



**HAL**  
open science

# Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud

Elsa, Laleh Tcharkhtchi Gillard

## ► To cite this version:

Elsa, Laleh Tcharkhtchi Gillard. Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066082 . tel-01020901

**HAL Id: tel-01020901**

**<https://theses.hal.science/tel-01020901v1>**

Submitted on 8 Jul 2014

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale chimie-physique & chimie analytique

## **Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud**

Par Elsa TCHARKHTCHI

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Présentée et soutenue publiquement le 11 mars 2014

Devant un jury composé de :

Nadine PEBERE, Directeur de recherche, ENSIACET	rapporteur
Bruno VUILLEMIN, Professeur, Institut Carnot de Bourgogne	rapporteur
Didier DEVILLIERS, Professeur, Phenix	examineur
Toby FARES, Chargé d'affaires R&D, Areva NC	examineur
Bernard NORMAND, Professeur, INSA Lyon	examineur
Benoît GWINNER, Ingénieur-chercheur, CEA-Saclay	encadrant de thèse
Vincent VIVIER, Directeur de recherche CNRS, LISE	directeur de thèse



## Remerciements

Au terme de ces trois merveilleuses années, je suis convaincue qu'une thèse de doctorat est un travail collectif. A ce titre, c'est avec émotion que j'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à toutes celles et ceux qui m'ont apporté leur soutien scientifique et/ou amical et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

Pour commencer, je souhaite remercier M. B. Gwinner, ingénieur-chercheur CEA qui m'a encadrée pendant ces trois années. Ces quelques mots ne seront pas suffisants pour témoigner de mon immense gratitude pour toutes les heures qu'il a consacrées à mon travail. Je le remercie pour avoir eu confiance en moi et pour avoir été un excellent encadrant à la fois pédagogue, patient, rigoureux et exigeant. Son exigence et sa rigueur scientifique m'ont tirée vers le haut, sa gentillesse et ses qualités humaines ont fait de lui un soutien sans faille. Tout en me guidant et en me conseillant, M. B. Gwinner m'a laissé beaucoup de liberté et m'a fait l'honneur de me déléguer un grand nombre de responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur et je ne saurais suffisamment le remercier pour tout cela.

Je remercie également M. V. Vivier, mon directeur de thèse pour m'avoir suivie et encouragée au cours de nos nombreuses réunions d'avancement de thèse. Je le remercie pour ses remarques très pertinentes, ses conseils judicieux et son appui scientifique. En particulier, je lui adresse ma reconnaissance pour sa disponibilité remarquable au cours de la phase de rédaction du manuscrit et de préparation de la soutenance.

Je souhaite également témoigner ma gratitude aux différents experts qui m'ont permis d'obtenir les résultats présentés et qui ont répondu avec patience et pédagogie à toutes mes questions : M. F. Miserque (DPC/SCCME – pour l'XPS), M. M. Tabarant et Mme H. Badji (DPC/SEARS – pour l'ICP-AES et pour la SDL), Mme F. Rousseau (SERMA Technologie – pour le MET), Mme N. Valle (Institut Gabriel Lippman – pour le SIMS et le NanoSIMS), M. K. Ginestar (DPC/SCCME – pour le MEB) et M. M. Lescure (SOMECAP – pour l'usage des échantillons).

Mes remerciements vont également à Mme M. Benoit et M. P. Clavier, deux stagiaires que j'ai eu le plaisir de co-encadrer. En plus d'avoir contribué à l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit, ils m'ont permis de prendre confiance en mes qualités d'encadrement. J'espère avoir été pour eux, un aussi bon encadrant que M. B. Gwinner l'a été pour moi.

Dans les laboratoires, dans le cadre de réunions d'avancement ou au cours de discussions informelles, les membres de l'équipe acide nitrique m'ont apporté leur soutien scientifique et/ou technique. Je remercie Mesdames et Messieurs P. Fauvet, N. Gruet, P. Laghoutaris, R. Robin, N. Brijou-Mokrani, O. Genève, S. Pasquier-Tilliette, D. Mas, B. Fieulaine, A. Fallet, C.-A. Decouigny, M. Bigot pour l'intérêt qu'ils ont montré à l'égard de mes recherches et/ou pour l'aide indispensable qu'ils m'ont apportée dans les laboratoires.

Je souhaite aussi plus largement adresser ma gratitude à tous les membres du LECNA et du LECA qui contribuent à faire du SCCME, un lieu unique, à la fois exigeant, studieux et amical. En plus des personnes déjà citées, je remercie tout particulièrement Mesdames et



Messieurs V. Lorentz, T. Dufrenoy, L. Martinelli, J.-L. Courouau, C. Bataillon, F. Rouillard, B. Duprey, G. Moine, M. Roy, S. Hemery, M. Demizieux, S. Bouhieda, R. Lange, D. Sicsic, M. Auroy, F. Lequien, C. Desgranges, D. Feron, B. Mazère, A. Muccioli, S. Heurtault, M. Rivollier, M. Moëglen, F. Datcharry, S. Perrin, M. Dumerval, M. Wang, M. Rousseau, A. Fernandes et M. Besnard. Chacune et chacun aura, avec un sourire, une plaisanterie, un mot gentil, un conseil scientifique précieux, un encouragement, une suggestion et/ou une question difficile, contribué à la réussite de ce travail de recherche.

Je remercie aussi la direction du Service d'étude de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement : M. P. Prené, chef de service, Mme M. Belgome, son assistante, Mme Murielle Salomon, ingénieur environnement-sécurité de l'installation ainsi que la direction du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse : Mme F. Balbaud et M. R. Robin, chefs de laboratoire successifs et Mme P. Romain leur assistante. Ils m'ont permis de bénéficier des meilleures conditions matérielles pour mener mes recherches en toute sécurité, dans un environnement scientifique de haut niveau.

Mes remerciements vont également aux membres du projet MATER qui ont financé cette thèse, ont suivi mon travail et ont apporté des conseils précieux au cours de ces trois dernières années, je pense notamment à M. T. Fares, chargé d'affaires Areva NC et à M. O. Raquet, chef de projet CEA.

J'adresse ma reconnaissance aux membres du jury de thèse qui ont consacré du temps à mon travail et avec qui j'ai eu des échanges enrichissants et constructifs au cours de la soutenance : Mme N. Pébère, M. B. Vuillemin, M. D. Devilliers et M. B. Normand.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à M. P. Mazabraud qui m'a fait confiance en transmettant ma candidature pour cette thèse et grâce à qui toute cette aventure a débuté.

Pendant ces trois ans, j'ai eu la chance d'avoir trois soutiens infaillibles. J'exprime ma gratitude à mes parents, pour leur sagesse, leur énergie et leurs conseils avisés. Je leur suis particulièrement reconnaissante de m'avoir transmis le goût de l'effort et la passion des sciences. Je remercie également Mathieu, mon époux, parce qu'il m'a soutenue, m'a écoutée et m'a encouragée sans relâche et parce qu'il a toujours fait cela avec beaucoup de tendresse et d'humour.

A mes parents.

A Mathieu.

# Résumé

**L'objectif de cette thèse est de caractériser le comportement en oxydation de l'acier inoxydable austénitique 304L dans des conditions représentatives du fonctionnement de l'usine de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, c'est-à-dire en milieu acide nitrique concentré.** Dans ces conditions usuelles d'utilisation, l'acier est dans son domaine passif et ce matériau trouve les limites à son utilisation (d'autres matériaux plus onéreux sont alors utilisés) lorsque les conditions deviennent plus sévères (concentration et température élevées, ou présence d'espèces oxydantes) pour lesquelles l'acier est porté dans son domaine transpassif. **La caractérisation de la passivité et de la rupture de passivité de l'acier 304L dans l'acide nitrique chaud et concentré est un enjeu industriel majeur.**

**Une attention particulière a été portée de manière à réaliser ce travail dans des conditions aussi représentatives que possibles des conditions industrielles.** Ceci confère à l'étude présentée dans ce manuscrit, certaines spécificités notamment sur les aspects suivants :

- L'acier étudié est un acier austénitique inoxydable 304L issu d'une coulée représentative de celles ayant servi à la fabrication des équipements de l'usine.
- Le milieu d'étude est l'acide nitrique concentré et chaud.
- Des durées de corrosion relativement longues ont été choisies.

Afin de répondre aux objectifs fixés, **le comportement en oxydation de l'acier à un potentiel du domaine passif puis à un potentiel du domaine transpassif est étudié en milieu acide nitrique.** En particulier, l'évolution du comportement en oxydation est étudiée en fonction du temps. De plus, une attention particulière est portée sur le fait de caractériser la surface (chimiquement et morphologiquement) de la façon la plus complète et la plus consolidée possible. Pour cela, il a été choisi d'utiliser un grand nombre de techniques d'analyse. Il a été ainsi possible d'une part, d'obtenir une description relativement exhaustive du système et d'autre part de vérifier, en confrontant les résultats entre eux, qu'il n'y a pas de biais engendré par l'une ou l'autre des méthodes utilisées.

**Enfin, l'évolution du comportement en oxydation de l'acier en fonction du potentiel est décrite à différents potentiels couvrant le domaine passif et le début du domaine transpassif.**

# Table des matières

<b>RESUME</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>16</b>
<b>1. Contexte</b>	<b>16</b>
1.1. Procédé de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé	16
1.2. Milieu acide nitrique	16
1.3. Matériaux de structure des usines de la Hague	17
1.4. Corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique dans les conditions de traitement recyclage du combustible nucléaire usé	18
<b>2. Comportement anodique des aciers en milieu acide nitrique concentré du domaine passif au domaine transpassif</b>	<b>19</b>
2.1. Données thermodynamiques	19
2.2. Courbe anodique de l'acier en milieu acide	20
2.3. Surface de l'acier en milieu acide	21
2.3.1. Description de la surface à l'état passif	21
2.3.2. Evolution de la surface en fonction du potentiel	24
2.4. Mécanismes et modèles	28
2.4.1. Passivité	28
2.4.2. Modélisation de la vitesse de corrosion intergranulaire	29
<b>3. Facteurs d'influence sur le comportement anodique des aciers en milieu acide concentré</b>	<b>34</b>
3.1. Influence du milieu	34
3.1.1. Influence du type de polarisation	34
3.1.2. Influence de la concentration du milieu	36
3.1.3. Influence de la température	37
3.2. Influence du matériau	38
3.2.1. Influence de la teneur en éléments d'alliage	38

3.2.2. Influence de la microstructure	39
3.2.3. Influence des impuretés	39
3.3. Autres facteurs d'influence	40
3.3.1. Influence de la durée de corrosion	40
3.3.2. Influence des conditions hydrodynamiques	40
Synthèse de l'étude bibliographique	41
<b>CHAPITRE 2 : ETUDE THERMODYNAMIQUE</b>	<b>44</b>
<b>1. Calcul thermodynamique en configuration statique</b>	<b>44</b>
1.1. Mise en équation du système dans le cas du chrome en milieu acide nitrique	45
1.1.1. Espèces retenues	45
1.1.2. Equilibres pris en compte	45
1.1.3. Equations de conservation de la matière et de conservation de la charge	46
1.2. Mise en équation du système dans le cas du fer en milieu acide nitrique	47
1.2.1. Espèces retenues	47
1.2.2. Equilibres pris en compte	47
1.2.3. Equations de conservation de la matière et de conservation de la charge	48
1.3. Résolution de chacun des systèmes	49
1.4. Résultats et discussion	49
<b>2. Calculs en configuration dynamique</b>	<b>51</b>
2.1. Démarche	52
2.2. Mise en équation	52
2.2.1. Quantification des flux à l'interface	53
2.2.2. Transport par diffusion en solution	53
2.2.3. Concentrations à l'interface et formation d'oxyde	53
<b>3. Synthèse et conclusions du chapitre</b>	<b>54</b>
<b>CHAPITRE 3 : MATERIAU, NATURE DES ESSAIS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>56</b>
<b>1. Matériau</b>	<b>56</b>
1.1. Composition et microstructure du matériau à l'état initial	56

1.2. Géométrie des échantillons utilisés	60
1.3. Préparation de l'état initial des échantillons avant essai	60
1.3.1. Polissage	60
1.3.2. Traitement par immersion des échantillons au potentiel libre pendant une heure	61
<b>2. Essais réalisés</b>	<b>61</b>
2.1. Essai d'immersion	62
2.2. Essais de voltampérométrie et de chronoampérométrie	62
<b>3. Techniques de caractérisation de la corrosion</b>	<b>63</b>
3.1. Caractérisation de la perte de masse	64
3.2. Suivi du courant total échangé	64
3.3. Caractérisation de la concentration des espèces dissoutes dans le milieu	65
3.4. Caractérisation de la surface	65
3.4.1. Inspection visuelle des éprouvettes	65
3.4.2. Microscopie optique	65
3.4.3. Microscopie électronique à balayage	65
3.4.4. Microscopie interférométrique	65
3.4.5. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	65
3.4.6. Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL)	70
3.4.7. Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)	71
3.4.8. Microscopie électronique en transmission couplée à une analyse dispersive en énergie	71
3.4.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	73
<b>CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'OXYDATION A UN POTENTIEL DU DOMAINE PASSIF</b>	<b>76</b>
<b>1. Caractérisation de la surface après une immersion de longue durée dans des conditions représentatives du traitement-recyclage</b>	<b>77</b>
<b>2. Cinétique d'oxydation sous polarisation dans le domaine passif</b>	<b>85</b>
2.1. Etude de l'évolution de la perte de masse et de la morphologie de la surface en fonction du temps	86
2.2. Etude de l'évolution de la dissolution en fonction du temps	88

2.3. Etude de l'évolution de la composition de la surface et de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps	89
2.4. Etude de la surface à l'échelle locale	92
<b>3. Influence de différents paramètres à l'état passif</b>	<b>96</b>
3.1. Influence de l'état initial de la surface	96
3.2. Influence de la méthode d'usinage des électrodes	97
3.3. Influence des produits de dissolution majoritaires de l'acier dans le milieu sur l'oxydation en milieu HNO <sub>3</sub> 4 mol/L à 100°C	98
3.4. Influence de l'avancement de la réaction de réduction	100
<b>Conclusion</b>	<b>102</b>
<b>CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION A UN POTENTIEL DU DOMAINE TRANSPASSIF</b>	<b>105</b>
1. Essais réalisés	105
2. Evolution de la perte de masse totale	106
3. Phénoménologie	108
4. Décomposition de la perte de masse	109
5. Dissolution et lien avec les propriétés de la surface	113
<b>Conclusion</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE 6 : GENERALISATION A LA TRANSITION PASSIF-TRANSPASSIF</b>	<b>123</b>
1. Essais réalisés	123
2. Résultats	124
3. Discussion sur le comportement en oxydation en fonction du potentiel	131
<b>Conclusion</b>	<b>134</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>136</b>
<b>ANNEXE 1 : DIAGRAMMES D'EQUILIBRE E-PH DES SYSTEME FER-EAU, CHROME-EAU ET NICKEL-EAU A 25°C [19]</b>	<b>142</b>
<b>ANNEXE 2 : SCHEMA DES MECANISMES DE REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXE 3 : DETERMINATION DES VALEURS DES CONSTANTES D'EQUILIBRE</b>	<b>144</b>

<b>ANNEXE 4 : ESTIMATION DU NOMBRE MOYEN D'ELECTRONS CEDES PAR L'ACIER 304L EN FONCTION DU POTENTIEL</b>	<b>146</b>
<b>ANNEXE 5 : CARACTERISATIONS SUPPLEMENTAIRES DE L'ACIER 304L A L'ETAT INITIAL</b>	<b>147</b>
<b>SYMBOLES, ABREVIATIONS ET GLOSSAIRE</b>	<b>150</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>152</b>



# Introduction

Les usines du cycle du combustible assurent l'ensemble des opérations qui accompagnent la production d'électricité nucléaire de l'extraction du minerai d'uranium à la fabrication du combustible (amont du cycle), de son utilisation dans un réacteur, à son traitement puis son recyclage (aval du cycle). En France, la stratégie adoptée en matière de gestion du combustible nucléaire est celle dite du « cycle fermé ». Le cycle fermé signifie que le combustible nucléaire est traité-recyclé après son utilisation en réacteur (Figure 1). Ce traitement-recyclage vise deux objectifs : extraire les substances (uranium et plutonium) qui pourront servir à la fabrication de nouveaux combustibles nucléaires et conditionner les déchets ultimes [1].

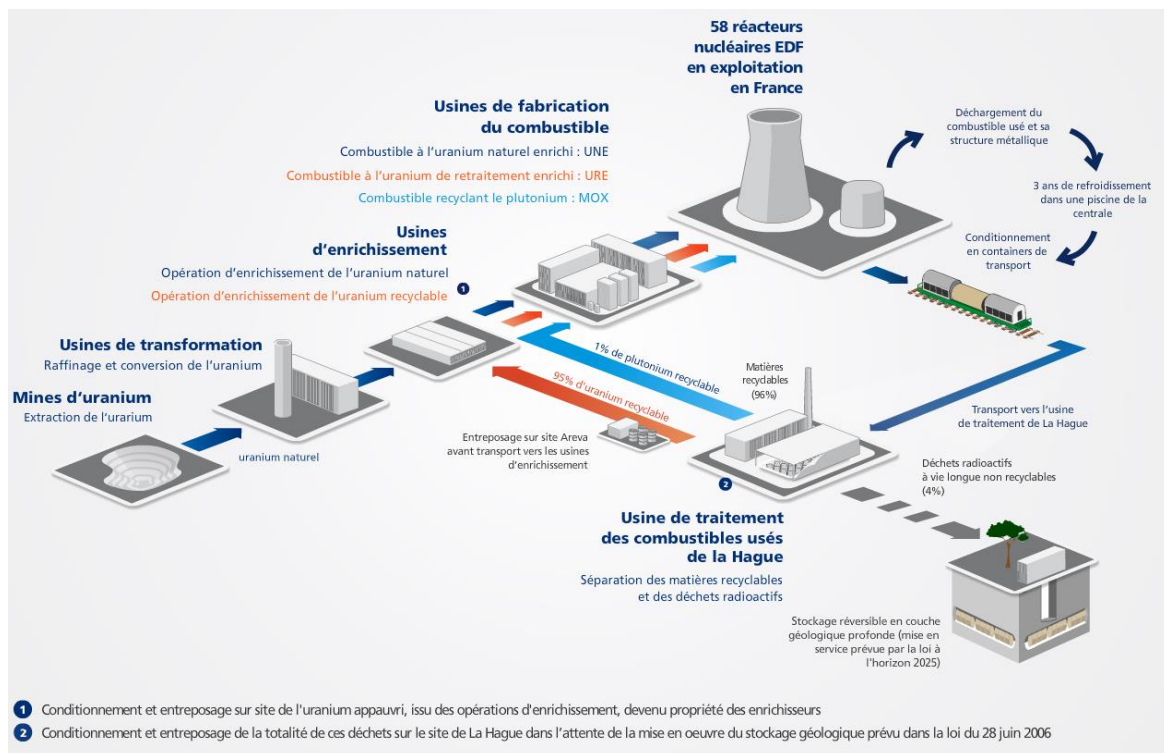


Figure 1- Cycle du combustible nucléaire en France [2]

L'établissement de La Hague, destiné au traitement-recyclage des combustibles irradiés dans les réacteurs de puissance est exploité par AREVA. Les installations de traitement-recyclage des combustibles nucléaires, dont les premières ont été mises en service en 1966, sont autorisées à traiter annuellement près de 1700 tonnes de combustibles nucléaires usés issus de centrales nucléaires françaises et étrangères [3].

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général des études de corrosion réalisées en support au bon fonctionnement de l'usine de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé à La Hague. Au cours de ce procédé, un certain nombre d'équipements fabriqués en acier austénitique inoxydable (en particulier l'acier 304L) sont mis en contact avec de l'acide nitrique (agent acide et oxydant) concentré et chaud. De façon à fiabiliser les estimations de durée de vie de ces équipements et à anticiper au mieux leur remplacement éventuel, d'importants efforts sont réalisés pour modéliser la corrosion de ces systèmes {acier – acide nitrique}. Cet objectif nécessite la connaissance précise des phénomènes mis en jeu et la

quantification de leur cinétique. La corrosion d'un acier par l'acide nitrique résulte de la combinaison de deux processus simultanés : la réduction de l'acide nitrique (processus cathodique) et l'oxydation de l'acier (processus anodique) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

L'étude de la réduction de l'acide nitrique est un défi à part entière. Les mécanismes complexes et la quantification de leur cinétique ont fait encore récemment l'objet de recherches spécifiques [4-6]. De façon complémentaire, le présent travail est consacré à l'étude de l'oxydation de l'acier austénitique, processus anodique associé à la corrosion.

Un point important est que dans un milieu acide nitrique donné (c'est-à-dire à concentration et températures fixées), la vitesse d'oxydation de l'acier ne dépend en première approximation que du potentiel qu'il prend (que le potentiel du matériau lui soit imposé par les espèces rédox présentes dans le milieu ou par un potentiostat). Ce résultat important de la littérature a été corroboré par des essais réalisés dans cette thèse, et représente un élément important structurant la démarche de la thèse : l'oxydation du matériau ne dépend en première approximation que du potentiel qu'il prend et peut être étudiée indépendamment du processus de réduction en imposant ce potentiel à l'aide d'un potentiostat.

De plus, pour ce système spécifique {acier austénitique inoxydable 304L – acide nitrique chaud et concentré}, l'état des connaissances est parcellaire. Il est par contre plus documenté pour des systèmes proches comme par exemple pour différentes nuances d'aciers (voire les métaux purs correspondant aux éléments d'alliage), pour des températures et des concentrations en acide nitrique plus basses, pour des temps d'immersion ou de corrosion relativement courts ou encore pour d'autres acides comme l'acide sulfurique (souvent considéré comme le milieu de référence pour les études de corrosion des aciers en milieu acide). Un des grands enjeux de la thèse sera donc également d'identifier la part de ces résultats qui peut être transposée au système étudié.



Figure 2 – Comportement en corrosion type d'un matériau M dans un milieu oxydant Ox

**L'objectif de cette thèse est de caractériser le comportement en oxydation de l'acier inoxydable austénitique 304L dans des conditions représentatives du fonctionnement de des usines de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, c'est-à-dire en milieu acide nitrique concentré et chaud.** Dans les conditions usuelles d'utilisation de l'acier 304L dans les usines, le potentiel de celui-ci est dans le domaine passif. L'acier trouve ses limites à son utilisation (d'autres matériaux plus onéreux sont alors utilisés) lorsque les conditions deviennent plus sévères (concentration et température importantes, ou présence d'espèces oxydantes). Dans ces conditions, le potentiel pourrait être porté dans le domaine transpassif. **La caractérisation de la passivité et de la rupture de passivité de l'acier 304L dans l'acide nitrique chaud et concentré est un enjeu industriel majeur.**

L'étude bibliographique montrera que l'oxydation de l'acier 304L dans l'acide nitrique chaud et concentré a été globalement peu étudiée. En conséquence, le périmètre de l'étude bibliographique a été étendu à des conditions expérimentales moins oxydantes (concentration et température de l'acide nitrique faibles), à d'autres aciers ou encore à d'autres acides. **Un des grands enjeux de la thèse est de déterminer la part des résultats bibliographiques, établis dans d'autres conditions, qui est transposable au cas de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud.**

L'étude bibliographique révèle une apparente contradiction entre la mise en évidence expérimentale de la présence d'un oxyde en surface de l'acier dans le domaine passif, et le fait que les diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau, fer – eau et nickel – eau ne prévoient pas la formation d'un oxyde dans ces conditions. Il est possible que cette apparente contradiction puisse être liée au fait que les calculs thermodynamiques réalisés pour les systèmes métal – eau n'intègrent pas :

- les équilibres (électro)chimiques avec l'acide nitrique et le caractère fortement non idéal de l'acide nitrique à ces fortes concentrations. Un calcul plus représentatif pourrait permettre de mettre en évidence une possible stabilité thermodynamique des oxydes ;
- l'aspect dynamique de la corrosion. Les flux d'espèces générées par la corrosion pourraient modifier suffisamment les conditions chimiques à l'interface acier – solution pour permettre de stabiliser les oxydes.

**Cette discussion autour de la stabilité thermodynamique des oxydes en milieu acide nitrique fait l'objet du chapitre 2.**

**Le chapitre 3 présente les protocoles expérimentaux** des essais réalisés dans le cadre de ce travail de recherche. **Une attention particulière a été portée à la manière à réaliser ce travail dans les conditions aussi représentatives que possibles des conditions industrielles.** Ceci confère à l'étude présentée dans ce manuscrit, certaines spécificités notamment sur les aspects suivants :

- L'acier étudié est un acier austénitique inoxydable 304L issu d'une coulée représentative de celles ayant servi à la fabrication des équipements de l'usine. Ceci amène un degré de complexité supplémentaire par rapport à d'autres systèmes (dits modèles) souvent étudiés, plus simples de par la composition chimique (par exemple mono- ou bi-éléments), de par le contrôle de l'orientation cristalline (monocristaux) ou de par une bonne maîtrise des imperfections (comme par exemple la ferrite ou les inclusions).
- Le milieu d'étude est l'acide nitrique concentré (arbitrairement choisi à 4 mol/L). L'acide nitrique est un milieu complexe contenant un grand nombre d'espèces formées

à partir de l'acide nitrique. De plus, les fortes concentrations en acide nitrique utilisées nécessitent de considérer le caractère non idéal de la solution. Enfin, le caractère très oxydant de l'acide nitrique chaud et concentré impose des limites à l'utilisation de certaines méthodes électrochimiques.

- Les essais ont été réalisés à une température proche de l'ébullition (arbitrairement choisie à 100 °C). La température élevée amène certaines difficultés techniques, notamment pour la réalisation des mesures électrochimiques.
- Des durées de corrosion relativement longues ont été choisies de manière à être aussi représentatives que possible de la corrosion des équipements sur le long terme. En contrepartie, la stabilité des mesures (notamment électrochimiques) dans le temps est un défi technique important. Il faut aussi noter que le fait de réaliser des essais de corrosion de longue durée implique de ne réaliser qu'un nombre limité d'essais.

Afin de répondre aux objectifs fixés, **le comportement en oxydation de l'acier à un potentiel du domaine passif puis à un potentiel du domaine transpassif est ensuite étudié en milieu acide nitrique, respectivement dans les chapitres 4 et 5.** En particulier, l'évolution du comportement en oxydation est étudiée en fonction du temps sur de relativement longues durées de façon à pouvoir s'approcher des conditions d'intérêt industriel. Au regard de l'étude bibliographique réalisée, ce point est une des originalités de ce travail. De plus, une attention particulière est portée sur le fait de caractériser le système (chimiquement et morphologiquement) de la façon la plus complète et la plus consolidée possible. Pour cela, il a été choisi d'utiliser un grand nombre de méthodes de caractérisation. Il est ainsi possible d'une part, d'obtenir une description relativement exhaustive du système et d'autre part de vérifier, en confrontant les résultats entre eux, qu'il n'y a pas de biais engendré par l'une ou l'autre des méthodes utilisées.

**Dans un dernier chapitre (6), le lien est fait entre les chapitres 4 et 5, en étudiant l'évolution du comportement en oxydation de l'acier en fonction du potentiel notamment au niveau de la transition passif / transpassif.**

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce chapitre décrit successivement le contexte de la thèse, les éléments de bibliographie sur le comportement anodique des aciers en milieu acide et les facteurs d'influence sur le comportement anodique. On entend par « comportement anodique », l'oxydation du matériau que l'on décrit usuellement par l'évolution du courant d'oxydation et de la surface du matériau en fonction de son potentiel.

## 1. Contexte

### 1.1. Procédé de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé

Dans les usines UP2-800 et UP3 de La Hague, le combustible nucléaire usé est recyclé par un procédé hydrométallurgique (procédé appelé PUREX pour Plutonium Uranium Refining by Extraction), au cours duquel les crayons contenant le combustible sont cisailés et trempés dans un bain concentré d'acide nitrique chaud afin de dissoudre le combustible. De cette solution de dissolution sont ensuite extraits l'uranium et le plutonium (pour être recyclés) par un procédé d'extraction liquide-liquide en plusieurs étapes. Puis la solution nitrique (contenant les produits de fission) est concentrée, calcinée et vitrifiée pour être coulée dans des fûts métalliques destinés à être, à terme, stockés en profondeur. Les étapes du procédé PUREX sont illustrées sur la Figure 1. 1.

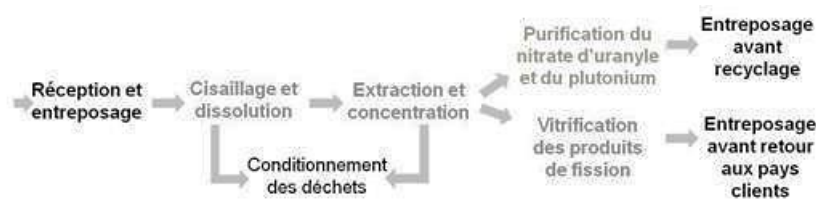


Figure 1. 1 – Schéma de principe du procédé PUREX de recyclage du combustible nucléaire usé – en gris : présence d'acide nitrique [7]

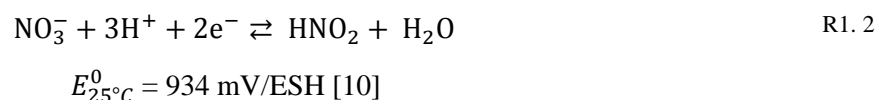
### 1.2. Milieu acide nitrique

L'acide nitrique est présent tout au long du procédé à différentes températures (de l'ambiante à l'ébullition) et concentrations (dilué jusqu'à l'azéotrope 14,4 mol/L). C'est un milieu complexe qui contient de nombreuses espèces azotées avec des degrés d'oxydation différents et stables en solution [5, 8].

L'acide nitrique est un acide fort qui se dissocie totalement en solution diluée  $< 0,1$  mol/L selon la réaction ci-dessous. En milieu acide concentré, sa dissociation est partielle.



Au premier ordre, le potentiel redox de la solution dépend du potentiel standard du couple ( $\text{HNO}_3 / \text{HNO}_2$ ) [10] :



Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique est illustré par la gamme des potentiels redox des solutions d'acide nitrique à leur température d'ébullition : de 1100 mV/ESH à 0,5 mol/L jusqu'à 1450 mV/ESH à 14,4 mol/L [10].

### 1.3. Matériaux de structure des usines de la Hague

Les matériaux des équipements de structure des usines UP-800 et UP3 de la Hague en France ont été choisis pour leurs excellentes propriétés de résistance à la corrosion [10]. Il s'agit (Tableau 1. 1) :

- pour la plus grande majorité des équipements en milieu acide nitrique, des aciers inoxydables austénitiques AISI 304L, 316L et 310L,
- d'un acier spécifique (URANUS S1N) avec environ 4% de silicium, lorsque le milieu acide nitrique contient en plus des ions oxydants,
- du zirconium pour les équipements critiques vis-à-vis de la corrosion.

Cette étude porte sur les aciers inoxydables austénitiques. Ils sont caractérisés par leur structure cubique face centrée et une forte teneur en éléments gammagènes. Ils sont ductiles, résilients et résistants à la corrosion en milieux acides concentrés sur une large gamme de température.

Les différentes nuances d'aciers austénitiques développées pour les équipements de structure ont en commun une faible teneur en carbone (de 0,015 à 0,030 % massique), une haute teneur en chrome (17,5 – 26 masse%) et des teneurs contrôlées en S, P, B et Si [11, 12]. Ainsi :

- le chrome augmente la résistance à la corrosion et la résistance à l'oxydation à chaud [13],
- le nickel, grâce à son rôle gammagène, stabilise l'austénite depuis l'ambiante jusqu'aux basses températures. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique [13],
- le carbone, gammagène, contribue aussi à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid [13]. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$  aux joints de grains rendant les matériaux sensibles à la corrosion intergranulaire [14]. De ce fait, les aciers 304L et 316L présentent de faibles teneurs en carbone,
- le molybdène, alphasène, améliore la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux sauf les solutions nitriques bouillantes [13].

	Fe	C	Cr	Ni	Si	S	P	Mo	Mn	N	Nb
AISI 304L	reste	≤ 0,03	18	10	≤ 1,0	≤ 0,02	≤ 0,03	-	-	-	-
Uranus 65 AISI 310L	reste	≤ 0,015	24-26	19-22	≤ 0,25	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,5	≤ 2	-	Addition
AISI 316 L	reste	≤ 0,03	17	13	≤ 1,0	≤ 0,02	≤ 0,03	2,5-3	-	-	-
Uranus SIN	reste	≤ 0,015	16,5-18,5	13,5-15	3,8-4,5	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,02	≤ 2	≤ 0,035	Addition

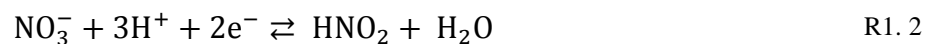
Tableau 1. 1 – Composition des aciers utilisés dans les équipements de structure du procédé de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé [11, 12]

#### 1.4. Corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique dans les conditions de traitement recyclage du combustible nucléaire usé

La corrosion est définie, par la norme ISO 8044 (1999), comme étant « *l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Note : cette interaction est généralement de nature électrochimique* » [15].

La corrosion est régie à la fois par la réaction de réduction du milieu (comportement cathodique) et par la réaction d'oxydation du matériau (comportement anodique) (Figure 1. 2). La cinétique de ces deux réactions peut être caractérisée par leur densité de courant. Cette cinétique est fonction du potentiel du matériau.

Par convention, le courant de réduction est défini négativement. En milieu acide nitrique concentré, il y a de multiples réactions comme cela est décrit dans l'annexe 1. Le courant de réduction correspond, en première approximation, au courant échangé lors de la réaction de réduction de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> en acide nitreux HNO<sub>2</sub> [10] :



Le courant d'oxydation est positif. Il correspond au courant total échangé lors des réactions d'oxydation des espèces métalliques M constituant l'alliage en cations métalliques M<sup>n+</sup>:



La courbe anodique se caractérise par trois domaines successifs de potentiel (Figure 1. 2). Dans le domaine actif situé aux potentiels les plus électro-négatifs, le matériau subit une corrosion importante de type généralisée. A partir du potentiel de passivité et au-delà, la corrosion reste de nature généralisée mais le courant d'oxydation diminue fortement ce qui est attribué à la présence d'une couche protectrice qui se forme en surface. A partir du potentiel de transpassivité, le matériau passe dans le domaine transpassif et devient le siège d'une corrosion importante de type intergranulaire. Le schéma est restreint volontairement à la zone depuis la toute fin du domaine actif jusqu'au domaine transpassif.

Lorsque le matériau est immergé dans un milieu donné, son potentiel se place naturellement à un potentiel appelé potentiel de corrosion ou potentiel libre du matériau dans le milieu considéré. A ce potentiel, le courant d'oxydation de l'alliage compense le courant de réduction du milieu. Dans les conditions du traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, le potentiel des équipements se trouve dans le domaine passif. Toutefois, il a été établi que plusieurs facteurs peuvent contribuer à porter le potentiel de l'acier du domaine passif au domaine transpassif [10] et conduire à une forte corrosion intergranulaire :

- l'augmentation de la concentration et de la température du milieu ;
- la présence des ions chrome (VI), cérium (IV) ou vanadium (V) dits oxydants parce qu'ils appartiennent à des couples dont le potentiel redox est supérieur à celui du couple  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ . La réaction de réduction de l'oxydant est alors généralement celle qui fixe le potentiel de corrosion du matériau ;
- le contact des aciers inoxydables avec des matériaux métalliques plus nobles tels que le ruthénium, le rhodium ou le palladium qui sont peu solubles dans l'acide nitrique.

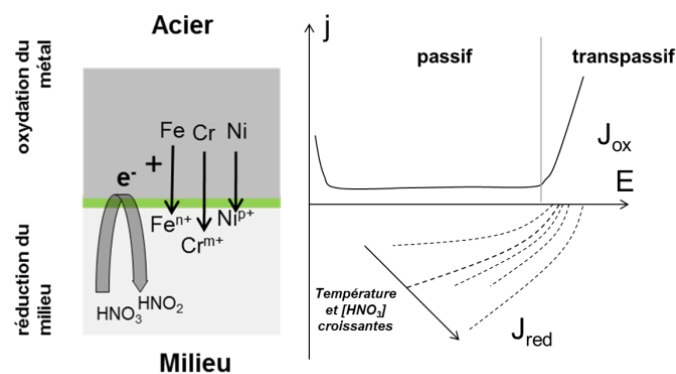


Figure 1. 2 – Schéma des réactions d'oxydation et de réduction d'un acier en milieu acide nitrique concentré et schéma des courants associés

## 2. Comportement anodique des aciers en milieu acide nitrique concentré du domaine passif au domaine transpassif

Dans les différentes études disponibles, peu de résultats sont obtenus en milieu acide nitrique. Aussi a-t-il été décidé d'introduire également des résultats issus d'autres milieux acides, notamment l'acide sulfurique.

### 2.1. Données thermodynamiques

D'après les diagrammes de Pourbaix respectifs des systèmes fer-eau, chrome-eau et nickel-eau, les espèces majoritaires en solution acide concentrée ( $\text{pH} = 0$  et  $25\text{ °C}$ ) sont des cations métalliques dissous en solution (Annexe 1 p.142). Ainsi à l'équilibre thermodynamique dépendamment du potentiel, les cations métalliques du fer, du chrome et du nickel à la valence II, III et/ou VI devraient être majoritairement présents :

- pour le fer :  $\text{Fe}^{2+}$  (de  $-0,6$  à  $0,77$  V/ENH),  $\text{Fe}^{3+}$  (de  $0,77$  à  $1,5$  V/ENH) ;
- pour le chrome :  $\text{Cr}^{2+}$  (de  $-0,9$  à  $-0,41$  V/ENH),  $\text{Cr}^{3+}$  (de  $-0,41$  à  $1,5$  V/ENH) ;
- pour le nickel :  $\text{Ni}^{2+}$  (de  $-0,2$  à  $1,75$  V/ENH),  $\text{Ni(IV)}$  ( $> 1,75$  V/ENH).

Il est en particulier à noter que les données thermodynamiques ne prévoient pas la formation d'oxyde.



## 2.2. Courbe anodique de l'acier en milieu acide

La Figure 1. 3 donne en milieu acide sulfurique (0,5 mol/L à 25°C), l'évolution en fonction du potentiel, du courant total échangé considéré comme égal au courant d'oxydation (en faisant l'hypothèse que le courant de réduction est négligeable) d'un acier austénitique et des éléments majoritaires le constituant pris individuellement [16]. Afin de chercher à expliquer les variations observées, les potentiels standards de différents couples redox des éléments fer, nickel et chrome identifiés dans le paragraphe précédent ont été placés sur le diagramme.

En milieu acide sulfurique 0,5 mol/L à 25°C, on observe dans le cas du fer :

- un domaine d'activité étendu à partir d'environ - 0,25 V/ENH et jusqu'à environ 0,6 V/ENH avec une densité de courant maximale de 0,5 A/cm<sup>2</sup>, qui est plus élevée que celle des autres éléments (Cr, Ni). Par comparaison avec les potentiels standards, ce pic d'activité semble pouvoir être associé à l'oxydation du fer à la valence II ;
- à partir d'environ 0,6 V/ENH, un large palier passif caractérisé par un courant 10<sup>5</sup> fois plus faible que le courant du pic d'activité du fer. D'un point de vue thermodynamique, ce palier correspond au domaine où la valence III du fer est prédominante ;
- le début de la transpassivité à environ 1,8 V/ENH qui pourrait être associé à une hypothétique oxydation du fer à la valence VI ainsi que la contribution de l'oxydation du milieu ;

La courbe anodique du chrome se caractérise par :

- un domaine actif qui se prolonge jusqu'à environ 0 V/ENH. Aux potentiels les plus électronégatifs (pied du pic du domaine actif), le courant d'oxydation du chrome peut être masqué par le courant de réduction du milieu [17]. Dans le domaine actif, d'après les potentiels standards, l'oxydation du chrome à la valence II est thermodynamiquement possible ;
- le passage du domaine actif au domaine passif moins brusque que pour le fer. La valeur du courant d'oxydation est très faible par rapport à celui des autres matériaux (environ 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>). Le domaine passif du chrome prend fin à environ 1,2 V/ENH. Ce domaine est associé à l'oxydation du chrome à la valence III ;
- le domaine transpassif qui commence à environ 1,2 V/ENH. Ce potentiel est proche du potentiel standard (à 25°C) du couple H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/ Cr<sup>3+</sup> (valence VI/III).

La courbe courant-potentiel stationnaire du nickel peut être décrite par :

- un pic d'activité dont l'intensité est comprise entre celle du fer et celle du chrome ;
- le début du domaine passif du nickel qui est proche de celui du fer, mais qui s'étend sur un domaine de potentiel plus restreint compris entre 0,8 V/ENH et 1 V/ENH ; une transition du domaine passif au domaine transpassif pour le nickel qui est plus progressive, contrairement aux cas du fer et du chrome ;

A l'inverse du fer et du chrome, les domaines actif, passif et transpassif ne semblent pas pouvoir être rapprochés de degrés d'oxydation spécifiques du nickel.

Enfin, la courbe anodique de l'acier inoxydable austénitique présente un comportement intermédiaire qui rend compte des différentes caractéristiques des courbes anodiques des différents éléments de l'alliage, en particulier :

- l'activité de l'acier est observée dans un domaine de potentiels compris entre les domaines d'activité du fer, du chrome et du nickel ;
- le domaine passif de l'acier semble coïncider avec celui du chrome en termes de potentiels. Par contre, la densité du courant de passivité de l'alliage est supérieure à

celle du chrome. Ce courant présente un minimum et croît légèrement avec le potentiel;

- le début de la transpassivité de l'acier, mesuré à environ 1,2 V/ENH, chevauche celui du chrome, mais la transpassivité de l'acier s'achève à environ 1,4 V/ENH (alors que la courbe relative au chrome dans le domaine transpassif continue à croître) et une seconde passivité est observée.

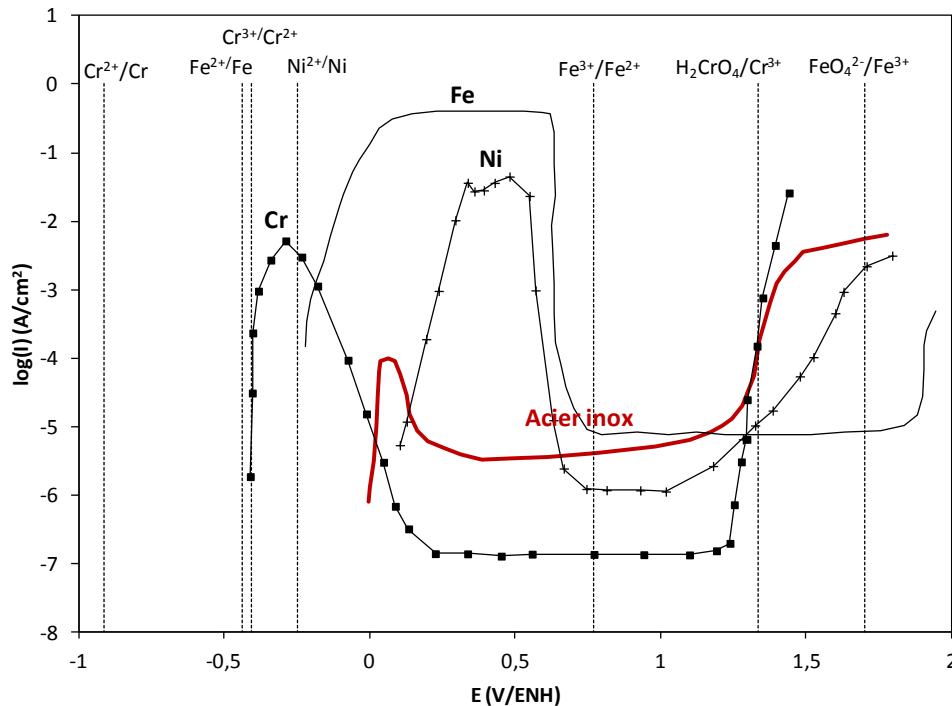


Figure 1.3 - Courbes de polarisation anodique du fer, du chrome, du nickel et d'un acier inoxydable austénitique dans  $H_2SO_4$  0,5 mol/L à 25°C (courbes obtenues à l'état stationnaire) [18]. Les potentiels redox des couples du fer, du chrome et du nickel à 25°C et à pH=0 d'après [19] sont reportés sur cette figures.

Ce paragraphe a permis de voir que le courant d'oxydation du chrome est plus faible que celui du fer et du nickel. De plus, la courbe anodique de l'acier en milieu acide présente un comportement moyen entre les courbes anodiques de ses différents éléments d'alliage (Fe, Ni, Cr). L'évolution du courant d'oxydation de l'acier en fonction du potentiel est généralement associée dans la littérature à l'évolution de sa surface. Ce point est discuté dans le paragraphe précédent.

## 2.3. Surface de l'acier en milieu acide

Cette partie décrit dans un premier temps de manière générique, les propriétés de la surface à l'état passif, puis leur évolution en fonction du potentiel dans l'objectif d'établir un lien précis entre la courbe anodique et l'évolution des propriétés de la surface.

### 2.3.1. Description de la surface à l'état passif

#### Morphologie de la surface

Une observation par microscopie électronique en transmission à balayage d'une coupe transverse de la surface d'un acier austénitique 436L après 2 h d'immersion en milieu acide nitrique (5 mol/L à 50°C) est présentée sur la Figure 1.4. Un profil de composition depuis l'extrême surface jusque dans le métal met en évidence l'existence d'une couche d'oxyde.

D'après l'image de la surface, la couche d'oxyde mesure 2 à 3 nm d'épaisseur et est continue sur la surface de l'échantillon [20].

Figure 1. 4 – Observation par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) de la coupe transverse d'un acier 436L [20]

### Composition chimique de la surface

Les résultats de la littérature montrent en milieu acide nitrique concentré, en surface de différents aciers austénitiques, l'existence d'une couche d'oxyde plus ou moins enrichie en chrome (de 70 à 90 % en fonction du matériau, de la concentration et de la température du milieu) par rapport au fer avec peu ou pas de nickel détecté [21].

Le profil de composition des espèces en surface d'un acier au silicium après 48 h en milieu acide nitrique 8 mol/L bouillant est présenté sur la Figure 1. 5 [21]. On observe qu'à une profondeur de 20 nm la composition analysée ne correspond pas tout à fait à la composition nominale du métal. En extrême surface la concentration relative en chrome est maximale et représente environ 90 % en masse des éléments métalliques. Elle est associée à un enrichissement en oxygène sur les trois premiers nanomètres correspondant à la formation d'une couche d'oxyde. Peu de Fe et de Ni sont détectés dans cette couche. Ces observations peuvent être expliquées par la dissolution préférentielle du fer et du nickel observées par ailleurs [22, 23].

Un profil différent de composition des éléments dans la couche d'oxyde formée sur des aciers ferritiques est présenté en Figure 1. 6 : il y a bien un enrichissement relatif de la concentration en chrome dans la couche d'oxyde, mais la concentration en chrome présente un maximum à l'intérieur de celle-ci.

Les films passifs sont souvent représentés par une couche duplex. Sur le chrome pur monocristallin, les aciers ferritiques, les alliages Ni-21Cr-8Fe monocristallins et polycristallins [23] ainsi que les aciers austénitiques [24-26], une couche duplex formée par une couche d'hydroxyde sur une couche d'oxyde a été observée en milieu acide sulfurique 0,5 ou 1 mol/L, à l'ambiante. Sur les aciers austénitiques, une couche d'oxyde constituée d'un oxyde mixte  $(Fe/Cr)_2O_3$ , sous une couche d'hydroxyde de chrome  $Cr(OH)_3$  a été mise en évidence. La composition précise des sous-couches constituant le film passif formé sur un acier austénitique monocristallin (face (100) de Fe-18Cr-13Ni) plongé en milieu  $H_2SO_4$  (0,5 mol/L – ambiante) et porté, pendant 22 h, à un potentiel du domaine passif (0,5 V/ESH) a été déterminée par analyse XPS [24]. La couche d'hydroxyde est un mélange de 98 % atomique de  $Cr(OH)_3$  et de 2 % de  $Ni(OH)_2$ . La couche d'oxyde est un oxyde mixte (82 % de Cr et 18 % de Fe). Un appauvrissement en fer associé à un enrichissement en nickel est également observé dans les 5 Å (environ) d'alliage sous la couche passive.

Par ailleurs, ces films présentent une composition non-stœchiométrique (excès d'ions métalliques ou défaut d'ions oxygène) et ont souvent une concentration élevée en défauts (de  $10^{19}$  à  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> pouvant être sous forme de lacunes et d'espèces en position interstitielle) [27]. En plus des éléments d'alliage, les films peuvent renfermer des anions, en faible quantité, provenant de l'électrolyte, comme les ions  $Cl^-$  ou  $SO_4^{2-}$ . Dans l'oxyde, ces anions peuvent occuper la place des ions  $O^{2-}$  (ce qui est envisageable pour les ions chlorure mais pas pour les ions sulfate) ou se concentrer aux défauts [27]. Selon certains auteurs, à ces éléments peuvent s'ajouter des molécules d'eau provenant du milieu adsorbées en surface [28].

En outre, il est considéré que les atomes d'oxygène nécessaires à la formation des oxydes proviennent des molécules d'eau présentes dans le milieu. Ce point est illustré sur la Figure 1.

7 par le fait que lorsque le milieu est dépourvu d'eau, le métal ne présente plus de domaine passif (la couche d'oxyde ne semble plus pouvoir se former).

Figure 1. 5 – Profils de concentration des éléments, après 48h dans le milieu, en surface d'un acier 25Cr-20Ni-0,25Si en milieu  $\text{HNO}_3$  8 mol/L bouillant – résultats obtenus par SIMS [21]

Figure 1. 6 – Profils de composition en surface d'un film passif formé sur des aciers ferritiques en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M et polarisés pendant 3h à 0,9V/ESH (milieu du domaine passif) – résultats obtenus par ISS [29]

Figure 1. 7 – Influence de la teneur en eau de l'électrolyte sur la courbe anodique du fer – milieu : acide acétique/ acétate de sodium [26]

### Structure de la couche passive à l'échelle atomique

Dans le cas du fer pur passivé en milieu aqueux, des techniques d'analyse ex-situ ont permis de mettre en évidence, une couche d'oxyde présentant un certain degré de cristallinité mais inférieur à celui de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristallin [30].

Par microscopie à effet tunnel (STM), Marcus et Maurice [24] ont étudié la surface de monocristaux de Cr(110), de Fe-22Cr(110) et de Fe-18Cr-13Ni(100) passivés à 0,5 V/ESH pendant 22 h dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/L). Au sein de la couche passive, ils ont mis en évidence des zones cristallines de largeur latérale maximale de l'ordre de 3, 5 et 10 nm, respectivement. Le réseau atomique mis en évidence est le même sur les trois matériaux et est caractérisé par une structure hexagonale avec une distance entre proches voisins estimée à  $0,29 \pm 0,04$  nm (Figure 1. 8). Cette structure est attribuée à la présence majoritaire des oxydes de type  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté (0001). De plus, elle est compatible avec les oxydes « bulk » du type  $\text{M}_2\text{O}_3$ , comme la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui adoptent la structure corindon décrite comme un empilement hexagonal compact d'anions oxygène où les cations métalliques trivalents occupent 2/3 des sites octaédriques.

Il faut cependant noter que l'utilisation de techniques ex-situ et donc la sortie de l'échantillon de l'électrolyte peut conduire à la cristallisation du film, son oxydation à l'air ou à sa croissance [27].

Figure 1. 8 – a/ Image obtenue par microscopie à effet tunnel de la surface d'un acier Fe-22Cr(110) passivé à 0,5 V/ESH pendant 63 h en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L à température ambiante et réseau hexagonal superposé à l'image [24] b/ Schémas des vues de côté et du dessus de deux couches d'oxygène et de deux couches de chrome selon une séquence d'empilement  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  [24]

### Épaisseur de la couche passive

Dans le cas des aciers austénitiques en milieu acide, les films passifs d'oxydes présentent des épaisseurs faibles de l'ordre de quelques nanomètres [24, 31, 32].

Plus précisément, l'épaisseur de chacune des sous-couches du film a été mesurée par ces mêmes auteurs [24]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. 2. Dans ces conditions, la couche passive formée sur l'acier austénitique est plus épaisse que celle présente sur l'acier ferritique ou sur le chrome. Sur le chrome, les sous-couches d'oxyde et d'hydroxyde ont la même épaisseur. Dans le cas de l'acier ferritique la couche d'oxyde est 6 fois plus épaisse que la couche d'hydroxyde. La couche d'hydroxyde sur Fe-Cr-Ni est, quant à elle, légèrement plus épaisse que la couche d'oxyde.

	Cr(110)	Fe-22Cr(110)	Fe-18Cr-13Ni(100)
Epaisseur de :			
la sous-couche externe d'hydroxyde	7±1Å	2±1Å	13±2Å
la sous-couche interne d'oxyde	7±1Å	12±1Å	9±1Å

Tableau 1. 2 – Epaisseur du film passif mesurée par STM sur des monocristaux de fer, de Fe-22Cr et de Fe-18Cr-13Ni (faces (110), (110) et (100) respectivement) passivés à 0,5 V/ESH pendant 22 h dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L. D'après [24]

### Eléments de description des propriétés électroniques et ioniques du film

Dans le cas du film passif formé sur du fer en milieu oxydant, certains auteurs parlent d'un film isolant alors que pour d'autres il s'agit d'un semi-conducteur de type n [30]. Sur du chrome pur, la nature électronique (n ou p) du film dépend de son potentiel [33].

Pour les semi-conducteurs idéaux, la conductivité ionique est nulle, mais dans le cas des films passifs, du fait de la présence de défauts, la conduction ionique augmente avec l'augmentation du champ électrique.

Cahan et Chen [34] évoquent, quant à eux, une couche « chemi-conductor » : la stœchiométrie de la couche varie du fait des modifications des états de valence des espèces dans la couche. Cette variation de la stœchiométrie peut alors avoir une influence sur les conductivités électroniques et ioniques locales du film.

### 2.3.2. Evolution de la surface en fonction du potentiel

Afin de préciser les phénomènes physiques à l'origine de la forme de la courbe anodique, les études sur l'influence du potentiel sur les propriétés de la couche passive (composition chimique, épaisseur, résistivité) sont résumées dans ce paragraphe.

#### Evolution de la morphologie de la surface en fonction du potentiel

En milieu acide nitrique, Padhy et al. [35] ont étudié *in situ* l'évolution de la morphologie de la surface par microscopie électrochimique à force atomique. Ils ont conclu qu'en milieu acide nitrique concentré (> 1 mol/L), l'augmentation du potentiel s'accompagne d'un gravage progressif des joints de grain dans l'oxyde, en surface du matériau (Figure 1. 9).

Figure 1. 9 – Evolution de la morphologie de la surface d'un acier 304L en milieu acide nitrique concentré à température ambiante observée *in-situ* par microscopie à force atomique – état initial (a) et après polarisation à respectivement 0,5 ; 0,9 ; 1,1 V/Ag-AgCl (b, c, d) [35]

Dans le domaine transpassif, une dissolution forte en surface du matériau et sélective au niveau des joints de grain conduit à un déchaussement des grains (Figure 1. 10) [36].

La dissolution préférentielle au niveau des joints de grain peut être due à la présence de précipités. Toutefois la corrosion intergranulaire est observée dans le domaine transpassif sur les aciers 304L dont la faible teneur en carbone garantit une majorité de joints de grain exempts de précipités. L'origine de la CIG peut donc être recherchée dans la nature des défauts structuraux qui les constituent. Beaunier a fait une analyse bibliographique approfondie allant dans ce sens [37]. L'hypothèse de l'existence d'une différence d'énergie entre les joints de grains et les grains, entraînant une différence de potentiel peut être faite. Ces différences de potentiel peuvent alors entraîner une différence sur la valeur du courant de dissolution, comme cela a été montré sur un acier au silicium en milieu acide sulfurique [38].

De plus, au niveau des joints de grains, les défauts linéaires, comme les dislocations ou les marches, sont d'autres sites préférentiels d'attaque [39].

A/ B/

Figure 1. 10 - Corrosion intergranulaire d'un acier 304L en milieu nitrique A/ observation par microscopie électronique à balayage de la surface B/ métallographie sur coupe réalisée par microscopie optique [36]

### Evolution de la composition chimique de la surface en fonction du potentiel

Par spectroscopie de réflexion UV-visible, Hara et Sugimoto ont déterminé la composition d'un film passif formé sur un acier Fe-20Cr-25Ni en milieu acide sulfurique concentré (Figure 1. 11) [40]. Dans le domaine passif, le film formé est enrichi relativement en Cr(III) par rapport au Fe(III) et au Ni(II). En augmentant le potentiel de l'échantillon, la teneur du film en Cr(III) décroît, et celle en Fe(III) croît linéairement car la teneur en nickel ne semble pas varier significativement. Les auteurs suggèrent que le potentiel de transition passif / transpassif correspond au potentiel à partir duquel la modification de la composition du film passif est accélérée. Dans le domaine transpassif, la teneur en Fe(III) dans la couche est plus élevée que la teneur nominale de l'acier au contraire de celle du Cr(III).

Une couche enrichie en chrome et appauvrie en fer et nickel (non détecté pour ce dernier) a également été observée dans le domaine passif pour un acier 304L en milieu acide nitrique concentré [41]. De façon cohérente à la Figure 1. 11, la teneur en chrome décroît à mesure que le potentiel augmente. Mais contrairement à ces mêmes résultats, la couche d'oxyde reste enrichie en chrome même dans le domaine transpassif.

Par ailleurs sur la base de considérations thermodynamiques (Annexe 1), le passage dans le domaine transpassif pourrait être associé à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) pour former  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$  solubles. Ceci pourrait expliquer que la proportion en chrome dans la couche d'oxyde à l'état transpassif est inférieure à la proportion en chrome dans la couche à l'état passif (Figure 1. 12). La présence de Cr(VI) dans la couche d'oxyde n'a jamais été observée en milieu acide à notre connaissance. Cette valence du chrome a, par contre, été mise en évidence en solution pour des alliages Ni-Cr en milieu sulfate acide [42].

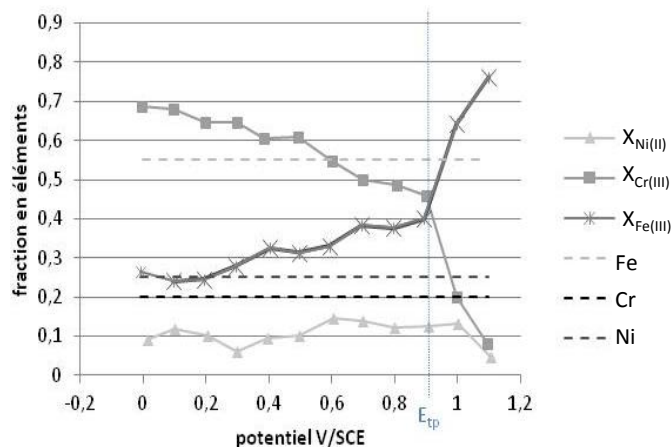


Figure 1. 11 – Influence du potentiel de l'acier sur la composition (XFe(III), XCr(III), XNi(II)) : fractions cationiques des éléments) de la couche d'oxyde formée sur un acier Fe-20Cr-25Ni en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (pH=0,1) – résultats obtenus par spectroscopie de réflexion UV – d'après [40]

A/

B/

Figure 1. 12 – Composition (% atm) du film d'oxyde formé en surface d'un acier 304L après polarisation dans le domaine passif (0,4 V/ESS) et dans le domaine transpassif (0,55 V/ESS et 0,70 V/ESS) en milieu acide nitrique (40,5 m%) à 50°C – résultats obtenus par XPS (A) et courbe anodique de l'acier 304L associée (B) [41]

### Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du potentiel

Haupt et Hara [31, 32] ont caractérisé l'épaisseur du film d'oxyde formé sur des aciers ferritiques en fonction du potentiel du matériau (Figure 1. 13). Dans le domaine passif, un film d'épaisseur croissante et linéairement dépendante du potentiel a été mis en évidence. De plus, en comparant l'évolution respective des courbes « densité de courant d'oxydation » et « épaisseur de la couche passive » en fonction du « potentiel », Hara montre l'existence d'un potentiel de transition au milieu du domaine passif [32], comme dans le cas du chrome pur (Figure 1. 13 - B). En effet, jusqu'à environ 0,5 V/ECS, l'augmentation de l'épaisseur de la couche semble pouvoir être associée à une croissance de son caractère protecteur (le courant d'oxydation du matériau décroît) et à partir de 0,5 V/ECS, le courant d'oxydation et l'épaisseur de la couche augmentent tous deux. Dans ce domaine, la croissance du film est attribuée à la croissance de la sous-couche d'oxyde, la couche d'hydroxyde étant pratiquement indépendante du potentiel [43, 44]. Au potentiel de transition passif / transpassif, une brusque diminution de l'épaisseur du film est mise en évidence, l'épaisseur moyenne restant toutefois non nulle (de l'ordre de 1 nm). Dans le domaine transpassif, Haupt [31] a observé que l'épaisseur continue de décroître avec l'augmentation du potentiel. Inversement, les résultats de Hara [32] montrent, quant-à-eux, qu'elle croît. Cependant, ces résultats concernent des matériaux avec une teneur en chrome, des milieux d'études et des techniques de mesure des épaisseurs différents.

A/            B/

Figure 1. 13 – Epaisseur du film passif sur un alliage Fe-XCr en fonction du potentiel A/obtenu ex-situ par XPS [31] et B/ obtenu in-situ par ellipsométrie [32]

### Evolution des propriétés électroniques de la couche d'oxyde en fonction du potentiel

Sur le chrome pur en milieu acide sulfurique 0,5 mol/L dans le domaine passif, Haupt et Strehblow ont mesuré en fonction du potentiel, l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde, sa capacité  $C$  et la charge  $Q$  nécessaire à sa formation [45]. Ils ont observé que (Figure 1. 14) :

- l'épaisseur  $d$  du film croît linéairement avec l'augmentation du potentiel (en accord avec les résultats précédents),
- l'inverse de la capacité  $C$  du film augmente avec le potentiel jusqu'à 0,6 V/ESH, en accord apparent avec l'évolution de l'épaisseur (considérant la relation  $C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$ , en supposant que  $\epsilon$ , la permittivité diélectrique du matériau, reste constante). Au-delà,  $1/C$  décroît (malgré une augmentation de l'épaisseur) ce qui suggère, en considérant cette même relation, que la permittivité diélectrique n'est pas constante dans ce domaine de potentiel ;
- la charge d'oxydation  $Q$  augmente globalement avec le potentiel, ce qui semble être en accord avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, une rupture de pente est observée au potentiel 0,6 V/ESH, attribuée par les auteurs à un changement du degré d'oxydation du chrome (de III à IV ou VI).

En conclusion, ces résultats mettent en évidence l'existence d'un potentiel au sein du domaine passif à partir duquel les propriétés de la couche passive évoluent (notamment la permittivité diélectrique) en lien avec un changement du degré d'oxydation du chrome.

Figure 1. 14 – Evolution de l'épaisseur  $d$  de la couche d'oxyde formée sur du chrome pur en milieu  $H_2SO_4$  0,5 mol/L à température ambiante, de l'inverse de la capacité  $C$  de la couche et de la charge anodique totale  $Q$  en fonction du potentiel. Mesures effectuées après 300 s de polarisation [46]

L'existence d'un potentiel de transition de comportement dans le domaine passif pour le chrome en milieu acide a également été observée par Bojinov et co-auteurs [33]. Ils ont déterminé par polarisation à vitesse constante, la courbe anodique du chrome en milieu acide sulfurique concentré et ont simultanément effectué des mesures de la résistance de la couche passive (Figure 1. 15). La courbe anodique obtenue montre que le domaine de passivité du chrome débute à environ 0 V/ESH et que la transition des domaines passif-transpassif se situe entre 1,1 et 1,3 V/ESH. Dans le domaine actif, pour ces auteurs, la résistance du film est faible et caractéristique d'un matériau conducteur. Dans le domaine passif, il y a un domaine compris entre 0,6 et 1V/ESH, où la résistance est élevée et semble constante. La couche aurait, dans ce domaine de potentiel le comportement d'un matériau isolant [33] qui est attribué, par les auteurs, à la présence de chromine dans la couche. Avant et après ce domaine de potentiel, la valeur de la résistance est respectivement croissante et décroissante mais demeure relativement élevée. Le domaine transpassif est caractérisé par une baisse significative de la valeur de la résistance de la couche et dans le domaine transpassif, qui se comporte alors comme un matériau conducteur.

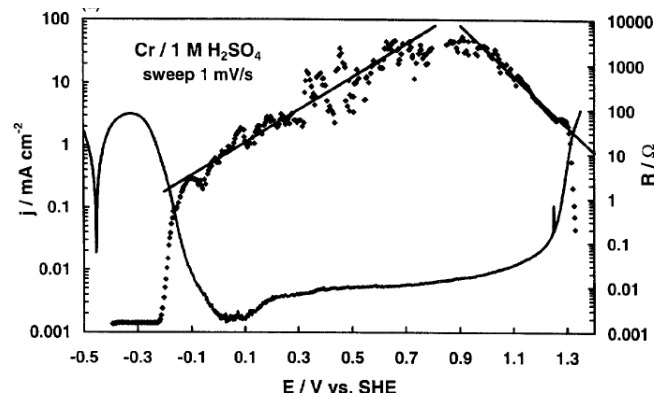


Figure 1. 15 – Influence du potentiel sur la résistance du film passif formé sur du chrome en milieu  $H_2SO_4$  1 mol/L vs. courbe de polarisation du chrome (les deux mesures ont été effectuées simultanément) – vitesse de polarisation 1 mV/s – mesure de la résistance par la technique CER (contact electric resistance) – [33]

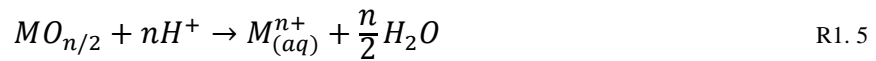
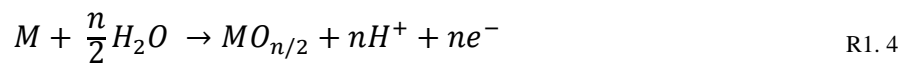


## 2.4. Mécanismes et modèles

Cette partie traite des mécanismes et modèles de formation – croissance des couches d’oxydes (domaine passif – § 2.3.1) et de corrosion intergranulaire (domaine transpassif - § 2.3.2). Elle a pour objectif d’apporter les éléments nécessaires à la compréhension et à l’exploitation des résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse. Elle ne se veut pas exhaustive et pourrait aisément être complétée par d’autres travaux de la littérature.

### 2.4.1. Passivité

Dans le domaine passif, la réaction globale de dissolution d’un élément métallique M en cation métallique  $M_{(aq)}^{n+}$  peut être décrite au premier ordre par une réaction de formation de la couche d’oxyde  $MO_{n/2}$  puis une réaction de dissolution de la couche dans le milieu :



Il est communément admis que le moteur de ces réactions est la différence de potentiel existant entre le métal et l’électrolyte. D’après Vetter, cette chute de potentiel se répartit au niveau des interfaces métal / oxyde et oxyde / électrolyte, ainsi qu’au sein de l’oxyde lui-même [47]. Ainsi Landolt [26] décrit la différence de potentiel  $\Delta\phi$  entre le métal et le milieu de la façon suivante (Figure 1. 16) :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{1/2} + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_{2/3} \quad \text{E1. 1}$$

Avec  $\Delta\Phi$  : différence de potentiel entre le métal et l’électrolyte,  $\Delta\Phi_{1/2}$ : différence de potentiel à l’interface entre le métal et la couche passive,  $\Delta\Phi_2$ : différence de potentiel entre les deux extrémités de la couche,  $\Delta\Phi_{2/3}$ : différence de potentiel à l’interface entre l’oxyde et le milieu.

Au premier ordre, il est souvent considéré par les auteurs que la chute de potentiel dans la couche d’oxyde ( $\Delta\Phi_2$ ) est linéaire en fonction du potentiel (Figure 1. 16). On note qu’il existe d’autres modèles [27, 48] qui considèrent un profil de potentiel non linéaire dans la couche.

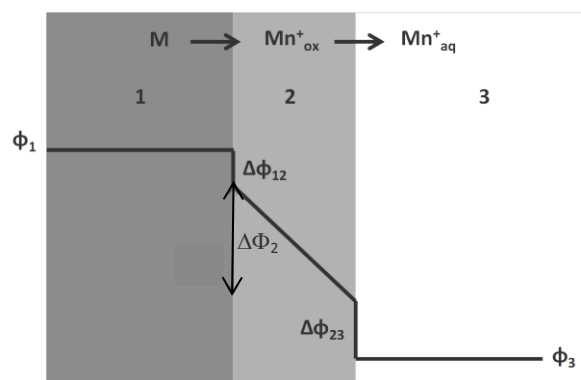


Figure 1. 16 – Schéma décrivant la distribution des potentiels électriques à travers la couche passive, la zone 1 correspond au métal M, la zone 2 est la couche passive, le milieu correspond à la zone 3 [26]

Les différentes chutes de potentiel ainsi décrites sont les moteurs des réactions qui se produisent dans les zones considérées.

1. D'après Landolt [26], à l'interface (1/2) entre le métal et la couche d'oxyde, une réaction d'oxydation conduit à la formation de cations métalliques  $M_{(ox)}^{n+}$  dans la couche à partir des éléments métalliques  $M$  de l'alliage :



2. A l'interface (2/3) entre la couche d'oxyde et la solution électrolytique, les cations métalliques présents dans la couche se dissolvent, alors que les anions oxygène s'incorporent dans la couche par adsorption et puis décomposition des molécules d'eau [47] :



3. Dans la couche d'oxyde nanométrique (2), la chute de potentiels  $\Delta\Phi_2$  conduit à un champ électrique fort  $E = \frac{d\Phi}{dx}$  (de l'ordre de  $10^7$ - $10^8$  V.m<sup>-1</sup>) qui est le moteur pour le transport des espèces chargées à travers le film [49]. La migration résultante des cations métalliques  $M_{(ox)}^{n+}$  et des anions oxygène  $O_{(ox)}^{2-}$  dans le film conduit à la formation / croissance de la couche d'oxyde. A partir des expressions des courants de formation et de dissolution de la couche sous l'effet d'un champ fort, dans le domaine passif, on montre qu'à l'état stationnaire, l'épaisseur du film est une fonction linéaire du potentiel [26]. L'augmentation linéaire de l'épaisseur avec le potentiel est montrée expérimentalement par ailleurs [31, 32] (§ 2.2.1).

En plus des espèces chargées, des électrons sont également engagés dans les mécanismes réactionnels. Lorsque la couche d'oxyde a une épaisseur faible, les échanges électroniques peuvent se faire par effet tunnel. Il n'est pas exclu non plus que les échanges se fassent par la bande de valence ou par la bande de conduction dépendamment du fait que la couche soit un semi-conducteur de type n ou de type p.

Différents modèles ont été proposés pour simuler la phénoménologie de formation – croissance des couches d'oxyde décrite ci-dessus. A titre informatif, quelques modèles sont listés ci-dessous, en essayant d'identifier leurs caractéristiques principales. Ces aspects modélisation n'étant pas utiles pour le présent travail, ils ne seront pas plus développés.

Un des précurseurs MacDonald a développé (initialement pour un matériau monoélément) le « Point Defect Model » (PDM) qui décrit notamment un mode de transport des espèces ioniques via les lacunes ou les positions interstitielles du réseau de l'oxyde [50-54]. Le « Mixed Conduction Model » de Bojinov, basé sur une description des processus similaire au PDM, a modélisé des systèmes multiéléments [55]. Le Diffusion Poisson Coupled Model (DPCM) [48] a la spécificité de calculer le profil du potentiel dans la couche en résolvant l'équation de Poisson (contrairement aux modèles PDM et DPCM qui font l'hypothèse d'un profil linéaire – Figure 1. 16). Récemment, Seyeux et al. ont proposé un modèle de croissance de la couche qui selon les auteurs, serait le seul permettant de rendre compte d'un état non stationnaire de la couche et de faire le lien entre la dissolution du métal et la croissance de la couche [56, 57]. Enfin, contrairement aux modèles précédents qui ont une description continue des processus, un modèle basé sur des calculs ab-initio a permis de simuler la croissance de la couche à l'échelle atomique [58-60].

#### 2.4.2. Modélisation de la vitesse de corrosion intergranulaire

Comme décrit dans le paragraphe 2.3.2, la rupture de passivité (début du domaine transpassif) est matérialisée par une brusque augmentation de l'oxydation/dissolution du matériau. Elle s'accompagne d'une morphologie de corrosion particulière qu'est la corrosion intergranulaire.

Inspiré des travaux de Beaunier sur l'étude de la corrosion intergranulaire des aciers en milieu acide sulfurique [37], un modèle a récemment été développé pour décrire l'évolution morphologique de la corrosion intergranulaire (CIG) en surface des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide (modèle appelé SCIANS pour Simulation de la Corrosion Intergranulaire des Aciers Non Sensibilisés). Les principales caractéristiques de ce modèle sont décrites ci-dessous.

#### Hypothèses de base :

Pour un acier soumis à de la CIG, il est montré expérimentalement qu'au premier ordre [61, 62] :

- tous les sillons formés au niveau des joints de grain ont une section triangulaire d'angle  $\alpha$ ,
- le plan du joint de grain est toujours bissecteur du dièdre du sillon,
- l'angle d'ouverture  $\alpha$  se conserve au cours du temps.

Ces constatations expérimentales sont compatibles avec l'existence de deux vitesses de corrosion simultanées : une vitesse de corrosion au niveau des joints de grain  $V_j$  et une vitesse de corrosion de la surface de l'échantillon  $V_s$  (Figure 1. 17).  $V_j$  et  $V_s$  sont identiques sur toute la surface, constantes dans le temps et liées à l'angle moyen  $\alpha$  des sillons par la relation géométrique suivante :

$$\frac{V_j}{V_s} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad \text{E1. 2}$$

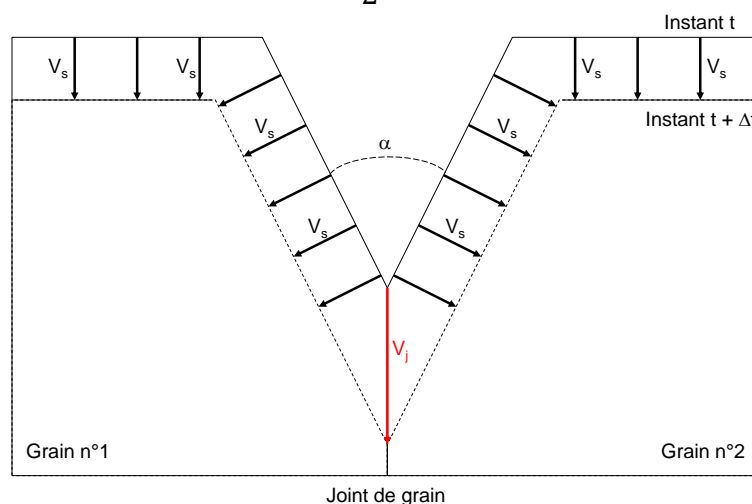


Figure 1. 17 – Schéma d'un sillon formé par CIG avec l'illustration schématique des vitesses  $V_s$  et  $V_j$

#### Principe du modèle :

Les données d'entrée nécessaires au modèle SCIANS sont les valeurs de  $V_j$ , de  $V_s$  et la taille de grain  $D$ . Ces données sont estimées expérimentalement selon une procédure détaillée plus loin.

Une fois ces données fixées, le modèle SCIANS simule la progression géométrique de la corrosion intergranulaire sur une coupe 2D d'un échantillon modèle ayant les caractéristiques suivantes (Figure 1. 18) :

- il est constitué de plusieurs colonnes de grains dans la largeur,
- les grains sont de forme carrée,
- les grains de la première rangée sont tronqués pour représenter une découpe aléatoire de la surface de l'échantillon.

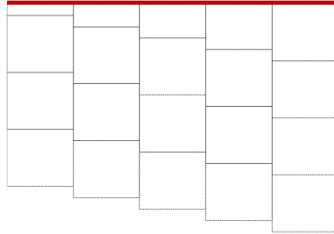


Figure 1. 18 – Exemple de configuration de base sur laquelle la CIG est simulée (la surface initiale est représentée par le segment rouge)

Le principe de calcul de la progression des sillons est illustré sur la Figure 1. 19. La surface du matériau est repérée par les points A, B et C dont l'évolution des coordonnées est calculée en fonction des vitesses  $V_j$  et  $V_s$ , de la taille des grains  $D$  et du temps  $t$ .

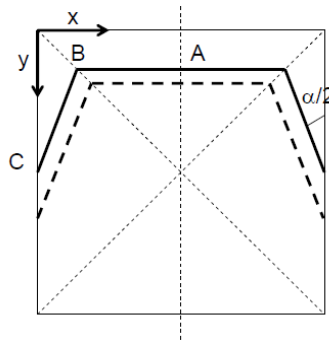


Figure 1. 19 – Illustration à l'échelle d'un grain, du principe de calcul de la progression des sillons

### Résultats :

La généralisation de la démarche décrite ci-dessus à l'ensemble de la surface permet de calculer au cours du temps l'évolution géométrique de la surface corrodée. Des exemples de profils de corrosion à différentes échéances, calculés à partir de données d'entrée arbitraires, sont illustrés sur la Figure 1. 20.

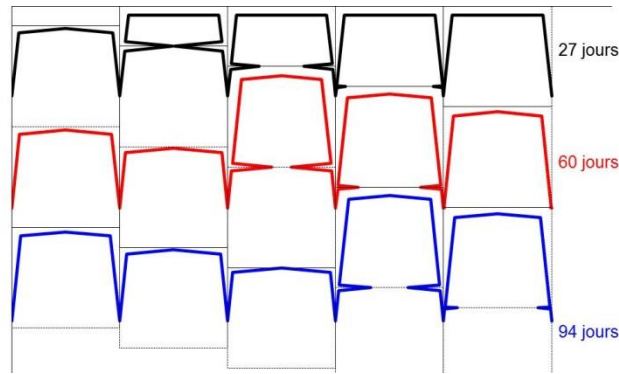


Figure 1. 20 – Illustration des profils de corrosion à différents temps 27, 60 et 94 jours (paramètres d’entrée  $V_j = 3 \mu\text{m/j}$ ,  $V_s = 0,3 \mu\text{m/j}$  et  $D = 90 \mu\text{m}$ )

A partir de ces profils, la perte de masse (traduite en termes de perte d’épaisseur équivalente  $\Delta e_m$ , estimée en supposant une dissolution homogène du matériau) peut être géométriquement quantifiée (Figure 1. 21) en fonction du temps comme illustré sur la Figure 1. 22. La vitesse de perte de masse augmente progressivement de la valeur  $V_s$  jusqu’à se stabiliser à la valeur  $V_j$ . Cela s’interprète physiquement par le fait qu’au début la corrosion se déroule initialement à une vitesse de dissolution  $V_s$  sur une surface non encore creusée par les sillons. Aux temps intermédiaires, la perte de masse augmente sous l’effet de deux contributions : la dissolution de l’acier qui croît avec l’augmentation de la surface et le déchaussement des grains qui se développe progressivement sur l’ensemble de la surface (en commençant par les grains tronqués les plus petits). On note que le modèle SCIANS permet de quantifier ces deux contributions comme illustré sur la Figure 1. 22. Enfin, aux temps longs, le régime de CIG devient stationnaire se déroulant à la vitesse  $V_j$ .

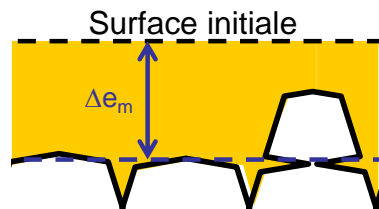


Figure 1. 21- Illustration de la notion de perte de masse traduite en termes de perte d’épaisseur équivalente  $\Delta e_m$ , estimée en supposant une dissolution homogène du matériau

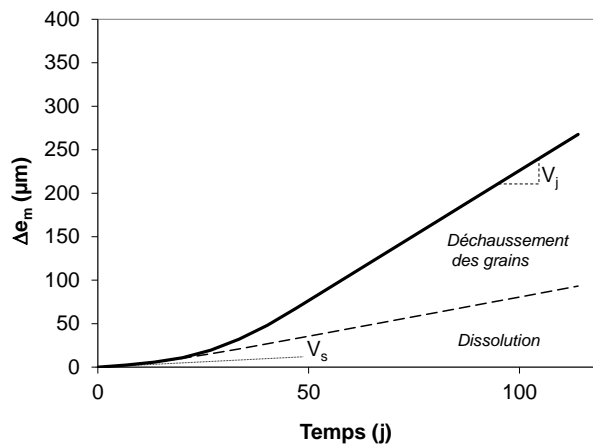


Figure 1. 22 – Illustration de la simulation de la perte de masse au cours du temps (paramètres d’entrée  $V_j = 3 \mu\text{m/j}$ ,  $V_s = 0,3 \mu\text{m/j}$  et  $D = 90 \mu\text{m}$ )

### Procédure d'utilisation du modèle SCIANS

La procédure suivante est appliquée pour calculer la cinétique de corrosion de longue durée d'un acier qui subit de la CIG dans un milieu donné :

- La taille moyenne de grain  $D$  est estimée expérimentalement (par analyse de micrographies optiques) selon la norme NF EN ISO 643-2003.
- Un essai de corrosion relativement court terme est réalisé dans les conditions d'intérêt avec un suivi massique au court du temps. Sur des micrographies sur coupe de l'échantillon corrodé, la profondeur  $H$  et l'angle moyen  $\alpha$  des sillons sont déterminés par analyse d'images. A partir de ces données, les vitesses  $V_s$  et  $V_j$  peuvent être déterminées de différentes façons :

- Si l'essai est suffisamment court (i.e. arrêté avant que la première rangée de grains ne soit totalement déchaussée), les  $V_s$  et  $V_j$  peuvent être estimés uniquement à partir des données morphologiques des sillons selon les relations suivantes (méthode dite morphologique) :

$$V_j = \frac{H}{(1 - \sin \frac{\alpha}{2})t} \quad \text{E1. 3}$$

et l'équation E1. 3 pour déterminer  $V_s$ .

- Pour des essais plus longs,  $V_j$  peut être déduite de la pente de perte de masse expérimentale et  $V_s$  estimée à partir de  $V_j$  et de  $\alpha$  selon la relation E1. 3 (méthode dite mixte).
- A partir des données d'entrée ainsi estimées ( $D$ ,  $V_s$  et  $V_j$ ), l'évolution de la corrosion de l'acier (en particulier la perte de masse) peut être simulée sur le long terme à l'aide du code de calcul.

### Validité du modèle :

Pour l'acier 304L, le modèle SCIANS a été appliqué pour des essais de corrosion (à potentiel libre) réalisés dans différentes conditions de corrosion (acide nitrique à différentes concentrations, différentes températures, avec différentes concentrations en ion oxydant) [61]. Un bon accord a été globalement trouvé entre les cinétiques de perte de masse mesurées et simulées par le modèle. Cependant aucune caractérisation expérimentale n'a jamais été réalisée pour chercher à déconvoluer les deux contributions expérimentales à la perte de masse que sont la dissolution et le déchaussement des grains afin de tester les calculs du modèle sur ce point. De plus, le modèle n'a jamais été appliqué ni validé dans le cas d'un essai à potentiel imposé (essai chronoampérométrique).

### 3. Facteurs d'influence sur le comportement anodique des aciers en milieu acide concentré

#### 3.1. Influence du milieu

##### 3.1.1. Influence du type de polarisation

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence, sur la courbe anodique, du processus qui impose le potentiel du matériau en milieu acide concentré.

Plante a superposé sur un même graphique fonction du potentiel (Figure 1. 23), les vitesses de corrosion mesurées sur un acier au silicium en milieu  $\text{HNO}_3$  concentré et bouillant, dans différentes configurations [8] :

- lors d'essais de corrosion potentiostatiques à différents potentiels dans  $\text{HNO}_3$  seul,
- lors d'un essai de corrosion à potentiel libre dans  $\text{HNO}_3$  seul,
- lors d'essais de corrosion à potentiel libre dans  $\text{HNO}_3$  en présence d'ions oxydants (leur réduction supplante celle de l'acide nitrique, ce qui a notamment pour conséquence d'augmenter le potentiel de corrosion).

Pour toutes ces différentes configurations d'essais, une courbe anodique unique est obtenue (hormis le cas particulier du Cr(VI)). Ces résultats mettent en évidence un comportement anodique unique du matériau (lorsque la concentration en  $\text{HNO}_3$  et la température sont fixées), quel que soit le processus qui impose le potentiel (par polarisation externe ou par la réaction de réduction de quelque nature qu'elle soit). Le cas du Cr(VI) est cependant particulier. A potentiel égal, le courant d'oxydation est moins important lorsque l'ion oxydant est le Cr(VI) que lorsque c'est une autre espèce ou que le potentiel est imposé par polarisation externe. Il apparaît ainsi que le Cr(VI) agit sur la passivité de l'acier sans que l'on sache exactement expliquer son mode d'action.

Figure 1. 23 – Vitesses de corrosion d'un acier au silicium (18/14/4Si) en fonction du potentiel en milieu acide nitrique 5 mol/L bouillant – influence de divers oxydants [63]

Schosger a déterminé l'effet de certains produits de corrosion (Figure 1. 24), sur la courbe de polarisation d'un acier 304L en milieu  $\text{HNO}_3$  concentré, par des essais de voltampérométrie [8]. On note qu'une partie du domaine passif de la courbe anodique n'est pas accessible expérimentalement car « masquée » par la réduction du milieu. Aussi ne sont comparables que les parties communes des courbes au-delà du potentiel de corrosion.

Schosger confirme les résultats de Plante dans le cas du Fe(III) (Figure 1. 24 B/) en montrant que la courbe anodique ne dépend pas de la présence ou non de Fe(III) (ni même de sa concentration). La présence de Cr(III) n'a visiblement pas d'effet non plus sur la courbe anodique dans le domaine transpassif. Par contre, dans le domaine passif, les courants de corrosion obtenus en présence de Cr(III) se situe en dessous de la courbe anodique obtenue dans  $\text{HNO}_3$  seul (Figure 1. 24 A/). Ceci correspond à une meilleure protection de l'acier en présence de Cr(III) [8]. L'ajout de nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) semble engendrer une augmentation du courant d'oxydation global mesuré (Figure 1. 24 A/), mais il est aussi possible que cet accroissement de courant résulte de la réoxydation des ions  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$  à la surface de l'échantillon [8]. A partir de ces résultats, il ne paraît donc pas possible de conclure sur un éventuel effet des nitrites sur le comportement anodique de l'acier.

A/

B/

C/

Figure 1. 24 – Courbes intensité-potentiel de l'acier Z3 CN 18-10 en milieu acide nitrique 8 mol/L 100°C en présence de quantité variable de produits de corrosion dans le milieu : A/ ajout de chrome chromique B/ fer ferrique C/ anions nitrite – vitesse de polarisation : 0,04 mV/s [8]

L'objectif des paragraphes suivants est de comparer le comportement anodique des aciers dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique. Ces deux acides diffèrent par leur caractère oxydant qui est principalement porté par « le très oxydant  $\text{NO}_3^-$  » (pour l'acide nitrique –  $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,934 \text{ V/ESH}$ ) et « le faiblement oxydant  $\text{H}^+$  » (pour l'acide sulfurique –  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V/ESH}$ ). Dans la littérature, deux comparaisons de ces milieux (issues de trois références) sur le comportement anodique des aciers inoxydables ont été trouvées : Schosger [8] et Guo [64, 65].

Les résultats de Schosger semblent confirmer les résultats précédents, c'est-à-dire que le comportement anodique n'est pas dépendant de la nature de l'espèce oxydante. En effet, il montre par des essais potentiodynamiques (Figure 1. 25) que les courbes anodiques obtenues dans les acides  $\text{HNO}_3$  8 mol/L et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 mol/L à 100°C sont sensiblement équivalentes. Les concentrations ont été choisies de manière à avoir un pH comparable et ne pas avoir deux paramètres modifiés (nature de l'espèce oxydante et pH).

Figure 1. 25 – Courbes intensité-potentiel d'un acier inoxydable (Z3CN18-10) dans l'acide nitrique 8 mol.L-1 et dans l'acide sulfurique 4 mol.L-1 à 100°C – vitesse de polarisation : 0,04 mV/s [8]

Dans deux articles différents, Guo et al. ont étudié (par polarisation anodique et par mesures d'impédance électrochimique) le comportement en passivité d'un acier au carbone dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol/L) et  $\text{HNO}_3$  (1 mol/L) à température ambiante [64] [65]. La Figure 1. 26 superpose ces résultats et met en évidence des différences de comportement sur la courbe anodique : d'une part la valeur du courant de passivité de l'acier en milieu nitrique est en moyenne 10 fois plus faible que celle obtenue en milieu sulfurique et d'autre part, le domaine de passivité dans le milieu sulfurique est plus étendu que celui en milieu acide nitrique. Ces différences de comportement sur le domaine passif de l'acier au carbone en milieux  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été confirmées par des mesures d'impédance. Les résultats de Guo sont les seuls trouvés remettant en question la conclusion des nombreux résultats précédents, sur l'indépendance du comportement anodique vis-à-vis de la réaction cathodique. Ce point reste donc à confirmer expérimentalement.



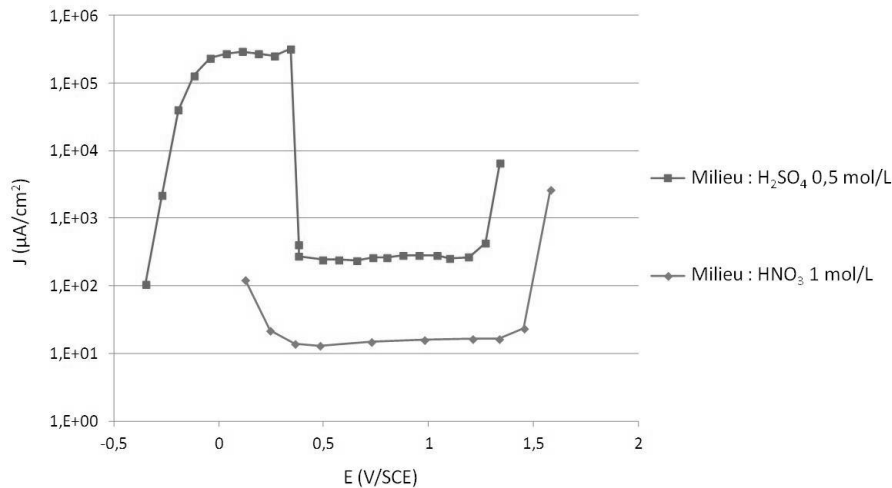


Figure 1. 26 – Courbe intensité-potential d’un acier au carbone à température ambiante en milieu HNO<sub>3</sub> 1M d’après [64] et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (aire de la surface analysée : 0,116 cm<sup>2</sup>) d’après [65] – courbes obtenues à l’état stationnaire

### 3.1.2. Influence de la concentration du milieu

La variation de la concentration en acide nitrique peut avoir, a priori, deux impacts simultanés. D’une part, elle modifie le caractère oxydant du milieu (par la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). D’autre part, elle modifie l’acidité (le pH) du milieu (par la concentration en H<sup>+</sup>). Il a été conclu dans le § 3.1.1 que la réaction de réduction ne semble pas avoir d’influence sur la courbe anodique. On en déduit donc que les évolutions des courbes anodiques observées en fonction de la concentration en HNO<sub>3</sub>, peuvent sans doute être attribuées aux effets du pH.

Razygraef a étudié l’influence de la concentration en HNO<sub>3</sub> sur le comportement anodique du nickel. Les résultats obtenus (Figure 1. 27) montrent que plus le pH est élevé, plus le domaine passif est étendu. Le courant de passivité est plus faible lorsque la concentration est faible. En revanche, il ne semble pas y avoir une influence significative du pH sur le potentiel de transition passif-transpassif qui est toujours observé aux alentours de 1,2V/ENH.

Figure 1. 27 - Vitesse de corrosion (à l’état stationnaire) du nickel en fonction du potentiel imposé en milieu acide nitrique à différentes concentrations et à 30°C [66]

La Figure 1. 28 présente les courbes intensité-potential de l’acier 304L pour différentes concentrations en acide nitrique à température ambiante.

Les parties anodiques de ces courbes montrent que le palier passif est décalé vers des courants plus élevés lorsque la concentration en HNO<sub>3</sub> augmente. De plus, le pH ne semble pas avoir d’influence sur la valeur du potentiel de transition passif / transpassif ni sur le potentiel de corrosion. Pour tenter d’expliquer l’abaissement de la valeur du courant passif avec l’augmentation du pH, il est utile de se référer au diagramme de stabilité des espèces pour le système chrome / eau (annexe 1). On constate que plus le pH augmente, et plus l’oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est stable, or c’est cet oxyde qui est le principal constituant de la couche passive (§ 2.2.2).

Figure 1. 28 – Courbes intensité-potential de l’acier 304L à température ambiante en milieu acide nitrique à différentes concentrations (milieu oxygéné) – vitesse de polarisation non précisée [35]

Dans les domaines passif et transpassif, plus la concentration du milieu est élevée (à potentiel identique), plus la couche est riche en chrome et pauvre en fer (Figure 1. 29) [40]. La diminution de la concentration a également pour effet d'accroître l'épaisseur de la couche passive dans les deux domaines (Figure 1. 30) [67]. Concernant le potentiel de transition passif / transpassif, les résultats de Sugimoto (Figure 1. 29) suggèrent que la diminution de la concentration a pour effet la diminution de la valeur du potentiel de transition.

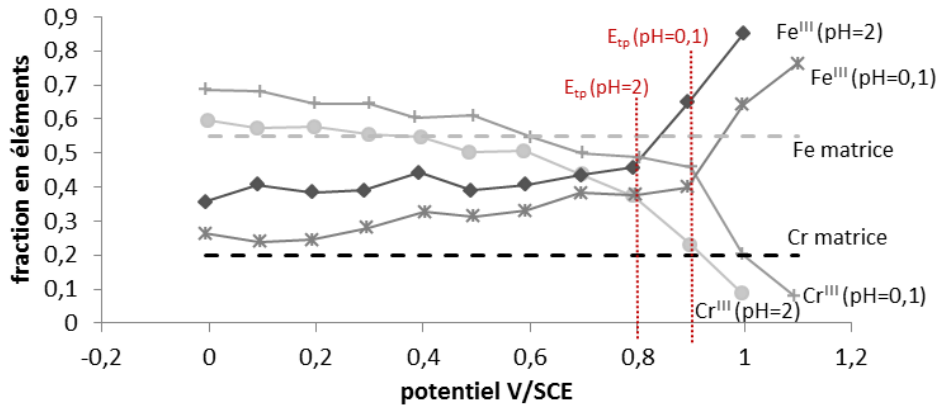


Figure 1. 29 – Influence du pH du milieu sur la composition de la couche formée sur un acier ferritique (Fe-15Cr) dans le domaine passif et le domaine transpassif – d'après [40]

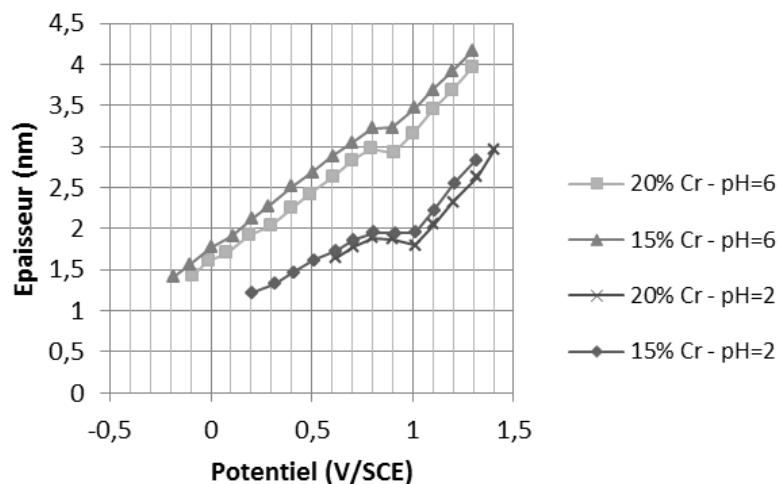


Figure 1. 30 – Influence du pH sur l'épaisseur de la couche passive formée sur des aciers ferritiques en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol/L (pH=2 et pH=6) – d'après [67]

### 3.1.3. Influence de la température

Les courbes de la Figure 1. 31 représentent les densités de courant en fonction du potentiel d'un acier 304L dans un milieu nitrique concentré et à différentes températures. Dans tous les cas, plus la température augmente, plus le courant passif est élevé et plus le potentiel de transition passif-transpassif diminue.

Figure 1. 31 – Effet de la température sur la courbe de polarisation d'un acier 304L en milieu nitrique 4 mol/L à température ambiante, 40°C, 60°C et 75°C – vitesse de polarisation : 10 mV/min [68]

Pour expliquer la diminution de la valeur du potentiel de transition avec l'augmentation de la température, on peut se référer au diagramme de stabilité du chrome obtenu à différentes températures. Une courbe anodique qualitative a été placée face au diagramme en faisant

coïncider les axes des potentiels respectifs (Figure 1. 32). En supposant que la transition passif / transpassif soit associée à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) (point discuté précédemment dans le § 2.2.2), le diagramme de stabilité des espèces prédit bien une diminution du potentiel standard apparent du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  lorsque la température augmente.

Figure 1. 32 – Diagrammes de prédominance des espèces pour un système chrome-eau à différentes températures vs. courbe anodique d'un acier inoxydable en milieu acide d'après [69]

## 3.2. Influence du matériau

### 3.2.1. Influence de la teneur en éléments d'alliage

Le comportement anodique d'aciers ayant différentes teneurs en chrome a été comparé (Figure 1. 33). Quelle que soit la teneur en chrome, la courbe anodique dans le domaine passif prend la forme d'une « cuvette » (contrairement au palier passif communément admis). Cette cuvette est d'autant plus large (en termes de potentiel) et présente un minimum d'autant plus bas (traduisant une meilleure protection de l'acier) que l'acier contient du chrome. Par ailleurs, le passage dans le domaine transpassif se fait à une même valeur de potentiel pour tous les aciers. Sur ce graphe, une seconde passivité apparaît après la transpassivité. On note que l'ordre des courbes s'inverse par rapport à celui de la première passivité. Il semble que cette seconde passivité puisse être attribuée à la formation d'une couche d'oxyde riche en fer (Figure 1. 11), élément d'autant plus abondant dans l'alliage qu'il contient moins de chrome.

Figure 1. 33 – Courbes anodiques d'aciers en milieu acide sulfurique 4 mol/L à 90°C en fonction de la teneur en chrome – essais potentiostatiques (état stationnaire) [70]

La composition de la couche varie en fonction de la teneur nominale en chrome de l'acier. Les résultats obtenus montrent que plus il y a de chrome dans l'alliage, plus il y a de chrome dans la couche passive (Figure 1. 6 et Figure 1. 34). La Figure 1. 34 montre de plus, qu'à partir de 20% en chrome dans l'alliage, la teneur en chrome dans la couche passive reste relativement stable (et en proportion par rapport au fer, la teneur en chrome représente plus de 80% de la couche).

Figure 1. 34 – Influence de la teneur en chrome dans des alliages fer-chrome sur la teneur en chrome dans le film passif ( $a_i$  : fraction atomique de l'élément métallique  $i$  dans le film passif et  $a_{\text{Cr,m}}$  : fraction atomique en chrome dans l'alliage métallique) – aciers ferritiques passivés pendant 1 h en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L à 0,5 V/ENH et 0,1 V/ENH (début du domaine passif) [28]

Les évolutions de l'épaisseur de la couche en fonction du potentiel pour des alliages contenant différentes teneurs en chrome sont présentées sur la Figure 1. 30 et sur la Figure 1. 35. Plus la teneur en chrome de l'alliage est élevée plus l'épaisseur du film est faible. De plus, dans le cas des alliages Fe-Cr, plus la teneur en chrome dans l'alliage est élevée, moins la structure du film passif est cristalline [30].

Figure 1. 35 - Evolution de l'épaisseur de la couche passive avec le potentiel en fonction de la teneur en chrome dans différents aciers ferritiques en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=3) – mesures XPS - [32]

### 3.2.2. Influence de la microstructure

L'influence du taux de laminage sur la courbe anodique d'un acier austénitique en milieu acide sulfurique est présentée sur la Figure 1. 36 [71]. Cette figure montre que le taux de laminage a peu d'influence sur la courbe anodique sur tout le domaine passif et ne semble pas avoir d'influence dans le domaine transpassif. Toutefois, on observe que le courant de passivité des échantillons laminés est supérieur à celui de l'échantillon non laminé. De plus, les résultats indiquent que l'échantillon laminé à un taux de 30 % présente un courant de passivité supérieur à celui laminé à un taux de 90 %.

Pour les auteurs, le laminage a deux effets : l'augmentation de la texturation du matériau et l'augmentation de l'érouissage (et donc des contraintes résiduelles). Les contraintes résiduelles auraient un effet négatif sur la corrosion à l'état passif, alors que l'augmentation de la texturation contribuerait à diminuer le courant de passivité. Ainsi aux faibles taux de déformation (pour lesquels l'impact sur la texture est faible), l'augmentation du courant de passivité serait due aux contraintes résiduelles du laminage à froid. Aux forts taux de déformation (90%), l'effet des contraintes résiduelles serait en partie compensé par l'effet de texture.

Figure 1. 36 – Courbes de polarisation en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L (température ambiante) de (1) échantillon initial d'acier 304L (2) échantillon laminé à froid à un taux de 30% (3) échantillon laminé à froid à un taux de 90% [71]

### 3.2.3. Influence des impuretés

Kain et co-auteurs [72] ont étudié le comportement électrochimique d'un acier 304L et d'un acier de haute pureté appelé NAG (Nitric Acid Grade). Pour chacun de ces aciers, ils ont obtenu les courbes anodiques sur les faces longitudinale (parallèle à la direction de laminage) et transverses (Figure 1. 37 et Figure 1. 38).

Concernant l'acier 304L, les courbes anodiques obtenues semblent être sensiblement les mêmes dans les domaines passif et transpassif pour les trois faces. Par contre, le courant de passivité de la face longitudinale de l'acier NAG est plus élevé que ceux des faces transverses. Les auteurs ne semblent pas proposer de raison pour expliquer cette différence de comportement pour l'acier NAG.

En comparant les résultats du 304L et de l'acier NAG, on observe que la pureté ne semble pas avoir d'influence sur la courbe anodique de la face longitudinale dans les domaines passif et transpassif. En revanche, la pureté du matériau a un impact sur le comportement anodique des faces transverses dans le domaine passif, puisque le courant de passivité de l'acier NAG est inférieur à celui du 304L.

A/ B/

C/

Figure 1. 37 – Courbes de polarisation anodique de deux nuances d'acier 304L dans  $\text{HNO}_3$  1 mol/L (désaéré) à température ambiante – mesures effectuées sur A/ la face longitudinale (parallèle au laminage) B/ et C/ faces transverses (respectivement courtes et longues) à la face laminée [72]

A/ B/

Figure 1. 38 - Images des surfaces initiales longitudinales (par rapport à la direction de laminage), transverses « court » et transverses « long » de A/ un acier 304L et B/ un acier NAG [72]

### 3.3. Autres facteurs d'influence

#### 3.3.1. Influence de la durée de corrosion

Avec des analyses après 1 h, 2 h et 27 h, Maurice et al. [24] ont étudié l'influence de la durée de polarisation sur les propriétés de la couche formée sur un acier monocristallin en milieu acide sulfurique 1 mol/L à l'ambiante. Ils ont montré que la couche s'enrichit en Cr(III) par rapport au Fe(III) (de 60 à 80 % atomique entre 2 h et 27 h), son épaisseur croît (de 6 à 9 Å) et la largeur des zones cristallines aussi (de 3 à 10 nm).

#### 3.3.2. Influence des conditions hydrodynamiques

La Figure 1. 39 – A illustre la partie active de la courbe anodique du fer dans l'acide sulfurique pour différentes vitesses de rotation de l'échantillon. Ces courbes permettent de déduire que, pour le fer, l'augmentation de la vitesse de rotation induit une augmentation du courant d'oxydation. L'augmentation de la vitesse de rotation fait croître la dissolution des ions Fe(II) et accélère la corrosion. Les courbes de la figure B mettent en évidence le même comportement, en particulier pour la transpassivité et la seconde passivité dans le cas d'un alliage fer-chrome en milieu acide. L'absence d'échelle logarithmique pour l'axe du courant ne permet pas de statuer sur l'influence éventuelle de la rotation de l'électrode sur la passivité.

En conclusion, la rotation de l'électrode a une influence sur la courbe anodique dans les domaines actif, transpassif et de seconde passivité, respectivement. Ces points restent néanmoins à conforter pour un acier 304L en milieu acide nitrique. De plus, aucun élément bibliographique n'a été trouvé pour statuer sur une éventuelle influence de la vitesse de rotation sur la courbe anodique dans le domaine passif.

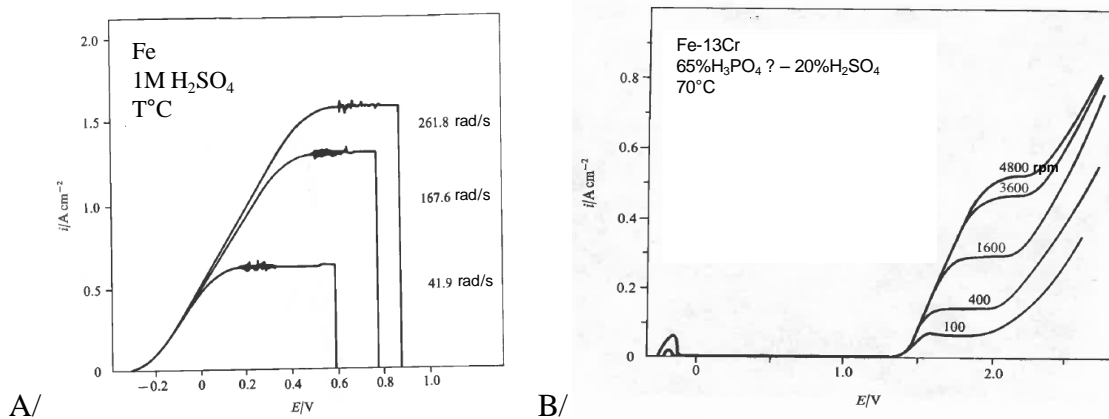


Figure 1. 39 – Effet de la rotation de l'électrode sur les A/ parties actives des courbes anodiques du fer en milieu sulfurique – vitesse de polarisation inconnue [26] B/ courbes anodiques d'un alliage Fe-Cr en milieu acide en fonction de la vitesse de rotation de l'échantillon – vitesse de polarisation inconnue – courbes non corrigées de la chute ohmique [26]

## Synthèse de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique avait pour objectif d'établir un état des connaissances sur l'oxydation de l'acier 304L en milieu acide nitrique chaud et concentré. Seul un nombre très restreint d'articles traite précisément de ce sujet. En conséquence, l'étude bibliographique a été étendue à des conditions moins oxydantes (concentration et température faibles), à des nuances différentes d'aciers austénitiques (voire même les métaux purs des éléments constitutifs de ces aciers) ou encore à d'autres acides (principalement l'acide sulfurique dans lequel le comportement en corrosion et en passivité des aciers est souvent étudié).

Un point déterminant issu de la bibliographie est que la vitesse d'oxydation de l'acier en milieu acide nitrique (à une concentration et une température données), ne dépend que du potentiel que prend le matériau. Ceci est vrai que le potentiel soit imposé par les réactions électrochimiques mises en jeu ou par un potentiostat. Différents comportements en oxydation sont observés en fonction du potentiel :

- Pour les plus bas potentiels, une oxydation importante de l'acier est observée. Ce domaine de potentiel correspond au domaine actif de l'acier.
- Pour des potentiels plus importants, une baisse importante de la vitesse d'oxydation est mise en évidence. Cette zone de potentiel où la vitesse d'oxydation est faible et pratiquement indépendante du potentiel est le domaine passif de l'acier. Le comportement passif est associé à la formation d'une couche d'oxyde épaisse de quelques nanomètres et riche en chrome. D'un point de vue thermodynamique, cette zone de potentiel correspond au domaine où le chrome est oxydé à la valence III. De plus, les diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau, fer – eau et nickel – eau montrent qu'aux pH acides et aux potentiels correspondant au domaine passif, aucun oxyde n'est stable thermodynamiquement. D'autre part, un auteur montre la présence en milieu  $H_2SO_4$  sur un acier austénitique monocristallin, d'un enrichissement en nickel métallique en dessous de la couche d'oxyde.
- Pour des potentiels encore plus élevés, la vitesse d'oxydation de l'acier devient plus importante et augmente avec le potentiel (zone transpassive). Ce changement de comportement est associé, sur la base de considérations thermodynamiques, à la formation de chrome à la valence VI (au lieu de III dans le domaine passif). Mais à notre connaissance, aucun auteur n'a véritablement cherché à quantifier expérimentalement le chrome(VI). D'autre part, l'existence ou non d'une couche d'oxyde dans ce domaine de potentiel ne semble pas aujourd'hui véritablement tranchée.

Cette oxydation importante s'accompagne en milieu acide nitrique d'une morphologie de corrosion particulière : la corrosion intergranulaire. Les joints de grains sont préférentiellement attaqués formant des sillons. Ces derniers progressent à cœur du matériau pouvant engendrer le déchaussement des grains. Si la phénoménologie de la corrosion intergranulaire semble relativement bien comprise, la quantification des différentes cinétiques de corrosion (oxydation, déchaussement, ...) n'a pas fait l'objet d'étude spécifique.

De manière générale, cet état de l'art réalisé sur l'oxydation des aciers en milieu acide, présente les caractéristiques suivantes :

- peu d'études se sont intéressées à l'évolution dans le temps de tels systèmes. En particulier, des méthodes dynamiques comme les voltamétries linéaires sont souvent utilisées pour étudier la passivité des aciers, ce qui ne permet pas d'apprécier une

potentielle évolution temporelle du système. On peut donc s'interroger sur la représentativité des résultats obtenus pour une transposition à l'échelle industrielle pour laquelle les échelles de temps considérées sont de plusieurs dizaines d'années ;

- l'influence possible de l'état de surface initial sur le comportement en oxydation n'a pas été étudiée à notre connaissance ;
- l'état de l'art a montré que la vitesse de corrosion peut être caractérisée de différentes façons : un suivi du courant (d'oxydation), un suivi de la perte de masse ou suivi des espèces dissoutes. Mais peu d'études ont utilisé ces différentes méthodes combinées pour l'étude d'un même système ;
- de plus, beaucoup de méthodes de caractérisation sont disponibles pour déterminer les propriétés des couches passives (XPS, MET, AFM...). Les études se limitent souvent à quelques-unes d'entre-elles pour caractériser le système d'intérêt.

Un point particulier de l'étude bibliographique concerne l'influence des produits de corrosion de l'acier par l'acide nitrique (les éléments fer, chrome, nickel issus de l'acier et les espèces nitreuses issues de l'acide nitrique). Il est montré que certains produits de corrosion (comme les sels ferriques ou l'acide nitreux) accélèrent la corrosion. Au premier ordre, il semble que cette influence soit liée à l'augmentation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique. Mais aucun résultat ne permet véritablement de trancher sur une possible influence de ces éléments également sur la cinétique d'oxydation du matériau.

Sur la base de cet état de l'art, les objectifs de la thèse ainsi que la démarche vont être précisés dans la partie suivante.





## Chapitre 2 : Etude thermodynamique

Ce chapitre traite des aspects thermodynamiques des réactions d'oxydo-réduction d'un acier par l'acide nitrique. En particulier, des calculs thermodynamiques sont réalisés sur les systèmes chrome – acide nitrique et fer – acide nitrique respectivement (le chrome et le fer étant les principaux éléments constitutifs de l'acier et de la couche passive [41], le cas du nickel n'a pas été traité). Une motivation particulière à ces calculs est d'**étudier la stabilité des oxydes de chrome et de fer mis en évidence expérimentalement à la surface des aciers dans les milieux acides** [21, 29, 41]. L'exploitation des diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau et fer – eau montre que ces oxydes ne devraient pas pouvoir se former dans les conditions de pH et de potentiel imposées par l'acide nitrique (Chapitre 1 §2.1). Comme cela a été décrit dans les objectifs de la thèse, il est possible que cette apparente contradiction puisse être liée à des hypothèses trop simplificatrices des diagrammes E-pH ou au fait que l'aspect dynamique de la corrosion n'ait pas été pris en compte.

En conséquence **des calculs thermodynamiques sont proposés dans une première partie. Ils intègrent d'une part, les équilibres chimiques et électrochimiques avec l'acide nitrique et d'autre part, le caractère fortement non idéal de la solution d'acide nitrique concentrée** (prise en compte des activités chimiques). **Ensuite des calculs en configuration dynamique sont réalisés** dans la seconde partie de ce chapitre pour voir si localement les conditions sont réunies pour former la couche d'oxyde.

### 1. Calcul thermodynamique en configuration statique

Cette partie a pour objectif d'étudier thermodynamiquement les systèmes chrome – acide nitrique et fer – acide nitrique en configuration statique. La démarche de calcul est d'abord décrite pour le chrome puis pour le fer. Les résultats obtenus sont ensuite discutés ensemble dans la dernière partie.

L'état initial du système correspond à 1 cm<sup>3</sup> de Cr / Fe métallique (soit une quantité de  $Q_{Cr} / Q_{Fe} = 0,15$  mol) immergé à 25°C dans un volume de 1 litre de solution d'acide nitrique de concentration initiale totale en acide nitrique  $C_a$  (variable). Il s'agit de calculer, à l'équilibre thermodynamique, l'évolution des concentrations  $x_i$  des espèces majoritaires du chrome / du fer et de l'acide nitrique en fonction de la concentration  $C_a$  en acide nitrique.

Les espèces et les équilibres à prendre en compte sont identifiés. A partir des expressions et des valeurs  $K_i$  des équilibres et des bilans de matières et de charges, les concentrations des espèces peuvent être calculées en fonction  $C_a$ .

## 1.1. Mise en équation du système dans le cas du chrome en milieu acide nitrique

### 1.1.1. Espèces retenues

Pour les calculs, les 12 espèces prises en compte sont récapitulées dans le Tableau 2. 1. Il s'agit des espèces du chrome depuis l'état métallique jusqu'à l'état oxydé à la valence VI qui sont stables dans différents domaines de potentiels en milieu acide ( $\text{pH} < 7$ ) (annexe 1) [19].

En ce qui concerne les espèces de l'acide nitrique, les produits de la réaction de dissociation de l'acide nitrique (ion nitrate et proton) et les espèces du couple redox qui impose son potentiel à la solution d'acide nitrique (acide nitreux  $\text{HNO}_2$  / ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ ) sont pris en compte (chapitre 1).

Enfin, les coefficients d'activités des espèces concentrées ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HNO}_3$ ) ont été pris en compte ainsi que l'activité de l'eau [9]. A défaut de données disponibles dans la littérature, les coefficients d'activité des autres espèces en solution ont été arbitrairement pris égaux à 1.

		Notation de l'inconnue	Coefficient d'activité
$\text{HNO}_3$		$x_1 = [\text{HNO}_3]$	$\gamma_1$
$\text{NO}_3^-$		$x_2 = [\text{NO}_3^-]$	$\gamma_2$
$\text{H}^+$		$x_3 = [\text{H}^+]$	$\gamma_2$
$\text{Cr}^{2+}$	(II)	$x_4 = [\text{Cr}^{2+}]$	1
$\text{HNO}_2$		$x_5 = [\text{HNO}_2]$	1
$\text{H}_2\text{O}$		$x_6 = [\text{H}_2\text{O}]$	$\gamma_6$
$\text{Cr}^{3+}$	(III)	$x_7 = [\text{Cr}^{3+}]$	1
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	(VI)	$x_8 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	1
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	(VI)	$x_9 = [\text{H}_2\text{CrO}_4]$	1
$\text{HCrO}_4^-$	(VI)	$x_{10} = [\text{HCrO}_4^-]$	1
Cr	(0)		
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	(III)		

Tableau 2. 1 – Espèces considérées dans le calcul sur la concentration des espèces du chrome en milieu acide nitrique

### 1.1.2. Equilibres pris en compte

Il s'agit des équilibres d'oxydo-réductions, des équilibres acido-basiques et de l'équilibre de solubilité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les constantes de ces équilibres sont calculées à partir des formules de l'annexe 3. La valeur de la constante de dissociation de l'acide nitrique (R2.1) est fournie par la littérature.

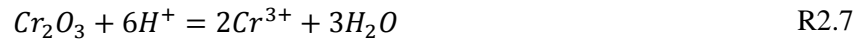
- Equilibres d'oxydo-réduction

	Expression de la constante de la réaction $K_i$	Valeur de $K_i$
$Cr + NO_3^- + 3 H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O + Cr^{2+}$ R2.2	$\frac{x_4 x_5 \gamma_6 x_6}{\gamma_2^4 x_2 x_3^3}$	$5,3 \cdot 10^{92}$
$2 Cr^{2+} + NO_3^- + 3 H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O + 2 Cr^{3+}$ R2.3	$\frac{x_5 \gamma_6 x_6 x_7^2}{x_4^2 \gamma_2^4 x_2 x_3^3}$	$2,63 \cdot 10^{45}$
$2 Cr^{3+} + 4 H_2O + 3 NO_3^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3 HNO_2 + 5 H^+$ R2.4	$\frac{\gamma_2^2 x_5^3 x_8 x_3^5}{x_7^2 \gamma_6^4 x_6^4 x_2^3}$	$5 \cdot 10^{-80}$

- Equilibres acido-basiques

	Expression de la constante de la réaction $K_i$	Valeur de $K_i$
$HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$ R2.1	$\frac{\gamma_2^2 x_2 x_3}{\gamma_1 x_1}$	15,4 [9]
$Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2CrO_4$ R2.5	$\frac{x_9^2}{x_8 \gamma_6 x_6 \gamma_2^2 x_3^2}$	0,91
$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+$ R2.6	$\frac{x_{10} \gamma_2 x_3}{x_9}$	0,66

- Solubilité des oxydes



### 1.1.3. Equations de conservation de la matière et de conservation de la charge

En plus, des équilibres de réactions, les bilans de conservation de la matière et de conservation de la charge sont pris en compte.

- Bilans matière

Sur Cr :

$$Q_{Cr} = x_4 + x_7 + 2x_8 + x_9 + x_{10} \quad R2.8$$

Sur N :

$$Ca = x_1 + x_2 + x_5 \quad R2.9$$

Sur H :

$$Ca + 2Ce = x_1 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 2x_9 + x_{10} \quad R2.10$$

Sur O :

$$3Ca + Ce = 3x_1 + 3x_2 + 2x_5 + x_6 + 7x_8 + 4x_9 + 4x_{10} \quad R2.11$$

- Bilan de charges (électroneutralité)

$$x_2 + 2x_8 + x_{10} = x_3 + 2x_4 + 3x_7 \quad R2.12$$

## 1.2. Mise en équation du système dans le cas du fer en milieu acide nitrique

La même démarche que pour le chrome est mise en œuvre pour calculer les espèces stables du fer en milieu acide nitrique.

### 1.2.1. Espèces retenues

Pour les calculs, les espèces prises en compte sont récapitulées dans le Tableau 1. 3. Il s'agit des espèces du fer depuis l'état métallique jusqu'à l'état oxydé à la valence III qui sont stables dans différents domaines de potentiels en milieu acide (pH < 7) (Annexe p.142) [19].

En ce qui concerne les espèces de l'acide nitrique, les produits de la réaction de dissociation de l'acide nitrique (ion nitrate et proton) et les espèces du couple redox qui impose son potentiel à la solution d'acide nitrique (acide nitreux  $HNO_2$  / ion nitrate  $NO_3^-$ ) ont été pris en compte (chapitre 1).

Enfin, les coefficients d'activités des espèces ioniques ont été pris en compte ainsi que l'activité de l'eau [9]. A défaut de données disponibles dans la littérature, les coefficients d'activité des autres espèces en solution ont été arbitrairement pris égaux à 1.

		Notation de l'inconnue	Coefficient d'activité ionique
$HNO_3$		$x_1 = [HNO_3]$	$\gamma_1$
$NO_3^-$		$x_2 = [NO_3^-]$	$\gamma_2$
$H^+$		$x_3 = [H^+]$	$\gamma_2$
$Fe^{2+}$	(II)	$x_4 = [Fe^{2+}]$	1
$HNO_2$		$x_5 = [HNO_2]$	1
$H_2O$		$x_6 = [H_2O]$	$\gamma_6$
$Fe^{3+}$	(III)	$x_7 = [Fe^{3+}]$	1
$FeO_4^{2-}$	(III)	$x_8 = [FeO_4^{2-}]$	1
$FeOH^{2+}$	(III)	$x_9 = [FeOH^{2+}]$	1
$Fe(OH)_2^+$	(III)	$x_{10} = [Fe(OH)_2^+]$	1
Fe	(0)		
$Fe_2O_3$	(III)		

Tableau 1. 3 – espèces considérées dans le calcul sur la concentration des espèces du fer en milieu acide nitrique

### 1.2.2. Equilibres pris en compte

Il s'agit des équilibres d'oxydo-réductions, des équilibres acido-basiques et de l'équilibre de solubilité de  $Fe_2O_3$  ci-après listées. Les constantes de ces équilibres sont calculées à partir des

formules de l'annexe 2. La valeur de la constante de dissociation de l'acide nitrique (réaction n°1) est fournie par la littérature.

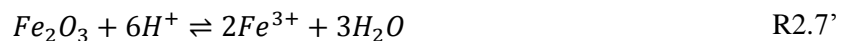
▪ Equilibres d'oxydo-réduction

	Expression de la constante de la réaction $K_i$	Valeur de $K_i$
$Fe + NO_3^- + 3 H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O + Fe^{2+}$ R2.2'	$\frac{x_4 x_5 \gamma_6 x_6}{\gamma_2^4 x_2 x_3^3}$	$5,6 \cdot 10^{93}$
$2 Fe^{2+} + NO_3^- + 3 H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O + 2 Fe^{3+}$ R2.3'	$\frac{x_5 \gamma_6 x_6 x_7^2}{x_4^2 \gamma_2^4 x_2 x_3^3}$	533 445
$2 Fe^{3+} + 5 H_2O + 3 NO_3^- \rightleftharpoons 7 H^+ + 2 FeO_4^{2-} + 3 HNO_2$ R2.4'	$\frac{x_5^3 x_8^2 \gamma_2^4 x_3^7}{x_7^2 \gamma_6^5 x_6^5 x_2^3}$	146 680

▪ Equilibres acido-basiques

	Expression de la constante de la réaction $K_i$	Valeur de $K_i$
$NO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$ R2.1	$\frac{\gamma_2^2 x_2 x_3}{\gamma_1 x_1}$	15,4 [9]
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ R2.5'	$\frac{x_9 \gamma_2 x_3}{x_7 \gamma_6 x_6}$	0,26
$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$ R2.6'	$\frac{x_{10} \gamma_2 x_3}{x_9 \gamma_6 x_6}$	0,07

▪ Solubilité des oxydes



1.2.3. Equations de conservation de la matière et de conservation de la charge

▪ Bilans matière

Sur Fe :

$$Q_{Fe} = x_4 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} \quad R2.8'$$

Sur N :

$$Ca = x_1 + x_2 + x_5 \quad R2.9'$$

Sur H :

$$Ca + 2Ce = x_1 + x_3 + x_5 + 2x_6 + x_9 + 2x_{10} \quad R2.10'$$

Sur O :

$$3Ca + Ce = 3x_1 + 3x_2 + 2x_5 + x_6 + 4x_8 + x_9 + 2x_{10} \quad \text{R2.11'}$$

- Bilan d'électroneutralité

$$x_2 + 2x_8 = x_3 + 2x_4 + 3x_7 + 2x_9 + x_{10} \quad \text{R2.12'}$$

### 1.3. Résolution de chacun des systèmes

Compte tenu de la valeur de la constante de l'équilibre (R2.2) / (R2.2') et pour simplifier la résolution du système, l'équilibre est considéré dans le calcul comme étant totalement déplacé dans le sens de la production de  $Cr^{2+} / Fe^{2+}$ .

L'équilibre (R2.7) / (R2.7') est pris en compte a posteriori. La stabilité thermodynamique de  $Cr_2O_3 / Fe_2O_3$  est discutée à partir de la valeur de la concentration  $x_7$  de  $Cr^{3+} / Fe^{3+}$  calculée : pour que  $Fe_2O_3$  soit thermodynamiquement stable, il faut que la concentration en  $Cr^{3+} / Fe^{3+}$  soit supérieure à la limite de solubilité de  $Fe_2O_3$ . Cette limite de solubilité est déduite de la relation ci-dessous :

$$\log(Cr^{3+}) = 8,39 - 3pH \text{ et } \log(Fe^{3+}) = -0,72 - 3pH \quad \text{R2.13 et R2.13'}$$

Ensuite, en comptant les constantes  $K_i$  (5 équilibres pris en compte : R2.1, 3, 4, 5, 6), les bilans matière (4 équations de conservation de la matière : R2.8, 9, 10, 11) et le bilan des charges (R2.12), on dispose d'un système de dix équations non linéaires à dix inconnues  $x_i$ . On le simplifie en un système de 5 équations à 5 inconnues en exprimant  $x_1, x_4, x_8, x_9, x_{10}$  à partir des autres inconnues  $x_2, x_3, x_5, x_6, x_7$  du système.

Finalement, pour différentes concentrations initiales en acide nitrique, des solutions pour les valeurs de  $x_2, x_3, x_5, x_6, x_7$  sont trouvées en résolvant le système avec la fonction fsolve du logiciel Scilab. Cette fonction linéarise le système d'équations par un développement limité au premier ordre. Puis les solutions sont calculées de manière itérative selon la méthode de Newton.

### 1.4. Résultats et discussion

Les calculs thermodynamiques décrits précédemment sont réalisés pour le chrome puis pour le fer dans l'acide nitrique à différentes concentrations. Les concentrations des espèces nitriques obtenues à l'équilibre ( $HNO_3, NO_3^-, H^+, HNO_2$ ) sont données sur la Figure 2. 1 en fonction de la concentration initiale en acide nitrique (les résultats sont identiques que ce soit

pour le chrome ou pour le fer). Les concentrations des espèces métalliques (chrome et fer) calculées à l'équilibre sont illustrées sur la Figure 2. 2.

Un premier résultat concerne l'équilibre de dissociation de l'acide nitrique (R2.1). Les calculs illustrés sur la Figure 2. 1 montrent que jusqu'à au moins 1 mol/L, l'acide nitrique est totalement dissocié ( $\text{HNO}_3$  non dissocié a une concentration négligeable). A plus forte concentration, l'acide nitrique ne peut plus être considéré comme un acide fort, puisqu'une quantité non négligeable de  $\text{HNO}_3$  non dissocié est présente en solution. Il est même montré qu'au-delà de 10 mol/L, la concentration en  $\text{HNO}_3$  non dissocié est supérieure à celle des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  [9].

Le second résultat concerne les équilibres d'oxydo-réduction (R2.2, 3, 4 et 2', 3', 4'). La Figure 2. 2 montre que, quelle que soit la concentration en acide nitrique, ces équilibres sont entièrement déplacés pour former totalement (soit 0,15 mol) la valence III du chrome et du fer. Compte-tenu des stœchiométries de ces réactions, on forme en contrepartie de l'oxydation de ces éléments, 0,225 mol (c'est-à-dire 3/2 de 0,15 mol) de  $\text{HNO}_2$  et l'on consomme 0,45 mol (c'est-à-dire 3 fois 0,15 mol) de protons  $\text{H}^+$ .

Un troisième point concerne la formation éventuelle d'oxydes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) via les réactions R2.7 et R2.7'. La Figure 2. 2 montre que dans l'acide nitrique concentré, aucun de ces deux oxydes ne se forme (la limite de solubilité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'a pas été placée sur le graphe car les valeurs obtenues ne sont pas physiquement réalistes. En ce qui concerne  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la limite de solubilité est relativement haute aux fortes concentrations en acide nitrique toutefois, aux basses concentration les valeurs sont plus réalistes). Ce résultat illustre la forte solubilité de ces deux oxydes en milieu acide nitrique concentré. Un cas particulier a néanmoins été mis en évidence pour une concentration en acide nitrique de 0,5 mol/L pour laquelle de l'hématite est formée (Figure 2. 2).

En conclusion, ces calculs thermodynamiques en milieu acide nitrique, jugés plus représentatifs que ceux des diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau et fer – eau, aboutissent à la même conclusion : les oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne peuvent pas thermodynamiquement se former en milieu acide nitrique concentré. L'hypothèse n°1 émise initialement n'est donc pas validée.

Ces calculs ont également montré que les espèces stables du chrome et du fer en milieu acide nitrique concentré sont respectivement les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Un calcul similaire pour le nickel montrerait que l'espèce stable est  $\text{Ni}^{2+}$ .

On note que ces calculs ont été réalisés sur la base de données thermodynamiques issues d'une unique référence [19]. De manière à obtenir des résultats plus justes, un travail d'analyse critique de ces données pourrait être réalisé sur la base d'autres travaux. Mais il n'est pas attendu que cela modifie les conclusions apportées à cette partie.

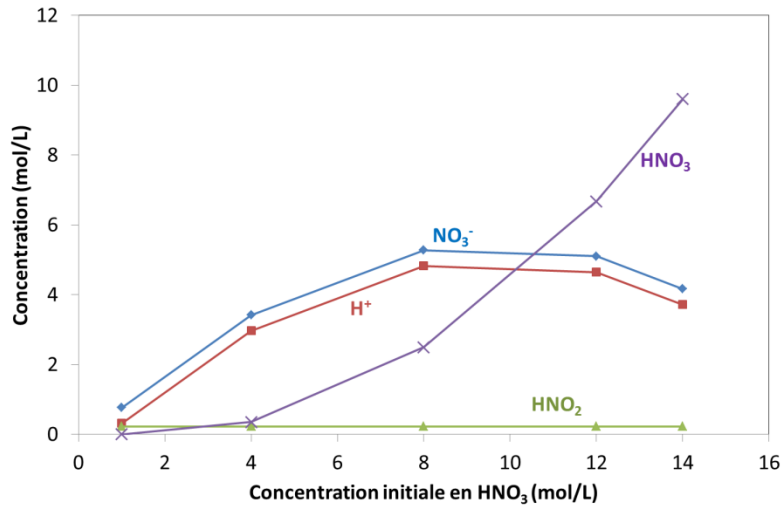


Figure 2. 1 - Evolution de la concentration à l'équilibre des espèces de l'acide nitrique en fonction de la concentration initiale en acide nitrique

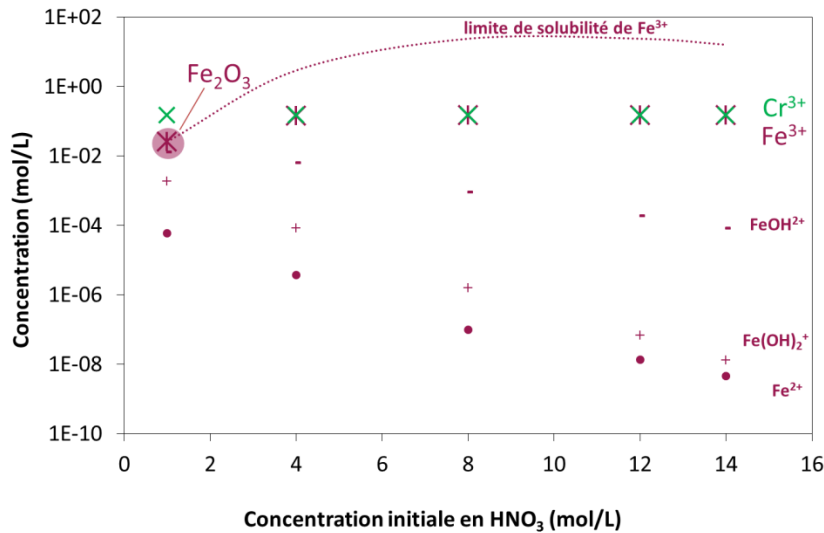


Figure 2. 2 - Evolution de la concentration à l'équilibre des espèces du fer et chrome en fonction de la concentration initiale en acide nitrique – les espèces prises en compte dans le calcul et qui n'apparaissent pas sur le graphe présentent des valeurs faibles inférieures à 10<sup>-20</sup> mol/L

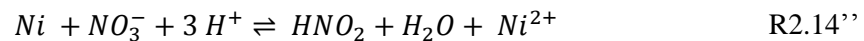
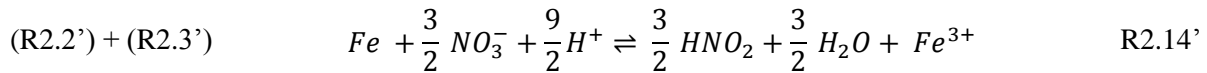
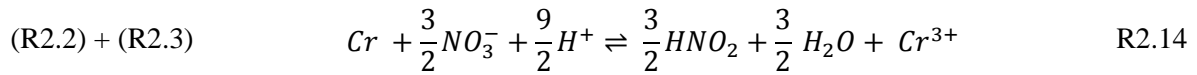
## 2. Calculs en configuration dynamique

La partie précédente a montré que dans une configuration statique, la présence d'un oxyde de chrome ou de fer sur un acier ne peut pas être expliquée par la thermodynamique. Or la corrosion d'un acier par l'acide nitrique est un système dynamique avec au premier ordre des réactions à l'interface et la diffusion des espèces (réactifs et produits) dans l'acide nitrique. Cette partie a pour objectif d'étudier si dans cette configuration dynamique, les conditions sont localement réunies à l'interface pour éventuellement expliquer la stabilité de la couche d'oxyde.



## 2.1. Démarche

Un flux d'éléments métalliques  $Cr^{3+}/Fe^{3+}/Ni^{2+}$  est considéré à l'interface acier –  $HNO_3$  (Figure 2. 3). L'oxydation de ces éléments métalliques à l'interface consomme des ions  $H^+$  selon les réactions globales suivantes (somme de réactions de la partie 1) :



Le transport par diffusion des espèces  $Cr^{3+}/Fe^{3+}/Ni^{2+}$  et  $H^+$  dans  $HNO_3$  est ensuite considéré en supposant une couche limite de diffusion d'épaisseur  $\delta$  au-delà de laquelle la solution est considérée parfaitement mélangée. La résolution de ce système à l'état stationnaire doit permettre d'estimer les concentrations/activités  $[Fe^{3+}]_0$ ,  $[Cr^{3+}]_0$ ,  $[Ni^{2+}]_0$  et  $[H^+]_0$  à l'interface acier – acide nitrique. Il sera ainsi possible de vérifier si les conditions sont réunies (en termes de concentration/activité) pour pouvoir former thermodynamiquement les oxydes (notamment de fer et chrome) selon les réactions R2.7 et R2.7'.

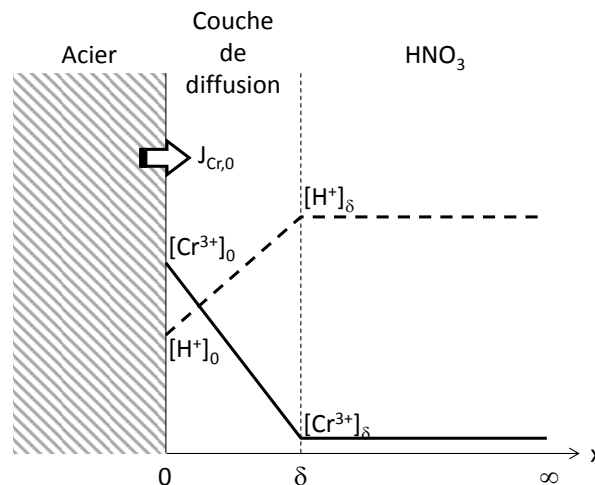


Figure 2. 3 – Schéma de principe de la configuration dynamique étudiée (illustré uniquement pour le chrome)

## 2.2. Mise en équation

Les conditions retenues pour le calcul sont celles caractéristiques des essais de corrosion dans le domaine passif qui seront faits ultérieurement dans la thèse (chapitre 4). En particulier, une concentration totale en acide nitrique de 4 mol/l est prise en compte et une vitesse de corrosion de 10  $\mu m$ /an est considérée. Les calculs sont réalisés à une température de 25 °C.

### 2.2.1. Quantification des flux à l'interface

En considérant une dissolution homogène de l'acier vis-à-vis de sa composition (ce qui est montré expérimentalement dans le chapitre 4), une vitesse de corrosion de 10  $\mu\text{m}/\text{an}$  correspond aux flux d'espèces métalliques à l'interface suivants :

- $J_{\text{Fe}^{3+},0} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{s}$
- $J_{\text{Cr}^{3+},0} = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2/\text{s}$
- $J_{\text{Ni}^{2+},0} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2/\text{s}$

Compte-tenu des coefficients stœchiométriques des réactions 14, 14' et 14'' (9/2 pour le fer et le chrome, 3 pour le nickel), l'oxydation de ces éléments engendre un flux de consommation de  $\text{H}^+$  à l'interface égal à  $J_{\text{H}^+,0} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ .

### 2.2.2. Transport par diffusion en solution

L'épaisseur de la couche de diffusion est arbitrairement fixée à 200  $\mu\text{m}$ , valeur représentative d'un système avec convection naturelle [73]. Au-delà de cette couche, le système est considéré parfaitement mélangé par la convection naturelle : les concentrations des différentes espèces sont donc considérées constantes dans ce domaine (Figure 2. 3). Elles sont prises égales à 0 mol/l pour les espèces métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) et à 3,4 mol/l pour  $\text{H}^+$  (compte-tenu de l'équilibre de dissociation de l'acide nitrique (R2.1)).

Dans la couche, le transport de l'espèce  $i$  est régi uniquement par la diffusion obéissant à la loi de Fick (valable en tout point compris entre 0 et  $\delta$ ) [74] :

$$J_i = -D \frac{\partial [i]}{\partial x} \quad \text{avec } i = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+} \text{ ou } \text{H}^+ \quad \text{E2.1}$$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans l'acide nitrique. Il est considéré comme indépendant de la concentration et est égal en première approximation à  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour toutes les espèces.

En supposant que le régime stationnaire est atteint (du point de vue de la diffusion), l'équation précédente peut être intégrée entre 0 et  $\delta$  pour obtenir le flux  $J_i$  (égal en tout point) :

$$J_i = D \frac{[i]_0 - [i]_\delta}{\delta} \quad \text{E2.2}$$

### 2.2.3. Concentrations à l'interface et formation d'oxyde

Le flux précédemment calculé est égal en tout point, et en particulier en 0 où il est connu car imposé par la corrosion. La concentration de chacune des espèces à l'interface  $[i]_0$  peut ainsi être estimée de la façon suivante :

$$[i]_0 = \frac{J_i \delta}{D} + [i]_\delta \quad \text{E2.2}$$

Les concentrations des différentes espèces ainsi estimées à l'interface sont les suivantes :

- $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
- $[\text{Cr}^{3+}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
- $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- $[\text{H}^+]_0 \approx 3,4 \text{ mol/l}$

Les concentrations des espèces métalliques estimées à l'interface sont très faibles (de l'ordre de quelques  $\mu\text{mol/l}$ ). La concentration du proton  $\text{H}^+$  à l'interface est sensiblement identique à celle dans la solution.

Les concentrations en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  calculées ici sont très inférieures aux limites de solubilité des oxydes associés (réactions R2.7 et R2.7'). De cette étude réalisée dans cette seconde partie, il peut être conclu que même en considérant le flux des espèces produites et consommées par la corrosion, les conditions ne sont pas réunies à l'interface pour former thermodynamiquement des oxydes stables en surface.

### 3. Synthèse et conclusions du chapitre

L'étude bibliographique avait montré qu'un oxyde composé de chrome et de fer se forme sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique. La présence de ces oxydes ne semblait pourtant pas prédite par les diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau et fer – eau. Pour tenter d'expliquer cette apparente contradiction, deux hypothèses ont été formulées :

- D'une part, les diagrammes E-pH des systèmes chrome – eau et fer – eau ne sont pas tout à fait représentatifs des systèmes chrome – acide nitrique concentré et fer – acide nitrique concentré. Un calcul thermodynamique plus rigoureux a donc été proposé dans une première partie, intégrant notamment les équilibres avec l'acide nitrique et le caractère non idéal de la solution d'acide nitrique concentré (en considérant les activités chimiques pour les espèces concentrées).
- D'autre part, les diagrammes E-pH n'intègrent pas l'aspect dynamique de la corrosion. En effet, les réactions opérant à l'interface, ainsi que la diffusion des réactifs et des produits en solution pourraient modifier localement les conditions à l'interface pour stabiliser ces oxydes. Dans une configuration caractéristique d'un acier porté dans son domaine passif, un calcul des concentrations des espèces à l'interface a été ainsi réalisé.

Dans les deux cas, il est montré que les oxydes de chrome et de fer ne peuvent pas être formés. Les deux hypothèses initialement proposées peuvent donc être rejetées. Il semble pouvoir être conclu que la présence d'un oxyde de chrome et de fer observée en surface des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique ne peut définitivement pas être associée à des critères thermodynamiques, mais au contraire à des aspects cinétiques. Cette conclusion rejoint celle de D. Macdonald qui au travers du Point Defect Model montre que la métastabilité d'une couche de chromine formée en milieu acide sur du chrome peut exister [51, 54]. La métastabilité de la couche d'oxyde de chrome est directement liée à la compétition entre sa vitesse de formation et sa vitesse de dissolution, qui dépendent des conditions de pH et de potentiel. Ceci a amené D. Macdonald à proposer un substitut aux diagrammes thermodynamiques E-pH, basé sur ces considérations cinétiques (Figure 2. 4) [51, 54].

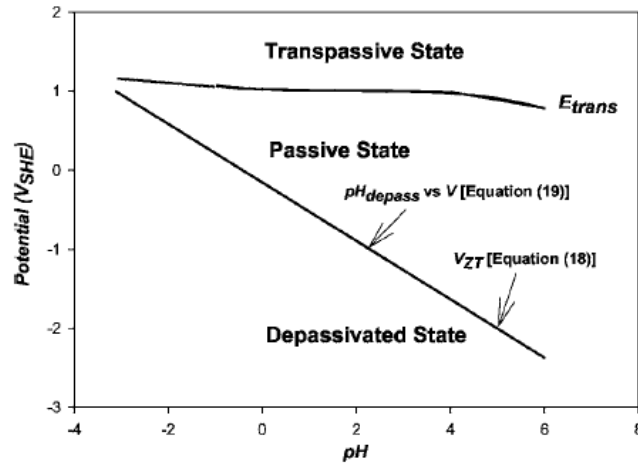


Figure 2. 4 – Diagramme de stabilité cinétique d'un alliage X en milieu acide 6 mol/L NaCl à 50°C. L'état passif n'existe que dans le domaine indiqué.

Les calculs thermodynamiques réalisés dans ce chapitre montrent un autre résultat important. Les espèces stables formées lors de la corrosion d'un acier par l'acide nitrique sont respectivement le  $\text{Fe}^{3+}$ , le  $\text{Cr}^{3+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ , espèces qui seront considérées dans la suite de ce travail.

# Chapitre 3 : Matériau, nature des essais et techniques de caractérisation

L'objectif de cette étude est d'apporter des connaissances sur l'oxydation de l'acier 304L en fonction de son potentiel du domaine passif au domaine transpassif, dans des conditions représentatives du traitement recyclage ( $\text{HNO}_3$  4 mol/L et à  $100^\circ\text{C}$ ). Ce chapitre décrit le matériau, la nature des essais de corrosion et les techniques de caractérisation du système étudié.

## 1. Matériau

### 1.1. Composition et microstructure du matériau à l'état initial

Les échantillons sont élaborés à partir d'une plaque en acier 304L de 10 mm d'épaisseur (N° coulée : 372048) laminée, fournie par la société Tonnetot et certifiée conforme à l'ancienne norme NF 35-574 et 575 devenue NF EN 10088-1. La tôle est hypere trempée : elle a subi un refroidissement rapide après avoir été portée à  $1000 - 1100^\circ\text{C}$  afin d'obtenir une structure austénitique [14].

La composition (en % massique) du matériau, déterminée par ICP-AES est présentée dans le Tableau 3. 1. Pour l'analyse, quelques grammes d'acier sont dissous en milieu acide et analysés par ICP-AES qui permet de déterminer la concentration d'éléments présents en trace dans la matrice métallique. Toutefois la concentration de carbone ne peut pas être déterminée. Pour comparaison la composition du matériau donnée par le fournisseur et les spécifications des équipements en acier 304 L des usines de la Hague sont présentés dans le Tableau 3. 2 et dans le Tableau 3. 3.

Cet acier se caractérise par une teneur élevée en chrome ce qui lui confère de bonnes propriétés de résistance à la corrosion sur une large gamme de température. La teneur en carbone est faible afin d'éviter la formation de carbures de chrome aux joints de grain qui diminuent la résistance à la corrosion [14].

Cr	Ni	Fe	Mn	Si	Al	P	C	S
17,95	8,45	Reste	1,45	0,61	0,005	0,036	Non dosé	0,025

Tableau 3. 1 - Composition de l'acier 304L en pourcentage massique des éléments – mesurée par ICP-AES

Cr	Ni	Fe	Mn	Si	Co	P	C	S
18,6	9,0	Reste	1,48	0,42	0,10	0,023	0,015	0,001

Tableau 3. 2 - Composition de l'acier 304L en pourcentage massique des éléments – transmise par le fournisseur

Cr	Ni	Fe	Mn	Si	Co	P	C	S
17,5-19	9-12	Reste	-	≤ 1	/	≤ 0,03	≤ 0,025	0,02

Tableau 3. 3 – Spécification de l'acier 304L en pourcentage massique des éléments des équipements de l'usine de la Hague [11, 12]

L'absence de précipité au niveau des joints de grain est observée sur 3 lames minces, au microscope électronique en transmission à balayage (STEM). De plus, les analyses dispersives en énergie (EDX) associées montrent que la composition des joints de grain analysés est la même que la composition des grains. Toutefois au niveau des joints de grain des dislocations sont observées (Figure A. 1 – Annexe 5 p.147) qui entraînent l'existence d'un champ de contraintes à leur proximité.

En outre, différentes inclusions sont mises en évidence par les observations STEM associées à l'analyse EDX : des inclusions de titane de 15 à 30 nm de largeur (Figure A. 2-A – Annexe p.147) et de sulfure de manganèse d'environ 200 nm de largeur (Figure A. 2-B – Annexe p.147).

La Figure 3. 3 présente les trois faces (DL, DT), (DN, DT) et (DL, DN) observées au microscope électronique à balayage de la plaque supposée laminée dans la direction DL. Les surfaces (DL, DT) colinéaires à la direction de laminage sont choisies comme surfaces d'étude pour les essais. D'une part, elles présentent une homogénéité satisfaisante et d'autre part, elles sont représentatives des surfaces des équipements industriels en contact avec le milieu acide nitrique (Figure 3. 4 – A). Les autres faces ne sont pas utilisées au cours des essais (Figure 3. 4 – B et C) car elles présentent un aspect hétérogène et sont peu représentatives des conditions industrielles.

La microstructure mise en évidence par une attaque électrolytique en milieu acide oxalique sur la face (DL, DT) est une structure austénitique isotrope avec des grains équiaxes présentant une taille moyenne de 25  $\mu\text{m}$ . La taille des grains est évaluée selon la méthode planimétrique de la norme NF EN ISO 643 (avril 2003). Des mâcles (probablement de croissance compte tenu de leurs faibles dimensions par rapport à celles des grains) et des piqûres (dont quelques-unes sont situées au niveau des joints de grains) que l'on attribue à la possible dissolution de précipités ou d'inclusions peuvent être observées. Des bandes de ferrite (de structure cubique centrée) sont, en effet, mises en évidence par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse des électrons retrodiffusés EBSD (non montrées). La ferrite résulte probablement des opérations d'élaboration du matériau (notamment lors d'une trempe trop lente). C'est à partir de la direction de la ferrite que la direction de laminage DL a été définie. Il est à noter que DL, la direction supposée du laminage est perpendiculaire à la direction de laminage initialement repérée sur la tôle. De plus, le taux de ferrite déterminé, par un ferritoscope [75], est inférieur aux prescriptions de la norme.

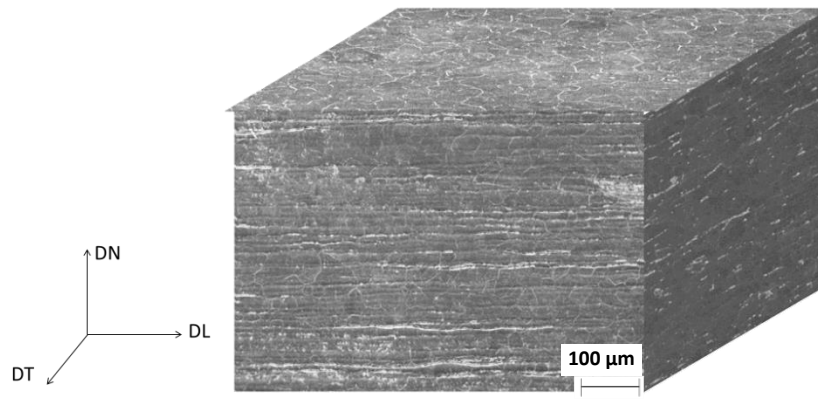


Figure 3. 3 – Images des différentes faces de l'acier observées au microscope électronique à balayage et orientation par rapport à la direction supposée de laminage (DL)

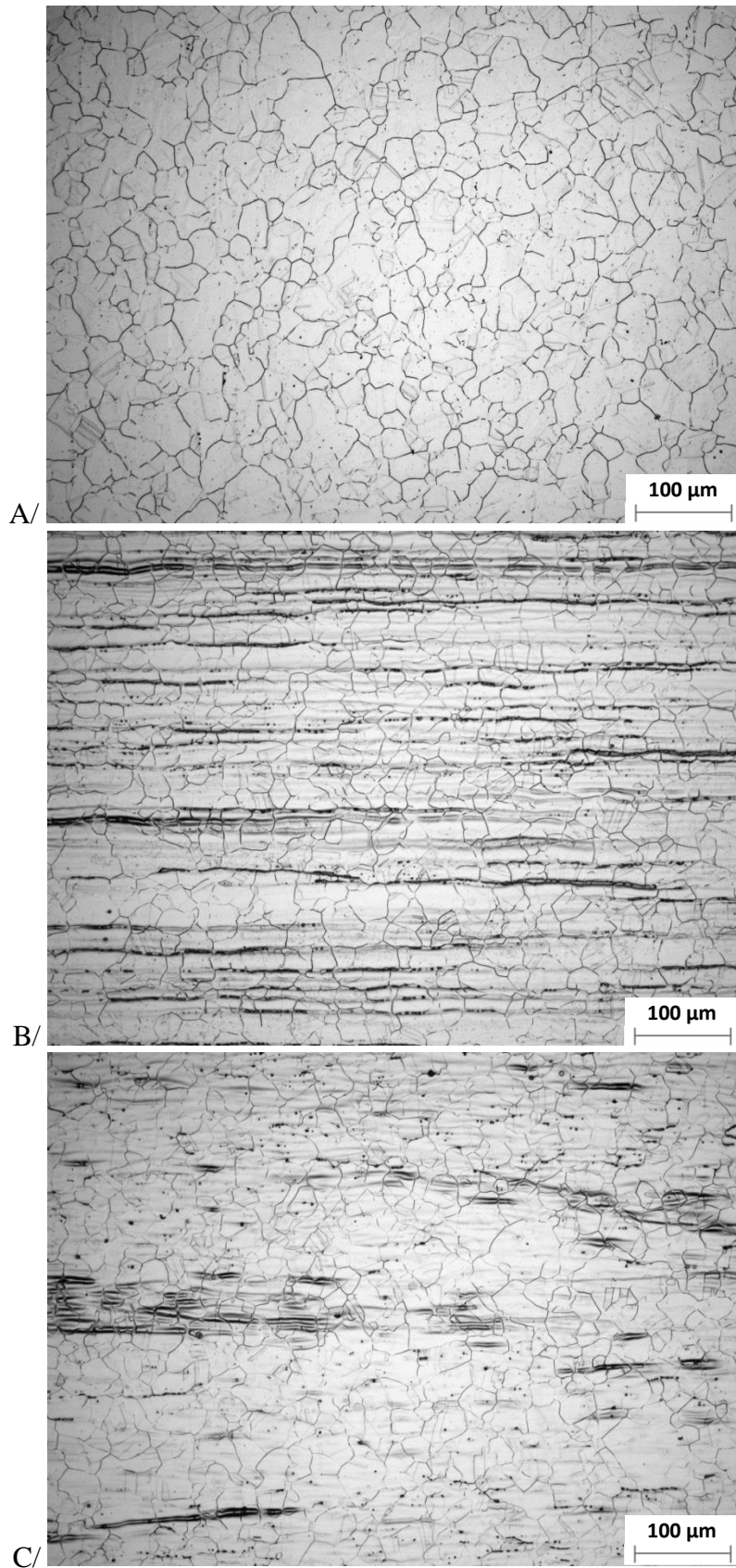


Figure 3.4 – Images des différentes faces de l'acier observées au microscope optique ((DL, DT) : image A, (DN, DL) : image B, (DN, DT) : image C) après attaque à l'acide oxalique sous polarisation



## 1.2. Géométrie des échantillons utilisés

Trois géométries d'échantillon sont utilisées afin de répondre à différentes exigences techniques (Figure 3. 5). Les éprouvettes électrochimiques de forme pseudo-coniques sont usinées au tour. Pour les essais, elles sont insérées dans une pièce en téflon et montées sur un mât formant ainsi un disque de 1 cm maximum de diamètre qui est la surface en contact avec le milieu. Les éprouvettes plates parallélépipédiques à joint couteau (éprouvette plate) ont été usinées par électroérosion (fil de laiton ou de tungstène). Elles mesurent 20 x 30 x 8 mm après usinage et servent aux essais de chronoampérométrie. Les éprouvettes d'immersion sont obtenues par électroérosion (fil de laiton ou de tungstène). Elles mesurent 20 x 30 x 0,5 mm et sont percées (2 mm de diamètre) de manière à pouvoir être suspendues sur un support en verre pour les immerger en solution.

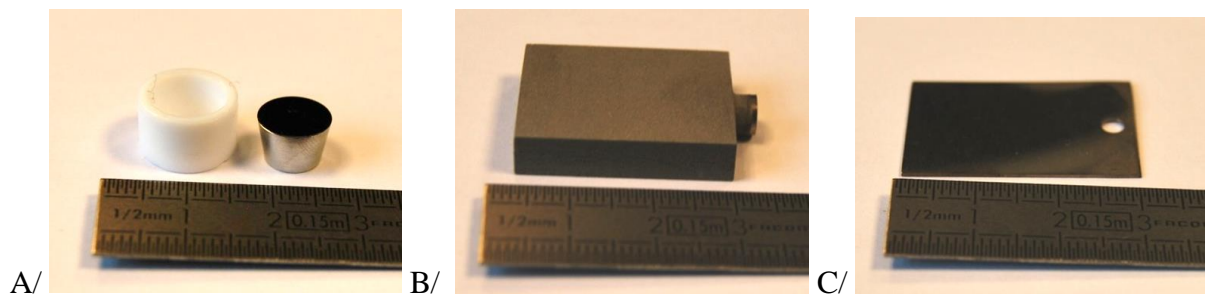


Figure 3. 5 – Photographies des éprouvettes utilisées : éprouvette électrochimique conique (A), éprouvette électrochimique plate avec joint couteau (B), éprouvette d'immersion (C)

## 1.3. Préparation de l'état initial des échantillons avant essai

L'objectif de cette préparation est d'obtenir une surface plane et une couche d'oxyde reproductible avant essai. Deux étapes sont nécessaires : le polissage de l'échantillon puis son immersion à potentiel libre dans le milieu.

### 1.3.1. Polissage

Les surfaces colinéaires à la direction de laminage des éprouvettes plates et celles des coupons d'immersion sont polies jusqu'à un fini miroir (avec des papiers au carbure de silicium de grades successifs 800 à 4000 pendant 2 minutes par papier puis sur un drap de polissage avec de la pâte diamantée 3  $\mu\text{m}$  pendant 1 minute) avec une polisseuse automatique (Struers Abramin). En ce qui concerne les autres faces des éprouvettes plates, elles sont polies manuellement avec des papiers de grade 1200 et 2400 pendant environ 2 minutes par papier et par côté. La surface d'intérêt des éprouvettes électrochimiques coniques est polie jusqu'à un fini miroir (avec des papiers au carbure de silicium de grades successifs 800 à 4000 pendant 2 min par papier puis sur un drap de polissage avec de la pâte diamantée 3  $\mu\text{m}$  pendant 1 min) avec une polisseuse automatique (Struers Tegramin 30). Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé. Les échantillons sont ensuite dégraissés aux ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 15 minutes puis rincés et séchés pour la pesée de la masse initiale et la mesure des dimensions avec un pied à coulisse (précision : 0,01 mm). A l'issue du polissage, l'épaisseur de la couche écrouie lors du polissage est estimée à quelques  $\mu\text{m}$  [76]. Il est à noter qu'une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$  a été supprimée pendant cette étape. La rugosité de la surface a été analysée par microscopie optique 3D. Une surface relativement plane est mise en évidence, caractérisée par une rugosité totale  $R_t$  égale à 0,113  $\mu\text{m}$ . La composition de la surface a été analysée par XPS et

par SIMS (méthodes décrites dans la suite du chapitre). Les analyses montrent l'existence d'une couche d'oxyde atmosphérique contenant en pourcentage relatif 40% de Cr et 60 % de Fe. L'analyse XPS montre de plus que le chrome est présent à la valence III et le fer aux valences II et III. L'analyse SIMS indique que dans la couche la quantité d'éléments métalliques est inférieure à la quantité d'éléments métalliques dans la matrice métallique. D'après la littérature, cette couche mesure de l'ordre de 3 nm [77] .

Les caractérisations de la surface (rugosité, composition) après polissage sont présentées en annexe 5 (p. 147)

### 1.3.2. Traitement par immersion des échantillons au potentiel libre pendant une heure

Une étude préliminaire a été réalisée afin de tester la faisabilité d'un protocole de prétraitement permettant d'obtenir une surface initiale maîtrisée et dépourvue de couche d'oxyde. L'objectif du prétraitement était de polariser le matériau quelques secondes à un potentiel du domaine actif (- 0,4 V/ENH) afin de dissoudre la couche d'oxyde avant les essais. Toutefois, à l'issue de ce protocole, il a été impossible de caractériser la surface obtenue et donc de maîtriser l'état initial.

Nous avons, tout de même, choisi avant essai, de transformer la couche d'oxyde native en une couche d'oxyde caractéristique du milieu acide nitrique. Pour cela, l'échantillon est immergé pendant 1 heure en milieu acide nitrique 4 mol/L à 100°C avant essai. Pendant cette étape, le potentiel de corrosion de l'échantillon dans le milieu est suivi et se situe entre 0,8 et 1 V/ENH.

L'analyse de la composition de la surface de l'échantillon par XPS à l'issue de ce traitement révèle l'existence d'une couche d'oxyde enrichie en chrome par rapport au fer (Cr(III) : 80 % - Fe(III) : 20 %) contrairement à la couche d'oxyde atmosphérique. De plus, à l'issue de cette étape, la dissolution du matériau est caractérisée par ICP-AES. Une dissolution préférentielle du fer par rapport aux autres éléments est observée.

Il sera montré que la nature de la couche initiale n'a qu'un effet transitoire sur la réponse en corrosion (voir le chapitre 4).

## 2. Essais réalisés

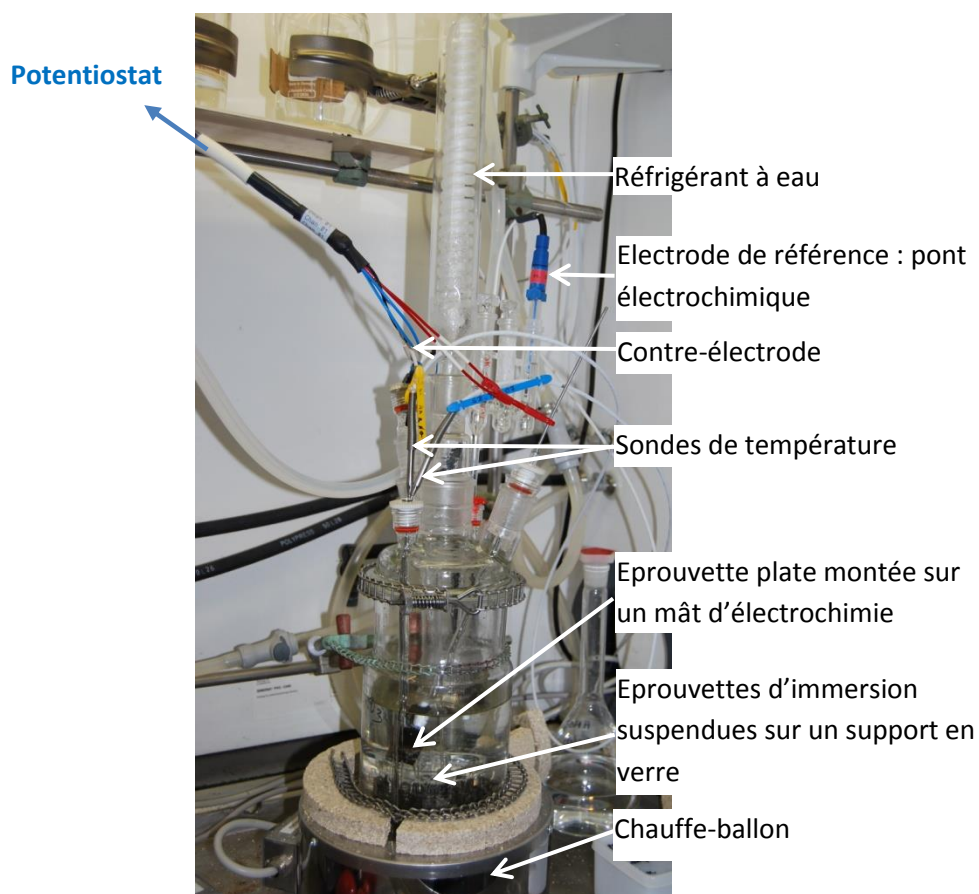
Les essais sont menés en réacteurs fermés à l'aide de couvercles et bouchons. L'étanchéité des réacteurs est assurée par la présence de joints et parce que les contacts verre/verre sont graissés. Un réfrigérant à eau, maintenu à 15°C, permet de condenser les vapeurs (vapeurs d'eau principalement et vapeurs nitriques). La solution mère d'acide nitrique utilisée est R.P. NORMAPUR PROLABO 52,5%. Cette solution est diluée avec de l'eau déionisée pour obtenir la concentration souhaitée. Afin de s'assurer de l'acidité de la solution obtenue, un dosage acido-basique par la soude 1 mol/L est effectué systématiquement avant chaque essai (Biburette Abu52 – Radiometer analytical). Par le même type de dosage, il est également vérifié en fin d'essai, que la concentration en ions H<sup>+</sup> dans le milieu n'a pas évolué au cours de l'essai.

Le potentiel du matériau est mesuré par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurieux protégée du milieu avec un pont ionique. La valeur du potentiel mesurée n'est pas corrigée de la valeur du potentiel du pont ionique. Toutefois, il est vérifié, par des mesures (par rapport à une électrode étalon) avant et après essai, que le potentiel du pont n'a pas évolué au cours de l'essai.

Après les essais et avant les caractérisations, les échantillons ont été rincés une demi-heure à l'eau de ville puis à l'eau distillée, séchés, et conservés dans un dessiccateur sous vide (température de la pièce de stockage contrôlée, obscurité) avant analyse.

## 2.1. Essai d'immersion

Le réacteur utilisé pour l'essai d'immersion est un réacteur contenant 2 L de solution, maintenu à  $100 \pm 2$  °C avec un chauffe-ballon (Figure 3. 6). Douze éprouvettes fines sont suspendues sur un support en verre et immergées dans le réacteur. Le potentiel de corrosion du matériau est suivi avec un potentiostat (VMP2 - Biologic) sur une éprouvette plate maintenue dans le réacteur au-dessus du support en verre reliée au potentiostat. Le rapport surface sur volume dans ce cas a été estimé :  $S/V \approx 0,12$  cm<sup>2</sup>/L. Au cours de l'essai la masse des échantillons est périodiquement mesurée et leur surface observée au microscope optique.



## 2.2. Essais de voltampérométrie et de chronoampérométrie

Les essais de chronoampérométrie et de voltampérométrie sont menés avec un montage 3 électrodes dans des réacteurs de 250 mL à double-enveloppe avec circulation d'huile de silicone et maintenus à  $100 \pm 2$  °C (Figure 3. 7).

Les essais de voltampérométrie linéaire sont menés sur des éprouvettes plates ( $S/V \approx 0,08$  cm<sup>2</sup>/L). Pendant ces essais, une rampe de potentiel est imposée à l'échantillon (1 mV/min), et le courant global est mesuré en continu. Ces essais sont effectués après 65 h d'immersion sans

polarisation (on considère qu'au-delà de cette durée de polarisation la couche est stable : voir le chapitre 4 - cinétique à un potentiel du domaine passif). La partie anodique des courbes est obtenue en imposant une rampe de potentiel depuis le potentiel de corrosion jusqu'à un potentiel du domaine transpassif. La partie cathodique est obtenue en partant du potentiel de corrosion et en allant vers des potentiels électro-négatifs.

Les essais de chronoampérométrie sont menés sur des éprouvettes plates ( $S/V \approx 0,08 \text{ cm}^2/\text{L}$ ) ou sur des éprouvettes coniques ( $S/V \approx 0,004 \text{ cm}^2/\text{L}$ ). Pendant les essais de chronoampérométrie, un potentiel est imposé au matériau et le courant global traversant la cellule est mesuré en continu. Au cours des essais de chronoampérométrie, l'échantillon est caractérisé (suivi massique, analyse de la composition de la surface) et des aliquotes du milieu prélevés afin de caractériser la dissolution du matériau. Au cours de ces essais la solution n'est pas renouvelée, car il sera montré que la présence des produits de corrosion et l'avancement de la réaction de réduction n'ont pas d'influence significative sur l'oxydation du matériau (chapitre 4 § 3.4).

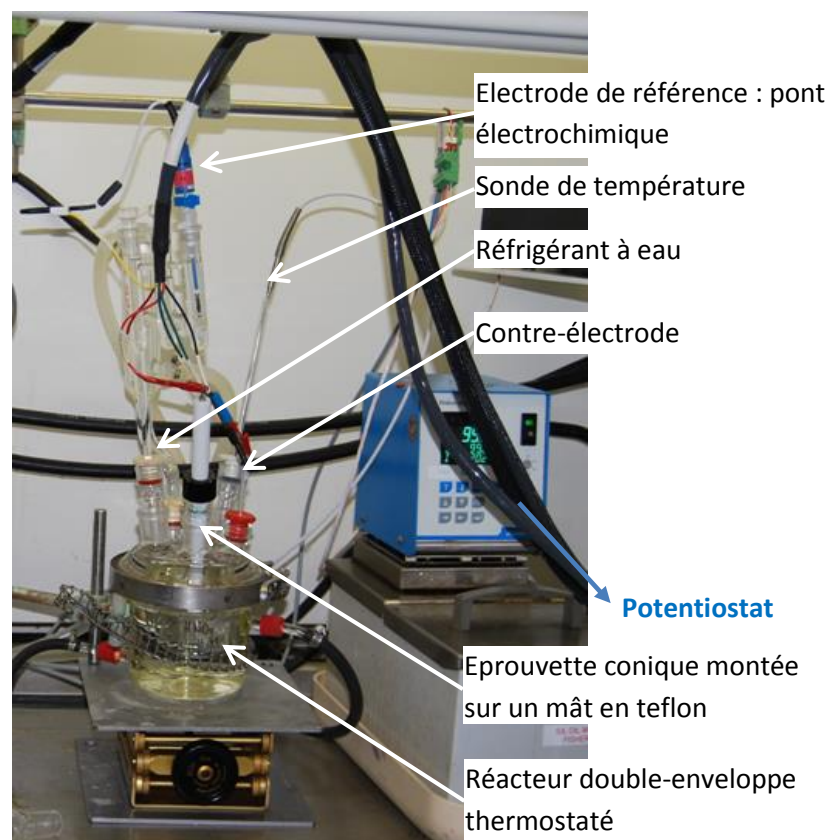


Figure 3. 7 – Photographies du montage expérimental pour les essais de chronoampérométrie et de voltampérométrie

### 3. Techniques de caractérisation de la corrosion

Cette partie traite des techniques permettant de caractériser la corrosion du matériau. Le terme « corrosion » est employé ici indifféremment pour désigner l'effet sur le matériau, des essais d'immersion et de chronoampérométrie à potentiel imposé.

### 3.1. Caractérisation de la perte de masse

Pendant les essais, l'échantillon est périodiquement prélevé. Il est rincé à l'eau de ville (pendant 30 min), à l'eau distillée puis séchée à l'air comprimé. Avant la pesée, l'éprouvette est mise dans un dessiccateur sous vide à une température de  $22 \pm 1,5$  °C pendant au moins 45 minutes. La balance utilisée est une balance dont la précision est de 0,01 mg (XP205 – Mettler Toledo).

Pour une période de durée  $\Delta t$ , une perte d'épaisseur équivalente  $\Delta e_m$  est estimée, en supposant une dissolution homogène du matériau, à partir de la perte de masse  $\Delta m$  mesurée sur la période :

$$\Delta e_m = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (\text{E3. 1})$$

où  $S$  l'aire de la surface géométrique initiale de l'échantillon et  $\rho$  la masse volumique de l'acier ( $\rho = 7,8 \text{ kg/dm}^3$ ).

La vitesse de perte de masse sur la période de durée  $\Delta t$  est définie par :

$$V_m = \frac{\Delta e_m}{\Delta t} \quad (\text{E3. 2})$$

Une densité de courant équivalente issue de la perte de masse peut également être déduite en utilisant la loi de Faraday :

$$J_m = \frac{n \cdot F \cdot \Delta m}{S \cdot M \cdot \Delta t} \quad (\text{E3. 3})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés. Il dépend du potentiel de l'acier et est calculé à partir de données thermodynamiques (les calculs sont présentés en Annexe 4 p.146).  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 95485 \text{ C/mol}$ ) et  $M$  la masse molaire de l'acier.

### 3.2. Suivi du courant total échangé

Pendant les essais, la quantité de courant  $\Delta Q_{total}$  traversant la cellule électrochimique pendant une durée  $\Delta t$  est suivie au potentiostat. Elle est égale à la somme de la quantité de charge associée à l'oxydation du matériau  $\Delta Q_{ox}$  et de la quantité de charge associée à la réduction du milieu  $\Delta Q_{red}$  :

$$\Delta Q_{total} = \Delta Q_{ox} + \Delta Q_{red} \quad (\text{E3. 4})$$

La quantité de charge associée à l'oxydation du matériau peut être traduite en termes de perte d'épaisseur équivalente, grâce à la loi de Faraday :

$$\Delta e_{ox} = \frac{\Delta Q_{ox} \cdot M}{\rho \cdot n \cdot F \cdot S} \quad (\text{E3. 5})$$

On en déduit une vitesse d'oxydation :

$$V_{ox} = \frac{\Delta e_{ox}}{\Delta t} \quad (\text{E3. 6})$$

### 3.3. Caractérisation de la concentration des espèces dissoutes dans le milieu

Pendant les essais, des prélèvements sont périodiquement réalisés et analysés, par spectroscopie d'émission atomique induite par torche plasma (ICP-AES pour Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), afin de caractériser l'évolution de la concentration des éléments dissous. L'appareil utilisé est un Optima 2000DV (Perkin-Elmer). Les limites de détection vont de 0,2 à 5 µg/l suivant les éléments. L'incertitude relative de la mesure est de 3%.

Le résultat est fourni en concentration (en % massique) des éléments. A partir de la concentration d'éléments dissous mesurée  $C_{mes}$  après une durée  $\Delta t$ , on calcule la perte d'épaisseur équivalente  $\Delta e_{disso}$  pendant  $\Delta t$  ainsi que la vitesse de dissolution  $V_{disso}$ :

$$\Delta e_{disso} = \frac{C_{mes} \cdot S}{\rho L} \quad (E3. 7)$$

où L est le volume total de solution.

$$V_{disso} = \frac{\Delta e_{disso}}{\Delta t} \quad (E3. 8)$$

### 3.4. Caractérisation de la surface

#### 3.4.1. Inspection visuelle des éprouvettes

L'inspection visuelle des échantillons après essai permet essentiellement d'apprécier l'assombrissement éventuel de la surface et d'observer la nature de la corrosion (dissolution, déchaussement de grains, hétérogénéité de réactivité à l'échelle macroscopique...).

#### 3.4.2. Microscopie optique

La microscopie optique permet de mettre en évidence la morphologie de la surface des échantillons à l'échelle microscopique. Les observations sont effectuées grâce à un microscope optique inversé (Olympus GX51). Les hétérogénéités de réactivité de la surface peuvent être étudiées sur un échantillon en vue de dessus notamment grâce à la possibilité d'optimiser le contraste. Sur coupe dans le domaine transpassif, la microscopie optique permet de caractériser la morphologie de la surface.

#### 3.4.3. Microscopie électronique à balayage

Deux microscopes électroniques à balayage sont utilisés : MEB-Leo (Leo 1450 VP Zeiss) et MEB-FEG (Ultra 55 Zeiss). La microscopie électronique à balayage est une autre technique d'observation de la morphologie de la surface. Elle permet de caractériser la rugosité de la surface depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle quasi-nanoscopique.

#### 3.4.4. Microscopie interférométrique

Un microscope optique 3D (Coutour GT de la marque Bruker dont le principe de mesure est basé sur l'interférométrie) est utilisé pour caractériser la rugosité de la surface. En première approche le paramètre  $R_t$  correspondant à la rugosité totale définie par la différence entre la hauteur maximale et la hauteur minimale est utilisé pour quantifier cette rugosité.

#### 3.4.5. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette technique permet de déterminer la concentration relative des éléments présents en surface dans une zone formée par un volume de plusieurs centaines de micromètres de largeur (900  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  ou 200  $\mu\text{m}$ ) sur une profondeur d'environ 10 nm. Tous les éléments exceptés l'hydrogène et l'hélium sont détectés. De plus, le degré d'oxydation des espèces peut être déterminé.

L'incertitude relative de la mesure est de l'ordre de 10%. Les limites de détection sont de l'ordre de  $10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> [78].

### ▪ Principe

Le principe de la technique est décrit ci-après. L'échantillon est irradié avec des photons X d'énergie  $h\nu$  provoquant l'ionisation de ses atomes et l'émission d'électrons de cœur, les photoélectrons. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à l'éjection de l'électron de la matière, c'est l'énergie de liaison (EL) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (EC). Propulsés dans la matière, les électrons parcourent une distance, fonction de cette énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison ( $EL = h\nu - EC$ ), caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques. La profondeur d'analyse est fonction du libre parcours inélastique moyen des photoélectrons dans le matériau.

Le résultat d'une telle analyse est un spectre en énergie (énergie de liaison). Il permet de caractériser qualitativement l'extrême surface. Le traitement semi-quantitatif des données peut être réalisé en décomposant le spectre général en une somme de spectres élémentaires caractéristiques chacun d'un élément. Enfin, un bruit de fond continu est également observé et est dû aux pertes d'énergie inélastiques des électrons, il est traité.

Un spectromètre de type Thermofisher Escalab 250 xi est utilisé pour cette étude. La source de rayons X est de type Al-K $\alpha$  monochromatée avec une énergie incidente de 1486,6 eV. La puissance utilisée est de 20 mA x 15 kV soit 300 W pour une zone de 900  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont traités avec le logiciel Advantage. Le bruit de fond considéré est de type Shirley. L'analyse semi-quantitative est réalisée en corrigeant l'aire des pics considérés par les facteurs de sensibilité de Scofield.

### ▪ Application

En prenant exemple sur les résultats de l'analyse de la composition de la surface d'un acier 304L immergé pendant 840 h en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L 100°C, la partie suivante décrit la façon dont les spectres sont exploités dans ce travail.

Le spectre général obtenu (Figure 3. 8) montre que les éléments présents en surface sont : le fer, le chrome, le nickel, l'oxygène et le carbone. Ce dernier élément est associé à la pollution de la surface, il permet d'apprécier la qualité de la préparation de l'échantillon, et d'écarter les analyses effectuées sur des surfaces considérées comme trop polluées. D'autres éléments sont ici détectés (C, Cu, Ca, Zn). Ils ne sont pas observés sur toutes les éprouvettes et sont considérés comme de la pollution surfacique. Ils ne sont pas retenus dans la quantification.

Les pics associés aux niveaux énergétiques 2p<sub>3/2</sub> du fer, du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène sont traités (Figure 3. 9).

Le pic du fer est décomposé sous la forme d'un pic asymétrique situé à  $707,1 \pm 0,3$  eV et d'un pic symétrique  $710,1 \pm 0,3$  eV attribués respectivement à du fer métallique et à du fer oxydé à

la valence III en accord avec les travaux de Biesinger et al. [79]. Cette recombinaison est proche de celle utilisée pour le spectre du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur [80].

En ce qui concerne la recombinaison du spectre du chrome, un premier pic à  $574,0 \pm 0,3$  eV est utilisé et attribué au chrome métallique. Trois pics sont ensuite utilisés pour caractériser le chrome trivalent à  $575,7 \pm 0,3$  eV,  $576,9 \pm 0,3$  eV et à  $578,3 \pm 0,3$  eV. La décomposition en 3 pics du chrome trivalent est utilisée par Marchetti pour la caractérisation du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur [81]. D'un échantillon à l'autre, le ratio des hauteurs entre les 3 pics de Cr(III) est maintenu constant. La complexité du pic du Cr(III) s'explique par l'existence de structures multiples, appelés multiplets de spin et associées aux interactions d'échanges entre le trou laissé par le photoélectron émis et des électrons désappariés. La résolution en énergie des spectres obtenus ne permettant pas de caractériser la multiplicité des états énergétiques finaux [82, 83], il est nécessaire de trouver un compromis sur le nombre de pics à introduire. Il est à noter que Biesinger et al. proposent une décomposition comprenant de 3 à 5 pics [79].

Le pic du nickel à  $852,8 \pm 0,3$  eV n'est pas décomposé. Etant donné son énergie de liaison et la structure satellisée (présence d'un pic de plus faible intensité à plus haute énergie) correspond à un état métallique [84]. Le nickel sous une forme oxydée n'a pas été détecté dans la couche ou en quantité trop faible pour être significative.

La recombinaison du spectre O 1s de l'oxygène est complexe car il existe une multitude de formes d'oxygène (oxygène du réseau de l'oxyde, OH d'un hydroxyde, OH adsorbé, contamination organique). La quantification à partir du pic d'oxygène peut donc être source d'erreur. Toutefois, il est choisi de recombinaison le spectre élémentaire en deux pics distincts. Le pic à  $530,2 \pm 0,3$  eV peut être utilisé pour caractériser la stœchiométrie de la couche d'oxyde sur la base des travaux de Biesinger [79]. Le second pic n'est pas exploité. Comme pour la recombinaison du spectre élémentaire du Cr(III), pour la recombinaison du spectre de l'oxygène, d'un échantillon à l'autre, le ratio des hauteurs entre les 2 pics est maintenu constant.



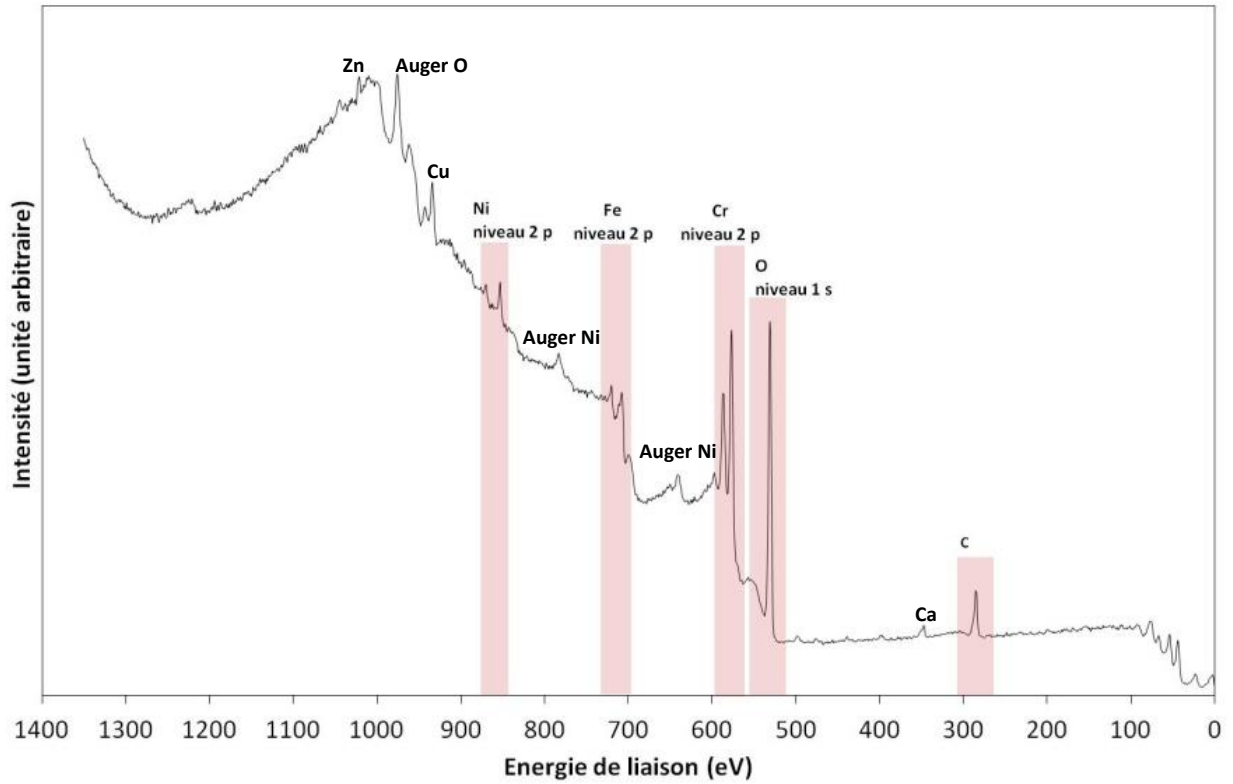
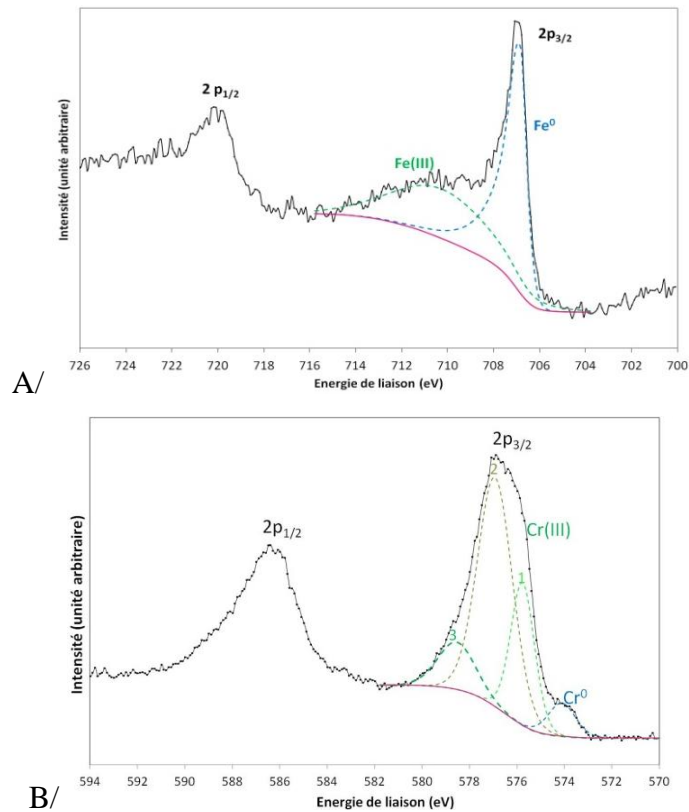


Figure 3.8 – *spectre général en énergie de liaison des électrons obtenu par XPS – acier 304L après 840 h d’immersion en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L et à  $100^\circ\text{C}$*



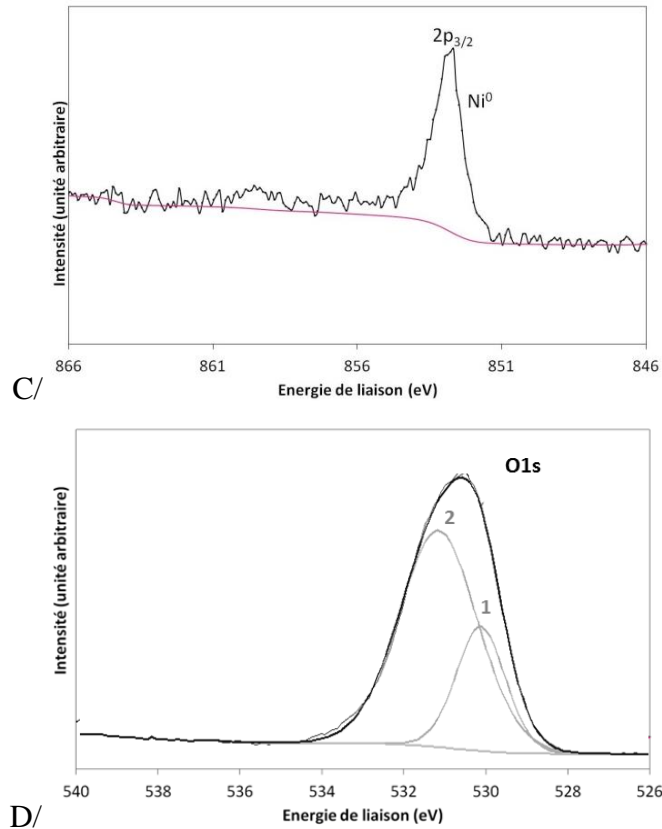


Figure 3.9 – Spectres élémentaires de Fe (A), Cr (B), Ni (C) et O (D) obtenus par XPS et décomposition associées – acier 304L après 840 h d’immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

A partir de l’aire sous les pics, la composition du volume analysé par XPS peut être estimée. Le résultat est fourni par le logiciel Advantage en % atomique d’un élément par rapport à la somme de tous les éléments pris dans la quantification. Des espèces oxydées considérés comme appartenant à une couche d’oxyde en extrême surface et des espèces métalliques appartenant à la zone de métal sous-jacent sont détectés.

Les éléments oxydés détectés sont le Fe(III) et le Cr(III). La concentration relative du fer et du chrome dans la couche d’oxyde est donnée par la relation suivante :

$$[M_{ox}] = \frac{M_{ox}}{Cr_{ox} + Fe_{ox}} \quad (E3.9)$$

où,  $[M_{ox}]$  correspond à la concentration relative (en % atomique) de l’élément M (Fe ou Cr) dans l’oxyde et  $M_{ox}$  correspond à la concentration (en % atomique) de l’élément par rapport à l’ensemble des éléments pris dans la quantification et fournie par le logiciel.

Le pic à  $530,2 \pm 0,3$  eV de l’oxygène est utilisé caractériser la stœchiométrie de l’oxyde. Toutefois aucune précaution particulière n’est prise pour contrôler l’oxydation atmosphérique due au transfert de l’échantillon entre le réacteur et la chambre d’analyse. La stœchiométrie  $s$  est définie à partir de la concentration atomique d’oxygène dans le volume total analysé O, de la manière suivante :

$$s = \frac{O}{Cr_{ox} + Fe_{ox}} \quad (E3.10)$$

Les éléments métalliques détectés sont Fe, Cr et Ni. De même que pour la composition de la couche d'oxyde, la concentration relative (en % atomique) en fer, en chrome ou en nickel dans le métal sous-jacent est donnée par la relation suivante :

$$[M] = \frac{M}{Cr + Fe + Ni} \quad (\text{E3. 11})$$

où [M] correspond à la concentration relative (en % atomique) de l'élément Fe, Cr ou Ni dans le métal sous-jacent et M correspond à la concentration (en % atomique) de l'élément par rapport à l'ensemble des éléments pris dans la quantification et fournie par le logiciel.

### 3.4.6. Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL)

La spectroscopie de décharge luminescente permet d'estimer les concentrations des éléments présents en surface. L'alternance de périodes d'analyse et d'érosion de la surface par un faisceau d'ions argon est un moyen pour déterminer des profils de concentrations. L'instrument utilisé est le Profiler 2 de chez Horiba Scientific.

L'équipement de la SDL se compose d'une source à décharge luminescente couplée à un spectromètre optique et d'un système d'acquisition ultra rapide. L'échantillon à analyser constitue la cathode de la source. Une pression d'argon comprise entre 0,1 et 1 mbar est appliquée entre l'anode et la cathode. Une tension radio-fréquence, appliquée entre ces deux électrodes, permet l'ionisation du gaz plasmagène (argon). La décharge appliquée entre l'anode et la cathode provoque une érosion de la surface de la cathode (surface de l'échantillon) due au bombardement des ions  $Ar^+$ . La zone affectée par l'analyse est un disque de 3 mm de diamètre environ. Les atomes éjectés sont alors excités dans le plasma d'Argon, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'énergie caractéristique.

L'intensité  $I_{i\lambda}$  de chaque longueur d'onde  $\lambda$ , caractéristique d'un élément  $i$ , est ensuite mesurée ; cette intensité est fonction de la concentration  $C_i$  en élément  $i$  dans la matrice et des conditions d'analyse [85]:

$$I_{i\lambda} = k_{i\lambda} R_{i\lambda} Y_M I C_i \quad (\text{E3. 12})$$

Où  $k_{i\lambda}$  est un facteur instrumental qui caractérise l'efficacité de collection des photons de longueur d'onde  $\lambda$ ,  $R_{i\lambda}$  est le rendement d'émission de l'élément  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $Y_M$  est le rendement de pulvérisation de la matrice M et I est le courant de décharge.

Un rapport d'intensité entre les signaux mesurés et des signaux obtenus sur des étalons homogènes (de composition connue et voisine de l'échantillon analysé) permet d'éliminer la contribution de la vitesse d'érosion et donc d'accéder à la concentration de l'élément  $i$  [85-87].

Le résultat de l'analyse SDL est fourni en concentration des espèces par rapport à l'ensemble de la matière analysée. Pour plus de lisibilité, la concentration relative d'une espèce M (Fe, Cr et Ni) par rapport à la somme des espèces d'intérêt (Fe, Cr et Ni) est calculée de la manière suivante :

$$[M] = \frac{M}{Fe + Cr + Ni} \quad (\text{E3. 13})$$

L'axe vertical secondaire correspond, à la stœchiométrie de la couche d'oxyde. En première approche, elle est calculée en chaque point comme suit :

$$s = \frac{O}{Fe + Cr} \quad (\text{E3. 14})$$

En première approche pour faire des comparaisons entre profils, nous avons considéré que l'oxygène peut être analysé quantitativement. Toutefois aucune précaution n'a pu être prise pour contrôler l'oxydation atmosphérique due au transfert de l'échantillon entre le réacteur et la chambre d'analyse.

Les profils SDL sont présentés en fonction de la profondeur d'érosion. La profondeur d'érosion est estimée à partir de la profondeur du cratère mesurée au microscope optique 3D en fin d'analyse et en faisant l'hypothèse que la vitesse d'érosion est constante pendant toute la durée de l'érosion et homogène vis à vis des différents éléments.

### 3.4.7. Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) utilise un faisceau énergétique d'ions primaires (césium ou oxygène) pour analyser les matériaux. Sous l'action de ce faisceau, le matériau se pulvérise. Les ions ainsi formés (appelés ions secondaires) sont accélérés vers un spectromètre de masse où ils sont filtrés en énergie et en masse en fonction de leur rapport masse/charge. Il est ainsi possible d'obtenir une information élémentaire ou isotopique soit en profondeur (mode profilage) ou soit dans le plan de la surface de l'échantillon (mode imagerie). Tous les éléments de la classification périodique (y compris l'hydrogène) peuvent être analysés par SIMS. La sensibilité de la technique est très grande et conduit à d'excellentes limites de détection (de l'ordre du ppm voire du ppb suivant l'élément et les conditions d'analyse utilisées). L'instrument SC-Ultra, dédié à l'analyse en profondeur, permet par diminution de l'énergie d'impact d'obtenir une résolution en profondeur de 1 nm (dans le cas de l'analyse d'un échantillon sans rugosité initiale).

Pour notre étude, un instrument de type Cameca SC-Ultra a été utilisé en mode profilage en profondeur et sous bombardement césium pour caractériser la couche d'oxyde nanométrique formée sur l'acier austénitique. De façon à mieux visualiser cette couche, l'énergie d'impact a été réduite à 1 keV (optimisation de la résolution en profondeur). Au cours des mesures, un faisceau  $\text{Cs}^+$  focalisé est balayé sur une surface de 250 microns de côté. Seuls les ions secondaires provenant du centre de la zone balayée sur une zone d'un diamètre de 33 microns sont analysés. Les ions sont analysés sous forme de clusters  $\text{MCs}^+$  (où M représente Cr, Fe ou Ni) ou  $\text{MCs}^{2+}$  (où M représente H, C, N, O) de façon à éliminer l'effet de matrice. En l'absence d'échantillon standard, l'analyse est qualitative.

### 3.4.8. Microscopie électronique en transmission couplée à une analyse dispersive en énergie

Il s'agit d'effectuer des observations de la surface sur coupe transverse sur lame mince par microscopie électronique en transmission (TEM ou MET) et par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM).

Le principe de la microscopie électronique en transmission est de focaliser un faisceau d'électron sur la surface et d'analyser le faisceau transmis à travers la lame. Celle-ci est prélevée à cheval sur au moins deux grains adjacents puis affinée par amincissement ionique

(Focused Ion Beam). L'extraction est réalisée après déposition d'un film protecteur (un des échantillons analysés est recouvert d'oxyde de tungstène, les deux autres échantillons sont recouverts de carbone). L'amincissement FIB est effectué avec un FIB Strata 400S de FEI (Figure 3. 10). La lame obtenue mesure 10  $\mu\text{m}$  de long, 5  $\mu\text{m}$  de large pour une profondeur d'analyse d'environ 50 nm.

Les observations sont réalisées avec un microscope Tecnai G2 S-TWIN de 200kV équipé d'un système de détection EDX, d'un système d'observation en transmission STEM et d'un détecteur annulaire à grand angle en champ sombre HADDF (High Angle Annular Dark-Field). Avec l'instrument utilisé, la résolution du STEM est moins précise que celle du MET.

Les observations STEM sont couplées à une analyse dispersive en énergie X pour obtenir des profils de composition (largeur du faisceau de 1 nm). L'analyse en EDX consiste à caractériser le rayonnement X créé lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec la lame mince. Le résultat d'une telle analyse est un spectre en énergie. A partir de l'aire sous les pics élémentaires, la composition du volume analysé est déterminée.

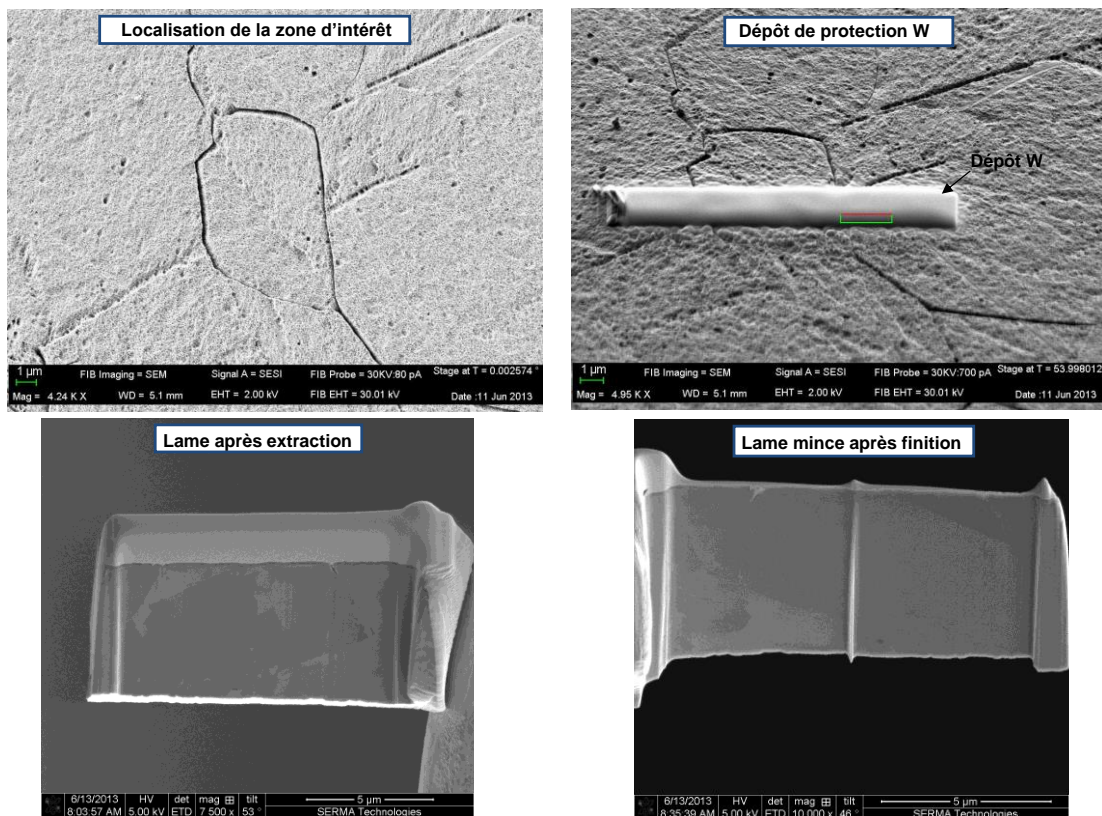


Figure 3. 10 – Principe de fabrication de la lame à partir des échantillons fournis

Le résultat de l'analyse EDX est fourni en concentration (en % atomique) des espèces par rapport à l'ensemble de la matière analysée. Pour plus de lisibilité, la concentration relative d'une espèce M (Fe, Cr et Ni) par rapport à la somme des espèces d'intérêt (Fe, Cr et Ni) est calculée à partir de la relation (E3. 13).

Pour les éprouvettes protégées par du carbone, le profil d'oxygène est calculé à partir de (E3. 14). En première approche, pour faire des comparaisons entre profils, nous avons considéré que l'oxygène peut être analysé quantitativement. Toutefois aucune précaution n'a pu être prise pour contrôler l'oxydation atmosphérique due au transfert de l'échantillon entre le réacteur et la chambre d'analyse.

### 3.4.9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est souvent utilisée pour étudier des interfaces électrolyte/électrode. Dans cette étude, les mesures d'impédance permettent d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour cela au cours d'essais de chronoampérométrie de longue durée (environ 100 h) menés avec un potentiostat VMP (Biologic), des mesures d'impédance sont effectuées tous les 4 heures (la durée totale pour obtenir un digramme dans les conditions choisies étant de 1 heure). La zone affectée par l'analyse est un disque de 10 mm de diamètre.

Pour mesurer l'impédance électrochimique du système, une perturbation sinusoïdale (de pulsation  $2\pi f$ ) est appliquée au signal en tension. L'impédance correspond au rapport entre le potentiel appliqué et le courant traversant la cellule électrochimique et est mesurée pour différentes fréquences  $f$  (8 mesures par décade entre  $10^{-3}$  et  $10^5$  Hz). L'impédance est un nombre complexe qui traduit la différence d'amplitude et le déphasage entre les deux signaux. Elle peut être représentée en coordonnées de Nyquist ( $-\text{Im}(Z)=f(\text{Re}(Z))$ ) ou de Bode (logarithme du module de  $Z$  et phase de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence), les deux types de représentation étant complémentaires. Avant les mesures, il est vérifié que l'amplitude du signal imposé n'est pas trop élevée et que la courbe  $i$  vs  $E$  est linéaire pour l'amplitude choisie (dans le domaine de potentiel affecté par la perturbation).

Des travaux ont reporté la possibilité d'estimer, dans certaines conditions et en faisant certaines hypothèses, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à partir des informations présentes sur le spectre d'impédance [88, 89]. Le principe de la mesure d'épaisseur est illustré à partir du diagramme d'impédance d'un échantillon polarisé à 0,9 V/ENH pendant 100 h (Figure 3. 11).

Le diagramme de Bode met en évidence deux constantes de temps. Or, il y a deux contributions au courant total : un courant d'oxydation du matériau associé notamment à la formation d'une couche d'oxyde et un courant de réduction du milieu. Dans le cas de l'acier martensitique en milieu chlorure [89], le domaine des hautes fréquences (HF) est associé au processus anodique. Après avoir vérifié que pour l'acier 304L en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ , les basses fréquences sont majoritairement associées au processus cathodique, il est fait l'hypothèse que les hautes fréquences sont, quant-à-elles, liées au processus anodique. Ce sont les HF qui sont analysées pour estimer l'épaisseur de la couche.

En HF, la pente du logarithme du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence est une droite dont la valeur absolue est différente de 1 (Figure 3. 12). Cette observation suggère l'existence d'une interface présentant un comportement capacitif non idéal. Le comportement CPE est associé à une distribution normale des constantes de temps dans le film et en particulier à une distribution de résistivité selon le Modèle Loi de Puissance [90].

En utilisant le modèle Loi de Puissance de résistivité à travers l'oxyde, l'épaisseur  $d$  de la couche peut être estimée conformément à la relation suivante :

$$d = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^\alpha}{Qg\rho_\delta^{(1-\alpha)}} \quad (\text{E3. 15})$$

où  $\varepsilon = 12$  est la constante diélectrique supposée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [91],  $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-14}$  F/cm la permittivité du vide.  $\alpha$  et  $Q$  ont été expérimentalement mesurées. La valeur de la

résistivité à l'interface métal/oxyde interface  $\rho_\delta$  est supposée être égale à  $450 \Omega \cdot \text{cm}$  [92] et  $g$  a été évalué numériquement et est une fonction de  $\alpha$  :  $g = 1 + 2.88 \left(\frac{1}{\alpha-1}\right)^{-2.375}$  [92].

La capacité effective de l'interface est systématiquement calculée, a posteriori, avec une formule dérivée du Modèle Loi de Puissance :  $C_{eff} = gQ(\rho_\delta \epsilon \epsilon_0)^{(1-\alpha)}$  [90].

Dans le cas de l'exemple présenté ici, on trouve une épaisseur de 3 nm et une capacité d'environ  $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  ce qui est conforme à une capacité de couche d'oxyde et qui est bien inférieure à la capacité de la double couche (quelques dizaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [73] ).

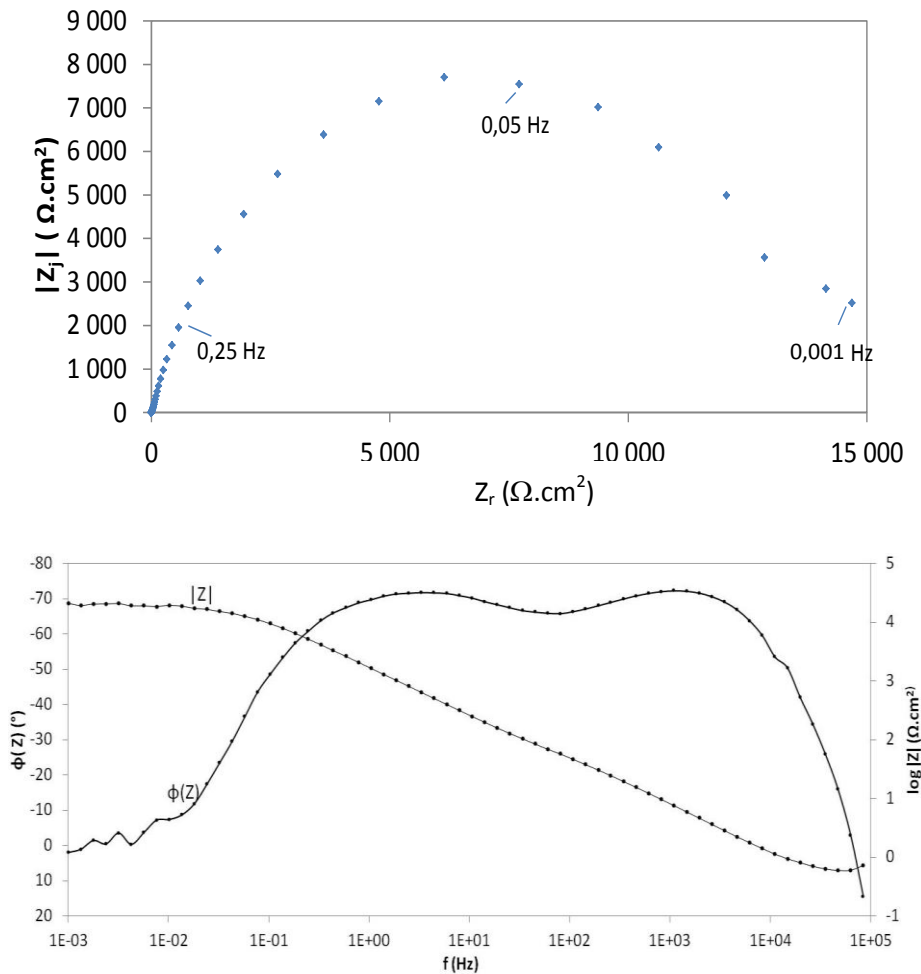


Figure 3. 11 – Spectre d'impédance en coordonnées de Nyquist et de Bode - acier 304L après 150 h de polarisation à 0,9 V/ENH

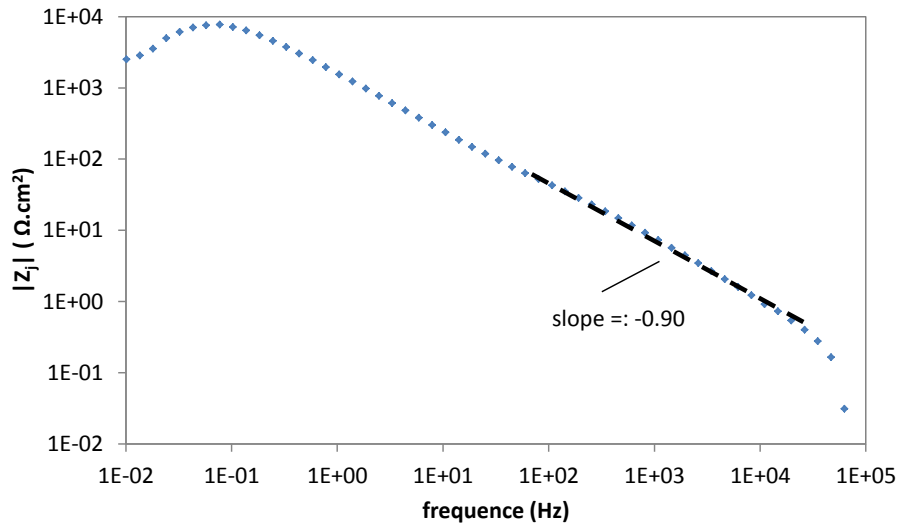


Figure 3. 12 - Détermination expérimentale du paramètre  $\alpha$  du CPE – acier 304L après 100 h de polarisation à 0,9 V/ENH en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L et à  $100^\circ\text{C}$

Dans cette partie, nous avons présenté le matériau, les essais et les différentes techniques que nous allons utiliser dans ce travail. Certains résultats expérimentaux préliminaires obtenus pour un acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud ont été présentés pour illustrer les techniques de caractérisation.



## Chapitre 4 : Etude de la cinétique d'oxydation à un potentiel du domaine passif

Dans les conditions de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, c'est-à-dire en milieu acide nitrique concentré et chaud, le potentiel de l'acier 304L se trouve dans le domaine passif. L'étude bibliographique montre que la faible valeur du courant d'oxydation dans le domaine passif est associée à l'existence d'une couche d'oxyde nanométrique formée en surface du matériau. La littérature fournit peu de résultats sur les propriétés de la couche formée sur acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud. Les propriétés de cette couche sont, par contre, mieux connues dans d'autres solutions acides (surtout sulfurique) notamment à faible concentration et à température ambiante.

**Le premier objectif de ce chapitre est de décrire la chimie de la couche d'oxyde formée dans des conditions de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé.** Nous avons donc choisi de caractériser la couche, par différentes techniques d'analyse, depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle nanoscopique, de manière à disposer d'une description à la fois exhaustive et consolidée. Les résultats obtenus sont présentés dans la première partie de ce chapitre.

Caractériser le système dans les conditions de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé nécessite également de s'assurer que les caractérisations réalisées après des durées relativement courtes en laboratoire sont représentatives des temps longs de corrosion dans le milieu industriel. De ce fait, l'étude de l'évolution du comportement en oxydation en fonction du temps est cruciale. Or, très peu de données ont été trouvées sur l'étude de la cinétique d'oxydation pour le système d'intérêt. Pour ces raisons, **la cinétique d'oxydation à un potentiel du domaine passif est caractérisée.** Afin d'étudier la cinétique d'oxydation de manière la plus complète possible, nous avons choisi de déterminer simultanément l'évolution de la chimie et de la morphologie de la surface de l'éprouvette, de sa perte de masse et de sa dissolution dans le milieu. L'ensemble des résultats est décrit dans la deuxième partie du chapitre.

Par ailleurs, il est nécessaire de vérifier que l'état initial de la surface n'engendre pas de biais sur les résultats obtenus. Or, l'influence possible de l'état de surface initial sur le comportement en oxydation n'a pas été étudiée à notre connaissance. De plus, il est montré que certains produits de corrosion (comme le fer III ou l'acide nitreux) accélèrent la corrosion. En première approximation, il semble que cette influence est liée à l'augmentation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique. Mais aucun résultat ne permet véritablement de trancher sur une possible influence de ces éléments également sur la cinétique d'oxydation du matériau. Pour ces raisons, **l'influence de l'état initial de la surface et de la présence en solution de  $Fe^{3+}$ , de  $Cr^{3+}$  et de l'acide nitreux, sur le courant d'oxydation et sur la chimie de la surface, sont étudiés.**

L'étude paramétrique (influence de la préparation de l'état initial et des produits de corrosion) est décrite dans la troisième partie.

## 1. Caractérisation de la surface après une immersion de longue durée dans des conditions représentatives du traitement-recyclage

L'objectif ici est de caractériser la surface d'un échantillon d'acier 304L après 840 h d'immersion en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$  à différentes échelles.

Au cours d'un essai d'immersion, le potentiel libre de l'acier est suivi. Il varie entre 0,8 V/ENH et 1 V/ENH. Cette variation est due à des phénomènes couplés complexes : l'oxydation du matériau et la réduction du milieu. A partir de l'estimation de la perte de masse du matériau (mesurée après différentes durées de corrosion), la vitesse de corrosion est déterminée. Elle est constante et faible de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

En fin d'essai la morphologie de la surface est caractérisée par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission. La composition de la surface et/ou l'épaisseur de la couche d'oxyde déterminés par XPS, SDL, SIMS et STEM associée à une analyse EDX.

A l'échelle microscopique, la morphologie de la surface est observée en vue de dessus au microscope optique (Figure 4. 1) et au microscope électronique à balayage (Figure 4. 2). L'observation au microscope optique de la surface, montre une surface globalement assombrie par rapport à l'état initial. De plus, une hétérogénéité de réactivité de la surface est observée à différents niveaux. La surface est caractérisée par une alternance de bandes plus ou moins sombres orientées dans la direction supposée du laminage (chapitre 3). De plus, les défauts de la surface, comme les rayures dues au polissage et en particulier, les joints de grains sont des sites préférentiels de corrosion. Les joints de macles sont dans l'ensemble moins marqués que les joints de grain. Tous les joints de grain ne sont pas attaqués de la même manière, ceci est dû à une possible influence de l'orientation des grains adjacents (Figure 4. 2 – C et D). Au niveau du grain, une hétérogénéité de réactivité est mise en évidence puisque tous les grains ne présentent pas la même coloration sur les observations au microscope optique (Figure 4. 1). Cette observation est à rapprocher des observations MEB réalisées à plus fort grandissement (Figure 4. 2 – B), qui montrent une attaque différente de certains grains par rapport à d'autres. De plus, des piqûres, de taille microscopique, sont également observées dans les grains (encadrées en bleu) ou au niveau des joints de grains (encadrées en jaune) (Figure 4. 2 – A) et peuvent être causées par la dissolution préférentielle d'inclusions ou de précipités. La rugosité développée lors de l'immersion est bien mise en évidence par la comparaison entre les observations au microscope optique 3D réalisée après polissage (annexe 5 p.147) et après immersion en milieu acide nitrique (Figure 4. 3). Après immersion, la rugosité totale  $R_t$  (différence entre la hauteur maximale et la hauteur minimale) est égale à 0,472  $\mu\text{m}$ , ce qui est 4 fois plus élevé que la rugosité de la surface à l'état initial.

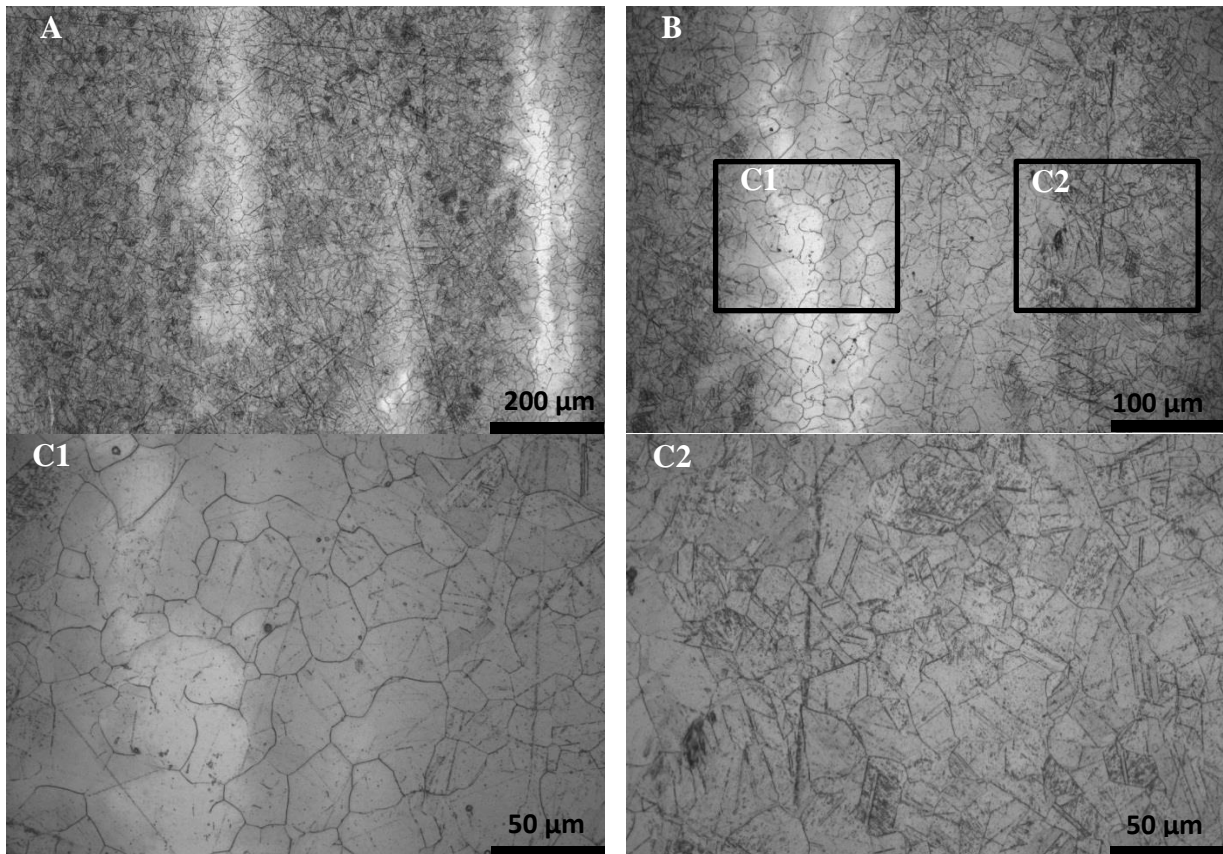


Figure 4. 1 – Observations au microscope optique à différents grossissements de la surface d’un acier 304L après 840 h d’immersion en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L et à  $100^\circ\text{C}$

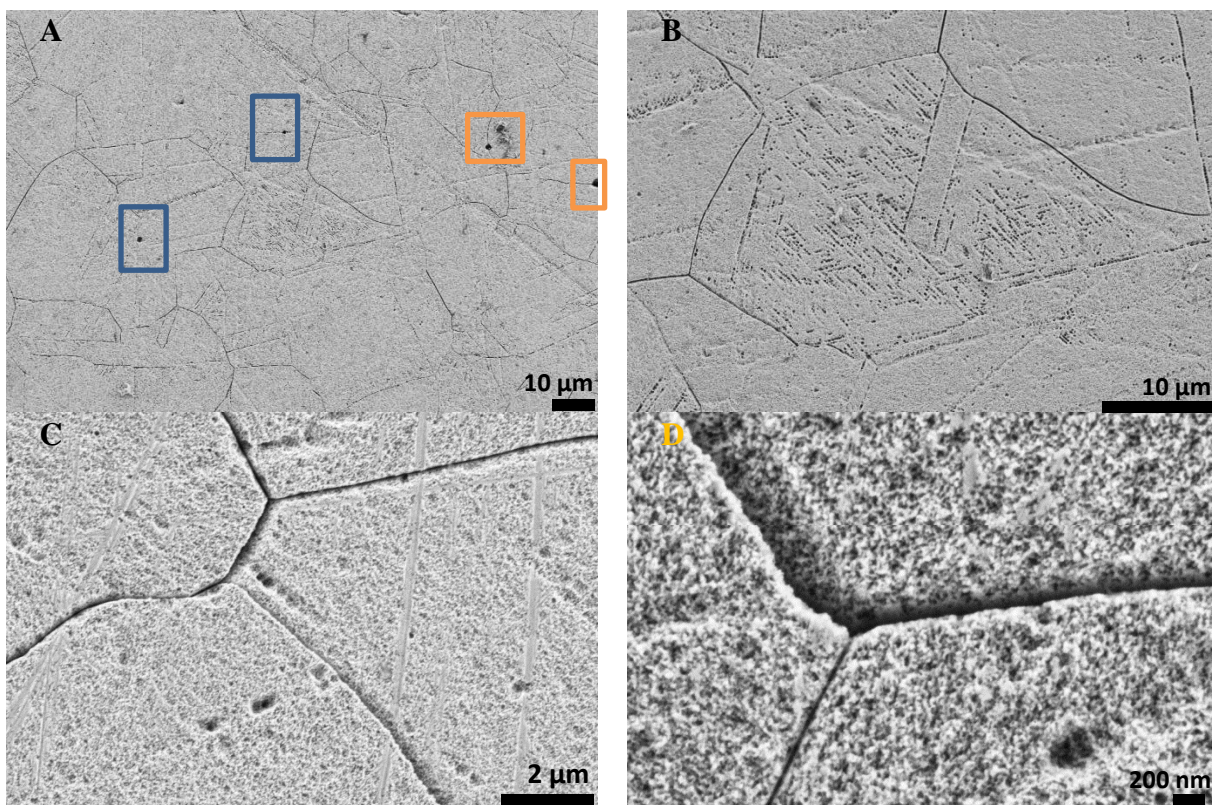


Figure 4. 2 – Observations par MEB de la surface d’un acier 304L après 840 h d’immersion en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L et à  $100^\circ\text{C}$



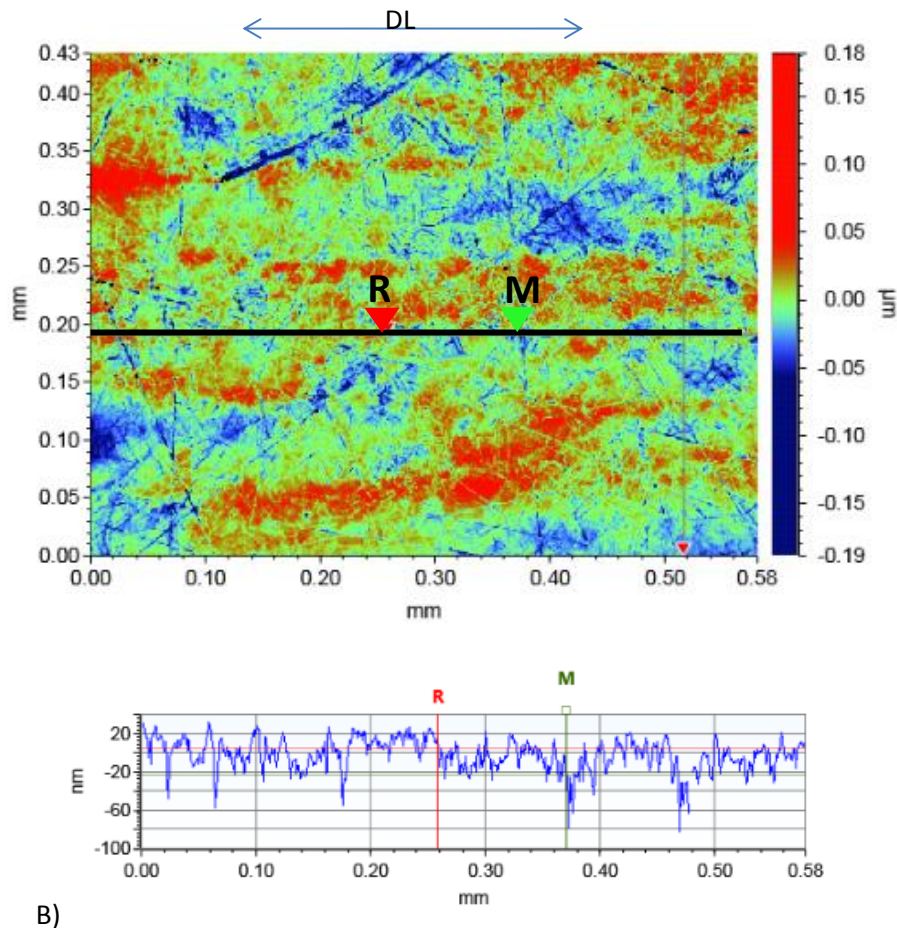


Figure 4. 3 – Surface caractérisée par microscopie optique 3 D d'un acier 304L après 840 h d'immersion en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L (A) et à  $100^\circ\text{C}$  et profil de rugosité associé (B)

A l'échelle microscopique, la composition de la surface est déterminée par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X. Cette technique permet de caractériser la composition chimique dans un volume ( $900\ \mu\text{m}$  de largeur sur  $10\ \text{nm}$  de profondeur) et de détecter toutes les espèces présentes (et leur degré d'oxydation).

Comme cela est décrit dans le chapitre 3, l'analyse montre l'existence de fer et de chrome à la valence III qui appartiennent à une couche d'oxyde formée en surface du matériau. Cette couche présente une épaisseur inférieure à  $10\ \text{nm}$  puisque les éléments du métal sous-jacent sont également détectés lors de l'analyse. La couche d'oxyde est riche en Cr (94%) et contient peu de Fe(III) (6 %) (Figure 4. 4).

La composition du métal sous-jacent est modifiée par rapport à la composition de la matrice métallique : un enrichissement relatif en Ni y est observé.

De plus, la stœchiométrie de la couche peut être estimée, en première approche, à partir du ratio entre la concentration en % atomique d'oxygène et la somme des concentrations en % atomique des éléments oxydés. La couche d'oxyde a une stœchiométrie compatible avec un oxyde mixte de type  $(\text{Cr/Fe})_2\text{O}_3$ .

Enfin, compte tenu de largeur de la zone d'analyse ( $900\ \mu\text{m}$ ) et de la reproductibilité des résultats d'XPS, il est montré que la composition chimique de la couche est uniforme en surface du matériau à l'échelle millimétrique. En effet, les résultats des sept analyses réalisées en différents points sont similaires les uns aux autres (écart-types par rapport à la moyenne calculés peu significatifs par rapport à l'incertitude sur la mesure estimée de 10 %).

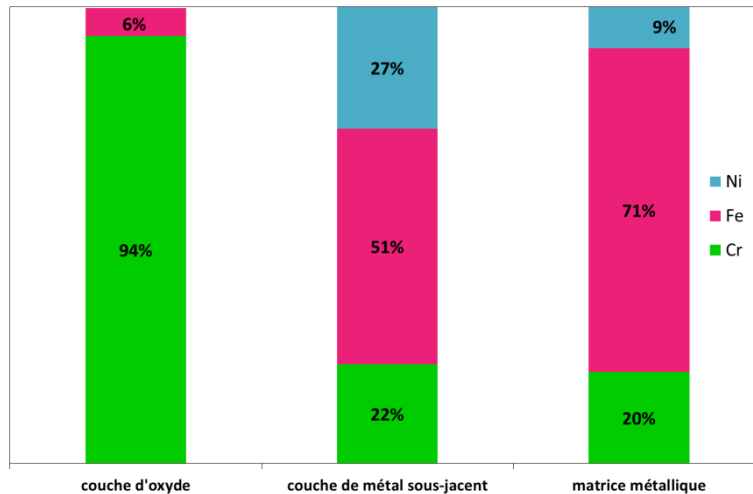


Figure 4. 4 – Composition (% atomique) de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent par rapport à la composition de la matrice métallique – X PS –acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

Des profils de composition des espèces sont ensuite réalisés à l'échelle microscopique par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) (Figure 4. 5) et par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) (Figure 4. 7). La première technique permet de détecter l'ensemble des espèces présentes sauf l'hydrogène et les espèces présentes à l'état de trace. Pour l'analyse SIMS, il est nécessaire de cibler les éléments à doser et le spectromètre peut détecter les espèces présentes à l'état de trace et les éléments légers comme l'hydrogène.

Sur les 5 premiers nanomètres, un enrichissement en oxygène est observé et atteste de l'existence d'une couche d'oxyde en extrême surface. Cette couche est riche en Cr et présente de faibles concentrations en Fe et en Ni. Des enrichissements relatifs en Cr et en Ni sont observés sur les 20 nm suivants (dans le métal sous-jacent à la couche d'oxyde), aux dépens du Fe. Au-delà, la composition tend vers celle de la matrice métallique. Le profil d'oxygène est caractérisé par un plateau sur quelques nanomètres, la stoechiométrie  $s$  (définie dans le chapitre 1) est environ égale à 1,4. Cette valeur est en accord avec le résultat de l'analyse XPS et plaide en faveur d'une stoechiométrie compatible avec celle d'un oxyde mixte (Fe/Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figure 4. 6 montre le profil de l'hydrogène. En extrême surface, la présence d'hydrogène peut être due à de la pollution. Toutefois, un pic d'hydrogène est observé au-delà de 10 nm laissant supposer la présence d'hydrogène sous la couche d'oxyde. Dans la littérature, la présence d'une couche d'hydrogène surplombant la couche d'oxyde est reportée [24]. L'existence d'un pic d'hydrogène sous la couche d'oxyde n'est, par contre, pas rapportée, à notre connaissance.

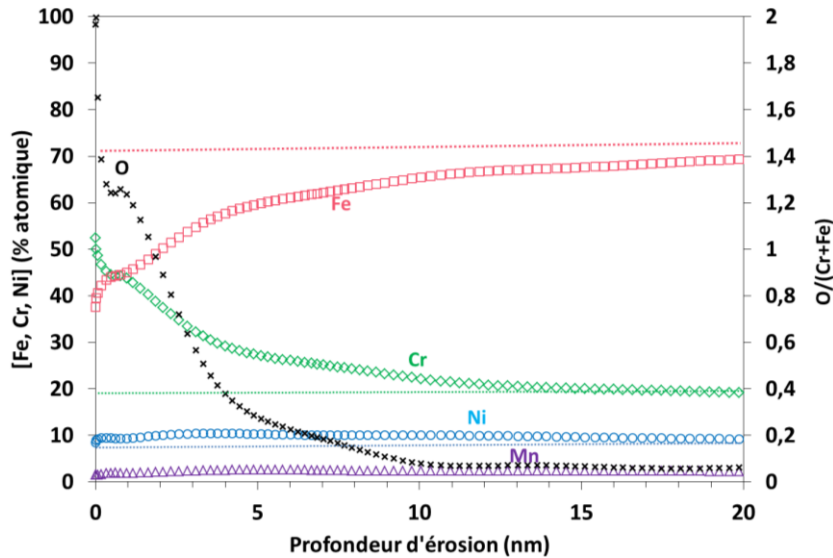


Figure 4. 5 – Profils de composition en Fe, Cr, Ni et Mn et profil d'oxygène associé en fonction de la profondeur d'érosion – SDL – acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

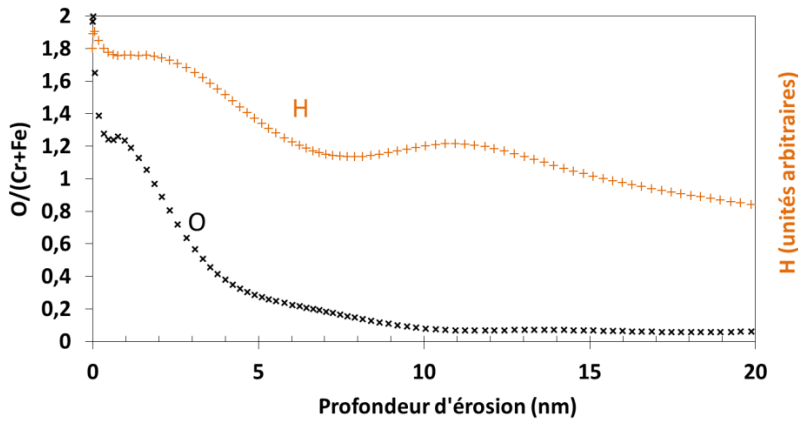


Figure 4. 6 – Profils de l'oxygène et de l'hydrogène – analyse SDL – acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

Les profils SIMS de composition en Fe, Cr, Ni, O, N et H sont présentés en intensité du signal (en unités arbitraires) en fonction de la profondeur d'érosion (Figure 4. 7).

A partir de 25 nm, les profils du Fe, du Cr et du Ni étant stables, on considère que la matrice métallique est atteinte. Sur les 25 premiers nm, une décroissance du profil d'oxygène est observée : sur les 3 premiers nm, cette décroissance est forte et est atténuée sur les nm suivants. Elle montre à nouveau l'existence d'une couche d'oxyde de l'ordre de 2 à 4 nm. Les intensités des signaux en Cr, en Fe et en Ni laissent supposer que la quantité totale d'éléments Cr, Fe et Ni au sein de la couche est inférieure à la quantité d'éléments dans la matrice métallique et peut s'expliquer par le changement de nature du matériau qui passe d'un état métallique dense à un état oxydé (présence d'atomes d'oxygène et de défaut) moins dense que l'état métallique. Dans les premiers nanomètres, l'intensité du signal du Cr est supérieure à celle du Fe. Cela montre que dans la couche d'oxyde la quantité d'atomes de chrome est supérieure à la quantité d'atomes de Fe : ceci est compatible avec un enrichissement relatif en Cr dans la couche. On estime qu'à partir de 16 nm la matrice métallique est atteinte. Entre 5 et 16 nm aucun enrichissement n'est constaté. Par conséquent, l'enrichissement en Ni dans le métal sous-jacent observé dans les analyses précédentes n'est pas un enrichissement réel, mais plutôt la conséquence de l'appauvrissement en Cr et en Fe dans le métal sous-jacent. En ce qui concerne le profil de l'hydrogène, un enrichissement est remarqué en extrême surface suivi d'une décroissance (reproductible) de l'intensité du signal puis d'un nouvel

enrichissement (Figure 4. 8), conformément aux résultats de la SDL. On observe de plus un pic d'azote. L'azote présent en extrême surface peut être de la pollution, toutefois il semble présent sous la couche d'oxyde et lié à la fois à l'oxygène et à l'hydrogène. L'azote et l'hydrogène pourraient provenir du milieu acide nitrique.

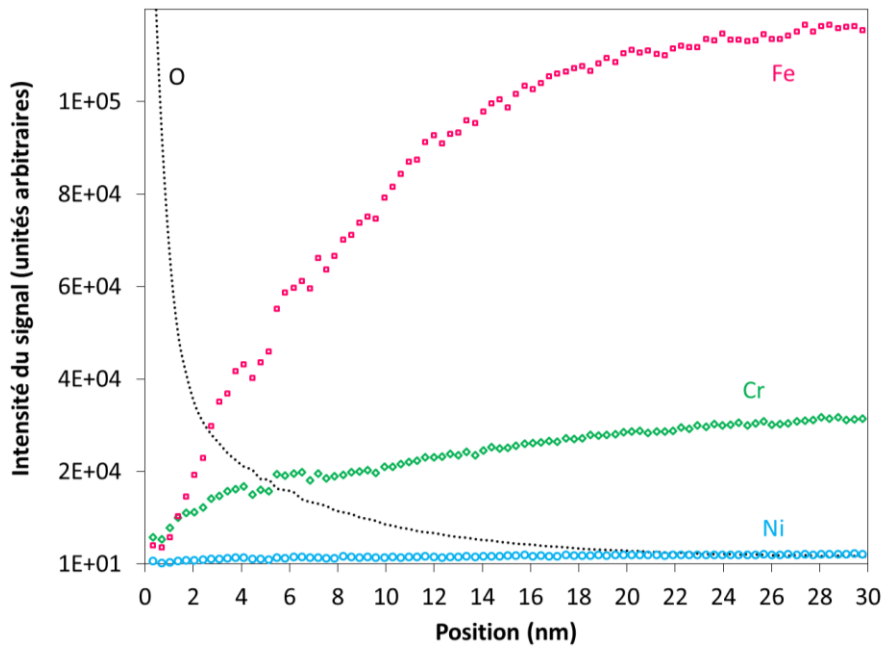


Figure 4. 7 – Profils de composition en Fe, Cr, Ni, O en fonction de la profondeur d'érosion – SIMS – acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

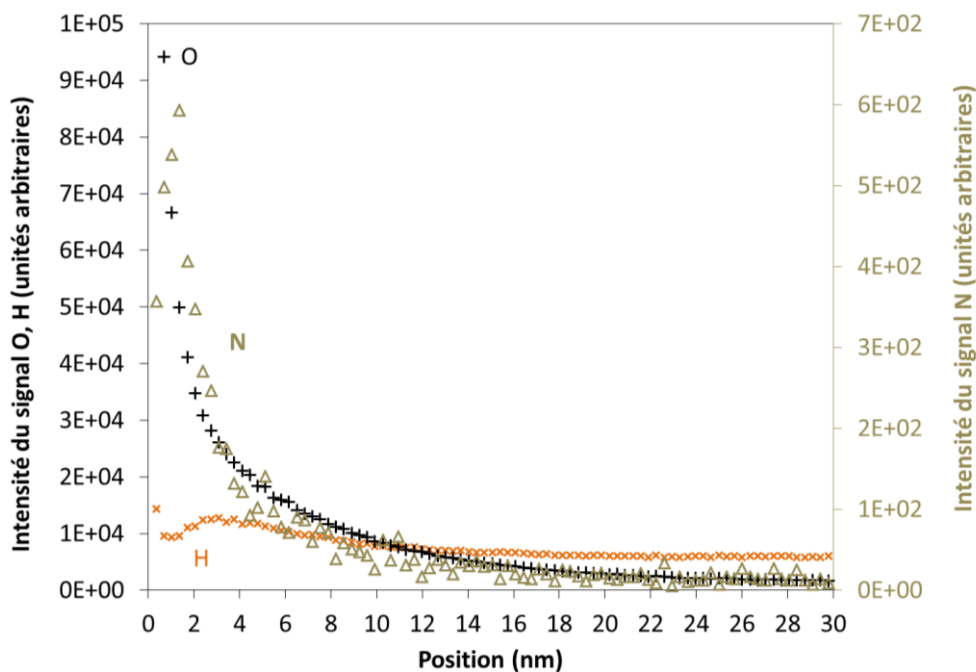


Figure 4. 8 – Profils de composition en H et N en fonction de la profondeur d'érosion – SIMS – acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

La surface de l'échantillon est observée à l'échelle locale sur coupe transverse par MET (Figure 4. 9 – A). Le métal est surmonté d'un film protecteur d'oxyde de tungstène déposé en surface pour l'amincissement FIB. Conformément aux observations réalisées à fort

grandissement au MEB (Figure 4. 2), la surface observée est relativement accidentée à l'échelle nanométrique et présente une rugosité notable. Cette rugosité est possiblement due à une dissolution non uniforme discutée précédemment. On note que les conditions d'analyse n'ont pas permis d'effectuer des observations à de plus forts grandissements sur cette zone.

Les résultats de l'analyse EDX sont présentés en Figure 4. 9 – B en concentration de Fe, Cr et Ni (en % atomique rapportée à la composition totale en Fe, Cr et Ni), le profil d'oxygène est quant à lui porté sur l'axe secondaire (en unités arbitraires). Le profil d'oxygène n'est pas quantitatif car la réponse en oxygène provient du cumul de la couche d'oxyde de tungstène et de la couche d'oxyde formée sur l'acier. Il est à noter que la superposition du profil de tungstène (non montré pour faciliter la lecture des graphes) ne permet pas d'identifier distinctement la frontière entre la couche d'oxyde de tungstène et la couche d'oxyde formée sur l'acier 304L. Le profil de composition commence à partir de l'endroit où la couche d'oxyde est supposée être détectée (présence d'oxygène et enrichissement en chrome). La couche d'oxyde mesure de l'ordre de 3 à 4 nm. Conformément aux analyses précédentes, les analyses en EDX montre que cette couche est enrichie en chrome par rapport au fer et du nickel est également détecté. Le métal sous-jacent est quand-à-lui enrichi en nickel au détriment du fer sur environ 5 nm.

Des analyses donnant des résultats similaires ont été réalisées en d'autres points de la surface. La dispersion des résultats peut être attribuée à l'incertitude sur la mesure (due notamment au fait que la lame mesure environ 50 nm de profondeur et que la surface est rugueuse).

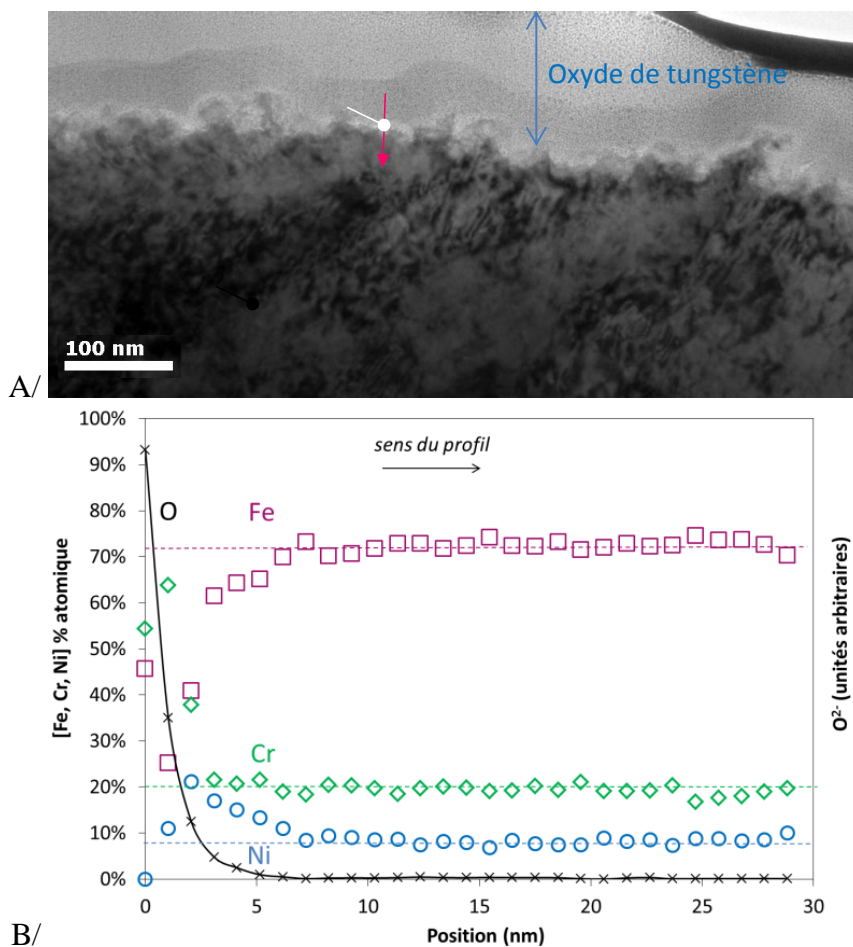


Figure 4. 9 : observation par MET d'une coupe transverse de la surface (A) et profils de composition des espèces associés - acier 304L après 840 h d'immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C



L'attaque préférentielle des joints de grain, mise en évidence sur les micrographies optiques, est montrée au niveau d'un joint de grain sur la Figure 4. 10 – A. Le profil de composition associé est analysé depuis un grain jusqu'au second grain en passant par une zone dissoute au niveau du joint de grain remplie d'oxyde de tungstène (Figure 4. 10 – B). Sur chacune des parois 1 et 2, un pic de chrome associé à un pic d'oxygène sont observés (attribués à la fois à la présence de la couche d'oxyde de tungstène et à la couche d'oxyde formée). Cette observation montre l'existence d'une couche d'oxyde sur les surfaces nouvellement créées au niveau des grains après dissolution du joint de grain. Toutefois, contrairement aux résultats observés en surface, sur chacune des deux parois, la concentration relative en chrome par rapport au fer dans la couche d'oxyde est inférieure à la concentration en chrome dans la couche formée en surface des grains. Il peut y avoir deux raisons à cela. La surface n'est pas parfaitement plane et la lame présente une certaine épaisseur, l'analyse prend donc en compte des éléments présents dans la couche d'oxyde et éventuellement des éléments détectés devant ou derrière cette couche. Cette observation pourrait également résulter du fait de l'évolution de la composition de la couche d'oxyde en fonction du temps. En effet, il est possible que la couche formée sur les sillons soit plus récente que la couche présente en extrême surface de la lame. Un enrichissement relatif en chrome par rapport au fer dans la couche en fonction du temps peut expliquer que la concentration relative en Cr dans la couche sur les sillons est supérieure à celle en surface des grains. Cet enrichissement est dû à une dissolution préférentielle du fer pendant les premières minutes de corrosion [22, 23].

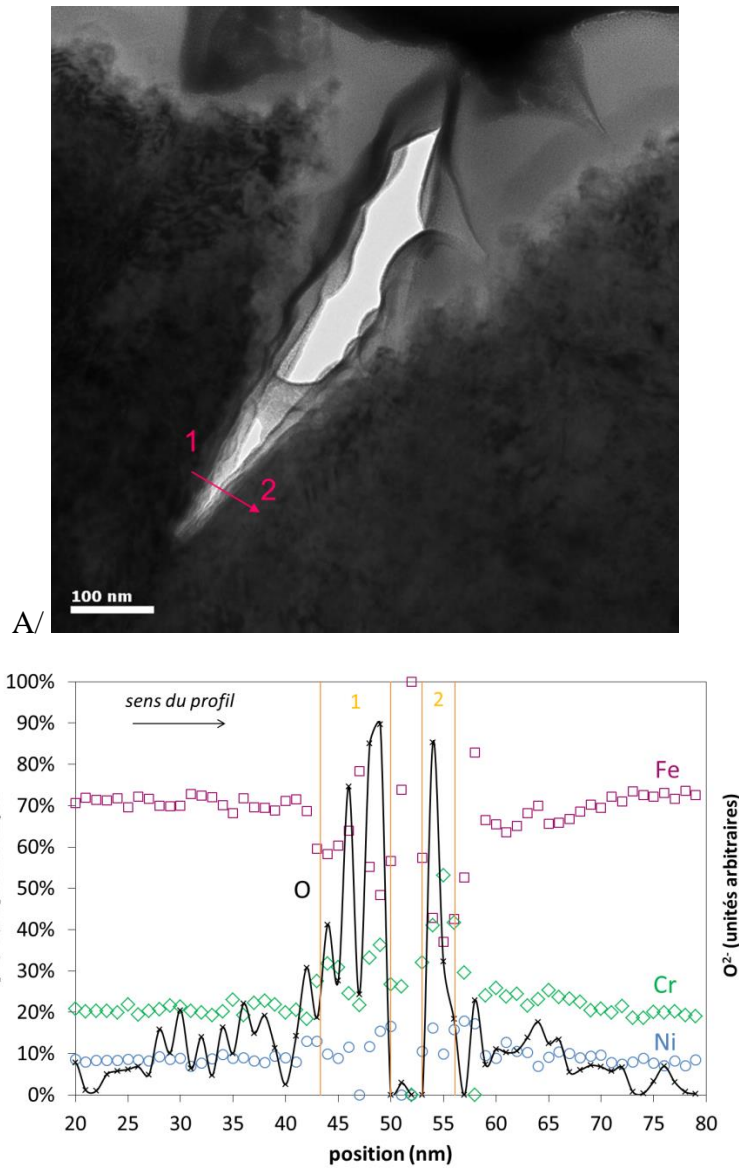


Figure 4. 10 – observation MET (A) et profil de composition des espèces associé au niveau d’un joint de grain- acier 304L après 840 h d’immersion en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C

## 2. Cinétique d’oxydation sous polarisation dans le domaine passif

Le paragraphe précédent décrit la surface de l’acier formée après une immersion de longue durée dans des conditions représentatives du traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. Dans cette partie, il est proposé d’étudier l’évolution de la cinétique d’oxydation sous polarisation à un potentiel du domaine passif. Le potentiel de polarisation choisi est de 0,9 V/ENH qui est un potentiel proche du potentiel libre du matériau.

Nous avons décidé de caractériser l’oxydation en décrivant simultanément la perte de masse et l’évolution de la morphologie de la surface en fonction de la durée de la polarisation. En parallèle, l’analyse de la concentration des espèces dissoutes permet de caractériser la dissolution de la surface. De plus, l’évolution de la composition de la surface et l’évolution de l’épaisseur de la couche d’oxyde sont étudiées en fonction du temps.

## 2.1. Etude de l'évolution de la perte de masse et de la morphologie de la surface en fonction du temps

A 0,9 V/ENH, la densité de courant totale moyenne mesurée au cours de trois essais distincts est faible et sa valeur absolue est de l'ordre de quelques  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le courant oscille entre des valeurs positives et négatives. Cette observation prouve que la contribution du courant de réduction au courant total ne doit pas être ignorée, comme cela est montré dans ce domaine de potentiel, en milieu acide nitrique 4 mol/L à 40°C [5].

La Figure 4. 11 présente l'épaisseur moyenne dissoute cumulée estimée à partir de la mesure de la perte de masse après différentes durées de polarisation lors de l'expérience de chronoampérométrie décrite précédemment. La courbe montre que durant les premières heures de polarisation, la vitesse de corrosion varie. Après environ 50 h de polarisation pour laquelle l'épaisseur de métal dissous est d'environ 50 nm, la dissolution du matériau atteint un régime pseudo-stationnaire durant lequel la vitesse de dissolution est faible (de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{m}/\text{an}$ ).

On note qu'ici l'incertitude relative sur la pente  $\Delta i$  (en rouge) est calculée à partir de l'erreur-type  $\sigma_{\text{pente}}$  sur la valeur moyenne de la pente fournie par la fonction droitereg d'Excel :

$$\Delta i = 2 \sigma_{\text{pente}} \quad \text{E4. 1}$$

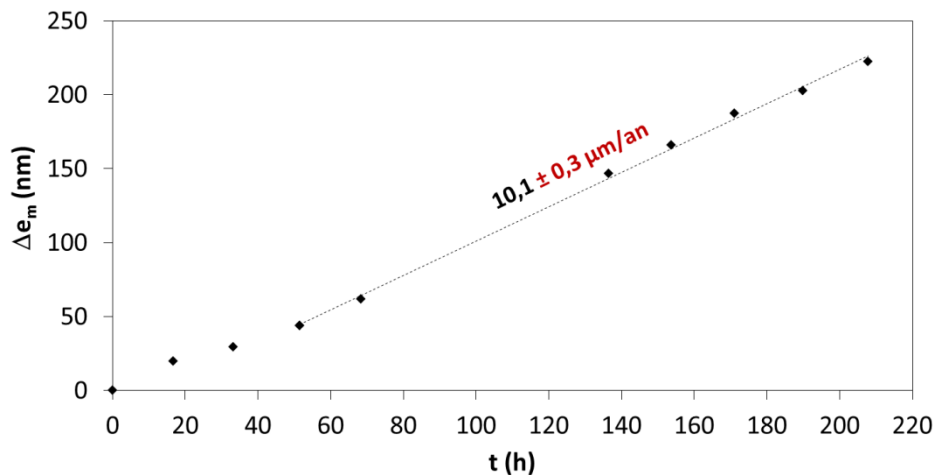


Figure 4. 11 – Evolution de l'épaisseur de métal dissout déduite de la perte de masse ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L – 100°C)

La reproductibilité des mesures de perte de masse est étudiée à partir de trois essais distincts menés en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à 100°C (Figure 4. 12). Dans les trois cas, le régime pseudo-stationnaire de perte de masse s'établit après environ 50 h de polarisation. A l'état stationnaire, la vitesse moyenne de perte de masse  $\langle V_m \rangle$  est de  $12,4 \pm 4,1 \mu\text{m}/\text{an}$ . Elle est calculée à partir des vitesses  $V_{m,i}$  obtenues au cours de chaque essai  $i$ . L'incertitude sur la vitesse moyenne  $\Delta V$  est calculée à partir de l'écart-type  $\sigma$  des résultats sur la moyenne :

$$\langle V_m \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{m,i} \quad \text{E4. 2}$$

$$\Delta V = \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{2}{\sqrt{n}} \sqrt{\langle V_{m,i}^2 \rangle - \langle V_m \rangle^2} \quad \text{E4. 3}$$

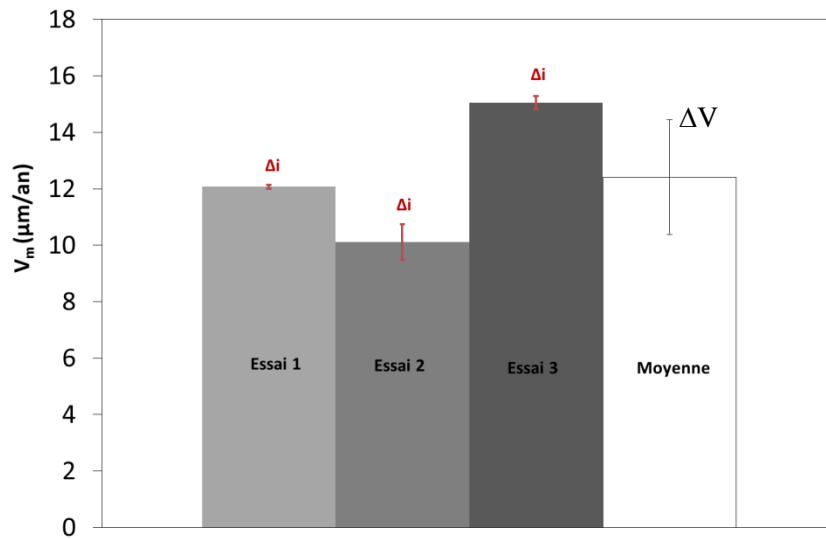


Figure 4. 12 – Vitesses de corrosion à l'état stationnaire estimées à partir de trois essais de perte de masse indépendants ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$ )

L'évolution de la morphologie de la surface est caractérisée au microscope optique pendant l'essai et les résultats sont présentés sur la Figure 4. 13. La morphologie de la surface est globalement la même que sur l'éprouvette immergée pendant 840 h dans des conditions représentatives du traitement-recyclage : la surface est globalement assombrie et des hétérogénéités de réactivité sont observées. En particulier, une attaque préférentielle des défauts et en particulier des joints de grain, et une attaque différente de certains grains sont mises en évidence.

En fonction de la durée de polarisation, un assombrissement progressif de la surface est constaté jusqu'à 70 h de polarisation, en témoigne la bande claire de quelques dizaines de micromètres présente jusqu'à 68 h de polarisation et dont une partie n'est plus observée pour des temps de polarisation plus long. A partir d'environ 70 h de polarisation cet assombrissement se stabilise. A l'état stationnaire, il est observé que l'assombrissement n'est pas uniformément distribué en surface : des bandes claires de quelques micromètres de largeur sont présentes. De plus, les défauts, en particulier les joints de grains et les joints de macles semblent demeurer des sites préférentiels de corrosion. Ceci prouve que la dissolution de la surface n'est pas uniforme en surface de l'échantillon.

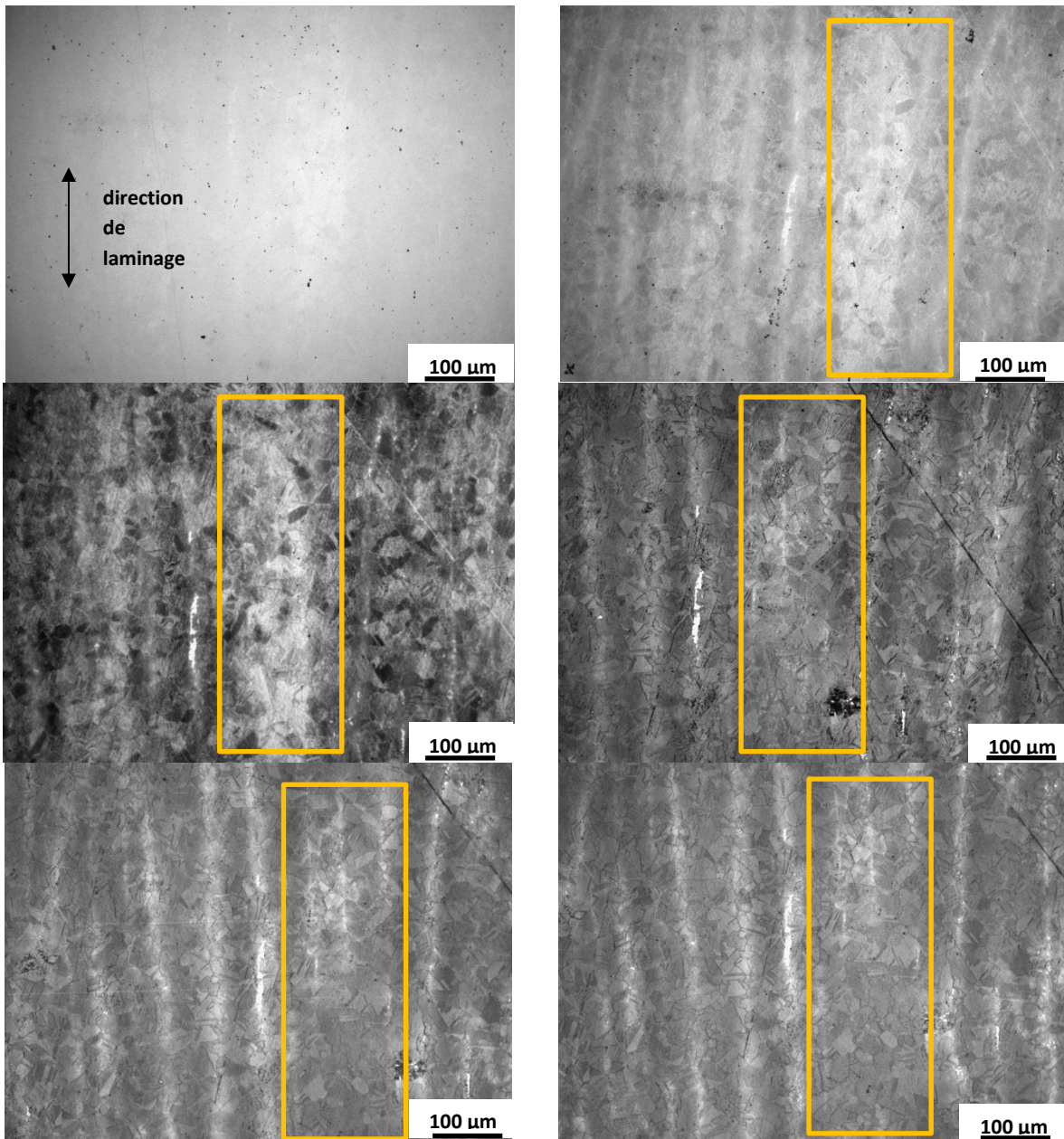


Figure 4. 13 – Evolution de la morphologie de la surface après différentes durées de polarisation (même échantillon) sous polarisation à 0,9 V/ENH – HNO<sub>3</sub> 4 mol/L – 100°C. T<sub>polarisation</sub> = 16 h, 52 h, 68 h, 137 h, 171 h, 208 h.

## 2.2. Etude de l'évolution de la dissolution en fonction du temps

Pour comprendre l'évolution de la perte de masse et de la morphologie de la surface, la composition du milieu est analysée. En particulier, l'évolution de la concentration des espèces dissoutes issues de l'acier est suivi par ICP-AES.

La Figure 4. 14 présente la concentration des éléments majoritaires de l'acier dissous (Fe, Cr, Ni et Mn) lors de deux expériences distinctes de chronoampérométrie à 0,9 V/ENH.

Les points à 1 h correspondent aux résultats des prélèvements à l'issue de l'étape de prétraitement pendant 1 h au potentiel libre. Une dissolution préférentielle du fer par rapport au chrome et au nickel peut être observée. Puis une dispersion des résultats pendant les

premières heures est remarquée. Dès 50 h de polarisation, les proportions des différentes espèces dissoutes sont constantes. Ce résultat est en bon accord avec l'existence d'un état pseudo-stationnaire de dissolution, décrit précédemment lors des mesures de perte de masse. La vitesse de dissolution (définie dans le chapitre 3) déduite de l'analyse de la concentration des espèces dissoutes est d'une dizaine de  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Ceci montre que la perte de masse est due à la dissolution des espèces dans le milieu. Il faut aussi noter qu'à l'état stationnaire, la proportion des espèces majoritaires dissoutes est égale à la proportion des espèces présentes dans la matrice métallique, ce qui indique une dissolution non sélective du matériau lorsque l'état quasi-stationnaire est atteint.

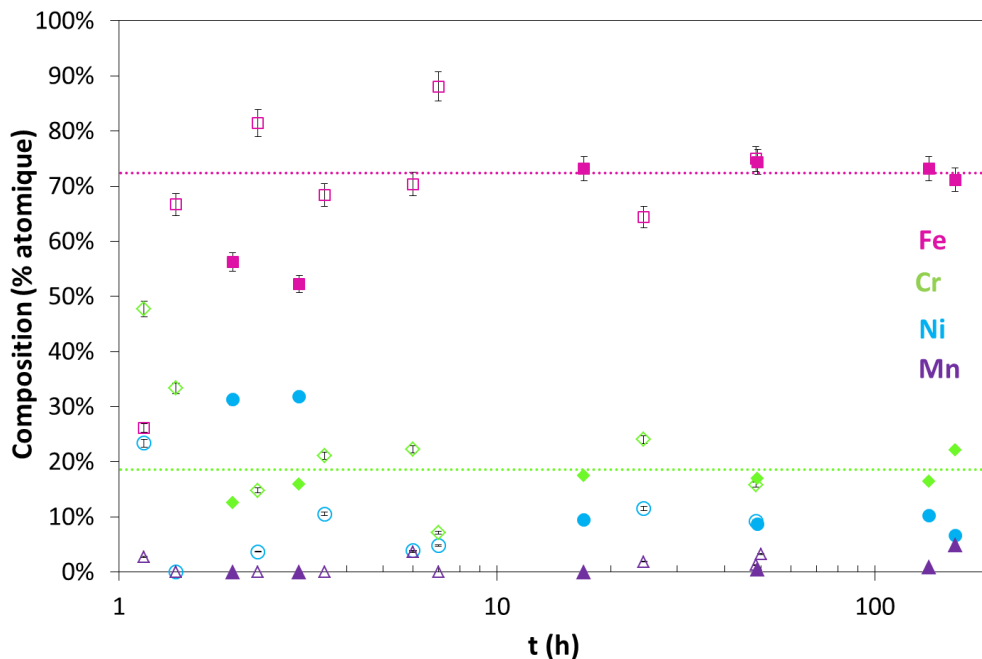


Figure 4. 14 – Evolution de la composition des espèces dissoutes en solution mesurée par ICP-AES au cours de deux essais indépendants de chronoampérométrie ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH} - \text{HNO}_3 \text{ 4 mol/L} - 100^\circ\text{C}$ ). Les points à 1 h correspondent aux résultats après 1 h de passivation à  $E_{\text{oc}}$ . Les lignes en pointillées correspondent à la composition de la matrice métallique. L'incertitude sur la mesure donnée par le fournisseur du spectromètre est de 3 %. Les symboles plein et les symboles vides correspondent aux deux essais distincts.

### 2.3. Etude de l'évolution de la composition de la surface et de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps

Pour compléter les résultats précédents, l'évolution de la composition de la surface et l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde sont étudiées.

L'évolution de la composition de la couche d'oxyde est présentée sur la Figure 4. 15. Dès la première heure d'immersion à potentiel libre, la proportion en Cr(III) dans la couche d'oxyde est très supérieure à celle en Cr dans la matrice métallique, ce qui suggère la formation de la couche d'oxyde protectrice (très riche en chrome) dès les premiers instants de corrosion (Figure 4. 15 – A). La composition de la couche, quant à elle, n'évolue pas significativement au cours du temps à ce potentiel. Ainsi après 100 heures de polarisation, la couche contient environ 90 % de Cr(III) et 10 % de Fe(III).

A partir de 17 h de polarisation 6 à 7 mesures ont été effectuées aléatoirement en différents points de la surface de l'échantillon. Etant donnés, le diamètre du spot d'analyse (environ 900  $\mu\text{m}$ ) et la faible dispersion des résultats sur la composition de la couche, on en déduit que la couche d'oxyde est homogène en composition et continue à la surface du matériau.



La composition du métal sous-jacent (Figure 4. 15 – B) est différente de la composition de la matrice métallique. Dès les premiers instants de polarisation, un enrichissement relatif en nickel est observé au dépend du fer alors que la teneur en chrome dans le métal sous-jacent est similaire à celle de la matrice métallique. Enfin, la composition du métal sous-jacent sondée n'évolue pas notablement pendant la polarisation.

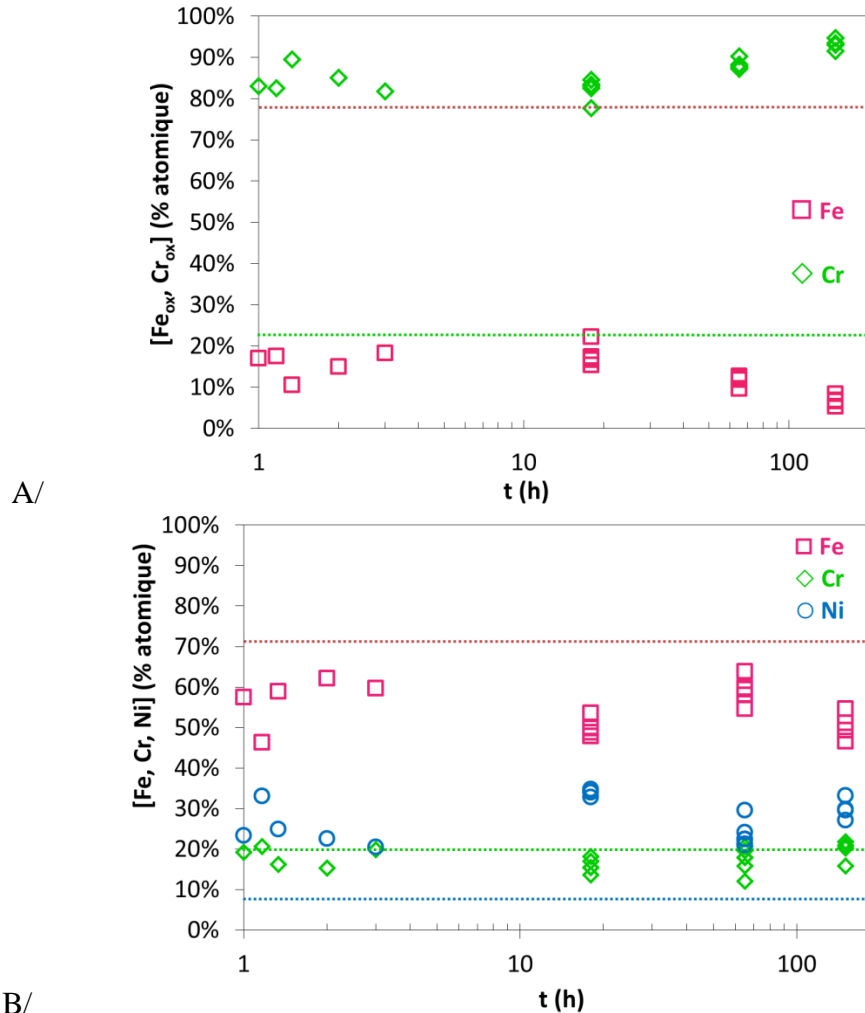


Figure 4. 15 – Evolution de la composition de la couche d'oxyde (A) et de la composition du métal sous-jacent (B) obtenues par analyses XPS. Acier 304 L – milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L – 100°C – E<sub>polarisation</sub> = 0,9 V/ENH. Lignes en pointillées : composition de la matrice métallique. Points à 1 h : résultats après 1 h de passivation à E<sub>oc</sub>.

La Figure 4. 16 montre que la stœchiométrie de la couche d'oxyde n'évolue pas avec le temps. Elle est toujours compatible avec un oxyde mixte de type (Fe/Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La dispersion des résultats est toutefois importante, ceci est dû au fait que l'exploitation du pic d'oxygène et en particulier sa quantification doit être discutée avec prudence, comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre 3.

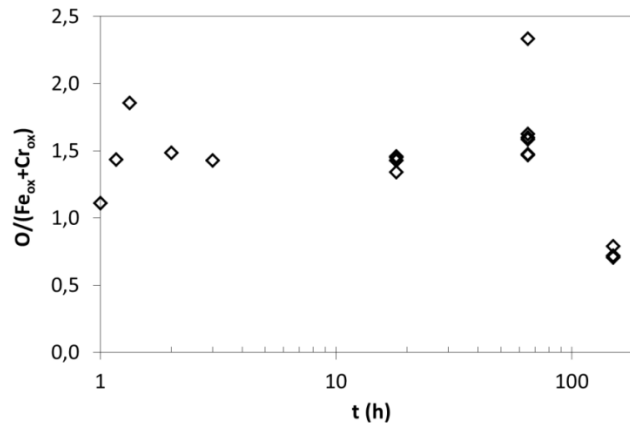


Figure 4. 16 – Evolution du rapport de la quantité d'oxygène (% atomique) sur la somme des éléments oxydés déterminé par analyse XPS. Acier 304 L – milieu  $HNO_3$  4 mol/L –  $100^\circ C$  –  $E_{polarisation} = 0,9$  V/ENH. Point à 1 h : résultats après 1 h de passivation à  $E_{oc}$ .

A partir des mesures d'impédance, l'épaisseur de la couche peut être estimée (Chapitre 3). La Figure 4. 17 montre que l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 3 nm. Cette épaisseur semble diminuer avec le temps. Toutefois, l'estimation de l'épaisseur est réalisée en supposant que l'aire de la surface de l'électrode est constante. Or, il est montré que la rugosité de la surface croît avec le temps du fait de la dissolution hétérogène de la surface. La valeur de capacité en  $F/cm^2$  est donc surestimée ce qui se traduit par une valeur d'épaisseur de film plus faible.

En supposant que la teneur en chrome dans le métal sous-jacent est constante et égale à la teneur en chrome dans la matrice métallique, l'évolution de l'épaisseur de la couche pourrait aussi être suivie qualitativement par la mesure du rapport du pourcentage atomique en Cr oxydé sur le pourcentage atomique en Cr métallique (Figure 4. 18). Globalement, les résultats obtenus montrent que l'épaisseur de la couche n'évolue pas significativement pendant les premières heures de polarisation conformément aux résultats d'impédance. Les derniers points de la Figure 4. 18 suggèrent une croissance de l'épaisseur de la couche après de longues durées de polarisation. Toutefois, contrairement à ce que la figure pourrait suggérer, si la croissance de l'épaisseur de la couche est réelle, cette croissance est faible puisque le métal sous-jacent est toujours détecté dans les 10 nanomètres analysés.

Les résultats obtenus ne permettent pas d'estimer l'épaisseur sur laquelle la composition du métal sous-jacent est modifiée par rapport à la composition de la matrice métallique. Toutefois, compte tenu du fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde demeure constante, que la composition du métal sous-jacent ne varie pas significativement non plus, et que le volume analysé par XPS est constant, on peut en déduire que l'épaisseur de la couche modifiée de métal sous-jacent ne varie pas non plus au cours de la polarisation.



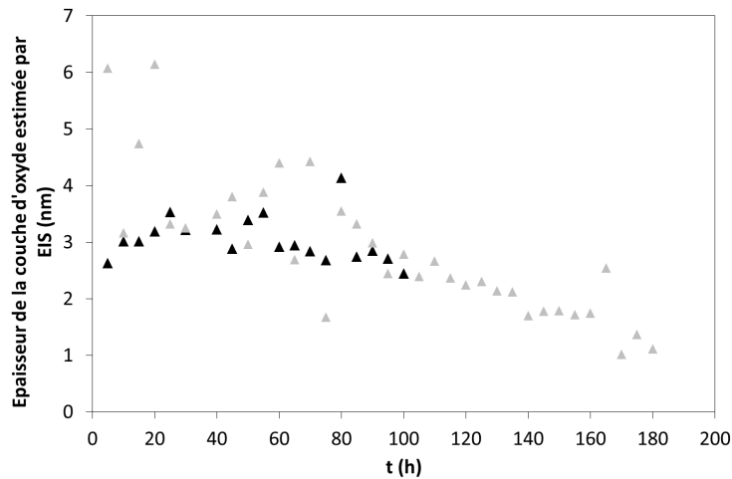


Figure 4. 17 – Evolution de l'épaisseur de la couche estimée à partir de mesures EIS lors de deux séries de mesures indépendantes

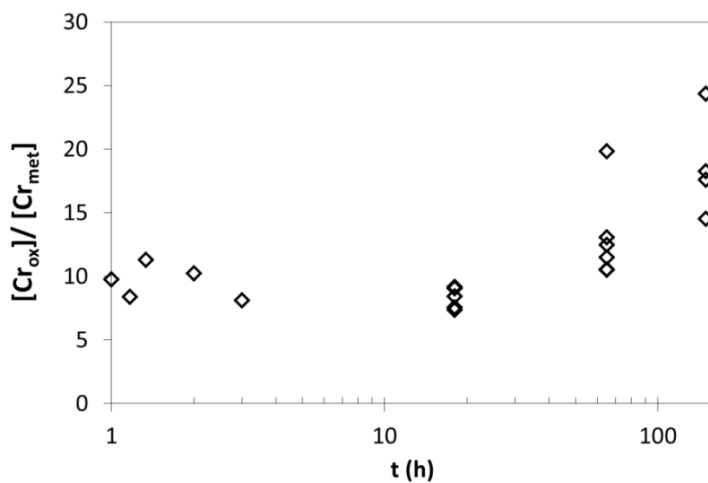


Figure 4. 18 – Evolution du rapport du % atomique de chrome oxydé sur le % atomique de chrome métallique. Analyse XPS. Acier 304 L – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$  –  $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$ . Point à 1 h : résultats après 1 h de passivation à  $E_{\text{oc}}$ .

## 2.4. Etude de la surface à l'échelle locale

Pour l'étude de l'échelle locale, la surface est caractérisée après 2 h de polarisation de manière à limiter la rugosité de la surface (Figure 4. 19) par rapport à la rugosité de la surface après immersion pendant 840 h (Figure 4. 2). Sur la base des résultats précédents, après 2 h de polarisation, il est considéré que la composition de la surface et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont les mêmes qu'à l'état stationnaire.

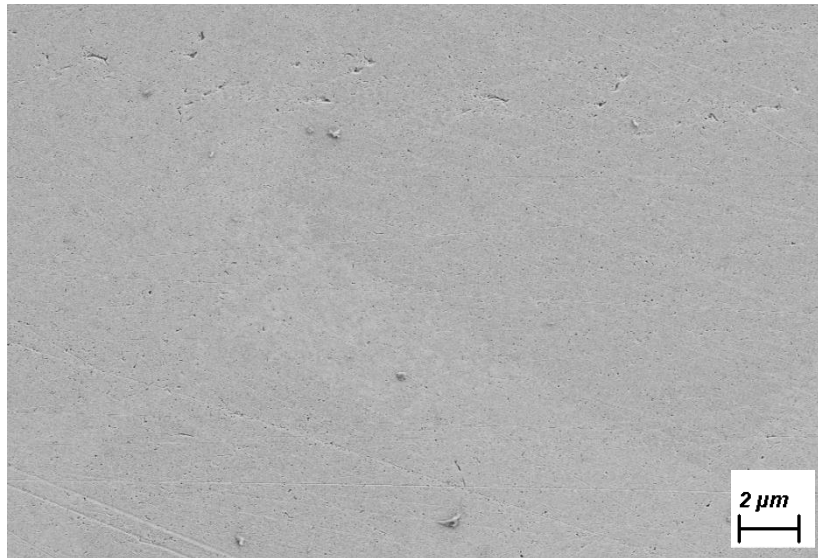


Figure 4. 19 – Observation MEB en vue de dessus de la surface d'un acier 304L polarisé pendant 2 h à 0,9 V/ENH milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L – 100°C (A) et profil de composition associé (B)

Les observations STEM couplées aux analyses EDX et les observations MET sont présentées respectivement en Figure 4. 20 et en Figure 4. 21.

La coupe transverse de la surface vue par STEM montre le métal (en clair) recouvert d'un liseré fin et continu en extrême surface (Figure 4. 20 – A). Au-dessus se trouve une couche de carbone (en foncé) déposée pour protéger le matériau lors de l'amincissement FIB. Une analyse EDX est réalisée le long du segment 1 et décrit en Figure 4. 20 – B. Pour faciliter la lecture de la composition, la contribution du carbone est volontairement exclue. Toutefois, on note que la frontière entre la couche de carbone et la couche d'oxyde n'est pas bien définie et que les profils de composition suggèrent que le carbone a pénétré dans la couche. La composition de la surface est montrée à partir d'un pic d'oxygène. Une couche d'oxyde très riche en chrome est observée. Elle mesure de l'ordre de 2 à 4 nm. Le métal sous-jacent est enrichi en chrome et en nickel aux dépens du fer.

Les observations par MET montrent la surface à un plus fort grandissement (Figure 4. 21). Les éléments légers y apparaissent en clair, alors que les éléments lourds (comme les éléments métalliques) sont foncés. En extrême surface, le film de carbone est mis en évidence. Il est amorphe. Il surmonte une zone continue et d'épaisseur variable comprise entre 2 et 4 nm. Cette zone est foncée. Sa structure est toutefois différente de la structure cristalline du métal sous-jacent (dont on devine les plans atomiques). De ces constatations, on conclut que cette zone correspond à la couche d'oxyde. On ne peut toutefois pas conclure sur sa structure car elle peut être affectée par la présence de la couche de carbone.

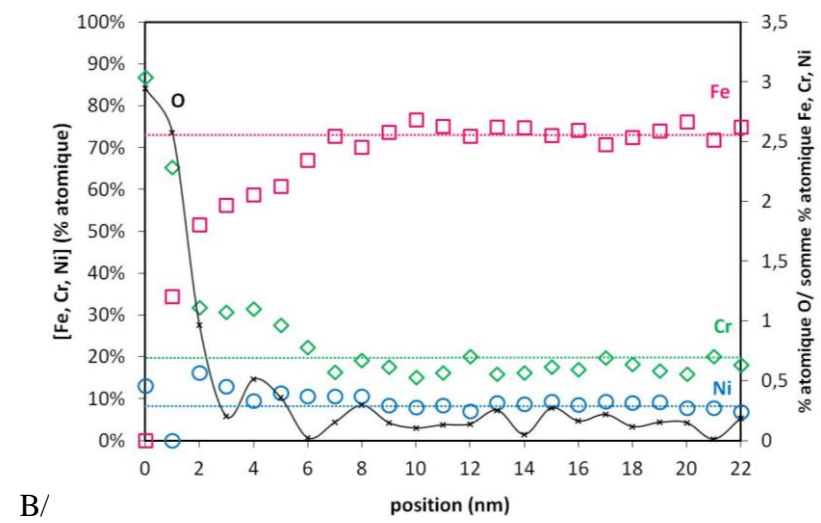
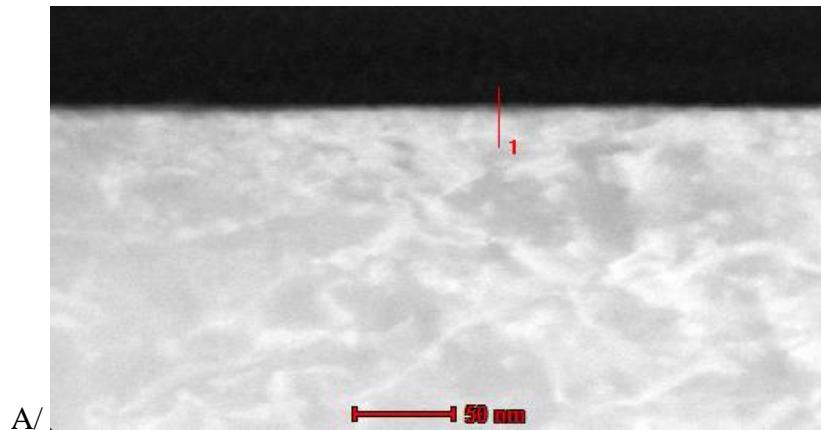


Figure 4. 20 – Observation sur coupe transverse par STEM de la surface d'un acier 304L polarisé pendant 2 h à 0,9 V/ENH milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L – 100°C (A) et profil de composition associée (B)

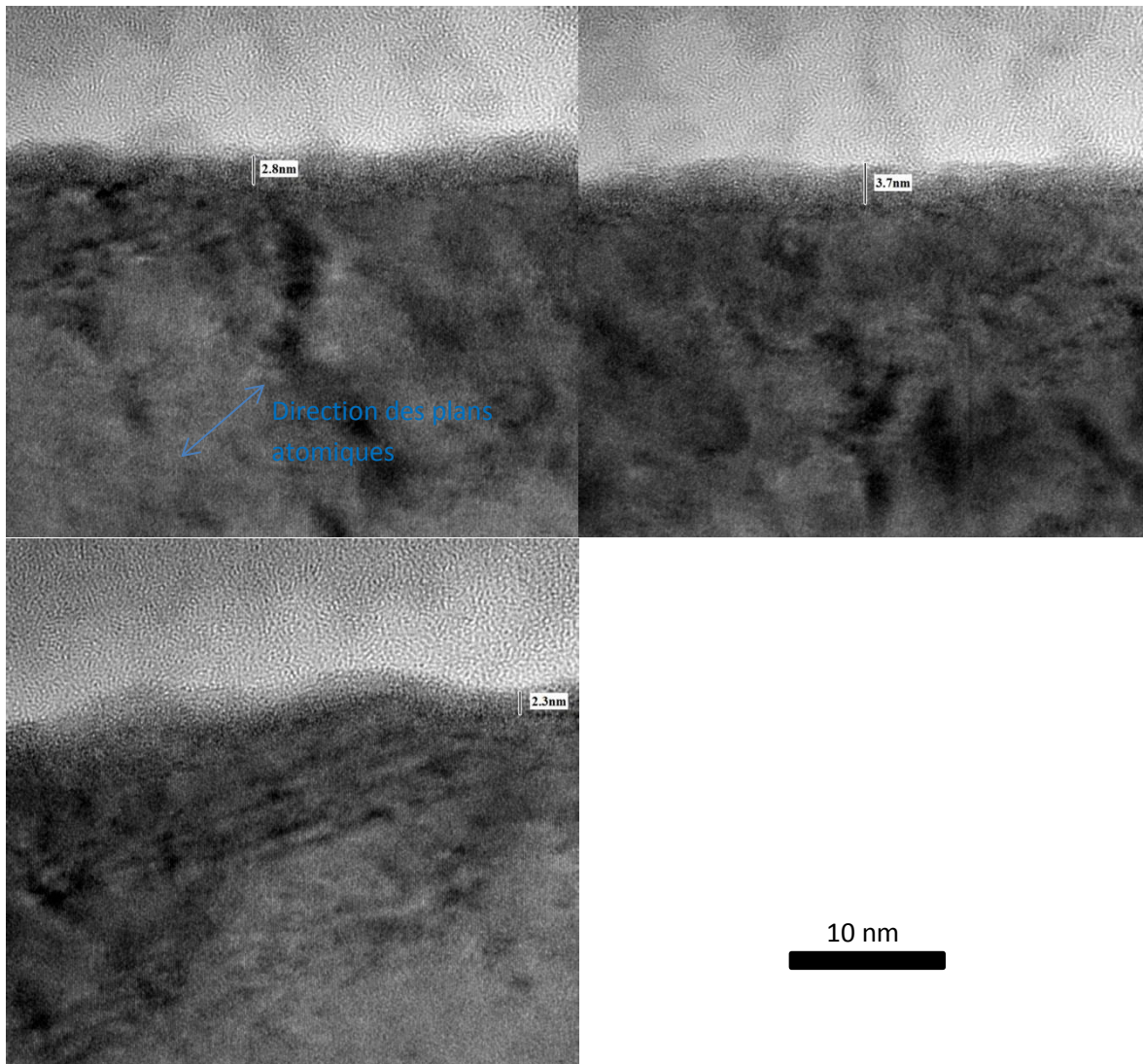


Figure 4. 21 – Observations sur coupes transverses par MET de la surface d'un acier 304L polarisé pendant 2 h à 0,9 V/ENH milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L – 100°C

### 3. Influence de différents paramètres à l'état passif

L'influence de différents paramètres en régime stationnaire, à un potentiel du domaine passif (0,9 V/ENH), est étudiée sur la vitesse de perte de masse du matériau et sur la chimie et la morphologie de la surface. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats obtenus dans les conditions de référence, décrits dans la partie précédente.

Pour commencer, les résultats obtenus pour différentes préparations de surface initiale sont comparées aux résultats obtenus dans les conditions de référence.

Plusieurs géométries d'éprouvettes sont utilisées au cours des essais. Elles ont été usinées de différentes manières. Les résultats obtenus avec chacune de ces géométries d'éprouvette sont donc comparées dans la partie suivante.

Puis l'influence de l'avancement de la réaction de réduction et de la présence de produits de dissolution de l'acier ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ) est investiguée.

#### 3.1. Influence de l'état initial de la surface

La Figure 4. 22 et la Figure 4. 23 présentent respectivement l'épaisseur de métal dissous et la vitesse de corrosion à l'état stationnaire pour des échantillons polarisés en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à 100°C après des préparations de surface initiale différentes :

- immersion au potentiel de corrosion pendant 1 h (conditions de référence) – moyenne sur 3 résultats,
- prétraitement à un potentiel du domaine actif (- 0,4 V/ENH) pendant 10 s pour dissoudre la couche d'oxyde initiale,
- immersion in-situ pendant 16 h,
- sans préparation spécifique, polarisation immédiate après immersion.

Dans tous les cas, l'état stationnaire de dissolution s'établit après la dissolution du métal sur 50 nm (Figure 4. 23). Etant donnée la dispersion des résultats dans les conditions de référence, nous avons conclu que la préparation de l'état initial de la surface n'a pas d'influence significative sur le comportement à l'état stationnaire.

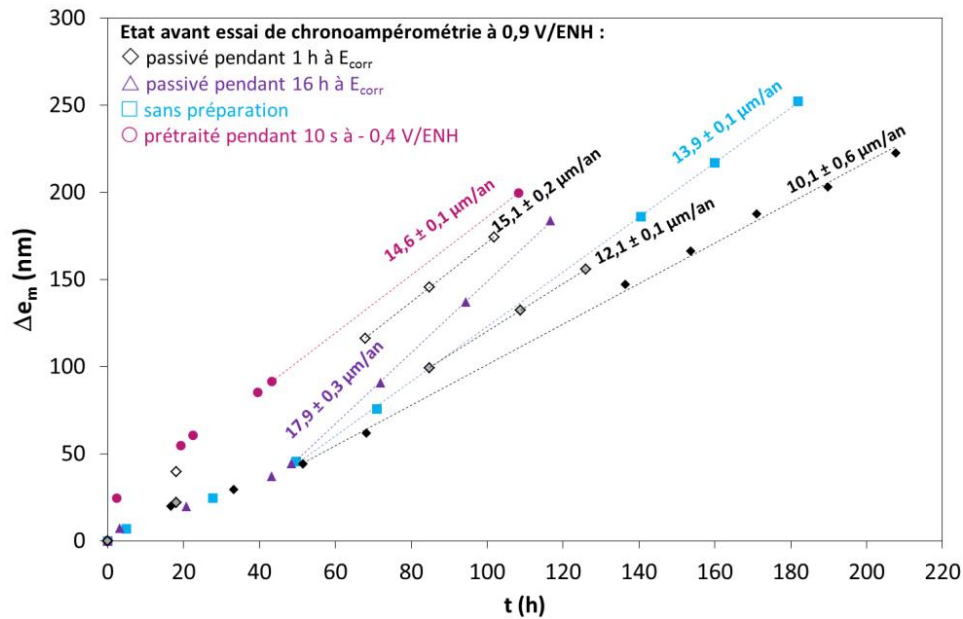


Figure 4. 22 – Comparaison de l'épaisseur de métal dissous cumulée estimée par la mesure de la perte de masse pour différentes préparations de surface initiale ( $E_{polarisation} = 0,9$  V/ENH – milieu  $HNO_3$  4 mol/L – 100°C)

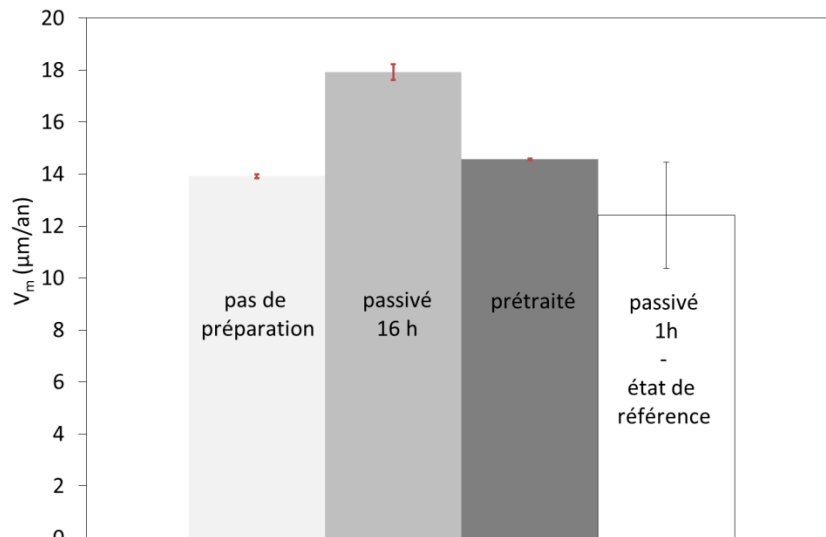


Figure 4. 23 – Vitesses de perte de masse à l'état stationnaire pour différentes préparations de surface initiale ( $E_{polarisation} = 0,9$  V/ENH – milieu  $HNO_3$  4 mol/L – 100°C). L'incertitude sur l'état de référence (en noir) correspond à  $\Delta V$ , les incertitudes sur les autres états (en rouge) correspondent à  $\Delta i$ .

### 3.2. Influence de la méthode d'usinage des électrodes

L'objectif de cette partie est de discuter de la composition de la surface sur des éprouvettes ayant été usinées différemment. Il est rappelé que certains échantillons ont été usinés par électroérosion alors que d'autres ont été usinés au tour (chapitre 3).

La Figure 4. 24 présente la composition de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent :

- à l'état stationnaire après polarisation à 0,9 V/ENH pour deux types d'éprouvettes différentes,
- après 840 h de corrosion au potentiel d'immersion ( $0,8 < E_{corr} < 1$  V/ENH) pour deux types d'éprouvettes différentes.

Les résultats montrent que le mode d'usinage des éprouvettes ne semble pas avoir d'incidence sur la composition de la couche d'oxyde qui dans tous les cas est très enrichie en chrome par rapport au fer (Figure 4. 24 – A). Un enrichissement relatif en nickel de la composition du métal sous-jacent est observé (Figure 4. 24 – B). Cet enrichissement en nickel est toutefois variable en fonction des éprouvettes. Ceci pourrait résulter d'une réelle différence de composition du métal sous-jacent ou plus probablement d'une épaisseur différente (peu significative étant donné la profondeur sur laquelle le métal est analysé et le fait que le métal sous-jacent est détecté lors de l'analyse) de la couche d'oxyde. Les différences de composition du métal sous-jacent ne sont donc pas discutées.

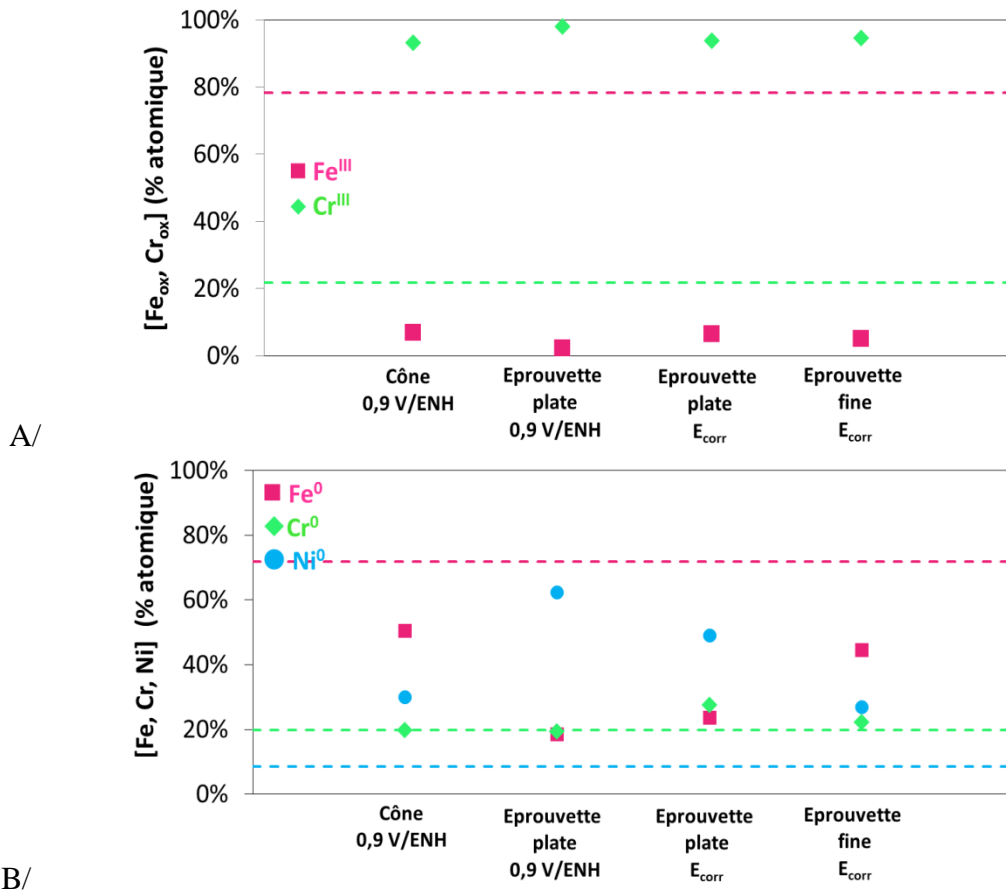


Figure 4. 24 – Comparaison à l'état stationnaire de la composition A/ de la couche d'oxyde et B/ du métal sous-jacent pour différentes préparations de surface initiale. Analyse XPS.  $E_{polarisation} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L – 100°C. Lignes en pointillées : composition de la matrice métallique. Points à 1 h : résultats après 1 h de passivation à  $E_{oc}$ . Chaque point correspond à une moyenne sur 3 pointés.

### 3.3. Influence des produits de dissolution majoritaires de l'acier dans le milieu sur l'oxydation en milieu $\text{HNO}_3$ 4 mol/L à 100°C

Cette partie a pour objectif de discuter de l'influence des produits de corrosion dissous dans la solution électrolytique sur l'oxydation du matériau. L'influence de la présence en solution d'ions chromiques Cr(III) et d'ions ferriques Fe(III) sur l'oxydation du matériau est investiguée.

Au cours de deux essais distincts de chronoampérométrie, au terme de la période de prépassivation, 1g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  et 1g/L de  $\text{Cr}^{3+}$  ont été introduits en solution, par ajout respectif de nitrate de fer nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et de nitrate de chrome nonahydraté ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) préalablement dissous dans une solution d'acide nitrique. Ces

concentrations ont été volontairement choisies importantes pour simuler une corrosion très avancée du matériau. Les espèces  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sont considérées comme étant des espèces stables en milieu acide nitrique concentré comme le montrent les résultats de l'étude thermodynamique (chapitre 3).

A l'état stationnaire, les vitesses de corrosion sont sensiblement les mêmes, de l'ordre d'une dizaine de micromètres par an, avec et sans ajout de produits de corrosion (Figure 4. 25). Les micrographies de la surface (non présentées) montrent des morphologies similaires à celles de l'essai de référence. En ce qui concerne la composition des couches superficielles, peu de différences sont observées. Dans tous les cas, une couche d'oxyde enrichie en Cr(III) par rapport au Fe(III) est observée en extrême surface (Figure 4. 26) surmontant une couche de métal sous-jacent enrichie en Ni par rapport au Fe. Une relative dispersion de la composition de la surface est toutefois observée dans le cas de l'essai avec ajout de  $\text{Fe}^{3+}$ .

En première approche, on en conclut que les produits majoritaires de dissolution du matériau lorsqu'ils sont dissous dans le milieu dans les proportions étudiées ici n'ont pas d'influence significative sur l'oxydation du matériau à l'état stationnaire. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Plante sur la corrosion d'un acier au silicium en milieu acide nitrique [63, 93].

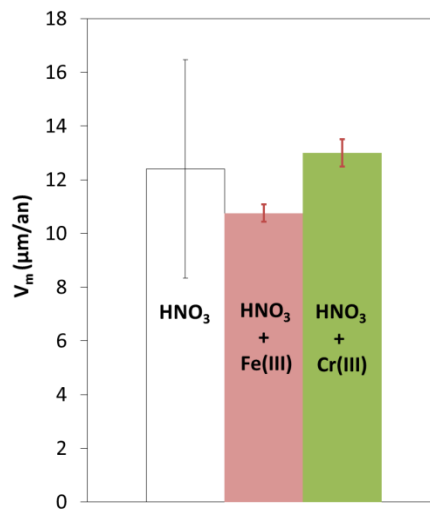


Figure 4. 25 – Vitesses de perte de masse à l'état stationnaire dans le cas de l'essai avec ajout de Cr(III), avec ajout de Fe(III) et dans les conditions de référence ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu de référence :  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$ ). L'incertitude sur l'état de référence (en noir) correspond à  $\Delta V$ , les incertitudes sur les autres états (en rouge) correspondent à  $\Delta i$ .



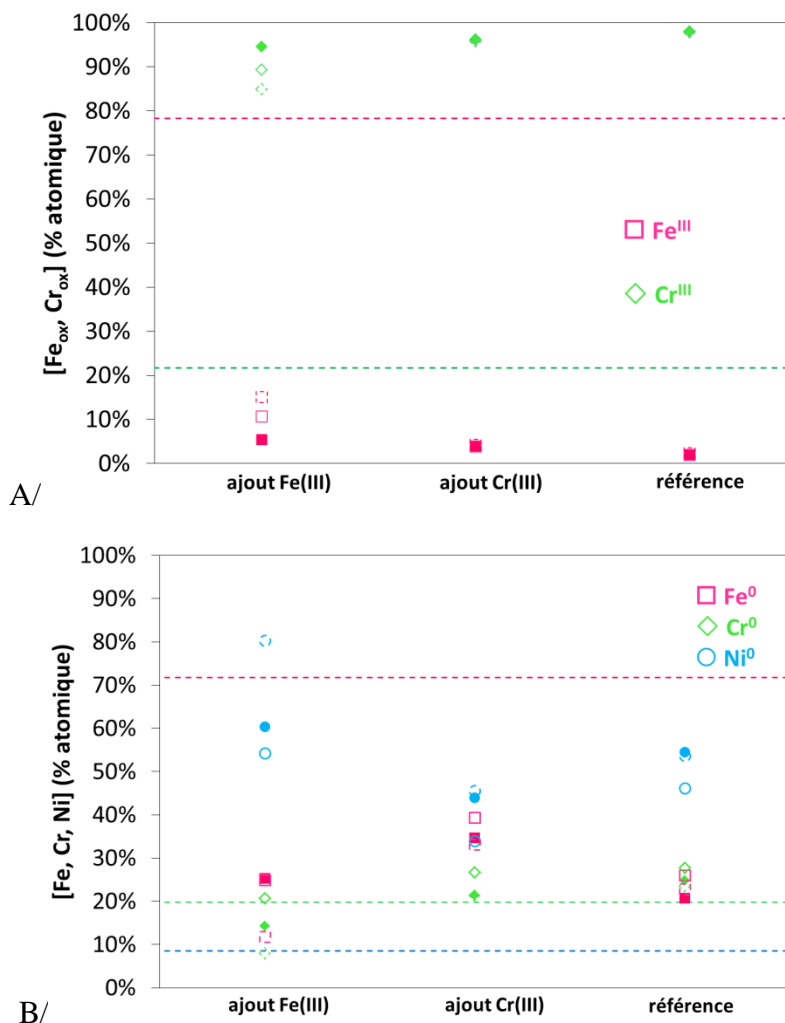


Figure 4. 26 – Composition de la couche d’oxyde (A) et du métal sous-jacent (B) dans le cas de l’essai avec ajout de Cr(III), avec ajout de Fe(III) et dans les conditions de référence ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu de référence :  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$ ). Trois pointés ont été réalisés dans chaque cas, ils sont représentés par des marqueurs pleins, des marqueurs vides en trait plein et des marqueurs vides en pointillés.

### 3.4. Influence de l’avancement de la réaction de réduction

La réaction de réduction de l’acide nitrique est une réaction autocatalytique conduisant à la formation d’acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ), qui est un catalyseur de la réaction de réduction [5]. L’étude bibliographique n’a pas permis de déterminer l’influence potentielle d’acide nitreux sur la réaction d’oxydation. Pour étudier l’influence de l’avancement de la réaction de réduction sur l’oxydation du matériau, un essai a été réalisé au cours duquel de l’acide nitreux a été introduit en solution pour simuler l’avancement de la réaction de réduction.

Durant cet essai, différentes quantités de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ), préalablement dissous dans une aliquote de l’électrolyte, sont introduites dans le milieu. Après 150 h de polarisation, le courant total mesuré dans le cas de l’essai avec ajout de  $\text{HNO}_2$  est négatif et sa valeur est supérieure (deux ordres de grandeur) à celle de la référence, indiquant que c’est la réaction de réduction qui est alors prédominante à la surface de l’électrode (Figure 4. 27). La concentration de  $\text{HNO}_2$  dans le milieu est déterminée par dosage des ions  $\text{NO}_2^-$  par colorimétrie (par méthode de Griess décrite et présentée sur la Figure 4. 28). Le protocole utilisé dans le laboratoire pour le dosage est décrit dans le document [94]. Il est basé sur les travaux de Charlot [95] et de Ritti [96]. La concentration mesurée est constante et trois ordres de

grandeur supérieures à celle mesurée dans le cas de l'essai de référence. Il est à noter que la concentration mesurée est inférieure à la valeur théorique de  $\text{HNO}_2$  introduite dans le milieu (qui est de l'ordre de la mole par litre). Associées au fait qu'une saturation de l'atmosphère de l'enceinte en  $\text{NO}_x$  (vapeur rousse) est observée, les évolutions du courant total et de la concentration en  $\text{HNO}_2$  suggèrent que la réaction de réduction a été accélérée. Il est donc possible de comparer l'oxydation du matériau (perte de masse et composition de la surface) au cours de l'essai avec ajout de  $\text{HNO}_2$  et au cours de l'essai de référence pour discuter de l'influence de l'avancement de la réaction d'oxydation sur la vitesse de dissolution et sur la composition de la surface à l'état stationnaire.

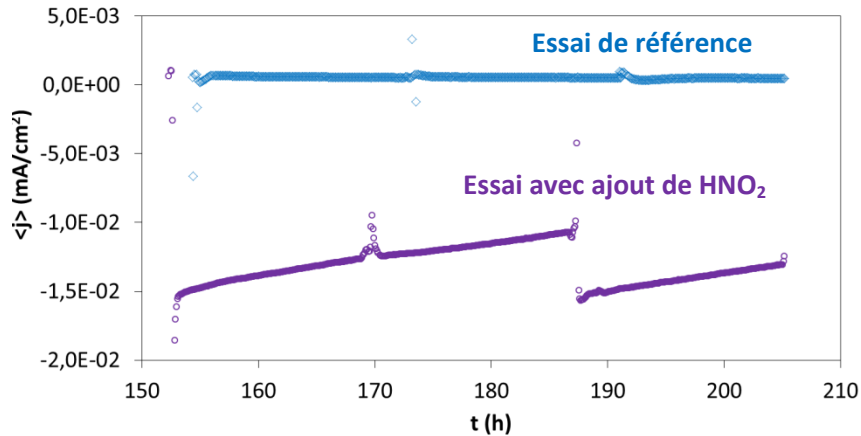


Figure 4. 27 – Courant total mesuré au cours d'un essai avec des ajouts successifs de  $\text{HNO}_2$  et au cours d'un essai de référence –  $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$

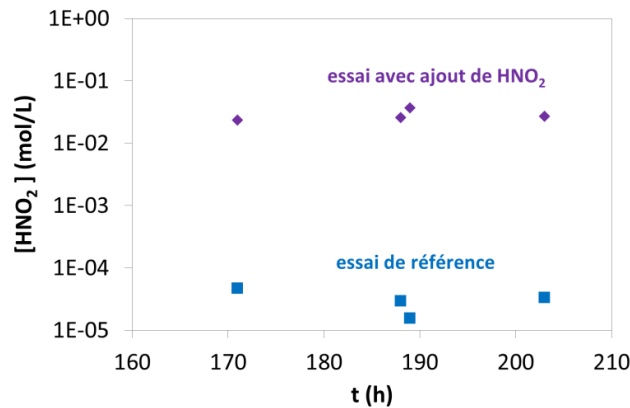


Figure 4. 28 – Concentration en  $\text{HNO}_2$  au cours d'un essai avec ajout de  $\text{HNO}_2$  et au cours d'un essai de référence –  $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L –  $100^\circ\text{C}$

A l'état stationnaire, la vitesse mesurée dans le cas de l'essai avec ajout de  $\text{HNO}_2$  (Figure 4. 29) et la composition de la surface (Figure 4. 30) sont sensiblement les mêmes que pour la référence avec un enrichissement relatif en chrome dans la couche d'oxyde et un enrichissement relatif en nickel dans le métal sous-jacent. L'avancement de la réaction de réduction n'a donc pas d'influence significative sur l'oxydation du matériau à  $0,9 \text{ V/ENH}$ , malgré le fait que l'on observe une augmentation significative de la réaction catalytique de réduction des ions nitrate à l'électrode.

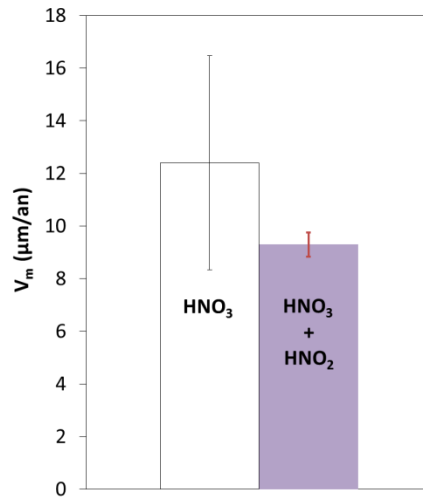


Figure 4. 29 – Vitesses de perte de masse à l'état stationnaire dans le cas de l'essai avec ajout de HNO<sub>2</sub> et dans le cas de l'essai de référence ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu de référence : HNO<sub>3</sub> 4 mol/L – 100°C). L'incertitude sur l'état de référence (en noir) correspond à  $\Delta V$ , les incertitudes sur les autres états (en rouge) correspondent à  $\Delta i$ .

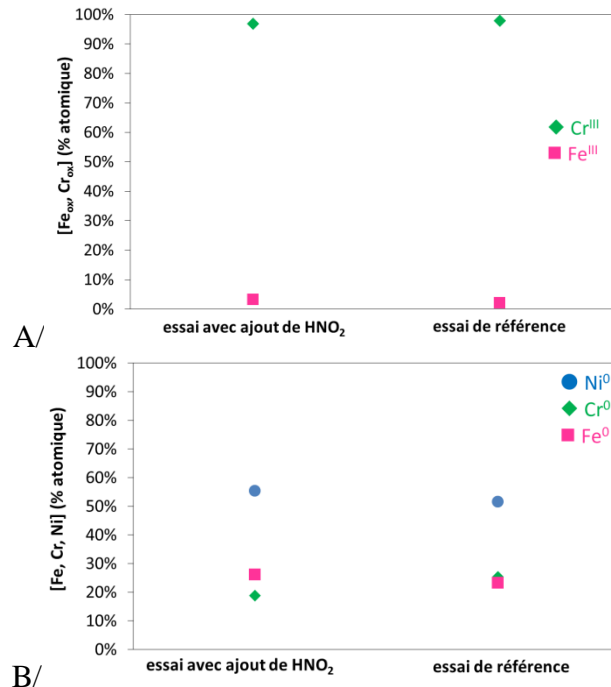


Figure 4. 30 – Composition de la couche d'oxyde (A) et du métal sous-jacent (B) dans le cas de l'essai avec ajout de HNO<sub>2</sub> et dans le cas de l'essai de référence ( $E_{\text{polarisation}} = 0,9 \text{ V/ENH}$  – milieu de référence : HNO<sub>3</sub> 4 mol/L – 100°C)

## Conclusion

**L'objectif de ce chapitre était de caractériser la corrosion de l'acier 304L dans des conditions proches de celles du traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. La corrosion dépend du potentiel de corrosion. Nous avons observé que ce potentiel varie entre 0,8 et 1 V/ENH en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L et à 100°C. Ces variations sont dues à deux phénomènes couplés complexes : l'oxydation du matériau et la réduction du milieu. Certains éléments bibliographiques montrent qu'en première approche, l'oxydation de l'acier peut être étudiée, indépendamment de la réduction du milieu.**

Pour étudier l'oxydation de l'acier dans ces conditions, **nous avons choisi de polariser le matériau au potentiostat à 0,9 V/ENH**. De plus, caractériser le système dans les conditions de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé nécessite également de s'assurer que les caractérisations réalisées après des durées relativement courtes en laboratoire sont représentatives des temps longs de corrosion dans le milieu industriel. De ce fait, nous avons caractérisé l'évolution du comportement en oxydation en fonction du temps, de façon la plus exhaustive possible. Ainsi **l'évolution de la perte de masse de l'acier, de la dissolution des espèces et de la composition et de la morphologie de la surface ont été étudiées en fonction du temps**.

Il a été montré qu'à partir de plusieurs dizaines d'heures de polarisation, **un régime stationnaire de perte de masse est établi**. La vitesse de perte de masse à l'état stationnaire est faible et constante de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Elle n'est pas influencée par la préparation de l'état initial de la surface ni par la présence des produits de corrosion ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{HNO}_2$ ). L'analyse des espèces dissoutes montre que **la perte de masse est due à la dissolution des espèces présentes en surface**. Cette dissolution est **chimiquement non sélective**. Par contre, elle est **hétérogène**. En effet, nous avons, entre autres, mis en évidence une rugosité à l'échelle nanométrique et des sillons creusés au niveau des joints de grains.

A l'état stationnaire, la vitesse de perte de masse est faible parce qu'**une couche d'oxyde formée en surface de l'acier limite la dissolution de l'acier**. Nous avons montré que **sur la fenêtre temporelle étudiée, ni la composition, ni l'épaisseur de la couche ne varient**. Les propriétés de cette couche ont été caractérisées depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanométrique par des techniques complémentaires. **L'épaisseur de la couche est nanométrique et d'après les différentes techniques utilisées, comprise entre 2 et 4 nm. Elle contient beaucoup de chrome par rapport au fer**. L'enrichissement relatif en chrome à la surface paraît pouvoir résulter d'une dissolution préférentielle des éléments d'alliage par rapport au fer. L'analyse XPS a montré que le chrome et le fer y sont présents à la valence III. Sa stœchiométrie, définie par XPS, SDL et MET, est compatible avec un **oxyde mixte de type  $(\text{Fe}/\text{Cr})_2\text{O}_3$** . Sous la couche d'oxyde deux techniques ont montré un enrichissement en hydrogène et l'analyse SIMS a mis en évidence de l'azote. De plus, toutes les techniques montrent que **le métal sous-jacent est enrichi en Ni**. La présence de cet enrichissement relatif en nickel sous-jacent est peu mentionnée dans la littérature [24] et aucun mécanisme n'est proposé pour expliquer son origine. Enfin, les différentes analyses effectuées montrent que **la composition de la couche est uniforme** en surface du métal. De plus, les observations, réalisées par MET mettent en évidence que **la couche est continue**. Ces analyses sont les deuxièmes, à notre connaissance, à montrer la couche d'oxyde formée sur acier en milieu acide. L'interface à l'état stationnaire est schématisée en Figure 4. 31.

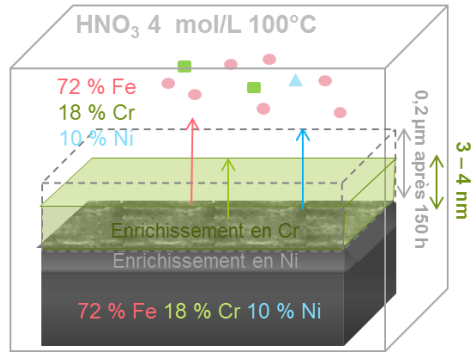


Figure 4. 31 – Schéma décrivant l'oxydation d'un acier 304 L en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$  à l'état stationnaire

## Chapitre 5 : Etude de la cinétique d'oxydation à un potentiel du domaine transpassif

Dans les conditions représentatives de traitement recyclage du combustible nucléaire usé, le potentiel de l'acier 304L se trouve dans le domaine passif. Dans ce domaine, l'oxydation de l'acier est faible et limitée par une couche d'oxyde mixte de type  $(Cr/Fe)_2O_3$  comme cela est montré dans le chapitre 4. **Certains phénomènes** (comme l'augmentation de la concentration, de la température du milieu ou la présence de certains ions oxydants) **peuvent contribuer à porter ce potentiel dans le domaine transpassif. La caractérisation de l'oxydation de l'acier 304L dans le domaine transpassif est donc nécessaire.**

Les courbes anodiques des aciers austénitiques et des éléments d'alliage, en milieu acide, trouvées dans la littérature, montrent que **dans ce domaine de potentiel, la vitesse d'oxydation est élevée et croît avec le potentiel.** Certains résultats de l'étude bibliographique indiquent qu'il existe en surface de l'acier une couche d'oxyde riche en chrome. D'après les données thermodynamiques, une oxydation du chrome à la valence VI dans le milieu pourrait avoir lieu, et peu de résultats de la littérature ont été trouvés pour prouver l'existence de ce degré d'oxydation [42].

De plus, **dans le domaine transpassif, la morphologie de corrosion de l'acier 304L en milieu acide nitrique est de type intergranulaire.** Cette corrosion intergranulaire (CIG) est expliquée par une **dissolution préférentielle au niveau des sillons qui peut conduire à un déchaussement des grains.**

Dans ce chapitre, à deux potentiels du domaine transpassif, nous proposons tout d'abord de **caractériser la perte d'épaisseur totale déduite de la perte de masse  $\Delta e_m$  et la morphologie de la surface en fonction du temps** (partie 2). **Les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite confrontés aux résultats obtenus avec le modèle SCIANS** (Partie 3). A partir des simulations réalisées, ce modèle **permet de quantifier, en fonction du temps, les deux contributions à la perte de masse de l'acier : la dissolution de la surface et le déchaussement des grains.**

La partie 4 est consacrée à la **quantification expérimentale des différentes contributions à la perte de masse totale.**

Pour expliquer la forte dissolution de la surface dans le domaine transpassif par rapport au domaine passif, **la composition de la surface de l'acier est ensuite caractérisée depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle nanoscopique (Partie 5).**

### 1. Essais réalisés

Deux essais de chronoampérométrie à potentiel imposé dans le domaine transpassif sont réalisés (à 1,15 et 1,25 V/ENH). La perte de masse et la morphologie de la surface sont caractérisées en fonction du temps. La perte d'épaisseur totale est comparée à la fois à :

- l'épaisseur de métal oxydée  $\Delta e_{ox}$  déduite de la quantité de charges d'oxydation,
- l'épaisseur de métal dissous  $\Delta e_{diss}$  déduite de l'analyse des espèces dissoutes par ICP-AES,
- la masse de grains déchaussés.

## 2. Evolution de la perte de masse totale

Les courbes de la Figure 5. 1 présentent l'évolution de la perte de masse mesurée après différentes durées de polarisation traduite en perte d'épaisseur cumulée en fonction de la durée de polarisation, au cours des deux essais. Deux régimes de corrosion sont observés. La Figure 5. 1 – A montre que la vitesse de perte de masse s'accélère progressivement. Ceci correspond à un régime transitoire de perte de masse. Sur la Figure 5. 1 – B, la vitesse de perte de masse est constante et est, à ce potentiel du domaine transpassif,  $10^4$  fois supérieure à celle observée dans le domaine passif. Il s'agit d'un régime stationnaire de perte de masse.

Dans le régime transitoire, la surface en contact avec le milieu est dissoute. Cette dissolution n'est pas uniforme car certains grains sont davantage attaqués que d'autres (Figure 5. 2 – image 1). Ceci est dû principalement à la distribution aléatoire des orientations des grains en surface. De plus, les défauts de surface sont des sites préférentiels de dissolution, à des degrés divers. En effet, des sillons sont visibles à l'endroit des joints de grains et les joints de macles sont également partiellement révélés. Enfin, après une certaine durée de polarisation, on observe que certains grains ont été déchaussés (encadrés en **bleu** Figure 5. 3 – images 2 et 4). A la fin de la période de transition, en contact avec le milieu, il ne reste plus que quelques grains de la surface initiale (encadrés en **vert** Figure 5. 2 – image 3) et des grains de la deuxième rangée de grains. A l'issue de cette période de transition l'épaisseur totale de métal dissous est pratiquement égale à la taille moyenne des grains (Figure 5. 1 – A).

Le régime stationnaire s'établit après le déchaussement de la première rangée de grains (Figure 5. 1 – B). A l'état stationnaire, la dissolution de la surface est hétérogène. La corrosion de la surface implique les deux premières rangées de grains (Figure 5. 2 images 5, 6 et Figure 5. 3 image 7). Cette corrosion hétérogène de la surface sur deux rangées de grains est également illustrée par l'observation de la surface sur coupe transversale (Figure 5. 4). Trois « niveaux » de corrosion sont mis en évidence : une dissolution préférentielle est observée au niveau des joints de grains, les défauts dans le grain sont attaqués (mâcles et impuretés mises en évidence dans le chapitre 3), enfin, la dissolution se produit également sur toute la surface du matériau et mène aussi à une rugosité à l'échelle nanométrique (Figure 5. 3 – images 7B et 7C). De plus, la dissolution préférentielle au niveau des joints de grains conduit à du déchaussement de grain (Figure 5. 4) et ce déchaussement de grains mène à la formation de facettes (encadrées en **jaune**).

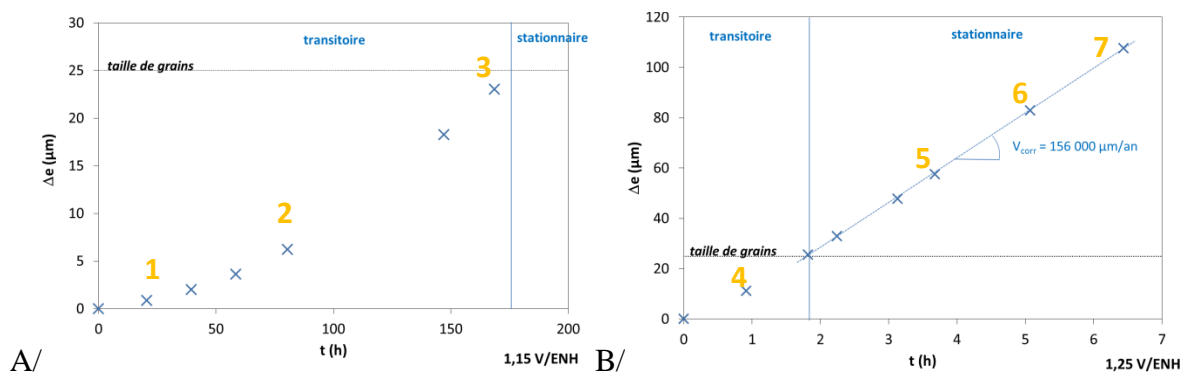


Figure 5. 1 - Evolution de la perte d'épaisseur cumulée de métal estimée par la mesure de la perte de masse en fonction de la durée de polarisation à potentiel imposé dans le domaine transpassif ( $E_{\text{polarisation}} = 1,15$  (A) ou  $1,25$  V/ENH (B) –  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ ). Les nombres en jaune sont des renvois vers les observations microscopiques de la surface présentées sur les Figure 5. 2 et Figure 5. 3



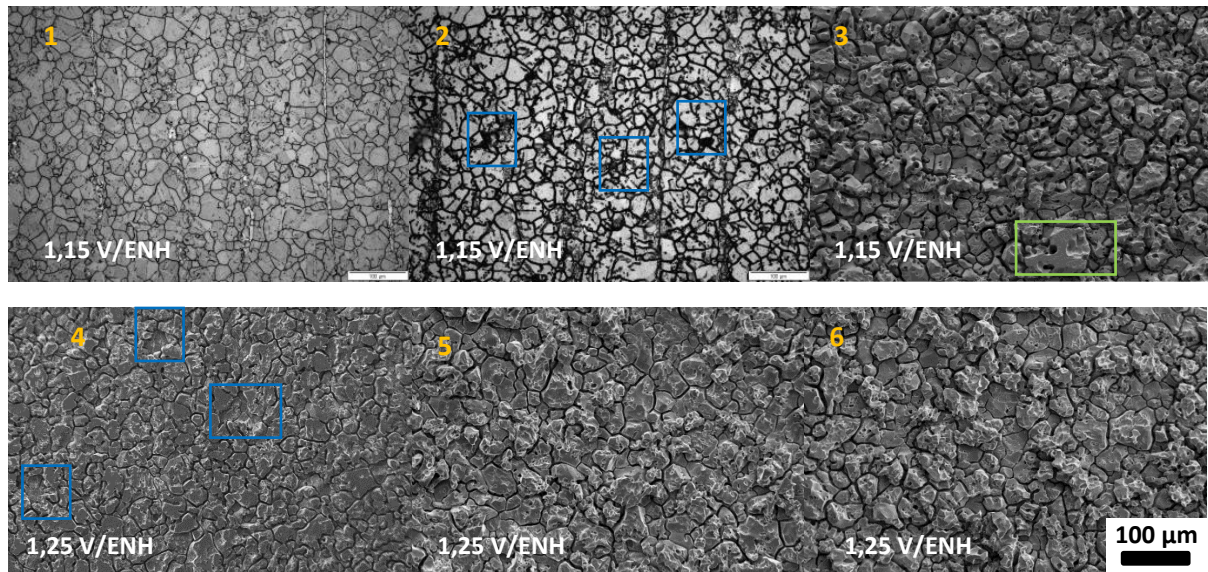


Figure 5. 2 - Evolution de la morphologie de la surface en fonction de la durée de polarisation à potentiel imposé dans le domaine transpassif. Les photos ont été prises après différentes durées de polarisation et les nombres en jaune sont des renvois vers la Figure 5. 1. ( $E_{\text{polarisation}} = 1,15 \text{ V/ENH}$  (photos 1, 2, 3) ou  $1,25 \text{ V/ENH}$  (photos 4, 5, 6, 7) en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ ).

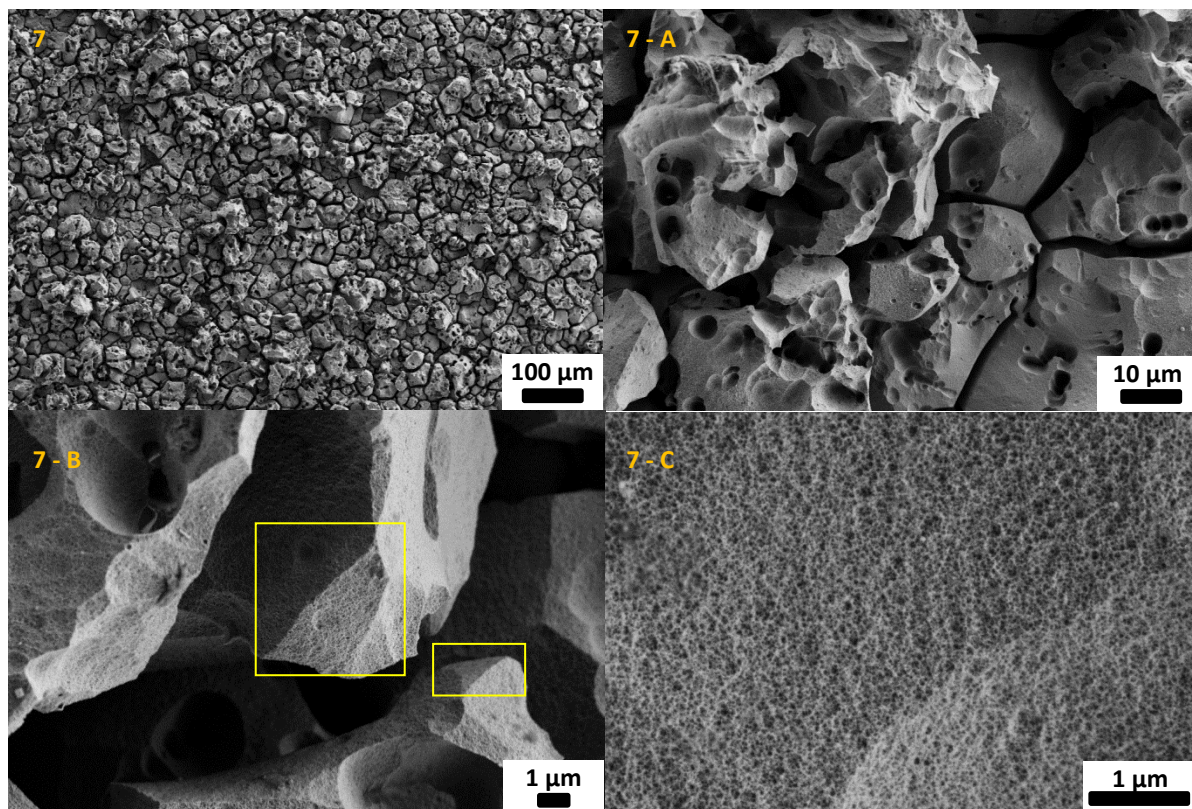


Figure 5. 3 - Morphologie de la surface en vue du dessus à l'état stationnaire à différents grossissements observée par MEB à  $1,25 \text{ V/ENH}$  en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$  après 6h30 de polarisation (Figure 5. 1)



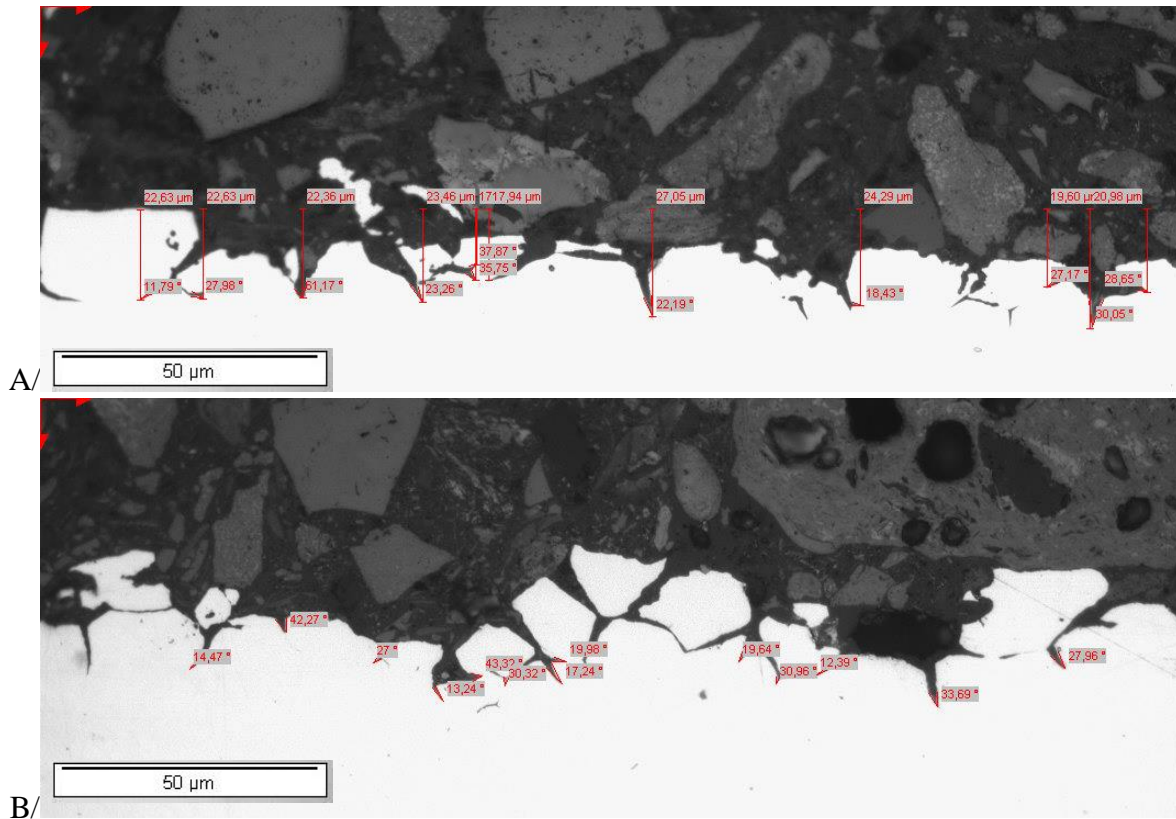


Figure 5. 4 – Observations par microscope optique sur coupe transverse de la surface d'un acier polarisé dans le domaine passif à l'état stationnaire observé au microscope optique (respectivement à  $E_{\text{polarisation}} = 1,15$  (A) et  $1,25$  V/ENH (B) en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ )

### 3. Phénoménologie

Pour expliquer les phénomènes observés, nous proposons dans cette partie de comparer les résultats expérimentaux à ceux du modèle SCIANS. Pour simuler la CIG, le modèle SCIANS fait l'hypothèse qu'il existe deux vitesses de dissolution en surface du matériau : une vitesse  $V_j$  au niveau des joints de grains supérieure à la vitesse  $V_s$  de dissolution du grain. Ces deux vitesses sont reliées par l'angle  $\alpha$  d'ouverture des sillons (chapitre 1). A partir de ces vitesses et de la taille des grains, le modèle peut simuler la progression de la corrosion en fonction du temps.

Dans le cas de l'essai à  $1,15$  V/ENH, certains grains de la surface initiale sont encore présents :  $V_s$  et  $V_j$  peuvent être estimés à partir de la méthode morphologique (chapitre 1 §2.3.2). Par contre, au cours de l'essai à  $1,25$  V/ENH, tous les grains de la surface initiale ont été dissous,  $V_j$  est déterminée à partir de la pente de la perte de masse expérimentale et  $V_s$  déduite de  $V_j$  (selon la relation E1.3 - chapitre 1 §2.3.2)

Les résultats du modèle sont présentés sur la Figure 5. 5 pour chacun des deux essais. L'épaisseur totale expérimentale de métal perdue déduite des analyses massiques est ajoutée. La comparaison des résultats montre que le modèle sous-estime la perte de masse totale. Les coupes 2D fournies par le modèle montrent la morphologie de la surface simulée à la fin de chacun des deux essais. A la fin de l'essai à  $1,15$  V/ENH, le modèle prévoit le déchaussement de la première rangée de grains comme cela est illustré par le schéma de la surface associé. Cette observation est conforme aux analyses réalisées au microscope optique sur lesquelles

seuls quelques grains polis de la surface initiale sont encore observés (Figure 4. 1). A la fin de l'essai à 1,25 V/ENH, on observe que de nombreuses rangées de grain ont été successivement déchaussées.

Deux raisons peuvent expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation. D'une part la simulation ne permet pas de rendre compte du caractère hétérogène de la dissolution en surface des grains comme le montrent les vues sur coupes simulées. D'autre part, pour la simulation la surface initiale n'est pas strictement représentative de la surface réelle des éprouvettes. En particulier sur la surface réelle des éprouvettes, il existe des grains de dimensions faibles qui sont déchaussés rapidement dans le milieu. La présence de ces grains n'est pas prise en compte dans la simulation. Ceci peut induire le décalage observé entre les courbes expérimentale et simulée.

Le modèle montre donc que l'épaisseur totale de métal perdu est, dans les deux cas, due à la fois à la dissolution du métal et au déchaussement des grains (déduit de la différence entre l'épaisseur totale de métal perdu et l'épaisseur de métal dissous).

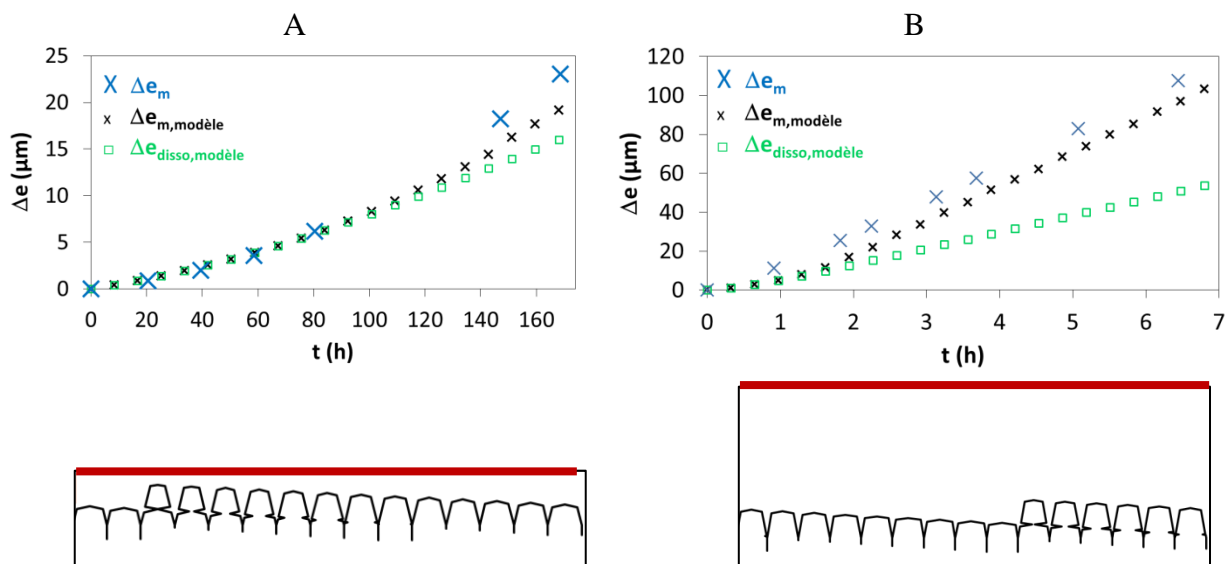


Figure 5. 5 – Perte d'épaisseur totale et épaisseur de métal dissous déterminée par le modèle SCIANS et schéma de la surface en fin d'essai en vues sur coupes 2 D associée en dessous (la surface initiale des échantillons est représentée par le segment rouge), dans le cas de l'essai à 1,15 V/ENH (A) et dans le cas de l'essai à 1,25 V/ENH (B).

#### 4. Décomposition de la perte de masse

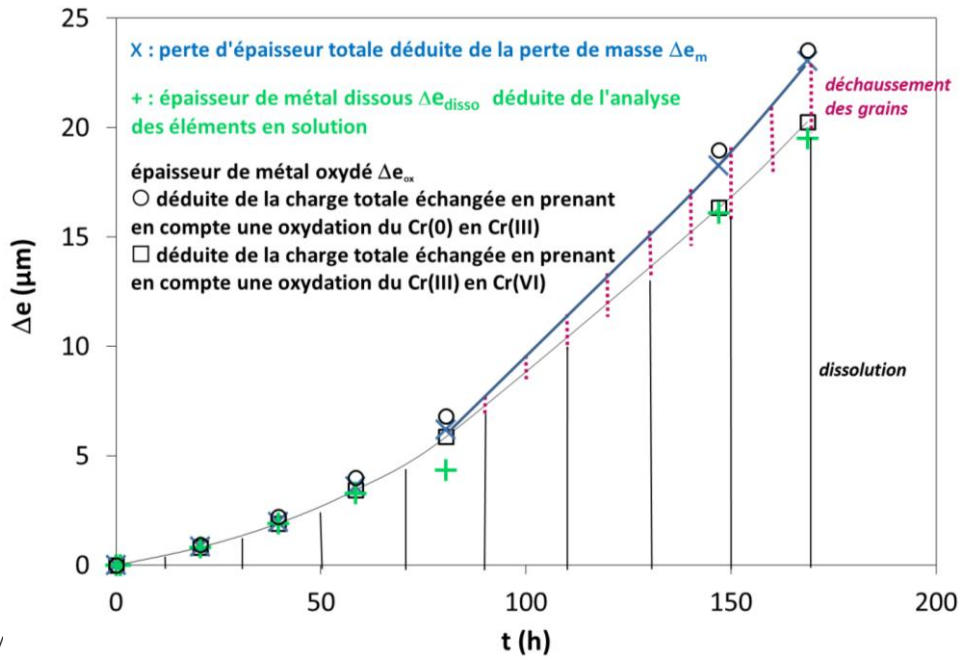
Le paragraphe précédent a montré que dans les deux cas (1,15 et 1,25 V/ENH), il y a deux contributions à la perte de masse totale : la dissolution de la surface et le déchaussement des grains. Dans cette partie, il est proposé de quantifier expérimentalement chacune de ces contributions et de comparer la perte d'épaisseur totale à la fois à :

- l'épaisseur de métal oxydée  $\Delta e_{ox}$  déduite de la quantité de charges d'oxydation. En effet, contrairement au domaine passif, sur le domaine transpassif, le courant global mesuré correspond très majoritairement au courant d'oxydation du matériau, le courant de réduction du milieu étant négligeable ;
- l'épaisseur de métal dissous  $\Delta e_{diss}$  déduite de l'analyse des espèces dissoutes par ICP-AES ;

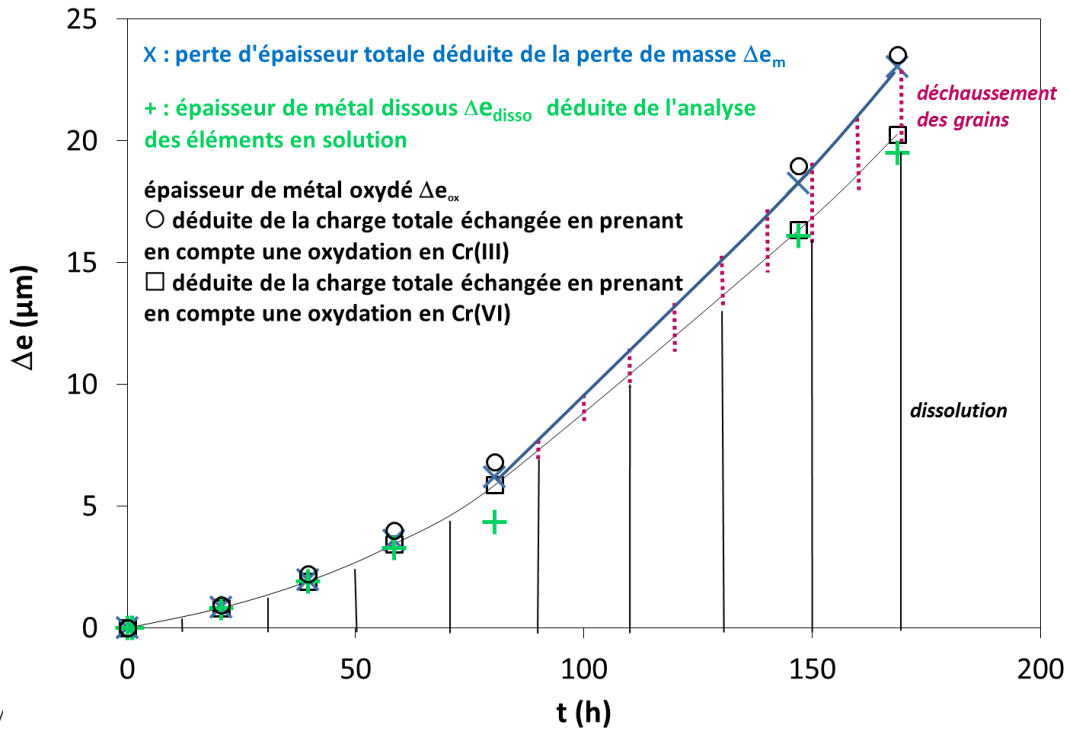
- la masse de grains déchaussés.

Sur la Figure 5. 6 , l'épaisseur de métal dissous  $\Delta e_{\text{diss}}$  (représentée par le symbole +) et l'épaisseur de métal oxydé en épaisseur de métal oxydé  $\Delta e_{\text{ox}}$  (représentée par les symboles  $\circ$  et  $\square$ ) selon les équations présentées dans le chapitre 3.  $\Delta e_{\text{ox}}$  est estimée grâce à la loi de Faraday en tenant compte du nombre d'électrons échangés pendant l'essai. Deux cas de figures sont envisagés pour calculer les valeurs de  $n$  à partir des potentiels des couples redox (Annexe p.146). Le symbole  $\circ$  représente l'épaisseur oxydée en prenant en compte une oxydation en chrome à la valence III. Le symbole  $\square$  représente l'épaisseur oxydée en prenant en compte une oxydation du Cr(III) en Cr(VI). L'oxydation des autres espèces est la même dans les deux cas : en fer et en nickel respectivement à la valence III et à la valence II. La différence entre la perte d'épaisseur totale déduite de la perte de masse et la perte d'épaisseur déduite de la masse de grains récupérés au fond du réacteur en fin d'essai est matérialisée par le symbole rose  $\blacktriangle$  (Figure 5. 6-B). Les grains récupérés en fin d'essai ont été observés par microscopie optique et MEB (Figure 5. 7). Leur aspect général (Figure 5. 7 – B) est du à la dissolution de leur surface lorsqu'ils étaient en surface du matériau. En effet, une fois déchaussés dans le milieu, le potentiel d'électrode de ces grains se place à un potentiel du domaine passif, ce qui, dans ces conditions de corrosion ( $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ ) correspond à une oxydation lente. On fait ainsi l'hypothèse que la contribution de la dissolution de ces grains à la quantité totale d'espèces dissoutes durant l'oxydation est négligeable.

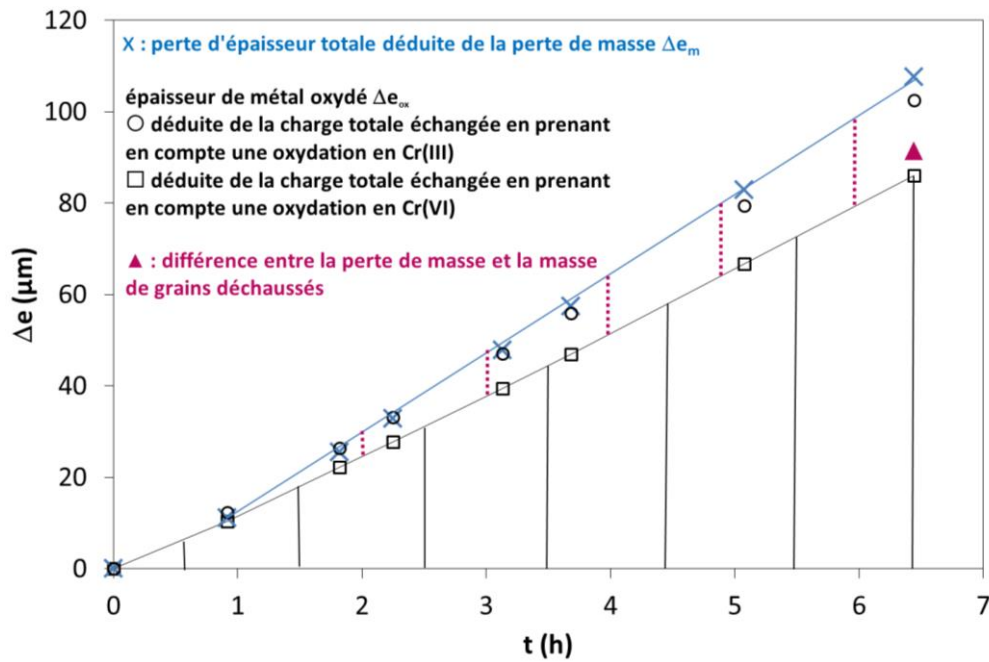
Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud



A/



A/



B/

Figure 5. 6 – Décomposition de l'épaisseur de perte de masse en épaisseur de métal dissous, en épaisseur de métal oxydé et déchaussement des grains ( $E_{\text{polarisation}} = 1,15$  V/ENH (A) ou 1,25 V/ENH (B) –  $\text{HNO}_3$ , 4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ ).

- Au début du régime transitoire, l'épaisseur totale de métal perdu est égale à l'épaisseur de métal dissous et à l'épaisseur de métal oxydé (avec un oxydation du chrome majoritairement à la valence VI). Cela signifie que la perte de masse est due à la dissolution du matériau elle-même due à l'oxydation des espèces présentes en surface. A la fin du régime transitoire, l'épaisseur totale de métal perdue est supérieure à la dissolution de la surface, la différence correspond au déchaussement des grains. A la fin du régime transitoire/ début du régime stationnaire (Figure 5. 6 – A), la perte d'épaisseur due au déchaussement des grains correspond à environ 20 % de la perte de masse totale.
- A l'état stationnaire, on montre que les points correspondant à l'épaisseur déduite de la masse totale des grains récupérés au fond du réacteur et déduite de la quantité de charge échangée en supposant une oxydation en Cr(VI) sont proches (Figure 5. 6 – B). Ces résultats confirment qu'à ces potentiels du domaine transpassif, il y a une oxydation de tout le chrome en chrome à la valence VI. Par ailleurs, au cours de l'essai de chronoampérométrie à 1,25 V/ENH, le Cr(VI) est dosé en solution par méthode colorimétrique. Le protocole utilisé dans le laboratoire pour le dosage est décrit dans le document [94]. Il est basé sur les travaux de Charlot [95] et de Ritti [97]. Des quantités négligeables de Cr(VI) par rapport à la quantité totale de Cr mesurée en solution sont détectés. La différence notable de concentration est sans doute due à l'instabilité du Cr(VI) en solution (montrée par les calculs thermodynamiques au chapitre 2), elle n'est donc pas mesurée en quantité totale (et les résultats ne sont pas présentés). A partir de la quantité de grains récupérés en fond de réacteur, on estime à nouveau qu'environ 20% de la perte de masse totale est due au déchaussement des grains.

Dans le domaine transpassif, la perte de masse totale est donc due à la dissolution et au déchaussement des grains de la surface. Nous avons montré que la perte de masse reste essentiellement due à la dissolution. La dissolution à l'état transpassif est très supérieure à la dissolution à l'état passif (chapitre 4). Pour expliquer cette différence, il est proposé dans la

partie suivante d'étudier plus particulièrement la dissolution en caractérisant la chimie et la morphologie de la surface à une échelle locale.

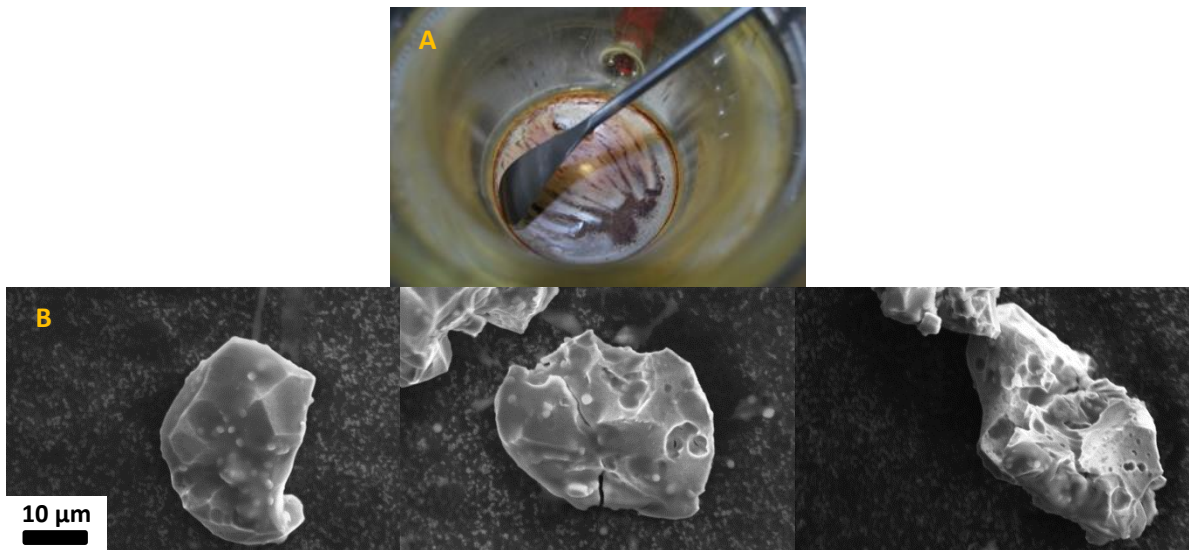


Figure 5. 7 - Photographies des grains au fond du réacteur (A) et images obtenues par microscopie électronique à balayage de grains déchaussés

## 5. Dissolution et lien avec les propriétés de la surface

Cette partie s'intéresse plus spécifiquement à la dissolution en essayant notamment d'établir un lien entre la cinétique de dissolution et les propriétés chimiques de la surface.

Pour cela, les analyses suivantes ont été réalisées au cours des deux essais chronoampérométriques (à 1,15 et 1,25 V/ENH) :

- analyses des éléments Fe, Cr et Ni en solution par ICP-AES sur des prélèvements réalisés à différents instants ;
- analyses de la surface ex-situ par XPS à différents instants ;
- observations MET associée à une analyse EDX sur l'acier polarisé à 1,25 V/ENH pendant un court instant (8 minutes).

La Figure 5. 8 présente les résultats des analyses ICP-AES pour les deux essais. L'évolution de la concentration relative des espèces dissoutes est représentée en fonction du temps. A titre de comparaison, la composition de la matrice métallique est matérialisée par une ligne continue. Ces résultats montrent que pour les deux essais, la concentration des espèces dissoutes est égale à la concentration des espèces présentes dans la matrice métallique. On en conclut que dans le domaine transpassif, la dissolution du matériau n'est chimiquement pas sélective que ce soit dans le régime transitoire de la CIG (essai à 1,15 V/ENH, Figure 5. 1 – A) ou dans le régime permanent (essai à 1,25 V/ENH, Figure 5. 1 – B).



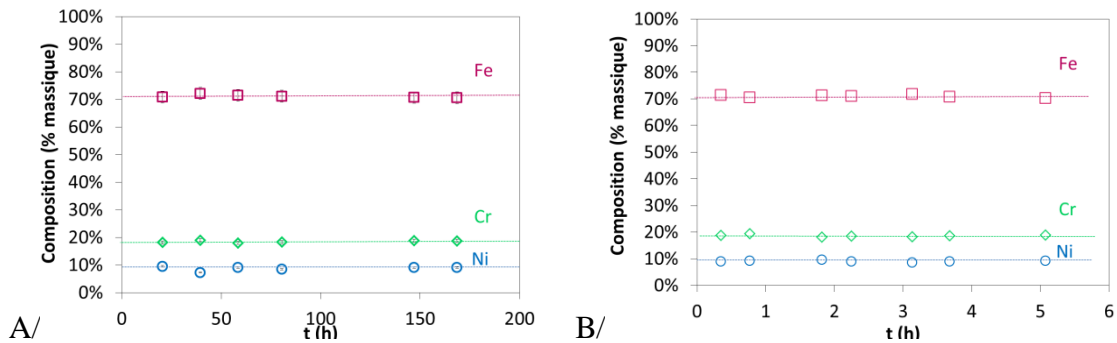


Figure 5. 8 - Evolution en fonction de la durée de polarisation de la concentration relative des espèces dissoutes ( $E_{\text{polarisation}} = 1,15 \text{ V/ENH (A) ou } 1,25 \text{ V/ENH (B) - HNO}_3 \text{ 4 mol/L à } 100^\circ\text{C}$ ).

La composition de la surface a été analysée d’une part par XPS et d’autre part à l’échelle locale par analyse EDX.

Comme cela a déjà été décrit pour l’étude du domaine passif (Chapitre 4), l’analyse permet de caractériser les éléments oxydés constituant une couche d’oxyde en surface du matériau et les éléments métalliques de la zone du métal sous-jacent. On note cependant que les échantillons polarisés sur le domaine transpassif présentent une surface très irrégulière due à la corrosion intergranulaire (Figure 5. 2). Néanmoins, en considérant que la couche d’oxyde et la couche de métal sous-jacent sont continues sur la surface du matériau, nous faisons l’hypothèse que cet état de surface affecte peu les résultats sur la composition en pourcentage (atomique) de la surface.

A la fin des essais (c’est-à-dire dans le régime stationnaire de la CIG), une couche d’oxyde contenant plus de 90 % de Cr pour moins de 10 % de Fe est mise en évidence (Figure 5. 9). La couche contient dans un cas (à 1,15 V/ENH) du Cr(III), du Cr(VI) et du Fe(III) et dans l’autre cas (à 1,25 V/ENH) du Cr(III) et du Fe(III) uniquement. Le métal sous-jacent est, quand à lui, enrichi en Ni par rapport à la matrice métallique. La raison pour laquelle le Cr(VI) n’est observé qu’à 1,15 V/ENH peut être liée au fait que :

- L’essai réalisé à 1,25 V/ENH est un essai très court (7 h). De plus, à la fin de l’essai, l’acier a perdu en masse l’équivalent de plusieurs rangées de grains (Figure 5. 1 – B). La surface analysée par XPS en fin d’essai correspond donc à une surface fraîchement renouvelée par le déchaussement et qui est donc restée peu de temps en contact avec l’acide nitrique.
- Cette espèce ne serait pas stable dans la couche. Une différence, même minimale, de protocole de transfert entre le réacteur et la chambre d’analyse XPS (comme par exemple une durée différente entre la sortie du réacteur et l’analyse) pourrait être à l’origine de ces observations.

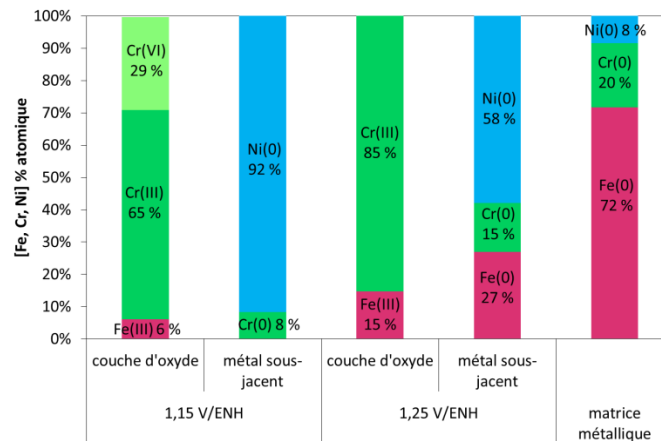


Figure 5. 9 - Composition chimique de la surface de l'acier 304L dans le domaine transpassif à la fin de la période transitoire (milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ )

A l'état stationnaire, la composition de la couche d'oxyde n'évolue pas significativement avec la durée de la polarisation (Figure 5. 10). Le métal sous-jacent demeure enrichi en Ni quelle que soit la durée de la polarisation. La fluctuation observée de la composition du métal sous-jacent pourrait résulter du déchaussement régulier des grains qui a tendance à renouveler périodiquement la surface.

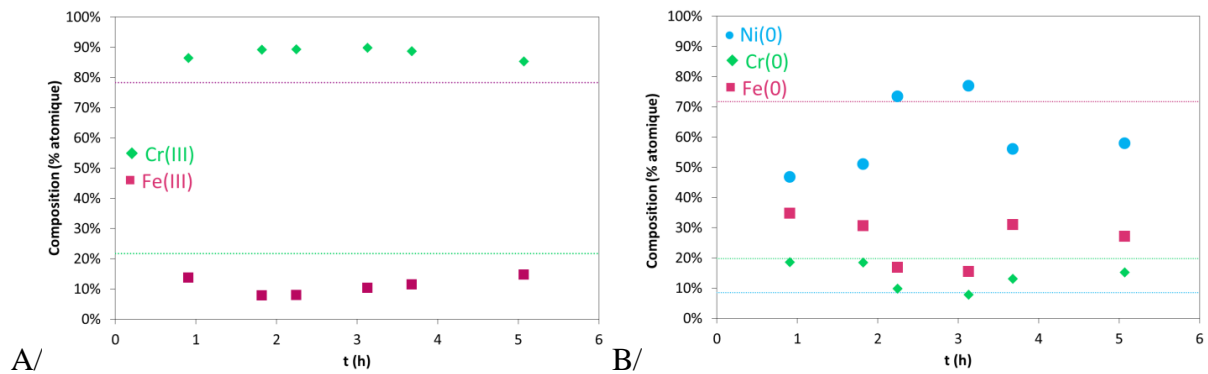


Figure 5. 10 – Evolution en fonction de la durée de polarisation de la composition de la surface de l'acier 304 L dans le domaine transpassif à l'état stationnaire ( $E_{\text{polarisation}} = 1,25 \text{ V/ENH}$  – milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$ ) : composition de la couche d'oxyde (A) et composition du métal sous-jacent (B). Les lignes correspondent à la composition de la matrice métallique.

À l'échelle locale, une observation sur coupe transverse de la surface du matériau a été réalisée par microscopie électronique à transmission sur une lame amincie au FIB (d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm) (Figure 5. 11). Il faut noter qu'avant extraction et amincissement de la lame, une couche de protection a été déposée en surface. Cette couche est visible sur la Figure 5. 11 : elle est constituée d'un premier film de carbone en contact direct avec l'échantillon et présentant une structure amorphe. Le carbone est recouvert d'un film d'oxyde de tungstène qui est usuellement utilisé pour protéger les lames minces lors des opérations d'extraction et d'amincissement FIB.

L'échantillon dans lequel la lame a été prélevée, a été polarisé pendant 8 minutes à 1,25 V/ENH. Il a été choisi de réaliser spécifiquement cet essai court terme de manière à ce que la surface ne soit pas trop endommagée par la CIG pour faciliter la préparation de la lame et permettre une observation optimale au MET. Le choix du temps d'essai a été optimisé de manière à pouvoir observer la surface initiale (zone 1) et un sillon naissant au niveau d'un



joint de grain (zone 2) (Figure 5. 11). La zone 1 correspond donc à un état après 8 min de polarisation de l'échantillon.

La zone 2 présente des spécificités particulières. On rappelle que la formation d'un sillon (cf. Chapitre 2) est associée à l'existence d'une part, d'une vitesse de dissolution spécifiquement au niveau du joint de grain  $V_j$  (qui a tendance à faire progresser le sillon à cœur du matériau) et d'une vitesse de dissolution en surface  $V_s$  (qui a tendance à élargir le sillon). Le fait que ces deux vitesses soient, au premier ordre, constantes dans le temps a pour conséquence que le sillon garde cette forme triangulaire avec un angle  $\alpha$  constant. De ces considérations, il ressort que les surfaces latérales du sillon n'ont pas le même vécu au niveau temps de corrosion : en haut du sillon (point A), la surface résulte de la dissolution à la vitesse  $V_s$  pendant les 8 min de l'essai ; à l'opposé, en fond de sillon (point B), la surface latérale du sillon est dans ses tous premiers instants de dissolution à la vitesse  $V_s$ . En conséquence, **les surfaces latérales du sillon peuvent être vues comme une évolution temporelle (de B vers A) de la surface dissoute à la vitesse  $V_s$** . Les paragraphes suivants discutent de cette évolution temporelle de la surface sur la base de deux caractéristiques : la **morphologie** et la **nature chimique**.

Au fond du sillon (au point B, c'est-à-dire dans les premiers instants de la dissolution), ses bords sont pratiquement plans (zone 2 de la Figure 5. 11). A mesure que l'on s'avance vers les temps de dissolution plus importants (c'est-à-dire vers le point A), une rugosité continue notable à l'échelle nanométrique apparaît (Figure 5. 3 – C et zone 1 de la Figure 5. 11 ). A partir du milieu du sillon environ, la rugosité semble ne plus évoluer et être homogène sur l'ensemble de la surface. Il peut être conclu, que la rugosité est liée à la progression de la dissolution et qu'un régime stationnaire (du point de vue de la morphologie) est atteint à partir d'un certain moment qui dépend du potentiel dans le domaine transpassif.

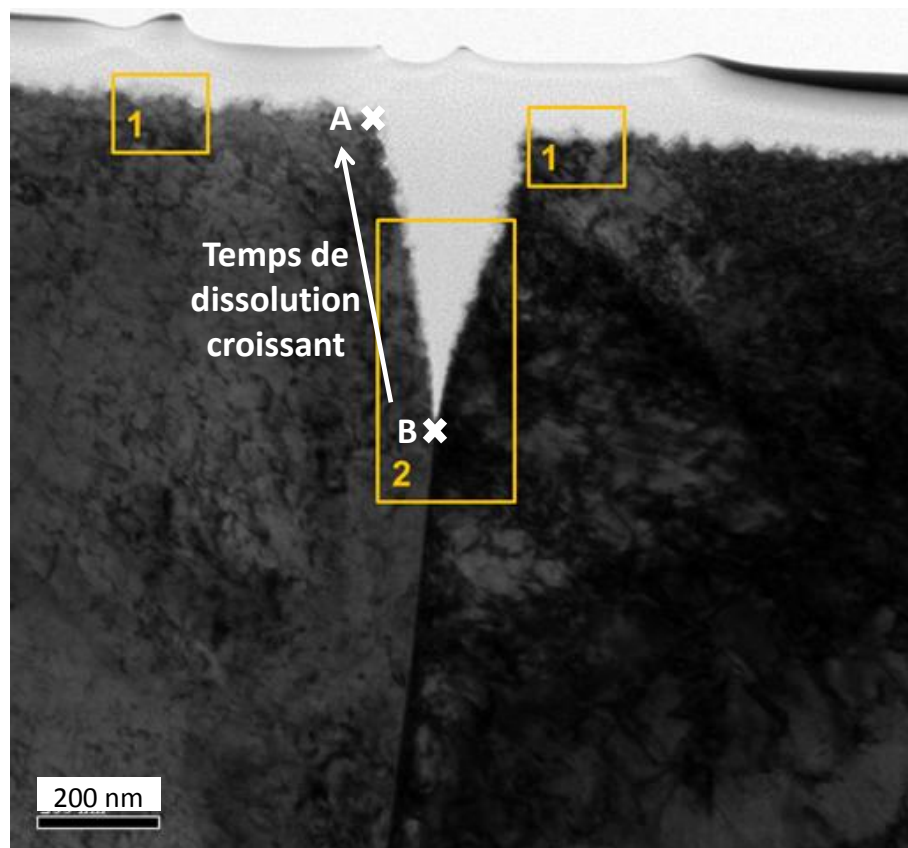


Figure 5. 11 – Observation par MET de la coupe transverse de la surface d'un acier 304L après polarisation pendant 8 min à 1,25 V/ENH en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L à 100°C. Deux zones sont repérées : la surface des grains (zone 1) et le joint de grain (zone 2). Des analyses EDX ont été réalisées dans chacune de ces zones (Figure 5. 12 et Figure 5. 13).

La nature chimique de la surface est discutée au travers de profils EDX réalisés en différents endroits de la lame mince (Figure 5. 11). Sont successivement discutés ci-dessous, les profils réalisés sur la surface initiale de l'échantillon (correspondant à une dissolution pendant 8 min à la vitesse  $V_s$ ) et ceux réalisés sur les faces du sillon.

Deux profils de composition (1 et 1') ont été réalisés à deux endroits de la surface initiale de l'échantillon (Figure 5. 12).

Pour faciliter la lecture de ces profils de composition, les profils bruts d'analyse EDX sont tronqués de manière à exclure l'information liée au dépôt nécessaire à la préparation de la lame. La position 0 est choisie telle qu'un pic d'oxygène accompagné d'une faible valeur en carbone sont observés.

Sur la Figure 5. 12 – B, les résultats des deux profils apparaissent très semblables ce qui atteste de la reproductibilité de la mesure en fonction de la position sur la surface initiale. En extrême surface, un pic d'oxygène est remarqué associé à un pic du fer. Un palier d'oxygène est ensuite observé sur 6 à 7 nm (1) le long desquels la concentration en chrome est plus élevée que dans la matrice métallique (entre 70 et 100 % atomique). Cette zone correspond à une couche d'oxyde très riche en chrome et pratiquement dépourvue de Ni. On note que de façon très qualitative, il y a environ 2 atomes d'oxygène pour un atome de fer ou de chrome. Cette stoechiométrie serait compatible avec la présence de Cr(VI) dans la couche sous forme de CrO<sub>3</sub> et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En dessous de cette zone (1), l'oxygène est peu présent et la zone est relativement riche en Ni sur 3 à 4 nm (2). Au-delà, on retrouve progressivement la composition de la matrice métallique. L'ensemble des résultats obtenus ici est cohérent avec les résultats obtenus par XPS (Figure 5. 9).

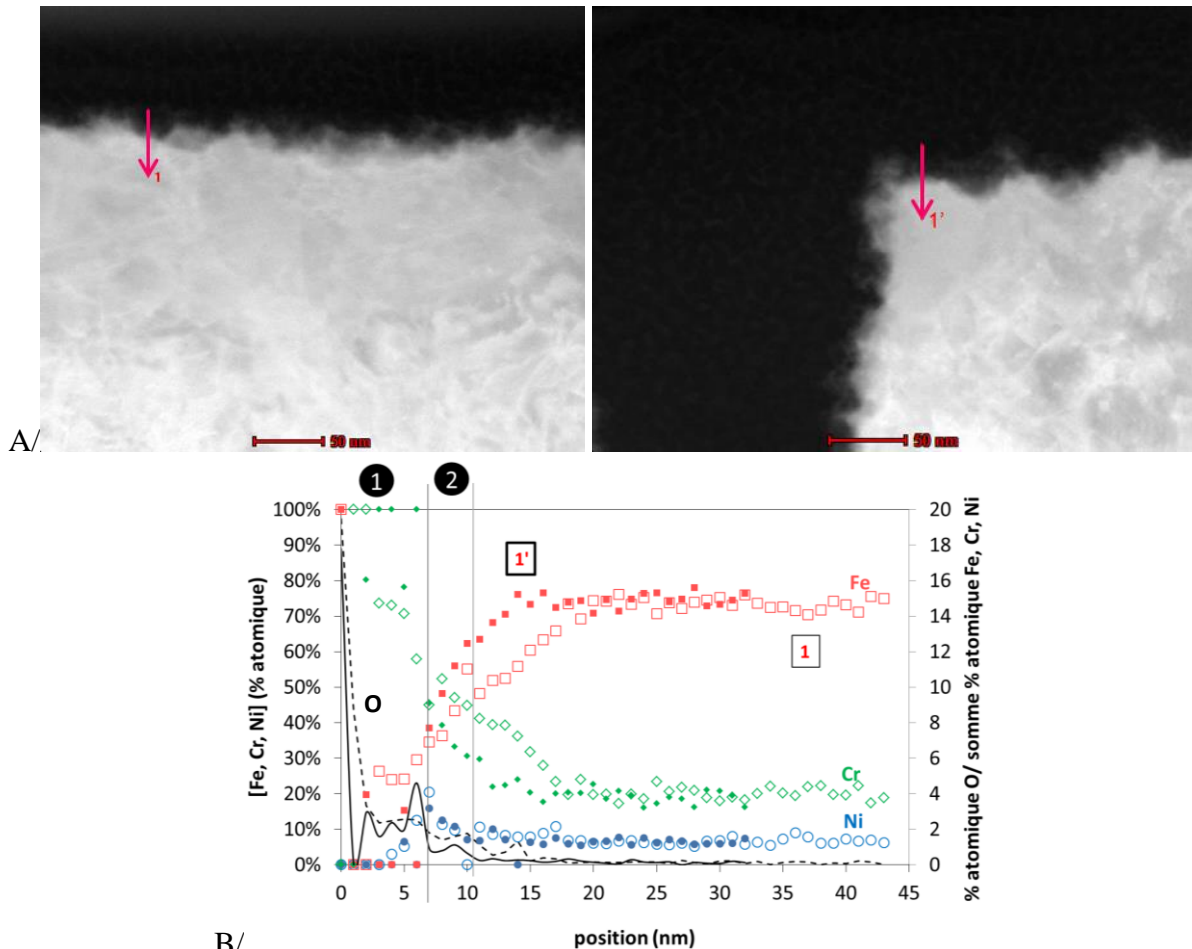


Figure 5. 12 - Observations par MET de la coupe transverse de la surface d'un acier 304L après polarisation pendant 8 min à 1,25 V/ENH en milieu  $\text{HNO}_3$  4 mol/L à  $100^\circ\text{C}$  (A) et profils associés (1 et 1') de la composition des espèces obtenus par analyse EDX (B). 1 correspond aux symboles pleins et 1' aux symboles vides.

Afin de discuter de l'aspect cinétique de la formation de la couche d'oxyde, cinq profils ont été réalisés depuis le joint de grain (non encore attaqué) jusqu'à une position au-dessus du fond du sillon (profils 1 à 6 Figure 5. 13 A). La Figure 5. 14 montre un agrandissement du fond de joint de grain. Les résultats des analyses EDX sont présentés sur les 4 graphiques de la Figure 5. 13 C.

Les profils 1, 2 et 3 sont montrés sur le même graphe. Aucune hétérogénéité de composition en éléments d'alliage majoritaires par rapport à la matrice métallique n'est observée au niveau des joints de grain. En revanche, les profils 2 et 3 traversent une zone un peu enrichie en oxygène dont l'aspect est un peu différent de la zone traversée par le profil 1. Cette observation conforte l'hypothèse développée par plusieurs auteurs selon laquelle l'une des premières étapes de la formation de la couche d'oxyde est l'adsorption d'atomes d'oxygène en surface du matériau [98-100]. On note toutefois, qu'il faut être prudent quant à l'exploitation de ces résultats. Il faut en effet se rappeler que la lame mesure de l'ordre de 50 nm d'épaisseur et qu'en conséquence, les résultats peuvent être un peu biaisés par effet de « transparence » dans l'épaisseur.

Pour faciliter leur lecture, les profils 4, 5 et 6 sont présentés sur des graphes distincts. Ils montrent l'existence sur les bords des sillons de zones enrichies en oxygène dans lesquels, en extrême surface, un pic de fer, associé à un pic d'oxygène, est observé. La stœchiométrie dans la couche est environ égale à 2. Les zones oxydées mesurent de l'ordre de 3 à 4 nm et sont moins épaisses qu'en surface. Comme sur la surface de l'échantillon, elles contiennent

beaucoup de chrome. Toutefois, la concentration en fer est plus élevée dans la couche d'oxyde présente dans le fond du sillon (par rapport à la couche d'oxyde en surface de l'échantillon). Comme en surface, la couche d'oxyde est dépourvue de Ni. Un enrichissement en Ni est observé en dessous de la couche d'oxyde.

Ainsi d'un point de vue cinétique, les étapes suivantes ont été mises en évidence pour la formation-croissance de la couche d'oxyde formée dans le domaine transpassif avec simultanément :

- l'adsorption et la pénétration d'oxygène participant à la création d'une couche d'oxyde ;
- l'enrichissement progressif de la surface en chrome qui augmente avec le temps de dissolution. Cet enrichissement progressif en chrome pourrait être lié à la dissolution préférentielle des autres éléments par rapport au chrome.
- un enrichissement relatif en nickel en dessous de la couche d'oxyde.

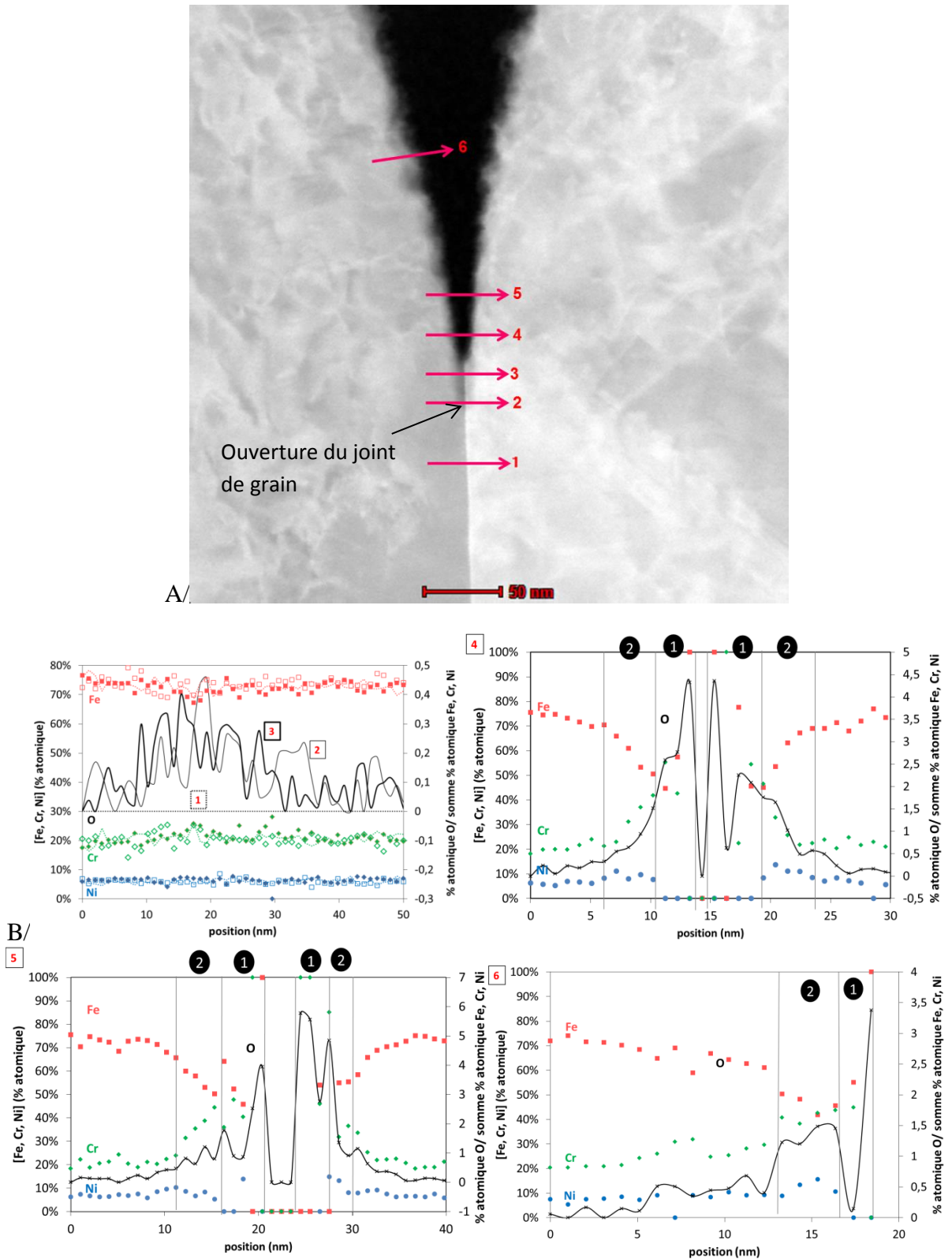


Figure 5. 13 – Observation par STEM sur coupe de la surface acier 304L au niveau d’un joint de grain (A) et profils associés (1, 2, 3, 4, 5 et 6) de la composition des espèces obtenus par analyse EDX (B).

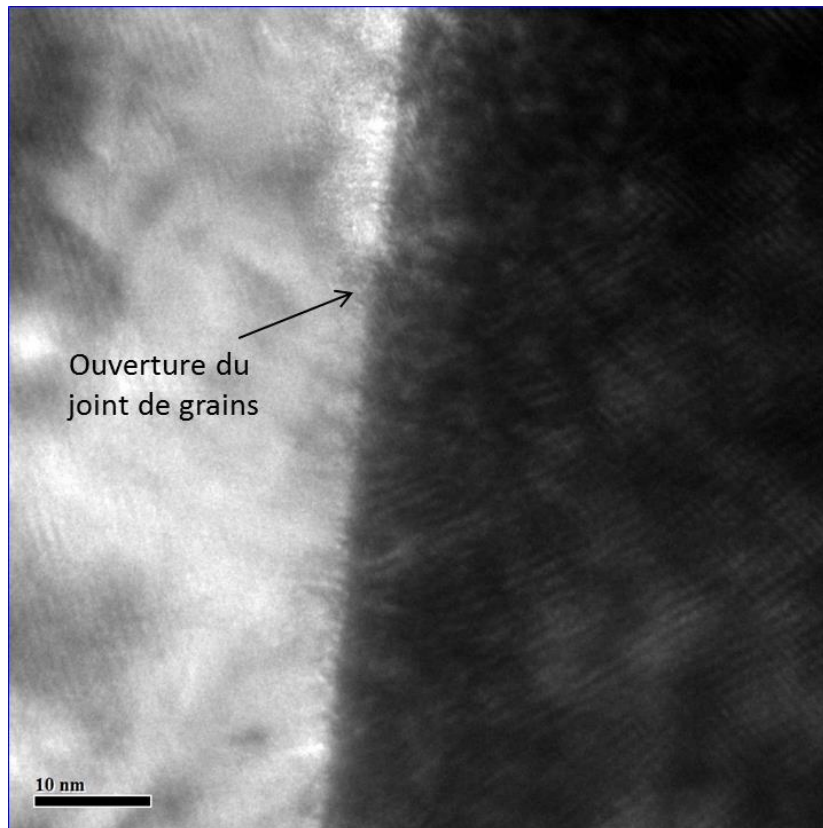


Figure 5. 14 - Observation par MET de la coupe transverse de la surface d'un acier 304L au niveau d'un joint de grain après polarisation pendant 8 min à 1,25 V/ENH en milieu HNO<sub>3</sub> 4 mol/L à 100°C

En conclusion de cette partie qui avait pour objectif d'établir un lien éventuel entre la morphologie, la nature chimique de la surface et la dissolution de l'acier, il apparaît que dans domaine transpassif :

- Une rugosité de la surface apparaît progressivement avec le temps à l'échelle nanométrique. Elle atteint rapidement un état qui n'évolue plus sur le long terme.
- La nature chimique de l'interface évolue dans le temps à relativement court-terme. Une couche d'oxyde nanométrique est rapidement formée à partir de l'incorporation d'oxygène du milieu. Dans cette couche un enrichissement progressif en chrome est observé. Il pourrait être lié à la dissolution sélective des éléments de l'acier par rapport au chrome. Au final, cela donne lieu à une couche très enrichie en chrome et exempte de nickel. Il est mis en évidence également qu'une partie du chrome oxydé est à la valence VI. En dessous de la couche d'oxyde, un enrichissement en nickel métallique est observé.

L'évolution liée à la formation de cette couche d'oxyde est relativement court-terme. Toutes les propriétés précitées (morphologie et nature chimique de la surface) trouvent rapidement un état stationnaire.

Il apparaît globalement que les propriétés de la surface à l'échelle nanométrique dans le domaine transpassif sont similaires à celle mises en évidence dans le domaine passif (Chapitre 4). La seule différence notable est la présence de chrome(VI) dans la couche d'oxyde. Ceci est probablement à l'origine de la forte vitesse de dissolution observée dans le domaine transpassif, en accord avec ce qui est connu pour d'autres systèmes (Chapitre 2).

## Conclusion

Dans les conditions représentatives de traitement recyclage du combustible nucléaire usé, le potentiel de l'acier 304L se trouve dans le domaine passif. Certains phénomènes peuvent contribuer à porter ce potentiel dans le domaine transpassif. **La caractérisation de l'oxydation de l'acier 304L dans le domaine transpassif est donc nécessaire.**

Dans ce chapitre, nous avons observé qu'à l'état transpassif, la vitesse de perte de masse croît progressivement avec le temps pour atteindre un régime stationnaire. Il a été montré que cette cinétique est liée à la présence d'une morphologie de corrosion particulière qu'est la corrosion intergranulaire. Celle-ci se manifeste par la formation de sillons au niveau des joints de grain qui progressant vers le cœur du matériau, mènent jusqu'au déchaussement des grains. La phénoménologie de cette CIG est compatible avec la présence localement de deux vitesses de dissolution distinctes : l'une à la surface du grain  $V_s$  et l'autre au niveau du joint  $V_j$ . Un modèle (SCIANS) basé sur cette phénoménologie permet de retrouver qualitativement et quantitativement la cinétique de perte de masse mesurée expérimentalement. Il montre en particulier que le temps de transition observé expérimentalement sur la cinétique de perte de masse correspond au temps nécessaire pour déchausser la première rangée de grains.

Un autre résultat du modèle est qu'il prévoit que la perte de masse résulte de deux contributions distinctes : l'oxydation/dissolution de l'acier et le déchaussement des grains. Des caractérisations expérimentales spécifiques ont permis de valider au moins qualitativement ces prévisions.

Plus particulièrement, il est montré que la vitesse de dissolution (mesurée expérimentalement et prévue par le modèle) est importante par rapport à celle mesurée dans le domaine passif (Chapitre 4). Un travail expérimental spécifique a été réalisé pour chercher à expliquer entre autres, cette forte dissolution observée à l'état transpassif. Il a été montré beaucoup de similitudes avec le domaine passif : un état stationnaire est mis en évidence au niveau de la dissolution et de la nature de la surface. La dissolution y est non sélective. La surface est rugueuse à l'échelle nanométrique et une couche d'oxyde est présente en surface. Cette couche est enrichie en chrome alors que le métal sous-jacent est lui enrichi en nickel.

Enfin, une analyse des mesures EDX et des observations réalisées sur un sillon de CIG a permis de recueillir des informations sur la cinétique d'évolution de la surface (au niveau morphologique et chimique) dans les premiers instants de corrosion.



## Chapitre 6 : Généralisation à la transition passif-transpassif

Dans le chapitre 4, la cinétique d'oxydation de l'acier 304L dans l'acide nitrique a été étudiée dans le domaine passif à l'aide d'un essai chronoampérométrique réalisé à un potentiel proche du potentiel de corrosion (0,9 V/ENH). Des essais similaires ont été réalisés aux potentiels respectifs de 1,15 et 1,25 V/ENH pour étudier la cinétique d'oxydation dans le domaine transpassif (chapitre 5). Les résultats obtenus dans ces deux chapitres montrent un comportement en oxydation très différent sur ces deux domaines avec notamment une vitesse d'oxydation beaucoup plus importante dans le domaine transpassif. Les différences observées illustrent bien l'intérêt opérationnel de connaître avec précision comment cette transition de comportement se déroule. Pour répondre à cette question, il est proposé dans ce chapitre, d'étudier **en fonction du potentiel, la variation de l'oxydation de l'acier 304L dans l'acide nitrique concentré et chaud**. Les chapitres 4 et 5 ont montré que sur les deux domaines (passif et transpassif), un régime stationnaire de la corrosion est atteint après une durée allant de quelques heures à quelques dizaines d'heures. C'est **le régime stationnaire qui sera étudié dans ce chapitre**.

Un premier paragraphe décrit les essais réalisés pour répondre à cet objectif. Les résultats de ces essais seront présentés dans la deuxième partie pour être discutés de manière globale dans une dernière partie.

### 1. Essais

Pour répondre à l'objectif souhaité, des essais chronoampérométriques (chapitre 3 §2.2) ont été réalisés sur l'acier 304L à différents potentiels dans l'acide 4 mol/L à 100 °C. On rappelle qu'un postulat de base de ce travail (suggéré par les résultats bibliographiques discutés dans le chapitre 1 §3.1) est que dans un milieu donné, le comportement en oxydation de l'acier ne dépend que du potentiel qu'il prend, que celui-ci soit imposé par les réactions d'oxydoréduction ou par un potentiostat. Nous considérons donc que les résultats obtenus ici à potentiel imposé sont également représentatifs d'un comportement à potentiel libre.

Les potentiels imposés lors des essais chronoampérométriques ont été choisis dans la large gamme 0,3 – 1,3 V/ENH. Ce domaine encadre les valeurs de potentiel de corrosion généralement mesurées pour ce système (de l'ordre de 0,8 – 1 V/ENH, chapitre 4 §1) et inclut les valeurs de potentiel des essais présentés dans les chapitres 4 (0,9 V/ENH dans le domaine passif) et 5 (1,15 V/ENH et 1,25 V/ENH dans le domaine transpassif).

Une attention particulière a été apportée à la caractérisation de chaque essai chronoampérométrique de la manière la plus complète possible :

- La cinétique d'évolution du système a été quantifiée d'une part par le suivi du courant et d'autre part, par le suivi de la perte de masse de l'acier. Le régime stationnaire est



supposé être atteint sur la base du suivi massique, lorsque la même vitesse de perte de masse est obtenue sur au moins 3 périodes de suite de mesures successives.

- Dans le domaine stationnaire, la surface a été caractérisée d'un point de vue morphologique (par microscopie optique et microscopie électronique à balayage) et chimique par XPS. L'épaisseur de la couche d'oxyde éventuellement formée en surface a également été suivie par SIE.

Un essai de voltampérométrie linéaire (chapitre 3 §2.2) a également été réalisé dans les mêmes conditions (acide nitrique 4 mol/L à 100 °C) avec une vitesse de polarisation très lente (1 mV/min) après une longue période d'immersion de 64 h. L'objectif de cet essai est de comparer ce résultat à ceux obtenus par chronoampérométrie à l'état stationnaire. Ceci permettra discuter de la légitimité ou non du choix que nous avons fait de travailler par essais chronoampérométriques au lieu d'une méthode dynamique comme la voltampérométrie linéaire, plus rapide et donc usuellement utilisée pour étudier le comportement en oxydation des matériaux.

## 2. Résultats

Les résultats des caractérisations des différents essais chronoampérométriques sont présentés et discutés brièvement dans cette partie. Ils seront discutés de manière commune et plus approfondie dans la partie 3.

La Figure 6. 1 illustre en échelle logarithmique, la variation de la perte de masse (exprimée en  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) mesurée à l'état stationnaire en fonction du potentiel appliqué au matériau. L'incertitude sur les vitesses de perte de masse a été estimée à partir de la dispersion des résultats de 7 essais de chronoampérométrie réalisés à 0,9 V/ENH. Il est supposé que l'incertitude relative ainsi déterminée à 0,9 V/ENH est la même pour les autres potentiels étudiés. D'autre part, l'incertitude sur le potentiel correspond à la dérive maximale mesurée entre le début et la fin de l'essai, de l'électrode de référence associée à son pont triple (chapitre 3 §2.2). Cette dérive est imputable à la longue immersion (plusieurs dizaines d'heures) dans l'acide nitrique à 100 °C.

La Figure 6. 1 met en évidence 3 domaines significatifs de potentiel. Entre 0,4 et 1,1 V/ENH environ, une faible vitesse de perte de masse (autour de 10  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) et indépendante du potentiel est observée. Pour les potentiels plus importants (au-delà de 1,1 V/ENH), une croissance de la vitesse de perte de masse avec le potentiel est mise en évidence. En deçà de 0,4 V/ENH, la vitesse de perte de masse semble croître lorsque le potentiel diminue.

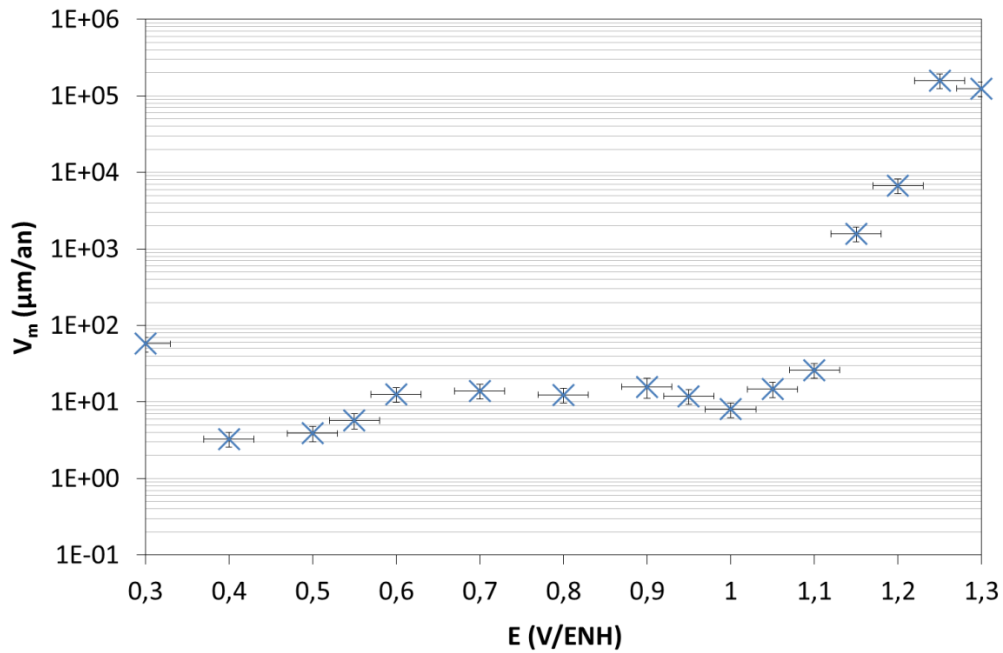


Figure 6. 1 – Courbe anodique stationnaire d'un acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud (4 mol/L à 100°C)

Les Figure 6. 2 et Figure 6. 3 montrent les variations de la morphologie de la surface en fonction du potentiel observée à l'état stationnaire par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. En première approximation, deux types de comportement sont mis en évidence :

- En deçà de 1,05 V/ENH, une révélation des grains, la présence d'une alternance de bandes sombres et claires ainsi qu'une certaine rugosité à l'échelle nanométrique sont observés.
- Au-delà, une morphologie de corrosion de type intergranulaire apparaît.

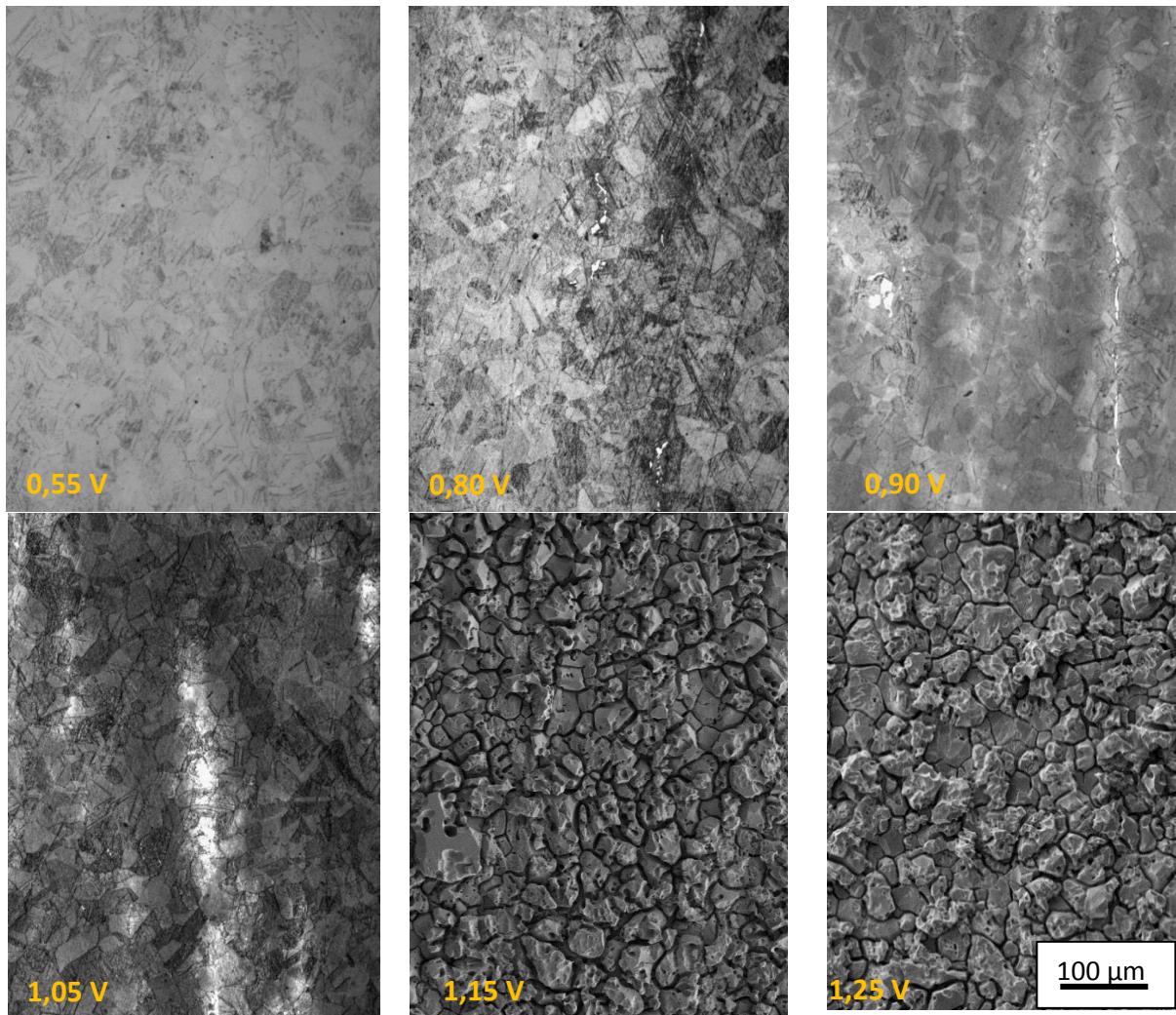


Figure 6. 2 – Variation de la morphologie de la surface à l'état stationnaire en vue du dessus en fonction du potentiel (V/ENH) observée au microscope optique ([0,55 ; 1,15 V]) ou au microscope électronique à balayage (1,15 et 1,25 V)

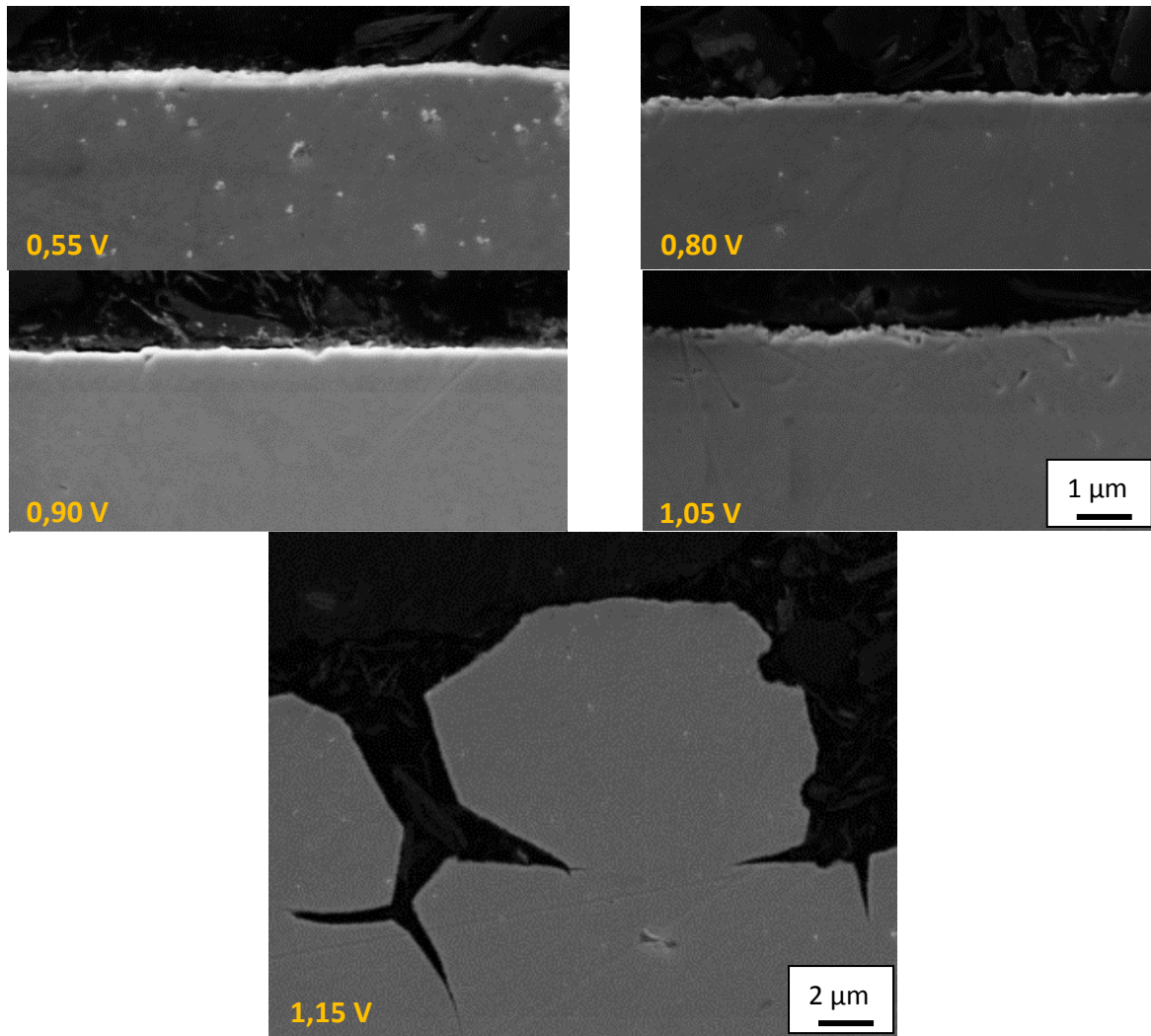


Figure 6. 3 – Variation de la morphologie de la surface à l'état stationnaire en vue sur coupe en fonction du potentiel (V/ENH) observée au MEB (après respectivement 160h, 170h, 210h, 170h, et 150 h de polarisation)

En parallèle, la variation en fonction du potentiel de la composition chimique de la surface a été étudiée par XPS. On rappelle que cette technique permet d'analyser semi-quantitativement les éléments présents en surface et leur degré d'oxydation sur une profondeur d'environ 10 nm (chapitre 3 §3.4).

Pour tous les potentiels, les analyses XPS mettent en évidence des éléments à l'état oxydé ainsi que des éléments à l'état métallique. Les éléments oxydés sont associés à la couche d'oxyde présente en surface et les éléments métalliques au métal sous-jacent. Pour tous les potentiels, il peut donc être conclu que d'une part, une couche d'oxyde est présente en surface de l'acier et d'autre part que cette couche d'oxyde a une épaisseur inférieure à la profondeur d'analyse, c'est-à-dire 10 nm.

Les variations de la composition de la couche d'oxyde et du métal sous-jacent sont données en fonction du potentiel sur respectivement les Figure 6. 4 A/ et B/. Les barres d'incertitudes correspondent à la dispersion observée sur les 5 analyses systématiquement réalisées en différents endroits de l'échantillon.

- La Figure 6. 4 A/ montre que du nickel oxydé n'est jamais observé dans la couche. De plus, un enrichissement relatif en chrome (par rapport à la composition de la matrice

métallique) est systématiquement mis en évidence dans la couche. Cet enrichissement relatif en chrome dans la couche tend néanmoins à progressivement diminuer à partir de 1,15 V/ENH. Pour tous les potentiels, le fer et le chrome sont oxydés à la valence III hormis à 1,15 V/ENH où une partie du chrome est oxydé à la valence VI.

- La Figure 6. 4 B/ montre la présence de fer, chrome et nickel métalliques à tous les potentiels. Le chrome est sensiblement constant (ou légèrement décroissant) en fonction du potentiel. A tous les potentiels, le nickel est enrichi relativement par rapport à la composition de la matrice métallique. Cet enrichissement relatif en nickel est même d'autant plus important que le potentiel augmente (hormis pour le potentiel 1,25 V/ENH).

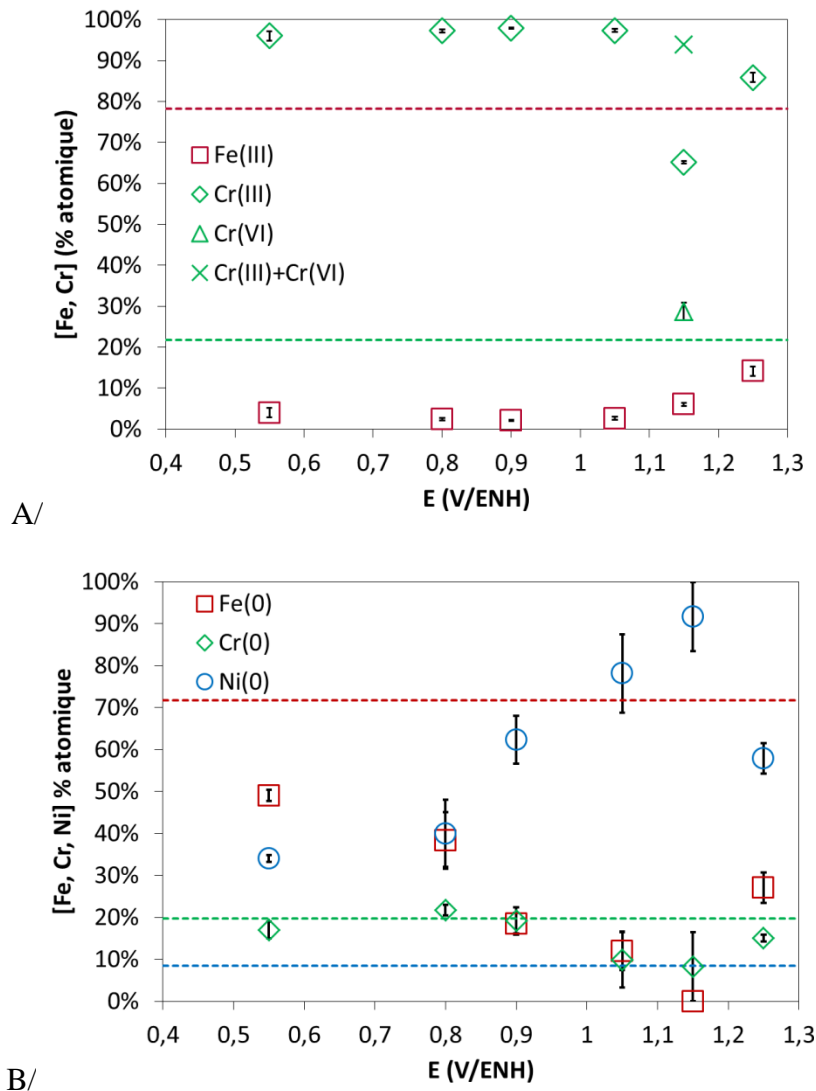


Figure 6. 4 – Variation de la composition chimique de la surface à l'état stationnaire en fonction du potentiel (mesures XPS) : composition de la couche d'oxyde (A) et composition du métal sous-jacent (B) en milieu acide nitrique concentré et chaud (4 mol/L à 100°C)

L'épaisseur de la couche d'oxyde a été mesurée par EIS (chapitre 4 § 3.4). La variation de l'épaisseur ainsi mesurée est présentée en fonction du potentiel sur la Figure 6. 5. Il est montré qu'entre 0,7 et 1,05 V/ENH, cette épaisseur croît d'une façon sensiblement linéaire en fonction du potentiel.



Ces résultats sont comparés sur cette même Figure 6. 5 à d'autres résultats issus des mesures XPS présentées sur la Figure 6. 4. Cette dernière met en évidence que dans la gamme de potentiel 0,5 – 0,9 V/ENH, les teneurs relatives en Cr(III) dans la couche et en Cr(0) dans le métal sous-jacent, sont sensiblement indépendantes du potentiel. En considérant que la profondeur d'analyse est identique à tout potentiel, la variation du ratio Cr(III)/Cr(0) peut ainsi être considérée comme un indicateur qualitatif de la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Un bon accord qualitatif entre les deux méthodes est trouvé sur la Figure 6. 5.

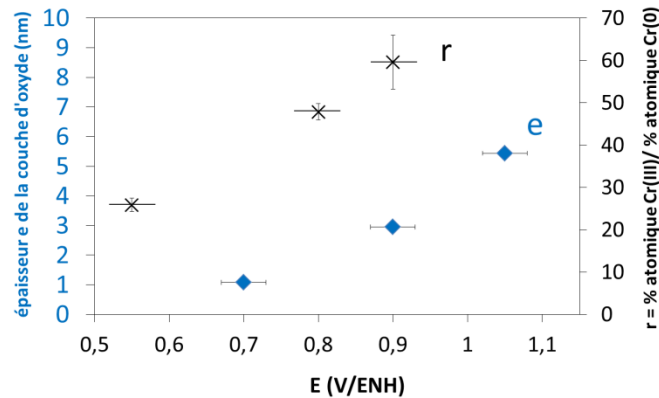


Figure 6. 5 – Variation, en fonction du potentiel du matériau, de l'épaisseur de la couche d'oxyde estimée par spectroscopie d'impédance électrochimique (◆) et variation qualitative de la couche d'oxyde illustrée par le rapport [C(III)] % atomique / [C(0)] % atomique (x) en milieu acide nitrique concentré et chaud (4 mol/L à 100°C)

La Figure 6. 6 montre la variation de la densité de courant total mesurée à l'état stationnaire en fonction du potentiel. Cette densité de courant est négative pour les potentiels en deçà de 0,9 V/ENH et positive au-delà. En régime stationnaire, le potentiel de corrosion semble donc être autour de 0,9 V/ENH. A cette densité de courant mesurée, est ajoutée sur la Figure 6. 7 la densité de courant d'oxydation pouvant être estimée à partir de la vitesse de perte de masse montrée sur la Figure 6.1. Le calcul réalisé est explicité dans le chapitre 3 §3.2. On note que le résultat obtenu dépend des hypothèses retenues sur la valeur du nombre moyen d'électrons échangés qui varie en fonction du potentiel (Annexe 4).

Pour les potentiels au-delà de 1 V/ENH, les densités de courant total mesurées sont du même ordre de grandeur que les densités de courant d'oxydation estimées à partir de la vitesse de perte de masse. Une légère différence entre les deux densités de courant est néanmoins observée et sera discutée dans le paragraphe suivant.

Pour les potentiels en deçà de 0,9 V/ENH, une densité de courant négative est mesurée qui est associée à la réduction de l'acide nitrique. La forme particulière de la courbe cathodique est sans doute liée au mécanisme de réduction de l'acide nitrique qui est complexe et dépendant du potentiel (Annexe 1). De plus la Figure 6. 6 montre que malgré le fait qu'un courant cathodique soit globalement mesuré, l'acier s'oxyde simultanément. Ce résultat est, à notre connaissance, inédit pour un acier en milieu acide nitrique.

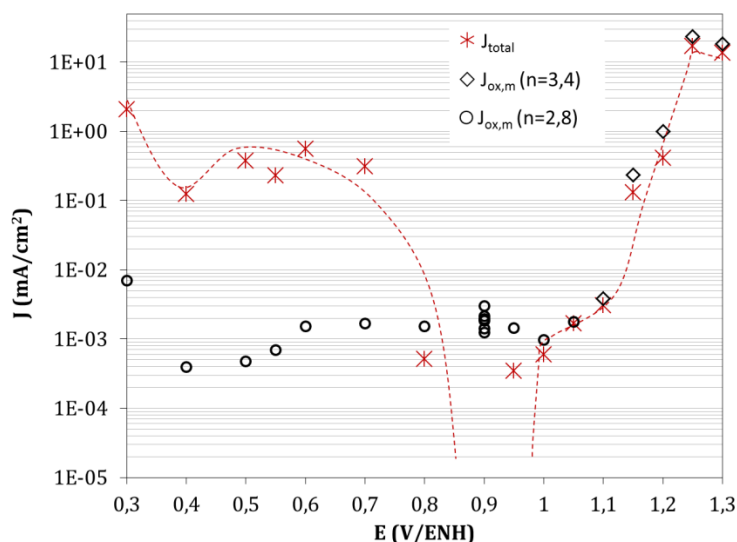


Figure 6. 6 – Densité de courant total (les pointillés rouge correspondent à un lissage manuel des symboles rouge) et densité de courant d’oxydation déduite de la perte de masse à l’état stationnaire en fonction du potentiel.

Sur la Figure 6. 7, la densité de courant anodique mesurée par voltampérométrie linéaire (vitesse de polarisation 1 mV/s) est ajoutée aux résultats de la Figure 6. 7 obtenus à l’état stationnaire lors des essais chronoampérométriques. Il est montré que l’essai dynamique de voltampérométrie linéaire ne permet pas de retrouver les résultats correspondant à l’état stationnaire (et ce, malgré une vitesse de polarisation – 1 mV/min – beaucoup plus lente que la majorité des essais de voltampérométrie réalisés dans la littérature – généralement 10 mV/min). En deçà de 1,1 V/ENH, le courant d’oxydation surestime celui mesuré à l’état stationnaire. Au-delà de 1,1 V/ENH, le courant d’oxydation sous-estime celui mesuré à l’état stationnaire. Ces résultats confortent a posteriori le choix réalisé dans cette thèse d’étudier l’oxydation de l’acier à partir d’essais chronoampérométriques afin de caractériser précisément le comportement en oxydation de l’acier sur le long terme.

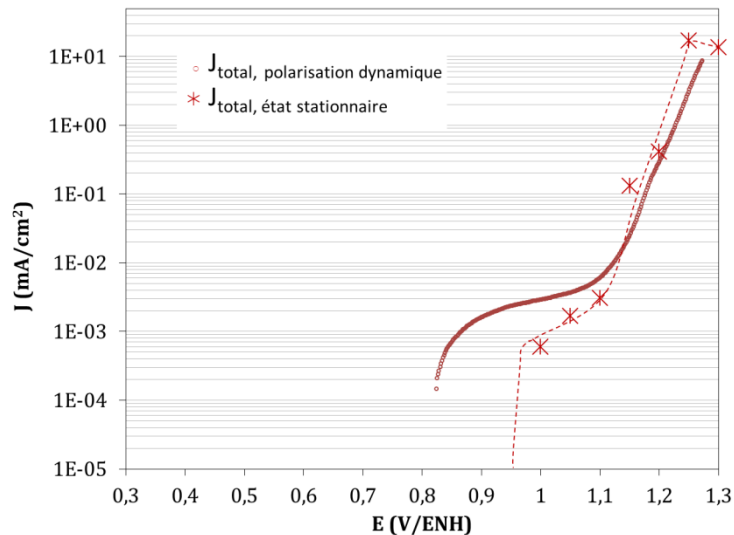


Figure 6. 7 – Densité de courant mesuré à l'état stationnaire et densité de courant anodique mesurée par polarisation dynamique ( $dE/dt = 1 \text{ mV/min}$ ) en fonction du potentiel.

### 3. Discussion sur le comportement en oxydation en fonction du potentiel

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent (Figure 6.1 à Figure 6. 7) permettent de délimiter 3 domaines de potentiel.

1 - De 0,4 à 1,05 V/ENH, la vitesse de perte de masse de l'acier 304L est en première approximation indépendante du potentiel et faible de l'ordre d'une dizaine de micromètres par an. Ce domaine de potentiel correspond au **domaine passif** de l'acier. Cette indépendance de la vitesse de corrosion avec le potentiel concorde avec le fait que certaines caractéristiques de la surface ne varient pas avec le potentiel :

- Une couche d'oxyde est présente en surface, avec un enrichissement relatif fort en chrome (près de 90%) et constant sur toute cette gamme de potentiel (Figure 6. 4 A/). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Robin [41] en milieu acide nitrique (Figure 1.12). Il est par contre différent de celui obtenu par Hara et Sugimoto [40] en milieu acide sulfurique qui montrent que l'enrichissement relatif en chrome baisse lorsque le potentiel augmente (Figure 1.11). D'autre part, un enrichissement relatif en nickel est également systématiquement retrouvé dans le métal sous-jacent (Figure 6. 4 B/).
- L'aspect de la surface et sa morphologie sont également semblables dans cette gamme de potentiel. La surface est globalement assombrie (Figure 6.2). Par ailleurs, les grains sont plus ou moins sombres résultant d'une réactivité non homogène de ceux-ci. De plus, les défauts de la surface et en particulier les joints de grains, apparaissent être des sites préférentiels de dissolution. Enfin des bandes contrastées orientées dans le sens supposé de laminage, sont mises en évidence. Les micrographies sur coupe (Figure 6. 3) révèlent à l'état stationnaire une faible rugosité de la surface qui ne semble pas varier significativement avec le potentiel dans le domaine passif.

On note cependant que sur le plateau de passivité, il existe au second ordre une certaine variabilité de la vitesse de perte de masse. Ceci semble être en accord avec des résultats obtenus dans l'acide sulfurique qui montrent la présence d'un minimum de corrosion dans le domaine passif (Figure 1. 3, Figure 1. 13, Figure 1. 14 et Figure 1. 15) [18, 32, 33, 46] . Il est



possible que cette variabilité de la vitesse de perte de masse avec le potentiel puisse être liée à des variations de certaines propriétés de la surface. En particulier, il est observé que :

- L'assombrissement de la surface est d'autant plus prononcé que le potentiel est important (Figure 6. 2).
- L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le potentiel comme le montrent les mesures de SIE et les analyses XPS (Figure 6. 5). Ce résultat est en accord avec résultats de Haupt [31] et Hara [31] obtenus en milieu acide sulfurique (Figure 1. 13 du chapitre 1).
- L'enrichissement relatif en nickel dans le métal sous-jacent semble d'autant plus important que le potentiel augmente comme illustré sur les résultats en XPS (Figure 6. 4 B/). A notre connaissance, il n'existe pas de résultat équivalent relaté dans la littérature. Cette variation de cet enrichissement relatif en nickel en fonction du potentiel peut être bien réelle, mais peut aussi être expliquée sur la base des éléments suivants :
  - D'une part, la réponse XPS concernant le métal sous-jacent peut être considérée au premier ordre comme le cumul de deux contributions (démonstré par les analyses SDL dans le chapitre 4, Figure 4.4) : une zone enrichie relativement en nickel (située localement juste en dessous de la couche d'oxyde) et le reste correspondant à une partie de la matrice métallique.
  - D'autre part, l'épaisseur de métal sous-jacent analysée par XPS diminue lorsque le potentiel augmente. En effet, lorsque le potentiel augmente, il est montré que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente également (Figure 6. 5). En considérant que la profondeur d'analyse est constante, on en déduit que l'épaisseur de métal sous-jacent analysée par XPS diminue avec le potentiel.

Sur la base de ces deux éléments, il est possible que lorsque le potentiel augmente, la contribution au signal XPS de la matrice métallique diminue (avec la diminution de l'épaisseur analysée) et donc qu'en relatif, l'enrichissement relatif en nickel métallique sous la couche apparaisse artificiellement de façon de plus en plus prononcée (Figure 6. 8).

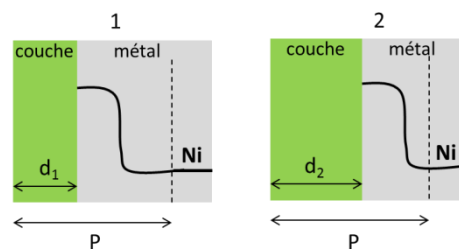


Figure 6. 8 – Schéma de la surface de deux aciers recouverts d'une couche d'oxyde ( $d_2 > d_1$ ) et présentant un même enrichissement relatif en Ni dans le métal sous-jacent. La profondeur d'analyse XPS dans les deux cas étant la même ( $P = 10$  nm), la concentration relative en Ni analysée par XPS est plus élevée dans le cas 1 que dans le cas 2 paraît plus élevée dans le cas 1 que dans le cas 2.

- Un courant de réduction est mesuré simultanément à l'oxydation qui peut être jusqu'à 3 ordres de grandeur supérieur à ce dernier (Figure 6. 7). Il est possible que ce courant de réduction puisse générer/consommer des flux d'espèces importants, modifiant ainsi les conditions chimiques à l'interface. Ceci pourrait notamment expliquer la raison pour laquelle les courbes anodique et cathodique présentées sur la Figure 6. 6 ont une allure similaire.

2 - A 0,3 V/ENH, la vitesse de perte de masse est d'environ 50  $\mu\text{m}/\text{an}$ , ce qui correspond à une vitesse relativement élevée comparée aux résultats obtenus pour les potentiels supérieurs. Ce potentiel marque la fin du **domaine actif et le début du domaine passif**. Dans le domaine actif, il est connu que la dissolution est importante et une corrosion de type généralisée est souvent évoquée (§ 2.1). Cependant, dans ces conditions (acide nitrique 4 mol/L à 100°C), à l'état stationnaire, il est intéressant de noter que la morphologie de la surface se caractérise par la formation de sillons au niveau des joints de grains (résultat non montré ici).

3- Le **domaine transpassif** débute à partir de 1,1 V/ENH. Ce domaine est caractérisé par :

- Une vitesse de perte de masse qui augmente de façon sensible avec le potentiel (Figure 6. 1). Ce comportement est conforme aux résultats observés d'une manière générale pour les aciers en milieu acide (exemple donné sur la Figure 1. 3 [18]). A cette augmentation de la vitesse de perte de masse est associée une variation de la chimie de la surface.
- La Figure 6. 4 montre globalement qu'à tous les potentiels du domaine transpassif, la couche d'oxyde reste enrichie relativement en chrome par rapport au fer. On remarque néanmoins que cet enrichissement relatif en chrome dans la couche d'oxyde diminue lorsque le potentiel augmente. Cette tendance est similaire mais moins prononcée que celle obtenue pour un acier en milieu acide sulfurique [40].

La diminution de l'enrichissement relatif en chrome s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation d'une partie du chrome de la valence III à la valence VI. Il semble pouvoir être déduit que le chrome (VI) est plus rapidement dissous que le chrome (III), comme le montre l'enrichissement relatif moindre en chrome observé dans la couche d'oxyde lorsque l'acier est dans le domaine transpassif. Ceci aurait pour effet une moins bonne protection de la surface par rapport au domaine passif et donc une dissolution plus élevée du matériau.

La Figure 6. 4 montre globalement qu'à tous les potentiels du domaine transpassif, la couche d'oxyde reste enrichie relativement en chrome par rapport au fer et que le métal sous-jacent est enrichi relativement en nickel. Cet enrichissement relatif en nickel dans le métal sous-jacent augmente avec le potentiel. Comme pour le domaine passif, il est possible que cet enrichissement apparent en nickel métallique dans le métal sous-jacent soit bien réel ou résulte d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Par rapport à cette tendance générale observée, les résultats obtenus à 1,25 V/ENH semblent être particuliers (enrichissement en chrome dans la couche et en nickel dans le métal sous-jacent). Ceci pourrait être expliqué de différentes façons :

- L'essai réalisé à 1,25 V/ENH présente la particularité d'être un essai très court (7 h). A la fin de l'essai, l'acier a perdu en masse l'équivalent de plusieurs rangées de grains (de l'ordre de 4-5, Chapitre 5). La surface analysée par XPS en fin d'essai est donc une surface fraîchement renouvelée par le déchaussement et qui est donc restée peu longtemps en contact avec l'acide nitrique.
- La raison pour laquelle le Cr(VI) n'est pas observé à 1,25 V/ENH pourrait être lié au fait que cette espèce ne serait pas stable dans la couche. Une différence minimale de protocole de transfert entre le réacteur et la chambre d'analyse XPS pourrait donc être à l'origine de ces observations.
- Une morphologie de corrosion particulière de type intergranulaire. Comme conclu dans le Chapitre 5, cette CIG apparaît résulter de l'existence simultanée de deux

vitesse de dissolution : l'une au niveau du joint de grain ( $V_j$ ) et l'autre en surface du grain ( $V_s$ ). Cette phénoménologie mène à l'attaque préférentielle des joints de grain générant des sillons qui progressent vers le cœur de l'acier et provoquent le déchaussement régulier des grains. En comparant les observations obtenues à l'état stationnaire pour les essais réalisés à 1,15 et 1,25 V/ENH (chapitre 5), il apparaît que la morphologie de CIG est peu dépendante du potentiel.

Sur la base de cette phénoménologie, il a été montré dans le Chapitre 5 que la perte de masse de l'acier résulte de deux contributions : l'oxydation/dissolution de l'acier et le déchaussement de grains. La Figure 6. 6 permet de comparer dans le domaine transpassif, la vitesse de perte de masse (mesurée par pesée puis traduite en termes de courant équivalent) et la vitesse d'oxydation (mesurée électrochimiquement) correspondant à la dissolution de l'acier. La vitesse de perte de masse est systématiquement supérieure à la vitesse d'oxydation/dissolution. Cet écart est donc attribué à la perte de masse par déchaussement. Sur la base des résultats montrés sur la Figure 6. 6, il apparaît que la contribution du déchaussement des grains à la perte de masse totale dans le domaine transpassif se situe entre 6 et 8 % et n'évolue pas significativement avec le potentiel.

## Conclusion

**La courbe anodique de l'acier 304L dans l'acide nitrique 4 mol/L à 100 °C a été déterminée dans une large gamme de potentiels (0,3 – 1,3 V/ENH) à partir du suivi de perte de masse lors d'essais chronoampérométriques réalisés à différents potentiels. Cette courbe anodique est obtenue à l'état stationnaire, c'est-à-dire représentative du comportement en oxydation du matériau sur le long terme. Il ressort qu'il existe deux régimes de corrosion de l'acier dans la gamme de potentiels 0,4 – 1,05 V/ENH et 1,10 – 1,30 V/ENH :**

- aux plus faibles potentiels (0,4 – 1,05 V/ENH), le matériau se trouve dans le **domaine passif**. Sur tout ce domaine de potentiel, le comportement en oxydation est au premier ordre le même, quel que soit le potentiel, notamment en termes de vitesse de dissolution (qui est faible) et de nature chimique de l'interface : enrichissement relatif en chrome dans l'oxyde et en nickel dans le métal sous-jacent (conformément au comportement passif décrit dans le chapitre 4). Les seules caractéristiques qui semblent varier lorsque le potentiel augmente sont : un assombrissement de la surface, une teneur apparente en nickel plus élevée dans le métal sous-jacent et une couche d'oxyde plus épaisse.
- à plus haut potentiel (au-delà de 1,10 V/ENH), le **domaine transpassif** est atteint. L'acier perd de la masse avec une vitesse plus importante que dans le domaine passif et qui augmente avec le potentiel (de quelques dizaines de  $\mu\text{m}/\text{an}$  à quelques centaines de  $\text{mm}/\text{an}$ ). La présence d'une couche d'oxyde qui contient du chrome(VI) est mise en évidence à la surface de l'acier. Ce chrome(VI) serait plus rapidement dissous que le chrome(III) ce qui a pour conséquence d'une part de moins enrichir la couche d'oxyde en chrome et d'autre part de dissoudre plus rapidement le matériau.

La morphologie de corrosion dans ce domaine est de type intergranulaire dont l'aspect semble peu influencé par le potentiel. Les deux contributions respectives à la perte de masse totale (oxydation/dissolution et déchaussement des grains) ont pu être quantifiées. Il est montré qu'en relatif, ces contributions ne dépendent pas du potentiel : l'oxydation/dissolution (de l'ordre 80 %) et le déchaussement des grains (de l'ordre de 20 %).

La comparaison de la courbe stationnaire avec le résultat obtenu avec une méthode dynamique comme la voltammétrie linéaire (plus classiquement utilisée pour étudier ce type de système), montre que :

- **Dans le domaine cathodique du système** (où un courant global cathodique est mesuré), **l'acier s'oxyde simultanément**. Ce découplage courant de réduction / courant d'oxydation, inédit à notre connaissance pour un acier en milieu acide nitrique, a été rendu possible par le suivi simultané du courant global (réduction + oxydation) et de la perte de masse (oxydation).
- Dans le domaine anodique du système, des différences notables sont trouvées entre les résultats issus de deux types d'essai : la voltampérométrie surestime les courants d'oxydation dans le domaine passif et les sous-estime dans le domaine transpassif. **Cette comparaison valide à posteriori le choix de travailler à l'aide d'essais chronoampérométriques pour étudier l'oxydation de l'acier sur le long terme.**

## Conclusions et perspectives

Un soin particulier a été pris pour réaliser ce travail de recherche dans les conditions aussi représentatives que possibles des conditions d'utilisation industrielle de l'acier, ce qui amène certaines difficultés notamment sur les aspects suivants :

- L'acier étudié est un acier austénitique inoxydable 304L issu d'une coulée représentative de celles ayant servi à la fabrication des équipements de l'usine. Ceci amène un degré de complexité supplémentaire par rapport à d'autres systèmes (dits modèles) souvent étudiés, de par la composition chimique (par exemple mono- ou bi-éléments), de par le contrôle de l'orientation cristalline (monocristaux) ou de par une bonne maîtrise des imperfections (comme par exemple la ferrite ou les inclusions).
- Le milieu d'étude est l'acide nitrique concentré (4 mol/L). L'acide nitrique est un milieu complexe contenant un grand nombre d'espèces formées à partir de l'acide nitrique. D'autre part, les fortes concentrations en acide nitrique utilisées nécessitent de considérer le caractère non idéal de la solution. Enfin, le caractère très oxydant de l'acide nitrique chaud et concentré impose des limites à l'utilisation de certaines méthodes électrochimiques.
- Les essais ont été réalisés à une température proche de l'ébullition (100 °C). La haute température amène certaines difficultés techniques, notamment pour la réalisation des mesures électrochimiques.
- Des durées de corrosion relativement longues ont été choisies de manière à être aussi représentatives que possible de la corrosion des équipements sur le long terme. En contrepartie, la stabilité des mesures (notamment électrochimiques) dans le temps est un challenge technique important. De plus, le fait de réaliser des essais de corrosion long terme implique de ne réaliser qu'un nombre limité d'essais.

Pour ce système spécifique (acier austénitique inoxydable 304L corrodé par l'acide nitrique chaud et concentré), l'état des connaissances est parcellaire. Il est par contre plus fourni pour des systèmes proches comme par exemple pour d'autres aciers (voire les métaux purs correspondant aux éléments d'alliage), pour des températures et des concentrations en acide nitrique plus basses, pour des temps relativement courts ou encore pour d'autres acides comme l'acide sulfurique (milieu acide de référence pour les études de corrosion des aciers). Un des grands enjeux de la thèse est d'identifier la part de ces résultats qui peut être transposée au système étudié.

Un résultat important de l'étude bibliographique est que dans un milieu acide nitrique donné (c'est-à-dire à concentration et températures fixées), la vitesse d'oxydation de l'acier ne dépend en première approximation que du potentiel qu'il prend (que le potentiel du matériau lui soit imposé par les espèces rédox présentes dans le milieu ou par un potentiostat). Ce résultat de la littérature qui a également été corroboré par des essais réalisés dans cette thèse, est un élément important structurant la démarche de la thèse : l'oxydation du matériau ne dépend en première approximation que du potentiel et peut être étudiée indépendamment du processus de réduction en imposant ce potentiel à l'aide d'un potentiostat.

Ainsi l'oxydation de l'acier 304 L a été étudiée dans l'acide nitrique 4 mol/L à 100 °C sur une large gamme de potentiel 0,4 – 1,3 V/ENH (cette gamme encadre les valeurs du potentiel de corrosion généralement mesurées pour ce système, de l'ordre de 0,8 – 1 V/ENH). Pour différents potentiels choisis dans cette gamme, des essais de chronoampérométrie ont été réalisés. Pour chacun de ces essais, une attention particulière a été portée pour caractériser l'évolution du système de façon la plus complète possible (sous différents angles et à différentes échelles) avec en particulier :

- la mesure du courant global. Ce courant correspond majoritairement aux cinétiques de réduction du milieu en deçà du potentiel de corrosion (environ 0,8 – 1 V/ENH) et d'oxydation de l'acier au-delà ;
- la mesure de la perte de masse par pesée ;
- la dissolution de l'acier par analyse en solution des produits de corrosion (fer, nickel, chrome) par ICP-AES ;
- la morphologie de l'interface par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, interférométrie et microscopie électronique en transmission.
- la composition chimique de l'interface par XPS, SIMS, SDL et EDX associée à du MET ;
- l'épaisseur de la couche d'oxyde éventuellement formée en surface, par SIE.

Une certaine exhaustivité dans la description du système étudié est ainsi obtenue. Ceci constitue un autre point fort de ce travail au regard de ce qui est fait dans la littérature, qui ne prend pas toujours l'option d'essayer de caractériser le système étudié dans son ensemble.

Un premier résultat important obtenu est la mise en évidence, dans le domaine de potentiel où un courant global de réduction est mesuré (c'est-à-dire en deçà du potentiel de corrosion qui est d'environ de 0,8 – 1 V/ENH), de l'oxydation et de la dissolution du matériau. Ce découplage des courants de réduction et d'oxydation, inédit à notre connaissance pour un acier en milieu acide nitrique, a été rendu possible par le suivi simultané du courant global (réduction + oxydation) et de la perte de masse (oxydation).

Des essais chronoampérométriques réalisés à différents potentiels, il ressort que l'acier présente un comportement différent dans la gamme de potentiels 0,4 – 1,1 V/ENH et 1,15 – 1,3 V/ENH :

- Pour les plus bas potentiels, il est montré que l'acier perd de la masse (estimée par pesée) correspondant à la dissolution du matériau (analyse en solution des produits de corrosion). Cette dissolution est homogène vis-à-vis de la composition de l'acier. Après un transitoire de quelques dizaines d'heures, la vitesse de dissolution se stabilise à une valeur faible de l'ordre de 10 à 15  $\mu\text{m}/\text{an}$ . L'allure et la durée du transitoire sont fonction de la préparation de surface avant essai, mais la valeur de la vitesse de dissolution atteinte en régime stationnaire est indépendante de la préparation de l'échantillon. Le transitoire s'accompagne d'une évolution de l'aspect et de la morphologie de la surface à différentes échelles : à l'échelle nanométrique où une rugosité apparaît progressivement, à l'échelle micrométrique où une attaque préférentielle des défauts est mise en évidence (joint de grain, mâcle, ...) et à l'échelle

presque millimétrique où un assombrissement non uniformément distribué tend à s'étendre sur toute la surface avec le temps.

La faible valeur de la vitesse de dissolution mesurée est associée à la formation d'une couche d'oxyde dont la composition chimique et l'épaisseur (estimée à 3 – 4 nm) n'évoluent sensiblement pas dans le temps. L'oxyde formé est un oxyde mixte chrome(III) et de fer(III) (ne contenant pas ou très peu de nickel), très enrichi en chrome et ce d'autant plus que l'on se rapproche de la surface. Les bilans (Fe+Cr)/O mesurés en XPS montrent que la stœchiométrie est proche de celle d'un oxyde de type  $(\text{Fe/Cr})_2\text{O}_3$ . L'enrichissement relatif en chrome à la surface paraît pouvoir résulter d'une dissolution préférentielle des éléments d'alliage par rapport à celui-ci. De plus, il a été montré que cet oxyde n'est pas stable thermodynamiquement. Sa présence serait alors associée à des raisons cinétiques. En particulier, D. MacDonald a démontré au travers du « Point Defect Model », une certaine métastabilité de la couche d'oxyde en considérant une compétition cinétique entre la formation de la couche (à l'interface métal – oxyde) et sa dissolution (à l'interface oxyde – solution).

L'interface est également modifiée en dessous de la couche passive, où un enrichissement relatif en nickel et manganèse métalliques est mis en évidence. La présence de cet enrichissement relatif en nickel sous-jacent est peu mentionnée dans la littérature (et pas du tout pour le manganèse) et aucun mécanisme n'est proposé pour expliquer son origine.

Dans tout ce domaine de potentiel (0,4 – 1,1 V/ENH), le comportement en oxydation est globalement le même quel que soit le potentiel, notamment en termes de vitesse de dissolution et de nature chimique de l'interface. Tous ces éléments sont caractéristiques d'un comportement passif du matériau.

- A plus haut potentiel (au-delà de 1,15 V/ENH), l'acier perd de la masse avec une vitesse plus importante que dans le domaine passif. La vitesse de perte de masse augmente avec le potentiel (de quelques dizaines de  $\mu\text{m}/\text{an}$  à quelques centaines de  $\text{mm}/\text{an}$ ), ce qui est caractéristique du domaine transpassif d'un acier.

Par les analyses XPS, la présence d'une couche d'oxyde est mise en évidence à la surface de l'acier, ce qui permet de trancher un désaccord de la littérature. Les propriétés de cette couche sont comparables à celle obtenues dans le domaine passif avec cependant deux différences notables : l'enrichissement relatif en chrome dans la couche est moindre que dans le domaine passif et une partie de ce chrome oxydé est à la valence VI (en plus de la valence III).

L'augmentation de la vitesse de corrosion dans le domaine transpassif est à associer à la présence de chrome(VI) qui conformément à la thermodynamique est sensé se former à ces potentiels. Ce point est un élément d'explication de la perte de la protection de la couche d'oxyde lorsque l'acier est porté dans son domaine transpassif. De plus, la morphologie de corrosion est différente à ces potentiels. Des sillons apparaissent au niveau des joints de grain, progressent vers le cœur du matériau jusqu'à engendrer le déchaussement des grains. Nous avons expliqué cette corrosion

intergranulaire par la présence localement de deux vitesses distinctes : l'une à la surface du grain  $V_s$  et l'autre au niveau du joint  $V_j$ . Se basant sur l'hypothèse que  $V_j$  est supérieure à  $V_s$ , un modèle géométrique permet de reproduire l'évolution de la morphologie observée expérimentalement (apparition puis progression des sillons jusqu'au déchaussement des grains). Ce modèle permet également de déterminer l'évolution de la vitesse de perte de masse mesurée au court du temps. Au début, celle-ci est croissante pour atteindre ensuite une valeur constante. Avec un accord entre le modèle et l'expérience, nous avons montré que ce temps de transition correspond au temps nécessaire pour déchausser la première rangée de grains. Une différence est néanmoins observée entre le modèle et l'expérience concernant la perte de masse attribuée à la dissolution qui est sous-estimée par le modèle. Cela est probablement dû au fait que le modèle ne prend pas en considération la dissolution hétérogène observée expérimentalement sur la surface du grain, qui est attribuée à la présence de nombreux défauts.

Enfin, les résultats de cette étude corroborent globalement ceux de la littérature obtenus le plus souvent en milieu acide sulfurique (milieu de référence pour les études de corrosion et de passivité) et les complètent sur certains points. Sur une grande gamme de potentiels, ils décrivent l'oxydation de l'acier de manière large et détaillée. Certains points originaux méritent d'être mentionnés :

- La proposition d'un protocole spécifique avec un suivi simultané de la perte de masse, du courant, des espèces dissoutes et de la couche d'oxyde s'est révélée judicieuse puisqu'elle a permis de décomposer les différents processus mis en jeu : oxydation, dissolution, déchaussement des grains, couche d'oxyde.
- La surface de l'acier corrodé a été décrite de manière relativement exhaustive (à différentes échelles allant du nanomètre au millimètre) sur les aspects chimiques et morphologiques. Pour ce faire, un grand nombre de méthodes de caractérisation a été utilisé pour permettre d'apporter des informations complémentaires sur le système mais également de garantir les résultats.
- L'évolution temporelle du système a été étudiée de manière systématique.
- Une attention particulière a été portée sur la quantification des cinétiques de corrosion ce qui permettra leur utilisation au niveau opérationnel dans le cadre industriel.

Ce travail sur l'oxydation de l'acier 304L en milieu acide nitrique chaud et concentré constitue un socle solide qui pourra être poursuivi de différentes façons.

Afin de compléter la description de la surface, d'autres propriétés comme la structure cristallographique de la couche d'oxyde (notamment afin de trancher entre un caractère amorphe ou cristallin de celle-ci) ou encore ses propriétés électriques (paramètre important pour comprendre la réactivité du milieu sur l'acier) pourraient être étudiées.

Une fois le système étudié décrit dans sa globalité, il sera nécessaire de travailler à l'identification et à une meilleure compréhension des processus à l'origine du comportement en oxydation de l'acier dans l'acide nitrique. Plusieurs pistes peuvent être suggérées :



- L'enrichissement relatif en chrome dans la couche qui selon la littérature serait à associer à une dissolution préférentielle des éléments fer et nickel par rapport au chrome. D'après nos résultats, l'enrichissement relatif en chrome apparaît dès les premiers instants de la corrosion. Aussi pour démontrer expérimentalement la dissolution préférentielle des éléments, il peut être proposé de suivre une démarche similaire à celle proposée dans cette thèse (i.e. une caractérisation simultanée des espèces dissoutes et de la couche d'oxyde) mais réalisée dans les tous premiers instants de la corrosion. Ceci nécessitera vraisemblablement de travailler sur la maîtrise de l'état initial de la surface avant corrosion (un travail spécifique a été réalisé dans cette thèse, mais s'est révélé infructueux). De plus une microcellule avec circulation et analyse ICP pourrait, par exemple, être utilisée pour caractériser précisément la dissolution lente du matériau dès les tous premiers instants de corrosion.
- Les valences des espèces oxydées pourraient être déterminés et les hypothèses émises dans ce travail confirmés à partir d'essais réalisées sur disque anneau ou avec le SECM
- L'enrichissement relatif en nickel métallique mis en évidence sous la couche est un résultat de cette thèse peu discuté dans la littérature. A notre connaissance aucune explication sur son origine n'est avancée à ce jour. Ce point mérite d'être étudié spécifiquement.
- L'étude de l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la couche et de l'enrichissement en H et en N sous la couche, mis en évidence expérimentalement, pourra permettre de contribuer à l'identification des mécanismes de formation de la couche en milieu acide nitrique.
- Pour étudier l'hétérogénéité de réactivité de la surface deux pistes sont suggérées : caractériser l'oxydation du matériau en fonction de sa texture (orientation cristalline des grains résultant d'une mise en forme particulière de l'échantillon par exemple), déterminer l'effet de la ferrite sur l'oxydation de l'acier.
- Pour la CIG, le modèle SCIANS est basé sur l'hypothèse de la présence de deux vitesses de corrosion distinctes en surface du grain ( $V_s$ ) et au niveau du joint de grain ( $V_j$ ) qui sont déterminées expérimentalement. Un axe de recherche pourrait être d'étudier la phénoménologie associée à la cinétique de corrosion plus importante au niveau du joint de grain par rapport à la surface du grain. Plusieurs pistes sont proposées dans la littérature en considérant soit l'énergie spécifique du joint de grain (pouvant être expliquée par la cohérence imparfaite au niveau du joint de grain des réseaux cristallins des deux grains adjacents) ou par la chimie particulière du joint de grain (qui peut être influencée par la ségrégation d'impuretés).

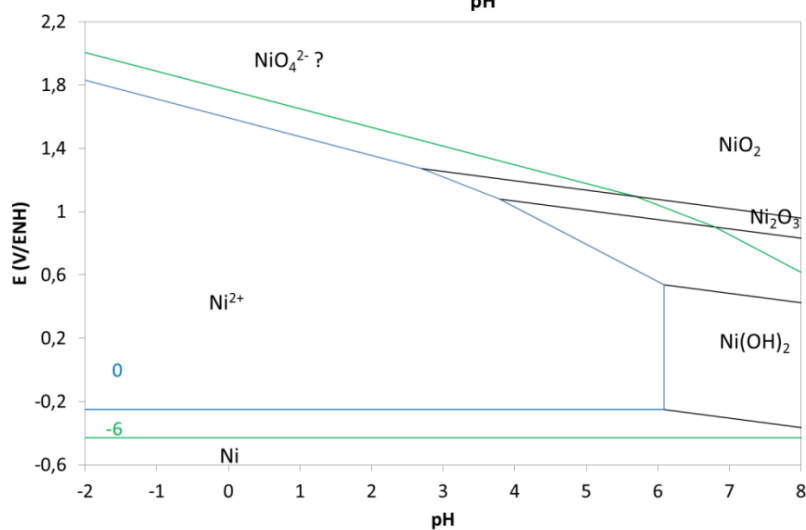
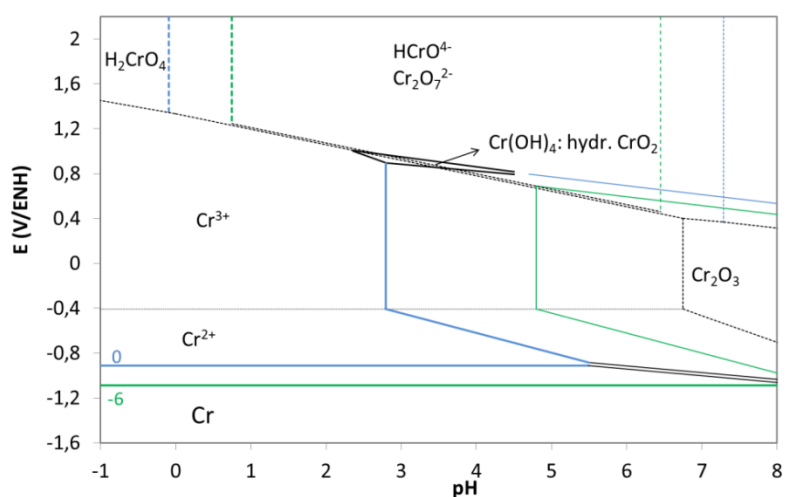
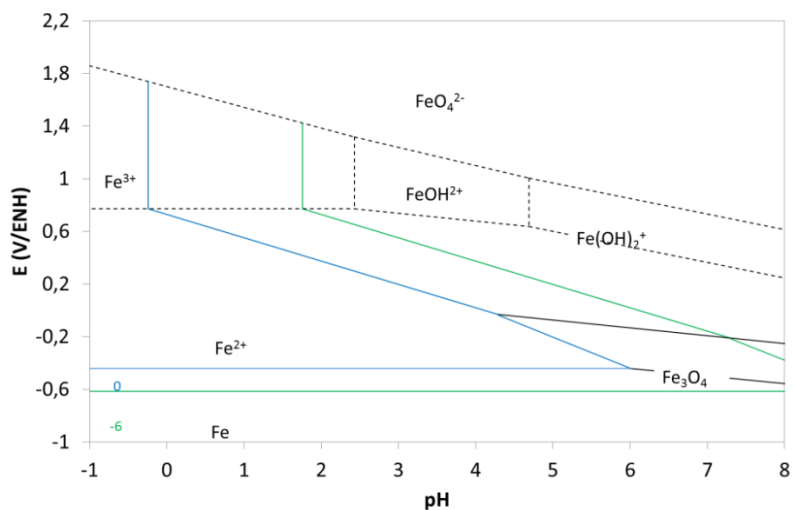
L'objectif est à terme de coupler ce modèle anodique à un modèle décrivant les processus de réduction de l'acide nitrique, pour obtenir un modèle global de corrosion des aciers dans l'acide nitrique.

Un tel modèle global de corrosion des aciers dans l'acide nitrique aura des applications multiples au niveau opérationnel que ce soit pour valider l'estimation de la durée de vie des

équipements existants (actuellement réalisée sur la base d'expérimentations) ou pour chercher à optimiser la résistance des aciers en modifiant leur composition ou leur mise en forme, par exemples.

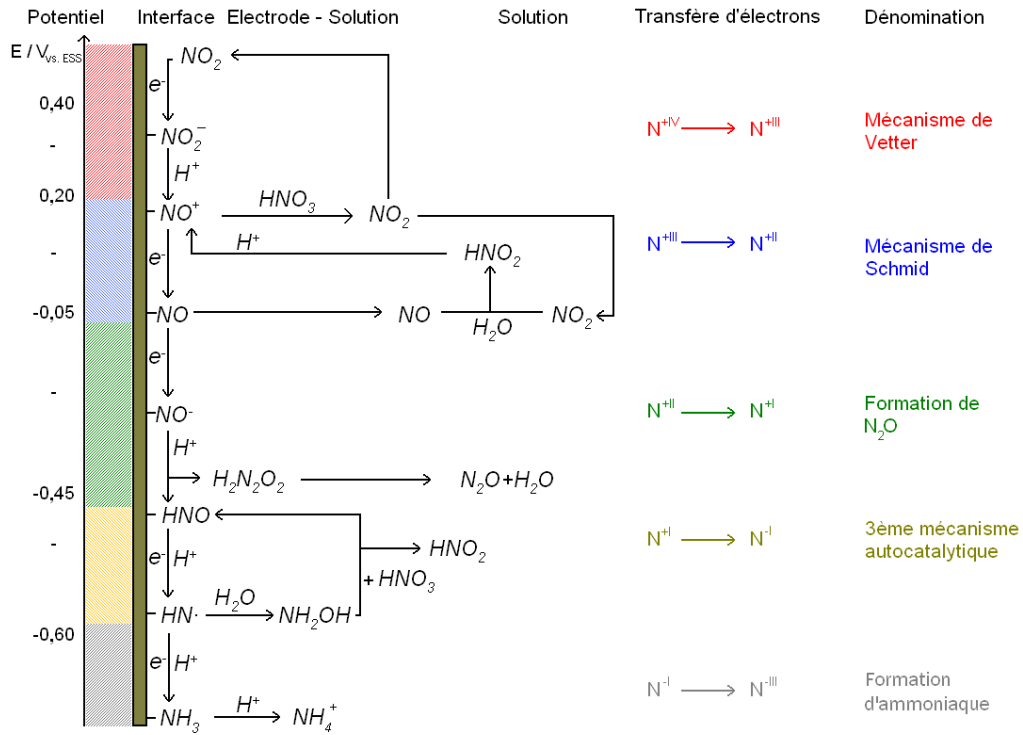
# Annexe 1 : Diagrammes d'équilibre E-pH des système fer-eau, chrome-eau et nickel-eau à 25°C [19]

En vert, la somme des espèces ioniques est égale à  $10^{-6}$  mol/L, en bleu, elle est égale à 1 mol/L.



## Annexe 2 : Schéma des mécanismes de réduction de l'acide nitrique

Cette représentation schématique des mécanismes de réduction des ions nitrate en milieu acide nitrique en fonction du potentiel du substrat est proposée dans la thèse de R. Lange [6]. Elle a pour vocation à synthétiser différents résultats de la littérature [47, 94, 96, 97, 101-106].



## Annexe 3 : Détermination des valeurs des constantes d'équilibre

On considère un équilibre chimique auquel participent des molécules neutres et des ions chargés positivement ou négativement notés  $M_i$  :

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad \text{E A. 1}$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $M_i$ . Par convention,  $\nu_i$  est positif pour les corps réactionnels  $M_i$  se trouvant dans le membre de droite de l'équation réactionnelle et négatif pour les corps réactionnels  $M_i$  se trouvant dans le membre de gauche.

La constante K de cette réaction s'exprime en fonction de son enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$  et de la température T du milieu :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad \text{E A. 2}$$

où R est la constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J/mol/K}$ .

- Dans le cas des équilibres d'oxydo-réduction impliquant le couple  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  et un couple oxydant / réducteur de l'élément métallique, l'enthalpie libre standard de réaction est calculée à partir des potentiels redox standards d'équilibre des couples considérés selon l'équation :

$$\Delta_r G^0 = -2nF(E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 - E_{\text{ox/red}}^0) \quad \text{E A. 3}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday ( $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ )

	Potentiels standards $E^0$ [19]
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	0,94 V/ESH
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	-0,913 V/ESH
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	-0,407 V/ESH
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,33 V/ESH

Tableau A. 1 – Potentiels standards à 25°C des couples du chrome considérés [19]

	Potentiels standards $E^0$ [19]
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	0,94 V/ESH
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44 V/ESH
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,771 V/ESH)
$\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{3+}$	1,7 V/ESH

Tableau A. 2 – Potentiels standards à 25°C des couples du fer considérés [19]

- Dans le cas des équilibres acido-basiques, l'enthalpie libre standard de la réaction dépend du potentiel chimique standard  $\mu_i^0$  des espèces  $i$  (valeurs présentées dans le Tableau A. 3) :

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \quad \text{E A. 4}$$

	Potentiel chimique standard à 25°C $\mu^0$ [19]
$H^+$	0
$Cr^{2+}$	- 42100
$H_2O$	- 56 690
$Cr^{3+}$	- 51 500
$Cr_2O_7^{2-}$	- 315 400
$H_2CrO_4$	- 185 920
$HCrO_4^-$	- 184 900
Cr	0
$Cr_2O_3$	- 250 200
$H^+$	0
$Fe^{2+}$	- 20 300
$Fe^{3+}$	- 2 530
$FeO_4^{2-}$	- 111 685
$FeOH^{2+}$	-55 910
$Fe(OH)_2^+$	-106 200
Fe	0
$Fe_2O_3$	-242 400

Tableau A. 3 – Potentiels chimiques standards [19]

## Annexe 4 : Estimation du nombre moyen d'électrons cédés par l'acier 304L en fonction du potentiel

L'acier étant constitué de fer, de chrome et de nickel, l'objectif de ce tracé est de calculer le nombre moyen d'électrons échangés au cours des réactions d'oxydation de ces espèces. Or celles-ci ont un degré d'oxydation qui varie en fonction du potentiel imposé comme le montre la figure ci-dessous. La démarche qui suit explique le calcul de  $n$  à travers l'exemple :  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ .

Le rapport des concentrations des deux espèces, dans leur domaine de stabilité, est calculé à l'aide de l'équation de Nernst :

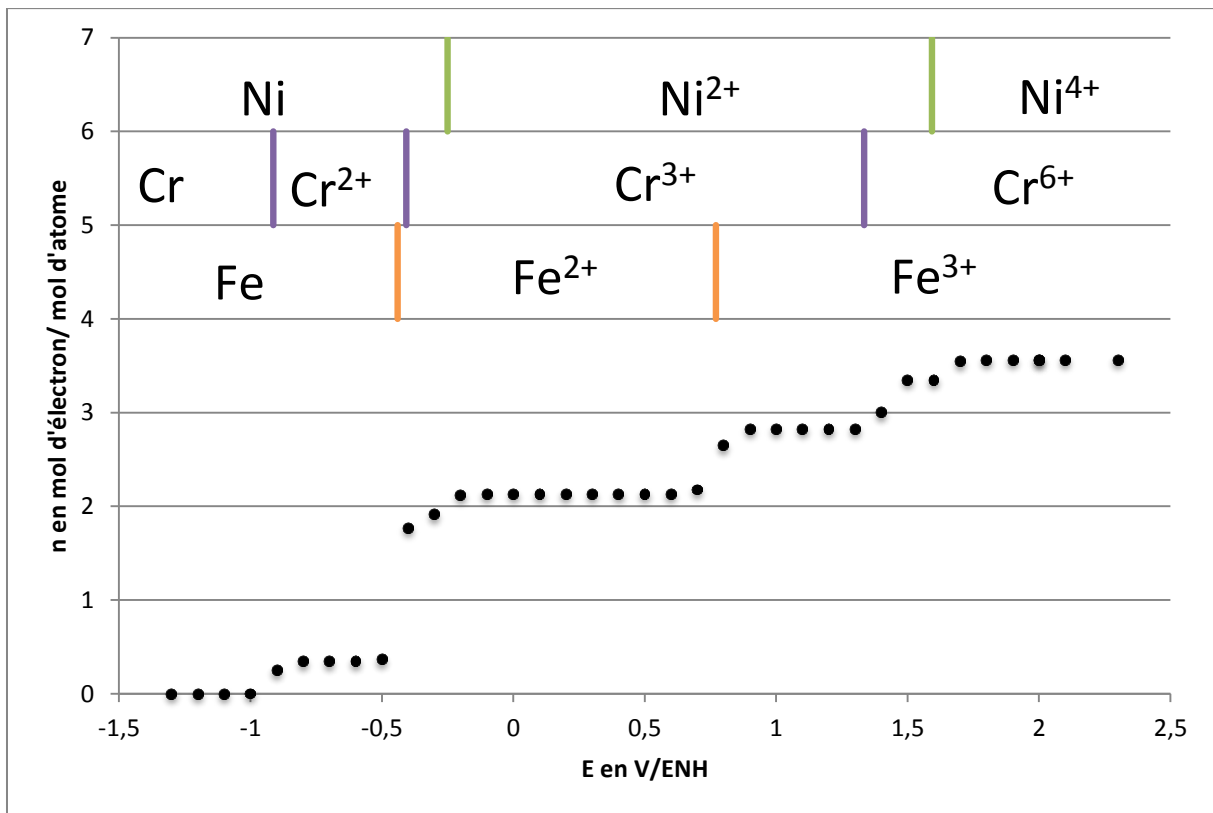
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R.T}{1.F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Puis le degré d'oxydation moyen  $\alpha$  de l'élément Fer dans le domaine de stabilité de ces deux espèces est établi :

$$\alpha_{\text{Fe}} = \frac{3.[\text{Fe}^{3+}] + 2.[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]} \longrightarrow \alpha_{\text{Fe}} = \frac{3 \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 2}{1 + \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

Les degrés d'oxydation moyens ainsi obtenus, pour chaque élément (Fe, Ni, et Cr) sur tout le domaine de potentiel, sont pondérés avec la fraction molaire de chaque élément afin d'obtenir le nombre moyen d'électrons cédés par l'acier 304L au cours de la réaction d'oxydation :

$$n = X_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{Fe}} + X_{\text{Ni}} \cdot \alpha_{\text{Ni}} + X_{\text{Cr}} \cdot \alpha_{\text{Cr}}$$



## Annexe 5 : Caractérisations supplémentaires de l'acier 304L à l'état initial

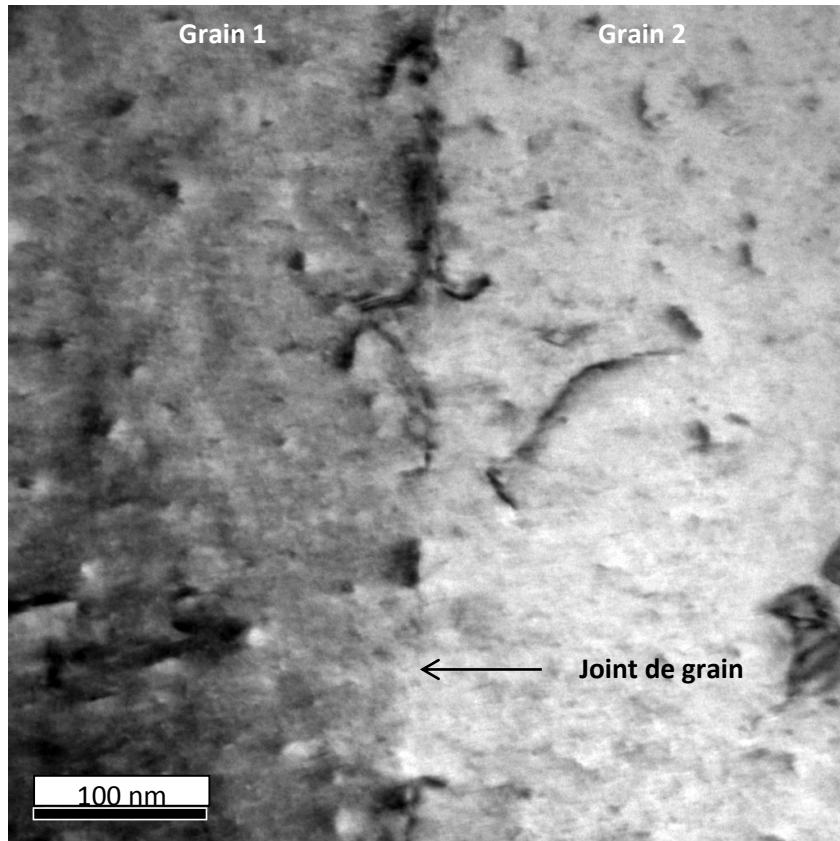


Figure A. 1 – Observation au niveau d'un joint de grain de la coupe transverse d'un acier 304L par STEM– mise en évidence de dislocations

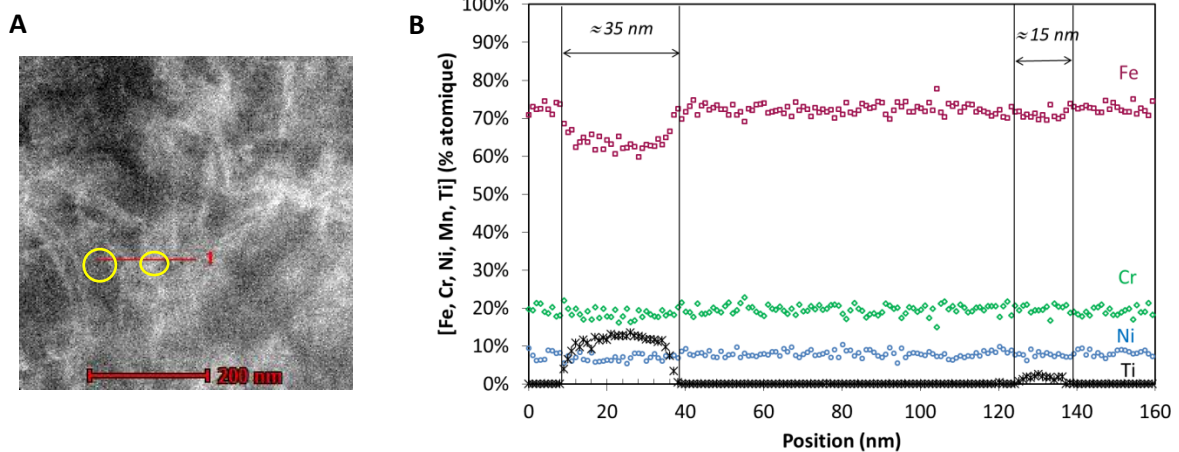


Figure A. 2 – Observation de la coupe transverse d'un acier 304L par STEM (A) et profil de composition EDX associé (B) – mise en évidence de Ti



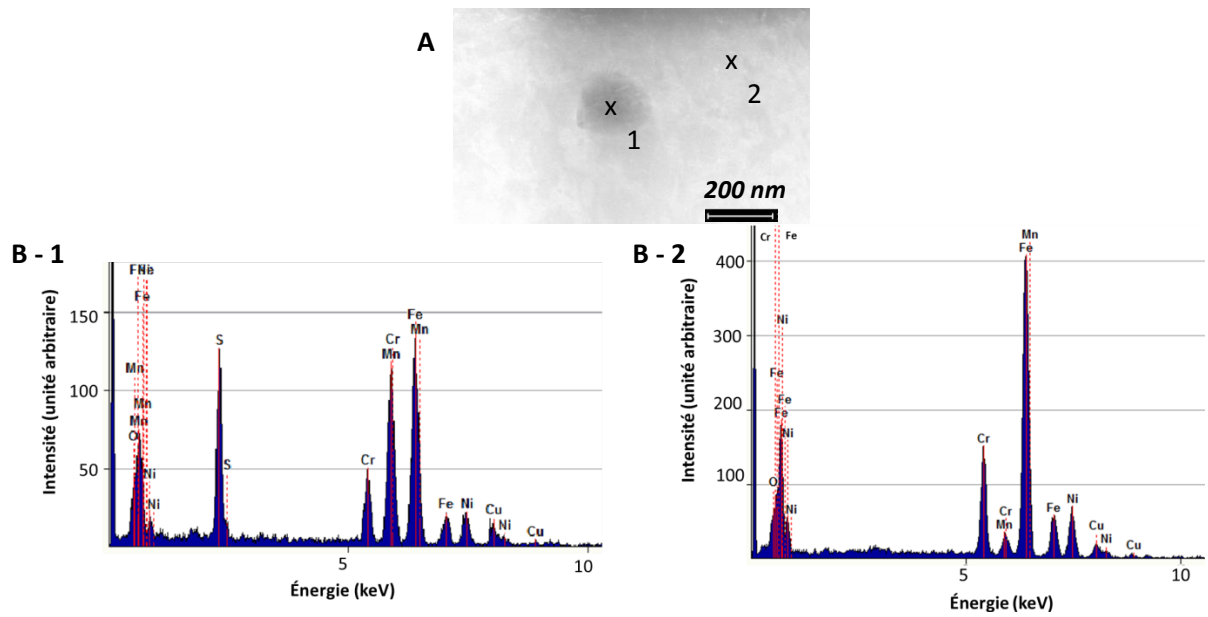


Figure A. 3 – Observation sur coupe transverse d'un acier 304L par STEM (A) et résultats des pointés EDX associés au point 1 (inclusion de MnS) et au point 2 (matrice métallique)

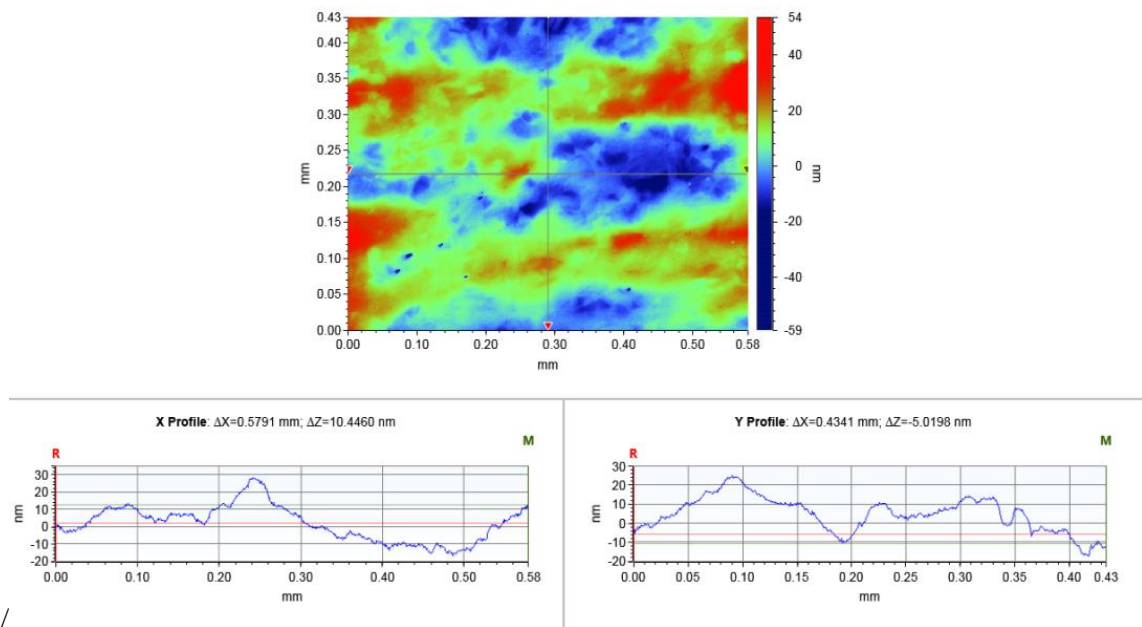


Figure A. 4 – Résultat de l'analyse par microscopie optique 3D – état initial après polissage

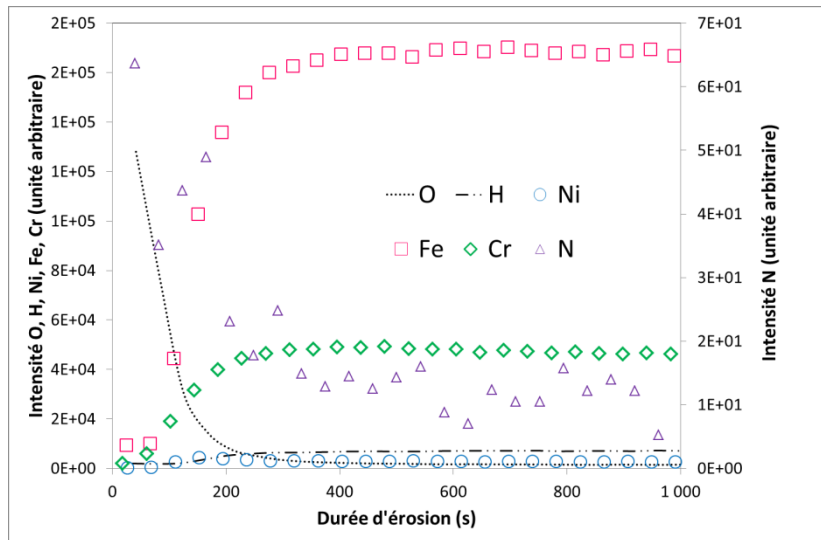


Figure A. 5 – Résultat de l'analyse SIMS – état initial après polissage

# Symboles, abréviations et glossaire

Chapitre 1	$E_{ox/red}^0$	Potentiel redox standard du couple ox/red à 25°C (V/ENH)
	$V_j$	Vitesse de dissolution au niveau du joint de grain
	$V_s$	Vitesse de dissolution au niveau du grain
Chapitre 2	$\alpha$	Angle du sillon
	$H$	Profondeur d'attaque
	$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'espèce i
	$\Delta_r G^0$	Enthalpie libre standard de la réaction
	$\nu_i$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i
	$\mu_i$	Potentiel chimique standard de l'espèce i
	$Ca$	Concentration de l'acide nitrique
Chapitres 3, 4, 5, 6	$Ce$	Concentration de l'eau
	$\delta$	Epaisseur de la couche de diffusion
	$[M]$	Concentration relative en élément M par rapport aux autres éléments considérés
	$[M_{ox}]$	Concentration relative en élément oxydé $M_{ox}$ par rapport aux éléments oxydés
	$\Delta e_m$	Epaisseur de perte de masse : elle correspond à l'épaisseur de métal équivalente déduite de la perte de masse
	$V_m$	Vitesse de perte de masse ( $\mu\text{m/an}$ ) : elle est définie à partir de la perte de masse après une durée $\Delta t$ . Lorsque le matériau est au potentiel de corrosion, la vitesse de perte de masse correspond à la vitesse de corrosion. Sous polarisation, on parle de vitesse de perte de masse.
	$J_m$	Densité de courant de perte de masse : elle est définie par la densité de courant moyen équivalente estimée par la perte de masse
	$\Delta e_{disso}$	Epaisseur de métal dissous : elle est définie par l'épaisseur de métal équivalente dissoute déduite de la concentration des espèces de l'acier dosées dans le milieu
	$V_{disso}$	Vitesse de dissolution ( $\mu\text{m/an}$ ) : elle est définie à partir de la concentration des espèces dosées dans le milieu après une durée $\Delta t$
	$J_{disso}$	Densité de courant de dissolution : elle est définie à partir de la concentration des espèces dosées dans le milieu après une durée $\Delta t$
	$\Delta e_{ox}$	Epaisseur de métal oxydé ( $\mu\text{m}$ ) : elle est déduite de la quantité de charge d'oxydation $\Delta Q_{ox}$
	$V_{ox}$	Vitesse d'oxydation ( $\mu\text{m/an}$ ) : elle est définie à partir de la quantité de charge d'oxydation $\Delta Q_{ox}$ après une durée de polarisation $\Delta t$
	$J_{ox}$	Densité de courant d'oxydation : elle est déduite de la quantité de charge d'oxydation $\Delta Q_{ox}$
	$\Delta Q_{total}$	Quantité de charge totale
	$J_{total}$	Courant total
	$\Delta Q_{ox}$	Quantité de charge due à l'oxydation
	$\Delta Q_{red}$	Quantité de charges due à la réduction
	$J_{red}$	Densité de courant de réduction
	$\rho$	Masse volumique de l'acier
	$S$	Aire de la surface oxydée
$F$	Constante de Faraday	
$M$	Masse molaire de l'acier	
$d$	Epaisseur de la couche d'oxyde	
$\epsilon$	Permittivité diélectrique de la couche	

	$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
	$\{Q, \alpha\}$	Paramètres du CPE
	$\rho_\delta$	Résistivité de la couche d'oxyde
	$\langle x \rangle$	Moyenne de x
	$\Delta i$	Incertitude sur la vitesse de perte de masse Elle est calculée à partir de l'erreur type sur la pente de la courbe de perte de masse
	$\sigma$	Ecart-type par rapport à la moyenne
	$\Delta V$	Incertitude
	$E_{corr}$	Potentiel de corrosion = potentiel libre
	$n$	Degré d'oxydation moyen

CPE	Elément à phase constante
CIG	Corrosion intergranulaire
SCCME	Service d'étude de la corrosion et du comportement des matériaux dans leur Environnement
SCIANS	
XPS	Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X
MET / STEM	Microscope électronique en transmission Microscope électronique en transmission à balayage (Scanning Electron transmission microscope)
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
SDL	Spectroscopie à décharge lumineuse
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique
SIMS	Spectroscopie des ions secondaires

# Références

- [1] ASN. Les activités contrôlées par l'ASN : production d'électricité. 2011.
- [2] EDF. Le cycle du combustible nucléaire. 2011.
- [3] ASN. Cycle du combustible : site Areva NC de la Hague. 2013.
- [4] Balbaud F. Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18.10 en présence de condensats nitriques. Paris: Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie; 1998.
- [5] Sicsic D. Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentrée: Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie; 2011.
- [6] Lange R. Phénomènes de couplage acier 304L - platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés: Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie; 2012.
- [7] ArevaNC. Traitement recyclage du combustible nucléaire usé - Cisailage et dissolution. Médiathèque du site institutionnel d'Areva.
- [8] Schosger J-P. Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné.: Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse; 1996.
- [9] Davis W, De Bruin, H.J. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid. J Inorg Nucl Chem 1964;26:2009-36.
- [10] Fauvet P. Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants. In: Feron D, editor. Nuclear corrosion science and engineering: Woodhead Publishing; 2012. p. 679-728.
- [11] Pinard-Legry G, Pelras M, Turluer G. Corrosion resistance of metallic materials for use in nuclear fuel reprocessing. EFC Publications 1989.
- [12] Decours J, Decugis JC, Demay R, Pelras M, Turluer G. Austenitic stainless steels - assessment of progress in materials performance for reprocessing applications. 1986.
- [13] Cunat J-P. Aciers inoxydables - Propriétés. Résistance à la corrosion. Techniques de l'ingénieur;M4541:1-31.
- [14] Barralis J, Maeder G. Précis Métallurgie - Elaboration, structures-propriétés, normalisation. Nathan ed1997.
- [15] In: ISO, editor. 80441999.
- [16] Shibata T, Okamoto, G. Boshoku Gijutsu 1972;21:263.
- [17] Haupt S, Strehblow HH. The formation of the passive layer on Cr in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> A combined electrochemical and surface analytical study. Journal of Electroanalytical Chemistry 1987;228:365.
- [18] Shibata T, Okamoto G. Effect of the potential of etching treatment and passivation treatment on the stability of the passive stainless steels. Boshoku Gijutsu 1972;21:263.
- [19] Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques. 1963.
- [20] Murayama M, Makiishi N, Yazawa Y. Nano-scale chemical analyses of passivated surface layer on stainless steels. Corrosion Science 2006;48:1307.
- [21] Kajimura H, Usuki N, Nagano H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown 1998;97:332-43.
- [22] Seo M, Sato N. Theoretical Approach To Corrosion Resistivity Of Alloys. Langmuir 1987;3:917-21.
- [23] Marcus P, Grimal JM. The anodic dissolution and passivation of Ni---Cr---Fe alloys studied by ESCA. Corrosion Science 1992;33:805.
- [24] Marcus P, Maurice V. Comparison of atomic structures of passive films on chromium and on ferritic and austenitic stainless steels. Pennington: Electrochemical Society Inc; 1998.
- [25] Abou-Zeid K, Eliebrock, D., Haruna, T., Macdonald, D., Sikora, E., Urquidi-Macdonald, M., Wuensche, A., Zhang, L. Fundamental studies of passivity and passivity breakdown. In: science Coeam, editor. Germantown: Center for advances materials/ Department of energy/basic energy sciences 1997.

- [26] Landolt D. Passivité des métaux. In: Landolt D, editor. Corrosion et chimie de surface des métaux 1993. p. 207-49.
- [27] Schultze JW, Lohrengel MM. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta* 2000;45:2499.
- [28] Sato N. Present state of understanding of metallic passivity. The first Japan-USSR corrosion seminar in Moscow on December 5-14 1977. p. 195-227.
- [29] Calinski C. SH-H. ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr Alloys. *J Electrochem Soc* 1989;136:1328 - 31.
- [30] Kruger J. The nature of the passive film on iron and ferrous-alloys. *Corrosion Science* 1989;29:149-62.
- [31] Haupt S, Strehblow, H.H. *Corrosion Science* 1995;37:43.
- [32] Hara N, Sugimoto, K. Properties of high purity Fe-Cr alloy. Research Committee for high purity Fe-Cr alloys, Specific Fundamental Research Division, Iron and Steel Institute of Japan ed 1995. p. 84.
- [33] Bojinov M, Fabricius G, Laitinen T, Saario T, Sundholm G. Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions. *Electrochimica Acta* 1998;44:247.
- [34] Cahan BD, Chen C-T. The Nature of the Passive Film on Iron. *Journal of The Electrochemical Society* 1982;129:921.
- [35] Padhy N, Paul R, Kamachi Mudali U, Raj B. Morphological and compositional analysis of passive film on austenitic stainless steel in nitric acid medium. *Applied Surface Science* 2011;257:5088-97.
- [36] Ueno F, Kato C, Motooka T, Ichikawa S, YAMAMOTO M. Intergranular corrosion mechanism of ultra-low carbon type 304 stainless steel in a nuclear reprocessing plant. Global 2007. Boise, Idaho 2007. p. 1389-93.
- [37] Beaunier L. Modèle théorique de la dissolution sélective aux joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire. Paris: Université Pierre et Marie Curie - Paris 6; 1976.
- [38] Armijo JS, Wilde BE. Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic Fe-Cr-Ni alloys in oxidizing acids. *Corrosion Science* 1968;8:649-64.
- [39] Bockris JOM, Subramanyan PK. Contributions to electrochemical basis of stability of metals. *Corrosion Science* 1970;10:432.
- [40] Hara N, Sugimoto, K. *Journal of Electrochemical Society* 1991;138:1594.
- [41] Robin R, Miserque F, Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid. *Journal of Nuclear Materials* 2008;375:65.
- [42] Bojinov M, Fabricius G, Kinnunen P, Laitinen T, Mäkelä K, Saario T, et al. The mechanism of transpassive dissolution of Ni-Cr alloys in sulphate solutions. *Electrochimica Acta* 2000;45:2791.
- [43] Wegrelius L. 12 th International Corrosion Congress. Houston: NACE; 1993. p. 3887.
- [44] Olsson COA, Landolt D. Passive films on stainless steels--chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta* 2003;48:1093-104.
- [45] Strehblow HH. The investigation of passive layers with XPS and ISS. Proceeding of the corrosion et prevention'97 Conférence. Australia 1997. p. 1-9.
- [46] Haupt S, Strehblow HH. Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers. *Corrosion Science* 1989;29:163-82.
- [47] Vetter KJ. General kinetics of passive layers on metals. *Electrochimica Acta* 1971;16:1923-&.
- [48] Bataillon C, Bouchon F, Chainais-Hillairet C, Desgranges C, Hoarau E, Martin F, et al. Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository. *Electrochimica Acta* 2010;55:4451.
- [49] Cabrera N, Mott NF. *Rep Prog Phys* 1948;12:163.
- [50] Macdonald DD. Erratum: On the Existence of Our Metals-Based Civilization: I. Phase-Space Analysis [*J. Electrochem. Soc.*, [bold 153], B213 (2006)]. *Journal of The Electrochemical Society* 2007;154:S12.
- [51] Macdonald DD. On the Existence of Our Metals-Based Civilization. *Journal of The Electrochemical Society* 2006;153:B213.
- [52] Macdonald DD. Passivity—the key to our metals-based civilization. *Pure Appl Chem* 1999;71:951-78.

- [53] Macdonald DD. The Point Defect Model for the Passive State. *Journal of The Electrochemical Society* 1992;139:3434.
- [54] Macdonald DD. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta* 2011;56:1761-72.
- [55] Bojinov M. Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions. *J Solid State Electrochem* 1997;1:161-71.
- [56] Leistner K, Toulemonde C, Diawara B, Seyeux A, Marcus P. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys II. Numerical Simulation of Transient Behavior. *Journal of The Electrochemical Society* 2013;160:C197-C205.
- [57] Seyeux A, Maurice V, Marcus P. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys I. Physical Model. *Journal of The Electrochemical Society* 2013;160:C189-C96.
- [58] Diawara B, Beh Y.-A., Marcus, P. Nucleation and Growth of Oxide Layers on Stainless Steels (FeCr) Using a Virtual Oxide Layer Model. *Journal of physico-chemistry* 2010;114:19299–307.
- [59] Diawara B, Beh Y-A, Marcus P. Atomistic simulation of the passivation of iron-chromium alloys using calculated local diffusion activation barriers. In: Marcus P, Maurice V, editors. *Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers*: Elsevier; 2006. p. 651-7.
- [60] Diawara B, Legrand M, Legendre JJ, Marcus P. Use of quantum chemistry results in 3D modeling of corrosion of iron-chromium alloys. *Journal Of The Electrochemical Society* 2004;151:B172-B8.
- [61] Gwinner B, Auroy M, Bague V. Corrosion intergranulaire dans l'acide nitrique des aciers inoxydables austénitiques non sensibilisés. *Revue de métallurgie* 2010;107:441-3.
- [62] Bague V, Chachoua S, Tran QT, Fauvet P. Determination of the long term intergranular corrosion rate of stainless steel in concentrated nitric acid. *Journal of Nuclear Materials* 2009;392:396-404.
- [63] Plante G. Contributions à l'étude de la passivité d'aciers inoxydables en milieu nitrique bouillant.: Université de Paris; 1969.
- [64] Guo X-P, Tomoe Y, Imaizumi H, Katoh K. The electrochemical behavior and impedance characteristics of the passive film on carbon steel in nitric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998;445:95.
- [65] Guo X, Imaizumi H, Katoh K. The behaviour of passive films on carbon steel in sulfuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995;383:99-104.
- [66] Razygraev VP. Mechanism of corrosion of nickel in nitric acid solutions. *Zashchita Metallov* 1973;9:48-50.
- [67] Hara N. Advances in the study of passive films on stainless steels : from real to artificial passive films and from artificial to real passive films. *Corrosion Engineering* 2010;59:159-68.
- [68] Suresh G, Raju VR, Mudali UK, Dayal RK. Corrosion assessment of type 304L stainless steel in nitric acid. *Corrosion Engineering Science and Technology* 2003;38:309-12.
- [69] Radhakrishnamurthy P, Adaikkalam P. pH-potential diagrams at elevated temperatures for the chromium/water system. *Corrosion Science* 1982;22:753.
- [70] Osozawa K, Engell HJ. The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. *Corrosion Science* 1966;6:389.
- [71] Ravi Kumar B, Singh R, Mahato B, De PK, Bandyopadhyay NR, Bhattacharya DK. Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel. *Materials Characterization* 2005;54:141-7.
- [72] Kain V, Shinde SS, Gadiyar HS. Mechanism Of Improved Corrosion-Resistance Of Type 304L Stainless-Steel, Nitric-Acid Grade, In Nitric-Acid Environments. *Journal Of Materials Engineering And Performance* 1994;3:699-705.
- [73] Bard AJ. *Electrochimie : principes, méthodes et applications*. Masson ed1983.
- [74] Brunet S, Coriou H, Grall L, Mahieu C, Pelras M, Sanatine O. Corrosion galvanique d'alliages austénitiques "Fer- Chrome- Nickel" en milieu nitrique - Deuxième partie Etude du comportement d'alliages austénitiques "fer-chrome-nickel" dans la zone de transpassivité. *Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* 1971;LXVIII:489-97.
- [75] Laghoutaris P, Genève O. Document interne CEA. 2012.
- [76] Petzow G, Carle, V. *Metallographic Etching - 2nd Edition*. American Society for Metals; 1999.

- [77] Hean L. Etude cinétique de la corrosion des aciers inoxydables en milieu primaire. Saclay: CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME/LECA; 2011.
- [78] Duc TM. Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications. In: l'ingénieur Td, editor.1998.
- [79] Biesinger MC, Brown C, Mycroft JR, Davidson RD, McIntyre NS. X-Ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface And Interface Analysis* 2004;36:1550-63.
- [80] L'hostis VM, F. ; Amblard,E. ; Monguillon, C. Document interne. 2008.
- [81] Marchetti-Sillans L. Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes 2007.
- [82] Gupta R, Sen SK. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. *Physical ReviewB* 1974;10:6.
- [83] Gupta R, Sen SK. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels II. *Physical ReviewB* 1975;12:4.
- [84] Bague V, Chachoua S, Tran QT, Fauvet P. Determination of the long-term intergranular corrosion rate of stainless steel in concentrated nitric acid. *Journal of Nuclear Materials* 2009;392:396-404.
- [85] Charbonnier JC, Loison D, Laude JP, Chapon P. Spectroscopie de décharge luminescente. In: l'ingénieur Td, editor.1993.
- [86] Pons-Corbeau J. Study of emission and sputtering yields in some alloys and oxide by glow-discharge optical spectrometry - Quantification of analysis. *Surface And Interface Analysis* 1985;7:169-76.
- [87] Pons-Corbeau J, Cazet JP, Moreau JP, Berneron R, Charbonnier JC. Quantitative surface analysis by glow discharge optical spectrometry. *Surface And Interface Analysis* 1986;9:21-5.
- [88] Orazem MEF, I.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Marcelin, S.; Pébère, N.; Bunge, A.L; White, E.A.; Riemer, D.P.; Musiani, M. Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. *Journal of The Electrochemical Society* 2013;160:C215-C25.
- [89] Marcelin S, Pebere N, Regnier S. Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution. *Electrochimica Acta* 2013;87:32-40.
- [90] Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* 2010;55:6218-27.
- [91] Ferreira MGS, Da Cunha Belo M, Hakiki N, Goodlet G, Montemor MF, Simoes AMP. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 Stainless Steel and alloy 600. *J Braz Chem Soc* 2002;13:425-32.
- [92] Frateur I, Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Musiani M. Détermination de la capacité et de l'épaisseur d'un film à partir des paramètres CPE. Paris2010.
- [93] Plante G. Influence de divers oxydants et de traces d'ions sulfates sur la corrosion d'un acier austénitique au silicium en milieu nitrique. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences* 1967.
- [94] Courouau J.L. FB. Etudes bibliographique, thermodynamique et expérimentale de cinétique et de corrosion des milieux HNO<sub>3</sub>-CrVI. CEA Saclay/ SCCME/LECNA; 2009.
- [95] Charlot G. Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative et minérale1961.
- [96] Ritti D, Fioulaine B. Dosage des nitrites et des nitrates dans des solutions d'acide nitrique. CEA Saclay/ SCECF/ LECNA; 1999.
- [97] Ritti D. Dosage du Chrome VI et du chrome total dans des solutions d'acide nitrique. CEA Saclay/ SCECF/ LECNA; 1999.
- [98] Okamoto G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science* 1973;13:471.
- [99] Uhlig HH. Passivity in metals and alloys. *Corrosion Science* 1979;19:777-91.
- [100] Sato N, Cohen M. *J Electrochem Soc* 1964.
- [101] Schmid H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1928;134:279.
- [102] Schmid H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1929;136:135.
- [103] Schmid H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1930;147.



[104] Schmid H. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1930;148:337.

[105] Schmid H, Abel E. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1928;132:55.

[106] Heckner HN. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 1977;83:51.