs, les épaisseurs estimées à partir des mesures électrochimiques sont inférieures aux épaisseurs totales des couches d'oxydes et ont été attribuées à la partie interne du film passif, soit la couche de Cr₂O₃.

La morphologie des couches d'oxydes formées à haute température a montré l'influence à la fois de l'état de surface et du moyen d'essai sur la structure des cristallites et leur densité. La couche d'oxydes se présente sous forme filamentaire lors de l'oxydation en boucle PETER et des cristallites feuilletés lors de l'oxydation en autoclave statique.

La caractérisation photoélectrochimique par des mesures de rendement quantique a permis de déterminer la composition du film passifs qui contient du Cr₂O₃ qui joue le rôle de barrière à la corrosion des alliages base Ni. La chromine est souvent décrite comme une couche fine et compacte se trouvant à l'interface alliage/oxyde. C'est cette couche d'oxyde qui est sondée lors des mesures électrochimiques *ex situ* ce qui explique les paramètres identiques obtenus à partir des mesures d'impédance pour les trois tubes étudiés quel que soit l'état de surface étudié.

La photocaractérisation apporte des informations complémentaires qui confirment la présence de Cr₂O₃ mais également l'existence d'autres phases d'oxydes en fonction des échantillons étudiés. La chromine joue un rôle de barrière à la diffusion. La présence du spinelle mixte de type chromite de Ni enrichie la partie interne de l'oxyde en Cr et renforce ce rôle de blocage à la diffusion.

Conclusion et perspectives

L'objectif général de cette thèse a été d'étudier le comportement électrochimique des couches d'oxydes natives à la surface des tubes GV constitués en alliage 690, afin de comprendre le mécanisme de croissance de la couche d'oxydes lors de l'oxydation en milieu primaire à 325°C et 150 bars. Deux approches spécifiques ont été mises en oeuvre dans le cadre de ces travaux : l'étude de l'interface électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la caractérisation de la composition des films passifs par des mesures de rendement quantique entre 2 et 6 eV. Ces techniques expérimentales ont été complétées par des observations MEB, des analyses de surface par XPS et des dosages en oxygène par NRA. Dans ce sens, les essais de caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques ont été réalisés avec des tubes industriels ayant différents états de surface : poli, brut et électropoli. L'étude a été principalement menée à température ambiante en milieu tampon borate (pH 9).

L'étude bibliographique a montré que peu de travaux se sont intéressés à l'étude des caractéristiques chimiques et électrochimiques des couches d'oxydes natives. La plupart des modèles existants dans la littérature pour simuler le comportement électrochimique de ce système manquent souvent de sens physique.

Nous avons montré que l'état de surface avait une influence directe sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage 690 et plus particulièrement vis-à-vis du relâchement en Ni. Des essais d'oxydation à haute température en milieu primaire simulé (325°C) ont été également réalisés dans le but de suivre l'évolution de la couche d'oxydes par des mesures d'impédance *in situ* et des mesures de relâchement en Ni. La caractérisation *ex situ* des tubes oxydés a été ensuite effectuée dans le but d'établir une corrélation entre le comportement électrochimique des couches d'oxydes natives et celles formées à haute température.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'état de surface par SIE sur le comportement électrochimique de la couche d'oxydes formée à température ambiante à la surface de l'alliage 690. Les couches d'oxydes présentent des capacités et des épaisseurs équivalentes mais les résistances de polarisation déterminées par extrapolation des diagrammes d'impédance à basse fréquence mettent en évidence des valeurs 5 fois supérieures pour les surfaces brutes à l'état de réception. L'analyse chimique de la composition des films passifs par XPS a mis en évidence la présence du spinelle mixte de type $\text{Ni}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ au sein des couches d'oxydes formées à la surface des tubes bruts. Ce composé

se forme lors de l'élaboration des tubes, mais le polissage mécanique conduit à l'enlever. Les mesures de rendement quantique ont confirmé la présence de cette phase ainsi que les oxydes et hydroxydes de Cr et de Ni au sein des films passifs. Seuls des oxydes et hydroxydes de Ni et de Cr ont été identifiés au sein des films passifs formés sur des surfaces polies.

Le caractère semi-conducteur du film passif a été également mis en évidence par des mesures de Mott-Schottky. En accord avec les informations sur la composition chimique du film passif, celui-ci présente un comportement de type p aux potentiels les plus cathodiques du palier de passivité et de type n aux potentiels plus anodiques. S'appuyant sur les résultats de caractérisation chimique réalisée par XPS et l'étude photoélectrochimique, un modèle de structure électronique a été proposé pour les films passifs à température ambiante. Dans le domaine de potentiel proche de E_{corr} , le film se comporte comme un semi-conducteur type p correspondant à la réponse des oxydes de Cr et de Ni.

L'analyse des spectres d'impédance nous a permis de proposer un circuit électrique équivalent pertinent pour simuler l'interface alliage/oxyde/milieu. Nous avons montré qu'au voisinage du potentiel de corrosion, la composante faradique est dominée par la contribution anodique associée à la dissolution du film passif. Pour la composante capacitive, deux comportements de type CPE ont été identifiés et attribués à la réponse du film passif et celle de la double couche. La caractérisation *ex situ* des couches d'oxydes formées à haute température et haute pression a mis en évidence la présence d'un comportement identique et la présence de deux CPE en série. Ainsi le circuit équivalent proposé pour les films passifs à température ambiante est applicable aux couches d'oxydes formées par oxydation à haute température. L'estimation de la résistance de transfert de charge (qui est aussi la résistance de polarisation dans ce cas spécifique) dans ce circuit conduit à des valeurs plus élevées pour les couches d'oxydes formées à la surface des tubes bruts dans les deux conditions de formation (haute et basse température). Enfin, l'épaisseur estimée à partir des représentations de capacité complexe donnent des valeurs de l'ordre de 5-7 nm ce qui a été attribué à la partie interne de la couche d'oxydes composé de Cr_2O_3 .

Des caractérisations *in situ* par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées pendant 1000 heures en autoclave statique à haute température. L'analyse des spectres d'impédance a mis en évidence deux constantes de temps en hautes et basses fréquences. Elles ont été respectivement attribuées à la résistance de transfert de charges et la diffusion à travers une couche d'épaisseur finie. La diffusion a été attribuée aux cations métalliques migrant depuis

le cœur du matériau vers le milieu d'oxydation (le milieu primaire simulé). Au-dessous de 250°C, seule la résistance de transfert de charge est observée sur les diagrammes d'impédance. L'impédance de de Levie a été également mise en évidence pour des températures d'oxydation inférieures à 250°C suggérant la présence de porosité au sein du film passif.

Nous avons finalement étudié la caractérisation *in situ* à partir du relâchement instantané en Ni pendant 600 heures d'oxydation. Les tubes avec une surface initialement polie présentent le même comportement en termes de relâchement en Ni. La photocaractérisation *ex situ* de ces tubes a mis en évidence des couches d'oxydes de composition identique, alors que pour les coupons bruts la composition diffère suivant la provenance du tube.

La présence de Cr₂O₃ à l'état natif ne semble pas suffire pour limiter la diffusion lors de l'oxydation en milieu primaire. En croisant les mesures *ex situ* réalisées pour les films type natifs et des films formés lors de l'oxydation et les mesures de relâchement en Ni, on a pu montrer que la présence du spinelle mixte de type chromite de Ni enrichit la partie interne de la couche d'oxydes en Cr.

Bien que le comportement entre les tubes soit globalement assez semblable, l'ensemble des résultats de ce travail tend à révéler un lien entre la composition de la couche d'oxydes native à température ambiante et le comportement du matériau en termes de relâchement. La composition de la couche d'oxydes est fortement dépendante de la phase finale d'élaboration des tubes GV, qui s'avère donc être une étape très critique vis-à-vis de l'aptitude des alliages base Ni au relâchement.

Cette étude a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur le comportement des alliages base Ni vis-à-vis du relâchement. En perspectives et dans le but d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension de l'origine du mécanisme du relâchement, les aspects suivants pourraient permettre d'améliorer nos connaissances sur ce système :

- L'élaboration finale des tubes GV semble être un élément clé dans le développement de certaines phases en dépit d'autres au sein du film passif. Il serait donc pertinent d'étudier l'effet de cette étape de mise en œuvre sur le comportement électrochimique des tubes.
- La photoélectrochimie permet d'apporter une information liée à la structure et la composition du film passif. Les réponses en termes de rendement quantique sont différentes pour les tubes oxydés à haute température. Il serait intéressant de développer cet outil pour effectuer des mesures *in situ* à haute température.

Liste des figures

Figure 1 : Répartition géographique des centrales nucléaires en France [2].....	9
Figure 2 : Evolution des cinétiques de relâchement des tubes GV en alliage 690 dans le fluide primaire à 325°C [3]	10
Figure 3: Schéma d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [5]	12
Figure 4 : (a) Représentation schématique d'un circuit primaire comportant 4 GV et (b) vue schématique des tubes dans un GV [8] [9]	15
Figure 5 : Représentation schématique de la structure de la couche d'oxydes formée sur un alliage base Ni en milieu primaire simulé à haute température [20]	18
Figure 6 : Courbe de polarisation anodique de l'alliage 690 tracé à température ambiante en milieu borate (pH 9) après oxydation du matériau en milieu primaire simulé [59].....	24
Figure 7 : Courbe de polarisation anodique de l'alliage 690 aux différents temps d'immersion lors de l'oxydation du matériau en milieu primaire simulé [61].....	25
Figure 8 : Courbes de polarisation anodique des alliages base Ni en milieu borate désaéré après 12 h d'immersion à température ambiante [106].....	34
Figure 9 : Schéma réactionnel de génération et d'annihilation des défauts ponctuels au niveau des interfaces de la couche d'oxydes barrière formée sur le métal [74]	47
Figure 10 : Utilisation du modèle de Seyeux pour modéliser des données expérimentales de croissance de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 à différents temps d'oxydation [26]	48
Figure 11 : Mécanisme de formation de la couche d'oxydes proposé par Gardey [17]	49
Figure 12 : Représentation schématique de la cinétique de corrosion de la couche d'oxydes selon Machet [21].....	51
Figure 13 : Montage des électrodes de travail en un quart de tube à partir des tubes GV	55
Figure 14 : Images des trois états de surface étudiés des trois types de tubes : (a) état brut, (b) état poli et (c) état électropoli, au MEB, avant mesures électrochimiques	57
Figure 15 : Images des trois états de surface étudiés des trois types de tubes : (a) état brut, (b) état poli et (c) état électropoli, au MEB, avant mesures électrochimiques.	58
Figure 16: (a) photos du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques, (b) schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures électrochimiques classique et (c) schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de photoélectrochimie	60
Figure 17 : Photo et schéma explicatifs du montage des cellules électrochimiques ayant servies pour les mesures électrochimiques en autoclave statique à haute température.....	62
Figure 18 : (a) Image et (b) schéma illustratif de la boucle PETER [143] [144]	63
Figure 19 : Principe de mesure de l'impédance électrochimique potentiostatique [145]	66
Figure 20: Représentation de Nyquist d'un circuit $R_p//C$ [145].....	66
Figure 21: Représentation de Bode d'un circuit $R1+R2//C$ [145].....	67
Figure 22 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour les mesures de rendement quantique [146]	68
Figure 23 : Suivi du potentiel de corrosion E_{corr} des matériaux de référence (T1-P et T2-P) pendant 50 h d'immersion en solution tampon borate à 25°C	71

Figure 24 : Diagrammes d'impédance mesurés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P à différents temps d'immersion en milieu borate à 25°C	72
Figure 25 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate et milieu acide borique à 25°C	74
Figure 26 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15h d'immersion en milieu borate et milieu acide borique à 25°C	74
Figure 27 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P, après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate et acide borique à 25°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s	75
Figure 28 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C	77
Figure 29 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C	78
Figure 30 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1-P et (b) T2-P, après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C et 60°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s.....	78
Figure 31 : Suivi de E_{corr} des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) pendant 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C.....	79
Figure 32 : Courbes de polarisation anodiques des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) en milieu borate après 15 h d'immersion à E_{corr} à 25°C. Vitesse de balayage = 0,1 mV/s.....	80
Figure 33 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires des matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) en milieu borate après 15 h d'immersion à E_{corr} à 25°C	81
Figure 34 : Courbes de polarisation anodiques stationnaires des matériaux de référence T1 et T2 (a) Poli, (b) Brut et (c) Electropoli en milieu borate après 15h d'immersion à E_{corr} à 25°C.....	82
Figure 35 : Spectres général XPS des différents états de surface étudiés après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C.....	83
Figure 36 : Spectres du niveau de cœur 1s de l'oxygène obtenu sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C	84
Figure 37 : Spectres du niveau de cœur 2p _{3/2} du Nickel obtenu sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C	85
Figure 38 : Spectre du niveau de cœur 2p _{3/2} du Chrome obtenu sur l'échantillon (a) T1-Poli, (b) T1-Brut et (c) T1-Electropoli après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C.....	88
Figure 39 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C.....	89
Figure 40 : Diagrammes d'impédance (Bode) tracés à E_{corr} avec les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C.....	90
Figure 41 : Diagrammes de l'opposé de la phase en fonction de la fréquence avant et après correction de la résistance de l'électrolyte pour les matériaux de référence (a) T1 et (b) T2, avec les trois états de surface étudiés (P, B et EP) après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C	91

Figure 42 : Représentation de capacité complexe calculée à partir des spectres d'impédance (Figure 39) et la détermination de C_{ox}	93
Figure 43 : Epaisseurs des films d'oxydes estimées à partir des représentations de capacité complexe pour les différents échantillons étudiés après 15 h d'immersion à E_{corr}	93
Figure 44 : Spectre obtenu par NRA pour une énergie de 857 keV pour un type d'échantillon après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à 25°C.....	95
Figure 45 : Représentation des épaisseurs des films d'oxydes déterminées à partir des mesures de NRA en fonction de la composition de la couche d'oxydes.....	96
Figure 46 : Diagrammes d'impédance (Nyquist) obtenus avec les matériaux (a) T1, (b) T2 et (c) T3, à différents potentiels entre E_{corr} et -0,2 V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C	98
Figure 47 : Diagrammes d'impédance (Bode) obtenus avec les matériaux (a) T1, (b) T2 et (c) T3, à différents potentiels entre E_{corr} et -0,2 V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C	98
Figure 48 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour l'échantillon T1-P après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C.....	100
Figure 49 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P après 15h d'immersion en milieu borate (pH 9) à 25°C pour différents potentiels de formation de la couche passive.....	101
Figure 50 : Représentation schématique de la distribution normale des constantes de temps équivalent à un comportement CPE [168]	102
Figure 51 : Circuit équivalent de l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion E_{corr}	103
Figure 52 : Diagrammes d'impédance obtenus pour les matériaux étudiés (a) T1, (b) T2 et (c) T3, après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25 °C. Mesures effectuées à $E_{corr} - 50$ mV, E_{corr} et $E_{corr} + 50$ mV	104
Figure 53 : Circuit équivalent de l'impédance interfaciale à E_{corr} et dans le domaine passif	105
Figure 54 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et simulés (-•-) avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P entre E_{corr} et -0,2 V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C	106
Figure 55 : Profils de résistivité au sein des couches d'oxydes des films passifs formés sur (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P entre E_{corr} et -0,2 V/ESM après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C ...	108
Figure 56 : Diagrammes d'impédance en représentation de (a) Nyquist et (b) de Bode obtenus avec les matériaux étudiés (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25 °C	109
Figure 57 : Diagrammes d'impédance obtenus avec (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate (pH 9) à 25 °C. Mesures effectuées à $E_{corr} - 50$ mV, E_{corr} et $E_{corr} + 50$ mV	110
Figure 58 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C.....	112
Figure 59 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes simulés (-•-) avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de T1-B, T2-B et T3-B après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C	113

Figure 60 : Les valeurs de R_{tc} déterminées à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance pour 7 échantillons différents de chacun des trois tubes étudiés	114
Figure 61 : Représentations de Nyquist des diagrammes d'impédance simulés avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface de T1-B, T1-P et T1-EP après 15 h en milieu borate d'immersion à 25 °C	116
Figure 62 : Diagrammes d'impédance en représentation de (a) Nyquist et (b) Bode, pour le nickel pur après 2 et 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C	118
Figure 63 : Représentation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et de la phase corrigée de la résistance d'électrolyte en fonction de la fréquence pour le Ni pur après 2 et 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C	119
Figure 64 : Mesure de rendement quantique pour le Ni pur après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C.....	121
Figure 65 : Transformée linéaire de la courbe du rendement quantique de la Figure 64 pour la détermination des énergies de gap	122
Figure 66 : Courbe (a) de Mott-Schottky et (b) potentiodynamique (vitesse de balayage = 0,1 mV/s), tracées sur le domaine anodique pour le Ni pur après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C	123
Figure 67 : Courbes de transformée linéaire des mesures de rendement quantique pour les échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3 avec une surface polie après 15 h de polarisation aux potentiels anodiques entre -0,6 et -0,2 V/ESM en milieu borate à 25°C.....	126
Figure 68 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T1-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif.....	127
Figure 69 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T2-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif.....	128
Figure 70 : Courbes de transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour l'échantillon T3-P mettant en évidence l'évolution des gaps des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique en fonction du potentiel de formation du film passif.....	128
Figure 71 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique en énergie obtenus pour les échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3, avec des surfaces polies et brutes après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C	131
Figure 72 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons T1, T2 et T3 avec une surface polie après 15 h d'immersion aux potentiels de (a) -0,5 V/ESM, (b) -0,4 V/ESM et -0,2 V/ESM en milieu borate à 25°C	135
Figure 73 : Evolution du nombre de porteurs de charges (a) accepteurs et (b) donneurs en fonction du potentiel de formation du film passif.	136
Figure 74 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons (a) T1, (b) T2 et (c) T3 en alliage 690 avec une surface polie et brute après 15 h d'immersion en milieu borate à E_{corr} à 25°C.....	138
Figure 75 : Répartition des densités de porteurs de charge en fonction des échantillons et du type de semi-conduction déterminée au potentiel de corrosion	139

Figure 76 : Spectres XPS des trois échantillons étudiés avec une surface brute (a) sans et (b) avec abrasion de surface, après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C	142
Figure 77 : Spectre du niveau de cœur 1s de l'oxygène obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C	143
Figure 78 : Spectres du niveau de cœur 2p _{3/2} du nickel obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-Bi après 15 h d'immersion en milieu tampon borate à E_{corr} à 25°C	144
Figure 79 : Spectres du niveau de cœur 2p _{3/2} du chrome obtenu sur l'échantillon (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B après 15h d'immersion en milieu tampon à E_{corr} à 25°C	146
Figure 80 : Profils en profondeur à travers la couche d'oxydes formée à la surface des échantillons (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B, avec une surface interne brute après 15 h d'immersion à E_{corr} en milieu borate à 25°C obtenus par spectrométrie nano-Auger.....	147
Figure 81 : Modèles de composition de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage 690 (a) avec une surface brute et (b) une surface polie en milieu borate à 25°C	148
Figure 82 : Représentation schématique de la capacité en fonction du potentiel appliqué (tracés de Mott-Schottky)	152
Figure 83 : Images MEB de l'état de surface initial des différents tubes étudiés par SIE in situ.....	156
Figure 84 : Mesures d'impédance réalisés à (a) 48 h et (b) 200 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars	157
Figure 85 : Domaine hautes fréquences des mesures d'impédance réalisés à (a) 48 h et (b) 200 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars	158
Figure 86 : Circuit électrique équivalent de l'impédance interfaciale à E_{corr} à 325°C.....	159
Figure 87 : Diagrammes d'impédance expérimentaux et simulés pour l'échantillon T1-B dans le domaine (a) basses fréquences et (b) hautes fréquences	160
Figure 88 : Mesures d'impédance réalisées à (a) 48 h, (b) 230 h et (c) 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé en autoclave statique à 325°C et 140 bars	162
Figure 89 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T1-B après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars.....	163
Figure 90 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-B après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars.....	163
Figure 91 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-P après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars.....	164
Figure 92 : Diagrammes d'impédance ajustés pour l'échantillon T3-EP après 1000 h d'oxydation en milieu primaire simulé à 325°C et 140 bars.....	164
Figure 93 : Evolution du profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes formée à 325°C et 140 bars calculé à partir des paramètres issus de l'ajustement (Tableau 24)	165
Figure 94 : Spectres d'impédances mesurés à (a) 250 °C et (b) 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP	167
Figure 95 : Spectres d'impédances mesurés à (a) 250 °C et (b) 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP dans la partie hautes fréquences.....	168
Figure 96 : Spectres d'impédances expérimentaux et ajustés mesurés à 150°C en autoclave statique pour les différents échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP (a) en basses fréquences et (b) hautes fréquences.....	169

Figure 97 : Evolution du profil de résistivité calculé à partir des paramètres issus de l'ajustement au sein de la couche d'oxydes à 150°C.....	170
Figure 98 : Images MEB des couches d'oxydes formées à la surface des tubes (a) T1-B, (b) T3-B, (c) T3-P et (d) T3-EP en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars	172
Figure 99 : Images MEB des couches d'oxydes formées à la surface des tubes (a) T1-B, (b) T3-B, (c) T3-P et (d) T3-EP en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars	173
Figure 100 : Spectres de quantification d'oxygène par NRA réalisés avec les tubes oxydés en autoclave statique pendant 1000 h à 325°C et 140 bars.....	174
Figure 101 : Epaisseurs estimées des couches d'oxydes formées pendant 1000 heures d'oxydation à 325°C et 140 bars	175
Figure 102 : Diagrammes d'impédance dans la représentation de (a) Nyquist et de (b) Bode des tubes GV oxydés en autoclave statique à 325°C et 140 bars	176
Figure 103 : Diagrammes de (a) l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée de la résistance de l'électrolyte en fonction de la fréquence	176
Figure 104 : Spectres d'impédance expérimentaux (o) et des diagrammes ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la Figure 53 pour les films passifs formés à 325°C et 140 bars	177
Figure 105 : Représentation de la capacité complexe issue des mesures d'impédance pour la détermination de la capacité du film d'oxydes	178
Figure 106 : Evolution du profil de résistivité au sein de la couche d'oxydes attribuée à Cr ₂ O ₃	179
Figure 107 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP oxydés pendant 1000 h à 325°C, après 15h à E _{corr} en milieu borate à 25°C	180
Figure 108 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les échantillons T1-B, T3-B, T3-P et T3-EP oxydés pendant 1000 h à 325°C mettant en évidence les E _g des différents oxydes semi-conducteurs contribuant à la réponse photoélectrochimique entre (a) 3 et 5 eV et (b) 2 et 4 eV	181
Figure 109 : Courbes de Mott-Schottky pour les films passifs formés à la surface des échantillons en alliage 690 après 1000 h d'oxydation en autoclave statique (325°C et 140 bars).....	183
Figure 110 : Mesures de relâchement instantané en Ni avec les tubes T1, T2 et T3 ayant une surface initiale (a) polie et (b) brute	186
Figure 111 : Comparaison des taux de relâchement instantané pendant les 100 premières heures d'oxydation entre l'état poli (●) et l'état brut (■) pour les tubes (a) T1, (b) T2 et (c) T3	187
Figure 112 : Images MEB des tubes avec un état de surface initial brut après 600 h d'oxydation en boucle PETER : (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B.....	188
Figure 113 : Images MEB des tubes avec un état de surface initial poli après 600 h d'oxydation en boucle PETER : (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P.....	189
Figure 114 : : Images MEB à fort grossissement des tubes avec un état de surface initial brut après 600 h d'oxydation en boucle PETER (a) T1-B, (b) T2-B et (c) T3-B.....	190
Figure 115 : Images MEB à fort agrandissement des tubes avec un état de surface initial poli après 600 h d'oxydation en boucle PETER (a) T1-P, (b) T2-P et (c) T3-P.....	192
Figure 116 : Diagrammes d'impédances des tubes polis et oxydés en boucle PETER. Représentations (a) en superposant des diagrammes des trois tubes et séparé pour (b) T1-P, (b) T2-P et (d) T3-P	193

<i>Figure 117 : Diagrammes de (a) la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée et non corrigée de R_e en fonction de la fréquence</i>	193
<i>Figure 118 : (a) Représentation de la capacité complexe des mesures d'impédance et (b) détermination de la capacité du film d'oxydes</i>	194
<i>Figure 119 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la Figure 53 pour les films passifs formés à la surface des tubes polis en boucle PETER</i>	195
<i>Figure 120 : Diagrammes d'impédance des tubes bruts et oxydés en boucle PETER. Représentation (a) en superposant des digrammes des trois tubes et séparé pour (b) T1-B, (b) T2-B et (d) T3-B ..</i>	196
<i>Figure 121 : Représentation de (a) la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) la phase corrigée et non corrigée de R_e en fonction de la fréquence, pour les trois tubes (T1-B, T2-B et T3-B) oxydés dans la boucle PETER</i>	197
<i>Figure 122 : Représentation des diagrammes de la capacité complexe (a) spectre général et (b) la détermination graphique de C_{ox}.....</i>	197
<i>Figure 123 : Diagrammes d'impédance expérimentaux (o) et ajustés (-) obtenus avec le circuit équivalent de la figure Figure 53 pour les films passifs formés à la surface des tubes bruts en boucle PETER.....</i>	199
<i>Figure 124 : Transformées linéaires des mesures de rendement quantique pour les tubes (a) polis et (b) bruts, oxydés en boucle PETER.....</i>	200
<i>Figure 125 : Transformées linéaires mettant en évidence les différents E_g au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des tubes avec une surface initialement polie</i>	201
<i>Figure 126 : Transformées linéaires mettant en évidence les différents E_g au sein de la couche d'oxydes formée à la surface des tubes avec une surface initialement brute et oxydés en boucle PETER dans le domaine (a) basse énergie et (b) haute énergie</i>	201

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Caractéristiques du milieu primaire d'un REP de 1300 MWe en fonctionnement nominal en puissance [2] [6] [7]</i>	14
<i>Tableau 2 : Composition de la couche d'oxydes à partir de travaux portant sur l'oxydation de l'alliage base Ni 690 en milieu primaire simulé à haute température et haute pression</i>	19
<i>Tableau 3 : Tableau récapitulatif des énergies de gap pour les oxydes composant la couche passive formée à la surface de l'alliage 690 en milieu primaire simulé à haute température.....</i>	23
<i>Tableau 4 : Récapitulatif des différents circuits équivalents proposés pour modéliser l'interface électrochimique du système alliage base Ni/solution</i>	27
<i>Tableau 5 : Tableau récapitulatif des énergies de bandes interdites des oxydes composant les films passifs formés sur le Ni, Cr et Fe purs à température ambiante</i>	32
<i>Tableau 6 : Composition chimique des tubes GV en alliages 690 et 600 étudiés</i>	54
<i>Tableau 7 : Caractéristiques du milieu d'oxydation des tubes GV en autoclave statique.....</i>	61
<i>Tableau 8 : Conditions de fonctionnement de la boucle PETER</i>	63
<i>Tableau 9 : Caractéristiques des milieux utilisés pour l'étude du comportement électrochimique de l'alliage 690</i>	73
<i>Tableau 10 : Valeurs de E_{corr} après 15 h d'immersion en milieu borate à 25°C et 60°C.....</i>	76
<i>Tableau 11 : Tableau récapitulatif des composés considérés pour décrire la couche d'oxydes sur les alliages 690 en milieu tampon borate à 25°C</i>	95
<i>Tableau 12 : Synthèse des épaisseurs déterminées par SIE et par NRA pour les différents états de surface étudiés</i>	96
<i>Tableau 13 : Epaisseurs déterminées à partir des mesures d'impédance pour la couche d'oxydes formée entre E_{corr} et -0,2 V/ESM pour les différents tubes étudiés</i>	99
<i>Tableau 14 : Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les différents tubes étudiés</i>	107
<i>Tableau 15 : Epaisseurs déterminées à partir des mesures d'impédance pour la couche d'oxydes formée à la surface brute des tubes étudiés après 15 h d'immersion à E_{corr}</i>	110
<i>Tableau 16 : Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour les différents tubes étudiés</i>	113
<i>Tableau 17 : Evolution des paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 53 pour le Ni pur en fonction du temps d'immersion</i>	120
<i>Tableau 18 : Récapitulatif des énergies de gap E_g déterminées à partir des transformées linéaires en fonction du potentiel de formation de la couche d'oxydes</i>	129
<i>Tableau 19 : Energies de gap déterminées à partir de la photocaractérisation des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons en alliage 690</i>	133
<i>Tableau 20 : Classement Framatome des tubes GV en alliage 690 en fonction de leur taux de relâchement en Ni [200]</i>	154
<i>Tableau 21 : Tubes étudiés par SIE in situ et leur classement Framatome</i>	154

<i>Tableau 22 : Les résistance R_{ic} et R_D obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance avec le circuit équivalent de la Figure 86.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 23 : Caractéristiques des tubes étudiés lors de l'oxydation en milieu primaire simulé à haute température en autoclave statique (325°C et 140 bars).....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 24 : Paramètres issus de l'ajustement avec le circuit équivalent proposé dans Figure 86... </i>	<i>165</i>
<i>Tableau 25 : Paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance de la Figure 96</i>	<i>169</i>
<i>Tableau 26 : Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance pour les tubes oxydés en autoclave statique à 325°C et 140 bars</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 27 : Energies de gap E_g déterminées à partir des transformées linéaires pour les couches d'oxydes formées pendant 1000 h en autoclave statique (325°C et 140 bars)</i>	<i>182</i>
<i>Tableau 28 : Nombre de porteurs de charge N_A déterminé à partir des courbes de Mott-Schottky ...</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 29 : Paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance pour les tubes polis oxydés en boucle PETER.....</i>	<i>196</i>
<i>Tableau 30 : Paramètres de l'ajustement des spectres d'impédance pour les tubes bruts et oxydés en boucle PETER.....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau 31 : Tableau récapitulatif des différentes E_g déterminées pour les tubes avec des surfaces initialement polies et brutes après oxydation dans la boucle PETER.....</i>	<i>202</i>

Liste des équations

<i>Équation 1</i>	14
<i>Équation 2</i>	16
<i>Équation 3</i>	28
<i>Équation 4</i>	43
<i>Équation 5</i>	44
<i>Équation 6</i>	44
<i>Équation 7</i>	45
<i>Équation 8</i>	47
<i>Équation 9</i>	50
<i>Équation 10</i>	51
<i>Équation 11</i>	55
<i>Équation 12</i>	64
<i>Équation 13</i>	65
<i>Équation 14</i>	65
<i>Équation 15</i>	68
<i>Équation 16</i>	69
<i>Équation 17</i>	70
<i>Équation 18</i>	91
<i>Équation 19</i>	92
<i>Équation 20</i>	92
<i>Équation 21</i>	94
<i>Équation 22</i>	94
<i>Équation 23</i>	101
<i>Équation 24</i>	102
<i>Équation 25</i>	102
<i>Équation 26</i>	102
<i>Équation 27</i>	103
<i>Équation 28</i>	103
<i>Équation 29</i>	103
<i>Équation 30</i>	121
<i>Équation 31</i>	121
<i>Équation 32</i>	121
<i>Équation 33</i>	124
<i>Équation 34</i>	159
<i>Équation 35</i>	168

Bibliographie

- [1] « Le nucléaire en chiffres », *EDF France*, 20-juill-2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>. [Consulté le: 02-févr-2019].
- [2] E. Royer, *Principes et physique des réacteurs nucléaires*. CEA & INSTN, 2012.
- [3] F. Carrette, F. Cattant, et L. Legras, « Impact of the surface state of SG tubes on the release of corrosion products in PWR », *International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor System*, Jeju, 2006.
- [4] A. de sûreté nucléaire, « Le parc français des centrales nucléaires ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-surete-des-centrales-nucleaires/Le-parc-francais-des-centrales-nucleaires>. [Consulté le: 15-nov-2018].
- [5] « Cours en ligne et simulateur de thermodynamique appliquée ». [En ligne]. Disponible sur: <https://diren.mines-paristech.fr/Sites/Thopt/fr/co/centrales-nucleaires-eau.html>. [Consulté le: 15-nov-2018].
- [6] A. Stutzmann, S. Leclercq, et C. Mansour, *Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises*, Techniques de l'ingénieur Réf : BN3748 v1, 2015.
- [7] P. Beslu, *Corrosion des circuits primaires dans les réacteurs à eaux sous pression: Analyse historique*. EDP Sciences, 2014.
- [8] « Qualité des fabrications des composants des réacteurs nucléaires - Toutes les réponses aux questions sur la cuve du réacteur EPR de Flamanville 3 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.framatome.com/FR/businessnews-494/qualite-des-fabrications-des-composants-des-reacteurs-nucleaires-toutes-les-reponses-aux-questions-sur-la-cuve-du-reacteur-epr-de-flamanville-3.html>. [Consulté le: 16-nov-2018].
- [9] « Description succincte des générateurs de vapeur ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/generateurs-vapeur/rupture-tubes/Pages/description_gv.aspx#.XFwu5qpKhPZ. [Consulté le: 07-févr-2019].
- [10] K. Smith, « Inconel 690 : A material with improved corrosion resistance for PWR and steam generator tubes », *International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, USA, 1985.

- [11] T. S. Gendron, P. M. Scott, S. M. Bruemmer, et L. E. Thomas, « Internal oxidation as a mechanism for steam generator tube degradation », International steam generator and heat exchanger conference; Toronto, ON (Canada); Jun 1998; 31 refs., 9 fig Canada, 1998.
- [12] D. H. Lister, R. D. Davidson, et E. McAlpine, « The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water », *Corros. Sci.*, vol. 27, n° 2, p. 113-140, janv. 1987.
- [13] J. E. Castle et H. G. Masterson, « The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solutions », *Corros. Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 93-104, janv. 1966.
- [14] S. Boudin *et al.*, « Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel—chromium alloys: Influence of the chromium bulk concentration », *Surf. Interface Anal.*, vol. 22, n° 1-12, p. 462-466, juill. 1994.
- [15] L. Guinard, O. Kerrec, D. Noel, S. Gardey, et F. Coulet, « Influence of initial surface condition on the release of nickel alloys in the primary circuit of PWRs », *Nucl. Energy*, vol. 36, n° 1, p. 19-27, 1997.
- [16] M. Sennour, L. Marchetti, F. Martin, S. Perrin, R. Molins, et M. Pijolat, « A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor », *J. Nucl. Mater.*, vol. 402, n° 2, p. 147-156, juill. 2010.
- [17] S. Gardey, « Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes », Thèse, Université Paris 6, 1998.
- [18] F. Carrette, « Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée », Thèse, Toulouse, INPT, 2002.
- [19] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet, et P. Scott, « XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water », *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, n° 1, p. 197-200, août 2002.
- [20] L. Marchetti, S. Perrin, F. Jambon, et M. Pijolat, « Corrosion of nickel-base alloys in primary medium of pressurized water reactors: New insights on the oxide growth mechanisms and kinetic modelling », *Corros. Sci.*, vol. 102, n° Supplement C, p. 24-35, janv. 2016.
- [21] A. Machet, « Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température », Thèse, Université Paris 6, 2004.

- [22] J. Panter, B. Viguiier, J.-M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, et E. Andrieu, « Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 348, n° 1, p. 213-221, janv. 2006.
- [23] A. Mazenc, A. Galtayries, A. Seyeux, P. Marcus, et S. Leclercq, « ToF-SIMS study of the behavior of thermally oxidized films formed on nickel-based 690 alloy in high-temperature water », *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, n° 1, p. 583-586, janv. 2013.
- [24] 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, INP de Toulouse, 2004.
- [25] M. Dupin *et al.*, « Influence du pH sur les propriétés chimiques et structurales des films d'oxyde formes sur l'acier 316L et les alliages 600 et 690 dans les milieux aqueux à haute température », *Ann. Chim. Sci. Matér.*, vol. 27, n° 1, p. 19-32, janv. 2002.
- [26] A. Mazenc, « Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes », Thèse, Université Paris 6, 2013.
- [27] F. Carrette, L. Guinard, et B. Pieraggi, « Kinetics of Corrosion products release from Nickel base alloys corroding in primary water conditions : a new modelling of release », présenté à International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor System, Avignon, France, 2002.
- [28] F. Carrette, M. C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard, et B. Pieraggi, « Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 °C », *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, n° 1, p. 135-138, août 2002.
- [29] M. Sennour, L. Marchetti, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, et 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 », *Mater. Sci. Forum*, vol. 595-598, p. 539-547, 2008.
- [30] L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, et M. Pijolat, « Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 19, p. 5384-5392, juill. 2010.
- [31] C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, et T. Magnin, « PWSCC of Alloy 600: A Parametric Study of Surface Film Effects », in *Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, S. Bruemmer, P. Ford, et G. Was, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 1999, p. 105-113.

- [32] W. Kuang, X. Wu, E.-H. Han, et J. Rao, « The mechanism of oxide film formation on Alloy 690 in oxygenated high temperature water », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 11, p. 3853-3860, nov. 2011.
- [33] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, et D. Owen, « X-Ray Photoelectron Studies of the Aqueous Oxidation of Inconel-600 Alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, n° 5, p. 750-760, mai 1979.
- [34] A. Machet *et al.*, « XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 22, p. 3957-3964, sept. 2004.
- [35] 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 de Saint-Etienne, 2007.
- [36] L. Marchetti, F. Miserque, S. Perrin, et M. Pijolat, « XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor », *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, n° 5, p. 632-642, mai 2015.
- [37] H. Lefaix-Jeuland, L. Marchetti, S. Perrin, M. Pijolat, M. Sennour, et R. Molins, « Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary conditions: Influence of subsurface defects », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 12, p. 3914-3922, déc. 2011.
- [38] J. Panter, B. Viguié, E. Andrieu, M. Foucault, J.-M. Cloué, et P. Combrade, « Surface Layers on Alloys 600 and 690 in PWR Primary Water: Possible Influence on Stress Corrosion Cracking Initiation », présenté à NACE International CORROSION 2002, Colorado.
- [39] J. Huang, X. Wu, et E.-H. Han, « Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 10, p. 3444-3452, oct. 2010.
- [40] N. Sato, « The potentials of mixed electrodes of corrodible metal and metal oxide », *Corros. Sci.*, vol. 42, n° 11, p. 1957-1973, nov. 2000.
- [41] D. H. Hur, « Technical Note: A Correlation between Anodic Film Properties and Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600 and Alloy 690 in High-Temperature Caustic Solutions », *CORROSION*, vol. 59, n° 3, p. 203-206, mars 2003.
- [42] A. Loucif, « Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée », Thèse, Université de Grenoble, 2012.

- [43] S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, et A. Galerie, « Characterization of Chromia Scales Grown on Pure Chromium in Different Oxidizing Atmospheres », *Mater. High Temp.*, vol. 17, n° 2, p. 231-234, mai 2000.
- [44] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, et L. Antoni, « Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15–18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour », *Mater. High Temp.*, vol. 22, n° 1-2, p. 105-112, janv. 2005.
- [45] E. W. A. Young, J. H. Gerretsen, et J. H. W. de Wit, « The Oxygen Partial Pressure Dependence of the Defect Structure of Chromium(III)Oxide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, n° 9, p. 2257-2260, sept. 1987.
- [46] Y. Wouters, A. Galerie, et J. P. Petit « Photoelectrochemical Characterisation of Chromia Scales Thermally Grown on Various Metal Substrates », *Mater. Sci. Forum*, Vol. 595-598, p. 1181-1188, 2008.
- [47] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, et J. P. Petit « Oxygen and Water Vapour Oxidation of 15Cr Ferritic Stainless Steels with Different Silicon Contents », *Mater. Sci. Forum*, Vol. 461-464, p. 839-848, 2004.
- [48] C.-S. Cheng, H. Gomi, et H. Sakata, « Electrical and Optical Properties of Cr₂O₃ Films Prepared by Chemical Vapour Deposition », *Phys. Status Solidi A*, vol. 155, n° 2, p. 417-425, juin 1996.
- [49] A. Srisrual, S. Coindeau, A. Galerie, J.-P. Petit, et Y. Wouters, « Identification by photoelectrochemistry of oxide phases grown during the initial stages of thermal oxidation of AISI 441 ferritic stainless steel in air or in water vapour », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 3, p. 562-568, mars 2009.
- [50] M. J. J. Ferreira et M. da C. Belo, « Influence of the Chemical Composition of Stainless Steels on the Electronic Structure of Passive Films Formed in Artificial Sea Water », *Electrochimica Acta*, vol. 22, n° 3, p. 263-278, 2004.
- [51] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, et T. Shibata, « Semiconductive Properties of Passive Films Formed on Fe-18Cr in Borate Buffer Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 2, p. B39-B44, févr. 2004.
- [52] S. Balaji, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, et C. O. Augustin, « Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄ », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 119, n° 2, p. 119-124, mai 2005.
- [53] M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, et A. Materny, « Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe₂O₄ structures », *J. Alloys Compd.*, vol. 481, n° 1, p. 515-519, juill. 2009.

- [54] R. Sen, P. Jain, R. Patidar, S. Srivastava, R. S. Rana, et N. Gupta, « Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles Prepared by Sol- Gel Method », *Mater. Today Proc.*, vol. 2, n° 4, p. 3750-3757, janv. 2015.
- [55] G. Dixit, J. P. Singh, R. C. Srivastava, H. M. Agrawal, et R. J. Chaudhary, « Structural, Magnetic And Optical Studies Of nickel Ferrite Thin Films », *Adv. Mater. Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 21-28, janv. 2012.
- [56] T. L. Sudesh, L. Wijesinghe, et D. J. Blackwood, « Electrochemical & optical characterisation of passive films on stainless steels », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 28, n° 1, p. 74, 2006.
- [57] M. K. Carpenter et D. A. Corrigan, « Photoelectrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, n° 4, p. 1022-1026, avr. 1989.
- [58] L. Marchetti, S. Perrin, O. Raquet, et M. Pijolat, « Corrosion Mechanisms of Ni-Base Alloys in Pressurized Water Reactor Primary Conditions », *Mater. Sci. Forum*, vol. 595-598, p. 529-537, 2008.
- [59] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, et G. Wenli, « Investigation of passive films formed on the surface of alloy 690 in borate buffer solution », *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, p. 418-423, oct. 2015.
- [60] D.-J. Kim, H.-C. Kwon, et H. P. Kim, « Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600 », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 5, p. 1221-1227, mai 2008.
- [61] X. Cheng et X. M. Zuo, « Study on electrochemical behavior of 690 alloy with corrosion products in simulated PWR primary water environment », *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 65, p. 11, 2018.
- [62] G. J. Abraham, R. Bhambroo, V. Kain, R. Shekhar, G. K. Dey, et V. S. Raja, « Electrochemical characterization of oxide film formed at high temperature on Alloy 690 », *Nucl. Eng. Des.*, vol. 243, n° Supplement C, p. 69-75, févr. 2012.
- [63] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, et X. Li, « Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 11, p. 3646-3653, nov. 2010.
- [64] F. Hamdani, « Improvement of the corrosion and oxidation resistance of Ni-based alloys by optimizing the chromium content », Thèse, Lyon, INSA, 2015.
- [65] K. Park, S. Ahn, et H. Kwon, « Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 3, p. 1662-1669, janv. 2011.

- [66] J. Chen, A. Nurrochman, J.-D. Hong, T. S. Kim, C. Jang, et Y. Yi, « Comparison of oxide layers formed on the low-cycle fatigue crack surfaces of Alloy 690 and 316 SS tested in a simulated PWR environment », *Nucl. Eng. Technol.*, Vol 51, p. 479-489, oct. 2018.
- [67] Z. Szklarska-Smialowska, W.-K. Lai, et Z. Xia, « Oxide Films Formed on Alloy 600 in Lithiated Water at 25 to 350°C », *CORROSION*, vol. 46, n° 10, p. 853-860, oct. 1990.
- [68] J. Wang, J. Wang, H. Ming, Z. Zhang, et E.-H. Han, « Effect of temperature on corrosion behavior of alloy 690 in high temperature hydrogenated water », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 8, p. 1419-1427, août 2018.
- [69] Y. Qiu, T. Shoji, et Z. Lu, « Effect of dissolved hydrogen on the electrochemical behaviour of Alloy 600 in simulated PWR primary water at 290°C », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 5, p. 1983-1989, mai 2011.
- [70] M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, et P. Marcus, « Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 26, p. 7475-7483, sept. 2007.
- [71] I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, et T. Saario, « Effect of water chemistry on the oxide film on Alloy 690 during simulated hot functional testing of a pressurised water reactor », *Corros. Sci.*, vol. 58, p. 20-32, mai 2012.
- [72] B. Beverskog *et al.*, « A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe–Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes—I. Comparison of the electrochemical behaviour at room temperature and at 200 °C », *Corros. Sci.*, vol. 44, n° 9, p. 1901-1921, sept. 2002.
- [73] B. Beverskog, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, et T. Saario, « A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe–Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes—II. Adaptation and justification of the model », *Corros. Sci.*, vol. 44, n° 9, p. 1923-1940, sept. 2002.
- [74] D. D. Macdonald, « The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 4, p. 1761-1772, janv. 2011.
- [75] J. Huang, X. Wu, et E.-H. Han, « Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 12, p. 2976-2982, déc. 2009.
- [76] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, et M. C. Belo, « Influence of pH on Properties of Oxide Films Formed on Type 316L Stainless Steel, Alloy 600, and Alloy 690 in High-Temperature Aqueous Environments », *CORROSION*, vol. 59, n° 1, p. 11-21, janv. 2003.

- [77] T. Jabs, P. Borthen, et H.-H. Strehblow, « X-Ray Photoelectron Spectroscopic Examinations of Electrochemically Formed Passive Layers on Ni-Cr Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 4, p. 1231-1243, avr. 1997.
- [78] P. Marcus et J. M. Grimal, « The anodic dissolution and passivation of NiCrFe alloys studied by ESCA », *Corros. Sci.*, vol. 33, n° 5, p. 805-814, mai 1992.
- [79] H. Sun, X. Wu, et E.-H. Han, « Effects of temperature on the protective property, structure and composition of the oxide film on Alloy 625 », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 11, p. 2565-2572, nov. 2009.
- [80] J. E. Castle et C. R. Clayton, « The use of in the x-ray photo-electron spectroscopy analyses of passive layers on stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 17, n° 1, p. 7-26, janv. 1977.
- [81] J. Steffen et S. Hofmann, « Oxidation of NiCr and NiCrFe alloys at room temperature », *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, n° 12, p. 617-626, sept. 1988.
- [82] H. J. Jang et H. S. Kwon, « Effects of Film Formation Conditions on the Chemical Composition and the Semiconducting Properties of the Passive Film on Alloy 690 », *Corros. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 4, p. 141-148, 2006.
- [83] W. S. Kim, H. Tsuchiya, et S. Fujimoto, « Electrochemical Characterization of Passive Films on Ni-Based Alloys in Acidic and Neutral Solutions », *Mater. Trans.*, vol. 56, n° 4, p. 593-599, avr. 2015.
- [84] H. Jang, C. Park, et H. Kwon, « Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8.5 buffer solution », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 16, p. 3503-3508, mai 2005.
- [85] E. Sikora et D. D. Macdonald, « Nature of the passive film on nickel », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 1, p. 69-77, nov. 2002.
- [86] F. Di Quarto, S. Piazza, et C. Sunseri, « Photoelectrochemistry in Corrosion Studies: Achievements and Perspectives », *Materials Science Forum*, Vol. 192-194, p. 633-648, 1995.
- [87] G. Dagan, W.-M. Shen, et M. Tomkiewicz, « Passivation of Permalloy Thin Films II . In Situ Characterization of the Oxide Layer by Photoelectrochemical and Impedance Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 7, p. 1855-1861, juill. 1992.
- [88] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, et N. D. Nicholson, « Photoelectrochemistry of nickel(II) oxide », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 77, n° 4, p. 643-661, 1981.

- [89] R. Newman et R. M. Chrenko, « Optical Properties of Nickel Oxide », *Phys. Rev.*, vol. 114, n° 6, p. 1507-1513, juin 1959.
- [90] R. J. Powell et W. E. Spicer, « Optical Properties of NiO and CoO », *Phys. Rev. B*, vol. 2, n° 6, p. 2182-2193, sept. 1970.
- [91] P. Hermet *et al.*, « Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 23, p. 235211, déc. 2011.
- [92] H. Jang et H. Kwon, « Photoelectrochemical analysis of passive films formed on Ni and its alloys and its application to their corrosion behaviors », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, n° 12, p. 3427-3438, déc. 2015.
- [93] B. Lovreček et J. Sefaja, « Semiconducting aspects of the passive layer on chromium », *Electrochimica Acta*, vol. 17, n° 6, p. 1151-1155, juin 1972.
- [94] J. Kim, E. Cho, et H. Kwon, « Photo-electrochemical analysis of passive film formed on Cr in pH 8.5 buffer solution », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 3, p. 415-421, oct. 2001.
- [95] C. Sunseri, S. Piazza, et F. D. Quarto, « Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 8, p. 2411-2417, août 1990.
- [96] F. Di Quarto, S. Piazza, et C. Sunseri, « A photocurrent spectroscopic investigation of passive films on chromium », *Corros. Sci.*, vol. 31, p. 721-726, janv. 1990.
- [97] P. C. Searson et R. M. Latanision, « A photoelectrochemical study of the passive film on chromium », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 2, p. 445-450, févr. 1990.
- [98] S. M. Wilhelm et N. Hackerman, « Photoelectrochemical Characterization of the Passive Films on Iron and Nickel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 8, p. 1668-1674, août 1981.
- [99] J. S. Kim, E. A. Cho, et H. S. Kwon, « Photoelectrochemical study on the passive film on Fe », *Corros. Sci.*, vol. 43, n° 8, p. 1403-1415, août 2001.
- [100] K. Azumi, T. Ohtsuka, et N. Sato, « Spectroscopic Photoresponse of the Passive Film Formed on Iron », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, n° 7, p. 1326-1328, juill. 1986.
- [101] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, et P. R. Trevellick, « Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron(III) oxide », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 79, n° 9, p. 2027-2041, 1983.

- [102] P. C. Searson, R. M. Latanision, et U. Stimming, « Analysis of the Photoelectrochemical Response of the Passive Film on Iron in Neutral Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n° 6, p. 1358-1363, juin 1988.
- [103] L. M. Abrantes et L. M. Peter, « Transient photocurrents at passive iron electrodes », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 150, n° 1, p. 593-601, juill. 1983.
- [104] U. Stimming, « Photoelectrochemical studies of passive films », *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 4, p. 415-429, avr. 1986.
- [105] H. Jang et H. Kwon, « Effects of Cr on the Structure of the Passive Films on Ni-(15, 30)Cr », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 24, p. 1-11, août 2007.
- [106] W. S. KIM, « Electrochemical characterization of passive films formed on Ni based alloys », Thèse, Osaka University, 2015.
- [107] A. S. Lim et A. Atrens, « ESCA studies of Ni-Cr alloys », *Appl. Phys. A*, vol. 54, n° 4, p. 343-349, avr. 1992.
- [108] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, et G. Wenli, « Investigation of passive films formed on the surface of alloy 690 in borate buffer solution », *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, n° Supplement C, p. 418-423, oct. 2015.
- [109] M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, G. Goodlet, M. F. Montemor, et A. M. P. Simões, « Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600 », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 13, n° 4, p. 433-440, août 2002.
- [110] M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, et M. G. S. Ferreira, « Semiconducting properties of passive films formed on nickel–base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements », *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 14, p. 2473-2481, mars 1999.
- [111] J. R. Myers, F. H. Beck, et M. G. Fontana, « Anodic Polarization Behavior Of Nickel-Chromium Alloys In Sulfuric Acid Solutions », *CORROSION*, vol. 21, n° 9, p. 277-287, sept. 1965.
- [112] S.-P. Jeng, P. H. Holloway, et C. D. Batich, « Surface passivation of Ni/Cr alloy at room temperature », *Surf. Sci.*, vol. 227, n° 3, p. 278-290, mars 1990.
- [113] J. Steffen et S. Hofmann, « Oxidation of NiCr and NiCrFe alloys at room temperature », *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, n° 12, p. 617-626, sept. 1988.

- [114] D. D. Macdonald et S. I. Smedley, « An electrochemical impedance analysis of passive films on nickel(111) in phosphate buffer solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 11, p. 1949-1956, nov. 1990.
- [115] M. Bojinov *et al.*, « Electrochemical study of the passive behaviour of Ni–Cr alloys in a borate solution—a mixed-conduction model approach », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 504, n° 1, p. 29-44, mai 2001.
- [116] A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Rondot, et M. da C. Belo, « Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 1, p. 82-87, janv. 1990.
- [117] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, et M. Da Cunha Belo, « Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments », *Corros. Sci.*, vol. 42, n° 9, p. 1635-1650, sept. 2000.
- [118] D. H. Hur, J. H. Han, U. C. Lee, et Y. S. Park, « Microchemistry of Ti-Carbonitrides and Their Role in the Early Stage of Pit Initiation of Alloy 600 », *CORROSION*, vol. 62, n° 7, p. 591-597, juill. 2006.
- [119] M. Clauzel, M. Guillodo, M. Foucault, N. Engler, F. Chahma, et C. Brun, « Correlation between Ni base alloys surface conditioning and cation release mitigation in primary coolant », présenté à Nuclear Power Plant Conference, Canada, 2010.
- [120] P. Moulin, A. M. Huntz, et P. Lacombe, « Influence du carbone sur la diffusion du chrome et du nickel en volume et dans les joints de grains de l'alliage Ni-Cr 80/20 », *Acta Metall.*, vol. 27, n° 9, p. 1431-1443, sept. 1979.
- [121] M. M. Warzée, M. M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty, et P. Berge, « Influence du traitement de surface sur la corrosion des aciers dans l'eau et la vapeur a haute température », *Rev. Métallurgie*, vol. 61, n° 6, p. 593-600, juin 1964.
- [122] F. Huang, J. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325°C », *Corros. Sci.*, vol. 76, p. 52-59, nov. 2013.
- [123] C. Ostwald et H. J. Grabke, « Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9–20% Cr steels », *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 5, p. 1113-1127, mai 2004.

- [124] M. Warzee, J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty, et P. Berge, « Effect of Surface Treatment on the Corrosion of Stainless Steels in High-Temperature Water and Steam », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, n° 7, p. 670-674, juill. 1965.
- [125] Z. Zhang, J. Wang, E.-H. Han, et W. Ke, « Influence of dissolved oxygen on oxide films of Alloy 690TT with different surface status in simulated primary water », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 11, p. 3623-3635, nov. 2011.
- [126] M. Moeglen, « Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée », Thèse, Université de Grenoble, 2015.
- [127] L. Guinard, O. Kerrec, S. Gardey, et D. Noel, « Investigations for reducing the release of steam generator materials: experiments and modeling », présenté à JAIF international conference on water chemistry in nuclear power plants, Japan, 1998.
- [128] Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E.-H. Han, et W. Ke, « Effect of electropolishing on corrosion of nuclear grade 316L stainless steel in deaerated high temperature water », *Corros. Sci.*, vol. 112, p. 625-634, nov. 2016.
- [129] S. E. Ziemniak, M. Hanson, et P. C. Sander, « Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 9, p. 2465-2477, sept. 2008.
- [130] S.-J. Lee et J.-J. Lai, « The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 140, n° 1, p. 206-210, sept. 2003.
- [131] Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E.-H. Han, et W. Ke, « Effect of electropolishing on corrosion of Alloy 600 in high temperature water », *Corros. Sci.*, vol. 98, p. 72-80, sept. 2015.
- [132] P. Laghoutaris, « Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des Réacteurs à Eau Pressurisée : apport à la compréhension des mécanismes », Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [133] S. Wang et J. Wang, « Effect of grain orientation on the corrosion behavior of polycrystalline Alloy 690 », *Corros. Sci.*, vol. 85, p. 183-192, août 2014.
- [134] J. Robertson, « The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 32, n° 4, p. 443-465, janv. 1991.

- [135] A. Lina, D. Moinereau, X. Delaune, C. Phalippou, B. Reynier, et P. Riberty, « The influence of water flow on the impact/sliding wear and oxidation of PWR control rods specimens », *Wear*, vol. 251, n° 1, p. 839-852, oct. 2001.
- [136] U. R. Evans et J. N. Wanklyn, « Evolution of Hydrogen from Ferrous Hydroxide », *Nature*, vol. 162, n° 4105, p. 27, juill. 1948.
- [137] C. Wagner, « Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 21B, n° 1, p. 25–41, 1933.
- [138] N. Cabrera et N. F. Mott, « Theory of the oxidation of metals », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 12, n° 1, p. 163, 1949.
- [139] F. P. Fehlner et N. F. Mott, « Low-temperature oxidation », *Oxid. Met.*, vol. 2, n° 1, p. 59-99, mars 1970.
- [140] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Saario, et K. Lundgren, « Modelling of the oxide film growth and layer restructuring on stainless steels in LWRs », *Materials Science and Technology*, Vol. 2, janv. 2007.
- [141] A. Seyeux, V. Maurice, et P. Marcus, « Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys I. Physical Model », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 6, p. C189-C196, janv. 2013.
- [142] *RCC-M : Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires REP*, Edition 2017., vol. Tome II, M41-02 vol. AFCEN.
- [143] T. Clabrese, « Développement d'un procédé d'analyse de traces par polarographie différentielle », Rapport de stage, Centre Technique Le Creusot, Framatome, 2012-2013.
- [144] H. Pages, « Procédure d'utilisation de la boucle PETER et réalisation d'un essai de relâchement », Rapport technique, Centre Technique Framatome Le Creusot, Rapport interne D02-ARV-01-062-428, oct. 2017.
- [145] C. GABRIELLI, « Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances », *Ref: TIP570WEB - « Corrosion Vieillessement »*, 10-avr-1994. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42499210-essais-et-expertise-en-corrosion-et-vieillessement/download/p2210/methodes-electrochimiques.html>. [Consulté le: 23-mars-2018].
- [146] P. Pu, « Étude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés », thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

- [147] C. C. Ionescu, « Characterization of wear mechanism by tribocorrosion of nickel base alloys », Thèse, Ecole Centrale Paris, 2012.
- [148] C. A. Melendres, M. Pankuch, Y. S. Li, et R. L. Knight, « Surface enhanced Raman spectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium in aqueous solution environments », *Electrochimica Acta*, vol. 37, n° 15, p. 2747-2754, déc. 1992.
- [149] P. Schmuki, S. Virtanen, A. J. Davenport, et C. M. Vitus, « Transpassive Dissolution of Cr and Sputter-Deposited Cr Oxides Studied by In Situ X-Ray Near-Edge Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 12, p. 3997-4005, déc. 1996.
- [150] K. Lutton, K. Gusieva, N. Ott, N. Birbilis, et J. R. Scully, « Understanding multi-element alloy passivation in acidic solutions using operando methods », *Electrochem. Commun.*, vol. 80, p. 44-47, juill. 2017.
- [151] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, et R. St. C. Smart, « X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems », *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, n° 4, p. 324-332, avr. 2009.
- [152] M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson, et N. S. McIntyre, « X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, n° 12, p. 1550-1563, déc. 2004.
- [153] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. St. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730, janv. 2011.
- [154] A. N. Mansour et C. A. Melendres, « Characterization of α -Ni(OH)₂ by XPS », *Surf. Sci. Spectra*, vol. 3, n° 3, p. 255-262, juill. 1994.
- [155] N. S. McIntyre et M. G. Cook, « X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper », *Anal. Chem.*, vol. 47, n° 13, p. 2208-2213, nov. 1975.
- [156] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart, et N. S. McIntyre, « New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides », *Surf. Sci.*, vol. 600, n° 9, p. 1771-1779, mai 2006.
- [157] B. P. Payne, A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, B. A. Kobe, et N. S. McIntyre, « Structure and growth of oxides on polycrystalline nickel surfaces », *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, n° 7, p. 582-592, 2007.
- [158] N. S. McIntyre et M. G. Cook, « X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper », *Anal. Chem.*, vol. 47, n° 13, p. 2208-2213, nov. 1975.

- [159] G. C. Allen, J. M. Dyke, S. J. Harris, et A. Morris, « The oxidation of Inconel-690 alloy at 600 K in air », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 31, n° 2, p. 220-238, févr. 1988.
- [160] G. C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, et J. M. Dyke, « A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 111-134, janv. 1989.
- [161] Y. Han, J. Mei, Q. Peng, E.-H. Han, et W. Ke, « Effect of electropolishing on corrosion of Alloy 600 in high temperature water », *Corros. Sci.*, vol. 98, p. 72-80, sept. 2015.
- [162] I. Grohmann, E. Kemnitz, A. Lippitz, et W. E. S. Unger, « Curve fitting of Cr 2p photoelectron spectra of Cr₂O₃ and CrF₃ », *Surf. Interface Anal.*, vol. 23, n° 13, p. 887-891, déc. 1995.
- [163] E. Ünveren, E. Kemnitz, S. Hutton, A. Lippitz, et W. E. S. Unger, « Analysis of highly resolved x-ray photoelectron Cr 2p spectra obtained with a Cr₂O₃ powder sample prepared with adhesive tape », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, n° 1, p. 92-95, janv. 2004.
- [164] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode A Global and Local Impedance Analysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 2, p. C81-C88, févr. 2007.
- [165] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, et D. Owen, « XPS study of the initial growth of oxide films on Inconel 600 alloy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 55-73, nov. 1978.
- [166] M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 4, p. B129-B136, avr. 2006.
- [167] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1, p. 275-295, sept. 1984.
- [168] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, et M. Musiani, « Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 21, p. 6218-6227, août 2010.
- [169] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, et M. Musiani, « Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films I. Theory », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 12, p. C452-C457, déc. 2010.
- [170] C. Greskovich, « Kinetics of NiCr₂O₄ Formation and Diffusion of Cr³⁺ Ions in NiO », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, n° 9, p. 498-502, 1970.

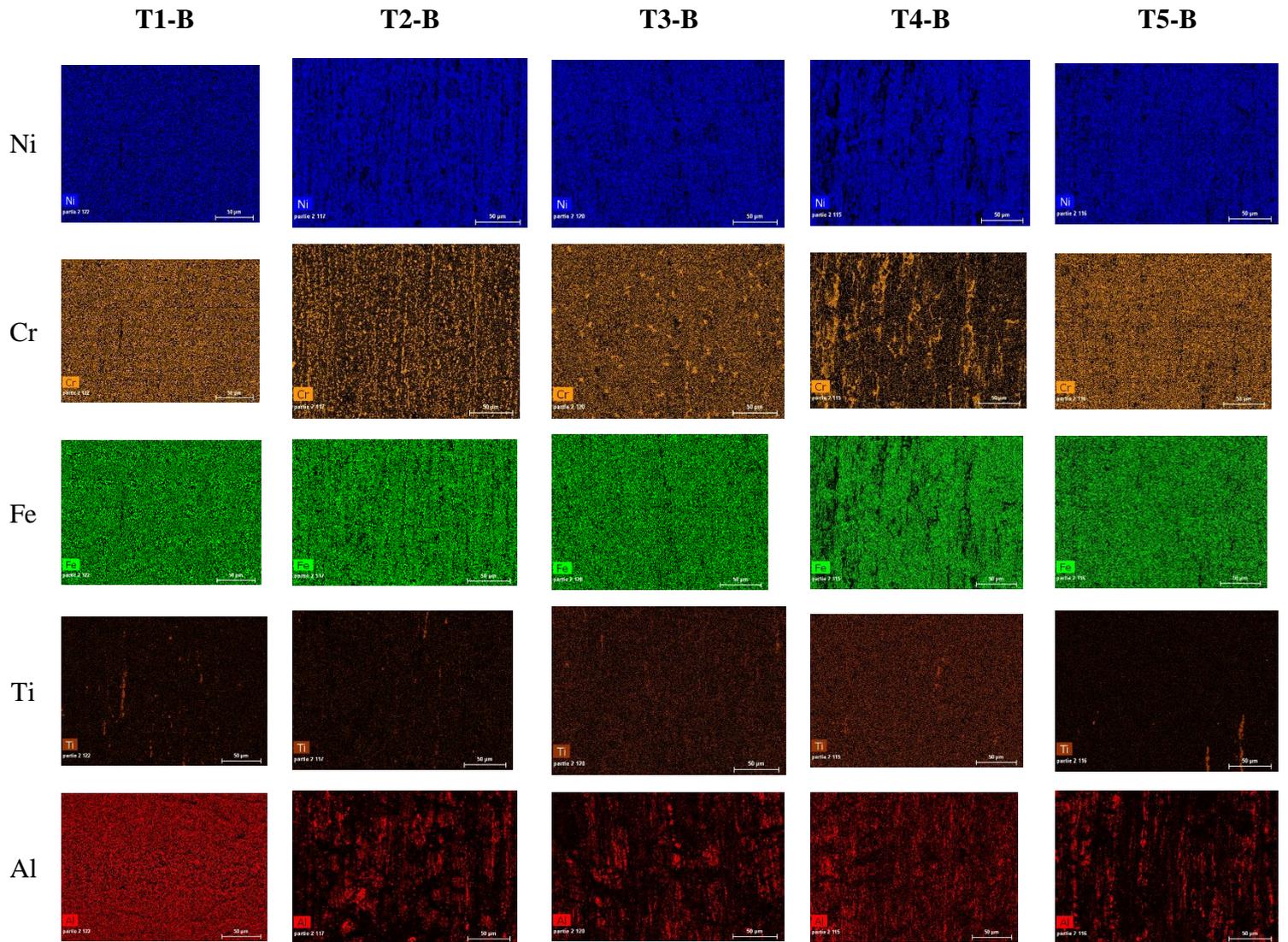
- [171] H. Davies et W. W. Smeltzer, « Oxygen and Metal Activities of the Chromium-Nickel-Oxygen System Between 900° and 1100°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, n° 4, p. 543-549, avr. 1974.
- [172] K. V. Rao et A. Smakula, « Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 2031-2038, juill. 1965.
- [173] A. Fattah-alhosseini, M. Naseri, S. O. Gashti, S. Vafaeian, et M. K. Keshavarz, « Effect of anodic potential on the electrochemical response of passive layers formed on the surface of coarse- and fine-grained pure nickel in borate buffer solutions », *Corros. Sci.*, vol. 131, p. 81-93, févr. 2018.
- [174] W. W. Gärtner, « Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors », *Phys. Rev.*, vol. 116, n° 1, p. 84-87, oct. 1959.
- [175] N. E. Hakiki, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, et M. Cunha-Belo, « Photochemical Study of Passive Films Formed on Stainless Steels; Influence of the Alloying Elements », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 18, n° 2, p. 113-128, 2000.
- [176] S. U. M. Khan et W. Schmickler, « The capacity of thin passive films », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 108, n° 3, p. 329-334, avr. 1980.
- [177] A. Di Paola, F. Di Quarto, et C. Sunseri, « A photoelectrochemical characterization of passive films on stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 26, n° 11, p. 935-948, janv. 1986.
- [178] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, et T. Shibata, « Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 27, p. 4357-4366, oct. 2002.
- [179] R. Sen, P. Jain, R. Patidar, S. Srivastava, R. S. Rana, et N. Gupta, « Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles Prepared by Sol- Gel Method », *Mater. Today Proc.*, vol. 2, n° 4, p. 3750-3757, janv. 2015.
- [180] E. Sikora et D. D. Macdonald, « Defining the passive state », *Solid State Ion.*, vol. 94, n° 1, p. 141-150, févr. 1997.
- [181] E. Sikora, J. Sikora, et D. D. Macdonald, « A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films », *Electrochimica Acta*, vol. 41, n° 6, p. 783-789, avr. 1996.
- [182] A. Fattah-alhosseini, « Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5M H₂SO₄ solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model », *Arab. J. Chem.*, vol. 9, p. S1342-S1348, nov. 2016.

- [183] K. Azumi, T. Ohtsuka, et N. Sato, « Mott-Schottky Plot of the Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, n° 6, p. 1352-1357, juin 1987.
- [184] H. Jang et H. Kwon, « In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe–20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott–Schottky techniques », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 590, n° 2, p. 120-125, mai 2006.
- [185] U. Stimming et J. W. Schultze, « The Capacity of Passivated Iron Electrodes and the Band Structure of the Passive Layer », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 80, n° 12, p. 1297-1302, 1976.
- [186] U. Stimming et J. W. Schultze, « A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions », *Electrochimica Acta*, vol. 24, n° 8, p. 859-869, août 1979.
- [187] K. Darowicki, S. Krakowiak, et P. Ślepski, « Selection of measurement frequency in Mott–Schottky analysis of passive layer on nickel », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 11, p. 2204-2208, févr. 2006.
- [188] G. Barral, F. Njanjo-Eyoke, et S. Maximovitch, « Characterisation of the passive layer and of hydroxide deposits of nickel by impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 40, n° 17, p. 2815-2828, déc. 1995.
- [189] F. P. Koffyberg et F. A. Benko, « p-Type NiO as a Photoelectrolysis Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 11, p. 2476-2479, nov. 1981.
- [190] M. Metikos-Hukovic et M. Ceraj-Ceric, « p-Type and n-Type Behavior of Chromium Oxide as a Function of the Applied Potential », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, p. 2193-2197, sept. 1987.
- [191] R. D. Armstrong et M. Henderson, « The transpassive dissolution of chromium », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 32, n° 1, p. 1-11, août 1971.
- [192] B. Ter-Ovanesian, C. Alemany-Dumont, et B. Normand, « Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility », *Electrochimica Acta*, vol. 133, p. 373-381, juill. 2014.
- [193] B. Ter-Ovanesian et B. Normand, « Passive films growth on different Ni-Cr alloys from the migration of cation vacancies », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, n° 1, p. 9-18, janv. 2016.

- [194] F. Huang, J. Q. Wang, E. H. Han, et W. Ke, « Short-time Oxidation of Alloy 690 in High-temperature and High-pressure Steam and Water », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 6, p. 562-568, juin 2012.
- [195] G. Lorang, N. Jallerat, K. V. Quang, et J.-P. Langeron, « AES depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys », *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, n° 1-12, p. 325-330, juill. 1990.
- [196] J. Steffen et S. Hofmann, « Oxidation of NiCr and NiCrFe alloys at room temperature », *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, n° 12, p. 617-626, sept. 1988.
- [197] A. S. Lim et A. Atrens, « ESCA studies of Ni-Cr alloys », *Appl. Phys. A*, vol. 54, n° 4, p. 343-349, avr. 1992.
- [198] C.-M. Chan, S. Trigwell, et T. Duerig, « Oxidation of an NiTi alloy », *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, n° 6, p. 349-354, juin 1990.
- [199] G. B. Hoflund et W. S. Epling, « Oxidation study of a polycrystalline Ni/Cr alloy I: room-temperature exposure to O₂ », *Thin Solid Films*, vol. 307, n° 1, p. 126-132, oct. 1997.
- [200] N. Engler, « Relâchement des tubes GV - Synthèse des études menées fin 2012 », Framatome, Document Interne, févr. 2013.
- [201] I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, et T. Saario, « Effect of water chemistry on the oxide film on Alloy 690 during simulated hot functional testing of a pressurised water reactor », *Corros. Sci.*, vol. 58, p. 20-32, mai 2012.
- [202] M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, et P. Marcus, « Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 26, p. 7475-7483, sept. 2007.
- [203] J. Wang, J. Wang, H. Ming, Z. Zhang, et E.-H. Han, « Effect of temperature on corrosion behavior of alloy 690 in high temperature hydrogenated water », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 8, p. 1419-1427, août 2018.
- [204] D.-J. Kim, H.-C. Kwon, et H. P. Kim, « Effects of the solution temperature and the pH on the electrochemical properties of the surface oxide films formed on Alloy 600 », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 5, p. 1221-1227, mai 2008.
- [205] H. Sun, X. Wu, et E.-H. Han, « Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 12, p. 2840-2847, déc. 2009.

- [206] R. de Levie, « Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes », *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, vol. 6, p. 329-397, 1967.

Annexe 1



Recherche d'une corrélation entre caractéristiques électrochimiques et relâchement en nickel de l'alliage 690 en milieu primaire d'un Réacteur à Eau Pressurisée

Résumé :

Les forts enjeux de réduction de la dosimétrie du personnel intervenant dans le bâtiment réacteur des centrales nucléaires nécessitent de limiter la formation des radionucléides tels que le Co-58, responsable de 80% des débits de dose autour du circuit primaire d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Le Co-58 est généré par le relâchement du Ni depuis les tubes de générateur de vapeur (GV) et activé par passage dans la cuve du réacteur via le circuit primaire. L'objectif de ces travaux est de comprendre les phénomènes de relâchement en Ni à partir d'une étude de caractérisation des films passifs natifs des tubes GV à température ambiante.

Dans un premier temps, des tubes industriels avec différents états de surface ont été étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les films passifs ont également été caractérisés par XPS, NRA, MEB, et par des mesures de rendement quantique. Un modèle de composition chimique et de structure électronique de la couche d'oxydes en fonction de l'état de surface étudié est proposé. Des essais à haute température (325°C) et haute pression (140 bars) ont été réalisés avec une caractérisation *in situ* du comportement des tubes lors de l'oxydation par des mesures d'impédance et des mesures de relâchement en Ni. La caractérisation *ex situ* électrochimique et photoélectrochimique de ces couches d'oxydes a permis de déterminer les paramètres directement liés au comportement des tubes vis-à-vis du relâchement en milieu primaire.

Mots clés : Alliage base Ni, spectroscopie d'impédance électrochimique, photoélectrochimie, film passif, oxydation à haute température, REP, milieu primaire

Investigation of the relationship between electrochemical properties and Ni-release of Ni-base alloy 690 in Pressurized Water Reactor primary circuit

Abstract :

One of the biggest challenges for Pressurized Water Reactor (PWR) technology consists in reducing the dosimetry received by the personnel operating around nuclear power plants. On a more specific level, this requires limiting the formation of radionuclides, such as Co-58, responsible for 80% of dose rates around the primary circuit of PWR. Co-58 is generated by the release of Ni from the Steam Generator tubes (SG) and its activation in the primary fluid while passing by the reactor core. The aim of this study is to bring new insight to the understanding of the Ni release phenomena from a study mainly based on the investigation of electrochemical response of native passive films of SG tubes formed at room temperature.

Passive films formed on SG industrial tubes with different surface states were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by XPS, NRA, SEM, and quantum yield measurements. A model of the chemical composition and electronic structure of the oxide film according to the surface finishing was proposed. Corrosion tests at high temperature (325 °C) and high pressure (140 bars) were carried out with an *in situ* characterization of the electrochemical behavior of the tubes during the oxidation by impedance measurements and Ni release measurements. The *ex situ* electrochemical and photoelectrochemical characterization of the oxide films formed at high temperature leads to the determination of the parameter that can directly be linked with the tubes behavior in terms of Ni release within PWR primary circuit.

Keywords: Ni base alloys, electrochemical impedance spectroscopy, photoelectrochemistry, passive film, high temperature oxidation, PWR, primary circuit