



**HAL**  
open science

# Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons

S. Lapuerta

► **To cite this version:**

S. Lapuerta. Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT : . tel-00011671

**HAL Id: tel-00011671**

**<https://theses.hal.science/tel-00011671>**

Submitted on 23 Feb 2006

**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.



N° d'ordre 149-2005  
LYCEN – T 2005-43

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT  
Spécialité PHYSIQUE NUCLEAIRE

(arrêté du 25 avril 2002)

par

*Sandrine LAPUERTA*

**Etude de la corrosion du fer à l'interface  
de différents milieux (eau, air)  
soumis à l'irradiation de protons**

Soutenue le 20 octobre 2005  
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	G.	Blondiaux	Rapporteur
	M.	G.	Chanfray	Président du jury
	Mme	C.	Corbel	
	M.	D.	Crusset	
	M.	D.	Feron	Rapporteur
	Mme	N.	Millard-Pinard	Directrice de thèse
	Mme	N.	Moncoffre	Directrice de thèse



Numéro d'ordre : 149-2005

# THESE

présentée

devant l'Université Claude Bernard-Lyon I

pour l'obtention

Du DIPLOME de DOCTORAT

par

Sandrine LAPUERTA

Titre de la thèse :

## **Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons**

Soutenue le 20 Octobre 2005 devant la commission d'examen

M. G. Blondiaux

M. G. Chanfray

Mme C. Corbel

M. D. Crusset

M. D. Feron

Mme N. Millard-Pinard

Mme N. Moncoffre

Rapporteur

Président

Rapporteur

Directrice de thèse

Directrice de thèse

*A mes parents,*

# Remerciements

Cette thèse, financée par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, a été réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon dans le groupe Aval du Cycle Electronucléaire. Durant ces trois années, j'ai rencontré et travaillé avec différentes personnes et je tiens ici à les remercier.

Je remercie en tout premier lieu Monsieur Alain Chevarier, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, pour m'avoir accueilli dans son groupe et pour toute l'aide qu'il m'a apportée notamment au moment de la réalisation du montage d'irradiation en faisceau extrait.

Je souhaite remercier Monsieur Guy Chanfray, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, Directeur adjoint scientifique de l'IPNL, d'avoir accepté de présider le jury.

Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Madame Nathalie Moncoffre, Directrice de Recherches au CNRS, pour avoir dirigé cette thèse et pour la confiance qu'elle m'a constamment témoignée.

Je tiens à remercier Madame Nathalie Millard-Pinard, Maître de conférence à l'Université Claude Bernard Lyon I, pour avoir co-encadré ces travaux.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Didier Crusset, Ingénieur ANDRA, d'avoir pris part au jury, de m'avoir permis de faire cette thèse et d'avoir su diriger cette étude en nous laissant suffisamment de liberté sur les choix des expériences réalisées.

Je tiens également à remercier Madame Catherine Corbel, Ingénieur CEA, pour avoir accepté de faire partie du jury. J'ai particulièrement apprécié les discussions fructueuses que nous avons pu avoir lors de nos différentes rencontres, ainsi que notre collaboration qui m'a permis de commencer rapidement des expériences au Centre d'Etude et de Recherches par Irradiation.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Gilbert Blondiaux, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du CERI à Orléans, pour avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse et pour m'avoir permis de travailler régulièrement auprès du cyclotron du CERI.

Je tiens également à remercier Monsieur Damien Féron, Ingénieur CEA, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Madame Noëlle Chevarier et Monsieur Henri Jaffrézic pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues, et qui ont largement contribué à une meilleure présentation des résultats dans ce manuscrit. J'ai particulièrement apprécié leur bonne humeur et je les remercie pour leur soutien au cours de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Claude Duclot pour sa disponibilité et pour son aide importante lors de la mise en place de la voie de faisceau extrait et de la cellule d'irradiation.

Je remercie Monsieur Stéphane Gavarini, Maître de conférence à l'Université Lyon I et Madame Nelly Toulhoat, Ingénieur CEA, pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Les expériences réalisées durant cette thèse sont le fruit d'une collaboration étroite avec les personnes en charge des accélérateurs et des implanteurs de l'institut : Monsieur Christophe Peaucelle, responsable du service accélérateur, Monsieur Alain Gardon et Monsieur Yves Champelovier qui ont assuré le fonctionnement de l'accélérateur 4 MV avec talent, Madame Angela Perrat-Mabillon qui a effectué de nombreuses implantations nécessaires à ce travail. La qualité de leur travail a largement contribué au bon déroulement de cette thèse. Je voudrais plus particulièrement remercier Angela qui est devenue très rapidement une amie et qui a su me reconforter dans les moments de doutes.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai dû réaliser différentes expériences en dehors de l'institut. Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont permis la bonne tenue de ces expériences. Je voudrais remercier plus particulièrement Monsieur Albert Perrat pour sa disponibilité et la qualité de son travail au cours des expériences de microscopie électronique à balayage

L'étude de la structure a demandé des analyses en microscopie électronique à transmission. Je remercie Monsieur Claude Esnouf pour le temps qu'il a consacré à l'étude de mes échantillons et pour les discussions et l'interprétation des clichés obtenus.

Je tiens à remercier Monsieur David Cornu pour le temps qu'il m'a consacré au début de ma thèse pour m'enseigner les bases de l'électrochimie, notion qui se sont avérées par la suite essentielles dans la rédaction du manuscrit.

Durant cette thèse, j'ai été amené à effectuer de nombreuses expériences au CERI d'Orléans. Je tiens à remercier tous les gens y travaillant qui m'ont toujours accueilli avec beaucoup de gentillesse. Je tiens particulièrement à remercier Sébastien Ancelin, Eric Mendes et Thierry Menecart pour leur disponibilité et leur bonne humeur. Ils ont fait de mes séjours à Orléans des moments inoubliables.

Je tiens à remercier Nicolas Bérerd qui m'a soutenu et aidé durant toute la thèse. Je le remercie pour nos très longues discussions du soir et nos « sorties mexicaines ».

Je souhaite également remercier les doctorants du groupe avec lesquels j'ai eu l'occasion de partager quelques moments de détente : Yves Pípon pour sa gentillesse et sa grande connaissance du foot, Caroline Pichon pour toutes nos discussions distrayantes et amusantes, Magaly Tribet pour la bonne humeur qu'elle a mise dans notre bureau.

Je remercie tous mes amis et ma famille qui m'ont témoigné beaucoup de soutien et de confiance. Et je tiens à remercier particulièrement Bertrand pour m'avoir encouragé pendant ces trois ans.

# Table des matières

Liste des figures .....	5
Liste des tableaux .....	9
Résumé .....	11
Abstract .....	13
Introduction .....	15
<b>Chapitre 1 : Contexte de l'étude .....</b>	<b>17</b>
I. Les déchets nucléaires.....	17
I.1. Définition et origines des déchets .....	17
I.2. La gestion des déchets nucléaires .....	21
II. Le stockage .....	22
II.1. Structure du stockage.....	23
II.2. Les surconteneurs .....	23
II.3. Positionnement du travail de thèse .....	26
<b>Chapitre 2 : Données bibliographiques sur la radiolyse et sur la corrosion du fer .....</b>	<b>27</b>
I. La radiolyse.....	27
I.1. La radiolyse de l'eau.....	27
I.2. La radiolyse des gaz.....	32
II. La corrosion du fer .....	35
II.1. La corrosion du fer en milieu aqueux .....	35
II.2. La corrosion du fer en milieu atmosphérique .....	37
<b>Chapitre 3 : Méthodologie et moyens .....</b>	<b>41</b>
I. Méthodologie .....	41
I.1. Justification des choix opérés .....	41
I.2. Méthodologie .....	42
II. Moyens d'irradiation .....	45
II.1. Voie de faisceau extrait de l'IPNL .....	46
II.2. Voie de faisceau extrait du CERI .....	50
III. Techniques d'analyse .....	52
III.1. Analyses élémentaires par faisceaux d'ions.....	52
III.2. Analyses complémentaires .....	60
<b>Chapitre 4 : Etude des effets d'irradiation sur la corrosion du fer à l'interface gaz/fer 63</b>	<b>63</b>
I. Caractérisation des échantillons de fer .....	63
I.1. Analyses élémentaires.....	63
I.2. Caractérisation de la structure.....	64
II. Caractérisation de la corrosion du fer en fonction de l'intensité du faisceau à l'interface air humide/fer avec une humidité relative de 45%.....	65
II.1. Mesure de l'humidité relative .....	66
II.2. Caractérisation élémentaire de la couche corrodée du fer par méthodes nucléaires 66	
II.3. Approche qualitative de l'évolution des rapports [O]/[Fe] et [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation .....	73
II.4. Caractérisations physico-chimiques et structurales de la surface de fer .....	76
II.5. Cinétique de corrosion du fer .....	80
II.6. Influence de la fluence sur la corrosion.....	86

III. Influence de la nature du gaz.....	89
III.1. Comparaison entre air ambiant et air contrôlé .....	89
III.2. Mise en évidence du rôle conjoint de O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O.....	90
IV. Influence de l'humidité relative .....	94
IV.1. Comparaison de l'oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 45% et de 20% .....	95
IV.2. Oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 85%.....	97
IV.3. Oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 60%.....	102
V. En résumé .....	105
<b>Chapitre 5 : Etude des effets d'irradiation sur la corrosion du fer à l'interface fer/eau</b>	<b>107</b>
.....	
I. Protocole expérimental .....	107
II. Rôle de la couche de passivation sur la corrosion du fer sous irradiation.....	108
II.1. Irradiation d'un fer dont la surface en contact avec l'eau est polie.....	109
II.2. Irradiation au CERI d'un fer dont la surface est oxydée .....	110
III. Etude du rôle de l'oxygène dissous sur la corrosion du fer .....	111
III.1. Cinétique de la dissolution du fer.....	112
III.2. Influence de l'oxygène dissous sur la corrosion du fer.....	115
III.3. Modélisation de la production des espèces radiolytiques .....	120
IV. Mise en évidence de l'influence des radicaux formés sous irradiation sur la corrosion du fer .....	122
IV.1. Etude de la dissolution du fer.....	122
IV.2. Etude des variations du potentiel du fer pendant une irradiation.....	123
V. Origine de l'hydrogène à l'interface fer/eau .....	125
VI. En résumé.....	128
<b>Conclusion.....</b>	<b>129</b>
<b>Annexe A : Implantation ionique.....</b>	<b>131</b>
<b>Annexe B : Méthodes nucléaires d'analyse.....</b>	<b>135</b>
I. La RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) .....	135
I.1. Principe de la diffusion .....	135
I.2. Localisation des atomes cibles en profondeur .....	136
I.3. Résolution en profondeur.....	138
II. La NRA (Nuclear Reaction Analysis).....	139
II.1. Principe de base de la NRA.....	139
II.2. Etalonnage de la méthode d'analyse pour le dosage du deutérium.....	140
<b>Annexe C : Caractérisations physico-chimiques et structurales .....</b>	<b>143</b>
I. DRX (Diffraction de rayons X) .....	143
II. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) .....	144
II.1. Principe .....	144
II.2. Informations qualitatives .....	144
II.3. Informations semi-quantitatives .....	145
III. Microscopie Electronique à Transmission .....	146
<b>Bibliographie.....</b>	<b>151</b>



# Liste des figures

Figure 1-1: Formation des déchets dans un réacteur REP .....	18
Figure 1-2 : Schéma du procédé PUREX.....	20
Figure 1-3 : Schéma du procédé de vitrification .....	21
Figure 1-4 : Représentation schématique d'un site de stockage.....	23
Figure 1-5 :Schéma d'un colis de stockage de déchets vitrifiés avec un surconteneur en acier non allié.....	24
Figure 1-6 : Représentation schématique de l'évolution des matériaux métalliques dans le cadre d'un stockage géologique profond .....	25
Figure 2-1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.....	35
Figure 2-2 : Diagramme (E,pH) simplifié du fer .....	37
Figure 2-3 : Schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface.....	38
Figure 2-4 : Structure cristallographique de a) la goethite et de b) la lépidocrocite.....	39
Figure 3-1 : Schéma de principe de l'irradiation d'une feuille de fer .....	43
Figure 3-2 : Schéma de la méthodologie employée lors des expériences.....	43
Figure 3-3 : Signal de l'euporium obtenu par RBS pour un fer tel qu'implanté et pour un fer irradié 2 heures.....	45
Figure 3-4 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL .....	46
Figure 3-5 : Schéma de la cellule d'irradiation.....	48
Figure 3-6 : Photographie de la cellule d'irradiation installée sur la voie de faisceau extrait du Van de Graff 4 MV de l'IPNL.....	49
Figure 3-7 : Représentation schématique des conditions d'irradiation.....	49
Figure 3-8 : Schéma de la voie de faisceau extraite utilisée au CERI .....	50
Figure 3-9 : Représentation schématique du dispositif expérimental au CERI .....	51
Figure 3-10 : Spectre RBS d'un échantillon de fer implanté en europium.....	53
Figure 3-11 : Spectres RBS de deux échantillons, fer vierge et fer oxydé, après une irradiation de 45 min en air humide (HR=45%) à une intensité de 10 nA.....	53
Figure 3-12 : Section efficace de la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ en fonction de l'énergie des particules $\alpha$ incidentes .....	54
Figure 3-13 : Spectre expérimental obtenu à l'aide de la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ pour des particules $\alpha$ incidentes de 7,5 MeV sur un échantillon irradié 30 minutes dans l'air avec une humidité relative de 60%.....	55
Figure 3-14 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour l'ERDA.....	56
Figure 3-15 : Section efficace de la réaction $\text{D}(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$ en fonction de l'énergie des particules incidentes $^3\text{He}$ .....	58
Figure 3-16 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour la réaction $\text{D}(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$ .....	59
Figure 3-17 : Spectre $\gamma$ de la réaction nucléaire $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ obtenu pour des protons incidents de 900 keV sur une cible étalon de TiN.....	60
Figure 4-1 : Profils d'oxygène et d'hydrogène pour le fer initial.....	64
Figure 4-2 : Spectre DRX d'un échantillon de fer initial.....	65
Figure 4-3 : Schéma du système de mesure du flux de gaz et de l'humidité relative du gaz..	66
Figure 4-4 : Profil de l'azote 15 obtenu par réaction nucléaire sur un échantillon de fer irradié 45 minutes en milieu $^{15}\text{N}$ humide avec un HR de 45%.....	67
Figure 4-5 : Spectres ERDA: les traits pleins représentent les spectres simulés et les symboles correspondent aux points expérimentaux.....	68

Figure 4-6 : Spectres RBS : les traits pleins représentent les spectres simulés et les symboles correspondent aux points expérimentaux.....	68
Figure 4-7 : Profils de distribution de l'hydrogène pour le fer irradié à l'air (HR=45%) avec une intensité de 10 nA pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'œil.....	69
Figure 4-8 : Profils de distribution de l'oxygène pour le fer irradié à l'air (HR=45%) avec une intensité de 10 nA pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'œil.....	69
Figure 4-9 : Profils de distribution de l'oxygène obtenus pour plusieurs intensités et pour différents temps d'irradiation.....	71
Figure 4-10 : Profils de distribution de l'hydrogène obtenus pour plusieurs intensités et pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'œil.....	72
Figure 4-11 : Rapport [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons. Le point noir est représentatif du fer initial.....	74
Figure 4-12 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons. Le point noir est représentatif du fer initial.....	75
Figure 4-13 : Spectres DRX des échantillons irradiés 45 minutes dans l'air pour les intensités 5, 10, 20 et 30 nA.....	76
Figure 4-14 : Spectres XPS du fer 2p et de l'hydrogène 1s pour un fer initial et pour des échantillons irradiés 30 minutes dans l'air (HR=45%) pour différentes intensités.....	77
Figure 4-15 : Spectre XPS du fer initial pour le signal (2p) du fer et ajustements.....	78
Figure 4-16 : Spectre XPS du fer initial pour le signal (1s) de l'oxygène et ajustements.....	78
Figure 4-17 : Photographie MET représentant des cristaux reliés entre eux pas une zone amorphe.....	79
Figure 4-18 : Clichés de diffraction électronique pour une inclinaison a) de 27° et b) de 49°.....	80
Figure 4-19 : Gain d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) pour différentes intensités. Les pointillés servent à guider l'œil.....	81
Figure 4-20 : Gain d'oxygène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) à différentes intensités. Les pointillés servent à guider l'œil.....	82
Figure 4-21 : Représentation de log M(t) en fonction de log(t). Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins aux régressions linéaires calculées.....	82
Figure 4-22 : Courbes expérimentales (symboles) et calculées (en traits pleins) du gain d'oxygène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) pour différentes intensités du faisceau de protons.....	85
Figure 4-23 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons.....	87
Figure 4-24 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons.....	88
Figure 4-25 : Représentation schématique du système de mesure du flux et de l'humidité relative du gaz.....	89
Figure 4-26 : Cinétique d'oxydation pour un échantillon irradié en air ambiant et un échantillon irradié en air contrôlé (HR=45%, i=10nA).....	90
Figure 4-27 : Profils de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour le fer initial et les échantillons irradiés dans les trois milieux. Les pointillés servent à guider l'œil.....	91
Figure 4-28 : Profils de distribution de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur pour le fer initial et pour les échantillons irradiés dans les trois milieux. Les pointillés servent à guider l'œil.....	91

Figure 4-29 : Quantité d'ions formés dans l'air humide en fonction du temps .....	94
Figure 4-30 : Profils de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil. ..	95
Figure 4-31 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes. ....	96
Figure 4-32 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à la surface .....	96
Figure 4-33 : Profil de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil. ..	97
Figure 4-34 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes. ....	98
Figure 4-35 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à la surface .....	98
Figure 4-36 : Spectres XPS du fer 2p et de l'oxygène 1s pour les échantillons irradiés 30 minutes avec une HR de 45% et une HR de 85% .....	99
Figure 4-37 : Spectres XPS du fer 2p <sub>3/2</sub> avec ajustements .....	100
Figure 4-38 : Spectres XPS de l'oxygène 1s avec ajustements.....	101
Figure 4-39 : Profil de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air à 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil. ....	102
Figure 4-40 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes. ....	103
Figure 4-41 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à la surface .....	103
Figure 5-1 : Procédure expérimentale .....	108
Figure 5-2: Représentation schématique du dispositif expérimental au CERI .....	109
Figure 5-3: Concentration d'oxygène en fonction de l'épaisseur pour un échantillon irradié pendant 45 minutes.....	110
Figure 5-4 : Spectres expérimentaux obtenus par la réaction $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ sur un fer initial et un fer irradié pendant 45 minutes.....	111
Figure 5-5 : Profils de distribution de l'euporium simulé par SRIM et obtenu expérimentalement en fonction de la profondeur.....	112
Figure 5-6 : Courbe d'étalonnage de la perte d'euporium en fonction de l'épaisseur corrodée .....	113
Figure 5-7 : Perte d'euporium en fonction du temps d'irradiation .....	114
Figure 5-8 : Epaisseur de fer dissous en fonction du temps d'irradiation. Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins aux régressions linéaires calculées .....	114
Figure 5-9 : Profils de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés a) 15 et b) 45 minutes. L'épaisseur 0 correspond à la surface initiale. Les parties bleu foncé et bleu clair correspondent respectivement à l'épaisseur de fer dissous en eau désaérée et en eau aérée. ....	116
Figure 5-10 : Profils de distribution de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés a) 15 et b) 45 minutes. L'épaisseur 0 correspond à la surface initiale. Les parties bleu foncé et bleu clair correspondent respectivement à l'épaisseur de fer dissous en eau désaérée et en eau aérée. ....	117
Figure 5-11 : Images MEB obtenues pour des échantillons irradiés pendant 2 heures d'une part en eau aérée et d'autre part en eau désaérée .....	118
Figure 5-12 : Concentration de H <sup>+</sup> calculé en fonction du temps .....	121
Figure 5-13 : Spectres expérimentaux RBS focalisés sur le signal de l'euporium .....	123
Figure 5-14 : Potentiel de l'électrode de fer en fonction du temps dans une eau dite aérée a) avant et b) pendant l'irradiation .....	124

Figure 5-15 : Profil de distribution de l'hydrogène pour des échantillons irradiés en eau aérée pendant différentes durées.....	125
Figure 5-16 : Concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur.....	126
Figure 5-17 : Concentration de deutérium en fonction de l'épaisseur pour l'échantillon irradié en D <sub>2</sub> O.....	126
Figure 5-18 : Concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur pour les interfaces air/fer et fer/argon.....	127
Figure A-1: Exemple d'un profil de répartition d'ions implantés.....	131
Figure A-2 : Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL.....	133
Figure B-1 : Représentation schématique de la diffusion élastique.....	135
Figure B-2 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique.....	136
Figure B-3 : Représentation schématique d'une réaction nucléaire.....	139
Figure B-4 : Représentation d'un échantillon implanté analysé en inclinant l'échantillon de 75°.....	140
Figure B-5 : Profil de distribution du deutérium dans la cible étalon.....	141
Figure C-1 : Schéma de l'appareillage des analyses de diffraction X.....	143
Figure C-2 : Spectre expérimentale de XPS sur un échantillon de fer.....	145
Figure C-3 : Schéma représentant le trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission: a. mode image et b. mode diffraction.....	147
Figure C-4 : Schéma représentant la coupe du réseau réciproque par la sphère d'Ewald. Il n'y a diffraction que lorsque la sphère coupe un noeud du réseau réciproque.....	147
Figure C-5 : Représentation schématique de la formation du cliché de diffraction. Un point M dans le plan focal est donné par l'intersection du faisceau d'électrons diffracté non dévié par l'objectif, passant par le centre optique, et le plan focal image.....	148

# Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Valeurs de TEL pour différents rayonnements.....	28
Tableau 2-2 : Valeurs de rendements radiolytiques de différentes espèces en fonction des types de rayonnement.....	31
Tableau 2-3 : Espèces formées et rendements radiolytiques primaires lors de la radiolyse de gaz purs .....	33
Tableau 2-4 : Vitesses de production et pourcentage relatif des espèces stables produites lors de la radiolyse de l'air sec et de l'air humide .....	34
Tableau 2-5 : Oxydes et hydroxydes présents dans la couche de rouille .....	39
Tableau 4-1 : Valeurs des coefficients D et K pour différentes intensités du faisceau de protons.....	85
Tableau 4-2 : Pourcentages relatifs des différents composés obtenus par analyses XPS sur le signal de l'oxygène 1s.....	101
Tableau 5-1 : Concentrations calculées à partir de la perte de fer et concentration mesurées en solution des ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ dans le cas de l'eau aérée et de l'eau désaérée pour des temps d'irradiation de 15 et de 45 minutes .....	115
Tableau 5-2 : Rendements radiolytiques primaires pour un TEL moyen d'un proton de 2 MeV.....	120



# Résumé

Lors du stockage en site géologique profond, les conteneurs de déchets vitrifiés en acier inoxydable seront placés dans des surconteneurs en acier faiblement allié. Après la fermeture du site de stockage, ces surconteneurs seront dans un milieu radioactif contenant de l'air humide. Puis, après une centaine d'années, les surconteneurs seront probablement soumis aux effets de la radiolyse de l'eau en milieu radioactif anoxique.

Dans ce contexte, mon travail de thèse est une étude fondamentale dont le but est de mieux comprendre les mécanismes de corrosion du fer pur sous irradiation de protons au contact de différentes atmosphères (air, azote) et de l'eau.

Dans le cas de l'étude sur la corrosion atmosphérique du fer sous irradiation, nous avons tout d'abord étudié l'influence du flux et de la fluence du faisceau de protons. Lors de ce travail, nous avons caractérisé la structure des oxydes formés à la surface du fer. Le composé formé ne correspond à aucun oxydes ou hydroxydes de fer tabulés. Toutefois, sa structure est proche de celles de la lépidocrocite et de la bernalite. Nous avons, de plus, déterminé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fer sous irradiation et ainsi montré que l'irradiation accélère de 6 ordres de grandeurs la corrosion. D'autre part, les irradiations effectuées dans différents gaz ont permis de mettre en évidence le rôle négligeable des nitrates et l'importance du couplage  $O_2/H_2O$  sur la corrosion du fer. Enfin, l'influence de l'humidité relative a été démontrée, le maximum de corrosion ayant lieu pour une humidité relative voisine de 45%.

Dans le cas de l'étude sur la corrosion du fer en milieu aqueux sous irradiation, l'influence de l'oxygène dissous dans l'eau a été étudiée à l'aide d'un marqueur de surface. Nous avons mis en évidence que la corrosion est deux fois plus importante en milieu aéré qu'en milieu désaéré. De plus, l'influence des radicaux a été mise en évidence. Un échantillon irradié est beaucoup plus corrodé qu'un échantillon mis en contact avec une solution de  $H_2O_2$ . Enfin, le suivi du potentiel du fer sous irradiation nous a montré que ce sont les radicaux oxydants qui participent majoritairement à la corrosion.





# Abstract

During the deep geological disposal, stainless steel containers of the vitrified waste will be put in carbon steel overpacks. After the closing of the storage site, overpacks will be in contact with a humid air and a radioactive medium. After hundred years, overpacks could be in contact with water radiolysis in an anoxic medium.

In this context, my PhD work is a fundamental study which is the understanding of the corrosion mechanisms of pure iron under proton irradiation. This corrosion is affected by the contact of iron with different atmospheres (air, nitrogen) and water.

In the case of the atmospheric iron corrosion under irradiation, we have study the influence of the proton beam flux. During this work, we have characterized the structure of the oxides formed at the iron surface. The structure formed doesn't correspond to iron oxides and hydroxides indexed. However, we have shown that the oxide structure is close to that of lepidocrocite and bernalite. Moreover, we have determined the oxygen diffusion coefficient in iron under irradiation and we have shown that the irradiation accelerates of 6 orders of magnitude the iron corrosion.

In addition, the irradiations which were realized in different gas have put in evidence the negligible role of nitrates, and the importance of the  $O_2/H_2O$  coupling on the iron corrosion. Finally, we have shown the influence of the relative humidity, the maximum of the corrosion being observed for a relative humidity close to 45%.

In the case of the iron corrosion in aqueous media under irradiation, the influence of the oxygen dissolved in water has been studied using a surface marker. We have put in evidence that the corrosion is twice more significant in aerated medium than in deaerated medium. Moreover, the influence of radicals has been shown. An irradiated sample is more corroded than a sample put in contact with a  $H_2O_2$  solution. Finally, the follow-up of the iron potential under irradiation have shown the majority role of the oxidant radicals on the iron corrosion.



# Introduction

La production d'énergie par la mise en œuvre des réactions de fission est l'une des innovations les plus marquantes du siècle dernier. De nos jours, 80% de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire. Cependant, il se pose le problème du traitement et du stockage des déchets produits, et ceci à long terme, puisque certains d'entre eux seront radioactifs sur des milliers voire des millions d'années. Une loi pour la gestion de ces déchets a été votée en France en 1991 qui fixait quinze ans de recherche dans trois grands axes :

- la séparation et la transmutation,
- le stockage en formation géologique profonde,
- le conditionnement et l'entreposage de longue durée.

Cette thèse, financée par l'ANDRA (l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), se place dans le cadre du deuxième axe de recherche. Depuis 1980, le combustible usé est retraité. Il permet de recycler, sous forme de combustible mixte (MOX), le plutonium issu du retraitement, et de réduire le volume des déchets de haute activité en extrayant les produits de fission et les actinides mineurs du combustible usé. Les déchets de haute activité sont alors vitrifiés et entreposés dans des conteneurs en acier inoxydable. Ces derniers sont pour l'instant placés dans des puits ventilés en attendant leur stockage définitif.

Le stockage en formation géologique est une des solutions envisagées pour ces déchets. La sûreté d'un tel stockage repose sur la mise en œuvre d'une structure multibarrière afin de limiter la dispersion des radionucléides dans la biosphère. Il est probable que les conteneurs de déchets vitrifiés soient placés dans des surconteneurs en acier faiblement allié. A la fermeture du site de stockage, les surconteneurs seront en contact avec de l'air d'humidité relative importante. Au cours du temps, l'atmosphère deviendra anoxique. Au bout de plusieurs centaines d'années, il est probable que l'eau s'infiltrera dans le site pour arriver au contact des surconteneurs. La présence des déchets rend le milieu hautement radioactif. Les surconteneurs seront donc soumis tout d'abord à la radiolyse de l'atmosphère, puis plus tard à celle de l'eau.

Dans ce contexte, mon travail de thèse est une étude fondamentale dont le but est de mieux comprendre les mécanismes de corrosion du fer pur sous irradiation de protons au contact, à la fois, de différentes atmosphères (air, azote) et de l'eau.

Nous avons structuré ce travail en 5 chapitres. Les trois premiers ont pour objectifs de présenter le contexte de l'étude, les données bibliographiques indispensables à l'élaboration de notre projet et les méthodes expérimentales mises en œuvre. Les deux derniers chapitres présentent les résultats expérimentaux concernant l'étude des effets d'irradiation sur la corrosion du fer à l'interface avec le gaz et également à l'interface avec l'eau, ainsi que les interprétations qui s'y rapportent.



# Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Dans ce premier chapitre, le contexte de l'étude est développé en rappelant tout d'abord l'origine des déchets nucléaires puis leur conditionnement et leur mode de stockage possible. Ensuite, nous présenterons plus précisément le stockage géologique profond et notamment l'évolution des matériaux métalliques composant la structure d'un tel stockage au cours du temps.

## I. Les déchets nucléaires

### I.1. Définition et origines des déchets

#### I.1.1. Définition

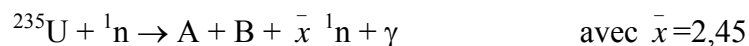
L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) donne pour les déchets radioactifs la définition suivante : « Toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ».

De nombreux hôpitaux, centres de recherche et industriels utilisent des éléments radioactifs dans leurs activités quotidiennes et génèrent des déchets en faible quantité. En France, la source la plus importante du point de vue de la quantité et de l'activité est la production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire. En effet, environ 80% de la production d'électricité est issue du nucléaire. Le parc nucléaire français compte aujourd'hui 58 réacteurs à eau sous pression (REP) répartis sur 19 sites. La distribution des réacteurs selon leur puissance est la suivante [1] :

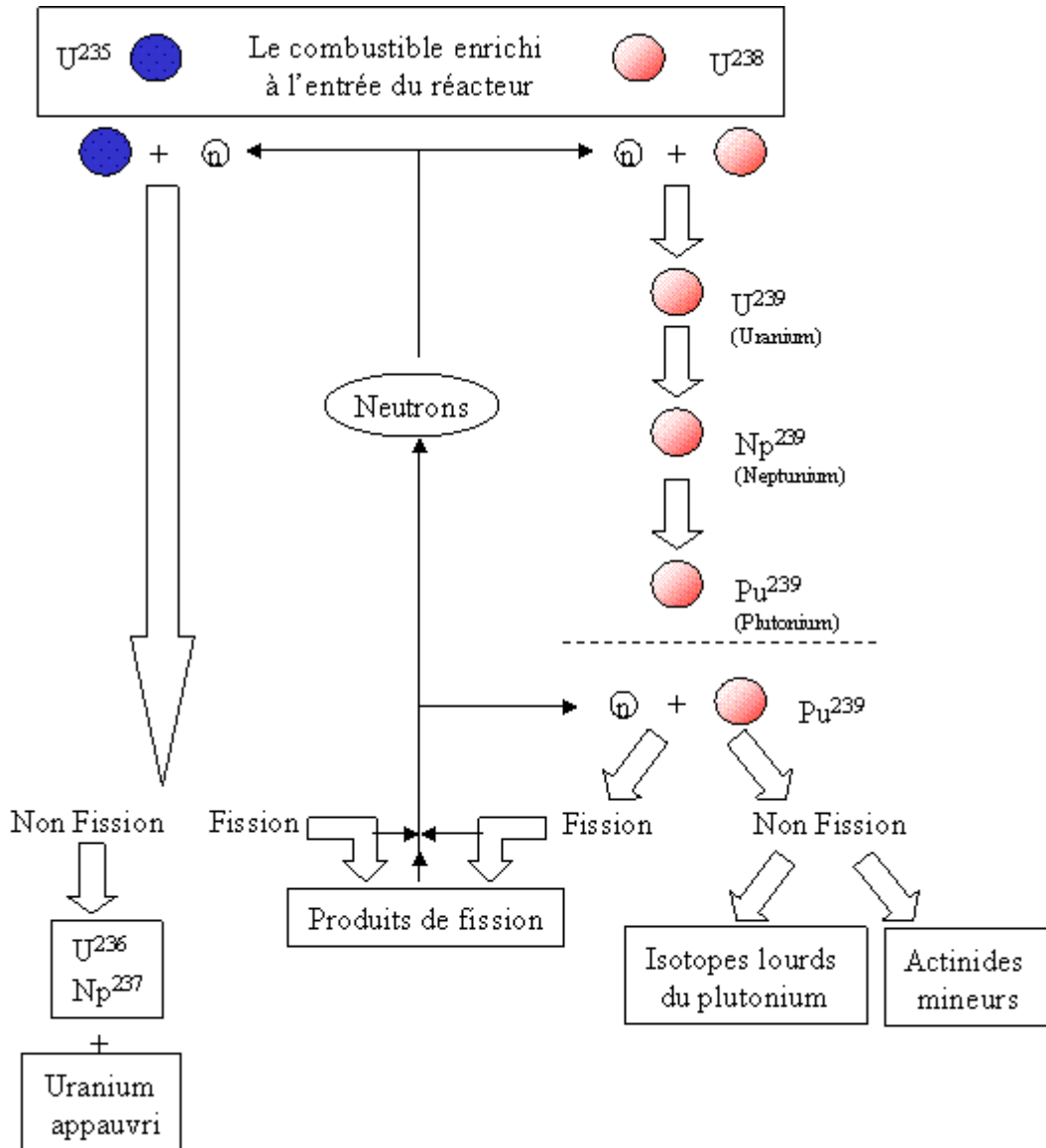
- 34 réacteurs de 900 Méga Watt électrique (MWé) dont 19 fonctionnent avec du combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium),
- 20 réacteurs de 1300 MWé,
- 4 réacteurs de 1450 MWé.

#### I.1.2. Déchets produits par les réacteurs

Le principe des réacteurs nucléaires repose sur l'utilisation du dégagement de chaleur provoqué par la fission d'un noyau de  $^{235}\text{U}$  après capture d'un neutron thermique selon la réaction.



Cette réaction est une réaction en chaîne car elle produit en plus des produits de fission, 2 à 3 neutrons qui peuvent à leur tour faire fissionner d'autres noyaux d'uranium. Lors du fonctionnement du réacteur, un seul neutron est conservé pour poursuivre la réaction en chaîne. La figure 1-1 schématise la formation des déchets nucléaires dans un réacteur à eau pressurisée.



**Figure 1-1: Formation des déchets dans un réacteur REP [2]**

Chaque année en France, 21 tonnes de combustible  $UO_2$  enrichi à 4,5% en  $^{235}U$  sont chargées dans chaque réacteur. Au bout de 4 ans de fonctionnement, le combustible voit sa composition profondément modifiée suite à la formation de nouveaux radionucléides. On obtient lors du déchargement la composition suivante :

- 20 tonnes d' $UO_2$  dont 0,9 % d'uranium 235,
- environ 760 kg de produits de fission provenant de la fission d'un noyau d'uranium 235. Les masses les plus probables des produits de fission sont voisines de 90 et 140. Ce sont principalement des émetteurs  $\gamma$  et  $\beta$ .
- environ 220 kg d'actinides, la transmutation des isotopes 235 et 238 par captures successives de neutrons conduisant à la formation de radionucléides de masse atomique supérieure à celle de l'uranium. On distingue selon leur abondance, les actinides majeurs (uranium et plutonium) et les actinides mineurs (neptunium 237, américium 241, curium 244). Ils sont émetteurs  $\alpha$ .

Si l'ensemble du cycle du combustible produit des déchets, c'est néanmoins dans le combustible usé que se trouve la quasi totalité de la radioactivité engendrée par le cycle.

### **I.1.3. Retraitement du combustible**

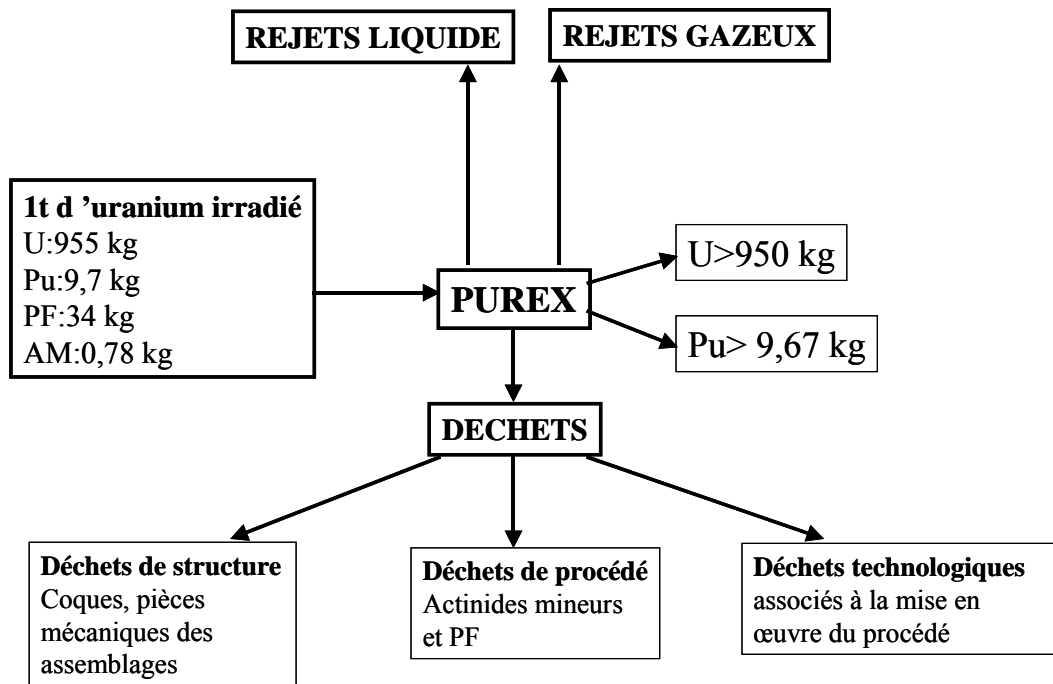
Le retraitement des combustibles nucléaires consiste à séparer, puis à conditionner les différents constituants du combustible usé en vue de leur recyclage (c'est le cas de l'uranium et du plutonium qui est considéré en France comme une source d'énergie) ou de leur stockage définitif (c'est le cas des déchets non-réutilisables, appelés résidus ultimes). Ce traitement apporte une réponse cohérente sur les plans énergétique et écologique car il permet [3] :

- le recyclage des matières énergétiques présentes dans les combustibles usés (à sa sortie du réacteur, un combustible nucléaire usé contient 97 % de matière énergétique recyclable soit 96 % d'uranium et 1 % de plutonium, et 3 % de résidus ultimes non réutilisables).
- la préservation des ressources naturelles d'uranium (la réutilisation de l'uranium et du plutonium entraîne logiquement une forte diminution des besoins primaires en uranium frais).
- la réduction significative du volume et de la toxicité des résidus ultimes (par un traitement et un conditionnement adapté à chaque type de résidus).

Après 4 années en réacteur, le combustible nucléaire usé doit être remplacé. Toutes les années, un quart des crayons sont retirés. Afin de permettre une décroissance significative de la radioactivité, il séjourne 4 ans dans les piscines auprès des réacteurs. Il est ensuite transporté à l'usine COGEMA La Hague où il va subir le traitement. Dans un premier temps, les emballages de combustibles usés sont de nouveau entreposés en piscine. Ce stockage provisoire sous eau, de 2 ans au minimum, va permettre la poursuite de la désactivation. En France, le procédé mis en œuvre pour retraiter le combustible est le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) schématisé sur la figure 1-2.

Une fois les assemblages sortis de la piscine, les étapes de la « tête » du retraitement commencent [4]. Elles permettent de préparer la solution de départ pour les extractions et les purifications. Les assemblages combustibles sont, tout d'abord, coupés en morceaux de 2 à 3 centimètres par une cisaille afin d'ouvrir les gaines des crayons. Les embouts ne contenant pas de matière nucléaire sont écartés pour subir deux étapes de rinçage, le premier se faisant par une solution acide chaude et le second par de l'eau. Seules les fractions de crayons sont envoyées vers l'opération de dissolution. Il s'agit d'attaquer la matière nucléaire irradiée pour obtenir une « liqueur » destinée au traitement de séparation qui suivra. L'attaque est réalisée par de l'acide nitrique 3M à ébullition. De plus, la solution nitrique contient un certain nombre de produits non solubilisés, appelés fines de dissolution. Ces fines particules sont constituées en partie des produits de fission insolubles ou peu solubles, le reste provenant des matériaux de structure. Le bain de dissolution est clarifié par filtration, puis envoyé vers les cycles d'extraction.

L'uranium et le plutonium sont extraits ensemble par un solvant approprié, le tributylphosphate (TBP). L'uranium est concentré sous forme de nitrate liquide, et le plutonium conditionné sous forme d'oxyde en boîtes étanches. Ils sont par la suite recyclés dans la fabrication de nouveaux éléments combustibles à l'usine COGEMA Mélox à Marcoule (MOX). La solution aqueuse résultante contient à la fois les produits de fission et les actinides mineurs, elle constitue donc un déchet. Ces déchets font l'objet de traitements spécifiques en vue de leur stockage définitif.



**Figure 1-2 : Schéma du procédé PUREX**

#### **I.1.4. La vitrification et le compactage**

Les déchets isolés lors des opérations de traitement sont conditionnés sur le site même de l'usine de la COGEMA la Hague. Selon leurs caractéristiques et leur degré de radioactivité, ils font l'objet de traitements adaptés. A la suite du procédé PUREX, les déchets de structure sont compactés alors que les déchets de procédé sont vitrifiés.

Le compactage permet de diviser par quatre le volume des déchets traités. Il est réalisé grâce à une presse à haute pression. Les coques et les embouts de combustibles sont versés dans des étuis compactables, puis compactés sous forme de galettes, qui sont ensuite conditionnées dans des conteneurs en acier inoxydable. Ces fûts sont actuellement entreposés sur le site de La Hague dans l'attente d'un stockage profond.

Les déchets de procédé se présentent sous la forme d'une solution aqueuse très concentrée en produits de fission. Cette solution va subir le procédé de vitrification. La vitrification concerne les déchets les plus radioactifs, essentiellement les produits de fission (strontium, césium, etc.) et transuraniens (neptunium, américium, etc.).

Ces produits sont incorporés dans des matrices de verre de type « R7T7 ». Les produits vitrifiés sont coulés dans des conteneurs en acier inoxydable, entreposés provisoirement dans des puits ventilés. Le procédé actuel de vitrification (figure 1-3) se déroule en deux étapes : une évaporation-calcaination des solutions de produits de fission et des actinides mineurs suivie de la vitrification du calcainat formé. L'étape d'évaporation-calcaination est réalisée dans un tube tournant chauffé par un four à résistances. Le calcainat, composé par les éléments de la solution sous forme de nitrates ou d'oxydes, s'écoule dans un pot en acier chauffé par induction. Un verre formateur ou fritte de verre est ajouté au calcainat pour élaborer le verre de confinement. Le taux d'incorporation d'oxyde de produits de fission varie de 6 à plus de 20%



en fonction du type de verre et de la composition du déchet. Pour les installations de vitrification de la Hague, le pot métallique est chauffé à une température de 1150°C. Le verre à l'intérieur du pot métallique est fondu par conduction au contact de la paroi métallique [5].

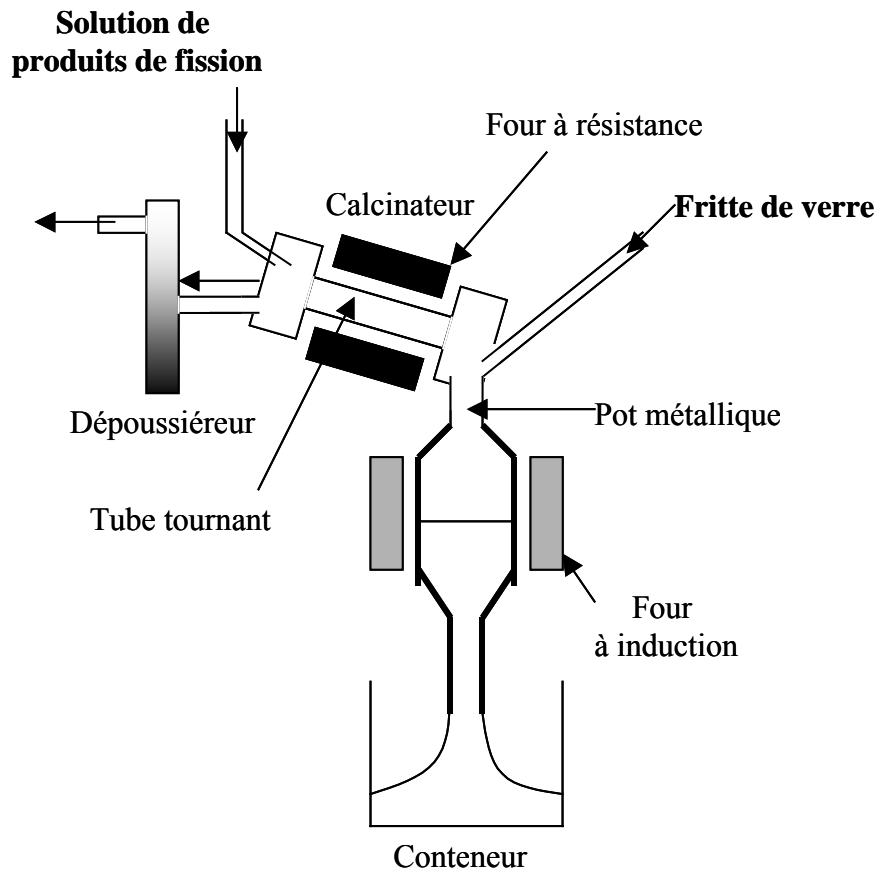


Figure 1-3 : Schéma du procédé de vitrification

## I.2. La gestion des déchets nucléaires

D'après l'ANDRA, on peut définir trois catégories de déchets radioactifs caractérisées par le niveau de leur activité et par la nature des radionucléides contenus [6] :

- **Les déchets de catégorie A** : ils constituent 90% du volume des déchets nucléaires. Ce sont les déchets de faible et moyenne activité, ne contenant que des radionucléides émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  dont la période est inférieure ou égale à 30 ans et seulement des traces d'émetteurs à vie longue. On estime qu'après une durée égale à 10 périodes de décroissance, la radioactivité de ces déchets a atteint un niveau équivalent à celui de la radioactivité naturelle. Ils sont stockés en sites de surface, ceux-ci pouvant alors être banalisés après une période de surveillance de 300 ans.
- **Les déchets de catégorie B** : ils constituent 8% du volume des déchets nucléaires. Ce sont des déchets de moyenne activité, contenant des radionucléides à vie longue dont la période de décroissance est supérieure à 30 ans. Ceux-ci sont constitués d'émetteurs  $\beta$ ,

$\gamma$  et  $\alpha$ . Ils ne dégagent pas ou très peu de chaleur. Ils sont constitués par les coques et par les assemblages d'aiguilles de combustible, démantelées au cours du retraitement.

- **Les déchets de catégorie C** : ils représentent 2% du volume des déchets produits par l'industrie électronucléaire. Ils sont constitués d'émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de forte activité et de longue période. Ils sont principalement composés par les produits de fission vitrifiés et les actinides mineurs. Ces déchets sont en outre caractérisés par un fort dégagement de chaleur au moment de leur fabrication.

Pour le cas des déchets de catégorie A, la qualité de la gestion de l'entreposage repose pour l'essentiel sur la capacité politique d'appliquer effectivement les concepts techniques sur le terrain. On observe, malgré tout, des limites à cette qualité en raison de contraintes économiques. Les sites d'entreposages sont le centre de la Manche, qui est aujourd'hui rempli, et le centre de l'Aube.

En revanche, la gestion à long terme des déchets nucléaires à vie longue (catégories B et C) pose des problèmes d'une autre dimension. On doit en effet apporter la preuve que l'on est capable de neutraliser l'action nocive de ces déchets, sur des périodes de temps durant lesquelles on ne peut raisonnablement pas envisager une surveillance humaine. Beaucoup de propositions ont été faites pour le stockage à long terme, mais la solution la plus étudiée est le stockage en couche géologique profonde.

A la suite d'oppositions rencontrées par l'ANDRA, lors de la recherche d'un site pour la construction d'un laboratoire souterrain, le parlement français a voté la loi Bataille sur la gestion des déchets le 30 décembre 1991. Cette loi a fixé une période de quinze ans pour permettre aux scientifiques de proposer un mode de gestion à long terme le plus sûr pour l'homme et son environnement. Cette loi fixe trois axes de recherche [7] :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets. Cela consiste à transformer dans des réacteurs nucléaires, dans des accélérateurs de particules ou dans des systèmes innovants, les déchets radioactifs à vie longue en des corps stables ou à vie courte afin de réduire le volume des déchets nécessitant un stockage de très longue durée.
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains.
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets. Les recherches correspondantes couvrent le développement de dispositifs permettant de conserver les déchets dans des conditions de sûreté acceptables, sur des durées de plusieurs décennies.

## II. Le stockage

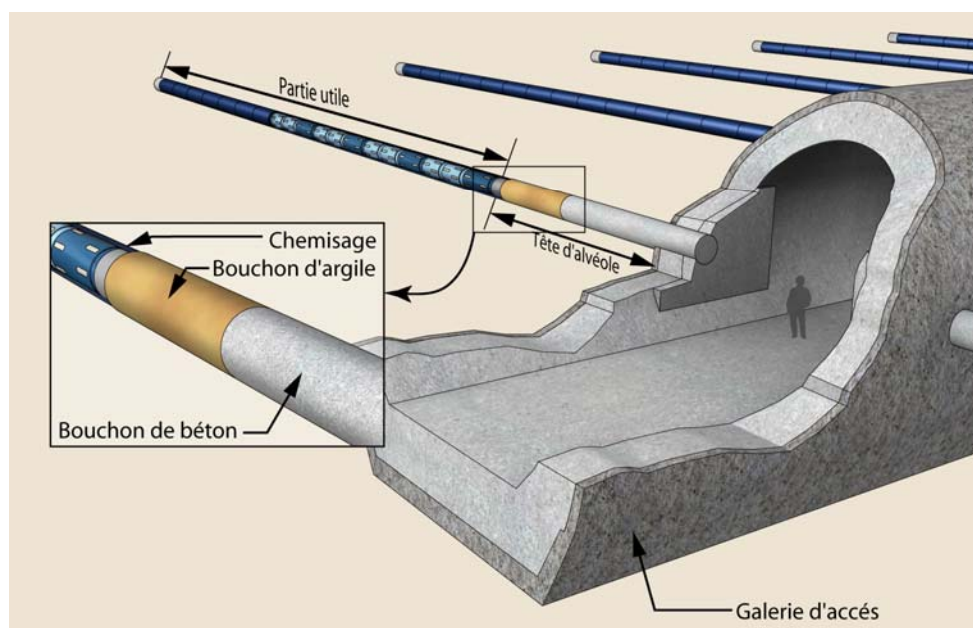
L'ANDRA est chargée plus particulièrement du deuxième axe de recherche de la loi. Cette agence gère les opérations de gestion à long terme des déchets radioactifs et assure la gestion des centres de stockage. Après l'étude d'une trentaine de sites, quatre possibilités ont été retenues pour la construction de laboratoires en site géologique : le Gard (argile), la Haute-Marne (argile), la Meuse (argile) et la Vienne (Granite). Le gouvernement a autorisé en 1999 la création d'un laboratoire dans un site argileux, à Bure dans la Meuse.

## II.1. Structure du stockage

La structure du stockage est définie par l'ANDRA. Le but est de placer les déchets dans un environnement tel qu'ils soient à l'abri des intrusions humaines et surtout à l'abri de l'eau qui va constituer le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans la biosphère. La sûreté d'un tel stockage repose sur la mise en œuvre d'une structure multibarrière dont chacune est destinée à empêcher ou à limiter la migration des radionucléides. Il existe principalement 2 barrières pour le stockage des déchets de catégorie C :

- Le colis de déchets lui-même,
- La formation géologique qui devra être une barrière naturelle, capable de ralentir ou même d'arrêter la migration des radionucléides.

La figure 1-4 schématise la structure envisagée pour le stockage en site géologique.



**Figure 1-4 : Représentation schématique d'un site de stockage**

Le conditionnement des déchets est une étape essentielle dont l'objectif est de faire perdre toute nocivité effective en garantissant un confinement performant et durable des radionucléides qu'ils contiennent. La sûreté du colis de déchets doit être assurée à long terme. Les colis de déchets vitrifiés seront complétés par des dispositifs additionnels appelés compléments de colissage ou surconteneurs pour constituer des colis de stockage. Les colis seront entreposés dans des cavités souterraines appelées alvéoles de stockage.

## II.2. Les surconteneurs

Les principales fonctions des surconteneurs sont :

- d'assurer la manutention et la mise en place des colis dans les alvéoles de stockage,

- d'assurer le confinement des radionucléides pendant une période donnée, en particulier pendant l'exploitation du stockage et de manière plus générale pendant la période où l'activité des radionucléides est importante et la charge thermique élevée,
- de limiter les sollicitations physico-chimiques du colis sur son environnement extérieure, en limitant notamment le flux thermique et le rayonnement gamma externe.

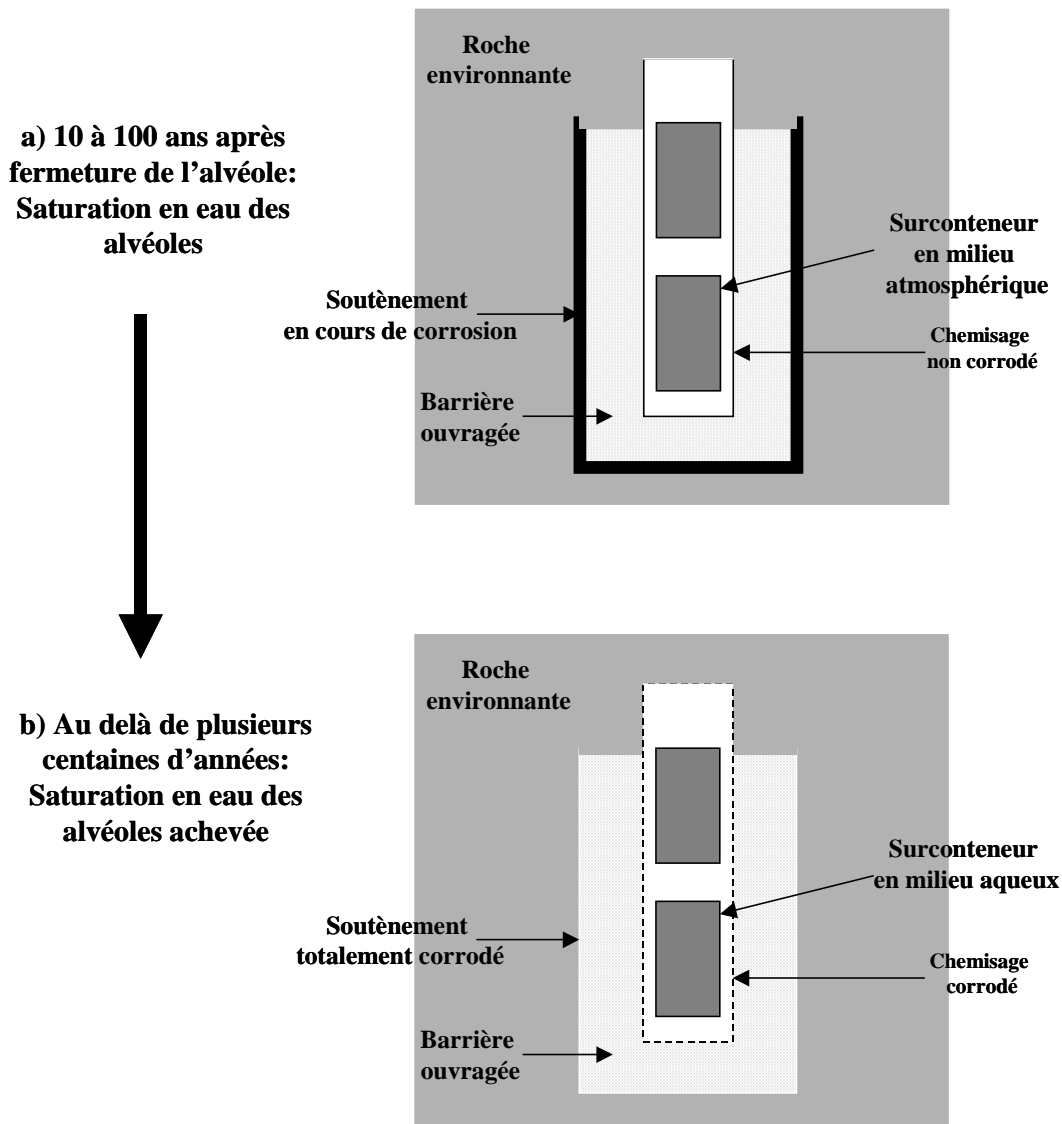
Les matériaux pour les surconteneurs retenus par l'ANDRA sont notamment les aciers non ou faiblement alliés. En effet, les propriétés physico-chimiques en terme de résistance mécanique et de résistance à la corrosion de ces aciers permettraient de remplir les fonctions souhaitées. A moyen et long termes, le mécanisme de corrosion considéré est la corrosion généralisée. En négligeant les radiations, les vitesses de corrosion sont estimées à quelques micromètres par an dans les conditions de stockage géologique profond (milieu aqueux réducteur, température de 25 à 150°C) [8]. Un schéma du colis de déchets vitrifiés avec un surconteneur en acier faiblement allié est présenté sur la figure 1-5.



**Figure 1-5 :Schéma d'un colis de stockage de déchets vitrifiés avec un surconteneur en acier non allié**

Lors du stockage, le milieu environnant du surconteneur va évoluer comme le montre la figure 1-6. Elle représente notamment l'évolution des matériaux métalliques au contact de l'eau souterraine, dans le cas d'un stockage de colis de déchets vitrifiés placés dans une alvéole en tunnel. Les composés métalliques sont le surconteneur, le chemisage et le soutènement, tandis que la barrière ouvragée est en matériau argileux [8]. Jusqu'à environ une centaine d'années après la fermeture de l'alvéole (figure 1-6a), l'eau provenant de la roche environnante va corroder le soutènement. Cette corrosion entraîne le début de la saturation de la barrière ouvragée. Ainsi, la face externe du chemisage (ou tube guide) va être dans une zone non saturée, et le surconteneur et la face interne du chemisage dans un milieu

atmosphérique. Cette atmosphère sera constituée d'air dont le taux d'humidité sera important et sera proche de 100% d'humidité relative. Quelques dizaines ou centaines d'années après la fermeture de l'alvéole (figure 1-6b), le soutènement et le chemisage seront totalement corrodés. La saturation en eau de l'alvéole sera achevée et l'eau viendra donc au contact des surconteneurs et poursuivra leur corrosion.



**Figure 1-6 : Représentation schématique de l'évolution des matériaux métalliques dans le cadre d'un stockage géologique profond [8]**

A la surface externe des surconteneurs, l'irradiation gamma provenant des colis pourra modifier la composition chimique du milieu environnant. Dans un premier temps, le surconteneur sera soumis à la radiolyse de l'air humide, puis, plus tard, à la radiolyse de l'eau. L'effet du rayonnement sur la corrosion du surconteneur dépendra d'une part du débit de dose délivré par les déchets, et d'autre part de l'épaisseur du surconteneur.

Il a été montré que la radiolyse tend à augmenter la vitesse de corrosion du fer. Pour des aciers faiblement alliés, une irradiation  $\gamma$  accélérera la corrosion généralisée avec

l'augmentation des débits de dose dans une eau granitique alors qu'elle créera une corrosion par piqûres importante dans une eau de mer [9]. De plus, il a été montré qu'à faibles débits de doses ( $1 \text{ Gy.h}^{-1}$ ) d'irradiation  $\gamma$ , les aciers inoxydables les plus résistants sont sensibles à la corrosion par piqûres [10]. Ceci est une raison supplémentaire d'envisager comme matériau pour le surconteneur un acier faiblement allié.

### **II.3. Positionnement du travail de thèse**

C'est dans ce contexte précédemment décrit du stockage en profondeur que se situe mon travail de thèse. Mon objectif est d'étudier le rôle de l'irradiation sur la corrosion du surconteneur en condition de stockage profond.

Tout d'abord, dans le chapitre 2, nous synthétiserons les études bibliographiques réalisées sur la radiolyse de l'eau et de l'air, et sur la corrosion du fer en milieu aqueux et en milieu atmosphérique. Dans le chapitre 3, nous justifierons les différents choix effectués du point de vue expérimental et en particulier en ce qui concerne le matériau, les conditions d'irradiations et les milieux aqueux et gazeux. Dans les chapitres 4 et 5, nous présenterons les résultats concernant respectivement la corrosion en milieu atmosphérique et en milieu aqueux.

# Chapitre 2 : Données bibliographiques sur la radiolyse et sur la corrosion du fer

Ce chapitre rassemble tout d'abord des données bibliographiques générales sur la radiolyse de l'eau et de l'air qui permettront de comprendre nos résultats expérimentaux. Ensuite, dans le deuxième paragraphe, nous présenterons les différents processus de corrosion du fer, d'une part en milieu aqueux et d'autre part en milieu atmosphérique.

## I. La radiolyse

### I.1. La radiolyse de l'eau

On définit la radiolyse ou chimie sous rayonnement ionisant comme l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction d'un rayonnement que ce soit celui de photons X ou  $\gamma$ , d'électrons ou de particules accélérées. La radiolyse de l'eau a été l'un des premiers phénomènes de radiolyse étudié et ceci dès la découverte de la radioactivité. Ainsi dès 1914, Debierne [11] émit l'hypothèse de la dissociation de l'eau sous l'influence des rayonnements du  $^{226}\text{Ra}$ . Cependant, l'évolution des radicaux libres formés et des produits transitoires de leurs réactions n'ont pu être mis en évidence qu'à partir de 1960 avec le développement d'accélérateurs d'électrons produisant des faisceaux pulsés dont les impulsions intenses sont de plus en plus brèves. Par exemple, aujourd'hui, une source installée au CEA/Saclay permet la production d'un faisceau pulsé de durée 1 ms avec une fréquence de 10 Hz.

Le processus de la radiolyse de l'eau est donc bien connu et on peut distinguer classiquement trois étapes :

- *Première étape* : les rayonnements  $\gamma$  ou les particules incidentes interagissent avec les molécules d'eau induisant des excitations ou des ionisations. A leur tour les électrons éjectés, dits électrons secondaires, excitent et ionisent des molécules. Il se forme alors très rapidement ( $10^{-17}$  à  $10^{-15}$  seconde) une cascade électronique et de ce fait une concentration très importante de molécules d'eau ionisées ou excitées, soit directement par le rayonnement ionisant, soit par les électrons secondaires.
- *Deuxième étape* :  $10^{-15}$  à  $10^{-12}$  seconde après l'arrivée du rayonnement ionisant, ces molécules d'eau ionisées ou excitées instables se dissocient en formant des radicaux libres  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  (électron aqueux). Notons que l'existence de cet électron n'a été confirmée qu'en 1963 [12].
- *Troisième étape* : la concentration des radicaux libres est très hétérogène. Ceux-ci interagissent entre eux et forment des espèces moléculaires. Cette étape se situe  $10^{-12}$  à  $10^{-5}$  seconde après l'arrivée du rayonnement ionisant.

Dans le paragraphe suivant, les grandeurs caractéristiques de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière seront rappelées et les données concernant la radiolyse de l'eau à pH neutre et température ambiante seront présentées.

### I.1.1. Interactions des particules avec l'eau : définition du TEL

La profondeur d'action est différente selon le type de rayonnement ( $\gamma$ , particules chargées). En effet, les protons, près de 2000 fois plus lourds que l'électron, ne sont pas déviés par les nuages électroniques des atomes du milieu. Ils induisent de très nombreuses ionisations sur un parcours rectiligne de l'ordre du micromètre. Ce n'est qu'en fin de parcours, pour des protons d'énergie initiale de l'ordre du MeV (c'est-à-dire lorsque leur énergie résiduelle est de l'ordre du keV) que leur trajectoire n'est plus rectiligne. Les transferts d'énergie donnent lieu à des déplacements atomiques. Pour des particules chargées plus lourdes, alpha et ions lourds, la densité d'ionisation est encore plus grande que celle des protons et leur trajectoire rectiligne encore plus courte.

L'énergie des rayons  $\gamma$  de 1 MeV peut être totalement absorbée par un électron lié du milieu (c'est l'effet photoélectrique). Il est également possible que le  $\gamma$  incident soit diffusé dans une collision avec un électron du milieu auquel il transfère uniquement une partie de son énergie (c'est l'effet Compton). Il est important de noter que ces rayonnements sont très pénétrants et qu'il faut plusieurs mètres de matière pour observer une absorption notable.

Le paramètre défini dans le but de traduire la densité des ionisations et excitations le long de chaque trajectoire est le Transfert d'Énergie Linéique (TEL). Il s'exprime généralement en  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Le tableau 2-1 donne les valeurs des TEL dans l'eau pour différents rayonnements.

Rayonnement	TEL ( $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	Références
$\gamma$ du $^{60}\text{Co}$ (1,17 et 1,33 MeV)	0,2-0,3	[13,14]
$\beta^-$ de 5,7 keV	0,65	[14]
Protons de 1 MeV	28	[15]
<b>Protons de 4,5 MeV</b>	<b>8,8</b>	<b>Calculé par SRIM [16]</b>
<b>Protons de 2 MeV</b>	<b>16</b>	<b>Calculé par SRIM [16]</b>
Protons de 34 meV	1,7	Calculé par SRIM [16]
Alpha de 1,5 MeV	220	[17]

**Tableau 2-1 : Valeurs de TEL pour différents rayonnements**

Lors de nos expériences, nous utilisons des protons de 12 et 3 MeV. A l'interface entre le fer et l'eau, les protons ont respectivement une énergie de 4,5 MeV et de 2 MeV. Les TEL calculés par SRIM sont reportés dans le tableau 2-1. L'utilisation de protons de plus haute énergie auraient permis de se rapprocher des TEL des gamma, mais pour des raisons pratiques un compromis a été fait. Dans le futur, des expériences seront réalisées avec des TEL plus faibles.

Selon la valeur du TEL, le rendement de formation des espèces primaires mais aussi leur probabilité de recombinaison seront différents.



## I.1.2. Effets du rayonnement sur la molécule d'eau : définition du rendement radiolytique

### i. Formation des radicaux libres

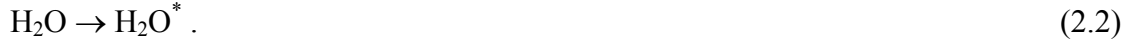
Sous l'action des rayonnements ionisants, l'eau se décompose pour former des produits moléculaires et radicalaires. L'amorçage de ce processus correspond tout d'abord :

- à l'ionisation de la molécule d'eau



ou

- à l'excitation de la molécule d'eau



Pendant un intervalle de temps de  $10^{-15}$  à  $10^{-12}$  seconde après le passage du rayonnement, l'évènement principal est le mouvement des électrons primaires et secondaires au sein de la solution. Ils perdent progressivement leur énergie cinétique en provoquant des ionisations et des excitations secondaires. Finalement, ils se thermalisent (0,02 eV) et s'hydratent en s'entourant de quelques molécules d'eau et formant ainsi l'électron hydraté ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ). Il est à noter que les électrons hydratés ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ) sont des réducteurs puissants.

Parallèlement à ce processus, les ions  $\text{H}_2\text{O}^+$  peuvent réagir avec des molécules d'eau voisines pour former un radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  par transfert de protons.



Dans le même temps, les molécules d'eau excitées se stabilisent en grande partie par dissociation homolytique en conduisant à la formation de radicaux libres  $\text{H}^\bullet$  agissant comme réducteur et  $\text{HO}^\bullet$  qui est un oxydant.



Un radical libre porte sur sa couche électronique externe un ou plusieurs électrons célibataires. Cette configuration confère à l'entité radicalaire une très haute réactivité chimique : les radicaux libres tendent à capturer un électron pour compléter leur couche électronique.

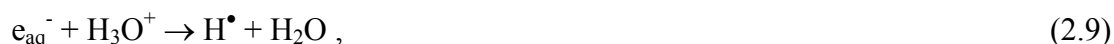
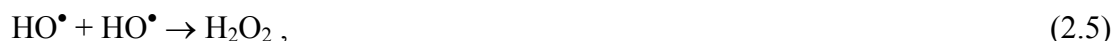
### ii. Diffusion et réaction de ces radicaux

A environ  $10^{-12}$  seconde après le passage du rayonnement primaire, le milieu est principalement constitué de zones hétérogènes appelées grappes correspondant à la fin des trajectoires d'ionisation des électrons secondaires. Les grappes contiennent les espèces suivantes :  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^\bullet$ .

Entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  seconde, la concentration des espèces radiolytiques décroît dans les zones hétérogènes. Ceci est dû à deux phénomènes :

- la recombinaison des espèces radicalaires qui conduisent à une reformation d'eau et à l'apparition d'espèces moléculaires,
- la diffusion qui tend à homogénéiser la répartition des entités radiolytiques dans l'ensemble du milieu irradié.

Quelques réactions de recombinaison sont présentées ici :



### iii. Rendements radiolytiques

Le résultat global des étapes précédentes est l'apparition, à l'échelle de la microseconde, de produits radicalaires et moléculaires ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) distribués de façon homogène dans le milieu irradié.

On définit, à ce stade, les rendements primaires ou rendements radiolytiques de chacune de ces espèces. On appelle rendement radiolytique G, le nombre de molécules disparues ou formées dans le milieu pour une absorption d'énergie égale à 100 eV. Le rendement primaire est le rendement radiolytique qui est normalement mesuré à environ  $10^{-6}$  seconde, c'est à dire après réactions complètes dans les grappes et avant que cette espèce n'ait eu une opportunité de réagir en dehors de ces zones.

Ces rendements primaires sont fonction de la nature et de l'énergie du rayonnement, c'est à dire du TEL [18,19]. En effet, pour des rayonnements à TEL élevé, la densité d'ionisations et d'excitations le long de chaque trajectoire est grande. Ceci conduit à une hétérogénéité particulière, intervenant au niveau des phénomènes primaires, due au recoupement des grappes. Dans les zones communes à ces recoupements, les concentrations radicalaires sont ainsi plus élevées, ce qui entraîne une augmentation de la production des produits moléculaires  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ . La radiolyse par les rayons  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  qui est un rayonnement à faible densité de ionisation conduit à une répartition des grappes telle qu'elles évoluent indépendamment les unes des autres. Le tableau 2-2 donne des rendements radicalaires et moléculaires de l'eau neutre à la température ambiante irradiée avec des particules incidentes différentes et pour des TEL différents.

Rayonnement	G (e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> )	G (HO <sup>•</sup> )	G (H <sub>2</sub> )	G (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
γ du <sup>60</sup> Co [20]	2,65	2,8	0,45	0,7
Protons de 1 MeV [21]	0,8	1	0,55	0,85
Protons de 4,5 MeV [21]	1,2	1,6	0,7	0,7

**Tableau 2-2 : Valeurs de rendements radiolytiques de différentes espèces en fonction des types de rayonnement**

#### iv. Probabilités de présence des espèces radicalaires à l'interface

Les radicaux ont une durée de vie très courte car ils réagissent rapidement avec les espèces voisines. Ainsi, un rayon de réaction (R) peut être calculé pour chaque espèce [21] :

- R(e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) = 0,5 nm,
- R(HO<sup>•</sup>) = 0,22 nm,
- R(H<sub>2</sub>) = 0,14 nm,
- R(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 0,21 nm.

Nous pouvons remarquer que le rayon de réaction est inférieur au nanomètre. Ainsi, lors de nos expériences, ce sont uniquement les espèces produites à l'interface entre le fer et l'eau qui vont intervenir sur le processus de corrosion. D'après les rendements radiolytiques donnés dans le tableau 2-2, et dans le cas du système étudié au cours de ma thèse, c'est à dire pour des protons de quelques MeV, l'espèce la plus probable d'être formée à l'interface est le radical oxydant HO<sup>•</sup>.

#### I.1.3. Influence de la présence d'oxygène

L'oxygène moléculaire est un gaz soluble dans de nombreux milieux et en particulier dans l'eau. Les équations de la radiolyse présentées jusqu'ici ne font pas intervenir l'oxygène dissous. Pourtant, la concentration d'oxygène dans de l'eau en équilibre avec l'air à pression atmosphérique et température ambiante est d'environ 2,5x10<sup>-4</sup> M [8].

Il a été montré l'influence de l'oxygène dissous lors de la radiolyse de solutions aqueuses sur les rendements d'oxydation des solutés. Par exemple, le rendement d'oxydation des ions ferreux en solution aqueuse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M, pour les rayons γ du <sup>60</sup>Co, est 15,6 molec./100 eV en présence d'air et 8,15 en son absence [22].

La chimie de l'eau aérée est caractérisée par le couple d'oxydoréduction O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dont la demi équation électronique fait intervenir 4 électrons :



L'oxygène dissous est un bon capteur d'électrons hydratés. Il réagira avec ces derniers avec un temps de réaction de quelques microsecondes (c'est-à-dire après l'expansion des grappes) :



L'oxygène peut aussi réagir sur les radicaux H<sup>•</sup> en les transformant en radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup>



Ces radicaux produits en présence d'oxygène dissous vont jouer un rôle d'oxydant et seront formés à l'interface entre le fer et l'eau lorsque celle-ci sera à l'équilibre avec l'air.

## I.2. La radiolyse des gaz

Dans les gaz, les entités diffusent librement et ne sont pas confinés dans la trajectoire du rayonnement primaire. En conséquence, l'effet du TEL est très peu important. Les espèces transitoires ont une durée de vie plus élevée que dans les liquides, car la fréquence des collisions y est plus faible.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons plus précisément à la radiolyse de l'air c'est à dire en fait, à la radiolyse des éléments constitutants de l'air :  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  (et  $\text{H}_2\text{O}$  en cas d'air humide).

### I.2.1. Formation des clusters

Comme dans le cas de la radiolyse de l'eau, le rayonnement incident produit dans un premier temps des excitations et des ionisations du milieu :



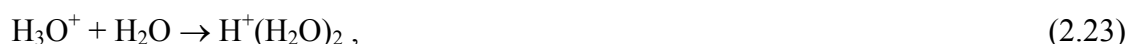
Entre  $10^{-15}$  et  $10^{-13}$  s, il se produit la dissociation des molécules excitées en radicaux libres.

Entre  $10^{-12}$  et  $10^{-9}$  s, des réactions entre les ions et les molécules peuvent se produire. C'est le cas, par exemple pour :



avec la constante de vitesse  $k=1,26 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [23].

Ces réactions rapides peuvent précéder les phénomènes de thermalisation des particules, et celui de leur agrégation (ou formation de clusters). Les clusters atteignent leur taille d'équilibre au bout de  $10^{-7}$  s. Les clusters formés en présence d'eau sont des agrégats d'eau autour d'un proton. Voici quelques réactions de formation de ces clusters [24] :





Nous verrons que la présence de ces clusters peut jouer un rôle important lors de la corrosion atmosphérique du fer sous irradiation dans le cas d'une forte humidité dans l'air.

Les produits stables de la radiolyse sont établis 1 seconde après le début de l'irradiation.

### I.2.2. Rendements radiolytiques

Les valeurs des rendements radiolytiques des espèces primaires dépendent des conditions d'irradiation, de l'humidité de l'air et de la composition du mélange, c'est à dire des fractions molaires de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs de G présentées dans le tableau 2-3 ont été obtenues par radiolyse séparée des gaz  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gaz radiolysé	Espèces primaires formées	G en molecules/100eV
$\text{O}_2$	$\text{O}_2^{+*}$	2,07
	$\text{O}_2^*$	1,90
	O	1,41
	$\text{O}^+$	1,23
	$\text{O}^*$	0,18
	$e^-$	3,30
$\text{N}_2$	$\text{N}_2^{+*}$	2,27
	$\text{N}_2^*$	0,29
	$\text{N}^+$	0,69
	N	3,05
	$e^-$	2,96
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}^+$	1,99
	OH	4,17
	H	4,07
	$\text{H}^+$	0,67
	$\text{OH}^+$	0,57
	O	0,46
	$\text{H}_2$	0,51
	$\text{H}_2^+$	0,01
	$e^-$	3,3

**Tableau 2-3 : Espèces formées et rendements radiolytiques primaires lors de la radiolyse de gaz purs [25]**

Les valeurs de G pour chacune des espèces présentes dans l'air s'obtiennent en multipliant la valeur de G correspondante dans le corps pur par la fraction massique du composé parent dans l'air.

### I.2.3. Bilan des espèces stables

Les processus primaires d'interaction du rayonnement avec les molécules de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sont essentiellement des processus d'ionisation qui conduisent à la formation de N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, HO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>. Les réactions des espèces primaires entre elles et avec les molécules neutres parents conduisent à la formation des produits secondaires de radiolyse pour finalement former des espèces stables.

La radiolyse de l'air crée un environnement globalement oxydant. En effet, suivant les conditions d'irradiation et d'humidité de l'air, la radiolyse de l'air conduit à la formation de l'ozone O<sub>3</sub>, de NO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'air sec et, à O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub> dans l'air humide. Kanda et al. [26] ont caractérisé les vitesses de formation ainsi que les pourcentages relatifs des espèces stables produites lors de la radiolyse de l'air sec et de l'air humide sous irradiation γ. Les résultats qu'ils ont obtenus sont répertoriés dans le tableau 2-4.

Espèces produites	Air sec		Air humide	
	Vitesse de production (ppm.mA <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Pourcentage relatif	Vitesse de production (ppm.mA <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Pourcentage relatif
O <sub>3</sub>	7,9x10 <sup>-2</sup>	1	7,6x10 <sup>-2</sup>	1
NO <sub>2</sub>	7,7x10 <sup>-3</sup>	0,10	5,6x10 <sup>-3</sup>	0,07
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,2x10 <sup>-2</sup>	0,15		
HNO <sub>3</sub>			1,4x10 <sup>-2</sup>	0,19
HNO <sub>2</sub>			7,1x10 <sup>-4</sup>	0,009

**Tableau 2-4 : Vitesses de production et pourcentage relatif des espèces stables produites lors de la radiolyse de l'air sec et de l'air humide [26]**

La présence de vapeur d'eau ne modifie pas de façon significative les cinétiques de production de l'ozone et des oxydes d'azote, ni leurs proportions relatives. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'est pas formé dans l'air humide du fait de la réaction des oxydes d'azote avec les produits de radiolyse de l'eau pour conduire aux acides nitriques et nitreux. Quelques réactions de formation de ces espèces sont répertoriées ici :





où M est un métal catalyseur.

## II. La corrosion du fer

### II.1. La corrosion du fer en milieu aqueux

La corrosion est le phénomène pour lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ion métallique, état qu'ils avaient sous leur forme originelle dans les minerais. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction :



où M est le métal, Ox l'oxydant,  $\text{M}^{n+}$  un ion métallique et R le réducteur.

Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés sur le schéma de la figure 2-1.

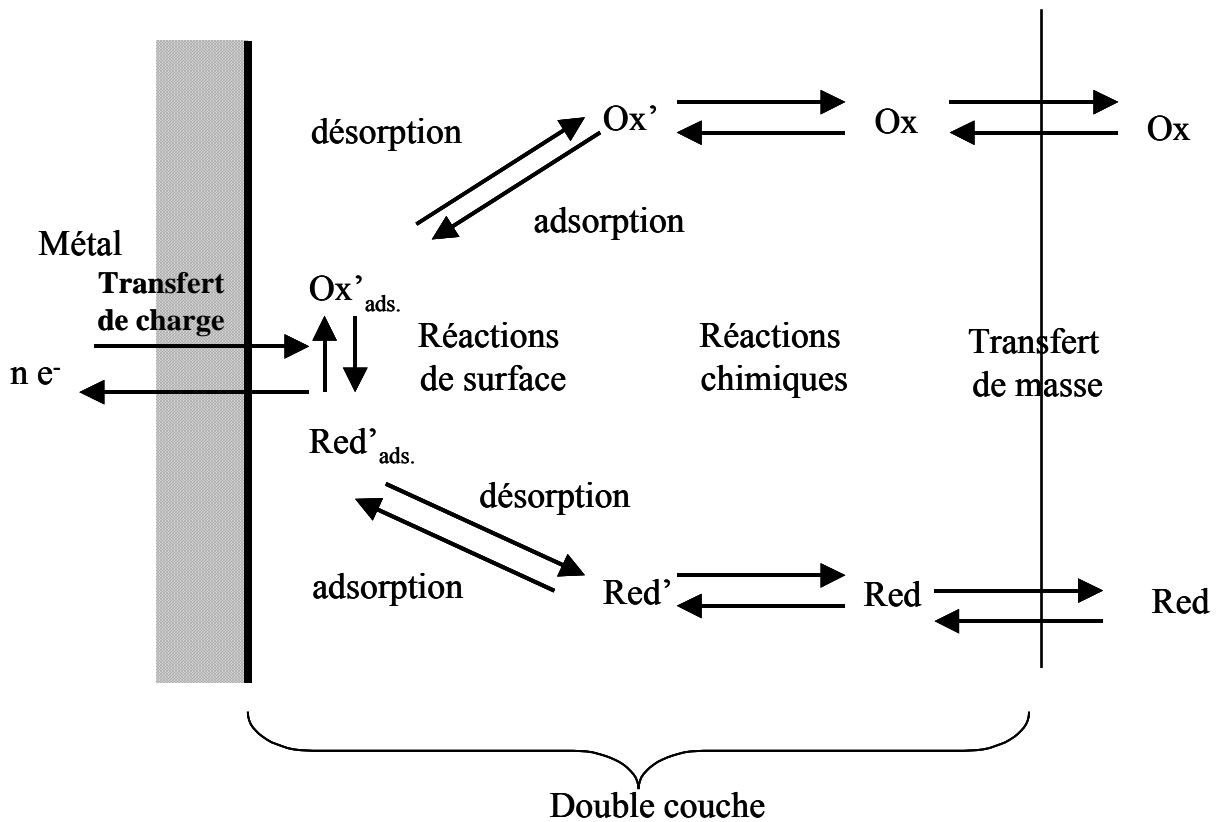


Figure 2-1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique [27]

Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont [27] :

- le transfert de masse ; c'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection,
- le transfert de charge ; il se produit à la surface du métal dans la double couche,
- des réactions chimiques ; elles peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons. Ces réactions peuvent être par exemple des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons,
- des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en présence. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes :



En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons  $H^{+}$ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en  $H^{+}$ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix. Sur ces diagrammes, on regroupe un ensemble d'informations relatives aux équilibres thermodynamiques qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différents degrés d'oxydation. Ils permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction du pH. La figure 2-2 présente le diagramme potentiel-pH du fer.

En première approximation, on admet que les conditions de potentiel redox et d'acido-basicité des domaines de prédominance de  $Fe^{2+}(aq)$  et  $Fe^{3+}(aq)$  correspondent à une possible corrosion du fer, que les conditions de prédominance du domaine du fer correspondent à l'immunité et que celles des domaines des hydroxydes correspondent à une possible passivation.



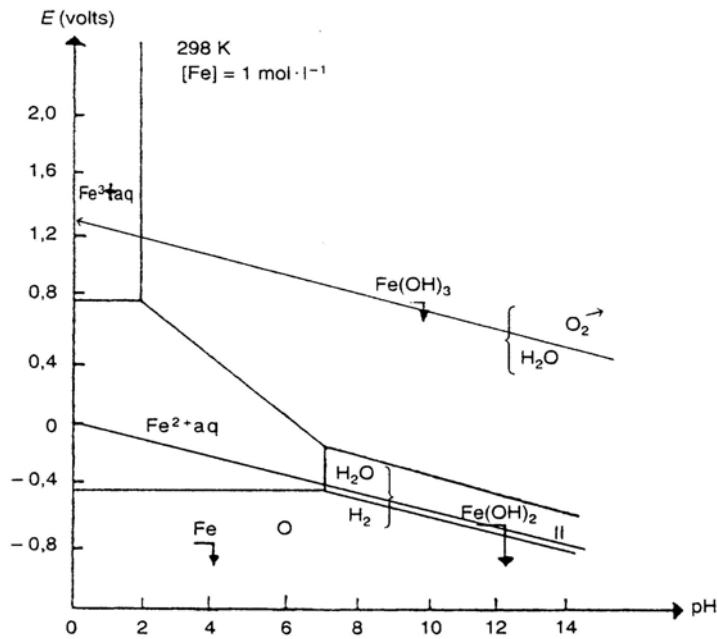
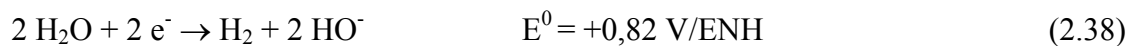
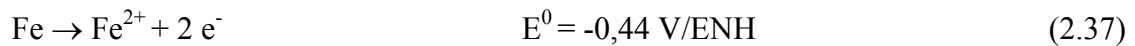


Figure 2-2 : Diagramme (E,pH) simplifié du fer [28]

Lors de nos expériences, le pH de l'eau en équilibre avec l'air est de 6,5 à température ambiante. On se trouve donc dans le domaine où il y a possible corrosion du fer et où il y a formation de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le couple mis en jeu, dans nos conditions, est donc  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ . Les équations mises en jeu dans ces conditions sont :



L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort. Le fer va donc réagir avec l'eau. A partir des demi-équations électroniques, nous obtenons l'équation bilan :



Cette équation montre qu'il faut deux molécules d'eau pour oxyder un atome de fer en ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces ions sont solubles dans l'eau. La corrosion en milieu aqueux conduit donc à un passage du fer en solution.

## II.2. La corrosion du fer en milieu atmosphérique

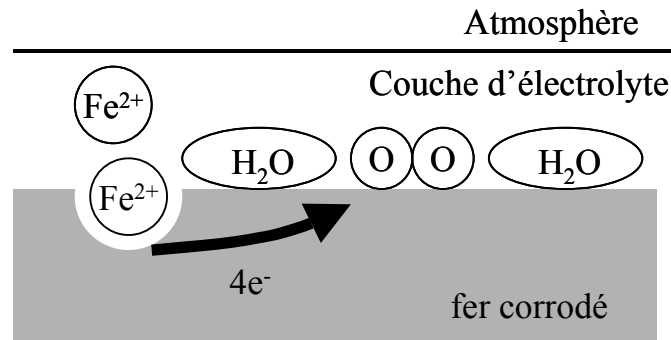
Lorsque le fer est exposé à de l'air humide, c'est l'oxygène de l'air qui provoque l'oxydation du fer. Les deux demi équations électroniques mises en jeu sont :



L'équation bilan est :



La figure 2-3 représente le processus de corrosion atmosphérique à la surface du fer.



**Figure 2-3 : Schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface**

L'oxyde formé  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  n'est pas stable et s'oxyde en  $\text{FeOOH}$ . La corrosion atmosphérique peut alors se résumer par l'équation à l'équilibre :

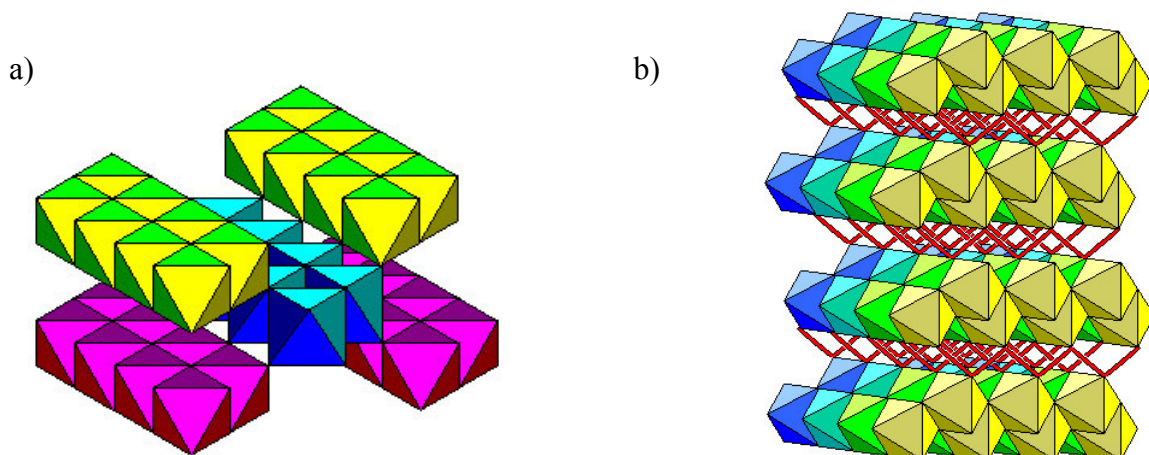


La corrosion atmosphérique est un processus électrochimique qui nécessite la présence à la fois d'oxygène et d'eau (électrolyte). Un film mince d'électrolyte se forme sur les surfaces métalliques sous certaines conditions de corrosion atmosphérique, notamment lorsqu'un certain taux critique d'humidité est atteint. L'humidité dans l'air sera exprimée par la suite en humidité relative notée HR. L'humidité relative est le rapport entre la pression d'eau à une certaine température et la pression de vapeur saturante à cette même température. La corrosion atmosphérique du fer commence lorsque le taux d'humidité relative est supérieure à 60% [30]. Elle est très importante pour un HR compris entre 80 et 100%. En effet, quand HR vaut 100%, une couche de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur peut être observée à la surface du fer. Bien que l'équation (2.44) semble montrer la présence d'un seul oxyde de fer dans la rouille plusieurs oxydes et hydroxydes sont observés liés notamment aux cycles d'humidification et de séchage. Ceux-ci sont reportés dans le tableau 2-5.

Composition	Nom	Structure cristallographique
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnétite	Cubique (spinel)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite	Cubique (spinel)
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethite	Orthorhombique
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lépidocrocite	Orthorhombique
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganéite	Tetragonal
$\gamma\text{-Fe.OH.OH}$	Lépidocrocite réduit	Orthorhombique
$\text{Fe(OH)}_2$	Hydroxyde ferreux	Hexagonal

**Tableau 2-5 : Oxydes et hydroxydes présents dans la couche de rouille [31]**

A titre d'illustration, les structures de deux hydroxydes de fer présents dans la couche de rouille sont présentées sur la figure 2-4 [32] :



**Figure 2-4 : Structure cristallographique de a) la goethite et de b) la lépidocrocite**

Sur la figure 2-4, chaque site est un site octaédrique. Les traits en rouge représentent les liaisons hydrogène. Concernant la structure cristallographique de la goethite (figure 2-4 a), nous pouvons observer la présence de canaux entre les sites octaédriques. Les sites jaunes sont en haut et les sites bleus et roses en dessous. Alors que sur la structure cristallographique de la lépidocrocite (figure 2-4 b), il y a des liaisons hydrogène. Les sites en jaune sont en avant et les sites bleus à l'arrière.

Les variations de l'humidité relative et de la température mènent à des cycles de périodes humides et de périodes sèches. L'alternance de périodes humides et sèches change complètement les mécanismes de corrosion par rapport à celles de la corrosion en milieu aqueux. Il a été montré que durant ces cycles, la corrosion atmosphérique peut être divisée en trois étapes [31] :

- Pendant la première étape (correspondant à une humidification), la dissolution anodique du fer se réalise. Elle est partagée entre la réduction des espèces ferriques et la réduction faible de l'oxygène.
- Après la réduction de ces espèces, la seconde étape commence, caractérisée par la réduction de l'oxygène par réactions cathodiques.
- Eventuellement, à la troisième étape (correspondant au séchage), les espèces réduites dans la première étape et les composés ferreux produits par le processus de corrosion sont re-oxydés par l'oxygène. Finalement, le film d'électrolyte s'évapore, ce qui ralentit la corrosion électrochimique.

Le taux de corrosion et les modifications de la couche de rouille sont corrélés au nombre et à la fréquence des cycles.

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principaux processus de la corrosion du fer en milieu aqueux et en milieu atmosphérique sans irradiation. Ces données vont nous servir de base pour notre étude sur les effets de l'irradiation sur les mécanismes de corrosion dans ces deux milieux.

# Chapitre 3 : Méthodologie et moyens

Mon travail de thèse a été orienté et discuté au cours de contacts réguliers avec le groupe de corrosion mis en place par l'ANDRA. Ce groupe comprend des chercheurs spécialistes en métallurgie, en électrochimie ou bien encore en radiolyse. Dans l'ensemble des recherches effectuées au sein de ce groupe, certaines visent à obtenir des données sur la corrosion des matériaux en se rapprochant le plus possible des conditions de stockage, d'autres sont axées sur la modélisation, d'autres enfin, comme mon travail de thèse, ont pour objectif la compréhension de phénomènes spécifiques.

Dans ce chapitre, les conditions expérimentales de notre étude, notre démarche ainsi que les moyens mis en œuvre seront présentés.

## I. Méthodologie

Notre étude est centrée sur les effets de la radiolyse de l'air et de l'eau sur la corrosion du fer. A partir du contexte du stockage des déchets nucléaires, nous avons été amenés à faire des choix (matériau, milieu, type d'irradiation) afin de réaliser nos recherches dans un cadre plus fondamental. Nous allons, dans un premier temps, justifier ces choix avant de décrire plus précisément la méthodologie.

### I.1. Justification des choix opérés

#### I.1.1. Choix du matériau étudié : le fer pur

Le matériau des surconteneurs de déchets vitrifiés devrait être de l'acier faiblement allié dont la composition n'est pas définie précisément. Le choix d'un acier n'est pas trivial car il est connu que les éléments d'alliages jouent un rôle déterminant sur les processus de corrosion. Nous avons choisi, en concertation avec l'ANDRA, de réaliser cette étude sur du fer pur dans le but d'obtenir des données fondamentales sur l'influence de l'irradiation sur la corrosion.

#### I.1.2. Choix des milieux

Le fer soumis à l'irradiation est en contact avec deux milieux :

- l'eau,
- le milieu gazeux.

i) Dans le cas de l'étude de la corrosion du fer en contact avec l'eau sous irradiation, le choix d'une eau pure a résulté de nombreuses discussions. Cette eau pure a été adoptée alors qu'initialement nous avons envisagé un milieu aqueux légèrement basique (utilisation d'un tampon carbonate) représentatif de l'eau de stockage. Ce choix permet d'effectuer une étude

dans un milieu pur pour lequel les réactions de radiolyse sont bien connues, afin de pouvoir ensuite plus facilement comprendre les mécanismes à l'interface entre le fer et l'eau. L'eau choisie est de l'eau ultra pure dont le pH est de 6,5 et la résistivité de 18 MΩ.cm. Afin de déterminer le rôle de l'oxygène dissous, les expériences d'irradiation ont été réalisées avec d'une part de l'eau en équilibre avec l'air (dit aérée) et d'autre part, avec de l'eau désaérée à l'argon. Quelques expériences ont été effectuées avec du D<sub>2</sub>O désaéré. Après les irradiations, la concentration de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), qui ici est un produit radiolytique, est mesurée pour différentes conditions d'irradiations.

ii) Dans le cas de l'étude sur la corrosion atmosphérique du fer, il a été montré [31] que le paramètre essentiel est l'Humidité Relative (HR) de l'air. Lors des irradiations, ce paramètre est donc mesuré et contrôlé. Celles-ci sont effectuées :

- en présence de différents gaz (azote, air) afin de déterminer les composés des différents milieux qui ont un rôle prépondérant sur la corrosion du fer,
- en présence d'air avec différentes humidités relatives parfaitement contrôlées (de 20 à 80%), ceci afin de déterminer les mécanismes de la corrosion du fer en fonction du taux d'humidité.

### **I.1.3. Choix du type d'irradiation : faisceaux de protons d'énergie voisine du MeV**

En condition de stockage, les surconteneurs seront soumis aux irradiations  $\gamma$ , seules émissions radioactives ayant un pouvoir de pénétration suffisant pour atteindre l'extérieur des surconteneurs. L'interaction de l'irradiation  $\gamma$  avec la matière se traduit par un dépôt d'énergie induisant essentiellement des ionisations, mais aussi des excitations des atomes du milieu traversé. Ces phénomènes sont répartis statistiquement sur toute l'épaisseur traversée.

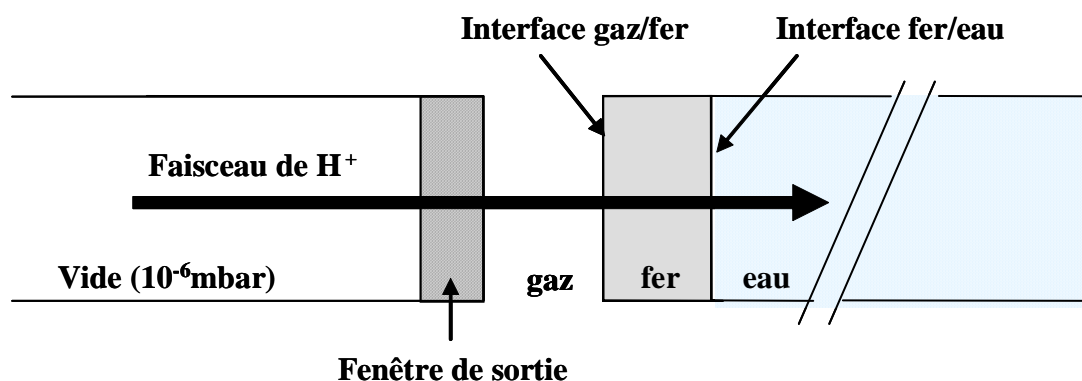
Notre objectif étant d'étudier les effets d'irradiation sur la corrosion du fer en surface (c'est à dire sur les premiers micromètres), nous avons choisi d'effectuer nos irradiations avec des protons d'énergie incidente voisine du MeV. En effet, le dépôt d'énergie de ces protons a lieu sur une épaisseur de quelques micromètres. Les parcours de protons de 3 MeV dans le fer et dans l'eau sont respectivement égaux à 35  $\mu\text{m}$  et 148  $\mu\text{m}$ . Tout comme les  $\gamma$ , le dépôt d'énergie des protons va induire des ionisations et des excitations atomiques mais la densité d'ionisation et d'excitation le long de la trajectoire sera plus intense ce qui va accélérer le processus de corrosion. A titre d'exemple, le TEL induit par des protons de 4,5 MeV est 30 fois plus grand que celui induit par un rayonnement  $\gamma$  de l'ordre du MeV (voir tableau 2-1). Ce n'est qu'en fin de parcours des protons que les déplacements atomiques sont majoritaires.

Aussi, au cours de notre étude, nous ajusterons les épaisseurs traversées et l'énergie des protons de sorte que le pouvoir d'arrêt des protons au niveau de l'interface étudiée soit de type électronique.

## **I.2. Méthodologie**

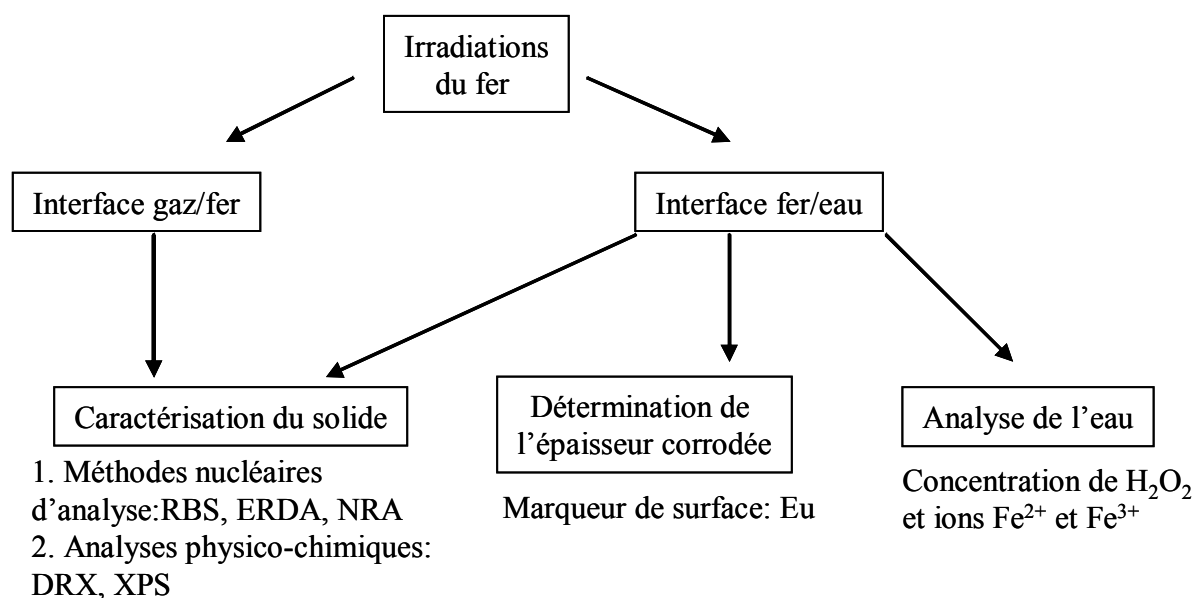
Les expériences se déroulent en deux étapes : la première est l'irradiation de l'échantillon et la seconde est l'analyse du solide et/ou de la solution. Soulignons que les

irradiations sont réalisées en mode de faisceau extrait que nous détaillerons plus loin. La figure 3-1 schématise le principe des expériences d'irradiations. Les protons sont extraits du vide qui règne dans l'accélérateur grâce à une feuille mince (havar ou titane). Après avoir franchi une partie constituée de gaz (par exemple de l'air), ils traversent l'échantillon de fer puis s'arrêtent dans l'eau. L'échantillon de fer est donc placé de telle façon qu'une de ses faces est en contact avec le gaz et l'autre en contact avec l'eau. Par la suite, nous appellerons respectivement interface gaz/fer et interface fer/eau, la face en contact avec le gaz et celle en contact avec l'eau.



**Figure 3-1 : Schéma de principe de l'irradiation d'une feuille de fer**

Les protons, lors de leur parcours, ionisent à la fois le gaz et l'eau. Nous nous intéressons à la corrosion du fer soumis à la radiolyse du milieu sur les deux interfaces : gaz/fer et fer/eau. La figure 3-2 schématise la méthodologie employée pour notre étude.



**Figure 3-2 : Schéma de la méthodologie employée lors des expériences**

Systématiquement, après chaque irradiation, dans le cas des deux interfaces gaz/fer et fer/eau, nous avons caractérisé la surface du fer par des méthodes nucléaires d'analyse. La RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) permet de déterminer de manière indirecte les profils de distribution en profondeur d'oxygène, et l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) de déterminer les profils d'hydrogène. Des analyses complémentaires de diffraction de rayons X (DRX) et de spectroscopie de photoélectrons (XPS) sont effectuées pour déterminer la nature et la structure cristallographique des oxydes formés.

Afin de déterminer l'épaisseur de fer dissous dans l'eau, nous avons utilisé un marqueur de surface. Nous avons choisi un élément stable : l'euporium introduit par implantation ionique à la surface du fer à une concentration de l'ordre du pourcent atomique. Les ions implantés se répartissent selon une distribution gaussienne. La modification de cette répartition sera représentative d'une dissolution ou d'une oxydation de la surface. L'annexe A explique le principe de l'implantation ionique. Le suivi de l'évolution du profil d'euporium se fait grâce aux analyses RBS après l'implantation, et après chaque traitement (irradiation ou lixiviation) de la surface de l'échantillon.

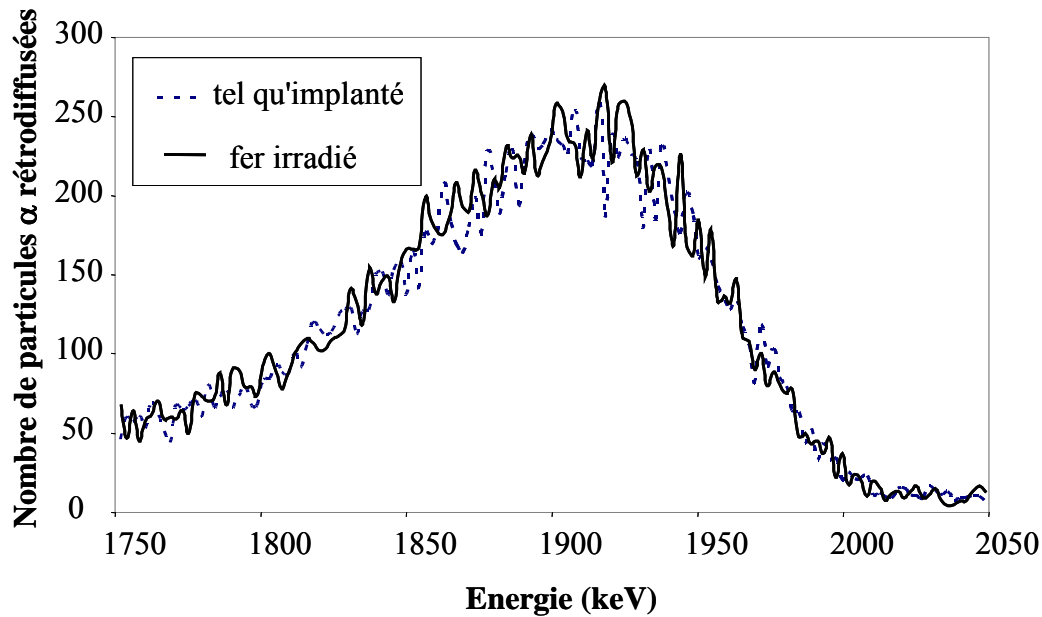
D'autres marqueurs auraient pu être utilisés et notamment des marqueurs radioactifs introduits par activation de la surface (Thin Layer Activation) [33] ou par implantation de recul des noyaux radioactifs (Ultra Thin Layer Activation) [34] qui présentent l'avantage d'introduire le marqueur en concentration très faible.

Nous avons choisi l'euporium comme marqueur car c'est un élément plus lourd que le fer. Les profils de distribution en profondeur sont donc facilement caractérisés par RBS. Cependant, il a fallu préalablement s'assurer de sa non mobilité dans le fer sous irradiation, c'est-à-dire de valider l'euporium comme bon marqueur de surface. Pour cela, un échantillon de fer pur (99,995%) a été implanté en euporium à une énergie de 800 keV et une dose de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons choisi ces conditions d'implantation pour les raisons suivantes :

- La simulation par SRIM de l'implantation à l'énergie de 800 keV [16] donne un parcours projeté de 105 nm, une déviation standard de 35 nm et une concentration d'euporium nulle en surface (voir figure 3-3), distribution permettant aisément le suivi des effets de corrosion.
- La fluence de  $5 \times 10^{15}$  Eu.cm<sup>-2</sup> est la fluence d'implantation minimale imposée par la sensibilité de l'analyse RBS, ceci correspond à 0,4 % atomique au maximum de la gaussienne.

Après l'implantation, l'échantillon a été analysé par RBS puis irradié. Afin de limiter une oxydation du fer lors de l'irradiation, l'eau de la cellule a été remplacée par un balayage d'argon. L'irradiation a duré 2 heures avec des protons d'énergie de 3 MeV. La figure 3-3 présente les spectres RBS obtenus avant et après irradiation.





**Figure 3-3 : Signal de l'euporium obtenu par RBS pour un fer tel qu'implanté et pour un fer irradié 2 heures.**

Nous n'observons pas de différence entre les deux spectres. L'euporium est donc non mobile dans le fer sous irradiation de protons. Il peut donc servir de marqueur de surface lors de notre étude.

Enfin, après les irradiations, des analyses de l'eau ont été réalisées afin de déterminer les concentrations en produits radiolytiques formés. La teneur en  $H_2O_2$  a été mesurée par une méthode électrochimique : la polarographie différentielle impulsionnelle. De plus, les quantités de fer présent dans l'eau ont été déterminées avec une différenciation entre  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  grâce à une méthode de spéciation.

## II. Moyens d'irradiation

Nous avons utilisé deux moyens complémentaires d'irradiation : une voie de faisceau extrait sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL et une voie de faisceau extrait au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation d'Orléans (CERI).

A l'IPNL, l'atmosphère entre la fenêtre de sortie de la voie de faisceau et l'échantillon de fer est contrôlée (nature du gaz, humidité relative, flux). Cette voie a été exploitée essentiellement pour l'étude de l'interface atmosphère/fer. Au CERI, les protons ont une énergie plus grande qu'à l'IPNL ce qui a permis d'utiliser des échantillons de fer plus épais qui peuvent être polis. De plus, la cellule d'irradiation permet de mesurer le potentiel électrochimique du fer pendant l'expérience. Cette voie a été utilisée pour l'étude de l'interface fer/eau.

Dans cette partie, les deux voies de faisceau extrait de l'IPNL et du CERI, ainsi que leur cellule d'irradiation et les paramètres d'irradiation seront présentées.

## II.1. Voie de faisceau extrait de l'IPNL

Afin de réaliser les expériences d'irradiation sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL, nous avons conçu et installé une voie de faisceau extrait à l'atmosphère durant la première année de ma thèse. Le faisceau délivré par l'accélérateur électrostatique vertical est analysé en énergie et dévié à 90 degrés par un aimant. Il est ensuite focalisé par des quadripôles. La section du faisceau obtenu est alors de l'ordre ou inférieure au  $\text{mm}^2$ . Cette dernière partie, électro-aimant et quadripôles, tourne autour de l'axe vertical et permet d'orienter le faisceau vers deux voies dédiées aux différents chambres d'analyse ou vers la voie de faisceau extrait.

### II.1.1. Description de la voie faisceau extrait

La voie de faisceau extrait permet d'obtenir un faisceau de particules se propageant dans l'atmosphère. Dans ce but, nous avons installé à l'extrémité de la ligne de faisceau une fenêtre de havar (alliage de fer, de cobalt et de tungstène). Cet alliage a été choisi pour sa résistance à la rupture. En effet, cette fenêtre doit résister à la différence de pression entre le vide qui est meilleur que  $10^{-6}$  mbar dans l'accélérateur et l'atmosphère. Les dimensions de cette feuille obéissent à des exigences contradictoires : étanchéité au vide, section de passage importante, faible déformation, épaisseur minimale, résistance aux contraintes et tenue sous irradiation. Nous avons choisi un diamètre de passage de 12 mm. Toutefois, l'épaisseur de la fenêtre doit permettre la traversée de la feuille par les protons de 3 MeV avec le minimum de perte d'énergie. Une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  permet, dans les conditions usuelles de faisceau, c'est-à-dire quelques dizaines de nanoampères de particules, de satisfaire à la résistance à la rupture. La figure 3-4 représente l'ensemble de la voie de faisceau extrait.

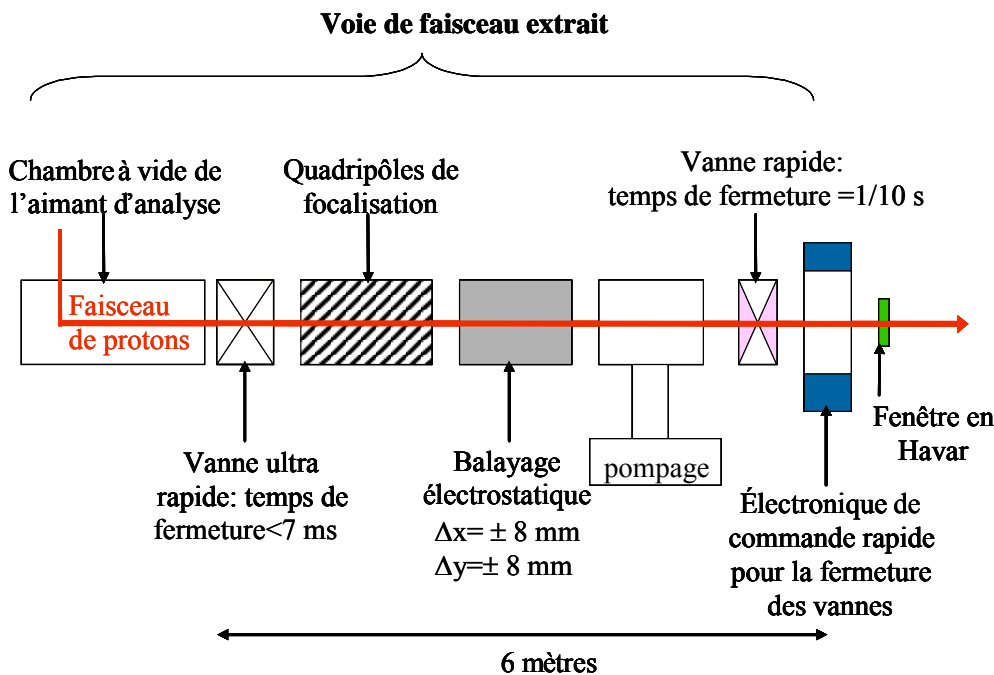


Figure 3-4 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL

Cette voie comporte un pompage assuré par une pompe turbomoléculaire permettant le maintien du vide à quelques  $10^{-7}$  mbars. La rupture de la fenêtre de sortie suivie d'une brutale remontée en pression est un des accidents les plus dommageables sur la voie de faisceau extrait. Afin de limiter les conséquences d'une telle rupture, différents éléments de sécurité ont été installés sur la voie. Le cœur du dispositif de sécurité est un système composé d'une jauge et d'une vanne à réponses ultra-rapides. La jauge à vide à réponse rapide est placée au plus près soit à 50 millimètres de la fenêtre de sortie. Cette jauge commande, par une électronique à faible constante de temps, une vanne à action ultra rapide (temps de fermeture : 7 ms), cette dernière est située juste avant le pompage de la chambre d'aimant à une distance de six mètres de la fenêtre. Cette vanne sera close avant l'arrivée de la perturbation et protégera l'accélérateur de toute entrée d'air. Le second élément de sécurité est une vanne rapide (fermeture totale en un à deux dixièmes de seconde) interposée entre la fenêtre et le pompage de la voie. Cette vanne permet de limiter les conséquences d'une entrée d'air sur les éléments de pompage de la voie.

Une simple défocalisation du faisceau ne permet pas d'obtenir une dose d'irradiation homogène. Aussi afin d'irradier une surface notable de fer, nous avons mis en place un système de balayage du faisceau. Ce système électrostatique est constitué de plaques de déflexion horizontales et verticales. Ces plaques sont alimentées par des hautes tensions alternatives pilotées par des générateurs de fonction sinusoïdaux. Les fréquences des générateurs de fonction sont choisies pour réaliser un balayage homogène. Afin de ne pas utiliser de valeurs de tension de déflexion supérieures à 10 kV, ce système doit être assez long ( 50 centimètres). Il est placé juste avant la fenêtre d'extraction. Le balayage assure une irradiation uniforme sur toute la surface. Il permet de couvrir une surface plus grande que 15 mm par 15 mm pour des protons de 3 MeV, ce qui est supérieure à la surface utilisée dans nos conditions usuelles d'irradiation.

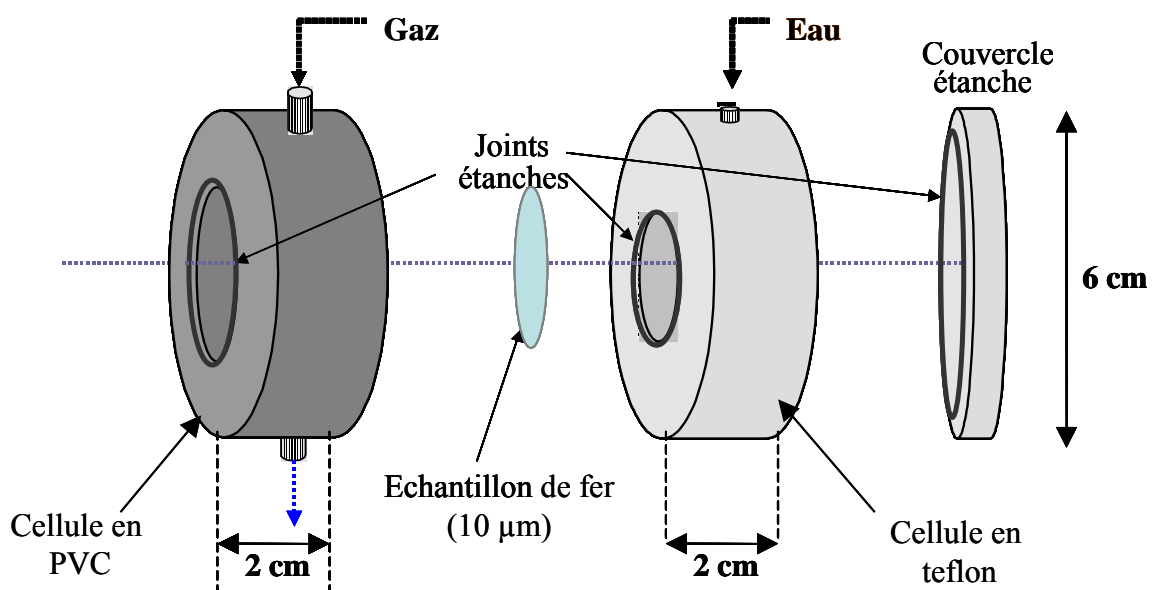
La mesure du courant reçu par la cellule irradiée est généralement impossible à réaliser car les particules chargées s'arrêtent dans l'eau qui est un mauvais conducteur. Pour palier à cela, un « beam chopper » a été installé sur la voie extraite juste avant la fenêtre de havar et la jauge rapide. Il est constitué de deux fils métalliques fixés à 180 degrés sur un bras isolé tournant perpendiculairement au faisceau avec une vitesse de 10 tours par seconde (10 Hertz). Le calibrage est réalisé par comparaison entre l'intensité captée par les fils et l'intensité reçue par une plaque escamotable entourée d'un repousseur d'électrons polarisé négativement.

### **II.1.2. Description de la cellule**

La cellule d'irradiation conçue et réalisée pour notre étude à l'IPNL est basée sur le principe suivant : la feuille de fer, dont on veut caractériser la corrosion, est placée en entrée de la cellule qui est le plus souvent remplie d'eau. Cette feuille est traversée par le faisceau qui est arrêté dans le milieu corrosif. La cellule a été réalisée de manière à minimiser la distance (environ 8 mm) entre la fenêtre de havar et l'échantillon de fer placé à l'entrée de la cellule. L'espace fenêtre/cellule peut être balayé avec de l'air ou un gaz neutre et de façon générale peut être contrôlé en composition, humidité relative et débit. Cette cellule permet ainsi l'étude de la corrosion du fer sous irradiation à l'interface gaz/fer ainsi qu'à l'interface fer/eau. La figure 3-5 est un schéma des différents éléments constituant cette cellule d'irradiation.

Le choix du matériau, pour la partie de la cellule contenant l'eau, a été délicat. En effet, il ne fallait pas utiliser un métal qui aurait pu créer une pile électrochimique avec l'échantillon de fer, ni un matériau qui se serait dissout dans l'eau et ainsi la polluer. Après de nombreuses discussions dans le cadre du groupe de corrosion, et notamment avec C. Bataillon, le matériau choisi pour la partie en contact avec l'eau est le téflon. En effet, ce matériau est inerte chimiquement. De plus, il présente l'avantage d'être facilement usiné par rapport par exemple à du quartz (matériau envisagé pour ses propriétés chimiques). Le remplissage d'eau de la cellule s'effectue grâce à une seringue par un trou dans le téflon situé en haut de la cellule.

Afin de pouvoir corrélérer les résultats obtenus sur les deux cellules, les dimensions de la cellule ont été choisies pour que le rapport entre la surface de fer irradiée ( $36 \text{ mm}^2$ ) et le volume d'eau (environ 20 mL) soit proche de celui de la cellule utilisée au CERI d'Orléans qui était déjà conçue au début de ma thèse. Elles sont reportées sur la figure 3-5.



**Figure 3-5 : Schéma de la cellule d'irradiation**

La partie entre la fenêtre de sortie du faisceau extrait de protons et l'entrée de la cellule est balayée par un gaz. Elle est en PVC, matériau choisi pour ses qualités mécaniques car ici il n'y a pas de problèmes chimiques soulevés par la nature du matériau.

Les deux éléments de la cellule sont tenus entre eux grâce à six vis, et l'ensemble est raccordé à la voie de faisceau extrait grâce à deux tiges filetées. L'étanchéité de la cellule est assurée grâce à des joints toriques en viton. Une photo de la cellule d'irradiation est présentée sur la figure 3-6.

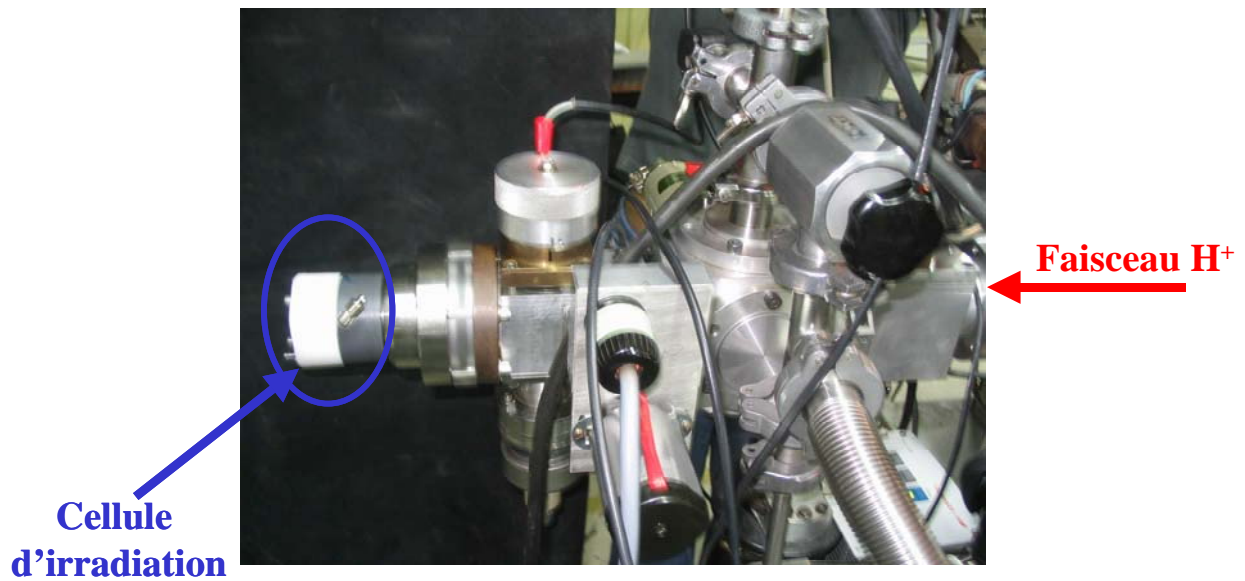


Figure 3-6 : Photographie de la cellule d'irradiation installée sur la voie de faisceau extrait du Van de Graff 4 MV de l'IPNL

### II.1.3. Caractéristiques du faisceau de protons

Les expériences d'irradiation sont réalisées avec des protons de 3 MeV. Ces protons traversent le milieu gazeux avec une énergie moyenne de 2,7 MeV. Puis, ils ont une énergie de 2 MeV à l'interface entre le fer et l'eau. Ils s'arrêtent dans l'eau après un parcours d'environ 80  $\mu\text{m}$ . Les pertes d'énergie ont été calculées par SRIM. Les conditions d'irradiation sont représentées sur la figure 3-7. La surface de fer irradiée est de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ .

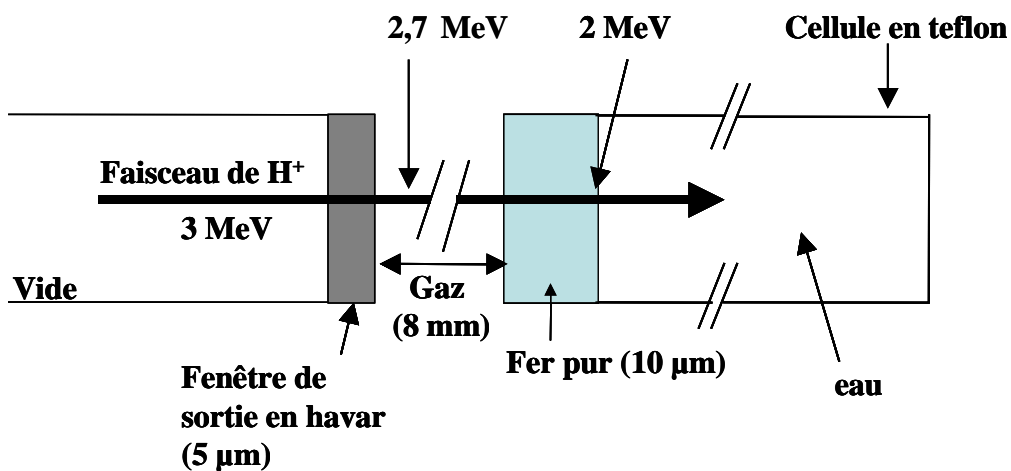


Figure 3-7 : Représentation schématique des conditions d'irradiation

## II.2. Voie de faisceau extrait du CERI

Une grande partie des irradiations de l'interface fer/eau ont été effectuées en utilisant des faisceaux de protons de 12 MeV du CERI. Ce travail a pu se faire grâce à l'aide de E. Mendès et de T. Mennecart dans le cadre d'une collaboration avec C. Corbel.

Le CERI dispose d'un cyclotron isochrone à énergie variable, pouvant produire des faisceaux de grande intensité d'ions légers (protons, deutons, héliums) dans des gammes d'énergie moyenne (5 à 50 MeV en général). Un cyclotron est un accélérateur de particules composé de deux électrodes creuses en forme de D, entre lesquelles on établit un champ électrique alternatif. Sous l'effet de ce champ électrique alternatif et d'un champ magnétique, les ions situés au centre de l'accélérateur sont accélérés et décrivent une spirale dont le diamètre augmente au fur et à mesure que l'énergie des ions augmente. Ces ions sont ensuite extraits de l'accélérateur puis envoyés dans les salles d'irradiations.

Le faisceau quasi continu est délivré à travers une fenêtre en titane. La figure 3-8 présente la voie d'irradiation. La cellule d'irradiation est positionnée en fin de voie de faisceau extrait. L'échantillon de fer est placé à l'entrée de la cellule qui est remplie d'eau.

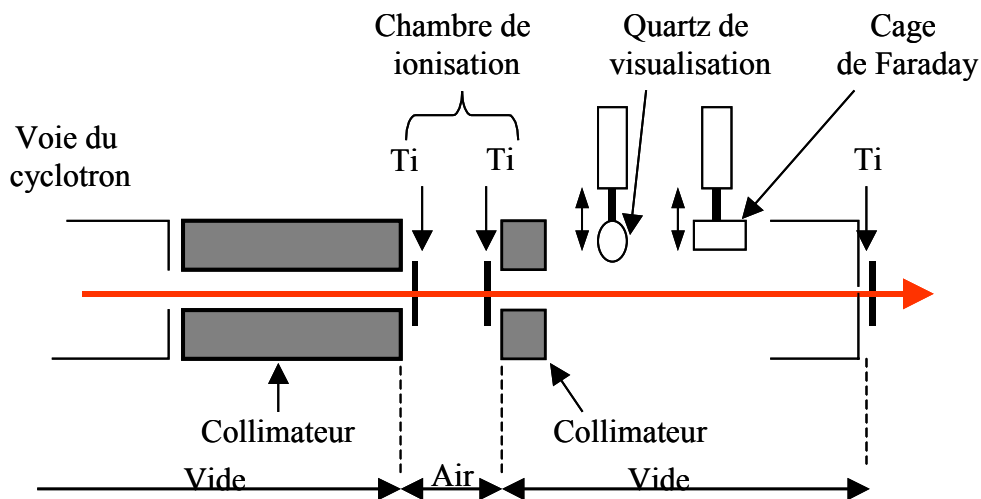


Figure 3-8 : Schéma de la voie de faisceau extrait utilisée au CERI

Durant ces expériences, il est impossible de mesurer le courant du faisceau de protons sur la cellule. Une chambre d'ionisation est donc placée en amont. Ce système permet de connaître la quantité de charges écoulées durant les irradiations. Un étalonnage est réalisé avant chaque séance d'irradiation en plaçant en bout de voie une cage de Faraday. Il est alors possible de déterminer la valeur du courant sur la chambre d'ionisation selon l'intensité désirée sur la cible. Cette valeur sur la chambre permet de contrôler l'intensité du faisceau et de la maintenir constante pendant l'irradiation.

### II.2.1. Description de la cellule

La cellule utilisée pour notre étude est inspirée de celle qui a servi pour l'étude de l'altération de  $\text{UO}_2$  dans l'eau sous faisceau de particules alpha [35]. La cellule d'irradiation est de forme cylindrique et est constituée de téflon. Elle est divisée en deux compartiments séparés par un verre fritté dans lesquels sont disposées une électrode de référence (contenue dans un tube de Luggin) et une électrode de platine. Lors de nos expériences, l'électrode de fer et l'électrode de référence sont branchées à un voltmètre permettant de mesurer le potentiel de l'échantillon de fer tout au long de l'irradiation. Des entrées et sorties sont aménagées dans chaque compartiment de la cellule de façon à introduire ou prélever la solution. La cellule est fixée à un collimateur en graphite. Ce dispositif d'irradiation permet de déterminer la variation du potentiel électrochimique en circuit ouvert au cours du temps.

Cette cellule est dotée d'une fenêtre par laquelle pénètre le faisceau d'irradiation et qui est en fait l'échantillon de fer. Cet échantillon possède un diamètre de 8 mm dont seul un disque de 6 mm sert de fenêtre d'entrée. La surface du solide subissant l'irradiation est donc de  $28 \text{ mm}^2$ . Cette surface est identique à celle en contact avec l'eau. Le volume de la cellule est d'environ 20 mL. La couronne du matériau qui ne subit ni l'irradiation ni la dissolution correspond à la surface occupée par des joints en téflon, lesquels assurent l'étanchéité du système.

### II.2.2. Caractéristiques du faisceau de protons

Lors des expériences, l'accélérateur fournit des protons de 12 MeV. Ces protons sont extraits du vide par une feuille de titane de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ensuite, ils traversent 4 mm de gaz entre la feuille de titane et celle de fer avec une énergie moyenne de 11,3 MeV. Puis, ils entrent dans la feuille de fer d'une épaisseur de  $250 \mu\text{m}$ , et arrivent à l'interface entre le fer et l'eau avec une énergie de 4,5 MeV. Les protons s'arrêtent dans l'eau après un parcours d'environ  $300 \mu\text{m}$ . Les conditions d'irradiations sont représentées sur la figure 3-9.

Toutes les irradiations ont été effectuées avec une intensité de faisceau de 30 nA. C'est l'intensité la plus faible possible pour des protons de cette énergie garantissant un faisceau stable.

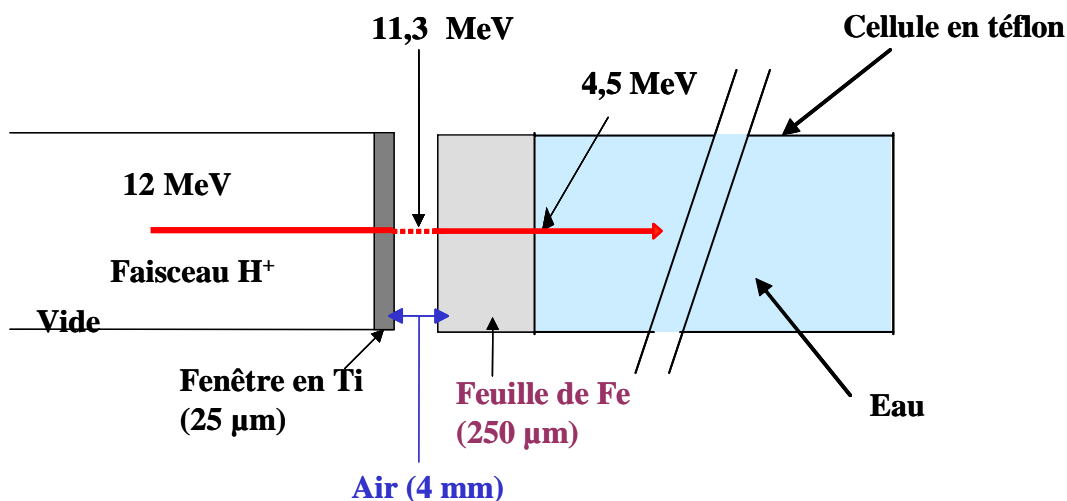


Figure 3-9 : Représentation schématique du dispositif expérimental au CERI

Après les irradiations au CERI, les échantillons de fer sont radioactifs. Ceci vient de différentes réactions qui activent la surface du fer. Les produits formés ont des durées de vie très courtes à l'exception du  $^{56}\text{Co}$ . En effet, ce noyau, émetteurs  $\beta^+$  d'une durée de vie de 78 jours, provient de la réaction  $^{56}\text{Fe} (p,n)^{56}\text{Co}$ . Par conséquent, plusieurs semaines après l'irradiation, les échantillons ont une activité de plusieurs dizaines de kilobecquerel. Cette activité va par la suite nous poser des problèmes lors de l'analyse.

### **III. Techniques d'analyse**

Dans ce paragraphe, les techniques d'analyses utilisées pour caractériser d'une part la surface du solide, et d'autre part la solution, seront présentées. Tout d'abord, les méthodes nucléaires d'analyse (Rutherford Backscattering Spectrometry, Elastic Recoil Detection Analysis, Nuclear Reaction Analysis) seront décrites, puis les techniques physico chimiques (Diffraction de Rayons X, X-ray Photoelectron Spectroscopy, diffraction d'électrons). Enfin, les techniques d'analyse de la solution seront brièvement exposées. Des informations complémentaires concernant ces techniques pourront être trouvées dans les annexes B et C.

#### **III.1. Analyses élémentaires par faisceaux d'ions**

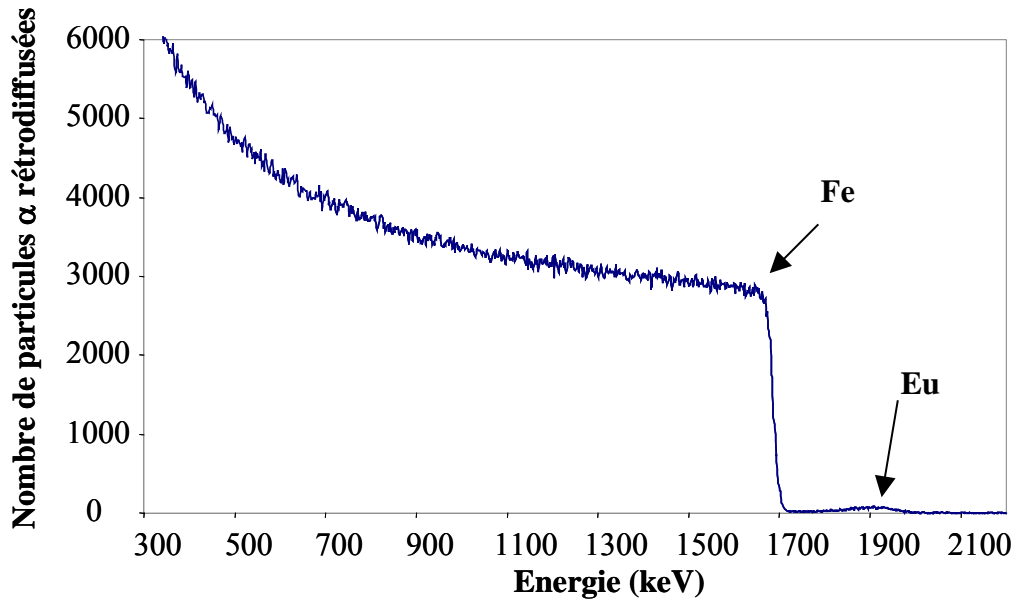
##### **III.1.1. La rétrodiffusion élastique**

###### **i. La rétrodiffusion coulombienne : l'analyse RBS**

Les analyses RBS ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Elles ont permis d'une part de suivre l'évolution du profil de distribution en profondeur de l'euprotium qui est le marqueur de surface du fer, et d'autre part de déterminer la quantité d'oxygène présent à la surface du fer. Le principe de cette méthode est détaillé dans l'annexe B.

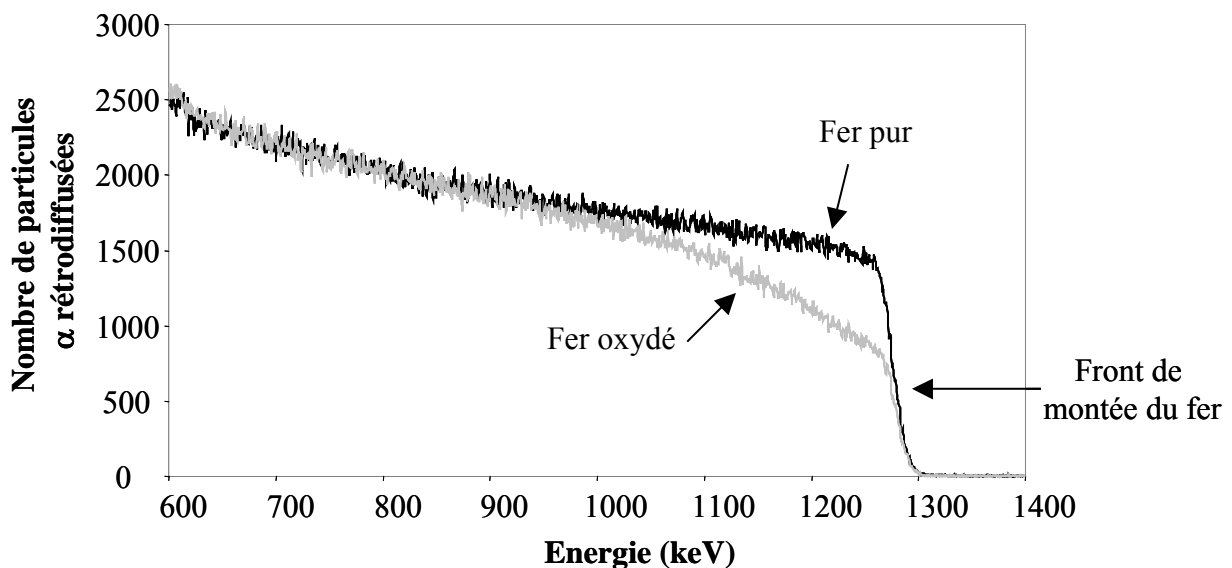
Pour illustration, la figure 3-10 représente un spectre RBS expérimental caractéristique d'un échantillon de fer implanté en euprotium à une énergie de 800 keV et à une dose de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ces conditions d'implantation correspondent à une profondeur moyenne d'implantation de 105 nm. Cette analyse a été effectuée avec des particules  $\alpha$  incidentes de 2,2 MeV.





**Figure 3-10 : Spectre RBS d'un échantillon de fer implanté en europium**

De plus, la figure 3-11 représente deux spectres expérimentaux, obtenus avec une énergie des particules  $\alpha$  incidentes de 1,7 MeV, l'un d'un fer pur et l'autre d'un fer oxydé après une irradiation de 45 minutes en air humide (HR=45%) avec une intensité de 10 nA. Sur le spectre de l'échantillon de fer pur, les particules  $\alpha$  rétrodiffusent sur la surface avec une énergie de 1,28 MeV. Cette énergie correspond au front de montée du fer. Lorsque le fer est oxydé, l'intensité du signal du fer diminue du fait de la présence d'oxygène. L'aire comprise entre le spectre du fer pur et celui du fer oxydé est représentative de la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon. Cette méthode a déjà été utilisée pour des études similaires dans le laboratoire [36].

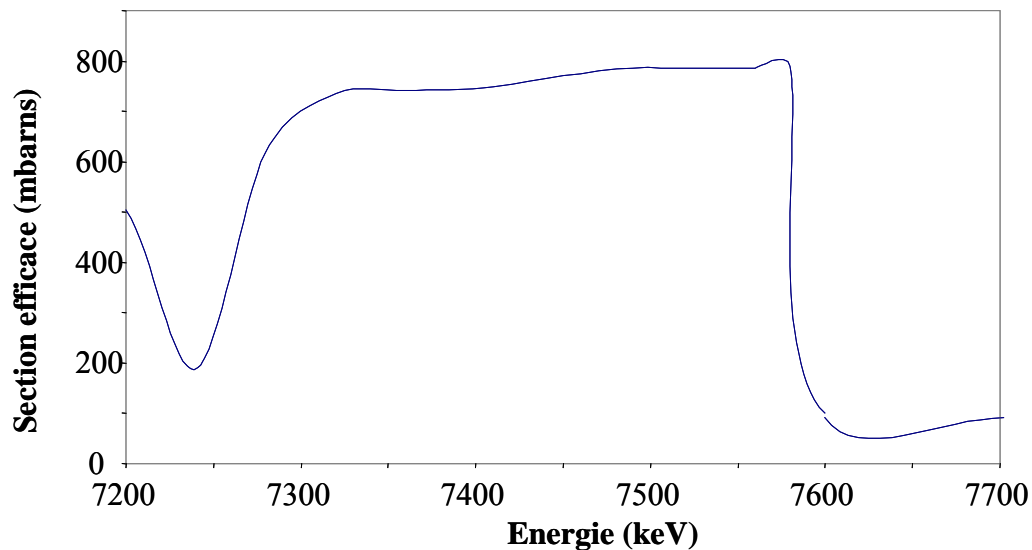


**Figure 3-11 : Spectres RBS de deux échantillons, fer vierge et fer oxydé, après une irradiation de 45 min en air humide (HR=45%) à une intensité de 10 nA**

## ii. La rétrodiffusion résonnante : l'analyse NBS

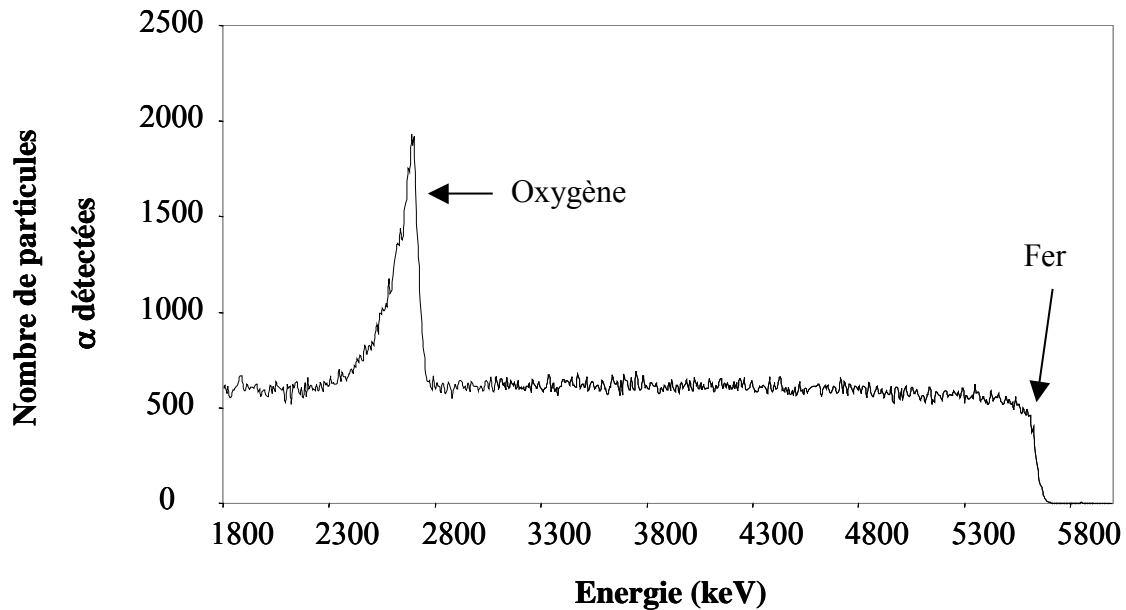
Les analyses RBS réalisées avec des particules  $\alpha$  incidentes d'énergie 1,7 MeV ne permettent pas de visualiser de façon satisfaisante le signal de l'oxygène mais sont simples à mettre en oeuvre. Nous avons donc effectué, en complément de ces analyses, des expériences de rétrodiffusion résonnante avec des particules  $\alpha$  incidentes d'énergie 7,5 MeV. A cette énergie, la section efficace est 140 fois plus grande que celle d'une rétrodiffusion coulombienne.

La fonction d'excitation ( $\sigma = f(E)$ ) de cette réaction est présentée sur la figure 3-12 pour des énergies de particules incidentes comprises entre 7200 et 7700 keV.



**Figure 3-12 : Section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$  en fonction de l'énergie des particules  $\alpha$  incidentes [37]**

La section efficace est quasiment constante entre 7300 et 7580 keV. Ainsi, la quantité totale d'oxygène pourra être déterminée sur une épaisseur de l'ordre de 850 nm de fer en une seule analyse. Ces expériences seront utilisées pour déterminer la quantité totale d'oxygène à la surface du fer. La figure 3-13 illustre un spectre obtenu par cette méthode.



**Figure 3-13 : Spectre expérimental obtenu à l'aide de la réaction  $^{16}\text{O} (\alpha, \alpha) ^{16}\text{O}$  pour des particules  $\alpha$  incidentes de 7,5 MeV sur un échantillon irradié 30 minutes dans l'air avec une humidité relative de 60%**

### III.1.2. La détection des ions de recul : l'analyse ERDA

L'analyse par détection des atomes de recul (ERDA) est utilisée pour le dosage de l'hydrogène. Elle a été initialement mise au point avec un faisceau d'ions lourds incidents ( $^{35}\text{Cl}$  de 30 MeV) [38], et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène principalement à l'aide de faisceaux d'hélium de un à quelques MeV [39].

Son principe de base est la diffusion élastique mais contrairement à la RBS, on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant.

Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  et un atome de la cible  $M_2 < M_1$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie  $E_r$  tel que :

$$E_r = K_r E_0 \text{ où } K_r = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (3.1)$$

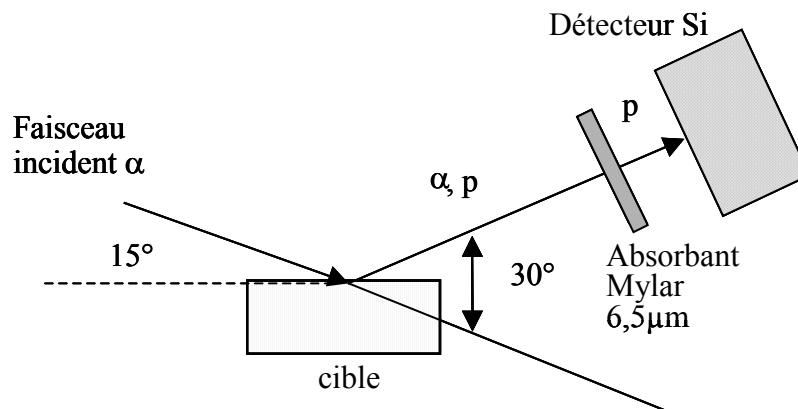
Le terme  $\theta$  correspond à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. L'optimisation des conditions expérimentales, c'est-à-dire l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité, favorise la géométrie pour laquelle l'angle d'incidence est égal à  $75^\circ$  par rapport à la normale à la cible et l'angle de détection est de  $30^\circ$  [40,41].

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident, en heurtant la cible, induit des protons de recul mais surtout un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Il faut séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique. Plusieurs méthodes existent :

- La première consiste à interposer devant le détecteur une feuille mince et homogène (par exemple du teflon ou du mylar) qui permet d'arrêter les particules incidentes diffusées élastiquement tout en laissant passer les protons. Cette méthode d'analyse est sensible. Elle permet la détermination de concentration inférieure à 0,1% atomique. Par contre, sa résolution en profondeur est moyenne du fait de la dispersion en énergie créée par l'absorbant.
- La seconde consiste à utiliser un champ électrostatique et un champ magnétique orienté pour créer deux forces antagonistes. Une équipe du Québec [42] a mis au point une méthode de tri basée sur la technique des filtres électromagnétiques ExB dont la résolution en profondeur est excellente du fait de l'absence de perte d'énergie dans l'absorbant.

Bien que disposant d'un tel filtre, celui-ci n'a pas été choisi pour cette étude car, du fait des analyses électrostatiques et magnétiques, les fentes de définition sont très fines et l'angle solide de détection qui en résulte ne dépasse pas  $10^{-4}$  stéradians. Ce faible angle solide limite la sensibilité à une quantité de l'ordre du pourcent massique.

En raison de sa sensibilité, nous avons choisi la méthode classique de l'absorbant (figure 3-14). L'analyse est effectuée avec des particules  $\alpha$  incidentes ayant une énergie de 1,7 MeV. Un écran de mylar de quelques micromètres permet d'arrêter les particules  $\alpha$  tout en laissant passer les protons d'énergie de recul de 816 keV. Pour des raisons de disponibilité commerciale, une feuille de mylar de  $6,5 \mu\text{m}$  a été choisie (Goodfellow). Dans ces conditions, la résolution en profondeur est de 18 nm à la surface. Afin de s'affranchir d'une mesure complète des sections efficaces à  $30^\circ$ , nous avons opté pour une normalisation utilisant des cibles de SiC hydrogéné (fournies par A. El Khakani de l'INRS de Varennes au Québec) enrichi à 25% atomique d'hydrogène. Cette méthode permet d'extraire immédiatement la teneur en hydrogène de nos échantillons.



**Figure 3-14 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour l'ERDA**

### III.1.3. L'analyse basée sur les réactions nucléaires : la NRA

Généralement, cette technique est exploitée pour l'analyse des éléments légers dans une matrice plus lourde (voir principe dans annexe B). Lors de nos expériences, la NRA a été utilisée pour déterminer d'une part les profils de deutérium qui est un marqueur de l'eau, et

d'autre part les profils d'azote qui est le composant principal de l'air. Il existe deux grandes familles de réactions nucléaires :

- celles dont la section efficace présente un plateau. C'est le cas pour des analyses du deutérium.
- celles dont la section efficace présente une résonance. C'est le cas de l'analyse de l'azote 15.

### **i. Analyse du deutérium**

#### **– Choix de la méthode d'analyse**

Afin de mettre en évidence le rôle de l'hydrogène et notamment du radical HO<sup>•</sup> dans la corrosion du fer sous l'effet de la radiolyse de l'eau, le deutérium a été utilisé comme traceur.

Il a fallu tout d'abord mettre au point une méthode d'analyse du deutérium. Dans la littérature, nous avons trouvé trois réactions nucléaires potentiellement intéressantes :

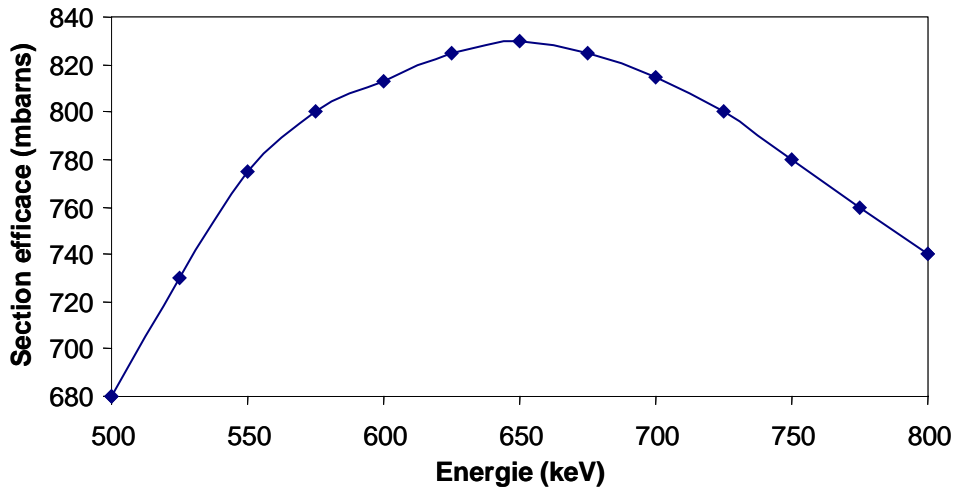
La réaction  $D(d,p)t$  : H. Kudo et al. [43] ont utilisé cette réaction pour déterminer le profil de deutérium dans le titane pendant une irradiation en deutons d'énergie de 130 keV. Ils observent un spectre de protons et ils obtiennent ainsi un profil de deutérium en fonction du temps d'irradiation. La résolution en profondeur varie avec la profondeur : 0,07  $\mu\text{m}$  à la surface et 0,15  $\mu\text{m}$  entre 0,2 et 0,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Toutefois, cette réaction n'a pas été retenue pour nos expériences car elle nécessite la mise en place de moyens de radioprotection vis-à-vis du tritium.

La réaction  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  : W. Möller et F. Besenbacher [44] ont remesuré la section efficace de cette réaction. Le deutérium est implanté dans des échantillons de silicium. L'analyse est faite à deux angles différents 90° et 135° et l'énergie des  $^3\text{He}$  varie de 200 à 2150 keV. M. Wielunski and W. Möller [45] ont profilé le deutérium en détectant en coïncidence les particules  $\alpha$  et les protons. D'après eux, si les particules de  $^3\text{He}$  ont une énergie de 750 keV alors les particules  $\alpha$  émises à un angle de 90° ont une énergie de 3000 keV. Un écran de nickel de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé devant le détecteur des  $\alpha$  afin d'arrêter les  $^3\text{He}$  rétrodiffusés pour ne pas saturer le détecteur.

La réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$  : P.D. Riggs et al. [46] ont utilisé cette réaction nucléaire pour déterminer le coefficient de diffusion de  $\text{D}_2\text{O}$  dans un polymère.

Notre choix s'est porté sur cette dernière réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$ . En effet, le dispositif expérimental du laboratoire est déjà équipé d'un détecteur silicium (100  $\mu\text{m}$ ) pour la détection de particules  $\alpha$ . La chaleur des réactions  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  et  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$  est de 18,35 MeV [47]. La réaction est donc très exoénergétique. W.E. Kunz [47] a montré que la distribution angulaire est isotrope dans le centre de masse dans le domaine d'énergie 100-800 keV.

La section efficace de la réaction en fonction de l'énergie de la particule incidente est donnée dans la référence [48]. La figure 3-15 représente la zone de la section efficace entre 500 et 800 keV.



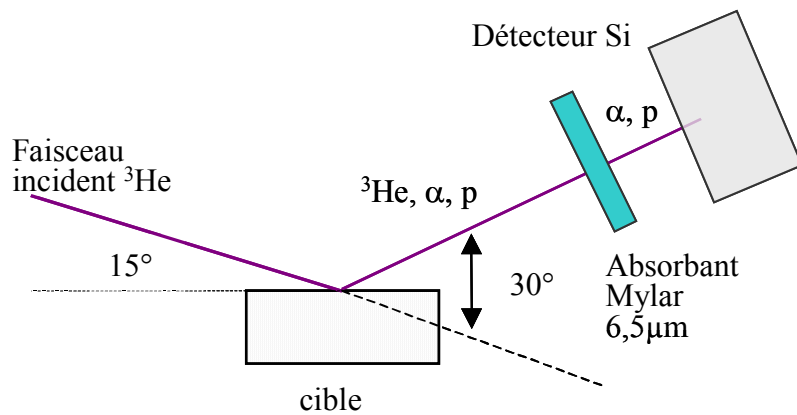
**Figure 3-15 : Section efficace de la réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$  en fonction de l'énergie des particules incidentes  $^3\text{He}$**

Cette figure montre que la section efficace varie peu (environ 20 mbarns) autour du maximum qui se situe à 650 keV. Ainsi, le profil de deutérium en profondeur pourra être obtenu sur une épaisseur de environ 400 nm en effectuant une seule analyse.

Au contact de l'eau, le fer va s'oxyder. Il faut alors tenir compte de la réaction parasite  $^{16}\text{O}(^3\text{He},\alpha)^{15}\text{O}$  susceptible de se produire entre l'oxygène présent dans le fer et les particules  $^3\text{He}$  incidentes. D'après la littérature [48], la chaleur de cette réaction parasite est égale à 4,914 MeV. Elle est donc beaucoup moins énergétique que la réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$ . De plus, sa section efficace est quasiment nulle pour une énergie des  $^3\text{He}$  de 800 keV. Elle est maximum pour une énergie de 2,75 MeV et devient nulle pour des énergies inférieures à 1,6 MeV. Nous allons donc nous placer à une énergie de particules incidentes égale ou inférieure à 1,4 MeV afin de réduire l'interférence avec la réaction sur l'oxygène. Ainsi, seules les particules alpha émises par la réaction sur le deutérium seront détectées.

#### – Mise au point expérimentale de la méthode

Nos expériences sont mises en œuvre dans la géométrie schématisée figure 3-16. Un écran de mylar de 6,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé devant le détecteur afin d'arrêter les particules rétrodiffusées d'hélium 3.



**Figure 3-16 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour la réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$**

La normalisation de la méthode a été effectuée à l'aide d'une cible étalon de silicium fournie par D. Jalabert du CEA-Grenoble. Le silicium est recouvert d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm et implantée en deutérium à une dose de  $10^{17}$  at.cm<sup>2</sup> à une profondeur moyenne d'implantation de 270 nm. Le deutérium est un élément léger qui a tendance à migrer hors de l'échantillon à température ambiante. Dans la cible de silicium, le deutérium est retenu par la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et ne migre pas jusqu'à la surface (l'analyse de cette cible est détaillée dans l'annexe B).

Les échantillons de fer irradiés en contact avec de l'eau lourde présentant du deutérium seulement en extrême surface, les analyses seront effectuées à une énergie proche de celle correspondant au maximum de la section efficace. L'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL permet d'obtenir une énergie minimale de 800 keV avec une focalisation convenable pour l'analyse. C'est donc à cette énergie que les échantillons de fer seront analysés.

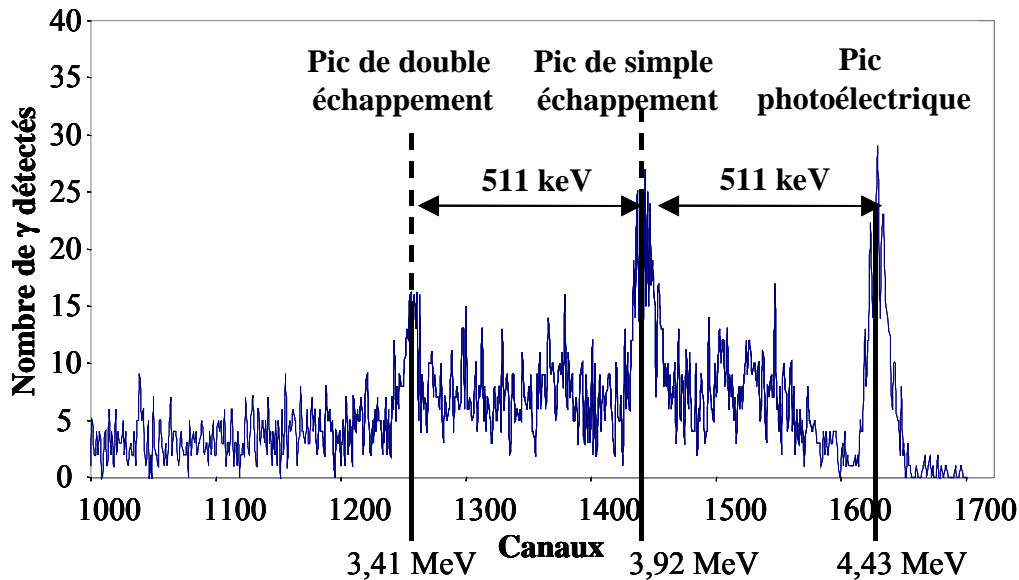
## ii. Analyse de l'azote

Afin de mettre en évidence une éventuelle influence de l'azote lors de la radiolyse de l'air, des irradiations ont été effectuées dans un milieu gazeux enrichi en azote 15. Nous avons déterminé le profil de concentration de  $^{15}\text{N}$  en surface du fer par la réaction nucléaire résonante  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  [49].

Cette réaction présente plusieurs résonances fines dont l'une à 897 keV de largeur 1,7 keV. Le principe de l'utilisation d'une telle résonance est le suivant. Soit  $E_R$  l'énergie de la résonance et soit  $E_p$  l'énergie des protons incidents :

- lorsque  $E_p$  est inférieure à  $E_R$ , l'énergie des protons n'est pas suffisante pour que la réaction ait lieu,
- lorsque  $E_p$  est égale à  $E_R$ , la réaction se produit en surface de la cible,
- lorsque  $E_p$  est supérieure à  $E_R$ , les protons perdent progressivement leur énergie dans le matériau par interaction avec les électrons des atomes de la cible. Ils atteignent l'énergie de la résonance à une profondeur  $x$  où se produit la réaction.

Le carbone 12 se désexcite en émettant des  $\gamma$  d'énergie 4,43 MeV. Ces  $\gamma$  sont collectés par un détecteur germanium. Ils donnent lieu à une structure constituée de trois pics : le pic photoélectrique à 4,43 MeV et les pics de simple et de double échappement à 3,92 MeV et 3,41 MeV. Nous intégrons pour chaque pas d'énergie incidente, la somme sous ces trois pics. La figure 3-17 représente un spectre expérimental présentant les trois pics.



**Figure 3-17 : Spectre  $\gamma$  de la réaction nucléaire  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  obtenu pour des protons incidents de 900 keV sur une cible étalon de TiN**

L'intensité du signal reçu est proportionnelle à la concentration en azote 15 à la profondeur  $x$  où a lieu la réaction. Ainsi, en faisant varier l'énergie des protons par pas de 2 keV, il est possible de reconstituer la distribution d'azote à la surface. L'étalonnage en concentration a été réalisé grâce à une cible étalon de TiN. L'azote naturel est enrichi à 0,36% en azote 15. La cible de TiN contient donc 0,18% atomique d'azote 15.

## III.2. Analyses complémentaires

Des analyses physico-chimiques et structurales complémentaires ont été effectuées afin de caractériser la surface du fer. Il s'agit de la Diffraction de Rayons X (DRX), de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et de la diffraction d'électrons. De plus, des images de la surface ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, les analyses de la solution ont été réalisées pour déterminer les concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Les principes détaillés de ces méthodes sont reportés dans l'annexe C.

### III.2.1. Analyse DRX

Les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées au centre de diffraction de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Elles nous ont permis, dans le cas des échantillons



irradiés en atmosphère humide, de caractériser la couche d'oxyde formée à la surface du fer, ainsi que d'identifier l'évolution de cet oxyde en fonction par exemple des différentes intensités du faisceau de protons.

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon est posé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire  $2\theta$  avec le détecteur. L'appareil utilisé ici est un diffractomètre Siemens D500 équipé d'une anode de cuivre et fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ).

### **III.2.2. Analyse XPS**

Les analyses XPS ont été réalisées par Science et Surface à Ecully. Elles ont permis de déterminer le degré d'oxydation du fer ainsi que les phases formées, par exemple pour les échantillons irradiés en air humide à différentes humidités relatives.

La spectroscopie XPS donne des informations sur l'état chimique et les liaisons chimiques d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection de photoélectrons générés par le bombardement de l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques. La profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm (environ 3 à 5 nm) et l'aire analysée est environ de 300  $\mu\text{m}$  par 1200  $\mu\text{m}$ .

### **III.2.3. MEB et EDX**

Les analyses MEB et EDX ont été réalisées au Centre Technologique de Microstructures par A. Perrat-Mabilon. Des électrons primaires de 15 keV ont été utilisés pour nos analyses. La profondeur caractéristique pour ces énergies est le micromètre, et le volume total concerné est estimé à 1  $\mu\text{m}^3$ . Ce volume est généralement représenté par une poire située en dessous de l'impact du faisceau qui présente une section submicronique.

Pour notre étude, le MEB a été utilisé pour obtenir des images de la surface des échantillons après altération. Les analyses X ont permis de déterminer les éléments présents à la surface du fer et donc qui ont participé à la corrosion.

### **III.2.4. Diffraction électronique**

Les analyses en diffraction électronique ont été réalisées par C. Esnouf au Centre LYonnais de Microscopie Electronique (CLYME) à l'INSA de Lyon. Elles ont permis de mettre en évidence différentes structures cristallines pour un échantillon irradié en air humide. L'appareil utilisé ici est un microscope électronique à transmission modèle JEOL 200 CX, les conditions de travail sont les suivantes :

- énergie des électrons : 200 kV
- longueur de caméra : 80 cm.

### III.2.5. Analyses de la solution

L'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par polarographie impulsionnelle différentielle a été mise en œuvre au laboratoire d'électrochimie analytique de l'Université Claude Bernard Lyon 1 [50] en collaboration avec O. Vittori. L'eau a été analysée afin de déterminer les concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit lors de la radiolyse.

Cette technique nécessite l'emploi d'un polarographe couplé à un système d'enregistrement. Dans la cellule, trois électrodes sont utilisées : l'électrode de référence qui est une électrode au calomel saturé, la contre électrode qui est constituée d'un fil de platine et l'électrode de travail qui est une goutte de mercure. Cette goutte est délivrée grâce à un capillaire de diamètre 20 à 40  $\mu\text{m}$ . Un marteau permet de faire tomber la goutte de mercure toutes les 2 secondes. C'est une méthode dite de « pas par pas ». Le balayage en tension se fait entre  $-0,2$  et  $-1,5$  V avec une vitesse de  $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les expériences se font dans un milieu de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl. Le courant mesuré est proportionnel à la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il est à noter que l'oxygène dissous dans l'eau peut créer du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et donc interférer dans les mesures. Les analyses se font donc en milieu désaéré.

De plus, certaines solutions ont été analysées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize. La spéciation  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  a permis de déterminer les concentrations respectives concernant ces deux éléments dans l'eau.

Dans les deux chapitres suivants, les résultats seront présentés : l'étude de la corrosion atmosphérique du fer sous irradiation et l'étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer.

# Chapitre 4 : Etude des effets d'irradiation sur la corrosion du fer à l'interface gaz/fer

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats relatifs à la corrosion du fer à l'interface gaz/fer sous irradiation. Toutes les expériences de ce chapitre ont été effectuées sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. En effet, le contrôle de la nature et de l'humidité relative du gaz a été optimisé sur cette voie. Tout d'abord, nous présenterons les échantillons de fer utilisés. Puis nous exposerons les résultats expérimentaux. Nous avons en effet fait varier un certain nombre de paramètres (intensité du faisceau de protons, nature du gaz, humidité relative du gaz).

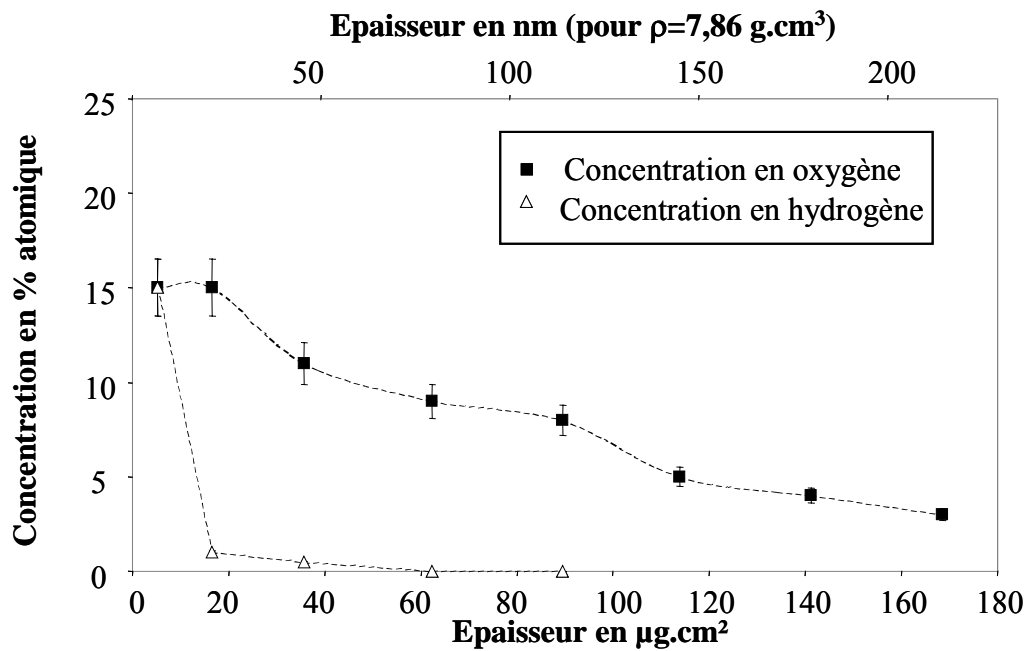
## I. Caractérisation des échantillons de fer

Les échantillons de fer sont purs à 99,85% et se présentent sous la forme de disques de 25 mm de diamètre. Nous avons choisi des échantillons d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  afin que le faisceau de protons puisse traverser la feuille de fer et s'arrêter dans l'eau. Dans le gaz, à l'énergie choisie, le pouvoir d'arrêt des protons est de type électronique (le TEL des protons de 3 MeV dans l'air est de  $0,3 \times 10^{-2} \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ).

Il est impossible ici de polir les échantillons à cause de leur petite épaisseur. Ces derniers sont alors seulement dégraissés par un rinçage à l'éthanol absolu avant chaque irradiation. La surface de ces échantillons, avant tout traitement, a été caractérisée d'une part par méthodes nucléaires d'analyse (RBS, ERDA) et d'autre part par diffraction de rayons X.

### I.1. Analyses élémentaires

Les concentrations en oxygène et en hydrogène du fer ont été déterminées respectivement par RBS et ERDA. Les spectres expérimentaux sont ajustés avec le programme SIMNRA pour obtenir le profil de concentration en oxygène et en hydrogène en fonction de la profondeur. La figure 4-1 représente les profils d'hydrogène et d'oxygène obtenus sur un échantillon de fer initial, c'est-à-dire avant tout traitement.



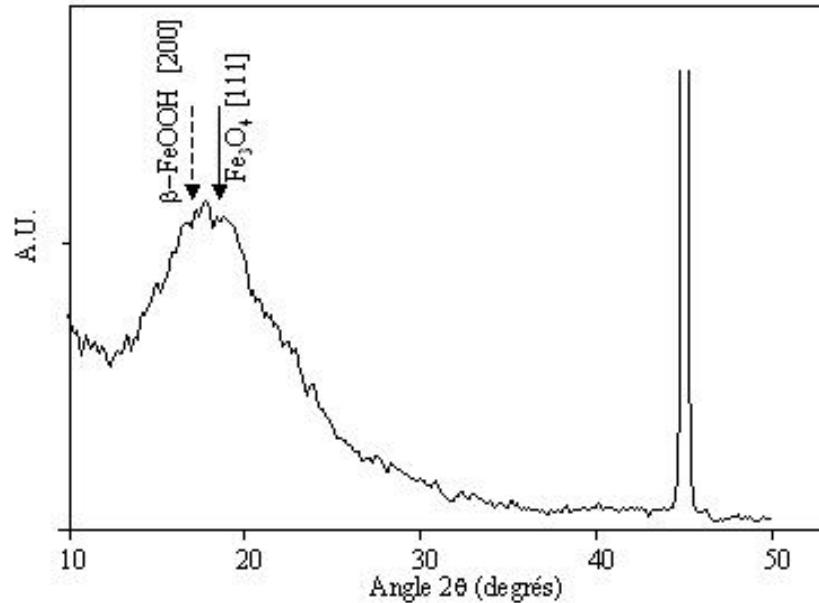
**Figure 4-1 : Profils d'oxygène et d'hydrogène pour le fer initial**

Nous constatons la présence d'oxygène à la surface du fer sur les 200 premiers nanomètres. La concentration est maximum en extrême surface et est égale à 15% atomique, puis elle décroît rapidement. L'oxygène présent à la surface provient certainement d'une oxydation lors de l'élaboration de l'échantillon. En effet, pour obtenir une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  de façon homogène, les échantillons de fer sont successivement laminés et recuits, favorisant la formation d'un oxyde de surface.

Le profil de concentration en hydrogène montre un pic de surface que l'on attribue à une contamination classique.

## I.2. Caractérisation de la structure

L'échantillon de fer initial est analysé par diffraction de rayons X afin de caractériser l'oxyde présent en surface. La figure 4-2 représente le spectre obtenu.



**Figure 4-2 : Spectre DRX d'un échantillon de fer initial**

Le spectre présente une raie très large centrée sur l'angle  $2\theta$  de  $18^\circ$ , ce qui suggère une structure microcristallisée. Il est très difficile d'attribuer une raie aussi large à un oxyde précis. De plus, l'échantillon étant laminé, certains plans pourraient être présents de façon préférentielle, la surface étant alors orientée. Cependant, d'après les fiches de l'« International Center for Diffraction Data » [51], les raies détectées à cet angle peuvent être attribuées à des oxydes et hydroxydes de fer telles que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{FeOOH}$ .

Ces caractérisations montrent que les échantillons de fer présentent une couche oxydée que nous nommerons par la suite couche de passivation.

## **II. Caractérisation de la corrosion du fer en fonction de l'intensité du faisceau à l'interface air humide/fer avec une humidité relative de 45%**

Ce paragraphe traite des expériences réalisées à l'air ambiant. L'humidité relative (HR) a été mesurée et est égale à 45%. L'intensité du faisceau de protons a été variée de 5 à 30 nA et pour chaque intensité, plusieurs temps d'irradiation ont été effectués (de 5 à 90 min). Après une présentation du dispositif expérimental de la mesure de l'humidité relative, nous présentons tout d'abord les résultats liés à l'analyse élémentaire des surfaces de fer en fonction des différentes conditions d'irradiations. Nous essayons par la suite de corréler les résultats obtenus à la caractérisation physico-chimique de la surface du fer. Enfin, nous déduisons des résultats un modèle cinétique de corrosion du fer.

## II.1. Mesure de l'humidité relative

Les expériences ont été réalisées avec une circulation d'air ambiant. Le débit d'air est resté constant pendant l'irradiation grâce à une pompe péristaltique. Il a été contrôlé à l'aide d'un bulleur et vaut environ  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . La température et l'humidité relative ont été mesurées grâce à un hygromètre placé à la sortie du bulleur. Le bulleur est rempli partiellement par de l'huile pour ne pas rajouter de l'humidité dans l'air mesuré. La figure 4-3 représente un schéma du système de mesure de l'humidité relative.

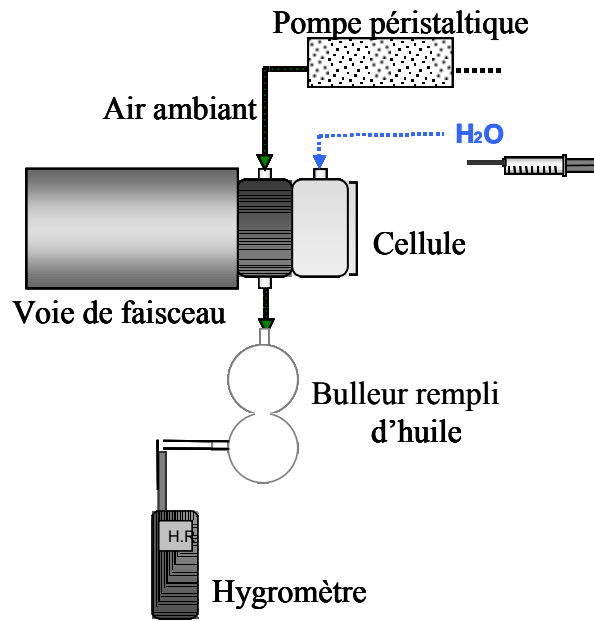


Figure 4-3 : Schéma du système de mesure du flux de gaz et de l'humidité relative du gaz

## II.2. Caractérisation élémentaire de la couche corrodée du fer par méthodes nucléaires

Dans un premier temps, nous allons réaliser un bilan des espèces jouant un rôle dans la corrosion du fer sous irradiation. Puis, nous verrons l'influence de l'intensité du faisceau de protons sur la corrosion du fer.

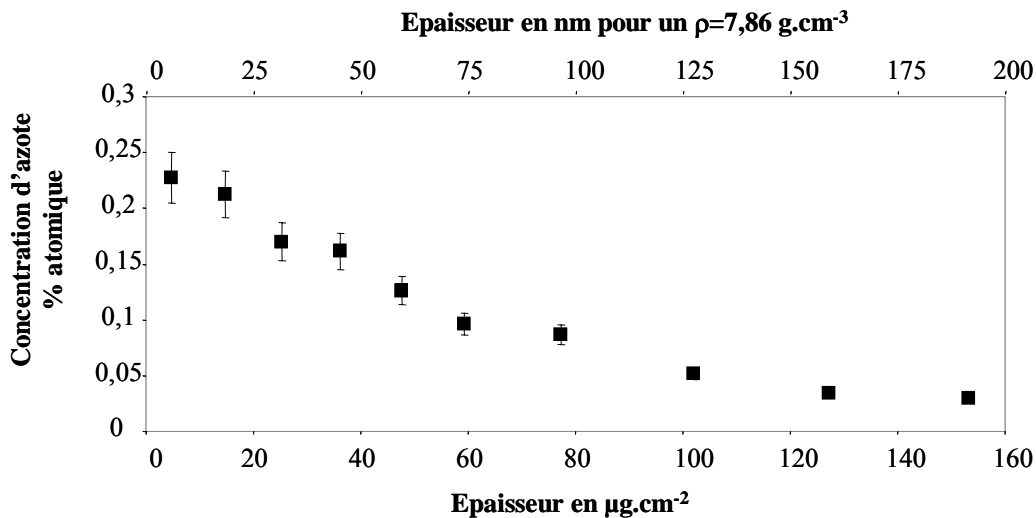
### II.2.1. Bilan des espèces qui participent à la corrosion : azote, oxygène et hydrogène

Afin de réaliser un bilan des éléments légers susceptibles de corroder le fer, nous avons fixé le paramètre intensité du faisceau et avons choisi une valeur de 10 nA.

### i. L'azote

L'analyse par microsonde électronique d'un échantillon de fer irradié en contact avec de l'air à 45% d'humidité présente les pics caractéristiques de l'oxygène et du fer, mais pas ceux de l'azote. Cependant, cette technique sonde une épaisseur importante d'environ 1  $\mu\text{m}$ . L'azote pourrait être fixé seulement à l'extrême surface et le signal détecté serait noyé dans le bruit de fond. Afin de mettre en évidence un éventuel rôle de l'azote à la surface du fer, une irradiation en milieu azote a été effectuée (enrichi en  $^{15}\text{N}$  à 99%). L'humidité relative a été fixée à 45%. L'irradiation a duré 45 minutes.

Après l'irradiation, l'échantillon a été analysé par la réaction nucléaire  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . Lors de l'analyse, l'énergie des protons incidents a été variée de 890 à 922 keV par pas de 2 keV, nous permettant ainsi de sonder une épaisseur de  $160 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La figure 4-4 présente le profil expérimental d'azote déduit de l'analyse :

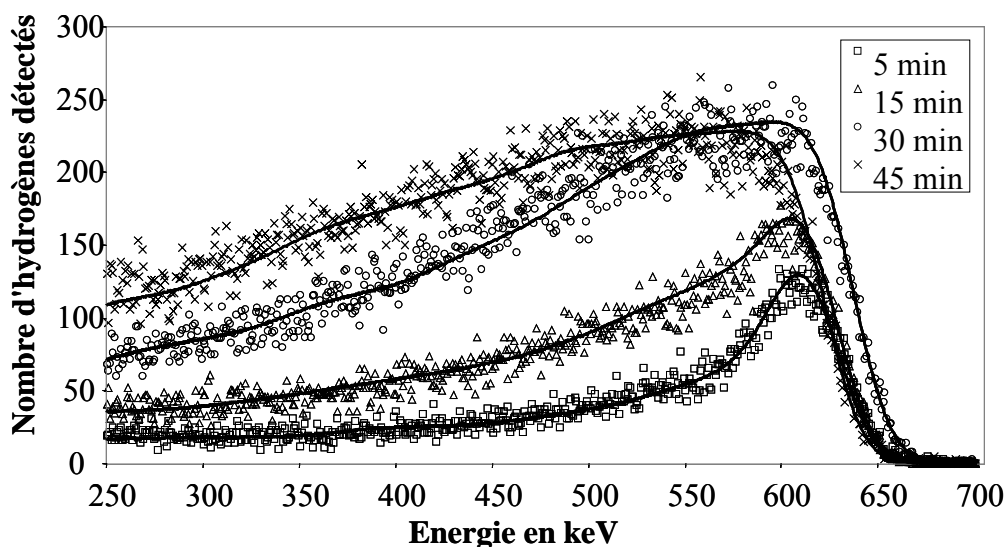


**Figure 4-4 : Profil de l'azote 15 obtenu par réaction nucléaire sur un échantillon de fer irradié 45 minutes en milieu  $^{15}\text{N}$  humide avec un HR de 45%**

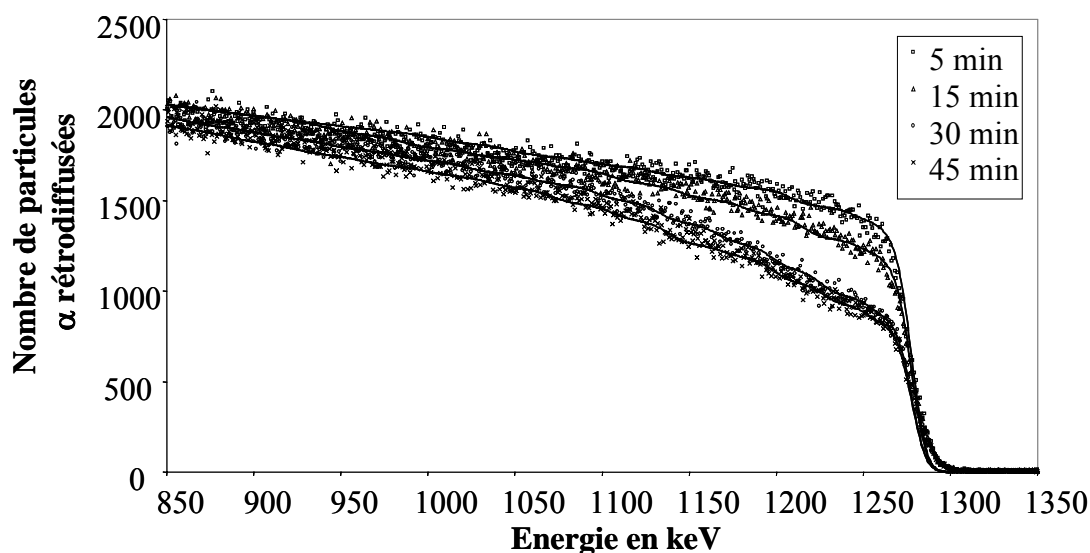
Le profil de distribution en profondeur présente un maximum de concentration de 0,23% atomique en extrême surface. La concentration diminue avec la profondeur. L'azote est présent seulement sur une profondeur d'environ 200 nm et à une concentration très faible (0,05% atomique à 200 nm). On peut donc considérer qu'il ne joue pas de rôle sur la corrosion du fer et sera négligé lors des prochaines analyses.

### ii. L'hydrogène et l'oxygène

Les figures 4-5 et 4-6 représentent les spectres expérimentaux obtenus sur les échantillons irradiés respectivement par ERDA et RBS à 1,7 MeV en fonction du temps d'irradiation.



**Figure 4-5 : Spectres ERDA: les traits pleins représentent les spectres simulés et les symboles correspondent aux points expérimentaux**

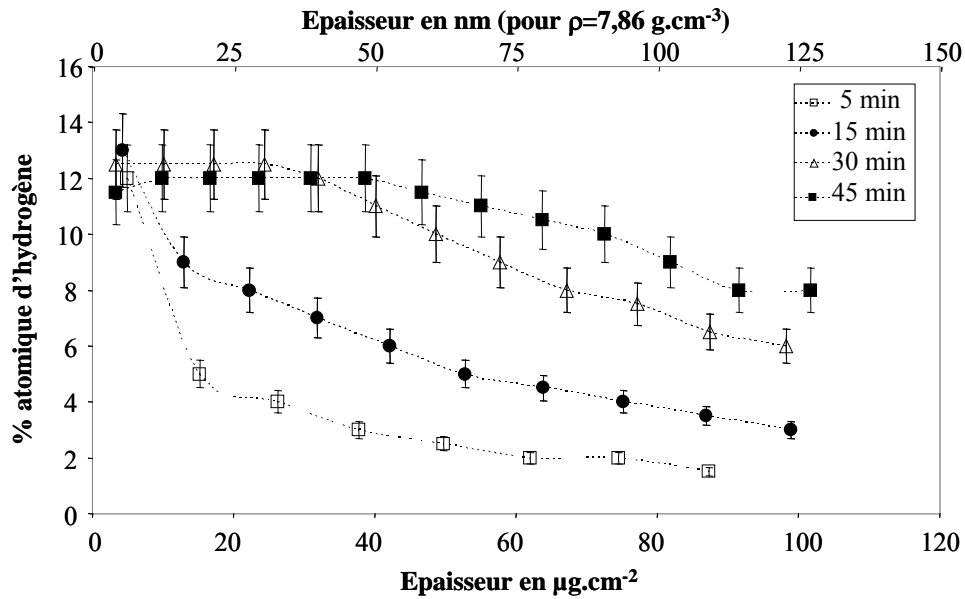


**Figure 4-6 : Spectres RBS : les traits pleins représentent les spectres simulés et les symboles correspondent aux points expérimentaux**

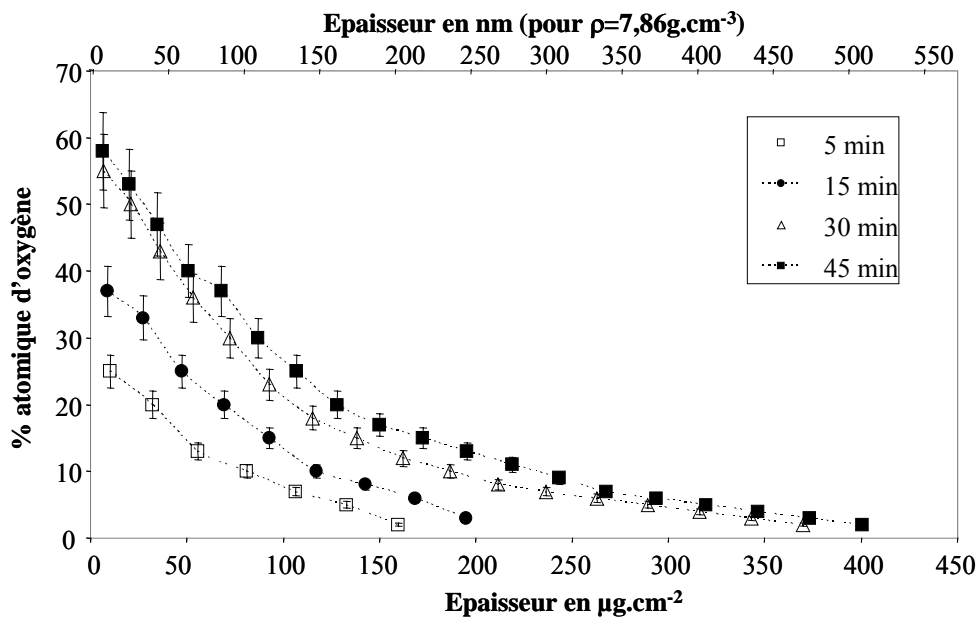
A partir des spectres expérimentaux et en utilisant le programme SIMNRA, nous déterminons les profils de concentration des différents éléments (O, H et Fe) en fonction de la profondeur. L'incertitude sur la concentration prend en compte les erreurs dues à la statistique lors de la mesure et l'erreur commise lors de l'ajustement. Nous estimons l'erreur sur la concentration à  $\pm 10\%$ . Nous effectuons plusieurs itérations dans les ajustements afin de tenir compte des concentrations en oxygène et en fer obtenues par RBS, et des concentrations en hydrogène obtenues par ERDA, en négligeant la concentration d'azote. Toutefois, l'épaisseur analysée en ERDA est inférieure à celle analysée en RBS. Nous faisons donc l'hypothèse que la concentration en hydrogène est constante au delà de l'épaisseur analysée. Les figures 4-7 et



4-8 représentent respectivement les profils de distributions d'hydrogène et d'oxygène pour chaque temps d'irradiation.



**Figure 4-7 : Profils de distribution de l'hydrogène pour le fer irradié à l'air (HR=45%) avec une intensité de 10 nA pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'œil**



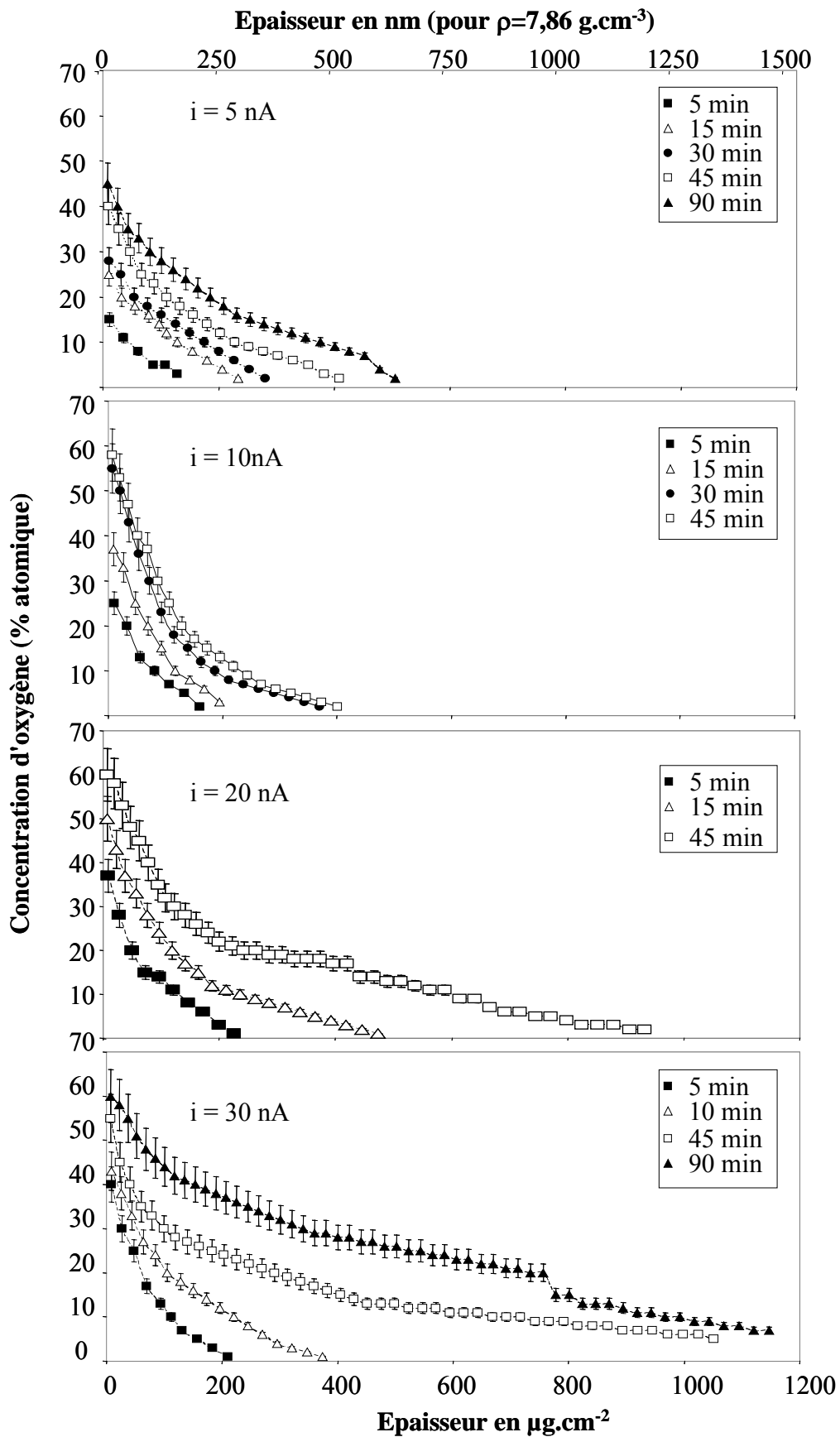
**Figure 4-8 : Profils de distribution de l'oxygène pour le fer irradié à l'air (HR=45%) avec une intensité de 10 nA pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'œil.**

Les profils d'hydrogène montrent que la concentration à la surface est constante quel que soit le temps d'irradiation (autour de 13% atomique). Et, elle demeure assez élevée jusqu'à  $100 \mu\text{g.cm}^{-2}$  qui est l'épaisseur maximum analysée.

En ce qui concerne les profils d'oxygène, on constate que plus le temps d'irradiation est long, plus la concentration d'oxygène à la surface augmente (de 28 à 60% atomique). De plus, l'épaisseur de la couche oxydée augmente avec le temps d'irradiation, par exemple, l'oxydation est obtenue jusqu'à  $160 \mu\text{g.cm}^{-2}$  sur l'échantillon irradié 5 minutes et de  $400 \mu\text{g.cm}^{-2}$  pour l'échantillon irradié 45 minutes.

### **II.2.2. Influence de l'intensité du faisceau de protons sur la corrosion du fer**

Les irradiations ont été effectuées à l'air ambiant à différentes intensités : 5, 10, 20 et 30 nA. Les temps d'irradiation ont été fixés dans une gamme allant de 5 à 90 minutes. Les figures 4-9 et 4-10 présentent respectivement les profils d'oxygène et d'hydrogène effectués après irradiation. Certaines analyses RBS ont été réalisées à 3 MeV afin d'analyser toute l'épaisseur oxydée.



**Figure 4-9 : Profils de distribution de l'oxygène obtenus pour plusieurs intensités et pour différents temps d'irradiation**

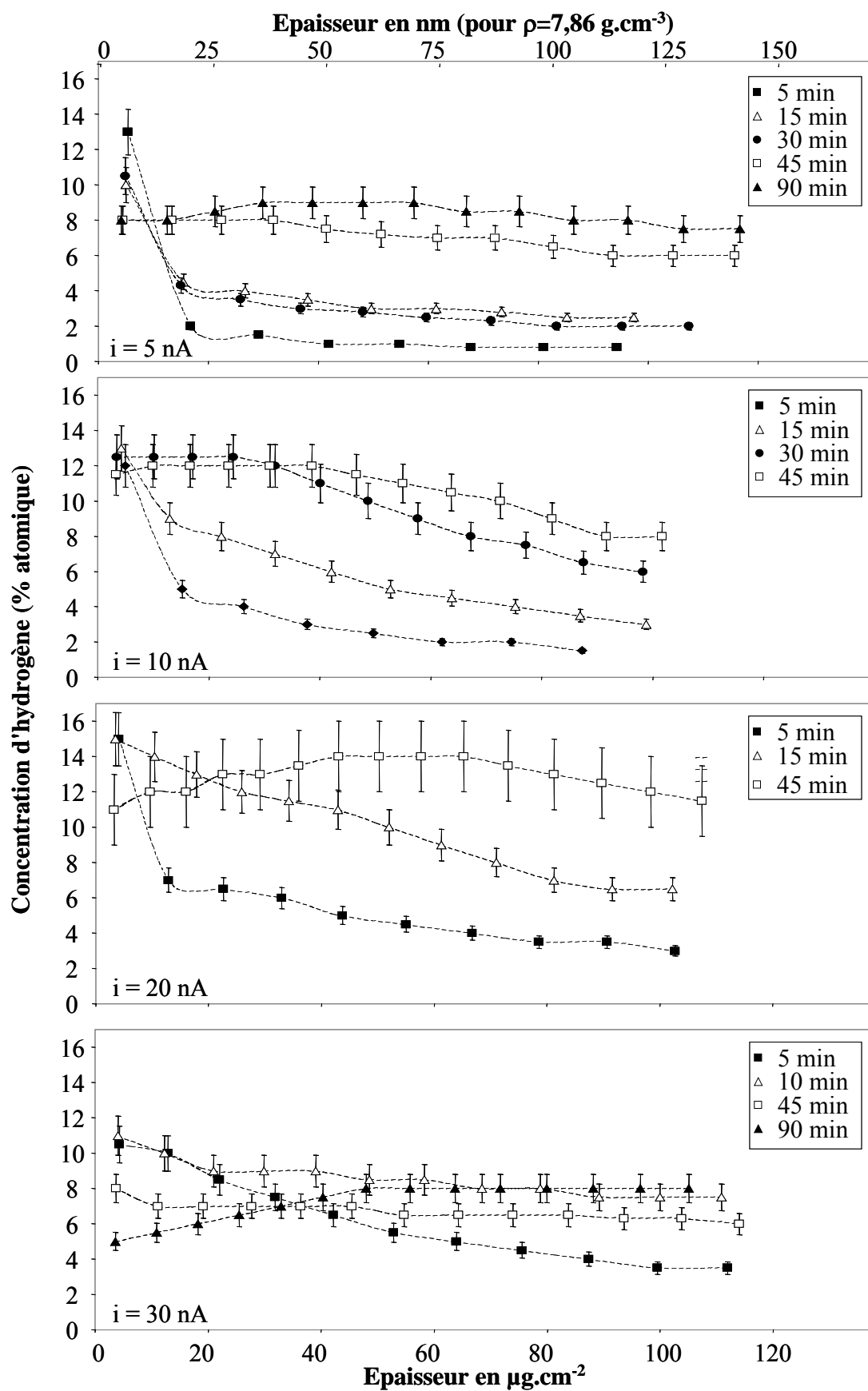


Figure 4-10 : Profils de distribution de l'hydrogène obtenus pour plusieurs intensités et pour différents temps d'irradiation. Les pointillés servent à guider l'oeil.

La figure 4-9 montre que pour une intensité donnée, la quantité d'oxygène à la surface ainsi que l'épaisseur oxydée augmentent avec le temps d'irradiation. Par exemple, pour 5 nA, la concentration d'oxygène à la surface est de 18% et l'épaisseur oxydée est de 200 nm pour 5 minutes d'irradiation alors que pour 90 minutes d'irradiation, la concentration d'oxygène à la surface est de 45% et l'épaisseur oxydée de 600 nm.

De même, pour une intensité donnée, la figure 4-10 indique que la concentration en profondeur d'hydrogène augmente avec le temps d'irradiation. Par exemple, pour 5 nA, après 5 minutes d'irradiation, la concentration à la profondeur de 100 nm est de 1% alors qu'après 90 minutes, elle est de 8% atomique. Il est à noter une particularité pour 30 nA : une saturation de la concentration en hydrogène semble se produire quel que soit le temps d'irradiation.

De plus, il est clair que l'épaisseur oxydée croît significativement avec l'intensité. Par exemple, pour un temps d'irradiation de 90 minutes, l'épaisseur oxydée est de 600 nm à 5 nA et de 1400 nm à 30 nA. En ce qui concerne l'hydrogène, on ne peut pas analyser toute l'épaisseur hydrogénée. Toutefois, la concentration d'hydrogène sur l'épaisseur analysée augmente avec l'intensité jusqu'à 20 nA, et diminue pour 30 nA.

Nous allons maintenant réaliser une approche qualitative des rapports des concentrations en oxygène et en fer ( $[O]/[Fe]$ ) et des concentrations en hydrogène et en oxygène  $[H]/[O]$  afin d'évaluer les produits formés à la surface du fer.

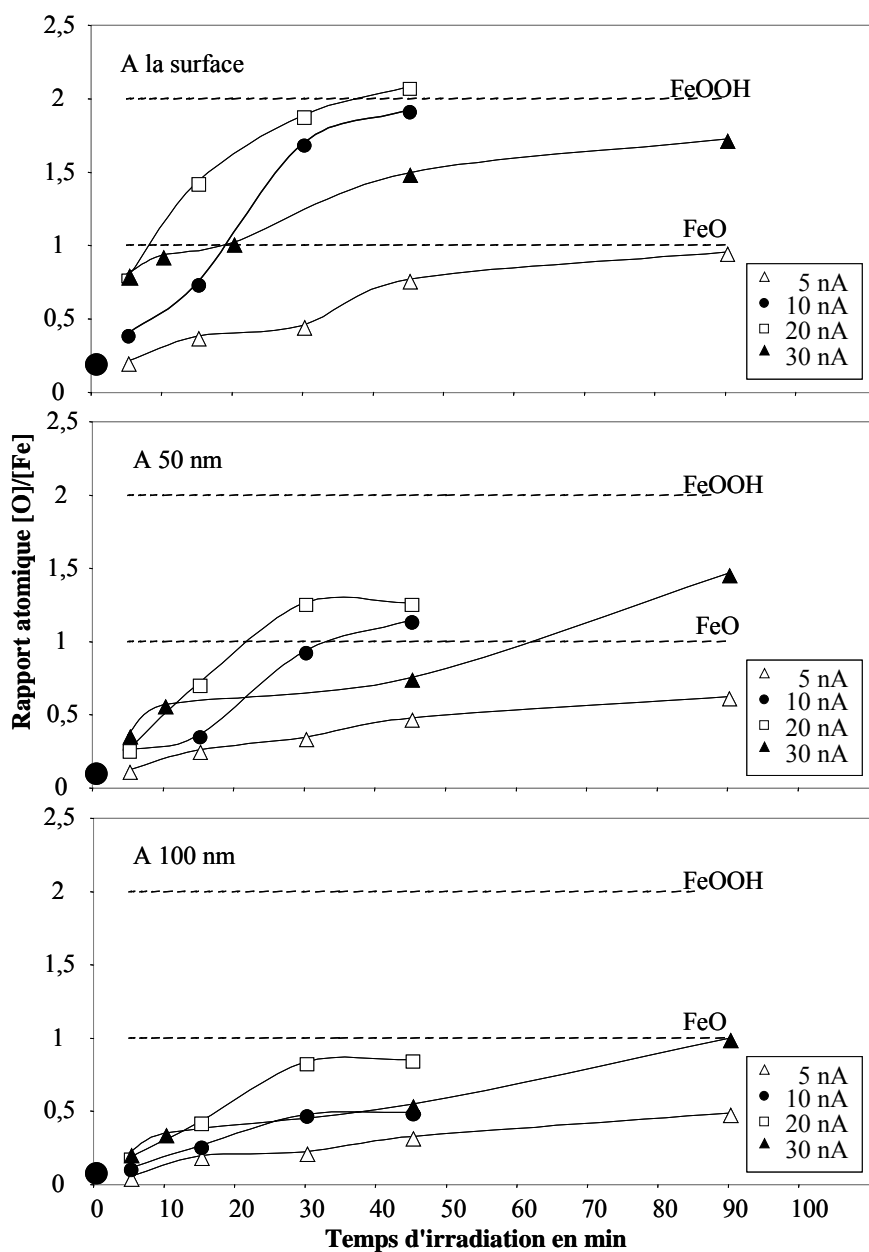
### **II.3. Approche qualitative de l'évolution des rapports $[O]/[Fe]$ et $[H]/[O]$ en fonction du temps d'irradiation**

Avant toute caractérisation du solide par des méthodes physico-chimiques et structurales, nous avons adopté une approche très qualitative. Elle consiste à comparer les rapports de concentrations atomiques  $[O]/[Fe]$  déterminées expérimentalement, en fonction du temps d'irradiation et à différentes profondeurs, aux rapports de concentration théoriques de FeO et de FeOOH. En effet, ces deux phases représentent les rapports  $[O]/[Fe]$  extrêmes pour tous les oxydes et hydroxydes de fer.

A partir des concentrations d'oxygène et de fer obtenues et présentées sur la figure 4-9, le rapport  $[O]/[Fe]$  a pu être calculé à différentes profondeurs :

- à la surface,
- à une profondeur de 50 nm en supposant une masse volumique de  $7,86 \text{ g.cm}^{-3}$ ,
- à une profondeur de 100 nm en supposant un  $\rho$  de  $7,86 \text{ g.cm}^{-3}$ .

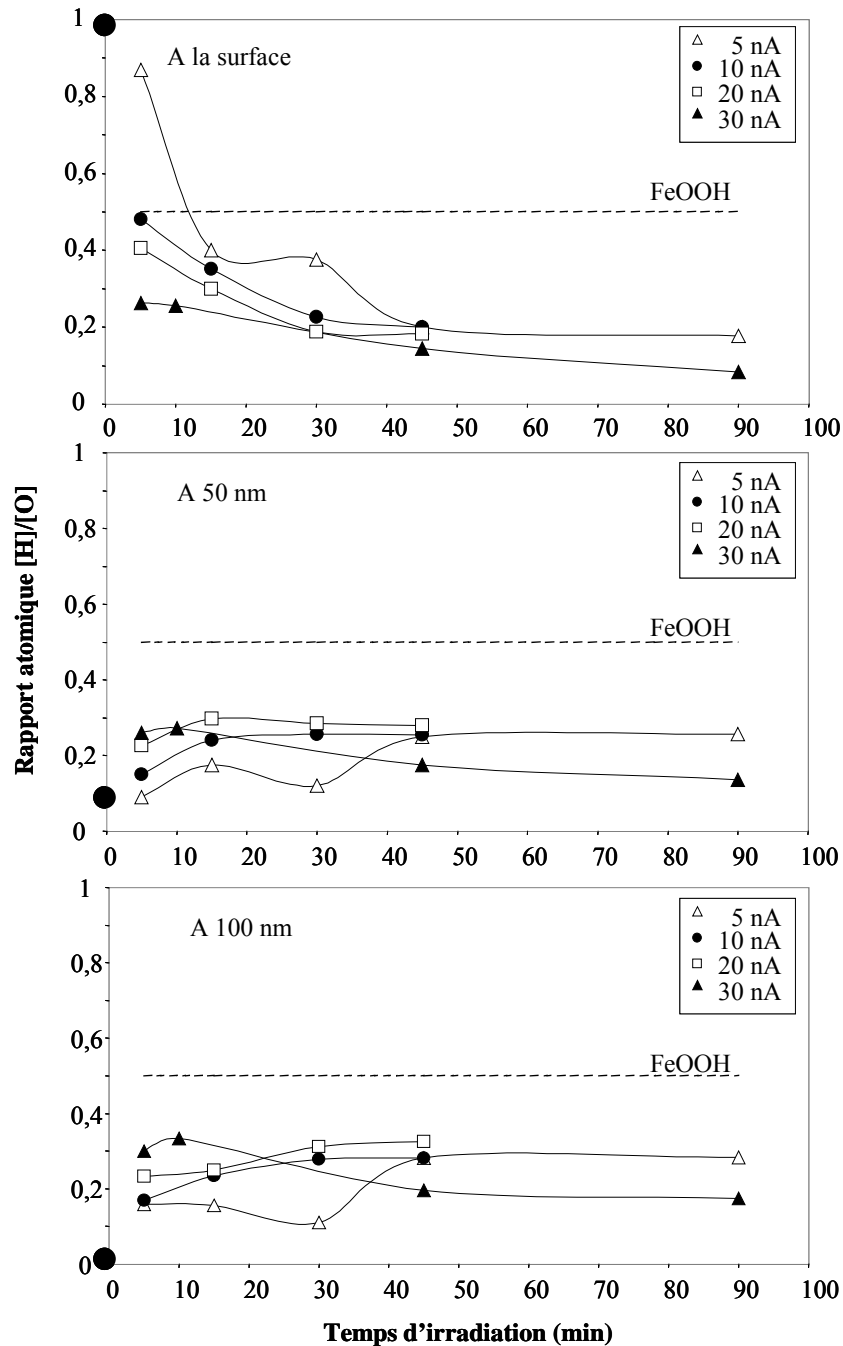
Les temps d'irradiation sont compris entre 5 et 90 minutes, ceci pour les différentes intensités de 5, 10, 20 et 30 nA. La figure 4-11 rassemble les résultats obtenus.



**Figure 4-11 : Rapport [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons. Le point noir est représentatif du fer initial.**

Pour les intensités de 10, 20 et 30 nA, les résultats montrent qu'à la surface, le rapport [O]/[Fe] tend vers celui de FeOOH, alors qu'à 50 nm, le rapport [O]/[Fe] est compris entre celui de FeO et celui de FeOOH. Enfin, à 100 nm, il est en dessous de celui de FeO. Pour une intensité de 5 nA, le rapport [O]/[Fe] est toujours en dessous de FeO.

De même que précédemment, une comparaison des rapports de concentrations atomiques [H]/[O] a été effectuée avec le rapport théorique de FeOOH en fonction du temps d'irradiation et à différentes profondeurs. La figure 4-12 rassemble les résultats obtenus.



**Figure 4-12 : Rapports  $[H]/[O]$  en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons. Le point noir est représentatif du fer initial.**

Pour toutes les intensités, nous constatons que le rapport  $[H]/[O]$  est d'environ 0,2 quelle que soit la profondeur. Il est à noter que ce rapport est toujours inférieur à celui de FeOOH.

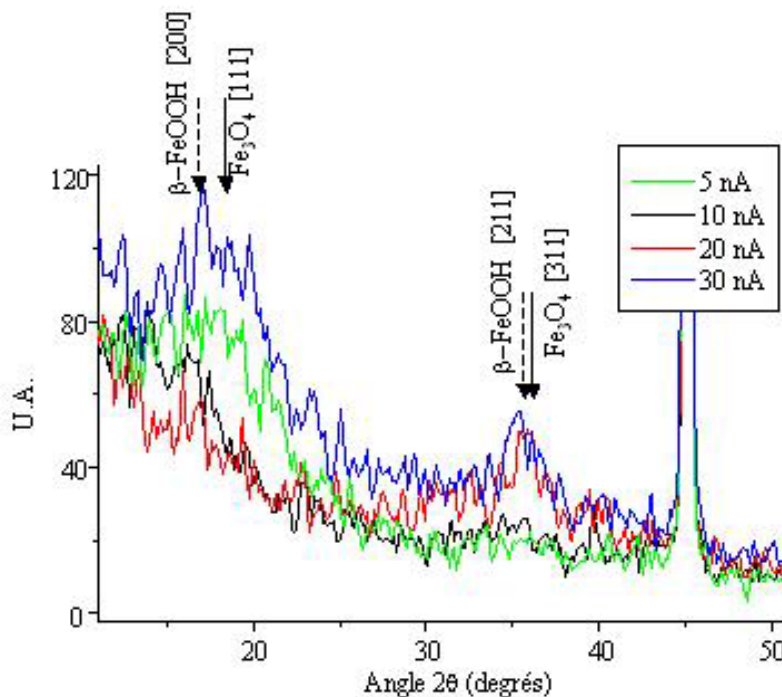
Cette approche qualitative semble indiquer la présence simultanée d'oxydes et d'hydroxydes de fer dans la couche corrodée. Ceci est en accord avec la référence [31] qui présente la couche de rouille formée sans irradiation comme un mélange de différents oxydes et hydroxydes de fer.

Après avoir déterminé les concentrations d'oxygène et d'hydrogène, il est nécessaire de caractériser la structure cristallographique des oxydes formés lors des différentes irradiations. Des analyses des surfaces en diffraction de rayons X ont donc été effectuées.

## II.4. Caractérisations physico-chimiques et structurales de la surface de fer

### II.4.1. Etude cristallographique par diffraction de rayons X

Les échantillons irradiés pendant 45 minutes dans l'air (HR=45%) avec des intensités différentes ont été analysés en DRX. La figure 4-13 présente les résultats obtenus pour les différentes intensités d'irradiation : 5, 10, 20 et 30 nA.



**Figure 4-13 : Spectres DRX des échantillons irradiés 45 minutes dans l'air pour les intensités 5, 10, 20 et 30 nA**

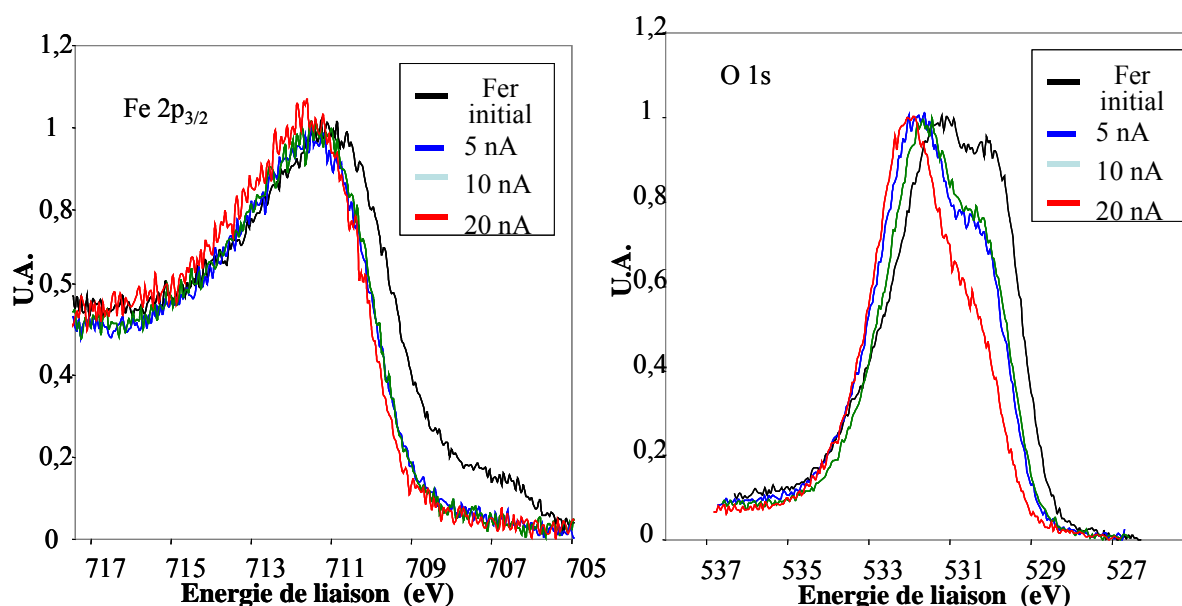
La largeur des raies obtenues traduit une structure microcristallisée des oxydes présents. Nous pouvons remarquer la présence de deux larges signaux centrés respectivement vers 18° et vers 36°. D'après les fiches cristallographiques, ces pics peuvent être attribués à la phase  $\beta$ -FeOOH et à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Comme nous l'avons vu précédemment, le pic à 18° est caractéristique de la couche d'oxyde présente sur le fer initial. Ces spectres montrent que plus on augmente l'intensité du faisceau de protons lors de l'irradiation, plus le pic à 18° diminue au profit de celui à 36°. Il est à noter la particularité du spectre relatif aux 30 nA, pour lequel le pic à 18° réapparaît tout en conservant un pic important à 36°.



Ces analyses montrent que la couche d'oxyde évolue sous l'impact du faisceau. Cependant, les résultats ne permettent pas d'être catégorique sur la nature des oxydes formés. Des analyses XPS ont donc été réalisées afin de déterminer la composition chimique de l'extrême surface de la couche corrodée.

#### II.4.2. Identification par XPS des composés formés

Les échantillons irradiés pendant 30 minutes dans l'air (HR=45%) avec des intensités différentes ont été analysés par XPS. Ceux-ci sont préalablement rincés à l'hexane, à l'acétone et à l'éthanol aux ultra sons afin d'enlever la couche superficielle contenant essentiellement du carbone. Cette solution est préférable à une abrasion de surface qui aurait réduit les oxydes de fer. Des analyses dites hautes résolutions ont été réalisées sur les pics  $2p_{3/2}$  de fer et  $1s$  de l'oxygène. Ils sont représentés sur la figure 4-14.

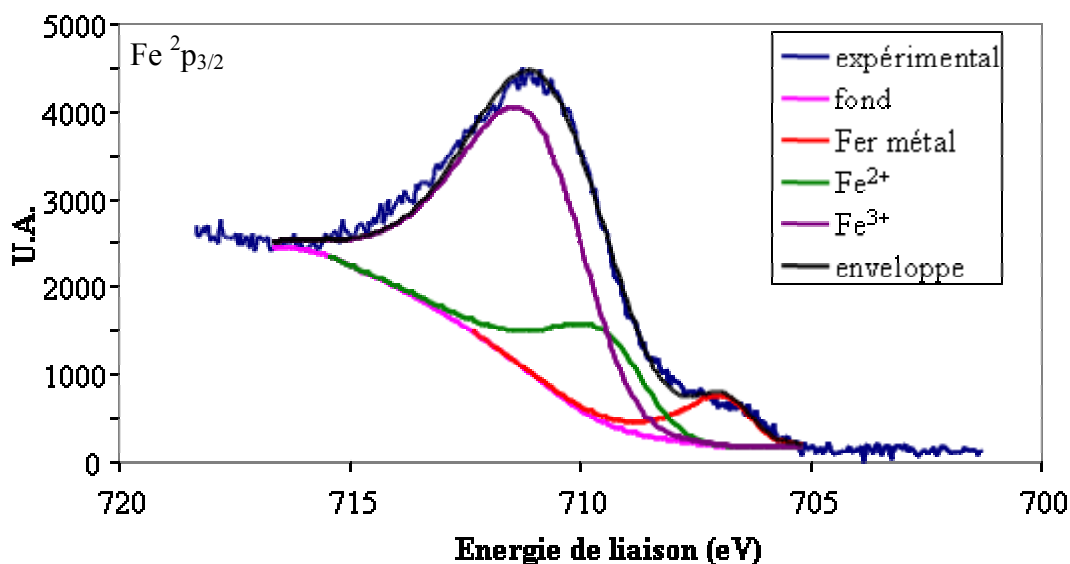


**Figure 4-14 : Spectres XPS du fer 2p et de l'hydrogène 1s pour un fer initial et pour des échantillons irradiés 30 minutes dans l'air (HR=45%) pour différentes intensités**

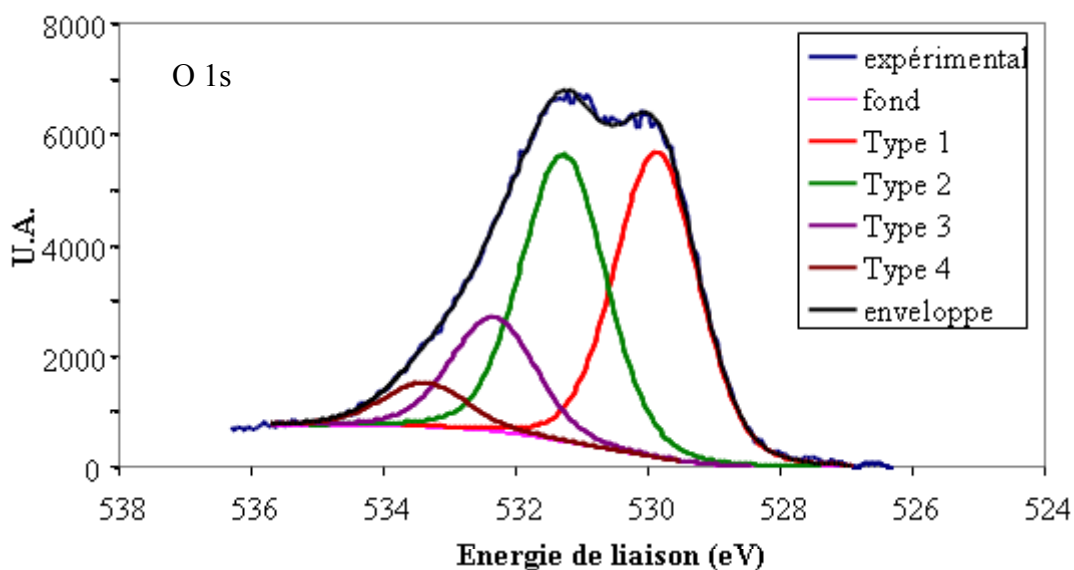
A partir de ces résultats, des déconvolutions en considérant plusieurs types d'oxydes ont été nécessaires pour ajuster un spectre. Le signal du fer est ajusté en utilisant les signaux relatifs aux 3 degrés d'oxydation du fer : fer métal,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Le pic de l'oxygène est simulé en utilisant 4 types de liaisons différentes qui sont :

- type 1 à 530,2 eV qui peut correspondre aux oxydes métalliques ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ), à la composante de l'hydroxyde  $FeO*OH$ ,
- type 2 à 531,6 eV qui peut correspondre à la composante de l'hydroxyde  $FeOO*H$ ,
- type 3 à 532,4 eV qui peut correspondre aux liaisons C-O,
- type 4 à 533,4 eV qui peut correspondre à de l'eau adsorbée.

Les figures 4-15 et 4-16 illustrent les ajustements réalisés sur l'échantillon initial. Ces ajustements permettent de quantifier les différents états d'oxydation du fer [52] et d'autre part de déterminer les quantités d'oxydes et d'hydroxydes présents à la surface du fer [53,54]. L'enveloppe est la convolution de l'ensemble des signaux.



**Figure 4-15 : Spectre XPS du fer initial pour le signal (2p) du fer et ajustements**



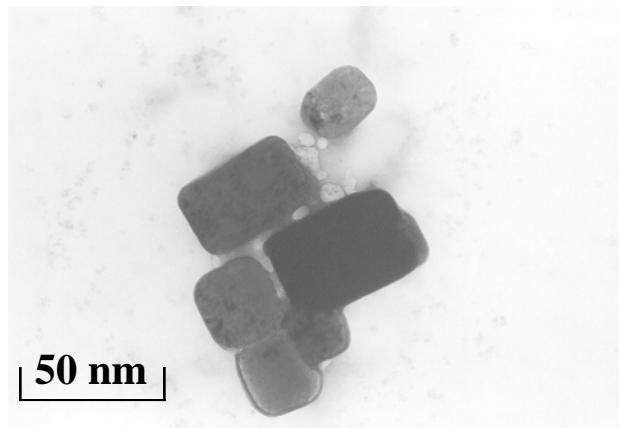
**Figure 4-16 : Spectre XPS du fer initial pour le signal (1s) de l'oxygène et ajustements**

Sur le signal 2p<sub>3/2</sub> du fer, nous remarquons que le fer initial présente un mélange de 20% de Fe<sup>2+</sup> et de 72% de Fe<sup>3+</sup>. Ces proportions peuvent correspondre à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. D'autre part, tous les échantillons irradiés, quelle que soit l'intensité, présentent seulement le signal de Fe<sup>3+</sup> qui peut alors correspondre à FeOOH ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sur le signal 1s de l'oxygène, nous observons, d'après les figures 4-14 et 4-16, que le fer initial a autant d'oxydes que d'hydroxydes. Alors que pour les échantillons irradiés, on observe plus d'hydroxydes que d'oxydes. Ceci confirme les résultats précédents à savoir que la couche de corrosion est constituée d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes. De plus, ces analyses montrent que l'irradiation favorise la formation de FeOOH. En effet, plus on augmente l'intensité du faisceau de protons, plus la présence de FeOOH augmente.

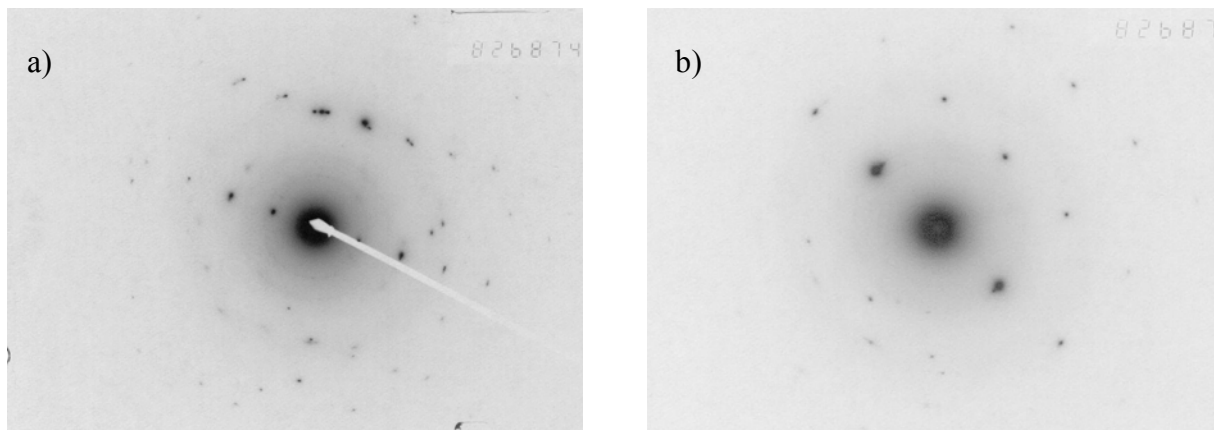
#### **II.4.3. Etude par diffraction d'électrons de la structure cristallographique des composés formés**

Sur l'échantillon irradié 90 minutes avec une intensité de 5 nA, nous avons prélevé la partie oxydée afin de l'analyser par diffraction d'électrons. Tout d'abord, nous avons observé par MET d'une part des cristaux assez gros de forme rectangulaire liés entre eux par une zone amorphe, et d'autre part des nanocristaux (figure 4-17).



**Figure 4-17 : Photographie MET représentant des cristaux reliés entre eux pas une zone amorphe**

Nous nous sommes focalisés sur un cristal rectangulaire, et nous avons utilisé la diffraction électronique à différentes inclinaisons. La figure 4-18 présente deux clichés obtenus pour des inclinaisons de 27° et de 49°.



**Figure 4-18 : Clichés de diffraction électronique pour une inclinaison a) de 27° et b) de 49°**

A partir de ces clichés, l'attribution d'un composé du fer, s'est avéré difficile. En effet, en étudiant les clichés, nous obtenons les distances inter-réticulaires suivantes : 3,26, 1,97, 1,26 et 1,68 Å. Aucun cristal d'oxyde ou d'hydroxyde de fer ne présente toutes ces distances. Par contre, la distance de 3,26 Å n'est présente que dans la lépidocrocite (FeOOH). Les autres distances sont présentes dans le cristal de la bernalite Fe(OH)<sub>3</sub>. Ces deux cristaux sont orthorhombiques. De plus, la bernalite possède des paramètres de maille très proches d'une structure cubique. La bernalite est un hydroxyde rare, il a été découvert en 1992 [55]. Il n'est d'ailleurs pas possible de le synthétiser en laboratoire. McCammon et al. [56] ont étudié la bernalite en utilisant la spectroscopie Mössbauer et le MET. Ces auteurs ont montré que la structure peut être différente de celle donnée dans les fiches de diffraction. Une variation de la symétrie du cristal peut en effet donner des raies de diffraction différentes.

#### **II.4.4. Bilan des caractérisations structurales et chimiques**

Après toutes les analyses effectuées, la structure des composés formés est toujours approximative. Toutefois, ces analyses nous ont apportés des informations. La DRX a mis en évidence une évolution de la structure de la couche d'oxyde sous irradiation. Les pics de diffraction peuvent correspondre à du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et du β-FeOOH (lépidocrocite). L'XPS a montré que la quantité d'hydroxyde présent à la surface du fer augmente avec l'intensité. Enfin la diffraction d'électrons a caractérisé la présence de cristaux de taille différente, la structure n'est par contre pas précisément déterminée mais elle est proche de la lépidocrocite (FeOOH) et de la bernalite (Fe(OH)<sub>3</sub>).

#### **II.5. Cinétique de corrosion du fer**

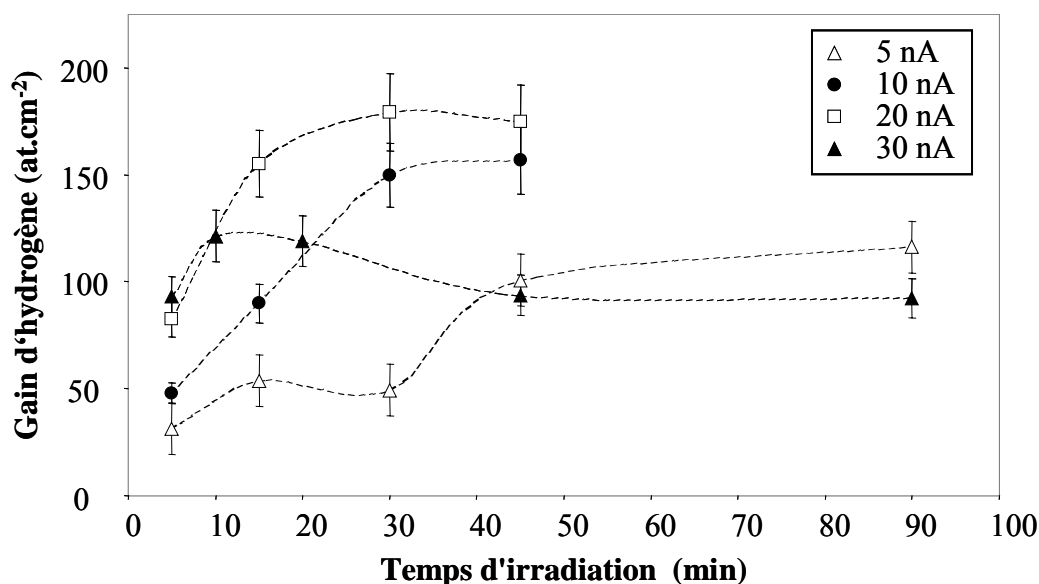
Comme nous l'avons vu précédemment, la corrosion du fer sous irradiation est caractérisée à la fois par la présence d'oxygène et d'hydrogène à la surface de l'échantillon.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux cinétiques de ces processus à partir des résultats expérimentaux présentés précédemment.

### II.5.1. Cinétique d'hydrogénation

A partir des résultats présentés sur la figure 4-10, le gain d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation a été tracé sur la figure 4-19 pour les différentes intensités. Pour les intensités 5, 10, 20 nA la quantité d'hydrogène augmente avec l'intensité du faisceau de protons. Par contre à 30 nA le gain en hydrogène est faible, ce comportement atypique est à rapprocher des résultats obtenus en diffraction X et suggère une saturation de la corrosion.

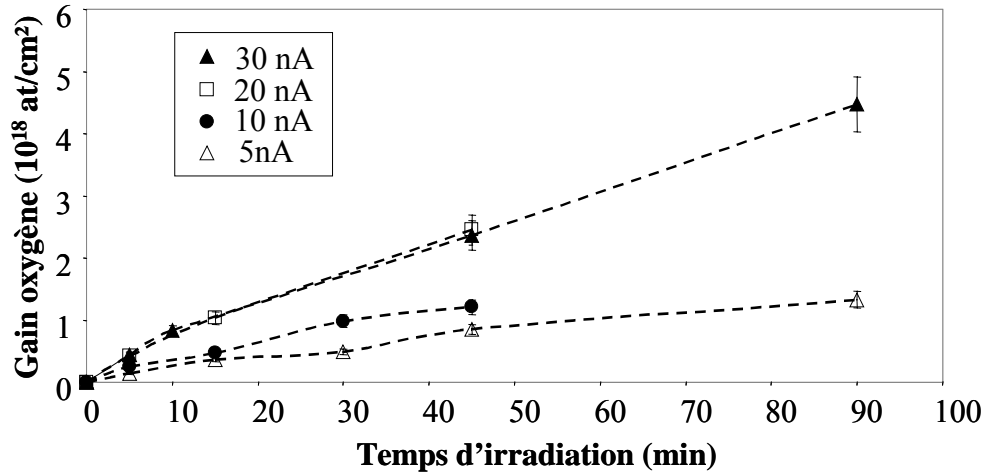
Le gain en hydrogène est obtenu à partir de l'analyse ERDA qui ne permet de sonder que les 150 premiers nanomètres de la surface. De ce fait, nous n'avons pas la mesure du gain total en hydrogène dans l'échantillon mais le gain d'hydrogène à la surface. Il est alors impossible à partir de ces résultats de déterminer un coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène ou des radicaux OH dans le fer sous irradiation.



**Figure 4-19 : Gain d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) pour différentes intensités. Les pointillés servent à guider l'œil.**

### II.5.2. Cinétique d'oxydation

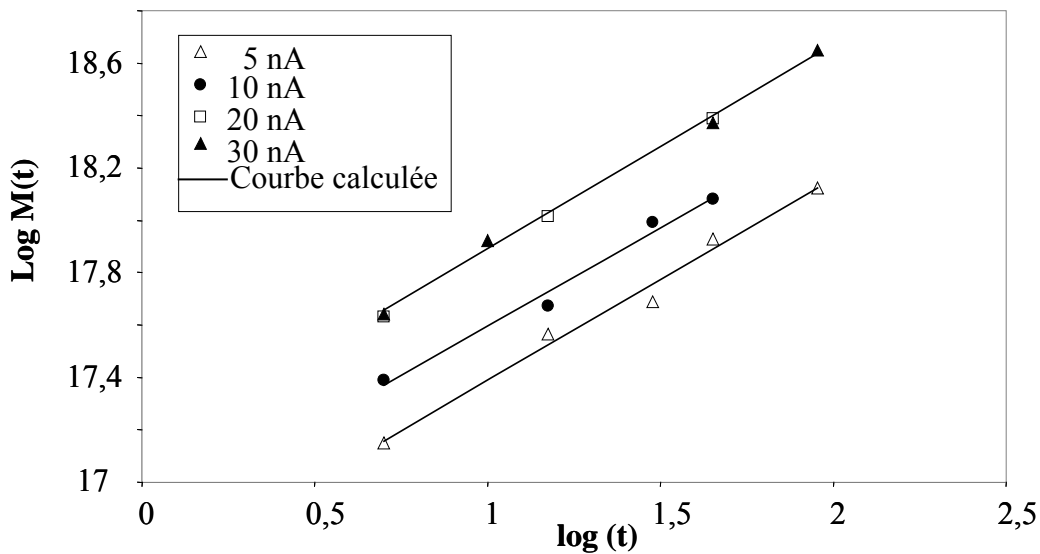
Le gain d'oxygène noté  $M(t)$  en fonction du temps d'irradiation a été obtenu à partir des résultats présentés sur la figure 4-9. Il est tracé sur la figure 4-20 pour les différentes intensités. Ce gain  $M(t)$  correspond bien au gain total d'oxygène dans l'échantillon. En effet, l'énergie d'analyse a été optimisée afin d'analyser toute l'épaisseur corrodée.



**Figure 4-20 : Gain d'oxygène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) à différentes intensités. Les pointillés servent à guider l'œil.**

Nous constatons que la quantité d'oxygène augmente avec l'intensité. Toutefois, une saturation semble se produire à partir de 20 nA.

A partir de ces résultats expérimentaux, la diffusion de l'oxygène dans le fer a été modélisée sous irradiation. La modélisation classique de la diffusion thermique s'exprime en  $\sqrt{t}$ . Cependant, dans la littérature [30], le mécanisme d'oxydation du fer est défini par  $M(t)=kt^n$ . Afin de vérifier si cette loi s'applique à nos résultats, nous avons tracé  $\log M(t)$  en fonction de  $\log(t)$  sur la figure 4-21.



**Figure 4-21 : Représentation de  $\log M(t)$  en fonction de  $\log(t)$ . Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins aux régressions linéaires calculées.**

Cette figure montre que pour toutes les intensités la pente des droites, obtenue par régression linéaire, est la même. La dépendance temporelle s'exprime alors dans notre cas en  $t^{0,7}$ . Le fait d'avoir la même valeur de n pour toutes les intensités montre que le mécanisme est le même quelle que soit l'intensité. De plus, cette valeur de n ne correspond pas à un mécanisme de diffusion thermique classique.

Nous avons modélisé nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur le modèle construit par N. Béreard et al. [57] pour déterminer le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans le zirconium sous irradiation d'ions lourds. Ce modèle est basé sur les lois de Fick et prend en compte les conditions initiales et aux limites. Dans le paragraphe qui suit les bases de ce modèle seront présentées ainsi que les coefficients de diffusion apparents obtenus.

### i. Modèle de diffusion

Un flux de particules s'établit en présence d'un gradient de concentration ( $\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$ ) dans le sens descendant ce gradient. Ce flux est proportionnel au gradient correspondant [58] :

$$J = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (4.1)$$

avec D le coefficient de diffusion apparent exprimé généralement en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan. L'équation générale de la diffusion est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Si D est indépendant de la concentration, on a la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Le gain d'oxygène est relié au flux à travers la surface de fer par :

$$G(t) = \int J(0,t) \quad (4.3)$$

avec G(t) le gain d'oxygène à un instant t et J(0,t), le flux à travers la surface du fer à un instant t.

Afin de résoudre la deuxième loi de Fick, nous avons défini les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales suivantes :

- conditions initiales : la concentration d'oxygène dans la matrice à  $t=0$  est nulle. On a donc  $c(x,0) = c_0 = 0$
- conditions aux limites : la concentration à une profondeur infinie à un instant t est nulle, on a  $c(\infty,t) = 0$ . De plus la concentration d'oxygène à la surface à un instant t varie avec le temps. On a  $c(0,t) = c_s = f(t)$ . Ceci implique que le flux à travers la surface

du fer à un instant  $t$  est proportionnel à la différence entre la concentration d'oxygène à la surface à l'équilibre ( $c_s^0$ ) et celle à un instant  $t$  ( $c_s(t)$ ) :

$$J(0, t) = K[c_s^0 - c_s(t)] \quad (4.4)$$

où  $K$  est la constante cinétique de l'échange d'oxygène à la surface exprimée en  $\text{cm.s}^{-1}$ .

Les analyses précédentes ont montré que la couche corrodée présente un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer. La composition du mélange dépend des conditions d'irradiation. Si nous considérons deux cas extrêmes vis-à-vis des rapports de concentration, 100% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou 100% de  $\text{FeOOH}$ , nous pouvons calculer que les valeurs de  $C_s^0$  sont très proches dans les deux cas et valent respectivement  $5,2 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$  et  $5,8 \times 10^{22} \text{ at cm}^{-3}$ . Par conséquent, une valeur moyenne est prise en compte pour le calcul, qui correspond à 50% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et 50% de  $\text{FeOOH}$ . La valeur de  $c_s^0$  est donc égale à  $5,5 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ .

Dans ces conditions, la solution de la deuxième loi de Fick est [59] :

$$\frac{c - c_0}{c_s^0 - c_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(hx + h^2 Dt) \text{erfc}\left(\frac{x + 2hDt}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{ avec } h = \frac{K}{D}. \quad (4.5)$$

Nous pouvons remarquer que le premier membre de l'expression est la solution de la loi de Fick quand la concentration d'oxygène à la surface est constante. La condition initiale est  $C_0=0$  d'où la solution :

$$c = c_s^0 \left[ \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(hx + h^2 Dt) \text{erfc}\left(\frac{x + 2hDt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (4.6)$$

D'après la première loi de Fick, on a :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial t} = Dh c_s^0 \exp(h^2 Dt) \text{erfc}\left(\frac{hDt}{\sqrt{Dt}}\right). \quad (4.7)$$

Or,  $G(t) = \int J(0, t)$ , donc :

$$G(t) = \frac{c_s^0}{h} \left[ \exp(h^2 Dt) \text{erfc}(h\sqrt{Dt}) - 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} h\sqrt{Dt} \right]. \quad (4.8)$$

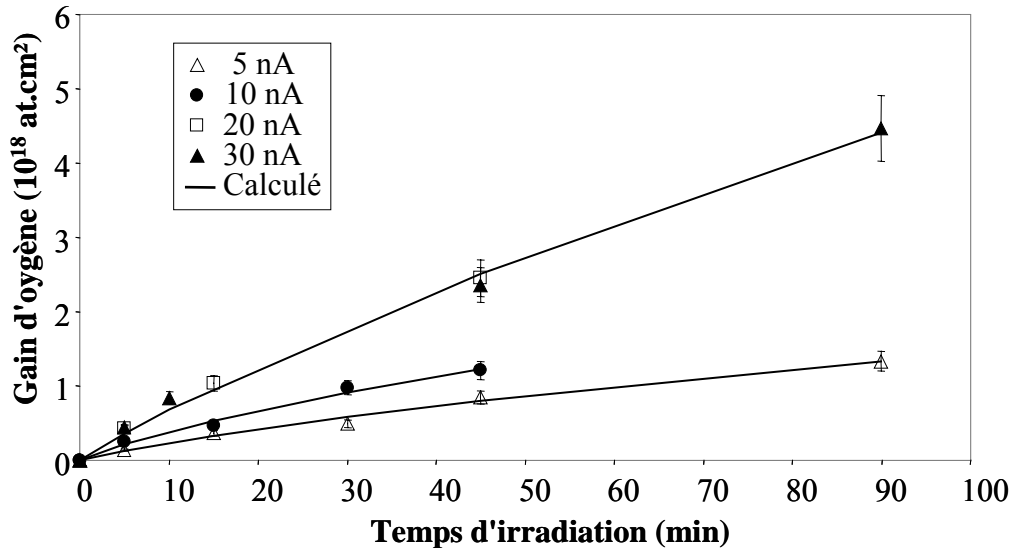
Ce modèle va maintenant être appliqué à nos résultats expérimentaux.

## ii. Détermination des coefficients de diffusion apparent de l'oxygène dans le fer oxydé et de la vitesse de corrosion sous irradiation

Le modèle va nous permettre de simuler les spectres expérimentaux et de déterminer le coefficient de diffusion apparent  $D$  de l'oxygène dans l'échantillon ainsi que la constante



cinétique K de l'échange d'oxygène à la surface. Pour cela nous utilisons un programme de minimisation du  $\chi^2$  appelé MINUIT [60]. La figure 4-22 représente les points expérimentaux déjà présentés sur la figure 4-19 ainsi que les résultats de la simulation en traits pleins.



**Figure 4-22 : Courbes expérimentales (symboles) et calculées (en traits pleins) du gain d'oxygène en fonction du temps d'irradiation pour les échantillons irradiés à l'air (HR=45%) pour différentes intensités du faisceau de protons.**

Les valeurs de D et de K issues du modèle pour les différentes intensités sont données dans le tableau 4-1.

Intensité en nA	5	10	20	30
D en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	$(2,5\pm 0,5)\times 10^{-13}$	$(4,5\pm 0,9)\times 10^{-13}$	$(4,5\pm 0,9)\times 10^{-12}$	$(4,5\pm 0,9)\times 10^{-12}$
K en cm.s <sup>-1</sup>	$(9,6\pm 1,9)\times 10^{-9}$	$(1,7\pm 0,3)\times 10^{-8}$	$(2,5\pm 0,5)\times 10^{-8}$	$(2,5\pm 0,5)\times 10^{-8}$

**Tableau 4-1 : Valeurs des coefficients D et K pour différentes intensités du faisceau de protons**

### iii. Discussion des résultats

Le coefficient K représente la vitesse de passage de l'oxygène à la surface du fer. Pour les intensités de 10, 20 et 30 nA, la valeur de K est la même, ce qui signifie que les mécanismes d'échanges sont similaires. Ce résultat est confirmé avec le rapport à la surface [H]/[O] qui est quasiment identique dans les trois cas. Alors que pour une intensité égale à 5 nA, la valeur de K est plus petite ce qui est en accord avec un grand rapport [H]/[O] qui est

significativement différent du rapport obtenu pour les autres intensités. En effet, un K petit correspond à un faible passage de l'oxygène à la surface.

Le coefficient de diffusion apparent augmente avec l'intensité du faisceau ce qui est un résultat classique. En effet, le processus de diffusion est lié à la densité de défauts produits par l'irradiation.

Le coefficient de diffusion thermique de l'oxygène dans le fer oxydé à température ambiante est difficile à mesurer car il est très faible. Takada et al. [61] ont mesuré un coefficient de diffusion apparent dans un alliage de fer et de titane à des températures comprises entre 1023 K et 1123 K. Ils extrapolent ensuite ces résultats dans le fer  $\alpha$  à 298 K. Le coefficient ainsi trouvé est de  $2,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il y a donc 6 ordres de grandeur qui séparent la valeur du coefficient de diffusion apparent thermique de l'oxygène à température ambiante extrapolée des mesures de Takada et le coefficient de diffusion apparent sous irradiation que nous venons de déterminer.

## II.6. Influence de la fluence sur la corrosion

Nous avons modélisé la cinétique d'oxydation du fer sous irradiation de protons et l'avons relié à la diffusion de l'oxygène sous irradiation. Une autre manière de mettre en évidence les effets d'irradiation est d'étudier les évolutions de la composition de surface du fer après irradiation en fonction de la fluence.

Les figures 4-23 et 4-24 représentent respectivement l'évolution des rapports  $[\text{O}]/[\text{Fe}]$  et  $[\text{H}]/[\text{O}]$  en fonction de la fluence pour les différentes conditions d'irradiation. Sur la figure 4-23, nous observons que aussi bien en surface, qu'à 50 nm et à 100 nm pour des fluences supérieures à  $10^{15} \text{ protons} \cdot \text{cm}^{-2}$  la composition de la couche corrodée présente un enrichissement en oxygène faible par rapport à la croissance observée à plus faible fluence. Nous retrouvons le phénomène de saturation que nous avons mentionné concernant les irradiations à une intensité de 30 nA mais cette représentation permet de souligner qu'il est déjà perceptible pour des irradiations effectuées à 20 nA pendant 45 mn qui correspondent à une fluence de  $1,3 \times 10^{15} \text{ protons} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Compte tenu que cette saturation de l'apport d'oxygène s'accompagne aussi d'une saturation en apport d'hydrogène (voir figure 4-19), ce phénomène est plus difficile à observer sur la figure 4-24 qui a trait à l'évolution du rapport  $[\text{O}]/[\text{H}]$ .

Nous avons calculé le débit de dose reçu à l'interface fer/air par un échantillon irradié pendant une heure avec une intensité de 10 nA. Ces conditions d'irradiation correspondent à une fluence de  $9 \times 10^{14} \text{ protons} \cdot \text{cm}^{-2}$  proche de la limite de saturation. Ce débit de dose est de  $10^4 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$  côté fer et de  $1,5 \times 10^4 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$  côté air. Il est donc 100 fois plus important que les doses attendues au niveau du surconteneur. Par conséquent, nous devons focaliser notre étude vers des débits de dose les plus bas possible pour lesquels nous avons montré que la corrosion sous irradiation à l'air humide est gérée par la diffusion de l'oxygène. Aussi, pour caractériser les influences respectives de la nature du gaz et de l'humidité relative, nous avons fixé des conditions d'irradiation telles que les fluences utilisées soient inférieures à  $10^{15} \text{ protons} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

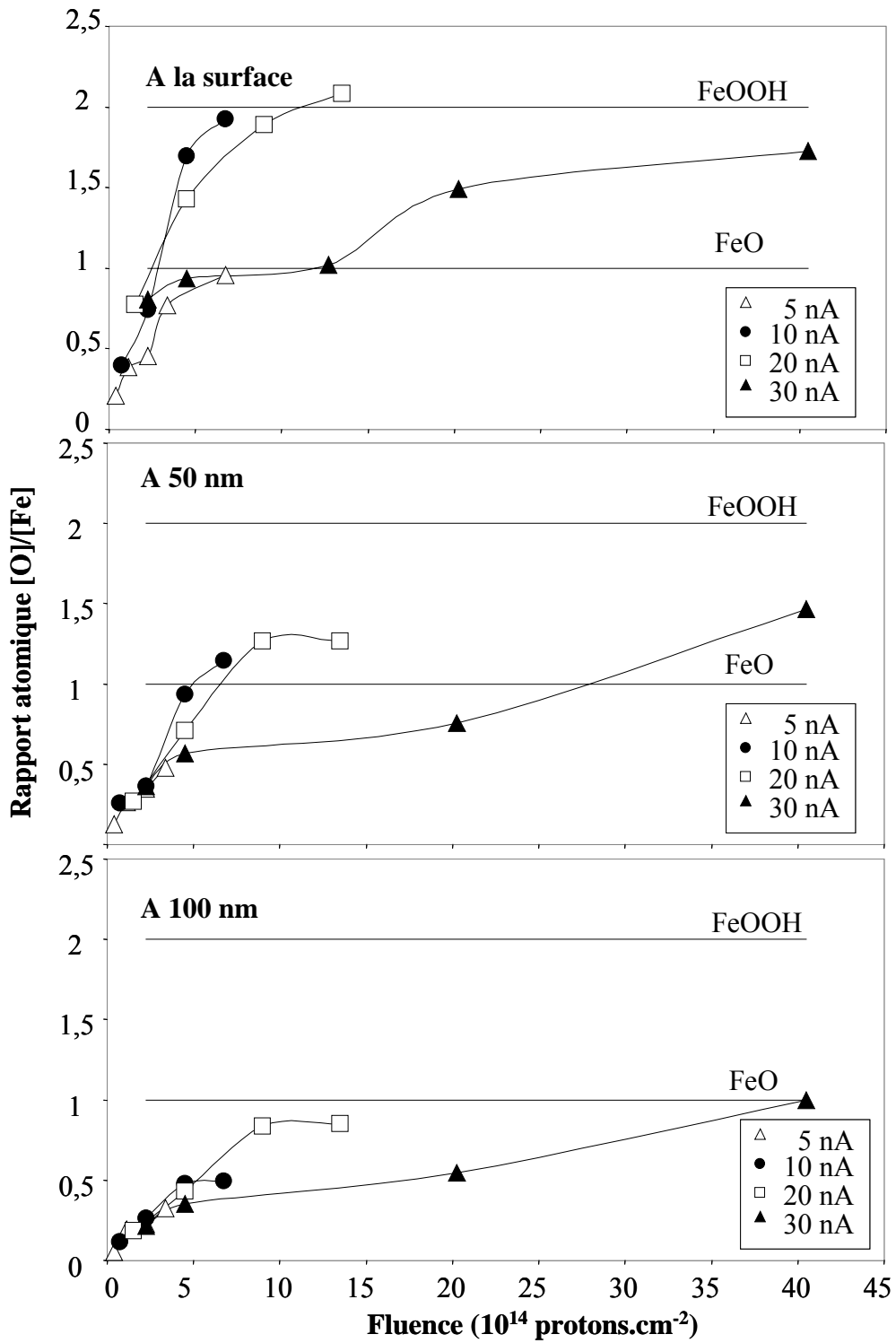


Figure 4-23 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons.

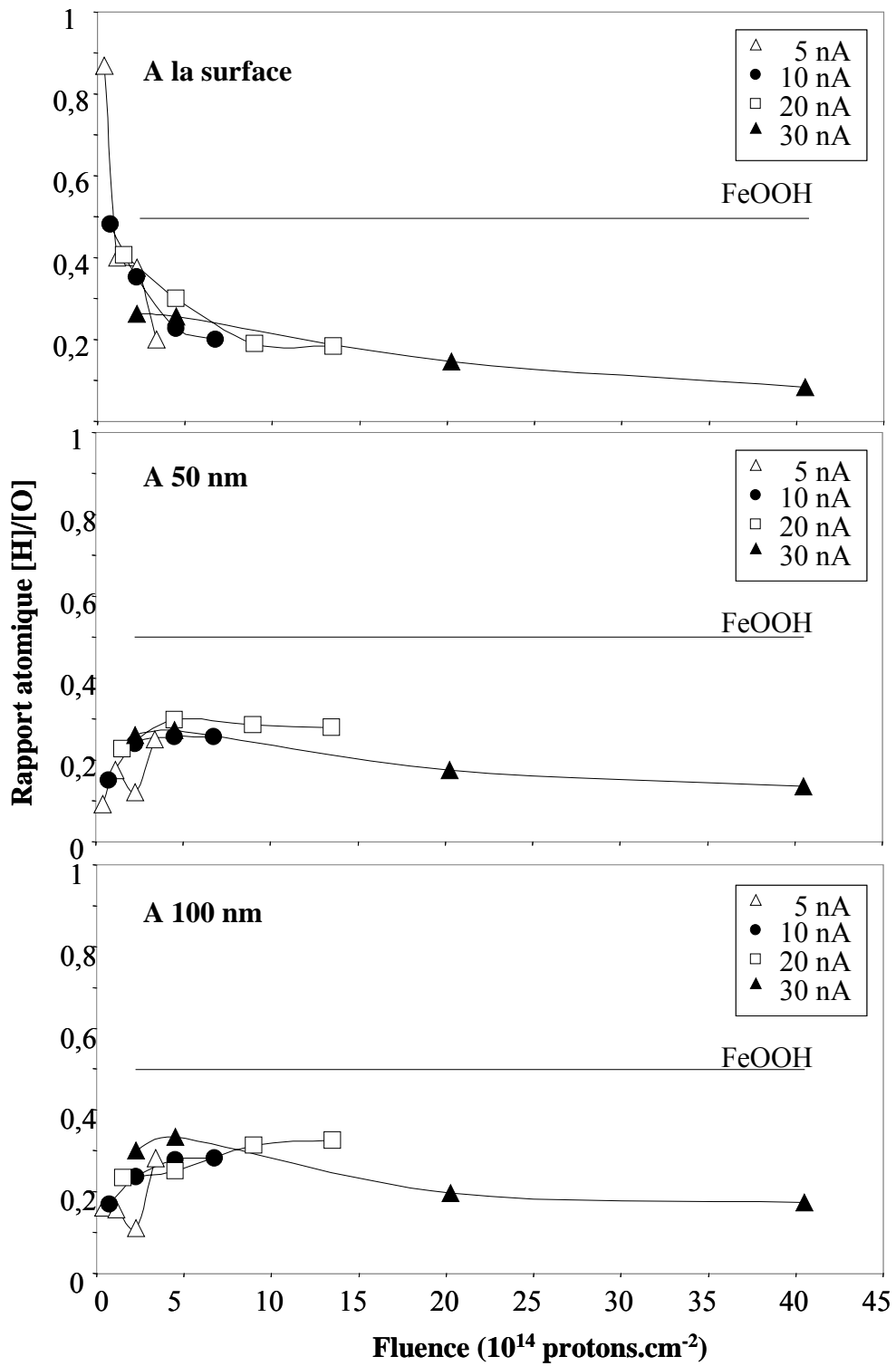


Figure 4-24 : Rapports  $[H]/[O]$  en fonction du temps d'irradiation à différentes profondeurs et pour différentes intensités du faisceau de protons.

### III. Influence de la nature du gaz

Les expériences présentées jusqu'ici ont été effectuées avec un flux d'air ambiant, l'humidité relative étant simplement mesurée. Les expériences suivantes ont nécessité un contrôle de l'humidité relative. Dans un premier temps, nous allons comparer les résultats entre la corrosion sous air ambiant et sous air contrôlé pour une humidité relative de 45%. Ensuite nous déterminerons le rôle des constituants de l'air sur la corrosion du fer.

#### III.1. Comparaison entre air ambiant et air contrôlé

Les résultats présentés précédemment correspondent à une corrosion du fer sous air ambiant. Cet air ne constitue pas à un milieu pur. La corrosion a pu être perturbée par la présence de polluants à l'état de traces dans l'air. Graedel et al. [30] ont étudié la corrosion d'aciers faiblement alliés en présence d'air urbain. Les pollutions sont de quelques ppb principalement du  $\text{SO}_2$  et de l' $\text{O}_3$ . Ces polluants peuvent former des complexes avec le fer et ainsi modifier la nature de la couche de rouille.

Nous avons donc réalisé des irradiations en utilisant une bouteille d'air reconstitué contenant uniquement du  $\text{O}_2$  et du  $\text{N}_2$ . Le contrôle de l'humidité relative a été réalisé grâce au montage présenté figure 4-25. Afin de fixer la valeur de l'humidité relative, nous avons fait circuler le gaz tout d'abord à travers le bulleur rempli d'eau puis dans un piège à alumine. En faisant varier la quantité de billes d'alumine dans le piège, l'humidité relative est contrôlée et ajustée à la valeur souhaitée qui peut être comprise entre 0 et 90%. La mesure d'hygrométrie se fait à la sortie de la cellule, elle est précise au dixième de pourcent près.

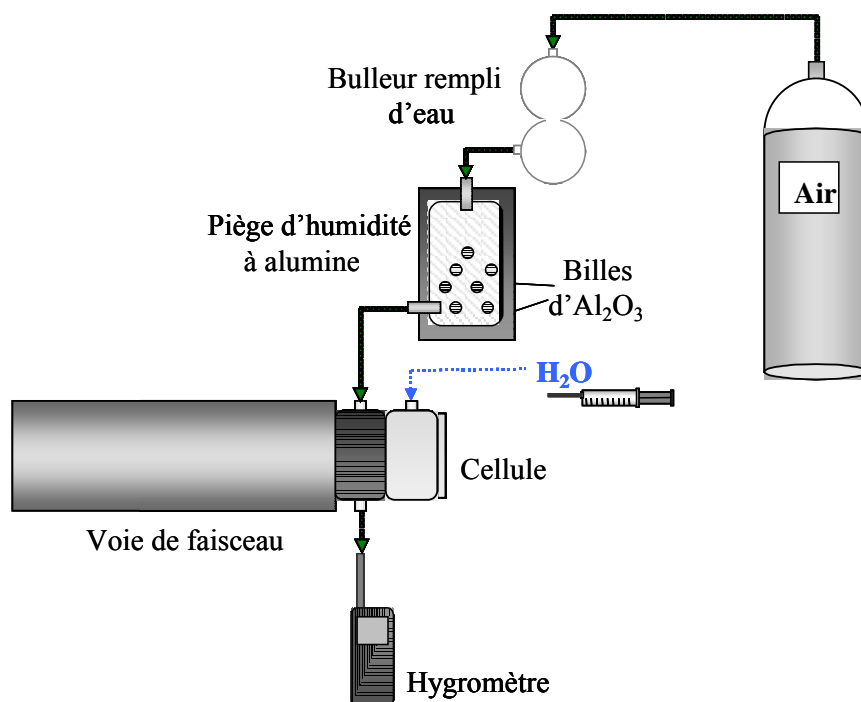
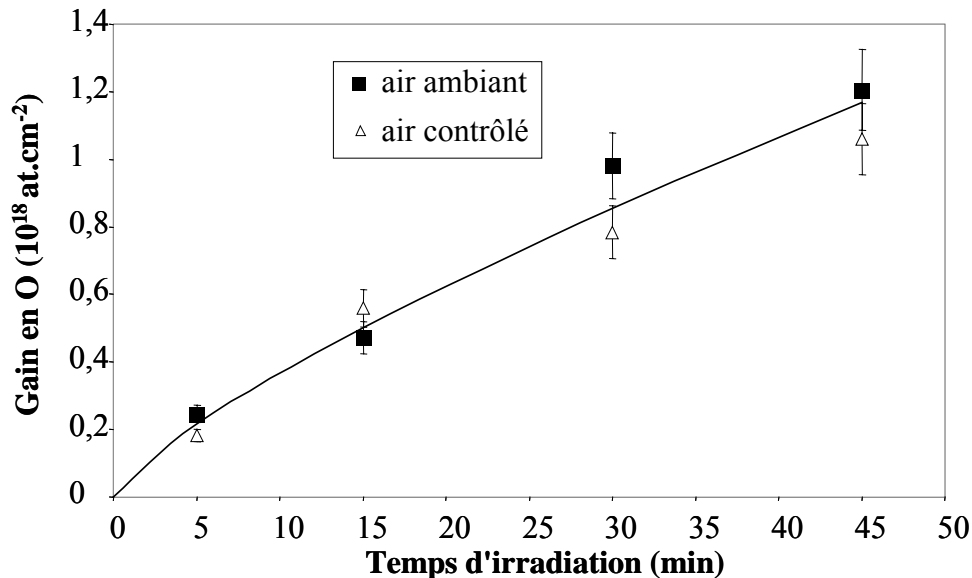


Figure 4-25 : Représentation schématique du système de mesure du flux et de l'humidité relative du gaz

Nous avons comparé l'oxydation du fer entre les expériences en air ambiant et celles utilisant une bouteille d'air. Les irradiations ont été effectuées avec la bouteille d'air en fixant l'humidité relative à 45% et l'intensité du faisceau à 10 nA pour différents temps allant de 5 à 90 minutes. La figure 4-26 représente le gain d'oxygène dans les deux cas d'irradiation.



**Figure 4-26 : Cinétique d'oxydation pour un échantillon irradié en air ambiant et un échantillon irradié en air contrôlé (HR=45%, i=10nA)**

La figure 4-26 montre que la cinétique d'oxydation est très proche dans les deux cas. L'utilisation de l'air ambiant ou de l'air contrôlé n'a pas d'incidence majeure sur l'oxydation du fer sous irradiation. Dans la suite, l'humidité relative sera systématiquement contrôlée et l'air proviendra d'une bouteille.

### III.2. Mise en évidence du rôle conjoint de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

Afin de déterminer les constituants de l'air jouant un rôle sur la corrosion du fer sous irradiation, des expériences ont été réalisées dans trois milieux gazeux différents : air humide, azote humide enrichi à 99% en azote 15 et air sec. L'utilisation d'un gaz enrichi en azote 15 permet de déterminer, par réaction nucléaire, la quantité d'azote présente à la surface du fer après irradiation. L'étude a été menée en comparant d'une part les concentrations en oxygène et d'autre part celles en hydrogène pour les trois milieux.

Dans un premier temps, une comparaison entre une atmosphère constituée d'air humide ou d'azote humide a permis de caractériser le rôle de l'oxygène. Les irradiations ont été réalisées avec une humidité relative de 45%, avec une intensité du faisceau de protons de 10 nA et pendant un temps d'irradiation de 45 min. La corrosion en air sec n'étant pas observable dans les conditions d'irradiation fixées précédemment, nous avons effectué une irradiation en air sec avec une intensité de 30 nA pendant 4 heures afin de maximiser les effets d'irradiation.

Les profils de concentration en oxygène et en hydrogène résultant de la corrosion dans ces milieux gazeux sont reportés sur les figures 4-27 et 4-28.

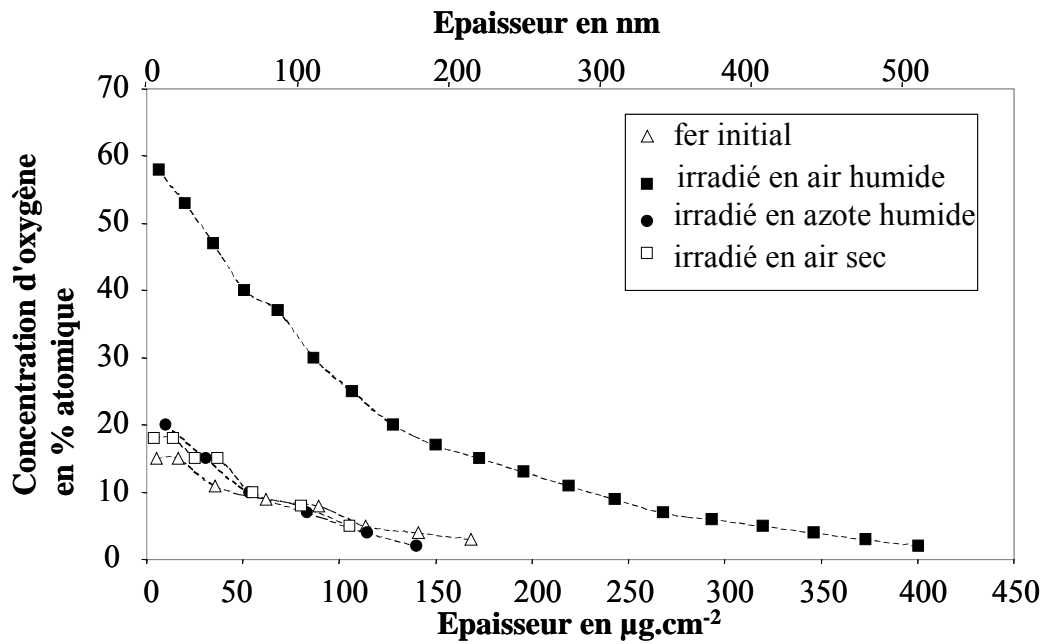


Figure 4-27 : Profils de distribution de l’oxygène en fonction de l’épaisseur pour le fer initial et les échantillons irradiés dans les trois milieux. Les pointillés servent à guider l’œil.

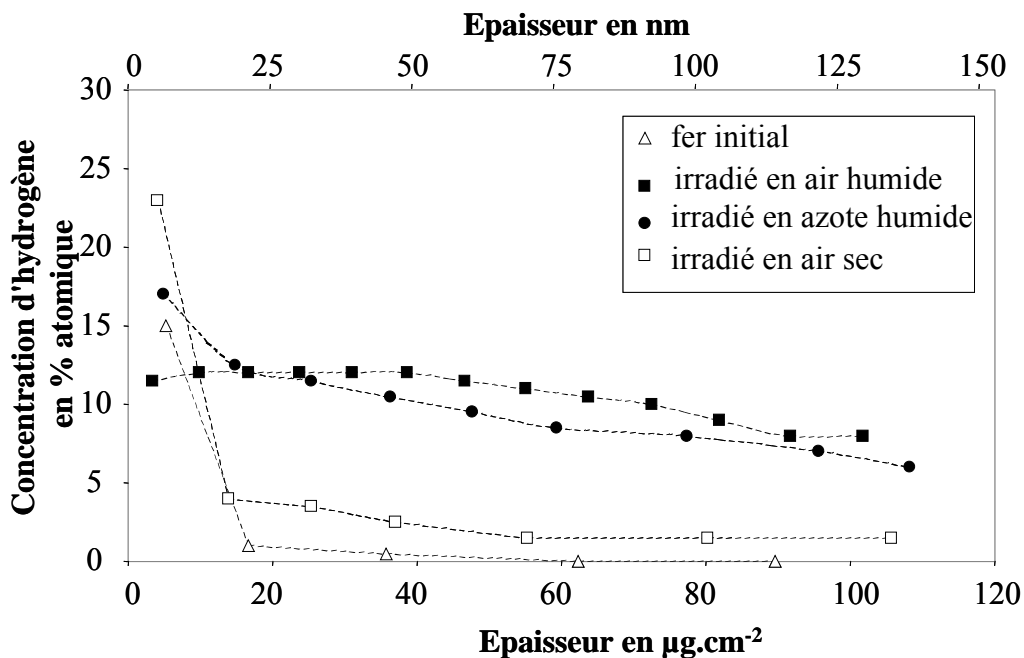


Figure 4-28 : Profils de distribution de l’hydrogène en fonction de l’épaisseur pour le fer initial et pour les échantillons irradiés dans les trois milieux. Les pointillés servent à guider l’œil.

La figure 4-27 montre que l'échantillon irradié en milieu air humide est fortement oxydé alors que celui irradié en azote humide présente un profil d'oxygène proche de celui du fer initial. Pourtant sous irradiation, la radiolyse de l'air humide forme du NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>. L'expérience en azote humide montre que ces espèces chimiques n'ont pas un rôle prépondérant dans la corrosion du fer. De plus, en air sec, nous constatons que le profil d'oxygène est proche de celui du fer initial. Nous n'observons donc pas d'oxydation. Sous irradiation, l'oxygène seul est insuffisant à l'oxydation du fer. Par conséquent, la présence simultanée de l'oxygène et de l'eau est nécessaire à l'oxydation du fer sous irradiation.

La figure 4-28 met en évidence que la quantité d'hydrogène présent à la surface du fer est importante uniquement en milieu humide. L'hydrogène n'est donc pas lié à l'oxygène quand il pénètre dans le fer. Pour que l'hydrogène pénètre dans le fer, la présence d'eau dans l'atmosphère est nécessaire et suffisante.

Il n'y a donc pas eu de corrosion en air sec. Ces expériences montrent la nécessité de la présence simultanée de l'oxygène et de l'eau pour provoquer une corrosion du fer sous irradiation.

### Discussion :

Ces résultats démontrent que sous irradiation, la corrosion nécessite la présence simultanée de l'eau et de l'oxygène et que les espèces azotées ne participent pas à cette corrosion. Or il est connu que sans irradiation la corrosion a lieu en présence à la fois de l'oxygène et de l'eau [29]. Il semble donc que la corrosion sous irradiation s'effectue dans les mêmes conditions que sans irradiation. Les réactions à la surface du fer doivent être les mêmes. Cependant, l'irradiation accélère le phénomène de corrosion et l'amplifie puisque sans irradiation pour une HR de 45% la corrosion est quasi inexistante [31]. La corrosion est limitée par la réaction cathodique. Dans notre cas, les réactions cathodiques à la surface du fer peuvent être :



Or nous avons vu que la corrosion a lieu seulement en présence d'air humide. Ceci montre que les réactions cathodiques 1 3 et 4 sont négligeables par rapport à celle concernant l'oxygène.

L'irradiation provoque l'ionisation de la surface du fer et libère ainsi des électrons. Hermann [62] a montré que l'apport d'énergie en photocatalyse crée à la surface des paires électrons-trous. Simultanément, en présence de gaz, un transfert d'électrons a lieu vers les molécules les acceptant notées A, alors que les trous positifs sont transférés vers des molécules donneuses d'électrons notées D.





Dans notre cas, les électrons créés à la surface vont permettre de réduire plus rapidement les molécules d'oxygène et d'eau contenues dans le gaz. De plus, ces molécules vont venir s'adsorber à la surface pour réagir avec le fer. Ceci contribue à oxyder la surface du fer plus rapidement.

En ce qui concerne l'hydrogène, nous avons vu qu'il pénètre dans le fer même en l'absence d'oxygène dans le milieu. Nishimura et al. [63] se sont intéressés à la corrosion d'acier en faisant des cycles humides de 2h et des cycles secs de 10h. Ils ont mesuré un courant de perméation de protons, et ont proposé deux hypothèses pour expliquer l'origine de l'hydrogène :

- l'hydrolyse des ions  $Fe^{2+}$  :



Les ions  $Fe^{2+}$  deviennent par hydrolyse  $FeOH^+$  et  $Fe(OH)_2$  :



- L'oxydation des ions ferreux et des hydroxydes ferreux : présence à la fois d'eau et d'oxygène :



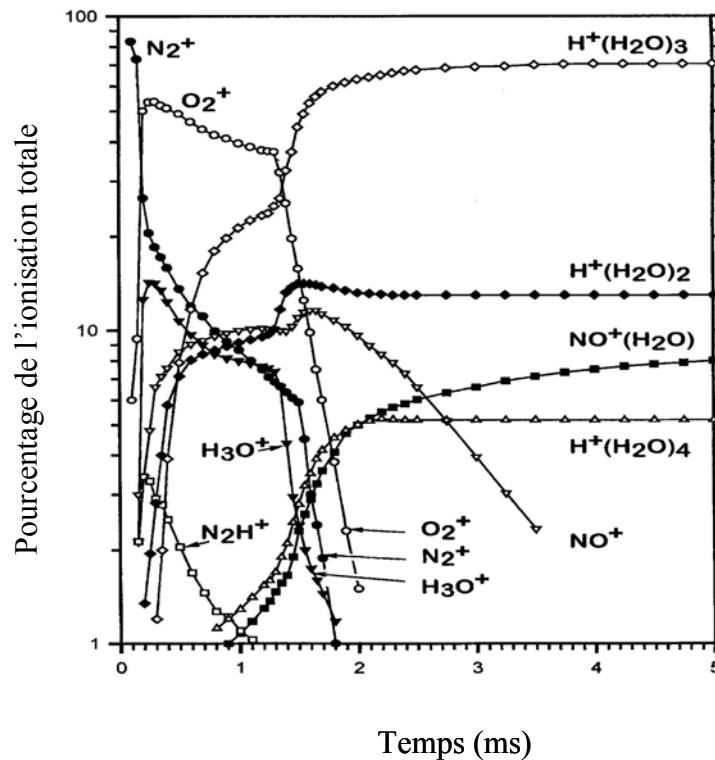
Dans le cas de notre étude sous irradiation, nous obtenons la même concentration d'hydrogène dans l'air humide et dans l'azote humide. L'hydrogène ne vient donc pas de réaction de surface entre le fer, l'eau et l'oxygène. Par contre, les réactions de surface concernant l'hydrolyse des ions  $Fe^{2+}$  peuvent exister, mais sont peu probable car nous n'avons pas observé d'oxygène à la surface des échantillons irradiés dans l'azote humide.

Si maintenant, nous comparons la concentration d'hydrogène sans irradiation donnée par Nishimura avec celle sous irradiation que nous avons obtenue, il y a un facteur 10000 entre les deux. Donc même si les réactions d'hydrolyse des ions ferreux existent, elles jouent un rôle minoritaire par rapport à l'ionisation du gaz.

Wayne Sieck et al. [24] ont étudié les espèces formées dans l'air humide soumis aux irradiations d'un faisceau pulsé d'électrons. Ils ont mesuré la quantité d'ions formés dans le gaz en fonction du temps grâce à la spectrométrie de masse. La figure 4-29 représente la quantité d'ions formés en fonction du temps.

Cette figure montre que 88% des espèces chargées formées lors de la radiolyse du gaz sont des clusters du type de  $H^+(H_2O)_n$ . Ces espèces ont une durée de vie longue (plusieurs ms). La concentration importante d'hydrogène observée lors de nos expériences pourrait être expliquée par la formation de ces clusters.

Dans le gaz, à température ambiante, on peut calculer que le libre parcours moyen d'une molécule d'eau est de l'ordre de 200 nm. Ces espèces peuvent donc atteindre facilement la surface de fer et pénétrer dans le solide.



**Figure 4-29 : Quantité d'ions formés dans l'air humide en fonction du temps [24]**

En résumé, nous avons montré que :

- la corrosion du fer sous irradiation nécessite la présence simultanée de l'eau et de l'oxygène,
- la grande quantité d'hydrogène présent à la surface du fer lors des irradiations en milieu humide est attribuée à la formation de clusters  $H^+(H_2O)_n$  dans le gaz qui se dissocient à la surface du fer sous faisceau.

## IV. Influence de l'humidité relative

Nous avons vu précédemment que la corrosion du fer sous irradiation est importante dans l'air pour une humidité relative égale à 45%. Dans cette partie, nous effectuons une étude systématique pour des humidités relatives comprises entre 20 et 85% et nous nous focalisons sur le phénomène d'oxydation. Les irradiations ont été réalisées à une intensité du faisceau de protons de 10 nA. Nous avons fixé les temps d'irradiation dans une gamme allant

de 5 à 90 minutes. Dans un premier temps, une comparaison a été réalisée entre deux milieux caractérisés par leur humidité relative respective de 45% et de 20%.

#### IV.1. Comparaison de l'oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 45% et de 20%

Après irradiation, les échantillons ont été analysés en RBS et en ERDA afin de déterminer par itération les concentrations d'oxygène et d'hydrogène. La figure 4-30 représente les résultats obtenus pour les deux cas d'humidité relative et pour respectivement des temps d'irradiation de 30 et de 45 minutes.

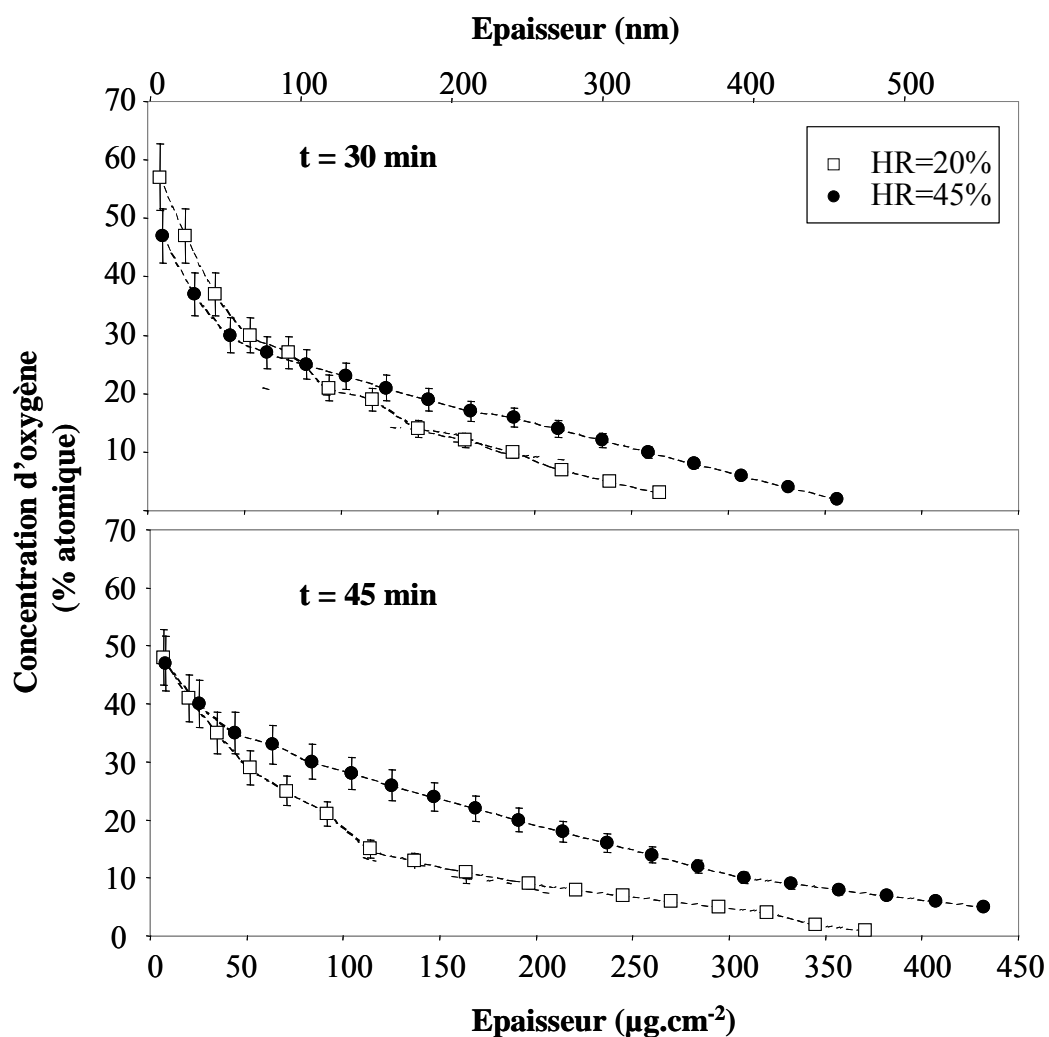
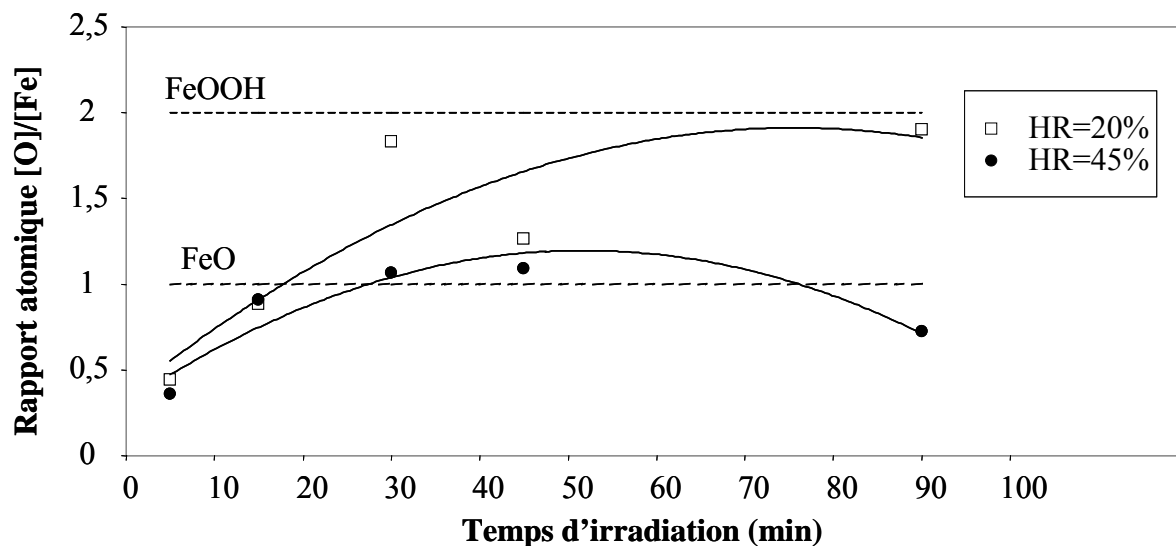


Figure 4-30 : Profils de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil.

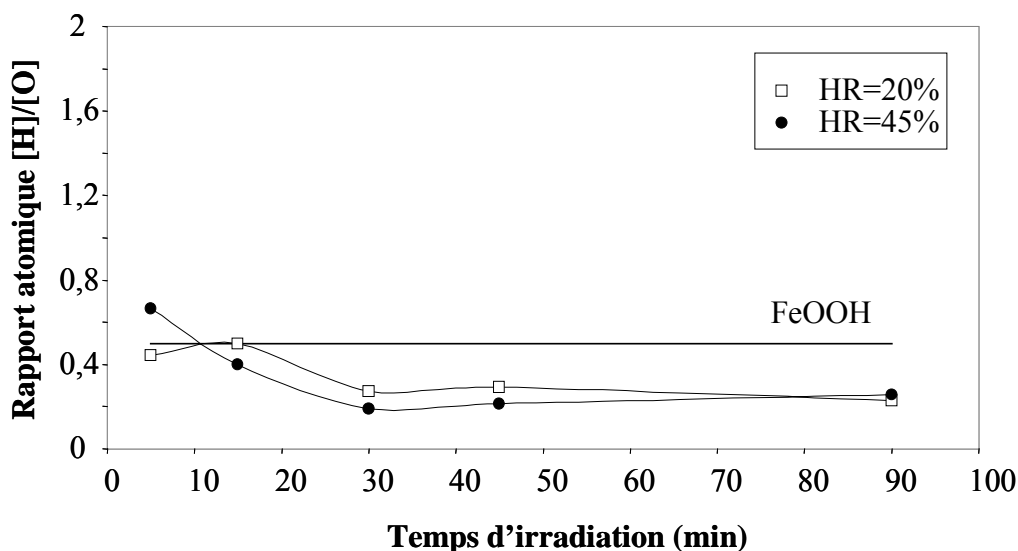
Ces figures montrent que pour une humidité relative de 45%, l'épaisseur oxydée est un peu plus importante que pour une humidité relative de 20%. Ceci s'explique par la présence plus

importante de molécules d'eau à la surface du fer à 45%. Les réactions à la surface du fer sont donc plus nombreuses.

Afin d'évaluer les composés formés, un tracé des rapports atomiques [O]/[Fe] et [H]/[O] a été réalisé à la surface. Les figures 4-31 et 4-32 présentent l'évolution de ces rapports en fonction du temps d'irradiation et les comparent à ceux de FeOOH et de FeO.



**Figure 4-31 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes.**



**Figure 4-32 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à la surface**

La figure 4-31 montre que après une irradiation de 30 minutes, les rapports [O]/[Fe] pour des HR de 20% et de 45% sont compris entre ceux de FeO et de FeOOH. La couche corrodée présente donc en surface un mélange d'oxydes et d'hydroxydes.

La figure 4-32 montre que le rapport [H]/[O] dans les deux cas est en dessous de celui de FeOOH, la quantité d'hydroxydes est donc moins importante que celle d'oxydes.

Dans cette étude, nous avons vu que l'oxydation à la surface du fer est plus importante pour une humidité relative de 45% que pour celle de 20%. Nous allons étudier ce qui se passe pour une HR de 85%.

#### IV.2. Oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 85%

Les mêmes expériences que précédemment ont été effectuées avec cette fois un milieu constitué d'air avec une HR de 85%. La figure 4-33 rappelle les résultats obtenus pour des HR de 20 et 45%, et présente les profils d'oxygène à 85%, pour des temps de 30 et de 45 minutes.

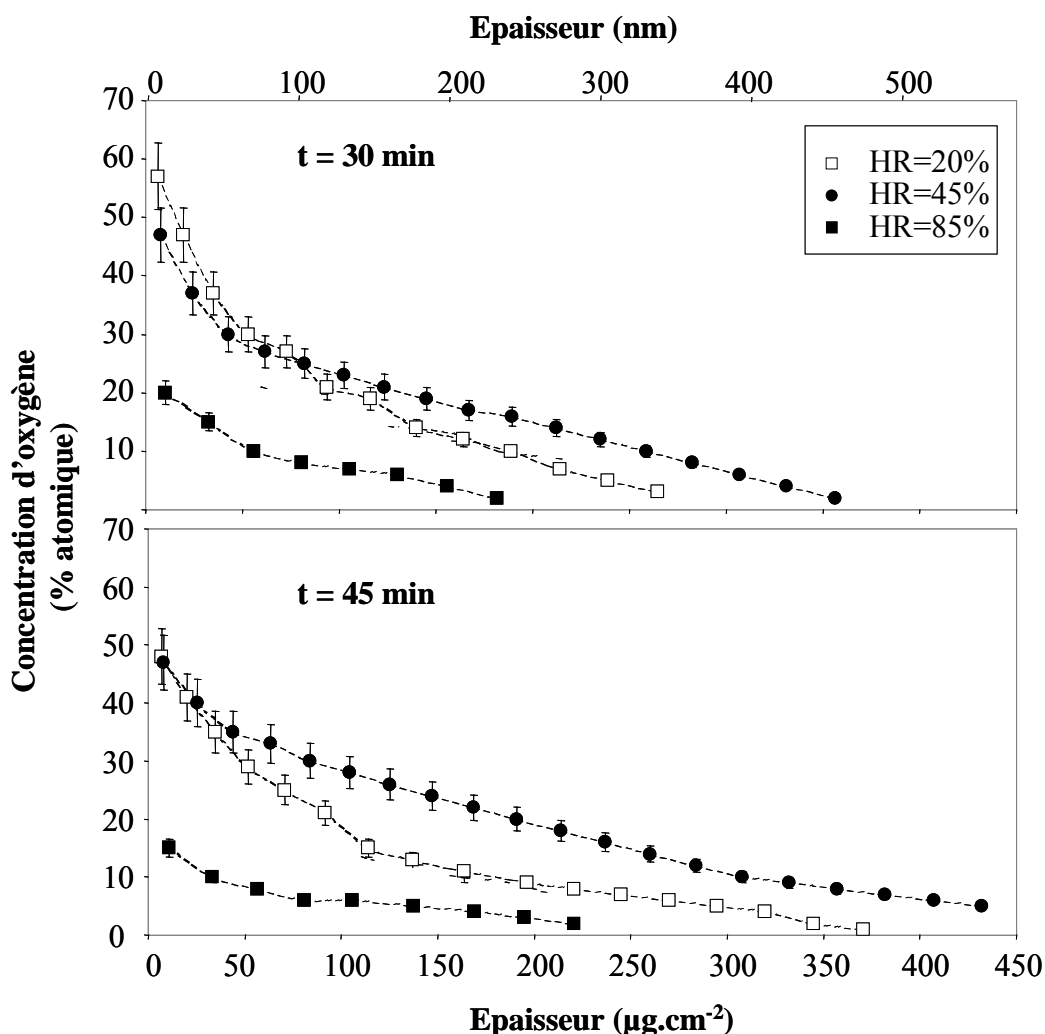


Figure 4-33 : Profil de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil.

Ces figures montrent qu'alors que l'oxydation a augmenté avec l'humidité relative entre 20 et 45%, elle chute pour 85%. Afin de comprendre ce phénomène, un tracé des rapports  $[O]/[Fe]$  et  $[H]/[O]$  a été réalisé.

Les figures 4-34 et 4-35 représentent ces rapports à la surface en fonction du temps. Comme pour les profils d'oxygène, nous avons reporté les résultats déjà présentés pour 20 et 45%.

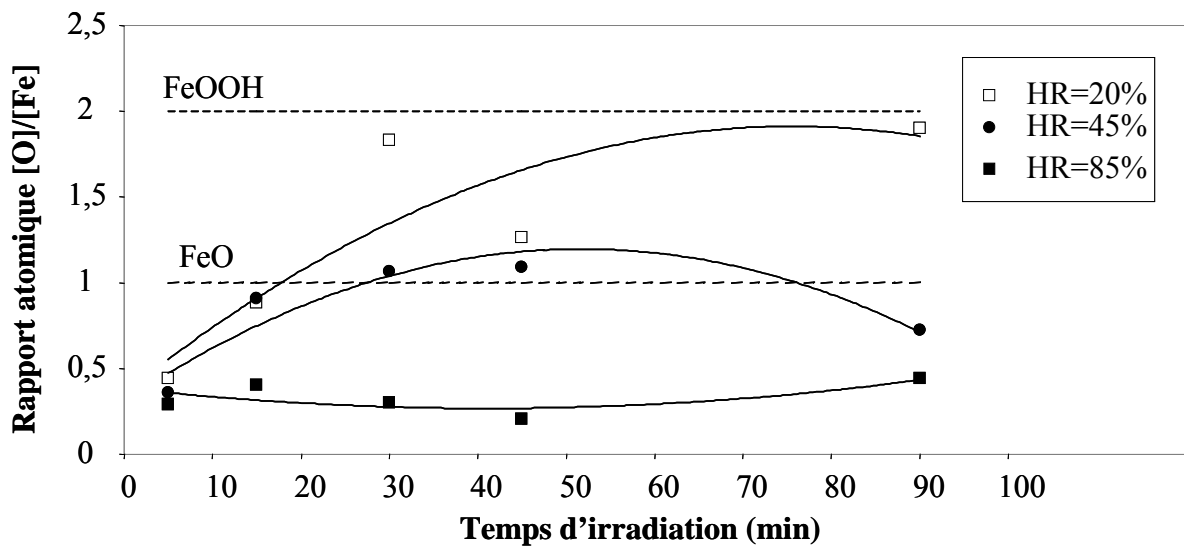


Figure 4-34 : Rapports  $[O]/[Fe]$  en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes.

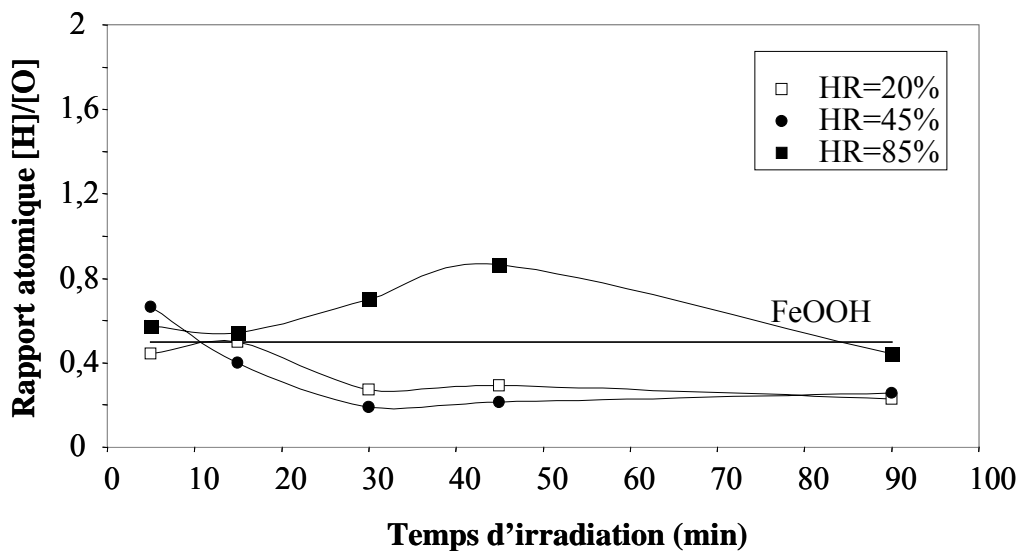
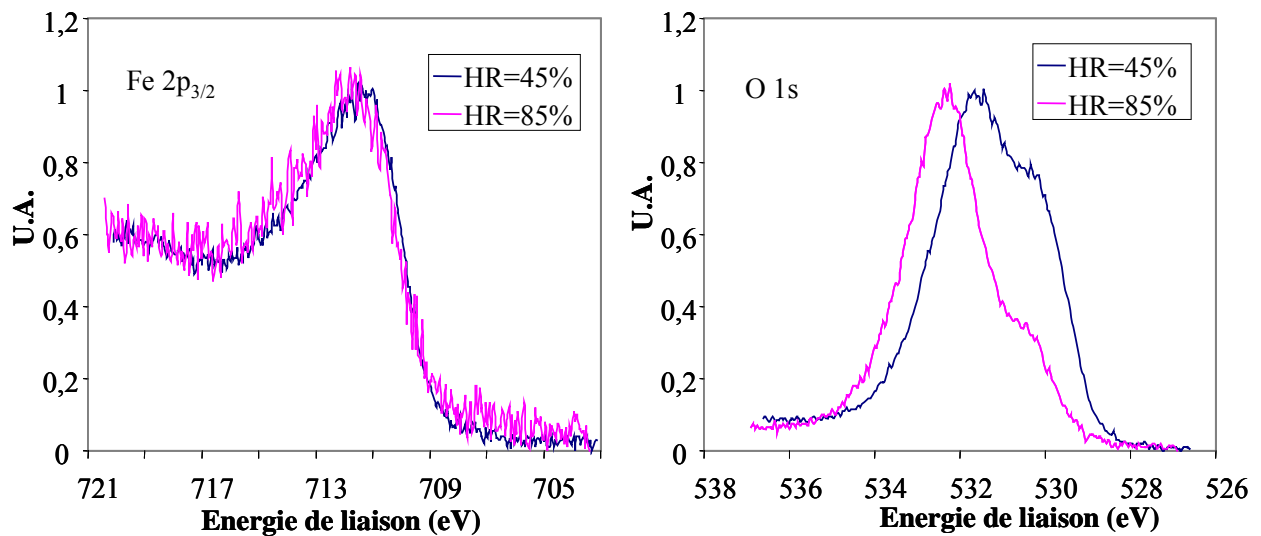


Figure 4-35 : Rapports  $[H]/[O]$  en fonction du temps d'irradiation à la surface

Nous observons que le rapport  $[O]/[Fe]$  est beaucoup plus faible pour une HR de 85%. Par contre, le rapport  $[H]/[O]$  est plus élevé et est proche de celui de FeOOH. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les hydroxydes sont favorisés par rapport aux oxydes dans le cas d'une humidité relative élevée. Une autre hypothèse est toutefois envisagée. L'eau pourrait s'adsorber à la surface bloquant ainsi l'oxydation.

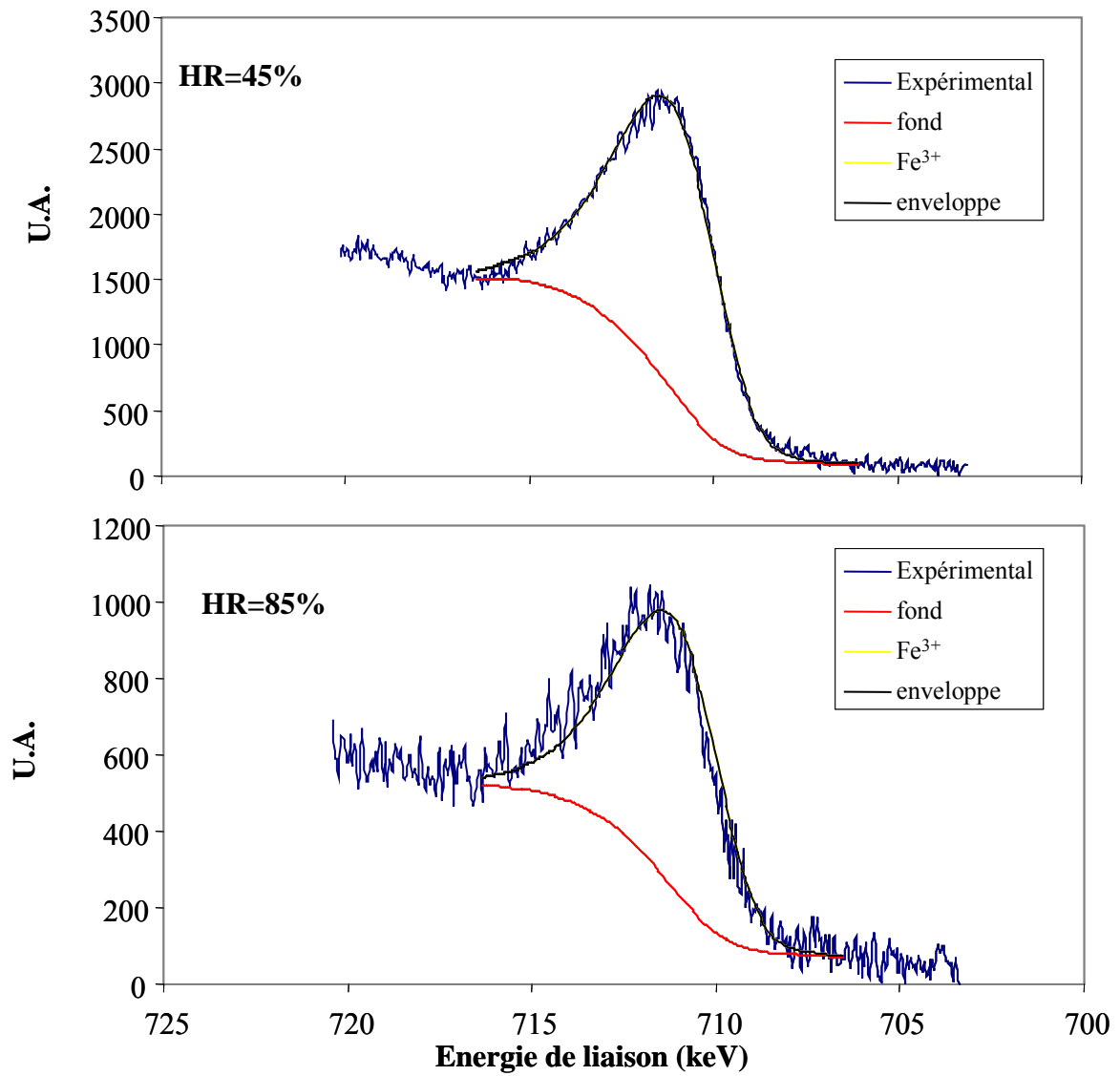
Afin de lever l'ambiguïté, des analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons irradiés 30 minutes avec des HR de 45% et 85%. La figure 4-36 représente les spectres XPS obtenus sur le fer et l'oxygène sur les deux échantillons.



**Figure 4-36 : Spectres XPS du fer 2p et de l'oxygène 1s pour les échantillons irradiés 30 minutes avec une HR de 45% et une HR de 85%**

A partir de ces spectres des ajustements ont été réalisés et sont présentés sur la figure 4-37 pour le pic du fer et sur la figure 4-38 pour le pic de l'oxygène. Comme précédemment, le pic du fer 2p<sub>3/2</sub> est ajusté en utilisant les 3 degrés d'oxydation du fer : fer métal, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Le pic de l'oxygène 1s est ajusté en utilisant 4 types de liaisons différentes qui sont les mêmes que celles mentionnées au paragraphe II-4-2 :

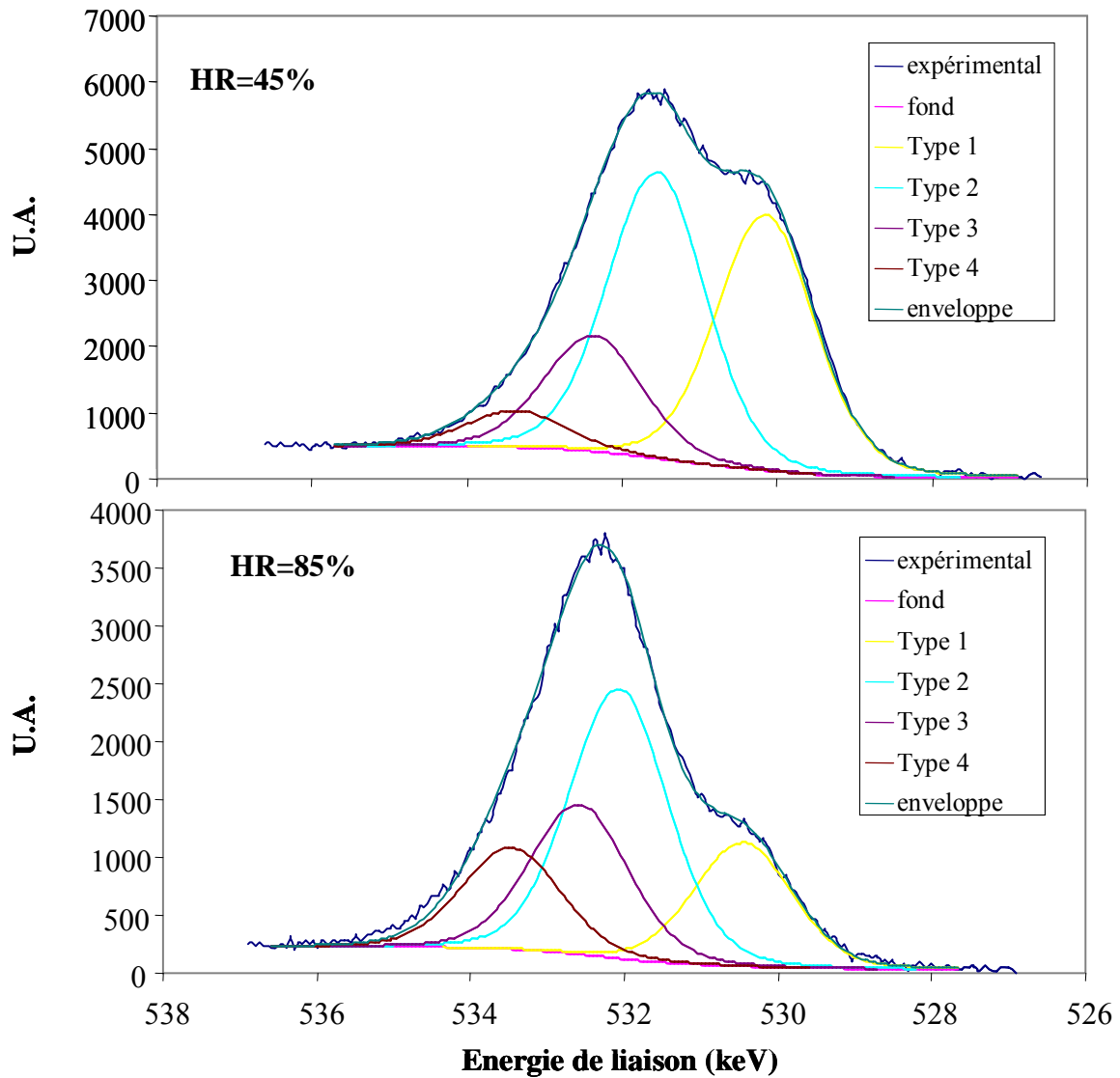
- type 1 à 530.2 eV qui peut correspondre aux oxydes métalliques (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), à la composante de l'hydroxyde FeO\*OH,
- type 2 à 531.6 eV qui peut correspondre à la composante de l'hydroxyde FeOO\*H,
- type 3 à 532.4 eV qui peut correspondre aux liaisons C-O,
- type 4 à 533.4 eV qui peut correspondre à de l'eau adsorbée.



**Figure 4-37 : Spectres XPS du fer 2p<sub>3/2</sub> avec ajustements**

Les analyses sur le pic du fer montrent que les échantillons irradiés avec les humidités relatives de 45 et 85% sont composés tous les deux à 100% par du Fe<sup>3+</sup>.





**Figure 4-38 : Spectres XPS de l'oxygène 1s avec ajustements**

Les pics d'oxygène sont très différents entre l'échantillon irradié à 45% et celui irradié à 85%. Les proportions des types de liaisons sont reportées dans le tableau 4-2.

Type de liaison	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO*OH	FeOO*H	C-O	Eau adsorbée
Fer irradié avec HR=45%	37	41	17	5
Fer irradié avec HR=85%	19	42	23	16

**Tableau 4-2 : Pourcentages relatifs des différents composés obtenus par analyses XPS sur le signal de l'oxygène 1s**

On constate que pour le fer irradié avec une humidité relative de 85%, la présence d'eau adsorbée est plus importante que dans le cas de l'échantillon irradié avec une HR de 45%. La présence d'hydrogène en surface provient donc de l'eau absorbée en surface ce qui confirme la deuxième hypothèse.

Une question se pose quant au comportement de l'oxydation pour des humidités relatives comprises entre 45 et 85%. Une expérience a donc été réalisée avec une humidité relative de 60%.

### IV.3. Oxydation du fer irradié sous air avec une HR de 60%

Les mêmes expériences que précédemment ont été effectuées avec cette fois ci un milieu constitué d'air avec une HR de 60%. La figure 4-39 rappelle les résultats obtenus pour 20, 45 et 85%, et présente les profils d'oxygène pour une HR de 60%, pour des temps d'irradiations de 30 et de 45 minutes.

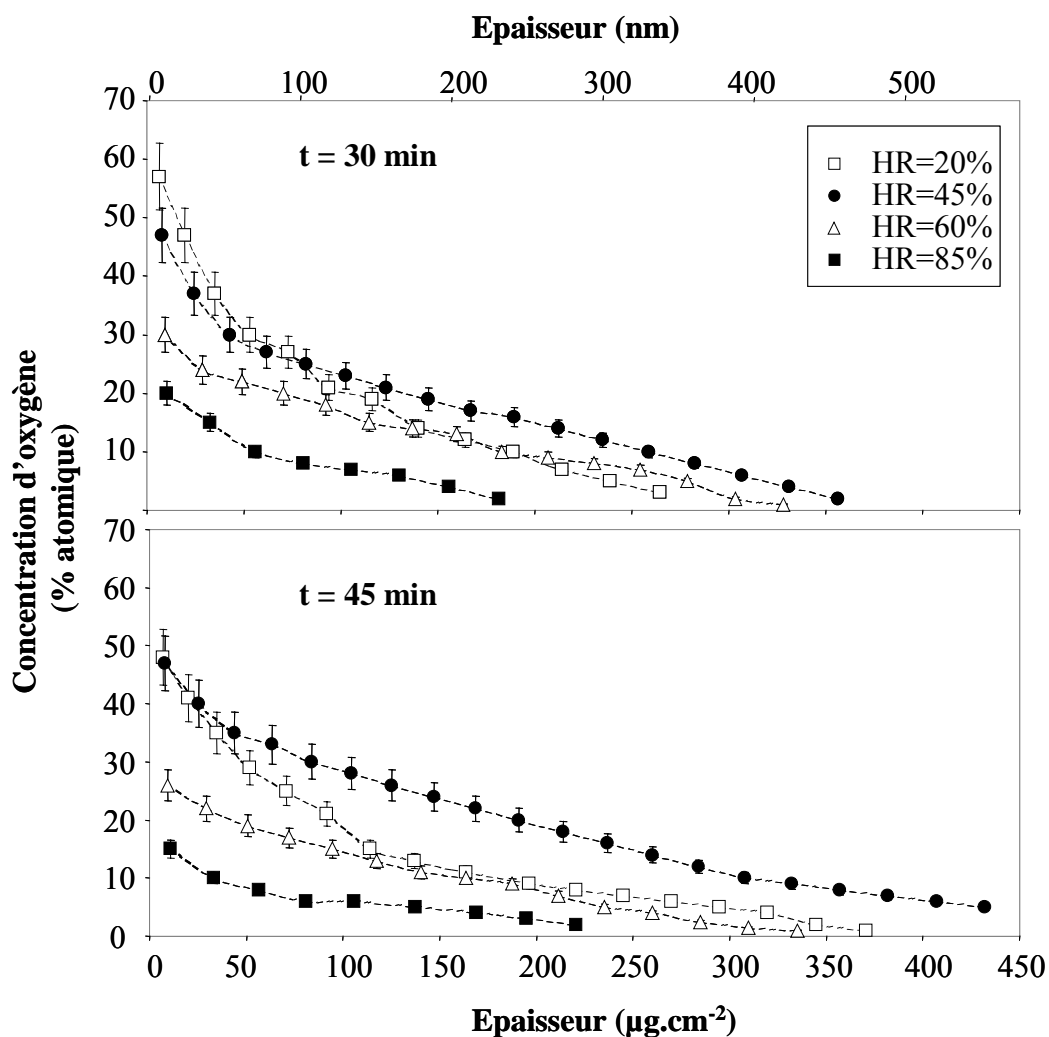


Figure 4-39 : Profil de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés dans l'air à 30 et 45 minutes. Les pointillés servent à guider l'œil.

Pour une HR de 60%, les figures montrent que l'oxydation est intermédiaire entre celles obtenues pour 45% et 85%. Les tracés des rapports atomiques [O]/[Fe] et [H]/[O] à la surface sont représentés sur les figures 4-40 et 4-41.

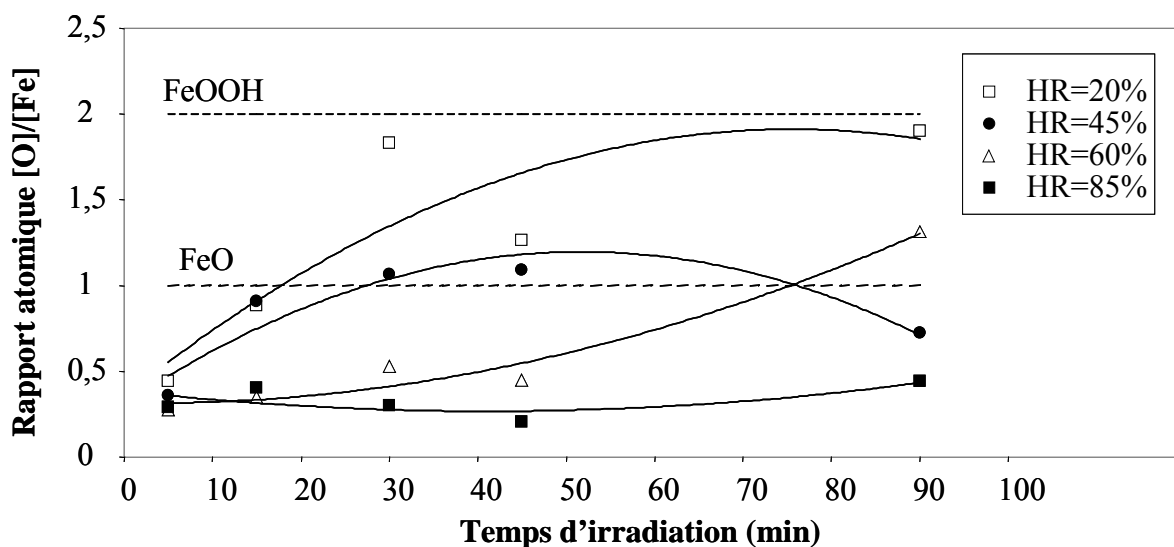


Figure 4-40 : Rapports [O]/[Fe] en fonction du temps d'irradiation à la surface. Les courbes en traits pleins représentent des courbes moyennes.

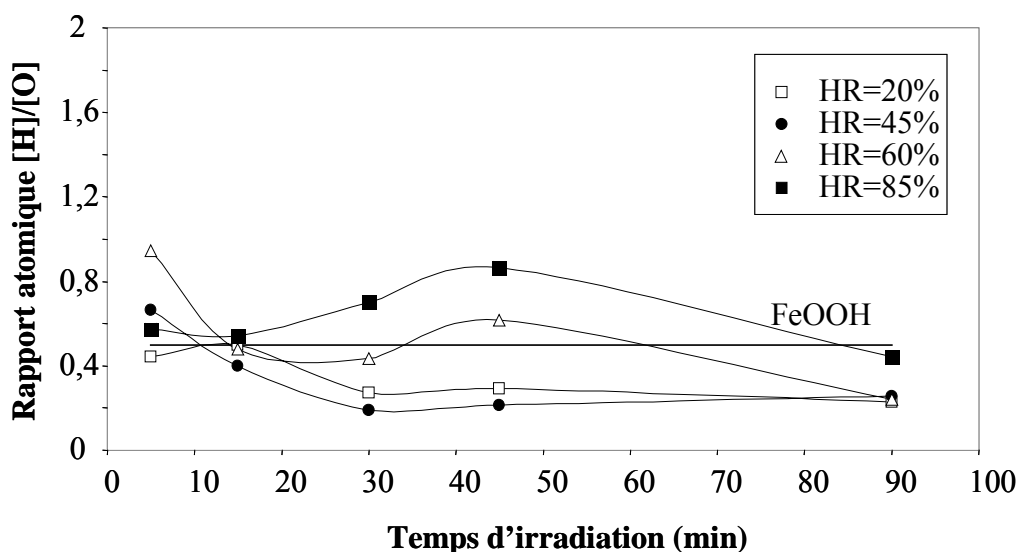


Figure 4-41 : Rapports [H]/[O] en fonction du temps d'irradiation à la surface

Ces figures confirment que le comportement à 60% est intermédiaire entre celui observé à 45% et celui à 85%.

Nos expériences ont donc permis de montrer que l'oxydation du fer se produit pour des humidités relatives faibles, dès 20%. Elle augmente avec l'humidité relative jusqu'à atteindre un maximum pour 45%, puis diminue progressivement pour des humidités relatives supérieures à 45%.

## Discussion :

Pour une humidité relative de 85%, les analyses XPS ont montré une quantité d'eau adsorbée à la surface importante. Cette eau pourrait ralentir l'oxydation de l'échantillon. En effet, certaines structures de FeOOH forment des canaux qui peuvent laisser pénétrer l'eau mais pas les molécules de dioxygène [64]. Les réactions d'oxydoréduction ne peuvent alors plus se produire entre le fer et l'oxygène.

D'après Greadel et al. [30], à partir d'une humidité relative de 60%, deux monocouches d'eau sont présentes à la surface du fer. Or durant nos expériences, lorsque ces monocouches se forment, il y a une diminution de l'oxydation. Cette couche d'eau ne laisserait pas passer assez d'oxygène pour que les réactions à la surface aient lieu. La couche d'oxyde présente en surface du fer initial peut expliquer le peu d'oxydation lorsque la présence d'eau est importante.

Si la réaction d'oxydoréduction est limitée à partir d'une humidité relative de 60% par une couche d'eau à la surface oxydée de l'échantillon, cette limitation devrait être à fortiori observée à l'interface fer/eau. Pour répondre à cette interrogation, nous avons analysé l'interface fer/eau de l'échantillon irradié. Les analyses des teneurs en oxygène à la surface du fer ont été effectuées par RBS de particules  $\alpha$  de 1,7 MeV et également par NBS avec des particules  $\alpha$  de 7,5 MeV. Ces analyses ont été menées à la fois sur l'échantillon irradié et sur un échantillon initial. Elles montrent aucune augmentation de la quantité d'oxygène de surface après irradiation. La concentration restant proche de  $6 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ces résultats confortent notre hypothèse.

Nous avons proposé de mettre en équations nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous nous plaçons dans un cas simple où l'on considère des molécules de dioxygène et d'eau adsorbées à la surface du fer. Ces molécules sont à l'équilibre avec l'air. La formation d'un hydroxyde quelconque en fonction du temps peut alors s'écrire :

$$\frac{d[FeO_xH_y]}{dt} = k.[O_2]_{ads} \cdot [H_2O]_{ads} \quad (4.21)$$

où  $k$  est une constante cinétique,  $[O_2]_{ads}$  et  $[H_2O]_{ads}$  sont respectivement les concentrations de  $O_2$  et de  $H_2O$  adsorbées à la surface du fer.

Toutefois, le nombre de sites cathodiques à la surface du fer est limité c'est-à-dire que c'est un nombre fini. Si nous supposons que tous les sites sont occupés par le dioxygène et l'eau, nous avons :

$$[O_2]_{ads} + [H_2O]_{ads} = N_s \quad \text{où } N_s \text{ est le nombre de sites total.} \quad (4.22)$$

En insérant (4.18) dans (4.17), nous obtenons :

$$\frac{d[FeO_xH_y]}{dt} = k(N_s - [H_2O]_{ads})[H_2O]_{ads} \quad (4.23)$$

Nous constatons alors que pour avoir une formation d'hydroxyde nulle, il faut :

– soit  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} = 0$ , (4.24)

– soit  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} = N_s$ . (4.25)

Le premier cas correspond à l'air sec. Or nous avons vu lors de nos expériences qu'il n'y avait pas d'oxydation en air sec.

La deuxième solution correspond au cas où tous les sites sont occupés par de l'eau. C'est ce qui arrive lorsque le taux d'humidité est important. Or nous avons montré que pour une humidité relative de 85% l'oxydation est très faible.

Les solutions de ce modèle simplifié sont donc en accord avec nos observations expérimentales.

D'après le modèle, la concentration d'hydroxyde formé pour un temps donné en fonction de l'humidité relative présente deux minima pour les humidités relatives de 0 et 100%. Cette fonction est positive et non nulle, il y a donc un maximum compris entre les humidités relatives de 0 et 100%. Expérimentalement, nous obtenons le maximum de formation d'hydroxyde pour une humidité relative de 45%, mais des expériences supplémentaires à d'autres HR seraient nécessaires pour confirmer la valeur de ce maximum.

## V. En résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié la corrosion du fer en milieu atmosphérique sous irradiation. Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'influence de l'intensité du faisceau de protons sur la corrosion du fer. Entre 5 et 20 nA, nous avons vu que plus l'intensité augmente, plus la corrosion est importante. A 30 nA, une saturation apparaît. En effet à cette intensité, on atteint très rapidement des fluences supérieures à  $10^{15}$  protons.cm<sup>-2</sup> au-delà desquelles on observe un changement de mécanisme de corrosion.

La surface du fer a été caractérisée par de nombreuses méthodes physico-chimiques afin de déterminer les composés formés. Ces analyses ont mis en évidence la formation d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes. L'XPS a montré que plus l'intensité augmente, plus la présence d'hydroxyde augmente à la surface du fer. La diffraction électronique, quant à elle, a permis de montrer la présence d'un composé ne correspondant à aucun oxydes ou hydroxydes de fer tabulés. Cependant, la structure est proche de celles de la lépidocrocite et de la bernalite. De plus, à partir de ces résultats, des coefficients de diffusion apparents ont pu être calculés. L'irradiation augmente de 6 ordres de grandeur le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans le fer oxydé à température ambiante.

Ensuite, nous avons montré l'influence de la nature du gaz. Tout d'abord, l'air ambiant et l'air reconstitué d'une bouteille ont le même effet sur la corrosion du fer sous irradiation, c'est à dire que les polluants de l'air (en particulier soufrés) n'ont pas de rôle sur l'oxydation du fer. Puis nous avons montré que, sous irradiation, pour avoir corrosion, il faut la présence simultanée de l'oxygène et de l'eau. Ceci montre que la réaction cathodique prépondérante est celle faisant intervenir l'oxygène et l'eau. Par contre, la présence d'humidité dans le gaz suffit pour que l'hydrogène pénètre dans le fer sous irradiation. L'hydrogène viendrait de la formation dans le gaz sous irradiation de clusters de la forme  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . Ces clusters ayant

une durée de vie de plusieurs millisecondes peuvent atteindre la surface, puis se dissocier pour que seul l'hydrogène pénètre dans le fer.

Enfin, nous avons mis en évidence l'influence de l'humidité relative sur la corrosion du fer sous irradiation. La corrosion augmente avec l'humidité relative lorsque celle-ci est comprise entre 0 et 45%. Puis pour des humidités relatives supérieures à 45%, la corrosion diminue. Ce phénomène est attribué à la compétition entre les sites cathodiques occupés par les molécules de dioxygène et ceux occupés par l'eau.

# Chapitre 5 : Etude des effets d'irradiation sur la corrosion du fer à l'interface fer/eau

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats relatifs à la corrosion du fer sous l'effet de la radiolyse de l'eau. Après avoir présenté notre protocole expérimental, nous mettrons en évidence le rôle de la couche de passivation sur la corrosion. Puis, nous étudierons l'influence de l'oxygène dissous et des radicaux formés lors de la radiolyse sur la corrosion du fer. Enfin, nous discuterons de l'origine de l'hydrogène à l'interface fer/eau.

## I. Protocole expérimental

La procédure expérimentale d'implantation, de préparation et d'analyse des échantillons mise en place lors de cette étude est décrite sur la figure 5-1. Tout d'abord, les échantillons de fer sont implantés en europium. Comme nous l'avons vu au chapitre III, l'euporium est utilisé comme marqueur de surface. Il est implanté avec une énergie de 800 keV à une dose de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Puis, après implantation, ils sont analysés par RBS afin de déterminer le profil de concentration en profondeur d'euporium tel qu'implanté ce qui permet de quantifier la dissolution du fer.

Le décapage chimique des échantillons de fer pur s'étant avéré délicat, une procédure proche de celle utilisée par C. Corbel et al. [65,66] a été définie afin d'obtenir le même état de surface avant chaque irradiation. Elle est réalisée pour toutes les expériences relatives à l'étude de la corrosion du fer à l'interface fer/eau. Les échantillons implantés sont montés sur la cellule et mis en contact avec de l'eau pure en équilibre avec l'air pendant 12 heures. Ensuite, l'eau de la cellule est changée et l'irradiation réalisée. A la fin de l'irradiation, la cellule est vidée et l'eau récupérée pour analyses. En parallèle, un échantillon subit exactement le même traitement mais sans irradiation. Cet échantillon est appelé « blanc ».

Après chaque irradiation, les échantillons de fer sont analysés par RBS et ERDA afin d'obtenir les profils d'oxygène, d'hydrogène et d'euporium.

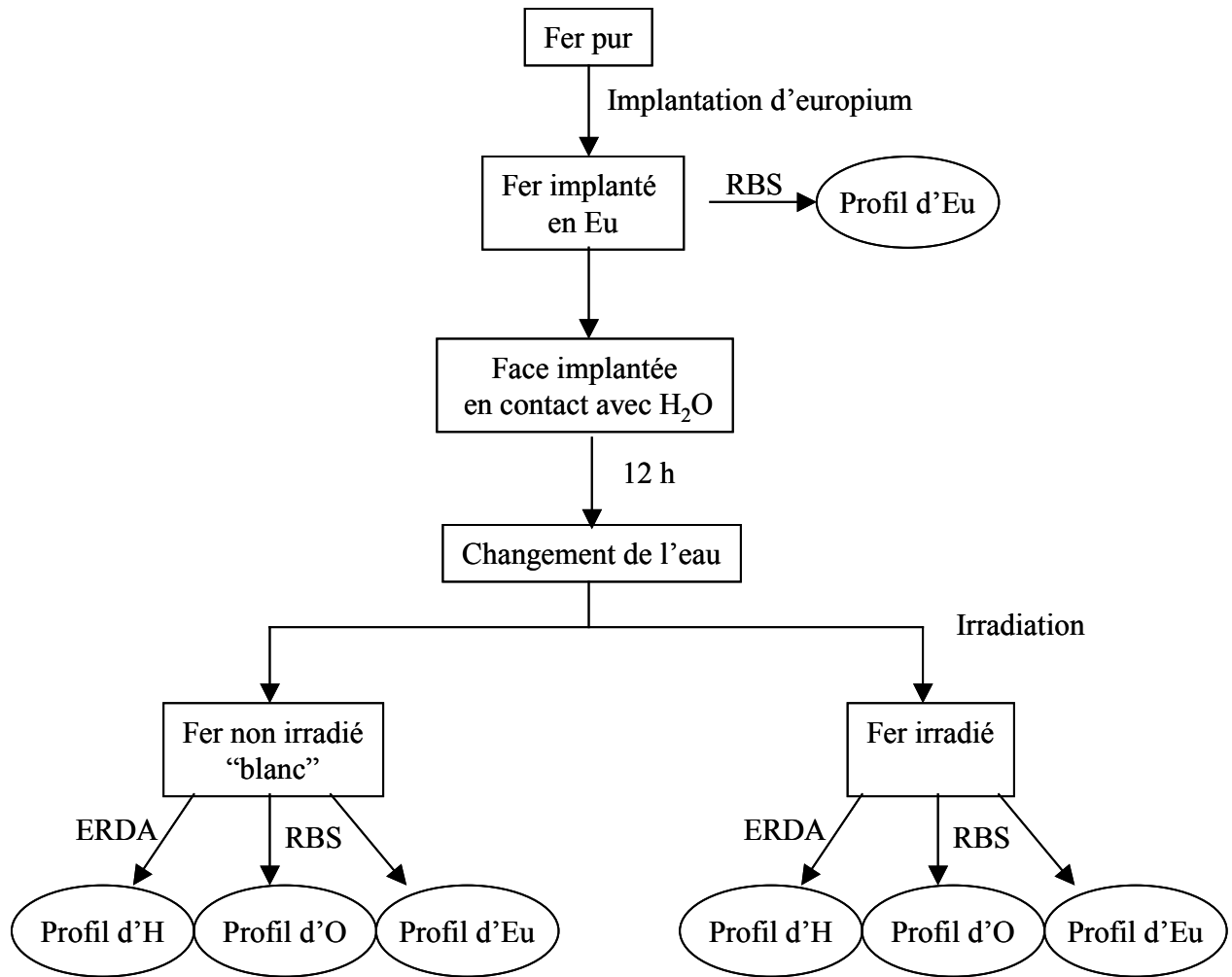


Figure 5-1 : Procédure expérimentale

## II. Rôle de la couche de passivation sur la corrosion du fer sous irradiation.

Dans cette partie, nous allons comparer les effets d'irradiation sur deux types d'échantillons : un premier d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$  dont la face en contact avec l'eau est polie et un second d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  dont la surface présente une couche oxydée inhérente à la fabrication. Les irradiations ont été réalisées au CERI avec des protons de 12 MeV, énergie qui permet aux protons de traverser une épaisseur de fer supérieure à 300  $\mu\text{m}$  (figure 5-2).



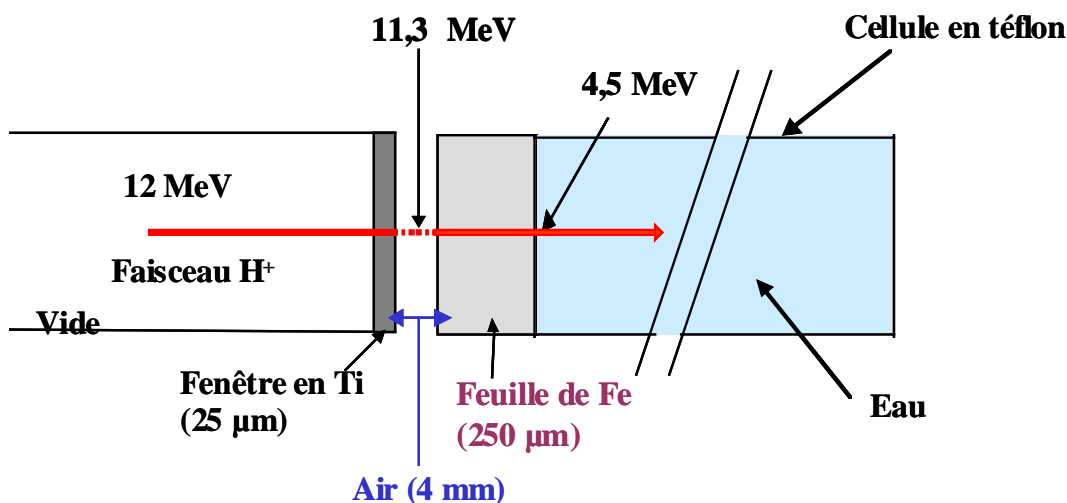
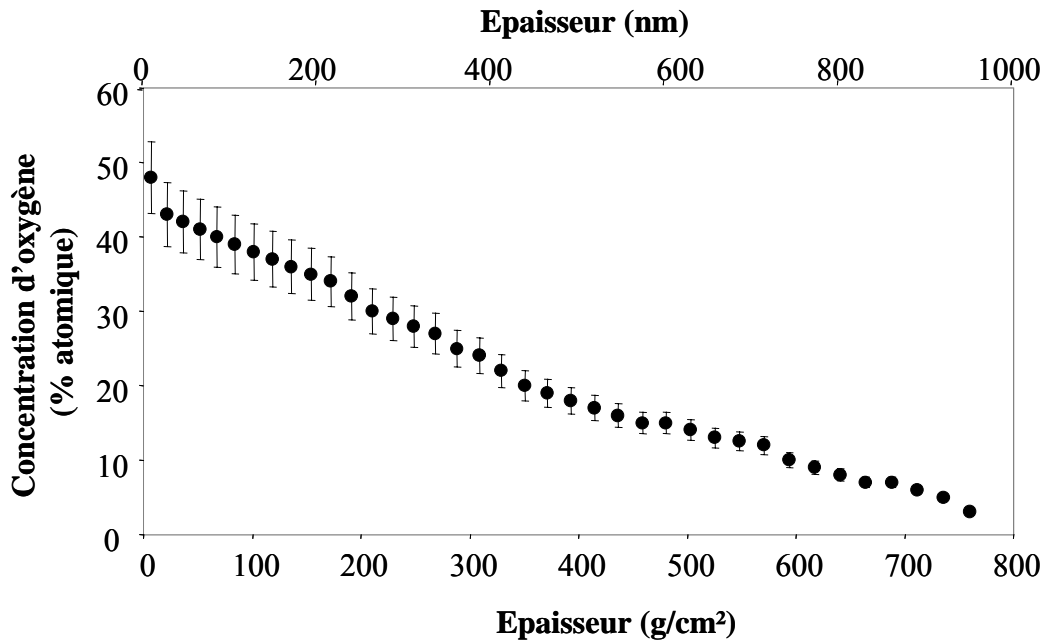


Figure 5-2: Représentation schématique du dispositif expérimental au CERI

## II.1. Irradiation d'un fer dont la surface en contact avec l'eau est polie

Les échantillons de 250  $\mu m$  sont polis mécaniquement sur une face. Ils sont tout d'abord, dégauchis grossièrement avec du papier abrasif de granulométrie 1200 (norme définie par la société Presi). Ensuite, des feutres utilisés avec des pâtes abrasives (9, 6 et 3  $\mu m$ ) permettent d'affiner le polissage jusqu'à obtenir un poli miroir. Entre chaque étape du polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons.

Nous avons effectué une irradiation de 45 minutes à une intensité de 30 nA. Le profil d'oxygène de l'échantillon irradié déduit des analyses RBS à 1,7 MeV est présenté sur la figure 5-3. Notons que sur l'échantillon vierge, la concentration en oxygène à la surface est inférieure à 1%.



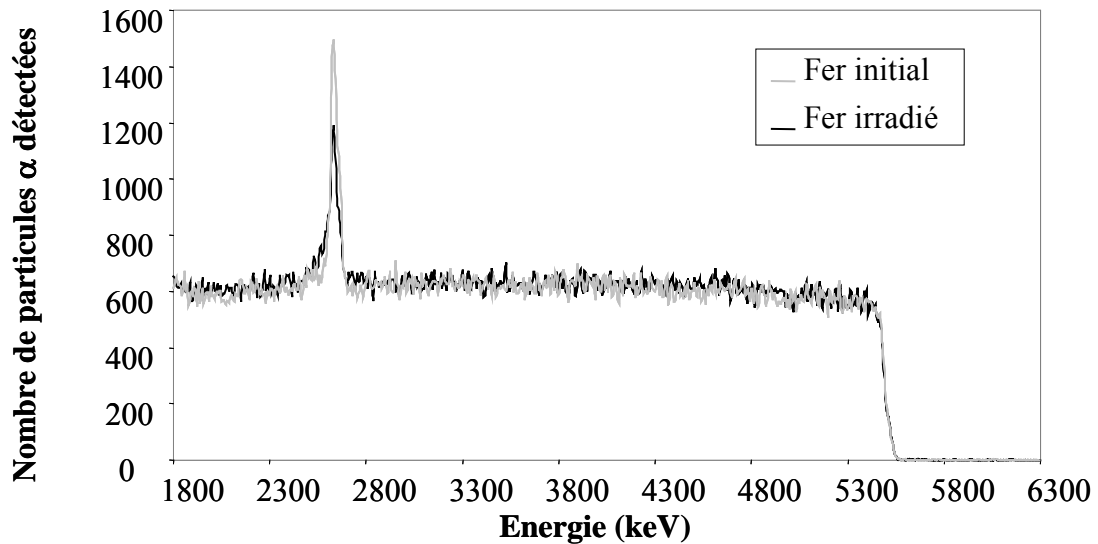
**Figure 5-3: Concentration d'oxygène en fonction de l'épaisseur pour un échantillon irradié pendant 45 minutes**

Nous constatons une oxydation importante de la surface de l'échantillon. La concentration d'oxygène à la surface est proche de 50% atomique. De plus, nous observons la présence d'oxygène en profondeur jusqu'à une épaisseur de presque 1  $\mu\text{m}$  de fer. Le gain en oxygène est de  $263 \times 10^{16} \text{ at. cm}^{-2}$ .

Ces résultats sont en opposition avec les observations présentées au chapitre 4 concernant l'oxydation sous irradiation à l'interface fer/eau d'un échantillon non poli. Ce désaccord peut être attribué soit aux conditions d'irradiation différentes (protons de 3 MeV, intensité de 10 nA), soit à l'état de surface différent des échantillons. Afin de lever cette ambiguïté, une irradiation a été effectuée au CERI avec un échantillon de 10  $\mu\text{m}$  non poli.

## II.2. Irradiation au CERI d'un fer dont la surface est oxydée

L'échantillon de 10  $\mu\text{m}$  a été mis en place dans la cellule au contact d'un échantillon plus épais (250  $\mu\text{m}$ ), mais positionné de manière à être en contact avec l'eau. Ainsi l'énergie des protons à l'interface entre le fer et l'eau est proche de celle de l'expérience précédente. De façon identique au cas précédent, nous avons fixé le temps d'irradiation à 45 minutes et l'intensité à 30 nA. Nous avons ensuite réalisé l'analyse de l'échantillon de 10  $\mu\text{m}$  avec des particules  $\alpha$  de 7,5 MeV. Le résultat correspondant à cette analyse est présenté sur la figure 5-4.



**Figure 5-4 : Spectres expérimentaux obtenus par la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$  sur un fer initial et un fer irradié pendant 45 minutes**

Nous constatons alors une faible oxydation à la surface. En effet, la quantité totale d'oxygène est respectivement de  $6,0 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  pour l'échantillon initial et  $6,8 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  pour l'échantillon irradié. Ceci montre que la faible oxydation observée est due à la couche d'oxyde « passivante » présente en surface des échantillons minces. Cette couche a pu se former lors de la préparation de l'échantillon. En effet, pour obtenir un échantillon de  $10 \mu\text{m}$ , celui-ci doit être successivement laminé et recuit. D'après J. Bénard [67], après un tel traitement, une couche d'oxyde de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se forme à la surface du fer. Afin d'éliminer les problèmes liés à la présence d'une surface oxydée, nous utilisons, pour la suite de cette étude, des échantillons polis.

### **III. Étude du rôle de l'oxygène dissous sur la corrosion du fer**

Afin de déterminer le rôle joué par l'oxygène dissous sur la corrosion du fer, nous avons comparé les résultats entre des expériences réalisées avec une eau en équilibre avec l'air dite aérée et avec une eau désaérée par bullage d'argon. Les temps d'irradiation ont varié de 5 à 45 minutes en eau aérée et de 15 à 75 minutes en eau désaérée. Tout d'abord, grâce au marqueur de surface, nous avons déterminé les épaisseurs de fer dissous et donc les cinétiques de dissolution. Puis, nous avons comparé les résultats concernant les concentrations d'oxygène et d'hydrogène en tenant compte de la dissolution du fer. Enfin, les résultats expérimentaux ont été confrontés à ceux d'une modélisation de la radiolyse de l'eau. Intéressons nous tout d'abord aux cinétiques de dissolution du fer.

### III.1. Cinétique de la dissolution du fer

La perte de fer est caractérisée par la perte d'europium. Lors des premières irradiations au CERI, nous ne pouvions plus observer d'europium à la surface des échantillons irradiés car la corrosion était trop rapide. Le temps d'irradiation, d'une durée de deux heures, était alors trop long. Afin de déterminer une cinétique de dissolution du fer, nous avons irradié les échantillons en eau aérée et en eau désaérée durant des temps plus courts compris entre 5 et 75 minutes.

Lors des irradiations en eau dite désaérée, l'eau a été préalablement désaérée par un bullage d'argon avant d'être introduite dans la cellule par un système fermé. Une mesure de voltampérométrie a permis de mesurer la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. Le bullage d'argon fait passer la concentration de  $O_2$  de  $2,5 \times 10^{-4}$  à  $2,3 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. Lors de l'irradiation, la cellule a été placée dans une enceinte de confinement où un balayage d'argon a permis d'éviter la présence d'air en contact avec l'eau. Les quantités d'oxygène et d'azote présentes dans le gaz ont été déterminées à l'aide d'un chromatographe gaz. Nous avons ainsi vérifié l'absence d'air dans l'enceinte.

#### III.1.1. Etalonnage de la méthode

D'après le programme de simulation SRIM, dans les conditions d'implantation présentées au paragraphe I, le parcours moyen de l'europium est de 105 nm. Sur la figure 5-5 est représentée la distribution en profondeur de l'europium déduite des mesures RBS ainsi que celle obtenue par SRIM. Nous pouvons remarquer un bon accord entre la simulation et l'expérience en ce qui concerne le parcours moyen. Par contre, la distribution en fonction de l'épaisseur est différente. En effet, le maximum d'implantation est supérieure pour la simulation (0,57 % atomique) que celui obtenu expérimentalement (0,4 % atomique). La distribution déduite des analyses RBS va plus en profondeur (environ 250 nm). Pour la suite de notre étude, nous nous baserons sur le profil obtenu expérimentalement.

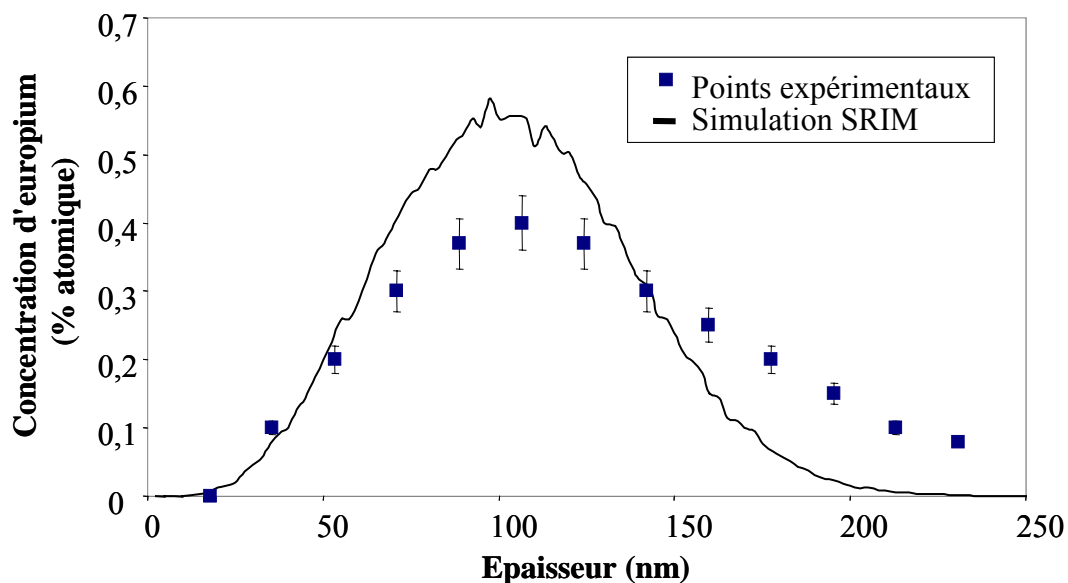
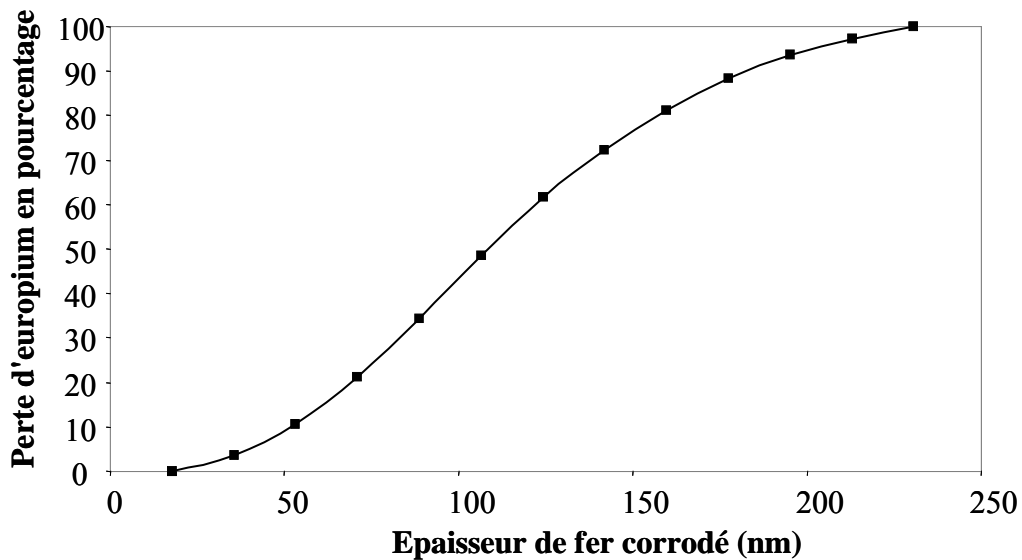


Figure 5-5 : Profils de distribution de l'europium simulé par SRIM et obtenu expérimentalement en fonction de la profondeur

Afin d'étalonner nos expériences, nous avons fait l'hypothèse d'une corrosion homogène qui correspondrait à la dissolution successive de 17, 34, 51... nm de fer. Pour chacune de ces épaisseurs, nous calculons la perte d'euporium correspondante. Les résultats sont présentés sur la figure 5-6. Par la suite, cette courbe nous servira de base pour l'estimation des épaisseurs corrodées à partir du pourcentage de perte mesurée sur les spectres bruts. Les points reportés sur la courbe d'étalonnage représentent un maximum d'épaisseur de fer dissous.

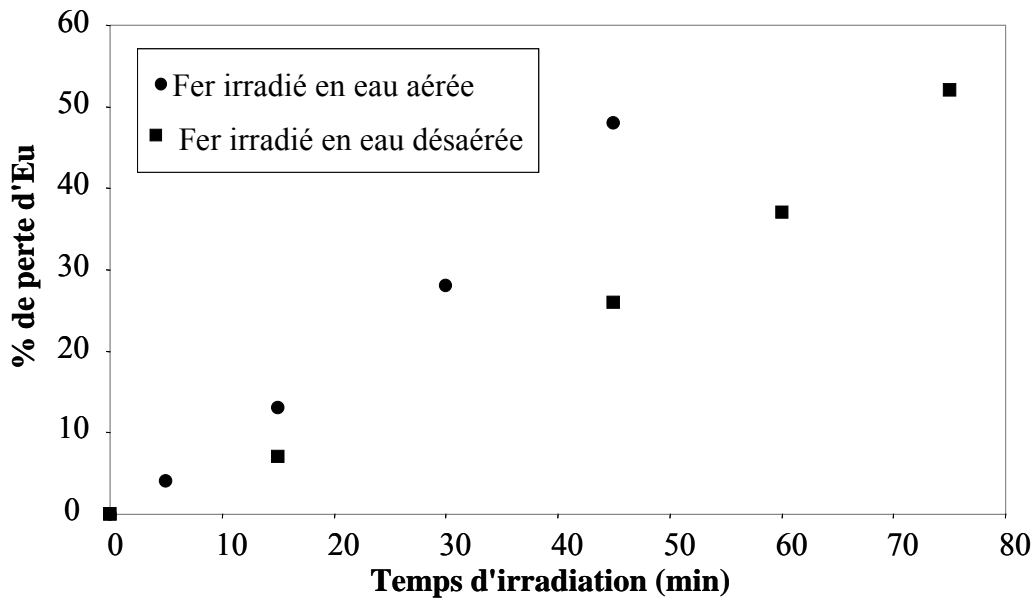


**Figure 5-6 : Courbe d'étalonnage de la perte d'euporium en fonction de l'épaisseur corrodée**

Cette courbe d'étalonnage montre que la dissolution du fer pourra être déterminée pour des épaisseurs de fer dissous supérieures à 17 nm et inférieures à 225 nm.

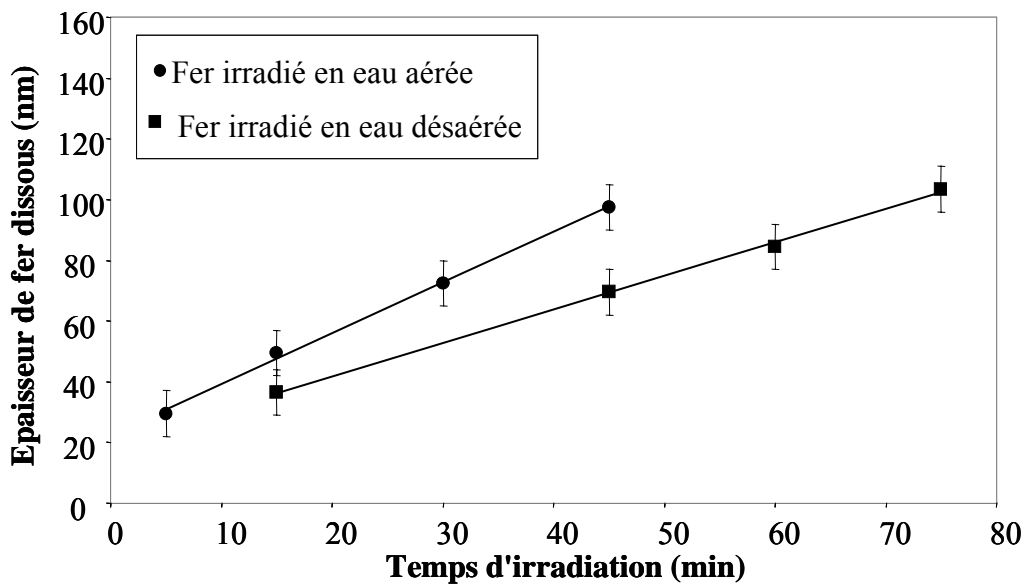
### **III.1.2. Détermination des vitesses de dissolution**

Grâce aux analyses RBS, la perte d'euporium a été mesurée pour les deux milieux aqueux (aéré et désaéré) pour différents temps d'irradiation. La figure 5-7 présente les résultats obtenus.



**Figure 5-7 : Perte d'euprium en fonction du temps d'irradiation**

Cette figure met en évidence que la perte d'euprium est plus importante en eau aérée qu'en eau désaérée. En utilisant la courbe d'étalonnage (figure 5-6), nous avons estimé l'épaisseur de fer dissous en fonction du temps d'irradiation (figure 5-8).



**Figure 5-8 : Epaisseur de fer dissous en fonction du temps d'irradiation.  
Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins aux régressions linéaires calculées**

A partir des points expérimentaux, les vitesses de dissolution du fer ont été calculées par régression linéaire. A température ambiante, elles sont de  $1,7 \text{ nm.min}^{-1}$  pour l'eau aérée et de  $1,1 \text{ nm.min}^{-1}$  pour l'eau désaérée, soit respectivement  $0,9 \text{ mm.an}^{-1}$  et  $0,5 \text{ mm.an}^{-1}$ . La dissolution du fer est donc 1,8 fois plus rapide en eau aérée qu'en eau désaérée.

Fujita et al. [68] ont étudié la corrosion d'un acier faiblement allié sous irradiation  $\gamma$  à  $250^\circ\text{C}$  dans une eau désaérée. Ils estiment la vitesse de perte de masse à  $3 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{jour}^{-1}$  avec irradiation soit  $1,4 \text{ mm.an}^{-1}$  et à  $0,6 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{jour}^{-1}$  sans irradiation soit  $0,27 \text{ mm.an}^{-1}$ . L'irradiation  $\gamma$  multiplie donc par 5 la vitesse de corrosion. Nous constatons que leur vitesse de corrosion est supérieure à la notre, mais ceci peut s'expliquer par la différence de température.

Une comparaison a été effectuée entre des mesures de concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par spéciation dans les solutions irradiées pendant 15 et 45 minutes dans les deux types de milieux aqueux et les concentrations calculées à partir de la mesure de l'épaisseur de fer dissous. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5-1.

Temps d'irradiation (min)	Eau aérée		Eau désaérée	
	15	45	15	45
[Fe] relâchée calculée ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	660	18700	780	1370
[ $\text{Fe}^{3+}$ ] mesurée ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	13	830	<10	220
[ $\text{Fe}^{2+}$ ] mesurée ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	<70	<70	<70	<70

**Tableau 5-1 : Concentrations calculées à partir de la perte de fer et concentration mesurées en solution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le cas de l'eau aérée et de l'eau désaérée pour des temps d'irradiation de 15 et de 45 minutes**

D'après les mesures effectuées en solution, nous notons que le fer est principalement sous forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour un temps de 45 minutes. Le tableau 5-1 montre également que la perte de fer calculée est plus importante que les quantités de fer mesurées dans la solution. Ces résultats peuvent s'expliquer par la précipitation du fer au fond de la cellule. En effet, il y a eut desquamation de la couche corrodée. Nous avons d'ailleurs observé un dépôt rougeâtre dans la cellule après les irradiations.

### III.2. Influence de l'oxygène dissous sur la corrosion du fer

Après avoir mis en évidence l'influence de l'oxygène dissous sur la dissolution du fer, nous allons ici nous intéresser à la composition de la surface (concentration d'oxygène et d'hydrogène) après l'irradiation.

### III.2.1. Composition de la surface de fer

Nous avons vu précédemment que l'irradiation accélère la dissolution du fer. Nous devons donc prendre en compte cette dissolution lors de l'analyse des résultats concernant les concentrations d'oxygène et d'hydrogène. En effet, la surface analysée ne correspond pas à la surface initiale. Nous avons donc reporté l'épaisseur de fer dissous sur les figures 5-9 et 5-10 qui représentent respectivement les profils d'oxygène et d'hydrogène pour des temps d'irradiation de 15 et de 45 minutes.

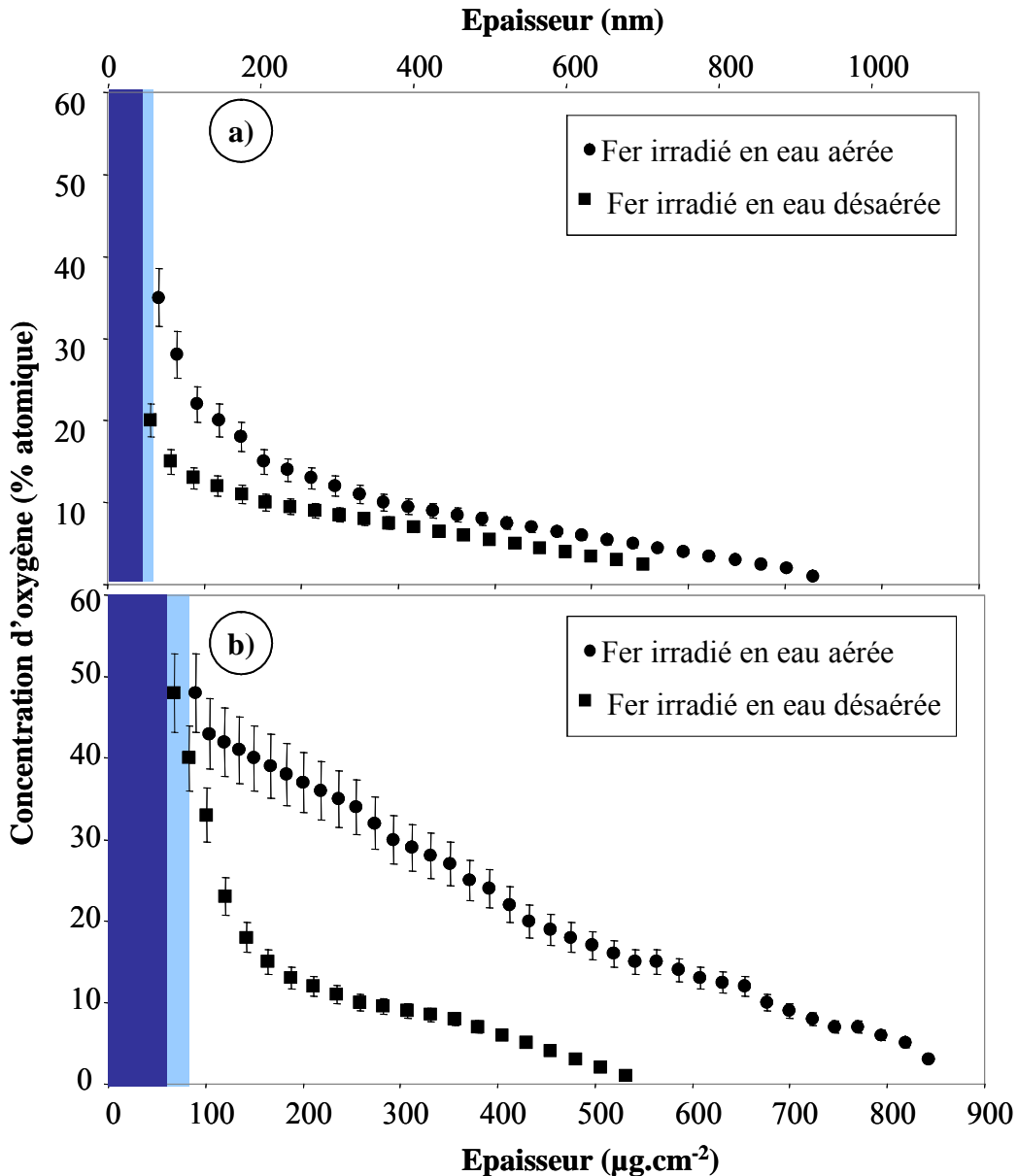
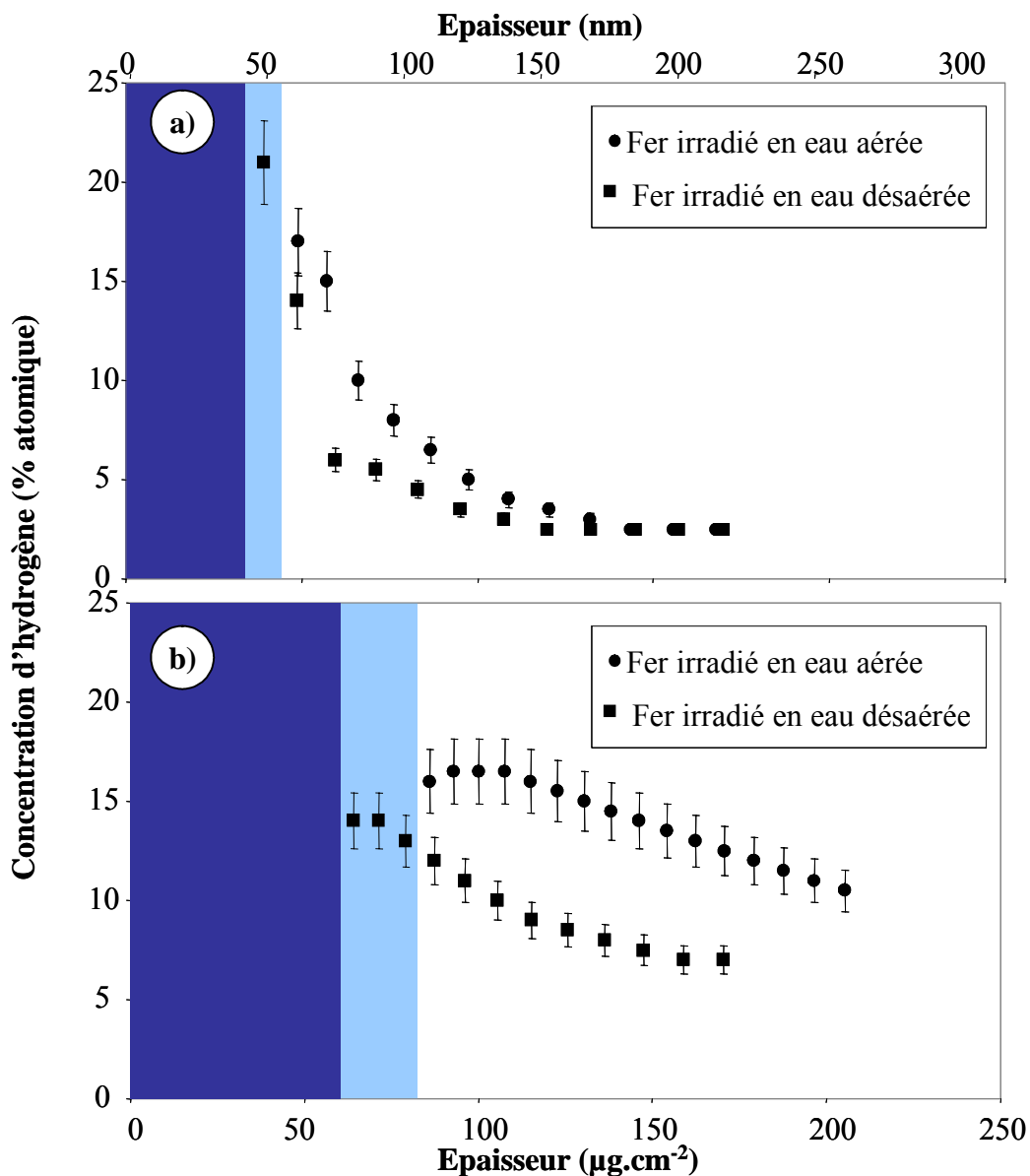


Figure 5-9 : Profils de distribution de l'oxygène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés a) 15 et b) 45 minutes. L'épaisseur 0 correspond à la surface initiale. Les parties bleu foncé et bleu clair correspondent respectivement à l'épaisseur de fer dissous en eau désaérée et en eau aérée.





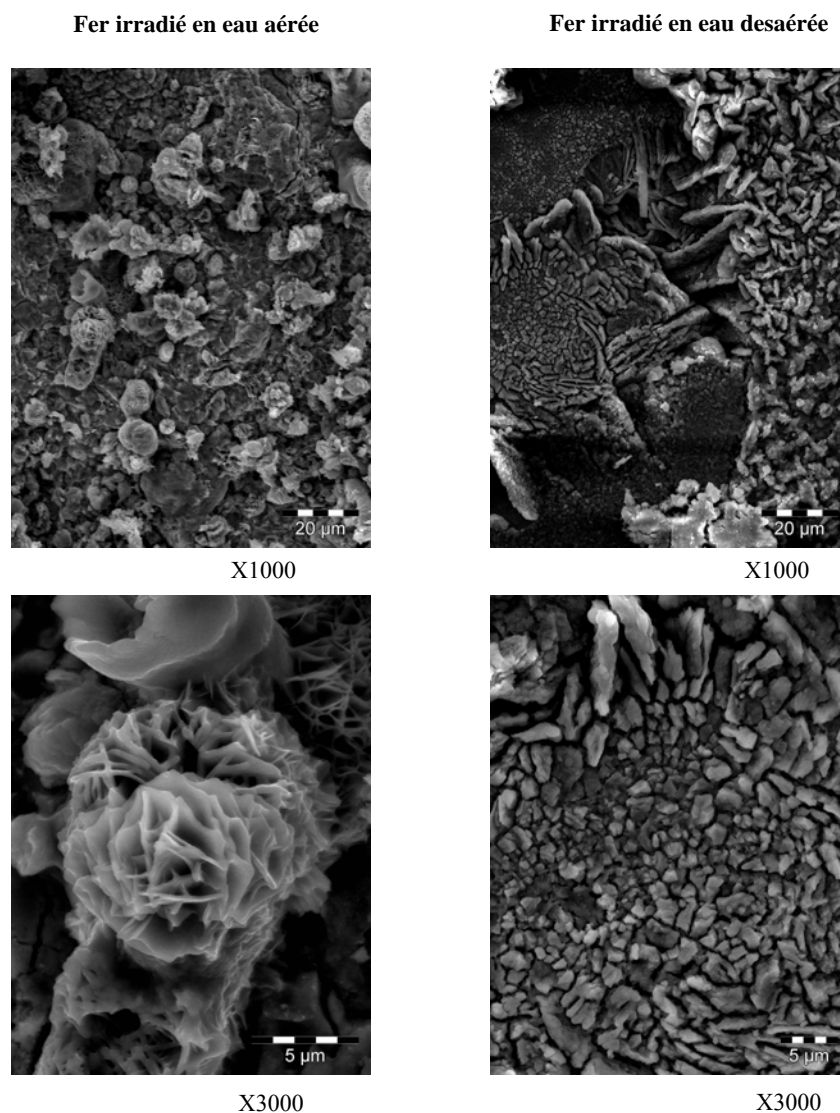
**Figure 5-10 : Profils de distribution de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur pour les échantillons irradiés a) 15 et b) 45 minutes. L'épaisseur 0 correspond à la surface initiale. Les parties bleu foncé et bleu clair correspondent respectivement à l'épaisseur de fer dissous en eau désaérée et en eau aérée.**

En ce qui concerne les profils d'oxygène, après 15 minutes d'irradiation en eau aérée, la concentration d'oxygène à la surface du fer est de 35%, alors que dans le cas du fer irradié en eau désaérée, elle est de 20%. De plus, l'épaisseur oxydée dans le cas de l'eau aérée ( $740 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est plus importante que dans le cas de l'eau désaérée ( $560 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Après 45 minutes d'irradiation, les concentrations d'oxygène à la surface du fer sont identiques dans les deux milieux aqueux et proches de 50%. Néanmoins, dans le cas de l'eau désaérée, la concentration d'oxygène diminue rapidement avec la profondeur, devenant nulle pour une épaisseur de  $550 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans le cas de l'eau aérée, l'épaisseur oxydée est plus importante ( $850 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

D'après ces différentes observations, il apparaît donc que l'oxydation du fer est plus importante en milieu aéré qu'en milieu désaéré.

En ce qui concerne l'hydrogène, après 15 minutes d'irradiation, la concentration d'hydrogène en eau aérée est très légèrement plus élevée que celle en eau désaérée. Après 45 minutes, la différence entre les deux milieux est plus marquée. Par exemple à  $150 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la concentration d'hydrogène pour le fer irradiée en eau aérée est de 11% alors que dans le cas de l'eau désaérée, elle est de 7%. L'hydrogénation semble donc plus importante pour l'eau aérée que pour l'eau désaérée.

Ces analyses ont mis en évidence le fait que l'oxygène dissous favorise la corrosion du fer. Des analyses MEB ont été effectuées sur ces échantillons afin d'observer les différences de morphologie des surfaces irradiées en eau aérée et en eau désaérée. La figure 5-11 présente les différentes images obtenues.



**Figure 5-11 : Images MEB obtenues pour des échantillons irradiés pendant 2 heures d'une part en eau aérée et d'autre part en eau désaérée**

Ces images illustrent les différences observées entre les oxydes formés en eau aérée et ceux formés en eau désaérée. En effet, en eau aérée, nous observons des précipités aux formes plutôt arrondies alors qu'en eau désaérée ils ont des formes plus allongées. De plus, les tailles des précipités sont plus grandes en milieu aéré.

### III.2.2. Discussion

D'après nos résultats, la corrosion du fer sous irradiation est plus importante dans l'eau en équilibre avec l'air que dans l'eau désaérée, ce qui est en accord avec les travaux de W.G. Burns [69]. Etudiant la corrosion des aciers dans l'eau sous irradiation  $\gamma$ , il montre en effet que la corrosion sous irradiation va dépendre de la présence des espèces dissoutes dans l'eau ( $N_2$ ,  $O_2$ ). G.P. Marsh [70] attribue une augmentation de la teneur en produits oxydants dans l'eau sous irradiation  $\gamma$  à la présence d'oxygène dissous. De plus, Petrik et al. [71] remarquent une augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre en fonction de la concentration de  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  formés sous radiolyse en présence d'air dissous.

Intéressons nous maintenant aux réactions se produisant à l'interface fer/eau. En présence d'air, les radicaux  $H^\bullet$  oxydants sont transformés en  $HO_2^\bullet$  [20]. Les réactions concernant le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  mises en jeu dans un milieu désaéré et aéré sont les suivantes.

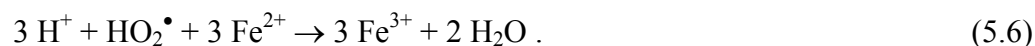
– En milieu désaéré, on a :



L'équation globale est obtenue en ajoutant (1) et (2) ou (1) et (3) :



– en milieu aéré, en tenant compte de la formation de  $HO_2^\bullet$ , on a :



L'équation globale est obtenue en ajoutant (5), (6) et (2) ou (5), (6) et (3) :



Si maintenant nous nous intéressons au couple  $Fe^{2+}/Fe$ , les réactions (4) et (7) s'écrivent :

– en milieu désaéré



– en milieu aéré



Ces réactions confirment que l'oxydation est facilitée en présence d'oxygène dissous que ce soit sur le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ou sur le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

### III.3. Modélisation de la production des espèces radiolytiques

Afin de corréler nos résultats expérimentaux avec la formation de radicaux ou d'espèces stables formés sous radiolyse, nous avons utilisé les résultats du calcul fournis par le programme CHEMSIMUL. Cette simulation a été réalisée par C. Corbel et E. Leoni. Le programme de calcul, élaboré par Rasmussen et al. [72], permet de simuler l'étape de la chimie homogène de la radiolyse de l'eau c'est à dire après recombinaison des radicaux. Il a été notamment utilisé dans la thèse de J.F. Lucchini [73] pour étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur l'altération d' $\text{UO}_2$ . Les équations chimiques sont traduites dans un système d'équations différentielles qui est résolu par intégration numérique avec un pas de calcul variable. Les paramètres initiaux, réactions, constantes de vitesse, valeurs des rendements radiolytiques primaires, ainsi que la dose ou encore la durée d'irradiation sont à fixer.

Les calculs ont été effectués pour un débit de dose de  $2,4 \times 10^4 \text{ Gy.h}^{-1}$  qui correspond à nos conditions expérimentales. De plus, les simulations ont été réalisées en considérant d'une part une eau pure désaérée et, d'autre part, une eau pure aérée. Les concentrations en oxygène et en hydrogène dissous sont introduites dans le programme. Les espèces carbonatées dissoutes sont volontairement omises. Les rendements radiolytiques primaires utilisés correspondent au TEL moyen d'un proton de 2 MeV et sont donnés dans le tableau 5-2.

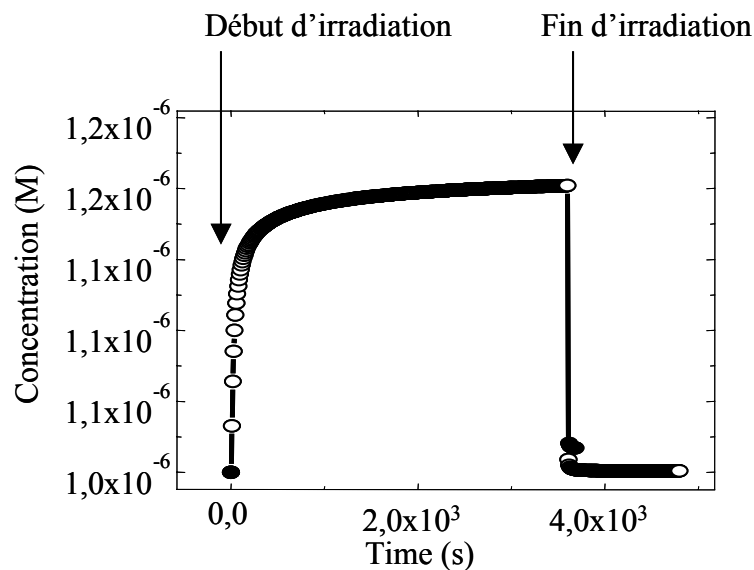
Espèces	$\text{H}_2$	$\text{e}^-_{\text{aq}}$	$\text{H}^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2^\bullet$	$\text{OH}^-$
Rendements radiolytiques primaires	0,90	0,30	0,20	-2,61	0,36	0,63	0,76	0,05	0,06

**Tableau 5-2 : Rendements radiolytiques primaires pour un TEL moyen d'un proton de 2 MeV**

Nos résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats de la simulation :

#### i) Le pH

Les résultats de la simulation relatifs aux ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}^+$ , ne mettent pas en évidence de différence en fonction de la présence ou non d'oxygène dissous. Sous irradiation, la concentration de  $\text{HO}^-$  diminue pour se stabiliser vers  $10^{-9} \text{ M}$  tandis que la concentration de  $\text{H}^+$  augmente jusqu'à  $10^{-6} \text{ M}$ . Les résultats concernant la concentration de  $\text{H}^+$  sont présentés sur la figure 5-12.



**Figure 5-12 : Concentration de H<sup>+</sup> calculé en fonction du temps**

Après irradiation, les concentrations de HO<sup>-</sup> et de H<sup>+</sup> reviennent à leur valeur initiale soit 10<sup>-8</sup> M pour HO<sup>-</sup> et 10<sup>-6</sup> M pour H<sup>+</sup>. Or lors de nos expériences, le pH a diminué passant de 6,5 à 4,5 en deux heures d'irradiation. Ceci correspond à une augmentation de la concentration de H<sup>+</sup>. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées : les ions H<sup>+</sup> peuvent venir du faisceau de protons, ou bien de réactions entre l'eau et le fer. Nous allons maintenant vérifier la validité de chacune de ces hypothèses.

Après 2 heures d'irradiation avec une intensité de 30 nA, le faisceau apporte 2,85x10<sup>-9</sup> mol de H<sup>+</sup>. Ceci correspond à une concentration de 1,1x10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>, soit une baisse de pH de 0,4 unité. Aussi, le faisceau de protons ne peut à lui seul expliquer la baisse de 2 unités du pH.

L'interface entre l'eau et le fer peut conduire à la formation de H<sup>+</sup> avec notamment les réactions suivantes [63] :



De plus, les ions Fe<sup>3+</sup> réagissent avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



On peut supposer que ces réactions sont susceptibles de fournir suffisamment de H<sup>+</sup> en solution pour faire diminuer le pH.

## ii) Concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le calcul montre que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente, puis se stabilise vers une valeur de 6x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> que ce soit en milieu aéré ou désaéré. Lorsque nous mesurons la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans nos solutions irradiées, nous retrouvons le même ordre de grandeur avec une concentration proche de 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Il faut noter ici que nos mesures de concentrations ne sont pas précises, car la solution contient des ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Ces ions réagissent avec le peroxyde d'hydrogène, d'après la réaction (12) et la réaction suivante [74] :



nous empêchant alors de connaître avec précision la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fin d'irradiation.

## iii) Concentration de O<sub>3</sub>

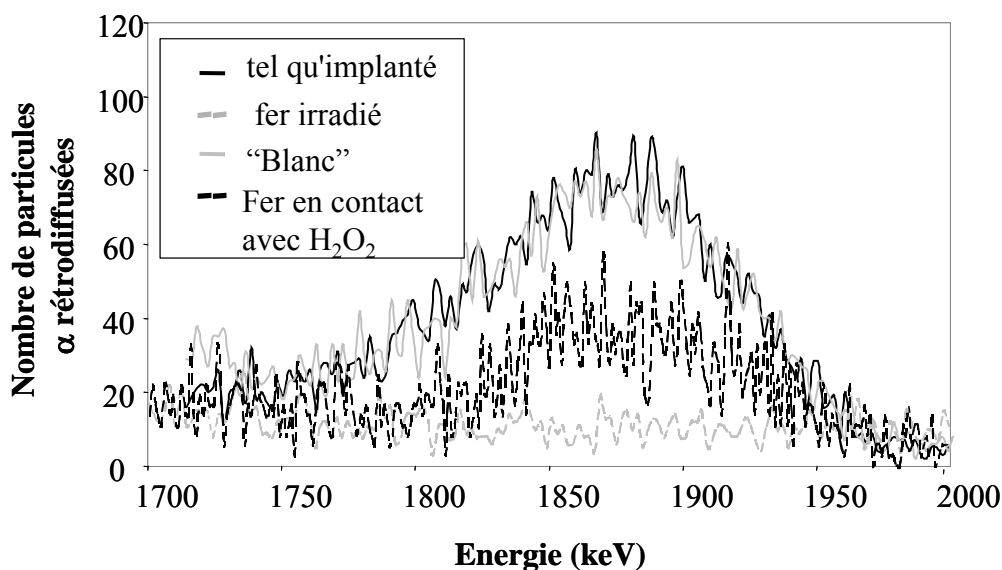
Les calculs mettent en évidence une différence de concentration de O<sub>3</sub> formé entre de l'eau contenant ou non de l'oxygène dissous. En effet, la formation de O<sub>3</sub> est plus importante avec de l'oxygène dissous ([O<sub>3</sub>] = 10<sup>-15</sup> M) que sans oxygène ([O<sub>3</sub>] = 10<sup>-18</sup> M). Toutefois, ces faibles concentrations ne peuvent expliquer les différences observées sur la corrosion du fer.

## **IV. Mise en évidence de l'influence des radicaux formés sous irradiation sur la corrosion du fer**

Afin de déterminer l'influence des radicaux libres formés par la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer, nous avons effectué une étude comparative sur la dissolution du fer pour un échantillon irradié, un spécimen mis en contact avec une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et un « blanc ». Nous avons également suivi le potentiel du fer lors d'une irradiation, tentant ainsi d'en déduire des informations sur le rôle des radicaux.

### **IV.1. Etude de la dissolution du fer**

Après chaque traitement, les échantillons ont été analysés par RBS afin de suivre l'évolution du profil d'euporium. La figure 5-13 présente les spectres RBS expérimentaux obtenus pour un fer tel qu'implanté, un fer irradié pendant 2 heures, un « blanc » et un fer mis en contact avec une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant 2 heures. La concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) de cette solution correspond à la valeur mesurée dans une solution irradiée durant 2 heures au CERI.



**Figure 5-13 : Spectres expérimentaux RBS focalisés sur le signal de l'euporium**

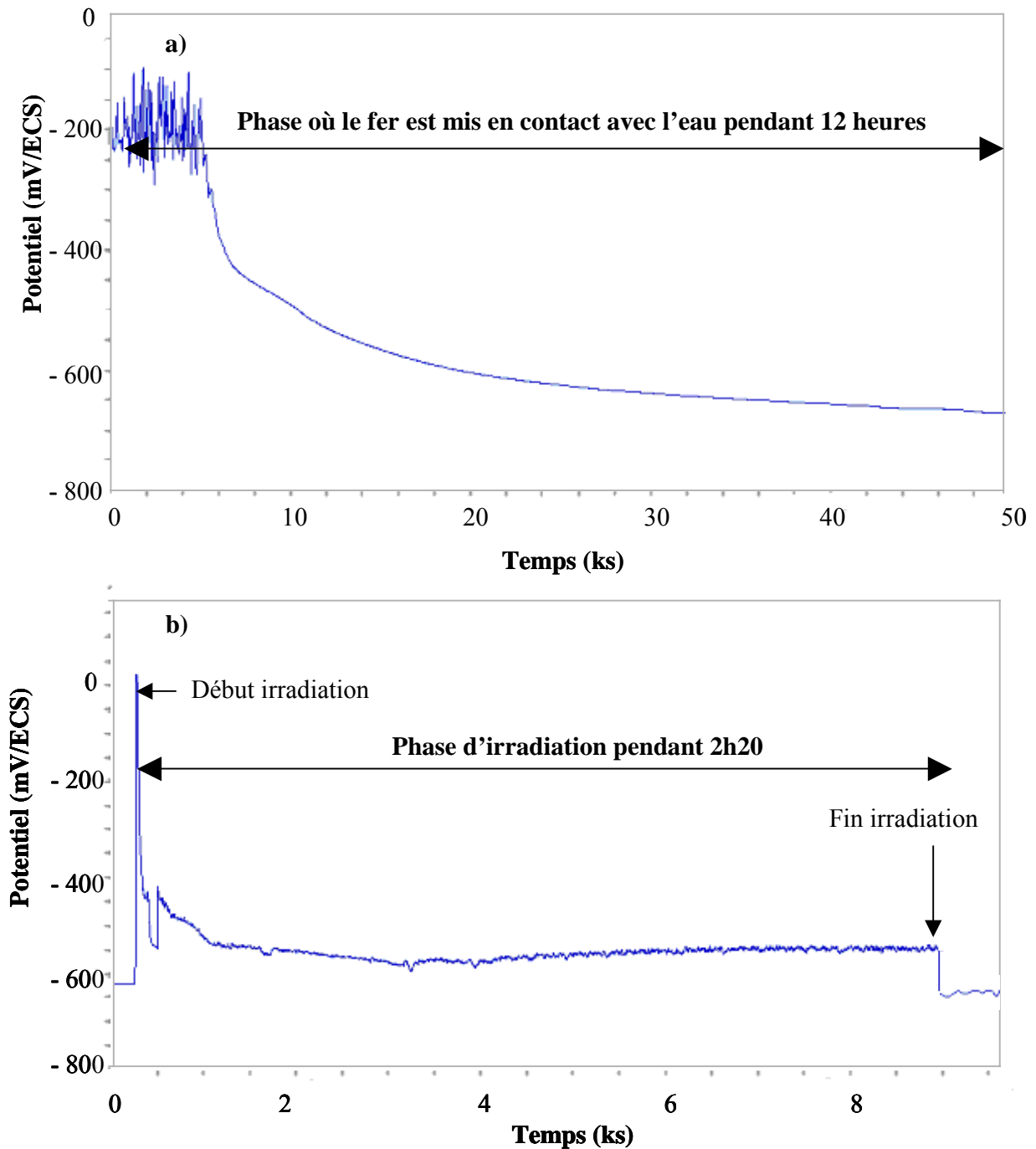
Nous observons sur cette figure que dans le cas du fer irradié, la perte d'euporium est totale. Ceci correspond à une perte de fer d'au moins 200 nm. Dans le cas du « blanc », n'observant pas de perte d'euporium, nous pouvons en conclure que la perte de fer est inférieure à 17 nm. Dans le cas du fer mis en contact avec la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la perte d'euporium est de 60%, ce qui correspond à une épaisseur de fer dissous de 120 nm.

Ces résultats montrent que la corrosion du fer est plus importante sous irradiation que dans une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La présence de radicaux dans le premier cas semble donc augmenter la corrosion du fer. Des expériences similaires ont été réalisées par Lucchini [73] sur la corrosion de UO<sub>2</sub>. Les auteurs ont montré que la corrosion est plus importante sous irradiation qu'en présence d'une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui est en accord avec nos observations. Les radicaux jouent donc un rôle sur la corrosion du fer.

## IV.2. Etude des variations du potentiel du fer pendant une irradiation

La mesure du potentiel d'abandon a été utilisée par Lillard et al. [75] pour étudier la corrosion de différents aciers (alliage 718, acier inox 304L, acier inox 316L) sous l'effet de la radiolyse de l'eau. Grâce à cette méthode, ils ont mis en évidence une augmentation progressive du potentiel d'abandon sous irradiation, attribuant cette croissance à une augmentation progressive de la concentration totale en oxydants tel que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nous inspirant de leurs expériences, nous avons mesuré le potentiel du fer avant et pendant l'irradiation. L'électrode de référence est une électrode saturée au calomel. Les résultats sont présentés sur la figure 5-14.



**Figure 5-14 : Potentiel de l'électrode de fer en fonction du temps dans une eau dite aérée a) avant et b) pendant l'irradiation**

Avant irradiation, les courbes montrent une diminution progressive du potentiel jusqu'à une valeur de  $-700$  mV/ECS qui est le potentiel redox du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ . Ce potentiel traduit les réactions d'oxydation du fer métallique en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et de réduction de l'eau en  $\text{H}_2$ , sans irradiation.

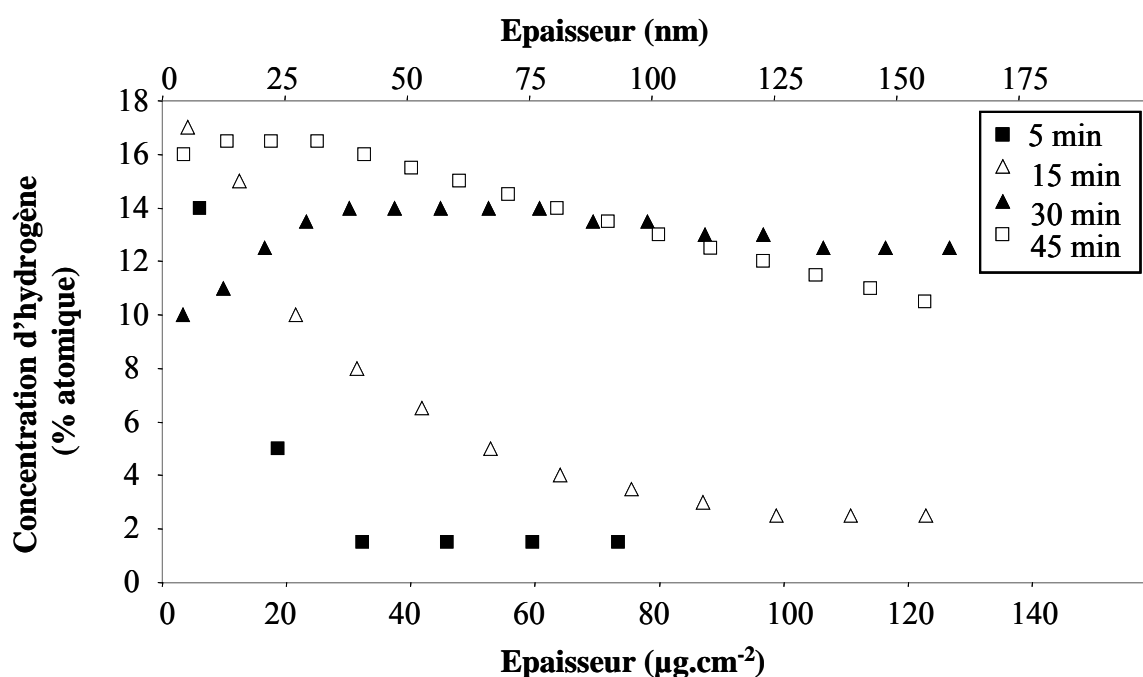
La mesure de potentiel pendant l'irradiation est caractérisée par « plusieurs phases ». Au début de l'irradiation, le potentiel augmente rapidement. Il diminue ensuite lentement jusqu'à se stabiliser. A la fin de l'irradiation, le potentiel chute brutalement de quelques dizaines de millivolts.



Lorsque le potentiel se stabilise pendant l'irradiation, l'échantillon est soumis à la corrosion due aux radicaux et aux molécules radiolytiques. En fin d'irradiation, la chute de potentiel peut s'expliquer par un retour à l'équilibre dans une eau contenant uniquement les espèces stables dont l'eau oxygénée. La différence de potentiel pendant et après l'irradiation montre les effets des radicaux. Le potentiel étant plus élevé pendant l'irradiation, l'échantillon est dans un milieu plus oxydant.

## V. Origine de l'hydrogène à l'interface fer/eau

A partir des irradiations en eau aérée réalisées pendant différentes durées, les concentrations d'hydrogène en fonction de l'épaisseur analysée sont obtenues et représentées sur la figure 5-15.



**Figure 5-15 : Profil de distribution de l'hydrogène pour des échantillons irradiés en eau aérée pendant différentes durées**

Les résultats présentés sur la figure 5-15 nous indiquent la présence d'hydrogène jusqu'à des profondeurs d'environ 150 nm à des teneurs proches de 10% atomiques pour des temps d'irradiation supérieurs à 30 minutes. Compte tenu du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer, compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à 25°C [76], une interrogation concernant l'origine de l'hydrogène à l'interface fer/eau peut être soulevée : l'hydrogène provient-il des réactions de radiolyse à l'interface fer/eau ou bien y a-t-il diffusion de l'hydrogène depuis l'interface air/fer où il est créé en grande quantité par la radiolyse de l'air ?

Afin de répondre à cette interrogation, nous avons réalisé une irradiation avec de l'eau lourde (enrichi en D à 99,9%). Parallèlement à cette irradiation, un « blanc » a été effectué. Les échantillons ont été analysés par ERDA et NRA afin de déterminer les profils de distribution de l'hydrogène et du deutérium.

Nous avons mené cette expérience sachant que les rendements radiolytiques sont très proches entre H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O [77]. Comme l'ont montré Swiatla-Wojcik et Buxton [78], pour les espèces réductrices, les rendements des réducteurs sont peu changés :  $G(e^-_{aq})$  est 10% plus grand dans D<sub>2</sub>O que dans H<sub>2</sub>O et  $G(D_2)$  est plus petit que  $G(H_2)$ . Pour les espèces oxydantes, ces auteurs trouvent peu de différence en ce qui concerne  $G(OD)$  et  $G(OH)$  ou  $G(H_2O_2)$  et  $G(D_2O_2)$ . L'effet isotopique ne doit donc pas influer sur la corrosion du fer.

Il faut noter qu'après deux heures d'irradiation à une intensité de 30 nA, les échantillons de fer sont activés. Les analyses ont donc été réalisées seulement 2 mois après l'irradiation. Les résultats des mesures ERDA et NRA sont présentés sur les figures 5-16 et 5-17.

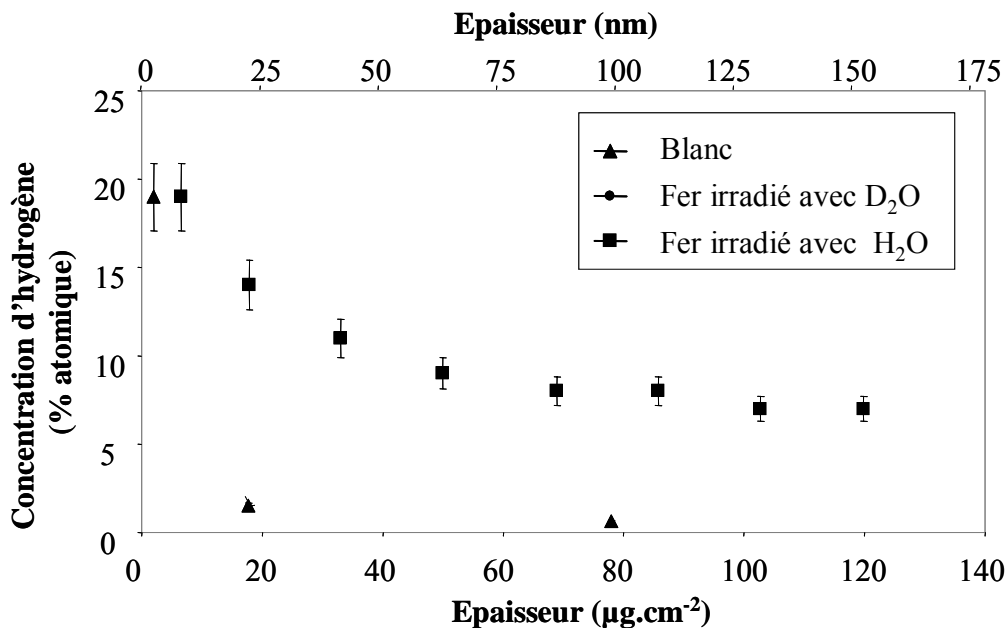


Figure 5-16 : Concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur

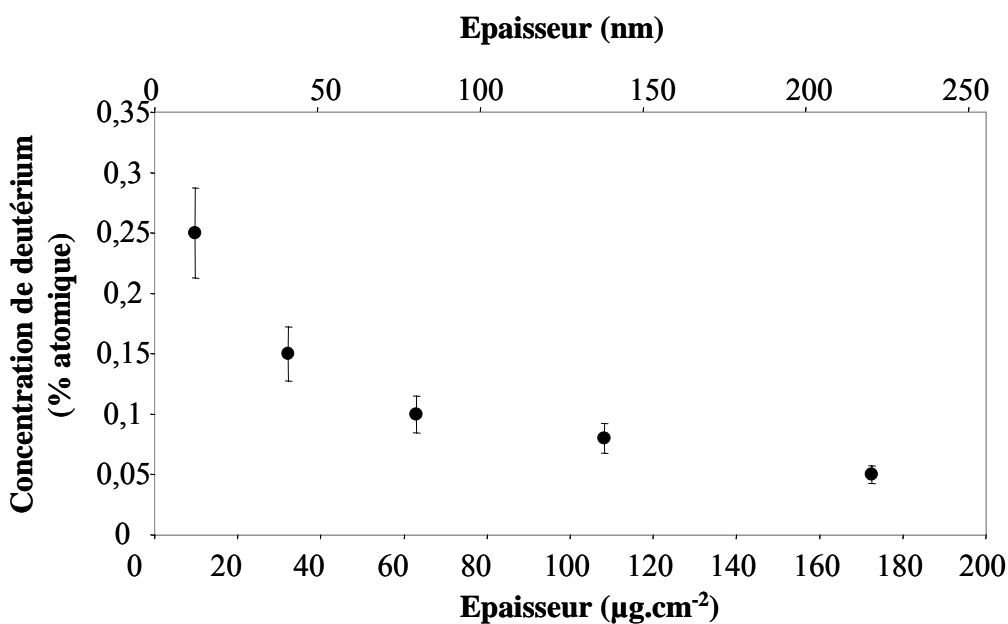
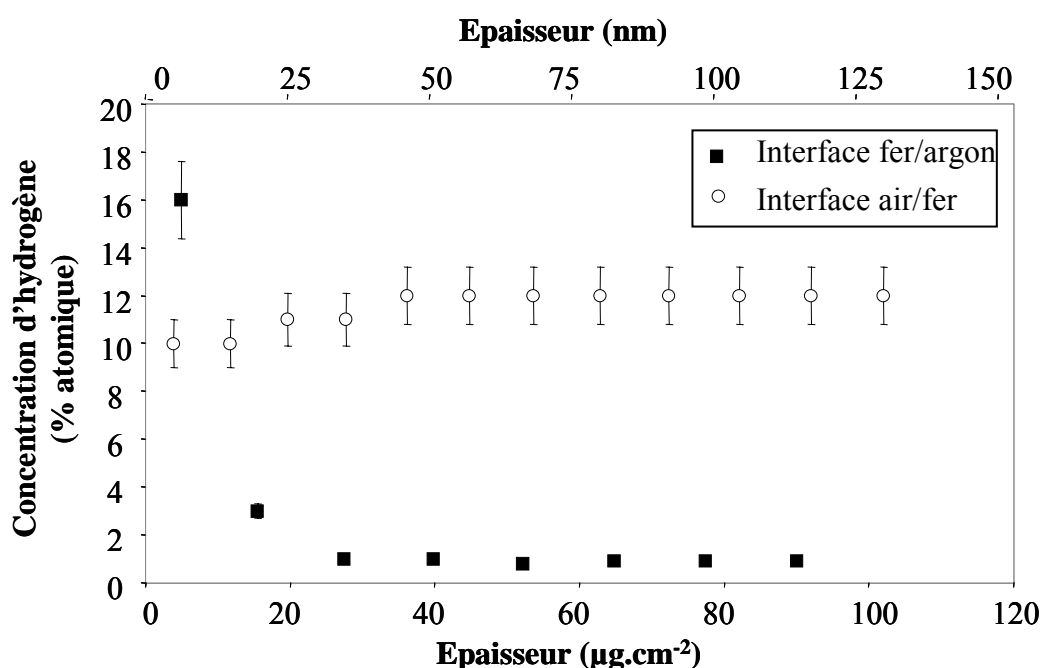


Figure 5-17 : Concentration de deutérium en fonction de l'épaisseur pour l'échantillon irradié en D<sub>2</sub>O

Nous constatons que la concentration d'hydrogène est importante à l'interface fer/D<sub>2</sub>O (environ 10% à 150 nm), alors que la concentration en deutérium est extrêmement faible (inférieure à 0,25%). Nous en concluons qu'entre le moment de l'irradiation et celui de l'analyse, un échange isotopique a certainement eu lieu entre le deutérium adsorbé à la surface du fer et l'hydrogène de l'air [79,80].

Afin de déterminer si l'hydrogène diffuse à travers l'échantillon sous irradiation, une autre expérience a alors été effectuée. Une irradiation a été réalisée à l'IPNL avec un flux de gaz neutre (argon) remplaçant l'eau de la cellule, et une circulation d'air humide (HR=45%) à l'avant de la cellule. L'irradiation a duré 90 minutes avec des protons de 3 MeV et une intensité de faisceau de 10 nA. Les profils d'hydrogène obtenus sur les deux interfaces air/fer et fer/argon sont présentés sur la figure 5-18.



**Figure 5-18 : Concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur pour les interfaces air/fer et fer/argon**

A l'interface air/fer, l'hydrogène est présent avec une concentration importante. Alors qu'à l'interface fer/argon, nous observons que l'hydrogène est présent uniquement en extrême surface. Ceci indique l'absence de migration de l'hydrogène à travers tout l'échantillon de fer sous irradiation. Nous pouvons donc en conclure que l'hydrogène observé à l'interface entre le fer et le D<sub>2</sub>O provient de l'échange isotopique entre le deutérium et l'hydrogène, et que l'hydrogène présent à l'interface entre le fer et l'eau vient uniquement des réactions de radiolyse de l'eau.

Pour conclure, malgré un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer élevé, l'hydrogène ne traverse pas l'échantillon pendant l'irradiation. Le coefficient de diffusion donné dans la littérature est mesuré pour des traces d'hydrogène dans le fer. Alors que dans

nos expériences, les concentrations sont importantes. Les analyses XPS de l'interface air/fer ont d'ailleurs mis en évidence la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer à la surface. L'hydrogène serait sous forme d'hydroxydes ce qui limiterait sa mobilité.

## **VI. En résumé**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer. Nous avons tout d'abord mis en évidence l'importance de la couche de passivation du fer qui limite la corrosion en milieu aqueux.

Nous avons également montré l'influence de l'oxygène dissous sur la corrosion sous irradiation. La dissolution du fer est plus importante en présence d'oxygène dissous. La vitesse de corrosion du fer est ainsi multipliée par deux en milieu aéré.

L'influence des radicaux sur la corrosion du fer a été mise en évidence. Un échantillon irradié est beaucoup plus corrodé qu'un échantillon mis en contact avec une solution de  $H_2O_2$ . De plus, le suivi du potentiel du fer sous irradiation nous a montré que ce sont les radicaux oxydants qui participent majoritairement à la corrosion.

Enfin, nous nous sommes interrogés sur l'origine de l'hydrogène à l'interface entre le fer et l'eau. Nous avons montré qu'à l'interface air/fer, l'hydrogène était présent en profondeur. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer étant élevé, l'hydrogène aurait pu traverser l'échantillon de fer pendant l'irradiation. Les expériences réalisées sous argon ont mis en évidence que l'hydrogène à l'interface fer/eau provient seulement de réactions issues de la radiolyse de l'eau, l'hydrogène étant piégé dans les composés hydrogénés.

# Conclusion

Durant ce travail, nous avons étudié la corrosion du fer aux interfaces avec différents milieux soumis à l'irradiation de protons. Cette étude a été menée dans le cadre de la corrosion des surconteneurs de déchets vitrifiés dans un stockage géologique profond.

Dans un premier temps, nous avons étudié la corrosion du fer sous irradiation en milieu atmosphérique. Ce fer présente une couche dite de passivation inhérente à sa fabrication. Cette étude a été menée en trois étapes.

Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de l'intensité du faisceau de protons sur la corrosion du fer pour une humidité relative de 45%. Nous avons montré que l'énergie déposée à l'interface air/fer accélère la corrosion jusqu'à une fluence critique de l'ordre de  $10^{15}$  at  $\text{cm}^{-2}$  pour laquelle on observe une saturation. En conséquence, les expériences ont été menées ultérieurement avec des fluences systématiquement inférieures à  $10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2}$ . Pour de telles fluences, nous avons corrélé cette corrosion avec la diffusion de l'oxygène sous irradiation. Sur la base d'un modèle dérivé de l'équation de Fick, il a été possible de calculer les coefficients de diffusion apparents correspondant à cette corrosion. Les résultats obtenus ont alors montré l'effet prépondérant de l'irradiation : le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fer à température ambiante augmente de six ordres de grandeur sous irradiation. Les différentes méthodes physico-chimiques utilisées ont mis en évidence la formation d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes, la quantité relative d'hydroxyde augmentant avec l'intensité du faisceau. Les analyses de diffraction électronique ont montré la présence d'un composé dont la structure n'est pas tabulée et qui est proche de celle de la lépidocrocite et de la bernalite.

Nous avons également étudié l'influence de la nature du gaz sur la corrosion du fer. Nous avons observé les mêmes effets sous irradiation en air ambiant et en air reconstitué. Par conséquent, il apparaît que les polluants de l'air à l'état de traces, en particulier soufrés, ne jouent pas de rôle sur l'oxydation du fer. De plus, nous avons montré que, sous irradiation, il faut la présence simultanée d'oxygène et d'eau pour générer les processus de corrosion. Néanmoins, sous irradiation, la présence d'humidité dans le gaz est suffisante pour que l'hydrogène, provenant des clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  formés dans le gaz puisse pénétrer dans le fer.

Nous avons également mis en évidence le rôle joué par l'humidité relative sur la corrosion du fer sous irradiation. Cette dernière augmente avec l'humidité relative jusqu'à environ 45%. Au contraire, pour des taux supérieurs à 45%, la corrosion décroît pour devenir inexistante à 85%. Cette diminution s'explique par la compétition existant entre les oxydants à la surface du fer. Ce résultat est corroboré par le fait que dans l'eau, pour des fluences identiques, aucune corrosion n'est observée.

Notre conclusion, étayée par des analyses XPS, est que le couplage de la couche d'eau et de la couche de passivation limite la corrosion.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion d'un échantillon de fer poli donc dépourvu de couche de passivation. Deux résultats importants sont à souligner :

L'oxygène dissous est responsable d'effets majeurs sur les mécanismes de corrosion sous irradiation, ce qui montre que les réactions d'oxydoréduction à l'interface fer/eau sont dominantes.

La présence des radicaux augmente les vitesses de corrosion. Le suivi du potentiel du fer sous irradiation a mis en évidence la participation des radicaux sur la corrosion du fer. La contribution des espèces moléculaires stables formées sous irradiation, typiquement  $H_2O_2$ , ne peut à elle seule expliquer l'accélération de la vitesse de corrosion sous irradiation.

Pour compléter ce travail, des expériences supplémentaires doivent être réalisées en milieu atmosphérique avec d'autres humidités relatives ce qui permettrait de confirmer le maximum de corrosion observé à 45%.

Un résultat important est le fait que la corrosion est limitée en milieu anoxique (azote et eau désaérée). En effet, ceci est favorable pour le stockage des déchets vitrifiés en site géologique profond car le milieu sera rapidement anoxique. Toutefois, afin de pouvoir appliquer ces résultats au contexte du stockage, il serait indispensable d'étudier un acier faiblement allié. De plus, les irradiations en protons induisant des transferts d'énergie linéique élevés par rapport aux rayonnements  $\gamma$ , des expériences sous irradiation  $\gamma$  seraient souhaitables.

# Annexe A : Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire un élément en quantité connue dans une matrice à une profondeur choisie. Le procédé consiste à accélérer des ions dans un domaine d'énergie allant du keV à plusieurs centaines de keV en direction de la surface du matériau. A ces énergies, les ions pénètrent dans la matière et s'immobilisent après des cascades de collisions dans les premières centaines de nanomètres.

Aux énergies d'implantation de quelques centaines de keV, les particules sont ralenties par interactions avec le cortège électronique des atomes du milieu, mais aussi par interactions avec les atomes de la matrice elle-même. Les interactions électroniques sont responsables de nombreuses excitations et ionisations capables de perturber les états de charge des ions. Par contre, les interactions avec les atomes ou interactions « nucléaires » provoquent surtout des déplacements en chaînes d'atomes, appelées cascades de collisions. Ce type d'interactions est responsable de dommages tels que la formation de lacunes et de défauts interstitiels. La durée d'une cascade de collisions, qui met en jeu le déplacement de plusieurs centaines d'atomes, est de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  seconde.

Le profil de répartition en profondeur des ions implantés est théoriquement de type gaussien. Il est caractérisé par deux paramètres :

- le parcours projeté  $R_p$ , correspondant à la profondeur moyenne d'implantation des ions incidents,
- la dispersion notée  $\sigma$  qui correspond à l'écart type de la distribution.

Un exemple de distribution est donné sur la figure A-1 dans le cas d'ions europium implantés dans le fer à une énergie de 800 keV et une dose de  $5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

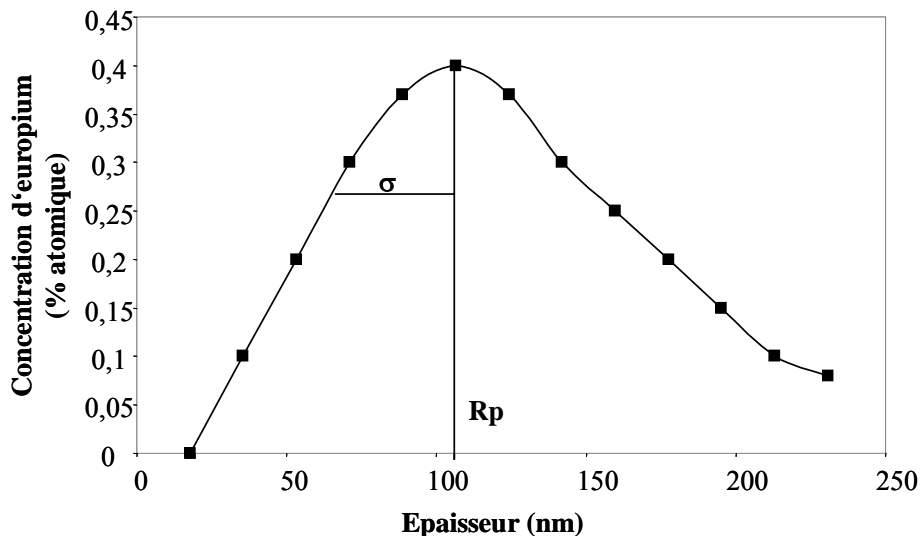


Figure A-1: Exemple d'un profil de répartition d'ions implantés

Les implantations ioniques ont été réalisées sur l'implanteur de l'IPNL dont la tension d'accélération varie de 70 kV à 400 kV. Pour des fluences peu élevées, il est possible de travailler avec des ions deux fois chargés et d'atteindre ainsi des énergies cinétiques de 800 keV. L'implanteur est classiquement composé de trois parties : la source d'ions, l'électro-aimant d'analyse et la chambre de collection comme le montre la figure A-2.

**La source d'ions** est constituée d'une chambre en graphite et d'une cathode chaude en tungstène émettant des électrons qui ionisent le gaz injecté ou le composé chimique vaporisé en général à l'état de chlorure. Pour des éléments très réfractaires, les composés sont chlorurés in situ par injection de tétrachlorure de carbone dans le four pouvant être porté jusqu'à une température de 1400°C.

Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par la différence de potentiel existant entre la source (portée à la haute tension de 30 kV) et l'électrode accélératrice (portée au potentiel de - 400V). **L'électro-aimant** d'analyse effectue ensuite une sélection des ions suivant le rapport  $q/m$  où  $q$  représente la charge de l'ion et  $m$  la masse de l'ion.

**Dans la chambre de collection**, un diaphragme permet de délimiter le faisceau d'ions à planter sur la cible qui est au potentiel de la terre. Une grille, à laquelle on applique une tension de -500 V, permet de rapatrier les électrons éjectés lors de l'implantation sur le porte-cible afin d'obtenir une mesure correcte du nombre de charges reçues par la cible. L'intégration de ce courant indique la dose d'éléments implantés, l'homogénéité est assurée par un balayage électrostatique en X et en Y du faisceau.

L'implanteur fonctionne avec un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa dans la chambre d'implantation, obtenu par l'association de pompes turbomoléculaires et cryogéniques.



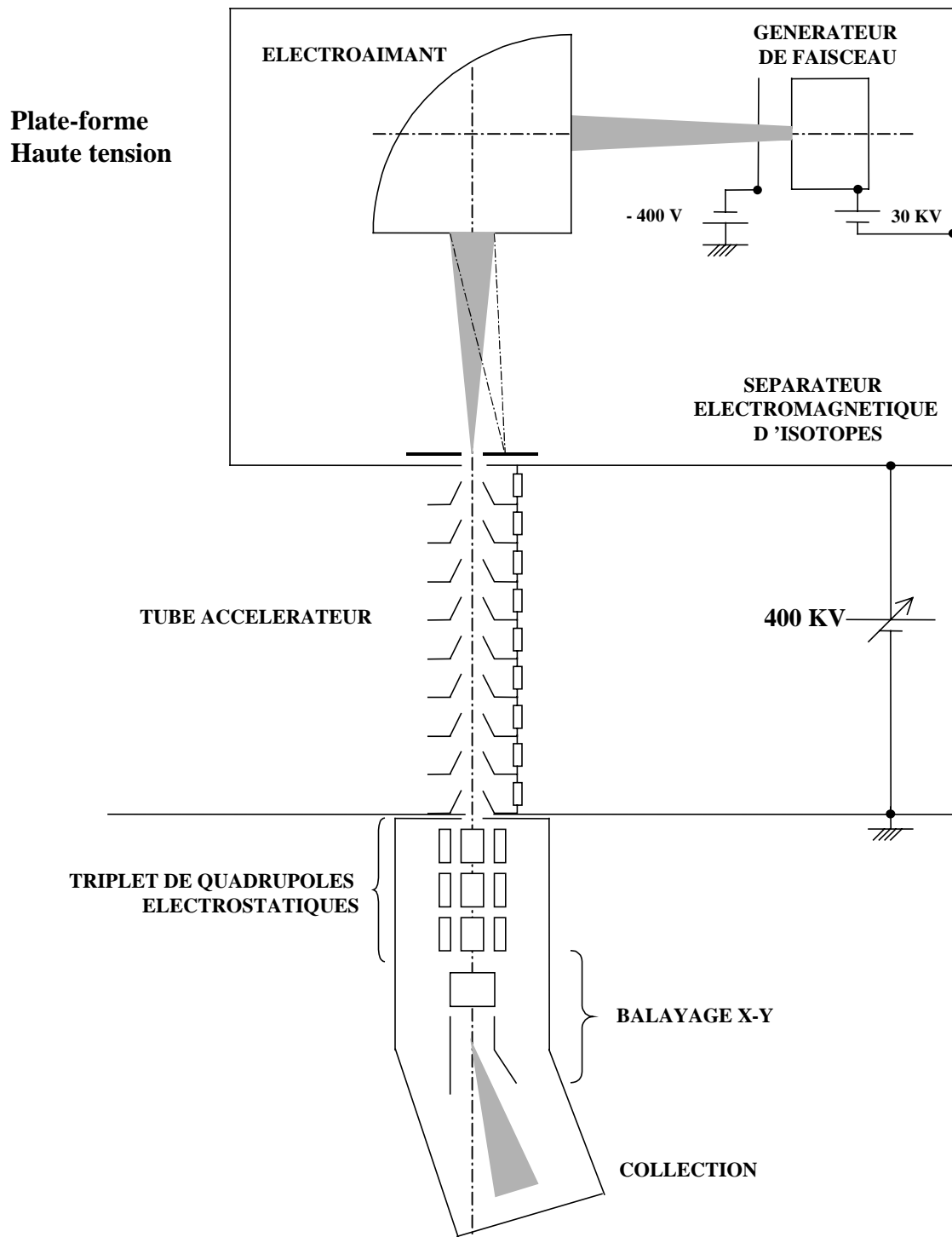


Figure A-2 : Schéma de l'injecteur-séparateur de haute énergie de l'IPNL



# Annexe B : Méthodes nucléaires d'analyse

Cette annexe est consacrée aux principes des techniques d'analyse par faisceau d'ions : la RBS et la NRA.

## I. La RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions, aussi appelée RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) permet de déterminer des profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres suivant le matériau et l'énergie du faisceau d'ions. Un accélérateur de type Van de Graff produit des particules  $\alpha$  à des énergies de l'ordre du MeV. Ces particules peuvent rétrodiffuser sur les atomes du matériau à analyser. La méthode RBS est basée sur deux principes physiques :  
la diffusion coulombienne  
la perte d'énergie dans les solides.

### I.1. Principe de la diffusion

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$ , interagit avec un noyau de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$ , il diffuse élastiquement dans la direction  $\theta$  (figure B-1) avec l'énergie  $E_1$  inférieure à son énergie initiale  $E_0$  puisque le noyau diffuseur de masse  $M_2$  recule avec une énergie  $E_r$ , appelée énergie de recul.

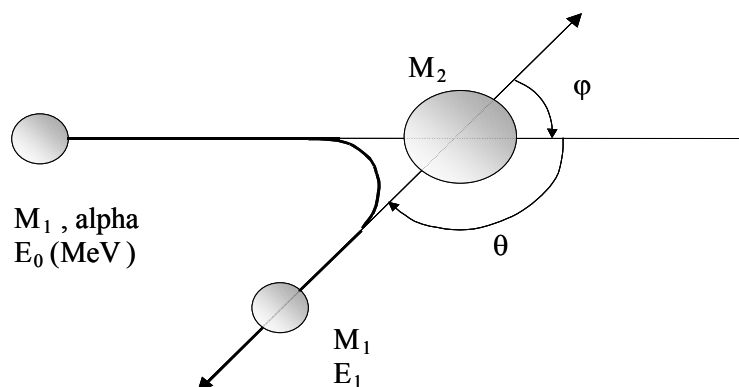


Figure B-1 : Représentation schématique de la diffusion élastique

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permet d'écrire la relation cinématique de ce choc élastique [81] :

$$E_1 = K_{M_2} E_0 \quad \text{où } K_{M_2} \text{ est appelé facteur cinématique de rétrodiffusion,} \quad (\text{B.1})$$

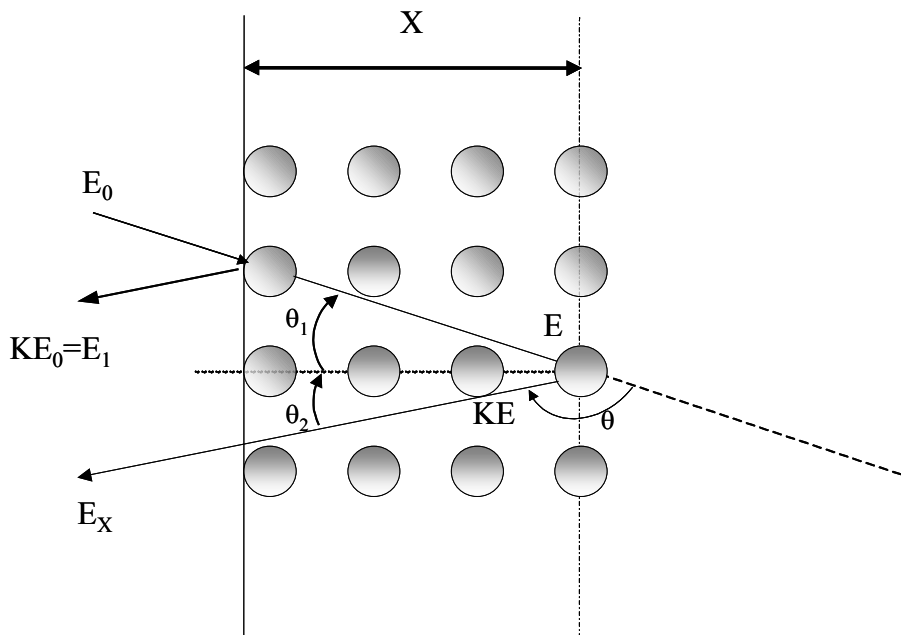
$$\text{avec } K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{B.2})$$

$E_0$ ,  $M_1$  et  $\theta$  sont définis par les conditions expérimentales et sont donc connus. La mesure de l'énergie  $E_1$  permet donc l'identification du noyau diffuseur par la détermination de sa masse.

## I.2. Localisation des atomes cibles en profondeur

### – Perte d'énergie

Sous un flux de particules  $\alpha$  d'énergie  $E_0$ , une faible partie est rétrodiffusée en surface de la cible avec une énergie  $E_1 = K_{M_2} E_0$ . La majorité des particules pénètre dans la cible et est ralentie par interactions avec les électrons du milieu en pénétrant dans la cible. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur  $X$  dans la cible à l'énergie  $E$  et ressortent de la cible avec une énergie  $E_X$  inférieure à  $E_1$ , ce qu'illustre la figure B-2.



**Figure B-2 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur  $X$  d'une cible monoisotopique**

La perte d'énergie due au ralentissement des particules avant et après la rétrodiffusion dans la cible à la profondeur  $X$  par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_X = [S]X \quad (\text{B.3})$$

où  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales. On le définit en première approximation par

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE} \quad (\text{B.4})$$

où  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  est le pouvoir d'arrêt du matériau pour des alphas à l'énergie considérée.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie  $\Delta E$  et le calcul du facteur de perte d'énergie  $[S]$  donnent accès à la profondeur analysée.

#### – Aspect quantitatif

La détermination quantitative des profils de concentration est basée sur :

- la détermination et le comptage des particules rétrodiffusées,
- la mesure de l'énergie de ces particules,
- la connaissance des sections efficaces différentielles de diffusion élastique.

Pour chaque particule rétrodiffusée, le détecteur délivre une impulsion électrique. Les impulsions sont classées dans les canaux de largeur énergétique  $C$ . On peut alors déterminer la hauteur  $H_i$  du spectre à une énergie donnée :

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} Q \frac{C}{S(E_i)} \frac{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_i}}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_i}} \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (\text{B.5})$$

avec  $N$  : nombre d'atomes diffuseurs par  $\text{cm}^3$ ,  
 $Q$  : nombre de particules incidentes,  
 $C$  : largeur en énergie d'un canal sur le spectre,  
 $S(E_i)$  : facteur de perte d'énergie pour l'énergie  $E_i$ ,  
 $E_i$  : énergie des particules juste avant rétrodiffusion,  
 $KE_i$  : énergie des particules juste après la rétrodiffusion,  
 $\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : section efficace différentielle moyenne ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) à l'énergie  $E_i$ ,  
 $\Delta\Omega$  : angle solide de détection (sr).

On peut déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des alphas, c'est-à-dire à toute profondeur. Un programme de simulation permet de reproduire les spectres expérimentaux en ajustant les concentrations des différents éléments de la cible en fonction de la profondeur découpée en tranches d'épaisseurs connues [82]. Il permet de passer donc du spectre expérimental « distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie » au profil de répartition « pourcentage atomique en fonction de la profondeur ». La précision de telles mesures est estimée à 10% près. Cette incertitude est due à la méthode

RBS elle-même, mais aussi aux erreurs liées à l'exploitation des spectres bruts lors des simulations.

### I.3. Résolution en profondeur

La résolution en profondeur  $\delta x$  est reliée à la dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  par la relation :

$$\delta x = \frac{\delta E_t}{[S]} \text{ où } [S] \text{ est le facteur de perte d'énergie.} \quad (\text{B.6})$$

Cette dispersion énergétique  $\delta E_t$  a deux causes distinctes : les conditions expérimentales (ouverture angulaire et résolution énergétique du détecteur, dispersion énergétique de l'accélérateur) et les phénomènes liés au ralentissement des particules (straggling). Elle s'exprime par :

$$\delta E_t = \sqrt{\delta E_D^2 + \delta E_{st}^2 + \delta E_{MS}^2 + \delta E_G^2} \quad (\text{B.7})$$

avec :

- -  $\delta E_D$  est la résolution en énergie du système de détection. Dans nos conditions expérimentales, pour une détection de particules alphas de 1,7 MeV, elle est de l'ordre de 21 keV, cette valeur est assez mauvaise. Une solution envisagée pour améliorer cette résolution est le changement complet du système de contrôle commande.
- -  $\delta E_{MS}$  est la contribution de la diffusion multiple. Celle-ci n'intervenant qu'à basse énergie ( $E < 1$  MeV), elle sera considérée dans notre cas comme négligeable,
- -  $\delta E_G$  est la contribution du facteur géométrique qui correspond à 'élargissement provoqué par l'ouverture angulaire du détecteur,
- -  $\delta E_{st}$  est la contribution due à la dispersion en énergie du faisceau à la suite d'une traversée d'épaisseur X dans le matériau.

Les trois premières grandeurs sont fixes et connues car liées au poste expérimental. Par contre, la dispersion due au straggling varie à la fois avec la profondeur sondée et avec la masse de l'atome rétrodiffuseur. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta E_{st} = \sqrt{\left( K \cdot Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_1|}} \right)^2 + \left( Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_2|}} \right)^2} \quad (\text{B.9})$$

où :

- -  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible,
- N : le nombre d'atomes cibles par gramme,
- $\Delta x$  : l'épaisseur de la cible en  $\text{g.cm}^{-2}$ ,
- K : le facteur cinématique.

La dispersion totale en énergie  $\delta E$ , peut être obtenue expérimentalement de manière plus simple. La dispersion mesurée à la surface d'une cible monoisotopique par rétrodiffusion est équivalente à la dispersion totale lors de fluctuation de perte d'énergie (straggling).

Pour les particules alphas incidentes de 1,7 MeV qui rétrodiffusent sur le fer, le facteur de perte d'énergie est de  $0,804 \text{ keV} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ . Ainsi, la résolution en surface pour des particules alphas d'énergie 1,7 MeV est de l'ordre de 33 nm dans le fer. Mais cette valeur va se détériorer avec la profondeur sondée en raison de la fluctuation de la perte d'énergie.

## II. La NRA (Nuclear Reaction Analysis)

L'analyse par réactions nucléaires ou NRA consiste à détecter et analyser les particules ou les photons  $\gamma$  issus de réactions nucléaires induites sur les noyaux de la cible par les ions incidents du faisceau d'analyse. Cette technique s'utilise principalement pour la détermination d'éléments légers dans un substrat lourd. Les performances de la mesure dépendent de la réaction mise en jeu mais de manière générale la sélectivité est excellente.

### II.1. Principe de base de la NRA

Soit la réaction nucléaire  $X_1(X_2, X_3)X_4$  d'un noyau  $X_1$  de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_1$  sur un noyau  $X_2$  de masse  $M_2$  immobile, produisant un noyau  $X_3$  d'énergie  $E_3$  et un noyau  $X_4$  d'énergie  $E_4$  (figure B-3).

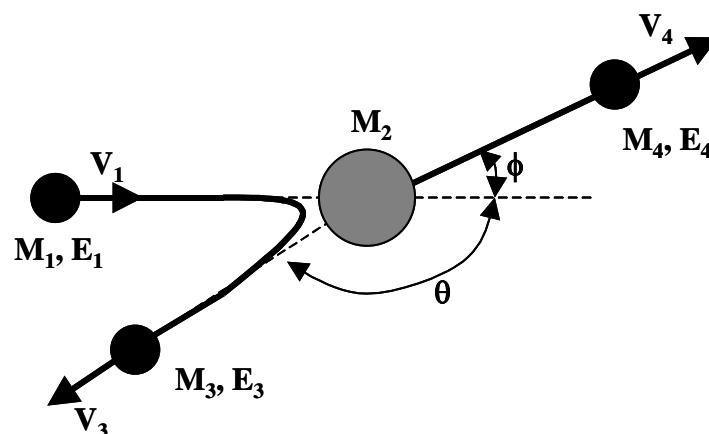


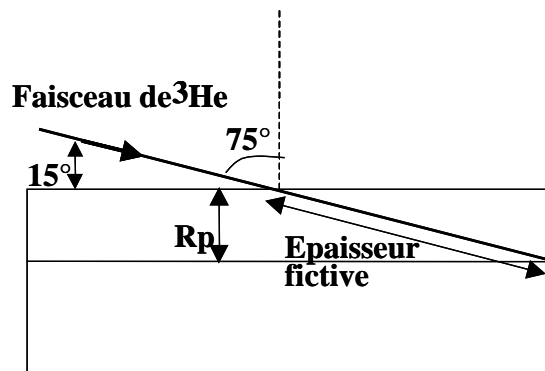
Figure B-3 : Représentation schématique d'une réaction nucléaire

Si, ce qui est le cas général,  $M_4 > M_1$ , alors la réaction est exoénergétique et le bilan énergétique de la réaction qui est défini par  $Q = E_3 + E_4 - E_1$  est positif.

Comme dans le cas de la RBS et de l'ERDA, la localisation en profondeur de l'élément dans l'échantillon tient aux pertes d'énergie de la particule incidente avant et après l'interaction entre ions incidents et atomes cibles.

## II.2. Etalonnage de la méthode d'analyse pour le dosage du deutérium

Nous avons choisi de doser le deutérium à la surface du fer grâce à la réaction  $D(^3\text{He},\alpha)^1\text{H}$ . La normalisation de la méthode est effectuée à l'aide d'une cible étalon de silicium fournie par D. Jalabert du CEA-Grenoble. Le silicium est recouvert d'une couche de surface de 200 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et implantée en deutérium à une dose de  $10^{17}$  at.cm<sup>2</sup> à une profondeur moyenne d'implantation de 270 nm. L'énergie des  $^3\text{He}$  lors de l'analyse est choisie de telle sorte que le maximum de la section efficace de la réaction coïncide avec le  $R_p$  du deutérium. Ce calcul tient compte de l'incidence de 15° du faisceau de  $^3\text{He}$  qui correspond à l'épaisseur fictive  $R_p/\cos(75^\circ)$ , voir figure B-4. Pour l'analyse de l'étalon en Si, nous allons utiliser un faisceau incident de  $^3\text{He}$  dont l'énergie est de 1,1 MeV.

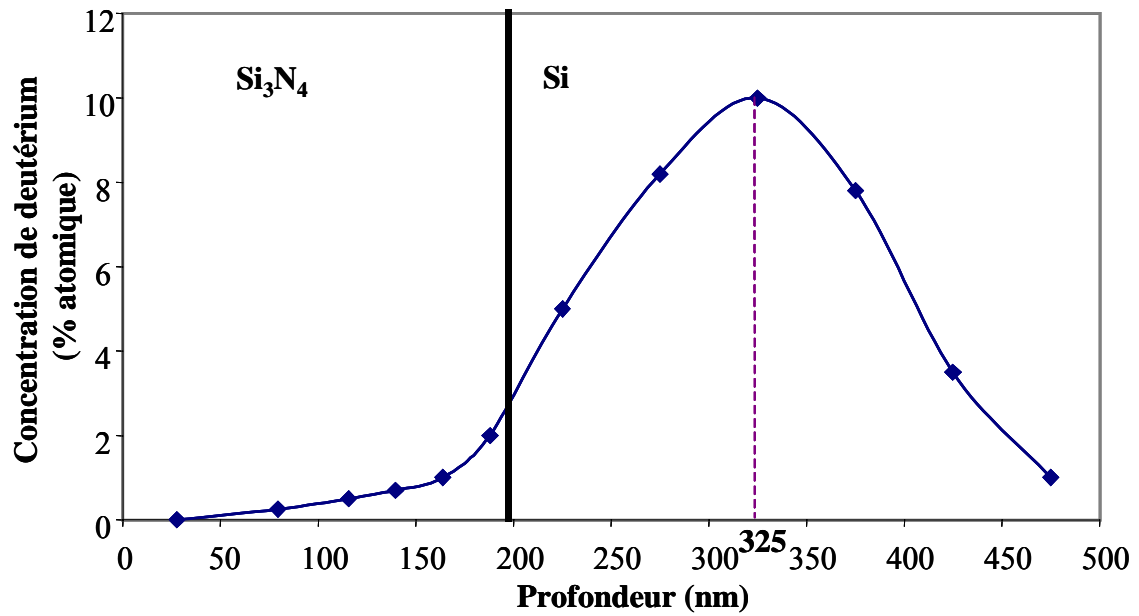


**Figure B-4 : Représentation d'un échantillon implanté analysé en inclinant l'échantillon de 75°**

Lors de l'analyse de cette cible, les particules d' $^3\text{He}$  incidents ont une énergie de 1,1 MeV. L'intensité du faisceau est de 30 nA. Après un calcul de cinématique, dans ces conditions avec un angle de détection de 30°, l'énergie des particules alphas produits par la réaction est de 6,42 MeV et celle des protons de 17,54 MeV. Après traversée de l'écran de mylar, les alphas et les protons ont perdu de l'énergie, ils ont respectivement une énergie de 5,70 MeV et de 17,52 MeV. Les pouvoirs d'arrêt du silicium pour ces particules à ces énergies sont respectivement pour les alphas et pour les protons de  $133 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  et  $5,33 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Ainsi les alphas sont totalement arrêtés dans le détecteur silicium de 100  $\mu\text{m}$ , alors que les protons perdent 533 keV. Les protons vont donc induire un bruit de fond sur le spectre expérimental jusqu'à une énergie de 523 keV.

Après traitement du spectre expérimental à l'aide du logiciel SIMNRA, nous obtenons le profil de deutérium implanté dans la cible étalon (figure B-5).





**Figure B-5 : Profil de distribution du deutérium dans la cible étalon**

Le parcours projeté obtenu expérimentalement de 325 nm diffère du parcours théorique qui était de 270 nm. Ceci peut être dû à la présence de l'écran de mylar qui augmente le straggling.



# Annexe C : Caractérisations physico-chimiques et structurales

Cette annexe présente les principes des techniques employées pour la caractérisation physico-chimique et structurale : DRX, XPS et MET.

## I.DRX (Diffraction de rayons X)

Le principe de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (C.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $d$  la distance entre les plans réticulaires,  $\theta$  l'angle du faisceau incident et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage d'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $v$ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse  $2v$ . Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience.

La figure C-1 représente l'appareillage utilisé.

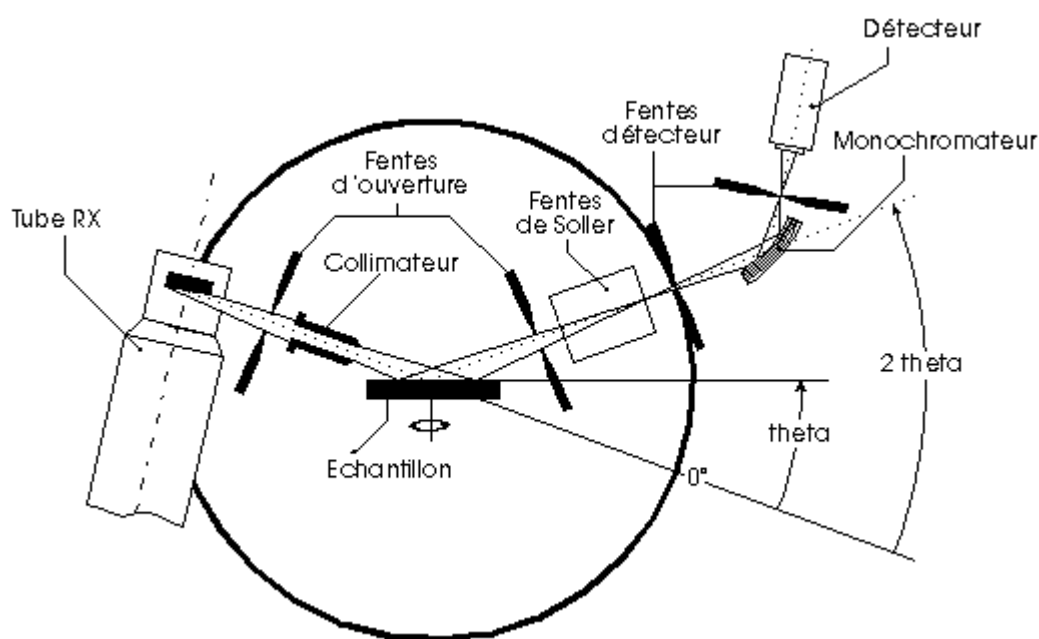


Figure C-1 : Schéma de l'appareillage des analyses de diffraction X

En balayant le domaine angulaire (dans notre cas de  $10^\circ$  à  $70^\circ$ ), on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche, on n'obtiendra aucun pic seulement un signal très large, ce sera notre cas pour les échantillons oxydés en air humide sous irradiation. Le temps passé à chaque angle par le détecteur (temps/pas) peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes selon l'intensité nécessaire à l'obtention d'un rapport signal/bruit correct. Le spectre expérimental est ensuite comparé au spectre théorique d'un composé de référence (base de données PDF : Powder Diffraction File mise à jour annuellement et distribuée par « l'International Centre for Diffraction Data ». Ceci permet de caractériser les différents pics caractérisant les composés cristallins. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

## II. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

### II.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X d'énergie  $h\nu$ . Si  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (\text{C.2})$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{\text{cinétique}}$  l'énergie cinétique mesurée.

En général, l'énergie excitatrice provient des raies  $K_\alpha$  de l'aluminium ou du magnésium.

L'XPS présente l'avantage d'être une technique non destructive, sensible, applicable à tout atome excepté l'hydrogène. L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux, et en petite quantité. Dans le cas d'un solide, le libre parcours moyen des électrons dans la matière limite la profondeur analysée à une couche superficielle, dont l'épaisseur peut varier de quelques dixièmes de nanomètres à une dizaine de nanomètres au maximum. L'XPS est donc une analyse de surface des solides.

### II.2. Informations qualitatives

Un spectre XPS est composé de raies se superposant à un fond continu (figure C-2).

Les raies de base sont les pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome. Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon.

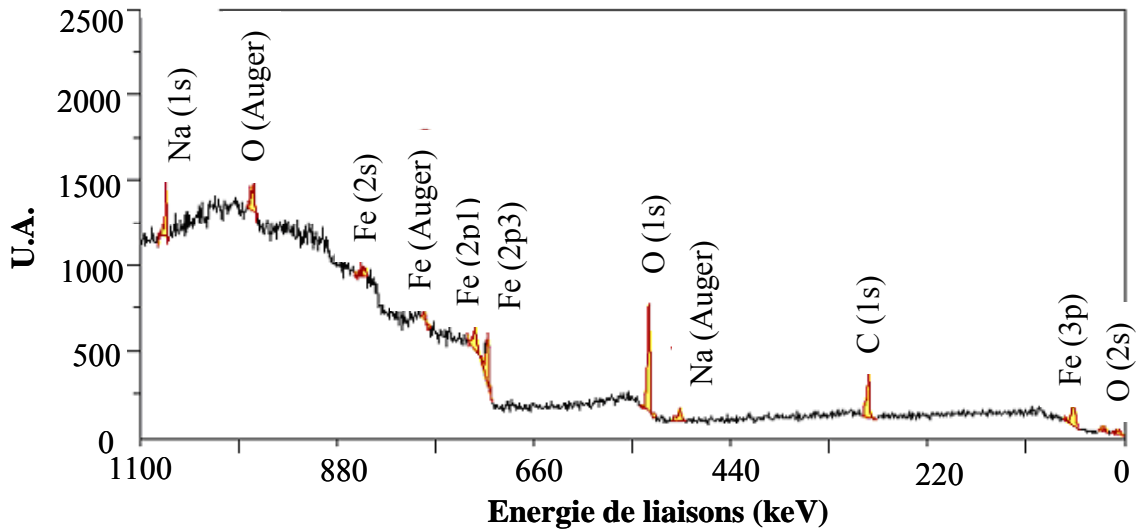


Figure C-2 : Spectre expérimentale de XPS sur un échantillon de fer

Un autre intérêt de l’XPS est de permettre une identification de l’environnement chimique de l’atome photoionisé. En effet, si l’environnement chimique d’un atome change, l’énergie de liaison des niveaux de cœur varie. Cette énergie de liaison est d’autant plus élevée que l’atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. La résolution énergétique de l’XPS permet de séparer qualitativement et quantitative les fonctionnalités chimiques en surface d’un échantillon en utilisant ce déplacement chimique.

### II.3. Informations semi-quantitatives

Le dosage d’un élément se fait par la mesure de l’intensité du signal. Cette intensité est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, donc, directement reliée au nombre d’atomes émetteurs  $N_j$ . En intégrant l’intensité du signal sur une profondeur  $z$ , l’échantillon étant supposé homogène, on obtient :

$$I_z = K.T. \frac{d\sigma}{d\Omega} . N_j . \lambda \left( 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cdot \cos\theta}\right) \right) \quad (C.3)$$

où :

- K : constante caractéristique de l’appareillage et du flux de photons
- T : facteur de transmission de l’analyseur
- L : libre parcours moyen des électrons, fonction de l’énergie cinétique du photoélectron du matériau traversé
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  : section efficace différentielle de photoionisation pour un électron de niveau de cœur
- $\theta$  : angle de détection par rapport à la normale de l’échantillon.

Cette relation intégrée sur une épaisseur infinie vis-à-vis du libre parcours moyen des électrons ( $\lambda$ ) et sur un grand angle solide s'écrit :

$$I = K.T.N_j.\sigma \quad .(C.4)$$

où  $\sigma$  est la section efficace totale de photoionisation pour un électron de niveau de cœur.

Si lors d'une analyse quantitative, l'intensité relative d'un pic est comparé à celle d'un autre pic du même échantillon enregistré simultanément, on s'affranchit alors de la constante K propre à l'appareillage et de T le facteur de transmission, si les énergies cinétiques sont voisines. Le libre parcours moyen des électrons varie avec la nature de l'échantillon et avec l'énergie cinétique des électrons. Pour des énergies cinétiques supérieures à 200 eV, le libre parcours moyen suit une évolution en  $\sqrt{Ec}$  [83].

Alors, le rapport des intensités de deux éléments A et B mesurées au cours d'une même expérience devient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A.N_A.\sqrt{Ec_A}}{\sigma_B.N_B.\sqrt{Ec_B}} \quad (C.5)$$

en considérant que les deux éléments A et B sont répartis de façon homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis-à-vis des libres parcours moyen.

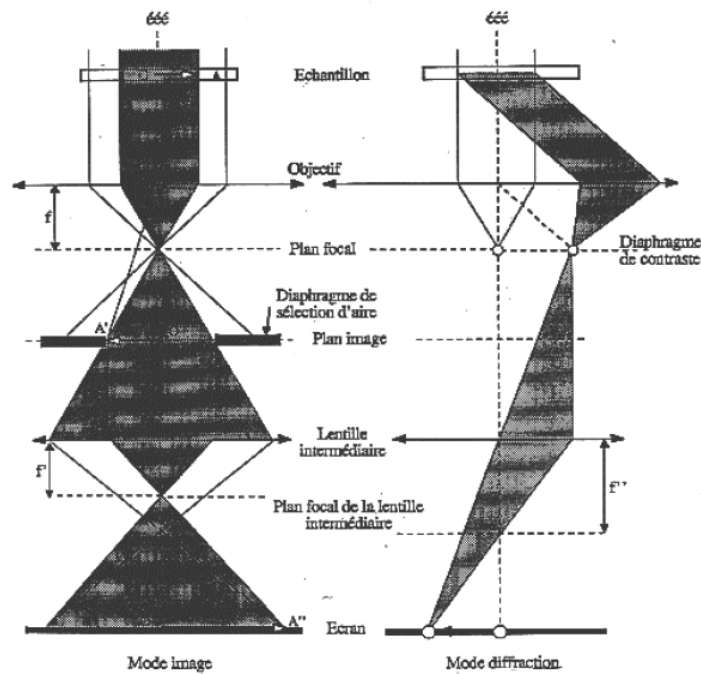
Les sections efficaces de photoionisation étant tabulées, un tel calcul fournit des informations semi-quantitatives significatives pour une profondeur d'analyse d'environ 10 nm.

### III. Microscopie Electronique à Transmission

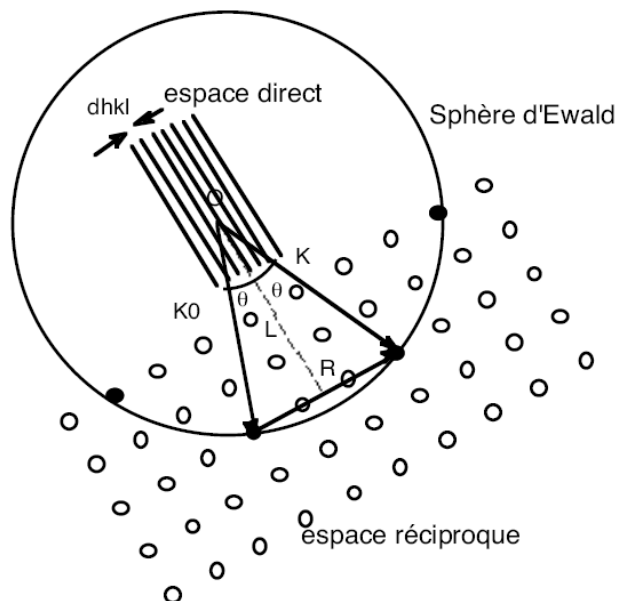
Cette technique permet de travailler en deux modes: mode image et mode diffraction (Figure C-3). Dans le premier cas, la lentille objectif forme une image de l'objet, image qui est encore agrandie par une lentille intermédiaire et qui est observée sur l'écran. Dans ce mode, l'image est formée de la même façon qu'en microscopie optique. Dans le deuxième cas, on observe l'image de diffraction en mettant, dans le plan focal de l'objectif, un diaphragme de contraste. Les résultats fournis par les deux modes sont complémentaires et sont combinés pour l'étude des matériaux cristallins [84,85].

Au cours de l'étude structurale d'un échantillon, un certain nombre des questions peuvent se poser: orientation cristallographique, identification des phases, existence et nature des défauts, etc. Il est nécessaire, pour répondre à ces questions, de prendre plusieurs clichés de diffraction et de les indexer. Un diagramme de diffraction représente la coupe du réseau réciproque, lié au cristal, par le plan tangent à la sphère d'Ewald parallèle à l'écran fluorescent (figure C-4). La tache centrale, en général la plus intense, représente l'intersection du faisceau transmis et de l'écran. Elle est choisie comme origine et toujours indexée 000. Les autres taches sont à l'intersection des faisceaux diffractés et de l'écran.

Indexer le diagramme consiste à trouver les coordonnées de ces taches dans le réseau réciproque, donc les indices des plans diffractants correspondants. Nous allons voir maintenant comment on réalise, du point de vue pratique, l'indexation des diagrammes de diffraction.

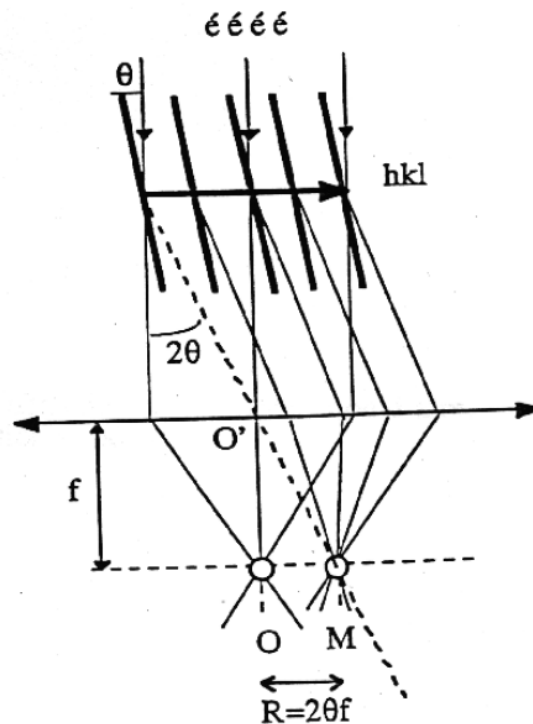


**Figure C-3 : Schéma représentant le trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission: a. mode image et b. mode diffraction**



**Figure C-4 : Schéma représentant la coupe du réseau réciproque par la sphère d'Ewald. Il n'y a diffraction que lorsque la sphère coupe un noeud du réseau réciproque.**

Lorsque des plans  $hkl$  sont en position de Bragg  $\theta$ , une partie des électrons incidents est transmise sans être déviée alors qu'une autre partie est diffractée à un angle  $2\theta$  du faisceau incident (Figure C-5). Les rayons transmis, étant donné qu'ils arrivent parallèlement à l'axe optique de l'objectif, passent par son foyer  $O$ . Les faisceaux diffractés eux convergent dans le plan focal image au point  $M$ . Ce point  $M$  est donné par l'intersection du faisceau diffracté non dévié par l'objectif passant par son centre optique  $O'$  et le plan focal. La distance  $R$  entre  $O$  et  $M$  est donné par:  $R = 2\theta f$ , avec  $f$  la distance focale de la lentille objectif.



**Figure C-5 : Représentation schématique de la formation du cliché de diffraction. Un point  $M$  dans le plan focal est donné par l'intersection du faisceau d'électrons diffracté non dévié par l'objectif, passant par le centre optique, et le plan focal image.**

Les clichés de diffraction obtenus peuvent être indexés grâce à la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$  où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans  $hkl$  et  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons incidents. Pour les électrons rapides utilisés en TEM, celle-ci est très petite par rapport aux paramètres cristallins usuels:  $\lambda \ll d_{hkl}$ . On peut donc approximer  $\sin\theta$  à  $\theta$  et la condition de Bragg devient, dans l'approximation des petits angles:

$$2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}. \quad (C.6)$$

Il y a diffraction seulement quand la sphère d'Ewald coupe un noeud du réseau réciproque et, conformément à la figure C-4, on peut écrire:

$$R / 2L = \text{tg}\theta \quad (C.7)$$



où  $L$  est la longueur de projection du microscope. En utilisant la condition de Bragg on a alors:

$$d_{hkl} = \frac{L \cdot \lambda}{R} . \quad (C.8)$$

En conséquence, pour indexer les clichés obtenus on commence par mesurer les distances  $D_{hkl}$  entre les taches symétriques par rapport à la tache centrale 0 qui vont correspondre à des réflexions  $\overline{h_i k_i l_i}$  et  $h_i k_i l_i$  respectivement. On les classe par valeurs croissantes. Soient  $\{D_1, D_2, D_3, \dots\}$  les valeurs ainsi obtenues. Comme la constante  $L\lambda$  du microscope est connue, on peut alors déterminer à partir des valeurs  $\{D_1, D_2, D_3, \dots\}$  une série de distances interréticulaires  $\{d_1, d_2, d_3, \dots\}$  telle que:

$$d_i = \frac{2L \cdot \lambda}{D_i} . \quad (C.9)$$

Une fois la suite  $\{d_i\}$  établie on compare les valeurs déterminées expérimentalement à celles calculées pour le cristal étudié ou à des bases de données telles que le fichier JCPDS. Ce type de fichier associe aux distances  $d_i$  les indices  $h_i k_i l_i$  des plans diffractants correspondants. De cette façon, on arrive finalement à associer les indices  $h_i k_i l_i$  à chaque tache de diffraction obtenue et à déterminer l'axe de zone correspondant.

L'interprétation des clichés de diffraction électronique est parfois délicate car des réflexions interdites peuvent apparaître pour les raisons suivantes:

- - le relâchement des conditions de diffraction suite à la non compensation des termes conduisant à une interférence destructive dans les échantillons très minces;
- - des diffractions multiples pour les cristaux présentant des éléments de symétrie avec glissement.

Il faut donc tenir compte de cette possibilité d'apparition de raies interdites lors de l'indexation des clichés.



# Bibliographie

[1] [www.edf.fr](http://www.edf.fr)

[2] Dossier « Les déchets nucléaires », magazine La Recherche, mensuel n°301, septembre 1997, p.63-83.

[3] [www.cogema.fr](http://www.cogema.fr)

[4] « Le cycle du combustible nucléaire », Coordinateur L. Patarin, Collection Génie atomique, EDP Sciences, 2002

[5] Magazine « Clefs CEA », n° 46, printemps 2002

[6] « Les déchets nucléaires, un dossier », Editeur R.Turlay, Les Editions de Physique, 1997.

[7] [www.andra.fr](http://www.andra.fr)

[8] « La corrosion des matériaux métalliques, Référentiel matériau », Tome 4, ANDRA, 2001

[9] G.P. Marsh, K.J Taylor, « An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal », Corrosion science, vol. 28, pp. 289-320, (1988)

[10] Smailos, Atkinson, Marsh, Naish, Debruyne, Mcmenhamin, « Corrosion of HLW containers and repository structure », Radioactive Waste Management and Disposal, Elsevier, pp. 331-349, (1991)

[11] A. Debiere, « Investigation on the gases produced by radioactive substances. Decomposition of water », Ann. Phys., vol. 2, pp. 27-127, (1914)

[12] J. W. Boag and E. J. Hart, « Absorption spectra in irradiated water and some solutions », Nature, vol. 197, pp. 45-47, (1963)

[13] ICRU report 16. Linear energy transfer. International Commission on Radiation Units and Measurements, Washington, D.C. (1970)

[14] A.J. Swallow, « Radiation chemistry, an introduction. », Longman Group Ltd., London, (1973)

[15] W.G. Burns et R. Barker, « Progress in reaction kinetics », édité par G. Porter. Pergamon, Oxford, vol.3, p.303 (1965)

[16] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, logiciel de simulation SRIM : « The Stopping Range of Ions in Matter », version 2000.40, (1998)

- [17] J. Pucheault et P. Sigli, « Reaction pathways in the radiolysis of aqueous solutions by the particles recoiled from the reaction  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  », International Journal of Radiation Physics and Chemistry, vol.8, pp. 613-619, (1976)
- [18] V. Trupin-Wasselin, « Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau. », Thèse de doctorat, Université Paris XI, (2000).
- [19] V. Wasselin-Trupin, G. Baldacchino, S. Bouffard, B. Hickel, « Hydrogen peroxide yields in water radiolysis by high-energy ions beams at constant LET », Radiation Physics and Chemistry, vol.65, pp. 53-61, (2002)
- [20] Christiane Ferradini et Jean-Paul Jay-Gerin, « la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité », Can. J. Chem., vol.77, pp. 1542-1575 (1999)
- [21] Y. Frongillo, T. Goulet, M.-J. Fraser, V. Cobut, J.P. Patau and J.-P. Jay-Gerin, « Monte carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water – II. Nonhomogeneous chemistry », Radiat. Phys.Chem., vol.51, n°3, pp.245-254 (1998)
- [22] R. Bensasson, A. Bernas, M. Bodard, L. bouby, M. Cottin, M.Duflo, F. Kieffer, A. Koulkes, N. Leray, J. Pucheault et C. Verneil, « Tables de constants et données numériques », vol.13, Edité par M. Haïssinky et M. Magat, Pergamon, Oxford (1963)
- [23] R.S. Dixon and M.G.Bailey, « Effects of electron scavengers in the radiolysis of water vapour », Canadian Journal of Chemistry, vol.46, pp.1181-1186 (1968)
- [24] L. Wayne-Sieck, Thomas J. Buckley, John T. Herron and David S. Green, « Pulsed electron-beam ionization of humid air and humid air/toluene mixtures: time-resolved cationic kinetics and comparisons with predictive models », Plasma chemistry and plasma processing, vol.21, n°3 (2001)
- [25] Willis and Boyd, « Excitation in the radiation chemistry of organic gases », Journal Radiation Physics and chemistry, vol.8, pp.71-111 (1976)
- [26] Y.Kanda, T.Momose and M.Taira, « Characterization of radiolytic products from air at a high-energy electron-positron storage ring », Radiation Physics Chemistry, vol.48, pp.49-54 (1996)
- [27] Jean Sarrazin et Michel Verdaguer, « L'oxydoréduction, Concepts et expériences », Edition Ellipses (1997)
- [28] Maurice Bernard, « Cours de chimie minérale », Edition Dunod.
- [29] <http://corrosionsource.com/>
- [30] T.E.Graedel, R.P.Frankenthal, « Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to atmosphere », Journal Electrochemical Society, vol.137, p.2395, (1990)

[31] S.Hoerlé, F.Mazaudier, Ph.Dillmann, G.Santarini, « Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II Mechanistic modelling of wet-dry cycles », Corrosion science vol.46, pp.1431-1465, (2004)

[32] <http://www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/LepidocrStruc.HTM>

[33] L. Popa-Simil, V. Clapon, P. M. Racolta, B. Alexandreanu and I. Rosu, « Corrosion Control of Steel Components Exposed to Thermal Cycling using Radioactive Tracers », Appl. Radiat. Isot. Vol.48, No 10-12, pp. 1515-1519, (1997)

[34] L. Vincent, T. Sauvage, O. Lacroix, J. Fradin, M. Saillard, « Ultra thin layer activation by implantation of recoil radioactive nuclei: Experiments and simulations. », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, pp. 115-119, (2000)

[35] G. Sattonnay, C. Ardois, C. Corbel, J.F. Lucchini, M.F. Barthe, F.Garrido, D. Gosset, « Alpha radiolysis effects on UO<sub>2</sub> alteration in water », Journal of Nuclear Materials, vol. 288, pp. 11-19, (2001).

[36] N. Bérer, « Effets d'irradiation sur l'oxydation du zirconium et la diffusion de l'uranium dans la zircone », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2003)

[37] P. Deydier, « Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy 4) traité par implantation ionique », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (1988)

[38] J. L'Ecuyer, C. Brassard et al., « An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials », Journal of Applied Physics, Vol.47, pp.881, (1976)

[39] B.L. Doyle and P.S. Percy, « Technique for profiling <sup>1</sup>H with 2,5 MeV Van de Graff accelerators », Applied Physics Letters, Vol.34, pp.881, (1979)

[40] S. Nagata and S. Yamaguchi, « Depth resolution and recoil cross section for analysing hydrogen in solids using elastic recoil detection with <sup>4</sup>He beam », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol.6, pp.533 (1985).

[41] F. Paszti and E. Szilagy, « Optimisation of the depth resolution in elastic recoil detection », Nuclear Instruments and methods, Vol.54, pp.507, (1991).

[42] G. G. Ross and B. Terreault, « H<sup>-</sup>, H<sup>0</sup>, H<sup>+</sup>, He<sup>0</sup>, He<sup>+</sup> and He<sup>2+</sup> fractions of projectiles scattered from 14 different materials at 30 to 340 keV », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Volume 15, Issues 1-6, pp. 146-150, (1986).

[43] H. Kudo, Y. Kosaku, Y. Ando, M. Hiraga, T. Sekine, « Deuterium migration in titanium during deuteron irradiation observed by proton spectra of the d(d,p)t reaction. », Journal of Nuclear Materials vol. 258-263, pp. 622-627, (1998).

[44] W. Möller, F. Besenbacher, « A note on the <sup>3</sup>He + D nuclear-reaction cross section », Nuclear Instruments and methods vol.168, pp. 111-114, (1980)

- [45] M. Wielunski and W. Möller, « A simple coincidence method of deuterium profiling using the  $D(^3\text{He}, \alpha)H$  reaction », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. B50, pp. 23-26 (1990).
- [46] P.D. Riggs, A.S. Clough, P.M. Jenneson, D.W. Drew, M. Braden, M.P. Patel, «  $^3\text{He}$  ion-beam analysis of water uptake and drug delivery », Journal of Controlled Release vol. 61, pp. 165-174, (1999).
- [47] W.E. Kunz, Physical Review, vol. 97, pp.456-462, (1955)
- [48] Joseph R. Tesner, Michael Nastasi, « Particle-particle nuclear reaction cross sections », Handbook of modern ion beam materials analysis.
- [49] G. Marest, N. Moncoffre, S. Fayeulle, « Nitrogen evolution study after wear in an implanted 42 CD 4 steel », Applications of Surface Science vol. 20(3), pp. 205-214 (1985)
- [50] B. Salvato, C. Jambon, O. Vittori and O. Rochefort, « Differential pulse polarography of some organic peroxides », Electroanalysis, Vol.7, n°1, pp.88-91, (1995)
- [51] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Edition 2001
- [52] Tien-Chih Lin, Gayatri Seshadri, Jeffry A. Kelber « A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces », Applied Surface Science vol.119, pp.83-92 (1997)
- [53] I.D. Welsh and P.M.A. Sherwood, « Photoemission and electronic structure of  $\text{FeOOH}$ : Distinguish between oxide and oxyhydroxide », Physical Review B, Vol.40, N°9, p.6386 (1989)
- [54] Shigeru Suzuki, Katsuyuki Yanagihara and Kichinosuke Hirokawa, « XPS study of oxides formed on the surface of high-purity iron exposed to air », Surface and interface analysis, vol.30, pp.372-376 (2000)
- [55] R.M. Cornell, U. Schwertmann, « The iron hydroxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses », VCH, (1996)
- [56] C.A. McCammon, A. Pring, H. Keppler, T. Sharp, « A study of bernalite,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , using Mössbauer spectroscopy », Optical spectroscopy and transmission electron microscopy”, Physics chemistry minerals, vol. 22, pp. 11-20, (1995)
- [57] N. Béererd, A. Chevarier, N. Moncoffre, H. Jaffrézic, E. Balanzat, H. Catalette, « Zirconium oxidation under high-energy heavy-ion irradiation », Journal of applied physics, vol97, 1 (2005)
- [58] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les Editions de la Physique (1985)
- [59] J. Crank, « The mathematics of diffusion », 2<sup>nd</sup> edition (Clarendon, Oxford, 1995)
- [60] CERN Program Library Long Writeup D506

- [61] Jun Takada, Sadahiro and Masao Adachi, « Diffusion coefficient of oxygen in  $\alpha$ -iron determined by internal oxidation technique », *Zeitschrift für metallkunde*, vol.77, pp.6-11 (1986)
- [62] Jean-Marie Herrmann, « Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs.  $\text{OH}^\bullet$  radicals: related quantum yields », *Helvetica Chimica Acta*, vol.84, p.2731 (2001)
- [63] Rokuro Nishimura, Daisuke Shiraishi, Yasuaki Maeda, « Hydrogen permeation and corrosion behavior of high strength steel MCM 430 in cyclic wet-dry  $\text{SO}_2$  environment », *Corrosion Science* vol.46, pp.225-243 (2004).
- [64] S.Nasu, T.Kamimura and T. Tazaki, « Investigation of rust formed on steel surfaces and related oxyhydroxides », *Hyperfine Interactions*, vol.139/140, pp.175-182, (2002)
- [65] C. Corbel, G. Sattonnay, J.F. Lucchini, C. Ardois, M.F. Barthe, F. Huet, P. Dehaut, B. Hickel, C. Jegou, « Increase of the uranium release at an  $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}$  interface under  $\text{He}^{2+}$  ion beam irradiation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 179, issue 2, pp. 225-229, (2001).
- [66] C. Corbel, J.F. Lucchini, G. Sattonnay, M.F. Barthe, P. Dehaut, C. Ardois, B. Hickel, J.L. Paul, « Uranium oxide mass loss rate in water for an interface under alpha-irradiation », *Materials Research society symposium proceedings*, vol. 608, pp. 41-45, (2000)
- [67] J. Bénard, « l'oxydation des métaux », tome 2, monographies, Gauthier-Villars (1964)
- [68] N. Fujita, C. Matsuura, K. Saigo, « Irradiation-enhanced corrosion of carbon steel in high temperature water-in view of a cell formation induced by  $\gamma$  rays », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 58, pp. 139-147, (2000)
- [69] W.G. Burns, W.R. Marsh and W.S. Walters, « The  $\gamma$  irradiation-enhanced corrosion of stainless and mild steels by water in the presence of air, argon and hydrogen », *Radiation Physics Chemistry*, vol. 21, n°3, pp. 259-279, (1983)
- [70] G.P. Marsh, K.J. Taylor, G. Bryan; S.E. Worthington, « The influence of radiation on the corrosion of stainless steel », *Corrosion Science*, vol. 26, n°11, pp. 971-982, (1986)
- [71] N.G. Petrik, M.N. Petrov and V.G. Fomin, « Radiolysis and corrosion in copper-water-free volume system », *High Energy Chemistry*, vol. 31, n°5, pp. 308-311, (1997)
- [72] O. L. Rasmussen and E. Bjergbakke, « CHEMSIMUL — a program package for numerical simulation of chemical reaction systems », *Tech. Rep. Risø-R-395(EN)*, Risø National Laboratory, Denmark, (1984)
- [73] J. F. Lucchini, « Influence de la radiolyse alpha de l'eau sur l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$  du combustible nucléaire usé », *Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay*, (2001).
- [74] Shriver, Atkins, « Chimie inorganique », DeBoeck Université, (2001)

- [75] R.S. Lillard, D.P. Butt, « A method for measuring the corrosion rate of materials in spallation neutron source target/blanket cooling loops », *Materials Characterization*, vol.43, pp. 135-145, (1999)
- [76] H. Peisl, « Hydrogen in metal I ed. », G. Alefeld and J. Volkl, Springer Verlag (1978).
- [77] M. U. Sander, M. S. Gudiksen, K. Luther, J. Troe, « Liquid water ionization : mechanistic implications of the H/D isotope effect in the geminate recombination of hydrated electrons », *Chemical Physics*, vol. 258, pp. 257-265, (2000)
- [78] D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, « Diffusion-kinetic modelling of the effect of temperature on the radiation chemistry of heavy water », *Physic Chemistry*, vol.2, pp. 5113-5119, (2000)
- [79] Y. Hayashi, H. Hagi and A. Tahara, « Diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in iron determined by permeation with gas, ion and electrochemical charging », *Zeitschrift für Physikalishe Neue Folge*, vol. 164, pp. 815-820, (1989)
- [80] M. Meot-Ner (Mautner), J. R. Lloyd, E. P. Hunter, W. A. Agosta, and F. H. Field, « Isotope exchange reactions of OH<sup>-</sup> or OD<sup>-</sup> with hydrogen and water », *Journal of American Chemical Society*, vol. 102, pp. 4672-4676, (1980)
- [81] W.K. Chu, « Backscattering spectroscopy », Academic Press, 1979.
- [82] R. Somatri-Bouamrane, « Caractérisation des éléments carbone, azote, oxygène et métal réfractaire dans les dépôts binaires et ternaires à base de silicium par méthodes d'analyse utilisant les faisceaux d'ions », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 1996.
- [83] E. De Vito, « Etude par spectroscopie XPS et électrochimie de la passivation et de la corrosion localisée d'aciers inoxydables austénitiques par implantation ionique de molybdène », thèse de l'université Paris 6, 1992
- [84] T.G. Rochow, P.A. Tucker, « Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic, Plenum Press », New York, 1994
- [85] P.J. Grundy and G.A. Jones, *Electrons microscopy in the study of materials*, Edward Arnold, (1976)



NOM : LAPUERTA (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Sandrine		DATE de SOUTENANCE 20 octobre 2005		
TITRE : Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons.				
Numéro d'ordre : 149-2005				
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physique Nucléaire
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :	
<p>RESUME : Lors du stockage en site géologique profond, les conteneurs de déchets vitrifiés en acier inoxydable seront placés dans des surconteneurs en acier faiblement allié. Après la fermeture du site de stockage, ces surconteneurs seront dans un milieu radioactif contenant de l'air humide. Puis, après une centaine d'années, les surconteneurs seront probablement soumis aux effets de la radiolyse de l'eau en milieu radioactif anoxique.</p> <p>Dans ce contexte, mon travail de thèse est une étude fondamentale dont le but est de mieux comprendre les mécanismes de corrosion du fer pur sous irradiation de protons au contact de différentes atmosphères (air, azote) et de l'eau.</p> <p>Dans le cas de l'étude sur la corrosion atmosphérique du fer sous irradiation, nous avons tout d'abord étudié l'influence du flux et de la fluence du faisceau de protons. Lors de ce travail, nous avons caractérisé la structure des oxydes formés à la surface du fer. Le composé formé ne correspond à aucun oxyde ou hydroxyde de fer tabulés. Toutefois, sa structure est proche de celles de la lépidocrocite et de la bernalite. Nous avons, de plus, déterminé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fer sous irradiation et ainsi montré que l'irradiation accélère de 6 ordres de grandeurs la corrosion. D'autre part, les irradiations effectuées dans différents gaz ont permis de mettre en évidence le rôle négligeable des nitrates et l'importance du couplage O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sur la corrosion du fer. Enfin, l'influence de l'humidité relative a été démontrée, le maximum de corrosion ayant lieu pour une humidité relative voisine de 45%.</p> <p>Dans le cas de l'étude sur la corrosion du fer en milieu aqueux sous irradiation, l'influence de l'oxygène dissous dans l'eau a été étudiée à l'aide d'un marqueur de surface. Nous avons mis en évidence que la corrosion est deux fois plus importante en milieu aéré qu'en milieu désaéré. De plus, l'influence des radicaux a été mise en évidence. Un échantillon irradié est beaucoup plus corrodé qu'un échantillon mis en contact avec une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Enfin, le suivi du potentiel du fer sous irradiation nous a montré que ce sont les radicaux oxydants qui participent majoritairement à la corrosion.</p>				
MOTS-CLES : Fer - Irradiation - Faisceaux extrait - Corrosion - Radiolyse - Analyse par faisceau d'ions - Déchets nucléaires Diffusion				
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon et ANDRA				
Directeurs de recherches : N. Moncoffre et N. Millard-Pinard				
Président du jury : G. Chanfray Composition du jury : G. Blondiaux - C. Corbel - D. Crusset - D. Feron - N. Millard-Pinard - N. Moncoffre			156 pages	