



Effets de la radiolyse induite par des protons aux interfaces : application au cas d'un acier inoxydable en milieu Na_2SO_4

Philippe Martinet

► To cite this version:

Philippe Martinet. Effets de la radiolyse induite par des protons aux interfaces : application au cas d'un acier inoxydable en milieu Na_2SO_4 . Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1030 . tel-03285411

HAL Id: tel-03285411

<https://theses.hal.science/tel-03285411>

Submitted on 13 Jul 2021

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

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



N°d'ordre NNT : **2021LYSE1030**

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
I'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52 -PHAST
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physico-chimie des matériaux

Soutenue publiquement le 11/02/2021, par :

Philippe Martinet

Effets de la radiolyse induite par des protons aux interfaces : Application au cas d'un acier inoxydable en milieu Na_2SO_4

Devant le jury composé de :

AUGIER, Corinne
BERERD, Nicolas
DELPECH, Sylvie

Professeure des Universités, Lyon 1
Maître de conférences, Lyon1
Chargée de recherche CNRS, Paris
Saclay

Examinatrice
Co-directeur de thèse
Rapporteur

LE CAËR, Sophie

Directrice de recherche CNRS, Paris
Saclay

Rapporteur

MONCOFFRE, Nathalie
NORMAND, Bernard

Directrice de recherche CNRS, Lyon 1
Professeur des Universités, INSA de
Lyon

Directrice de thèse
Membre invité

VANDEBORRE, Johan

Chargé de recherche CNRS, Subatech
Nantes

Examineur

Remerciements

J'ai commencé le travail sur ce sujet de thèse durant mon stage de Master 2 sous la tutelle de Nicolas Béreud et Nathalie Moncoffre. Durant ces six mois, j'ai eu l'occasion de découvrir le sujet et même de participer à une semaine d'expérimentation sous irradiation au cyclotron du CEMHTI d'Orléans. Le sujet de cette thèse étant exploratoire, il offrait ainsi de nombreux chemins potentiels à défricher. C'est pour cette raison que j'ai choisi de commencer cette thèse sous la direction de Nathalie.

Durant ces trois ans et demi, j'ai rencontré de nombreuses personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce travail ou que j'ai simplement côtoyées.

Parmi ces personnes, je tiens tout d'abord à remercier tout le personnel administratif de l'IP2I ainsi que du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon qui m'ont guidé au travers de toutes les démarches administratives. Viennent ensuite les membres des équipes ACE et CorrlS qui m'ont accueilli durant ces trois ans. De manière non-exhaustive : Clotilde Gaillard, Yves Pipon et Nelly Toulhoat à l'IP2I et Yasmina Salhi, Yuan Sheng, Benoit Ter-Ovanessian, Nicolas Mary, Jean-Pierre Millet et Marion Fregonese à l'INSA. Au même titre, je remercie les personnels de l'IUT de Chimie de Lyon au sein duquel j'ai eu le plaisir d'encadrer de séances de travaux pratique pour de étudiants de premier cycle.

Suivent mes collègues doctorants et post-doctorants : Clémentine Panetier, Yu Shi, Dwaipayan Mallick, Chloé Comas, Zhiheng Zhang, Kurt Hermange, Quentin Lemarie, Lola Sarrasin, Luis Escobar Sawa, Kathleen Jaffre, Elizaveta Lapushkina, Gata Joshep Ayemi, Huo Ying, Jonathan Quibel, Hugo Klinklin, Jung-eun Lee et Julie Dutems. Je suis heureux d'avoir pu tous vous rencontrer et nos séances de rouspétage (et autres discussions plus ou moins sérieuses) autour d'une (quelques) bière(s) à me manqueront ^^

Je tiens ensuite à remercier tous les personnels techniques sans qui aucune expérimentation n'aurait été possible. Les services mécaniques et électroniques de l'IP2I et de MATEIS : Thierry Dupasquier, José Ferreira, Lucas Previeux et Abdelghani Aberkane qui construit et assemblé le dispositif expérimental. Au même titre, je remercie les personnels des accélérateurs qui nous ont accueilli et fait en sorte que nos expériences sous irradiation se déroulent dans les meilleurs conditions. Dominique Baux, Thierry Sauvage, Isidro Da Silva, Louis Frealle, David Chaulin, Sébastien Bouillon et Bertrand Boudaud au cyclotron d'Orléans et Clément Bernard ainsi que Pascal Gautier au Van de Graaff 4MV de l'IP2I. Peut-être plus prosaïque mais tout aussi essentiel est l'outil informatique. Je remercie donc Clément Chauvet et Bruno Poli du service informatique de l'IP2I que j'ai sollicité pour de diverses requêtes.

Je remercie bien sûr, le réseau EMIR&A qui nous a permis d'accéder au cyclotron d'Orléans et le CNRS qui aux travers de financements via le programme NEEDS et une MITI a permis de démarrer ce projet (bien avant que je ne commence à travailler dessus).

Je remercie également Meghann Fucina qui réalisa un travail de recherche bibliographique considérable et des simulations préliminaires sur CHEMSIMUL durant son stage de M1 au sein du groupe ACE. Je lui souhaite une franche réussite pour sa propre thèse commencée fin 2020.

Merci aussi aux membres du jury qui ont pris le temps de lire ce document et de m'écouter durant ma soutenance et dont les commentaires et questions ont permis d'améliorer et d'enrichir ce travail. Pareillement, je remercie ma famille pour leur soutien (le plus souvent à distance au vu des conditions sanitaires, mais non moins apprécié) durant la phase de rédaction et la soutenance. Je tiens tout particulièrement à remercier mon père qui m'a fait bénéficier de sa propre expérience de la rédaction d'un manuscrit de thèse et qui a sacrifié de nombreuses heures de son temps libre pour m'aider à m'organiser et à récapituler les informations que je voulais faire apparaître dans ce document. Une mention spéciale doit également être décernée pour mon frère qui a écrit le code de l'algorithme Python utilisé dans le chapitre 5.

Enfin, je remercie mes encadrants de thèse : Nicolas Bérerd, Sabrina Marcellin, Bernard Normand et ma directrice Nathalie Moncoffre qui m'ont soutenu (et supporté) durant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Nathalie Moncoffre pour son engagement et sans qui cette thèse n'aurait pas commencé et n'aurait probablement pas été menée à son terme. Ce ne fut pas un long fleuve tranquille, mais l'expérience n'en reste pas moins enrichissante et je suis heureux d'avoir travaillé avec vous.

A vous tous, et à tous ceux que je n'ai pas nommé ici :

Encore une fois merci.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre plus général de travaux de recherche ayant pour but de contribuer à l'étude fondamentale de phénomènes d'usure multifonctionnels que subissent certaines pièces en acier inoxydables dans les réacteurs nucléaires. En réacteur, la surface de l'acier est en effet soumise à la radiolyse de l'eau générée par l'irradiation ainsi qu'à des frottements périodiques, conduisant à l'endommagement de la couche d'oxyde protectrice. Les phénomènes d'usure en réacteurs sont bien maîtrisés, mais il reste important de mieux comprendre les mécanismes synergiques entre ces différents processus et donc de les décorrélérer de manière contrôlée dans un système simplifié.

Cette thèse constitue une première étape dans ce programme de recherche. Un dispositif expérimental récemment développé dans le cadre d'une collaboration entre le groupe CorriS/MatéIS de l'INSA de Lyon et le groupe ACE de l'IP2I à l'UCBL, a été utilisé. Installé en ligne sur un accélérateur de particules chargées, il permet de générer la radiolyse à l'interface entre une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un échantillon d'acier 316L. Un pion permet également de frotter la surface de l'acier et de mesurer la force et le couple appliqués. Les radicaux sont produits à l'interface par un faisceau de protons qui traversent la feuille d'acier avant de s'arrêter dans la solution. Les expériences ont été réalisées soit sur le cyclotron du CEMHTI (Orléans France) avec des protons de 16 MeV soit sur l'accélérateur Van de Graaff 4MV de l'IP2I (Lyon France) avec des protons de 2-3 MeV. Les effets de la radiolyse à l'interface ont été suivis *in situ* à l'aide d'un montage à trois électrodes. Diverses techniques électrochimiques ont ainsi été mises en œuvre, dont la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) qui permet de caractériser le film d'oxyde à la surface du métal.

Après la mise au point d'un protocole de préparation de la surface de l'échantillon, garantissant la reproductibilité de l'état initial, les effets de la radiolyse à l'interface ont été étudiés. L'influence du flux de protons et de la distance pic de Bragg-interface sur le potentiel libre de l'électrode d'acier a été étudiée. Des simulations de la radiolyse à l'interface ont été réalisées *via* les logiciels SRIM et CHEMSIMUL, puis l'ordre de grandeur de la concentration d' H_2O_2 créée par l'irradiation a été quantifié. L'influence de l'irradiation sur les potentiels de corrosion ainsi que sur les densités de courant mesurées, a été mise en évidence. Les mesures de SIE ont également permis de montrer le rôle de l'irradiation sur les processus de migration des espèces à l'interface film passif-solution. Il a été montré que les effets de l'irradiation sur le potentiel et les densités de courants peuvent être simulés par ajout d' H_2O_2 . La concentration d' H_2O_2 nécessaire est toutefois supérieure de deux ordres de grandeurs à celle mesurée après irradiation. Les processus de migration sous irradiation ne peuvent pas être reproduits par ajout d' H_2O_2 , quelle que soit la concentration. Enfin, des mesures de bruits électrochimiques, ont permis de quantifier les cinétiques de reformation, sous irradiation, de l'oxyde protecteur de surface après son abrasion par frottement.

En faisant varier l'énergie des protons incidents, il a été montré que la valeur du potentiel est indépendante de la distance du pic de Bragg à l'interface. De plus, la SIE montre une modification des processus de migration des espèces au travers du film passif sous irradiation. Cet ensemble de résultats conduit à émettre l'hypothèse que ce sont les radicaux produits au plus près de l'interface qui contrôlent l'état électrochimique de l'interface. Il est proposé que les molécules d'eau présentes dans les strates hydratées de l'oxyde (hydroxydes) sont radiolysées, réduisant ainsi fortement les distances de migration des espèces dans l'oxyde.

Abstract

This thesis is part of a more general research effort aimed at contributing to the fundamental study of multifunctional wear phenomena, which some stainless steel components are subjected to in nuclear reactors. In reactor, the steel's surface is subjected to both water radiolysis, caused by irradiation, and periodical friction damaging its protective oxide layer. Wear phenomena in reactors are well controlled, but a better understanding of synergetic effects between those processes remain important. To this end, these processes need to be decorrelated in a controlled manner and within a simplified system.

This thesis is the first step in this research effort. An experimental cell, recently developed in cooperation between the group CorriS/MatéIS of the INSA Lyon and the group ACE of the IP2I UCBL Lyon, was used. Mounted at the end of a charged particle accelerator, it allows to generate radiolysis at the interface between a Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ solution and a 316L stainless steel sample. This cell is equipped with a pin generating friction at the surface of the sample while recording the force and torque applied. Radiolysis of the solution is achieved using protons irradiation. Protons goes through the steel sample and stops in the solution. Experiments were carried out using either the cyclotron of the CEMHTI (Orléans, France) with 16 MeV protons or using the Van de Graaff accelerator of the IP2I (Lyon, France) with 2-3 MeV protons. The effects of radiolysis at the interface were investigated *in situ* using a three electrodes setup. Various electrochemical techniques were used. Among those Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to characterize the protective oxide layer formed on the surface of stainless steel.

After devising a protocol of preparation, ensuring a repeatable initial surface state of the sample, the effects of radiolysis at the interface were studied. Effects of the protons flux, as well as the distance between the interface and the Bragg peak, on the open circuit potential (OCP) were studied. Simulation of radiolysis at the interface were performed using the SRIM and CHEMSIMUL softwares, then the order of magnitude of H_2O_2 concentration created by irradiation was determined through dosages. An influence of the irradiation on the corrosion potential of steel and on the measured current density were found. EIS measurements have shown an effect of the irradiation on the migration kinetics of species through the protective oxide layer. Reproducing the effects of irradiation on the corrosion potential and current density was possible by adding H_2O_2 at a concentration two orders of magnitude higher than one measured after irradiation by dosage. Migration kinetics under irradiation could however not be reproduced by H_2O_2 addition, whatever the added concentration. Finally, electrochemical noises measurements were performed allowing to quantify the reformation kinetics under irradiation of the oxide layer after its removal by friction.

By modulating the energy of the protons, it was shown that the corrosion potential reached was independent of the distance between the Bragg peak and the interface. Moreover, EIS measurements show modifications of the migrations kinetics through the passive layer under irradiation. This set of results lead to the hypothesis that the radicals produced closest to the interface are the one controlling the electrochemical state of the interface. It is proposed that water molecules present inside hydrated layers of the oxide (hydroxides) are subject to radiolysis, thus greatly reducing the migration distance of species in the oxide layer.

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
RESUME	III
ABSTRACT	IV
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES ABREVIATION	X
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	3
1 Contexte de la thèse	3
1.1 Principe de fonctionnement d'un REP	3
1.1.1 Cœur et internes de cuves	4
1.1.2 La réaction de fission	5
2 Etat des connaissances sur la corrosion de l'acier inoxydable	7
2.1 L'acier inoxydable : un matériau passivable	7
2.1.1 Composition et propriétés des aciers inoxydables	7
2.1.2 Passivation des aciers inoxydables	9
a. Stabilité thermodynamique des oxydes et des hydroxydes de fer et de chrome	9
b. Mécanismes de formation et de croissance d'un film passif	11
Formation de la double couche à l'interface solide/électrolyte	11
Les deux étapes de passivation de l'acier	12
c. Description et entretien d'un film passif formé à la surface de l'acier inoxydable 316L	13
2.2 Mécanisme de formation des espèces pouvant être générés par la radiolyse de l'eau	15
2.2.1 Les étapes primaires de la radiolyse de l'eau	16
a. Etape physique	17
b. Etape physico-chimique	17
c. Etape chimique	18
2.2.2 Mécanismes de dépôt d'énergie dans le milieu aqueux par des particules ionisantes	20
Transfert d'énergie linéique : Le TEL	21
2.2.3 Rendements radiolytiques	21
Lien entre TEL, rendement radiolytique, flux de particules incidentes et débit de production des espèces	22
2.3 Aciers soumis à la corrosion en milieu irradiant dans les REP	22
a. Corrosion aqueuse des aciers inoxydables dans les REP	23
b. Corrosion et dépassivation par usure mécanique	24

c.	Phénomènes de corrosion localisée amorcés par une hétérogénéité du milieu	26
2.4	Choix d'une méthode de suivi de la corrosion en réacteur	26
a.	Mesure directe par perte de masse	26
b.	Mesures de la quantité de produits de corrosion relâchés dans l'environnement	27
c.	Mesure de l'épaisseur consommée par sondage	27
d.	Mesures électrochimiques	27
2.5	Effets de l'irradiation d'un métal sur son potentiel libre	28
2.5.1	Contrôle du potentiel de corrosion par l'irradiation	28
2.5.2	Modifications des cinétiques de corrosion	32
2.5.3	Effets de la radiolyse sur les propriétés physiques du film passif	33
a.	Méthodes physiques directes	33
b.	Investigation des propriétés du film passif par spectroscopie d'impédance électrochimique	37
	Réponse d'un acier inoxydable sans irradiation	38
	Propriétés d'un film passif sous irradiation investiguées par SIE	44
3	Objectifs de la thèse	49
3.1	Genèse du sujet de thèse	49
	CHAPITRE II : PROTOCOLES, DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	52
1	Description globale de la démarche expérimentale et du dispositif expérimental	52
1.1	Description de la cellule de tribocorrosion sous irradiation	54
2	Suivi et caractérisation des processus de corrosion ainsi que de l'état de surface par méthodes électrochimiques	56
2.1	Montage à trois électrodes	56
2.1.1	Choix de l'électrolyte	57
2.1.2	Description de l'électrode de travail	57
2.1.3	Choix de la contre-électrode	57
2.1.4	Choix de l'électrode de référence	57
2.2	Techniques électrochimiques utilisées	58
2.2.1	Suivi du système par la mesure du potentiel libre de l'échantillon	58
2.2.2	Caractérisation de la réactivité du système : Courbe de polarisation	59
2.2.3	Caractérisation du film passif et des processus d'échange dans le système par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	59
	Mesure de la densité de porteurs de charges dans le film passif : Analyse Mott-Schottky	60
2.2.4	Mesure de signaux faibles suite à dépassivation : Bruit électrochimique	60
3	Radiolyse de l'eau par irradiation de protons	61
3.1	Choix des plateformes d'irradiation	61
3.1.1	Cyclotron du CEMHTI (CNRS Orléans)	61
3.1.2	Van de Graaff 4MV de l'IP2I de Lyon	65
4	Usure mécanique	66
4.1	Dispositif expérimental	66
4.2	Logiciel de contrôle et d'acquisition	67
5	Caractéristiques et préparation des échantillons d'acier 316L	68
5.1	Dimensions et caractérisation de l'état de surface des échantillons	68
5.2	Caractérisation électrochimique de l'état de référence de l'échantillon	69

5.3	Préparation électrochimique de la surface de l'échantillon	71
5.3.1	Principe du protocole de préparation des échantillons	71
5.3.2	Mise en place du protocole de préparation de surface	72
5.3.3	Validation du protocole de préparation	74
6	Conclusion	76
 CHAPITRE III : EFFETS DE LA RADIOLYSE DE L'EAU SUR LE POTENTIEL DE CORROSION D'UN ACIER 316L		 77
1	Mise en évidence du rôle des radicaux dans le contrôle du potentiel libre de l'acier	77
1.1	Mesure du potentiel libre sous irradiation	78
1.2	Evolution de la réactivité du système sous l'influence des espèces radiolytiques : Courbes de polarisation	80
	Rôle de l'oxygène dissous	81
1.3	Influence de l'énergie des protons incidents sur le potentiel de corrosion	83
a.	Effet de la durée d'irradiation sur le potentiel libre de l'acier 316L	85
b.	Influence de la distance du pic Bragg à l'interface	87
1.4	Effets de l'irradiation avec des protons d'énergies croissantes sur le potentiel libre	88
2	Quantification et identification des radicaux formés	90
2.1	Simulation du pouvoir d'arrêt grâce à SRIM	91
2.2	Calcul des rendements radiolytiques en utilisant des données bibliographiques	92
2.3	Simulation des cinétiques globales de la radiolyse grâce à CHEMSIMUL	92
2.3.1	Choix des paramètres d'entrée de CHEMSIMUL	92
2.3.2	Résultats de la simulation	94
2.4	Dosage d'H ₂ O ₂ post-irradiation	97
2.4.1	Méthode Ghormley	97
2.4.2	Méthode par titrage colorimétrique	99
3	Reproduction des effets de l'irradiation par ajout d'H₂O₂	100
4	Effets cinétiques de la présence des radicaux sur la vitesse d'évolution du potentiel libre	104
4.1	Effet du flux de protons incidents sur la rapidité des transitoires de potentiel	104
5	Conclusions	105
 CHAPITRE IV : EFFETS DE LA RADIOLYSE SUR LE FILM PASSIF		 107
1	Etude des propriétés de l'interface acier-solution par spectroscopie d'impédance électrochimique	107
1.1	Méthode d'exploitation des données brutes	107
1.1.1	Correction de la résistance d'électrolyte	108
1.1.2	Détermination des paramètres d'éléments de phase constant (CPE)	111
1.1.3	Détermination de la capacité et de l'épaisseur de la couche d'oxyde : Diagrammes Cole-Cole	113
1.2	Effets de l'irradiation sur les propriétés de l'interface acier-solution : Résultats obtenus par Spectroscopie d'Impédance électrochimique	114
1.2.1	Effets de la radiolyse sur le film passif	115
	Conclusion intermédiaire	118
1.2.2	Simulation de l'effet de la radiolyse sur le potentiel par ajout d'H ₂ O ₂	118

1.2.3	Effets de la modification du potentiel sur les propriétés du film passif	121
1.2.4	Conclusion	124
2	Influence de la présence des radicaux sur la résistivité du film passif : Ajustement par une loi de puissance	124
2.1	Principe et théorie du Power Law Model :	125
2.2	Protocole d'ajustement du spectre d'impédances à l'aide du <i>Power Law Model</i>	126
2.3	Effets de la radiolyse sur la résistivité du film passif	126
3	Effets de la radiolyse sur les propriétés semi-conductrices du film passif : Analyse Mott-Schottky	128
4	Conclusions	130
 CHAPITRE V : ETUDE PRELIMINAIRE DE TRIBOCORROSION D'UN ACIER 316L EXPOSE AUX RADICAUX		 132
1	Caractérisation de la trace d'usure par des méthodes optiques	132
1.1	Dimensions de la trace d'usure : Microscopie optique	132
1.2	Profil et surface active de la trace d'usure : profilométrie optique	133
1.3	Corrélation entre la rugosité et la surface active	135
2	Cinétiques de repassivation d'un acier 316L après frottement de la surface	136
2.1	Présentation de l'algorithme d'ajustement des transitoires de courant	138
2.2	Cinétique de repassivation en l'absence de radicaux	139
2.3	Cinétiques de repassivation en présence de radicaux : Effet du flux de protons	141
2.3.1	Effets du flux sur les constantes de temps de repassivation	141
2.3.2	Effets du flux sur les courants de repassivation	143
3	Conclusion	145
 CHAPITRE VI : DISCUSSION ET PERSPECTIVES		 146
1	Rôle des radicaux dans les processus de corrosion sous irradiation	146
1.1	Résumé et discussion des résultats obtenus	146
1.1.1	Contrôle du potentiel par les espèces radiolytiques	146
a.	Influence des radicaux de la solution sur la valeur du potentiel du système	146
b.	Influence de la distance interface/pic de Bragg sur la valeur du potentiel du système	147
c.	Radiolyse d'une solution préalablement radiolysée	147
d.	Rôle du peroxyde d'hydrogène sur la valeur du potentiel du système sous irradiation	148
1.1.2	Augmentation de la réactivité de l'interface sous irradiation à l'état passivé	148
1.1.3	Modification des cinétiques de repassivation sous irradiation	149
1.1.4	Modification des propriétés physiques du film passif	149
1.2	Proposition d'un mécanisme d'action des radicaux sur le film passif	150
2	Perspectives	152
2.1	Vérification expérimentale du mécanisme proposé	152
2.2	Analyse de la surface des échantillons par des méthodes physicochimiques et structurales	152
2.3	Effets des dégâts d'irradiation sur les propriétés électrochimiques de l'interface : Pré-endommagement par implantation d'ions xénon	153

Table des matières

2.4	Influence de la composition initiale de la solution sur l'équilibre atteint par les réactions radicalaires	154
2.5	Modifications de la cellule expérimentale	155
2.5.1	Rigidification du dispositif de friction	155
2.5.2	Modification de la cellule électrochimique	156
2.5.3	Mesure de la température de la solution	157
CONCLUSION		158
REFERENCES		160
TABLE DES FIGURES		166
LISTE DES TABLEAUX		172
LISTE DES EQUATIONS		173
A : ANNEXES		176
Annexe 1 : Liste des réactions et des expressions des coefficients de vitesses utilisés dans CHEMSIMUL		176
Annexe 2 : Protocole expérimental pour la mise en œuvre de la méthode de Ghormley afin de doser H_2O_2 dans une solution		179
Annexe 3 : Protocole expérimental pour la mise en œuvre d'un titrage colorimétrique afin de doser H_2O_2 dans une solution		182
Annexe 4 : Code de l'algorithme Python permettant d'ajuster une somme de deux exponentielles à la décroissance d'un courant après frottement		184
Annexe 5 : Utilisation du logiciel SIMAD pour ajuster un modèle d'évolution en loi de puissance de la résistivité dans le film passif aux données obtenues par Spectroscopie d'impédance électrochimique		187

Liste des Abréviation

ACE	Aval du Cycle Electronucléaire
ASTM	American Society for Testing and Materials
CE	Counter Electrode
CEA	Commissariat à L'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CFC	Cubique Faces Centrées
CLYM	Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CorrIS	Corrosion et Ingénierie des Surface
CPE	Constant Phase Element
CSC	Corrosion Sous Contraintes
dpa	Déplacements par atome
EDF	Electricité De France
EDS/EDX	Energy Dispersive Spectroscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (voir SIE)
EMIR&A	Etude des Matériaux sous Irradiation & Analyse
EPR	European Pressurized water Reactor
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
IP2I	Institut de Physique des Deux Infinis
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LaMCoS	Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures
LET	Linear Energy Transfer (voir TEL)
MatéIS	Matériaux Ingénierie et Science
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MS	Mott-Schottky
MSE	Mercury-mercurous Sulfate Electrode
NEEDS	Nucléaire, Energie, Environnement, Déchets, Société
NRA	Nuclar Reaction Analysis
OCP	Open Circuit Potential : Potentiel Libre
PEEK	PolyEther Ether Ketone
PLM	Power Law Model
ppb	Partie par milliard
PPE	(Loi de) Programmation Pluriannuelle de l'Energie
ppm	Partie par million
R _e	Résistance d'électrolyte
REF	REference electrode
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
SHE	Standard Hydrogen Electrode (voir ESH)
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TCI	TriboCorrosion sous Irradiation

Liste des Abréviation

TEL	Transfert d'Energie Linéique
UCBL	Université Claude Bernard Lyon
VdG	Van de Graaff
W	Working electrode
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry
ZRA	Zero Resistance Ammeter

Introduction

La France métropolitaine a produit en 2019 près de 538 TWh d'énergie électrique dont environ 71% générés par ses centrales nucléaires (1). Suite à l'arrêt du 2^{ème} réacteur de Fessenheim en juin 2020, cinquante-six réacteurs de type Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) sont actuellement en service. Un réacteur de génération trois, l'EPR ou *European Pressurized water Reactor*, est en construction à Flamanville dans la Manche. Ce projet accumule les retards de construction et sa mise en service qui devait initialement se faire en 2012 a été continuellement repoussée. La loi de Programmation Pluriannuelle de l'Energie (PPE) pour la période 2019-2028 prévoit la fermeture de quatorze réacteurs dans le but d'atteindre une part de 50% du nucléaire dans la production d'électricité d'ici 2035 (2). La fermeture de ces réacteurs pourra être partiellement compensée par la construction de six nouveaux EPR prenant en compte le retour d'expérience obtenu durant la construction de l'EPR de Flamanville. Des réacteurs nucléaires continueront à fonctionner en France dans les décennies à venir.

En réacteur, des éléments en acier inoxydable, comme par exemple les internes de cuves, sont soumis à des phénomènes d'usures multifonctionnelles complexes. Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'étude fondamentale et globale visant à contribuer à la compréhension de ces phénomènes d'usure. En particulier, ce sont les mécanismes synergiques entre la radiolyse de l'eau à l'interface avec un matériau passivable et la dépassivation périodique de la surface de ce matériau par frottement qui seront explorés. Il a été choisi d'étudier un acier 316L et de générer la radiolyse à l'interface en utilisant des faisceaux de protons.

Afin de mieux comprendre les éventuelles synergies entre ces mécanismes, il a été décidé de simplifier le système et de décorrélérer les phénomènes. Cette thèse, constituant une étape préliminaire d'une étude globale, s'est focalisée sur les effets de la radiolyse à l'interface entre l'acier et le milieu aqueux combinés à des frottements de la surface, sur les propriétés électrochimiques de l'interface. Pour ce faire, une cellule expérimentale a été développée dans le cadre d'une collaboration entre le groupe CorrIS (*Corrosion et Ingénierie des Surfaces*) du laboratoire MatéIS (*Matériaux : Ingénierie et Science*) de INSA (*Institut National des Sciences Appliquées*) de Lyon et le groupe ACE (*Aval du Cycle Electronucléaire*) de l'IP2I (*Institut de Physique des deux Infinis*) à l'Université Lyon 1. Cette cellule, mise en ligne sur un accélérateur, permet de générer la radiolyse d'une solution à l'interface avec un échantillon d'acier inoxydable 316L. Un système de mesure électrochimique permet de quantifier *in situ* et *operando* les phénomènes de corrosion et les propriétés physico-chimiques de l'interface acier-solution. Enfin, un pion en alumine, motorisé et instrumenté, donne la possibilité de dépassiver la surface de l'acier par frottement mécanique.

Après la présentation au chapitre I du contexte de l'étude et de l'état des connaissances s'appuyant sur la bibliographie, la démarche expérimentale, le dispositif et les protocoles expérimentaux utilisés seront exposés au chapitre II.

L'effet des radicaux, produits par radiolyse à l'interface, sur le potentiel de corrosion de l'acier sera étudié au chapitre III. Les résultats des mesures de l'évolution du potentiel de l'électrode d'acier ainsi que des courbes de polarisation sous irradiation seront présentées. Afin d'étudier l'influence de la radiolyse à l'interface, une simulation sera réalisée grâce au logiciel CHEMSIMUL. La concentration d'H₂O₂ sera également mesurée dans la solution après irradiation. Afin de reproduire l'effet de

l'irradiation sur le potentiel de corrosion de l'acier et sur sa réactivité, différentes concentrations d' H_2O_2 seront ajoutées en laboratoire et les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus sous irradiation.

Le chapitre IV traitera de l'effet de l'irradiation sur les propriétés physiques de l'interface acier-solution étudiées par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Cette technique électrochimique permet également de caractériser l'évolution de la résistivité dans le film passif à l'aide du *Power Law Model* et de réaliser des analyses Mott-Schottky. Ces dernières renseignent sur le type et la densité des porteurs de charges présents dans le film passif.

Les résultats préliminaires portant sur l'étude des cinétiques de repassivation sous irradiation après frottements seront présentés dans le chapitre V. La morphologie de la trace d'usure sera étudiée et les constantes de temps ainsi que les courants associés à la repassivation de l'échantillon après frottements seront déterminés de manière qualitative.

Enfin, une synthèse globale des résultats sera donnée dans le chapitre VI. Un mécanisme d'action des radicaux sur le film passif ainsi que les perspectives de cette étude seront proposés.

Chapitre I : Contexte et Etat de l'art

Dans ce chapitre, l'étude réalisée sera mise en contexte avec les phénomènes d'usure multifonctionnelles observés dans les réacteurs à eau pressurisée (REP). Un état des connaissances sur l'étude de la corrosion sous irradiation d'aciers inoxydables par des méthodes électrochimiques sera ensuite présenté. Enfin, les objectifs de cette thèse seront explicités.

1 Contexte de la thèse

1.1 Principe de fonctionnement d'un REP

Le fonctionnement d'un REP peut être résumé par le schéma ci-dessous (Figure I.1) (3).

La chaleur est générée à partir des réactions de fissions qui ont lieu au sein du combustible nucléaire. L'eau circulant dans le circuit primaire évacue ensuite la chaleur vers le générateur de vapeur, interface entre le circuit primaire et le circuit secondaire. Ce dernier n'étant pas pressurisé, l'eau va alors s'évaporer puis passer par deux turbines connectées au réseau électrique. La vapeur est ensuite recondensée grâce au circuit de refroidissement. Ce dernier rejettera la chaleur résiduelle dans l'environnement : soit directement à la mer, soit si la centrale est au bord d'un fleuve en utilisant un aéroréfrigérant pour limiter l'augmentation de la température du fleuve.

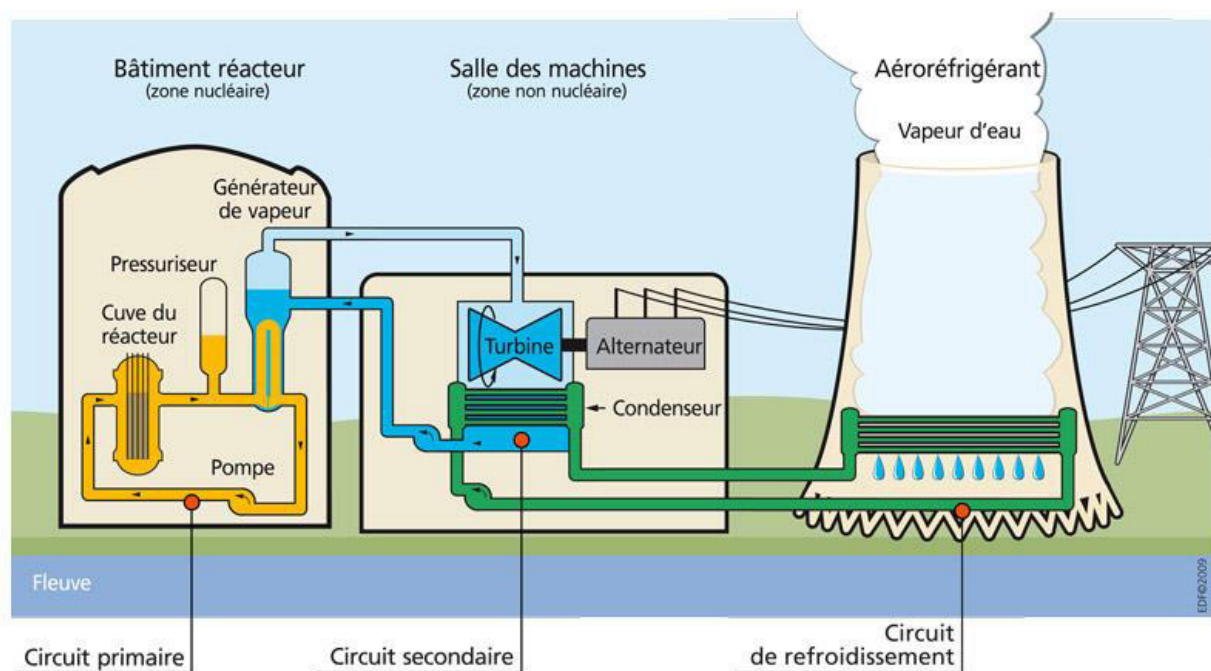


Figure I.1 : Schéma de fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) : (3)

1.1.1 Cœur et internes de cuves

Au sein du réacteur se trouvent les internes de cuves. Ces internes sont pour la plupart en acier inoxydable et servent par exemple à contrôler la réactivité du cœur. Les barres de contrôle sont les outils principaux de maîtrise de cette réactivité. Ces barres, contenant du bore, sont placées au plus près du combustible afin de réguler la quantité de neutrons disponibles à tout instant. Elles sont insérées dans le cœur (Figure I.2) via des tubes guides. Comme tous les internes de cuves, les barres sont soumises à une température moyenne de 310 °C.

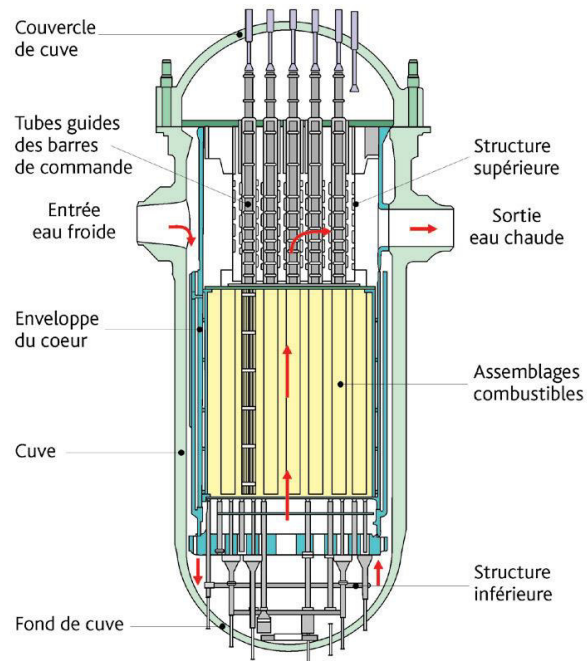


Figure I.2 : Schéma de la configuration interne du cœur d'un REP : (3)

Les tubes guides (Figure I.3 a), sont soumis à de fréquents frottements (Figure I.3 b) lors du mouvement des barres de contrôle.

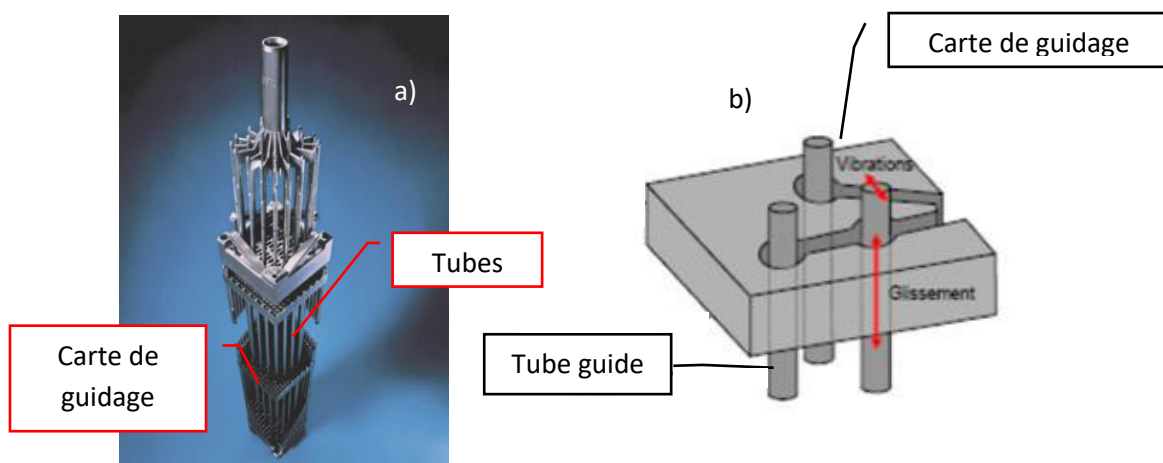


Figure I.3 : Position des tubes guides dans un assemblage combustible pour REP : a) assemblage complet ; b) détails carte de guidage

(4)

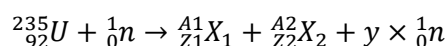
Les frottements peuvent être dus directement au contact des barres de contrôles passant à l'intérieur des tubes guides, ou au contact des tubes guides avec les différentes cartes de guidage réparties sur la longueur de l'assemblage combustible.

Si l'usure de ces tubes guides devient trop importante, la bonne insertion des barres de contrôle pourrait être compromise. Or, c'est l'insertion de ces barres qui permet de réguler la réactivité du cœur afin de moduler la puissance délivrée et s'assurer que la réaction en chaîne ne puisse s'emballer. Ces tubes guides participent donc à la fonction de sûreté qu'est le contrôle de la réactivité et doivent rester fonctionnels durant toute leur vie en réacteur (3 à 4 ans pour un REP EDF).

En conclusion, les matériaux constitutifs des internes de cuves sont soumis à des phénomènes d'usure complexes combinant corrosion, endommagement par l'irradiation, exposition aux espèces radiolytiques (décrites plus loin dans ce chapitre) et usure mécanique. Toutes les sources d'irradiation dans le cœur, conduisant à la radiolyse de l'eau, sont liées à la réaction de fission du combustible nucléaire

1.1.2 La réaction de fission

Dans un REP, la chaleur nécessaire à la production d'électricité est fournie par la fission de ^{235}U ou du ^{239}Pu contenu dans le combustible à hauteur de 5% massique environ. La réaction de fission est induite par l'absorption d'un neutron par un noyau fissile. Elle produit deux fragments de fission ainsi que deux à trois neutrons secondaires selon la réaction suivante (Équation I.1) (où y est un nombre entier).



Équation I.1

Les deux produits de fissions formés couvrent une grande partie du tableau périodique. Les noyaux possédant un nombre de masse autour de 85-95 et 130-140 respectivement ont la plus grande probabilité d'être produits après une réaction de fission de l' ^{235}U (Figure I.4).

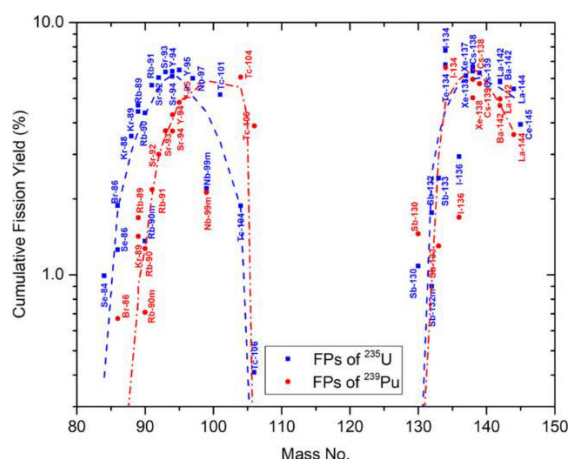
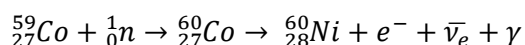


Figure I.4 : Rendement des produits de fissions générés par la fission de l' ^{235}U (bleu) et du ^{239}Pu (rouge) (5)

Chaque réaction de fission produit de la chaleur (autour de 200 MeV (6)), mais elle est également source de rayonnements ionisants. En effet, la presque totalité des produits de fissions sont des émetteurs β^- . Ils peuvent parfois aussi être émetteurs γ et X si les fragments de fission sont produits dans un état nucléaire et ou électronique excité. Une autre source d'irradiation provient des actinides mineurs (Isotopes de Np, Am, Cm formés par capture neutronique) qui sont émetteurs α , β et γ . Enfin, l'activation des éléments de structure métallique et notamment des aciers, conduit à la création de radionucléides appelés produits d'activation. Le ^{60}Co , produit par capture d'un neutron et émetteur γ (Équation I.2), en est le principal représentant. Toutes ces sources d'irradiation peuvent conduire à la radiolyse de l'eau (cassure de liaisons électroniques d'une molécule par des rayonnements ionisants) présente dans la cuve (sous réserve que la particule ionisante ait un parcours moyen suffisant pour pouvoir interagir avec l'eau).



Équation I.2

Les neutrons émis par la réaction de fission, pourront provoquer la fission d'autres noyaux d' ^{235}U présents dans le combustible sauf s'ils sont capturés par des atomes du milieu (combustible, éléments métalliques de structure, éléments en solution dans l'eau primaire). Ce processus auto-entretenu est appelé la réaction en chaîne (Figure I.5) (7) :

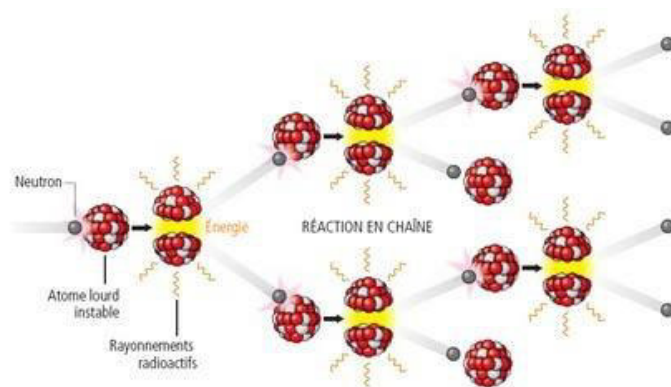


Figure I.5 : Réactions de fission en chaîne (7)

Si rien n'est fait pour la contrôler, le nombre de fissions par unité de temps augmente de manière exponentielle. Il y a alors génération d'immenses quantités d'énergie qui endommageront le réacteur au risque de relâcher des radionucléides dans l'environnement. Pour empêcher un emballement de la réaction en chaîne, il est nécessaire de réguler le nombre de neutrons induisant une fission afin que pour chaque réaction, un seul neutron émis ne génère qu'une autre fission.

2 Etat des connaissances sur la corrosion de l'acier inoxydable

2.1 L'acier inoxydable : un matériau passivable

La plupart des internes de cuves sont en acier inoxydable. Les aciers inoxydables AISI 304L et AISI 316L sont des aciers austénitiques (solution de carbone et de fer dans une structure Cubique Faces Centrées) et sont ceux principalement utilisés dans l'industrie nucléaire dû à leur soudabilité (faible teneur en carbone) et leur résistance à la corrosion. Un acier est considéré inoxydable s'il contient au moins 10,5% massique de chrome. Après une description de la composition des nuances étudiées ainsi que de leurs propriétés, le processus de passivation de ces aciers sera décrit.

2.1.1 Composition et propriétés des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables comprennent de très nombreuses nuances liées à différents domaines d'utilisation. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux aciers 316L et 304L tels que définis par l'ASTM (American Society for Testing and Materials), car ils sont très utilisés dans l'industrie nucléaire.

Les compositions et propriétés du 304L et du 316L sont quasiment identiques à l'exception de l'ajout de molybdène pour le 316L. Leurs compositions sont résumées dans le Tableau I.1 ci-dessous (8) (9):

Nuance	C (max)	Mn (max)	P (max)	S (max)	Si (max)	Cr	Ni	Mo	Fe
316L	0,035	2	0,04	0,03	0,75	16-18	10-14	2-3	62-72
304L	0,035	2	0,04	0,03	0,75	17-20	8-11	-	66-75

Tableau I.1 : Compositions typiques (en %_m) des aciers 304L et 316L (8) (9)

Le molybdène permet à la nuance 316L de mieux résister à la corrosion par piqure en favorisant l'enrichissement en chrome et en molybdène du film passif ainsi qu'en augmentant son épaisseur et en diminuant la densité de porteurs de charges au sein du film passif (10). Le chrome et le molybdène sont des éléments dits alphagènes et une augmentation de la quantité de ces éléments conduit à une diminution de la plage de stabilité de l'austénite. Afin de conserver les propriétés mécaniques de l'austénite, du nickel est ajouté pour compenser l'effet du chrome et du molybdène. Le nickel est un élément gammagène (favorisant une structure Cubique Faces Centrées).

Durant une soudure, l'augmentation de la température conduit à la diffusion et ségrégation du carbone aux joints de grains. Ce phénomène conduit à la formation de carbures réduisant la résistance à la corrosion des joints de grains. Pour éviter ce phénomène, les aciers 304L et 316L ont une concentration en carbone réduite (maximum 0,03%_m voir Tableau I.1). C'est ce que signifie le suffixe *L* (pour *Low Carbon*) à la fin de la désignation de ces aciers.

Ces aciers possèdent une excellente résistance à la corrosion due à la fine couche d'oxyde de chrome, appelée film passif (8), qu'ils forment à leurs surfaces. Les aciers au carbone (utilisés par exemple pour la cuve des réacteurs) ont une résistance à la corrosion bien moindre. Les propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques sont généralement inférieures à celles des simples aciers au carbone. A titre d'exemple, le 316L possède une limite d'élasticité de 485 MPa, et un module d'Young de 193 GPa (11) contre environ 1700 MPa et 210 GPa respectivement pour un acier ASTM A228. L'intérieur de la cuve, au contact de l'eau du circuit primaire, est donc beurré (plaquage par rivetage) avec des plaques d'acier inoxydable qui fournissent la résistance à la corrosion tandis que l'acier au carbone de la cuve fournit la résistance mécanique. Les aciers inoxydables austénitiques sont plus coûteux que les aciers au carbone. Ils sont également sensibles au fluage en température, comme illustré par la Figure I.6 qui présente l'évolution de la déformation en fonction du temps pour un acier 316 à 700°C et ce pour différentes contraintes. La formation de lacunes liées à l'endommagement généré par l'irradiation par des neutrons accroît la sensibilité au fluage de ces aciers. En effet, la présence de lacunes et le déplacement des atomes par les chocs avec des neutrons favorisent la diffusion de ces atomes.

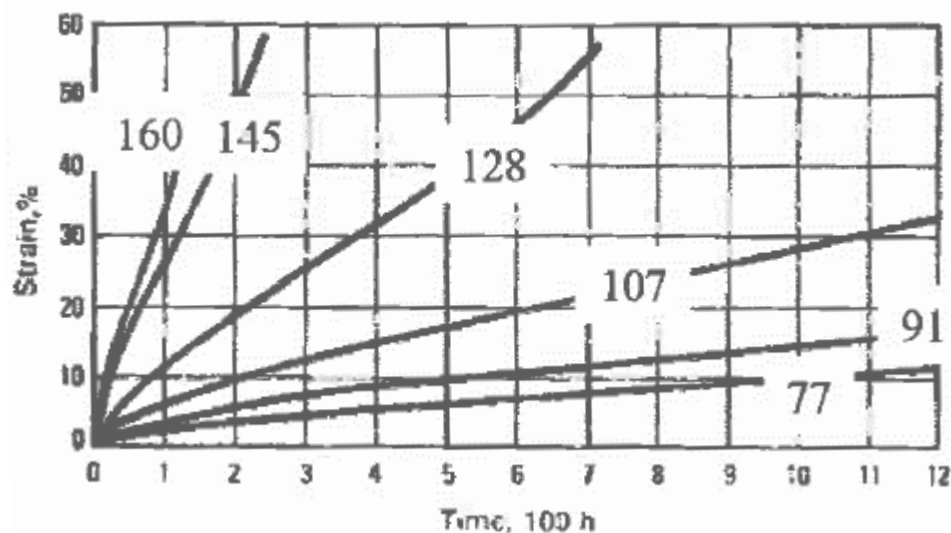


Figure I.6 : Evolution de la déformation due au fluage en régime stationnaire, en fonction du temps d'un acier 316 à 700°C et ce pour différentes contraintes (MPa) (12)

Les aciers inoxydables austénitiques sont utilisés en réacteur pour leur résistance à la corrosion. Leurs propriétés mécaniques ne permettent pas cependant de maintenir l'intégrité de la géométrie du cœur dans un environnement à haute température et irradiant trouvé en réacteur. Afin de garantir la résistance en pression de la cuve (155 bars), cette dernière est fabriquée en acier au carbone 16 MND5 (AFNOR) (13) et non pas en acier inoxydable austénitique.

2.1.2 Passivation des aciers inoxydables

Le film passif est une fine couche d'oxyde, généralement de quelques nanomètres d'épaisseur, riche en chrome. Cette couche est dense ce qui lui permet de limiter les échanges chimiques et électroniques avec le milieu oxydant en ralentissant le transport des espèces (oxydantes et cations métalliques) au travers de cette couche d'oxyde. La vitesse de corrosion de l'acier est diminuée significativement et par conséquent la densité de courant nécessaire à l'entretien du film. Seuls certains métaux forment une couche d'oxyde suffisamment protectrice selon les conditions d'utilisation. Le chrome, le nickel, l'aluminium, le titane, le magnésium ou encore le zirconium en font partie. Le fer, composant majeur de l'acier n'en fait pas partie ce qui nécessite l'ajout de chrome pour rendre l'acier inoxydable.

a. Stabilité thermodynamique des oxydes et des hydroxydes de fer et de chrome

Le film passif étant composé d'oxydes et d'hydroxydes, il est important de connaître les espèces thermodynamiquement stables. Les Figure I.7 et Figure I.8 représentent les diagrammes de Pourbaix pour l'eau pure à 25°C car ce sont des conditions proches de celles utilisées expérimentalement durant cette thèse, et à 300°C car ce sont les conditions réacteur. Le diagramme du fer et le diagramme du chrome sont tracés respectivement Figure I.7 (14) et Figure I.8 (15) (16). Les points rouges sur les Figure I.7 b) et Figure I.8 b) représentent le point de fonctionnement en réacteur. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE : *Standard Hydrogen Electrode*) :

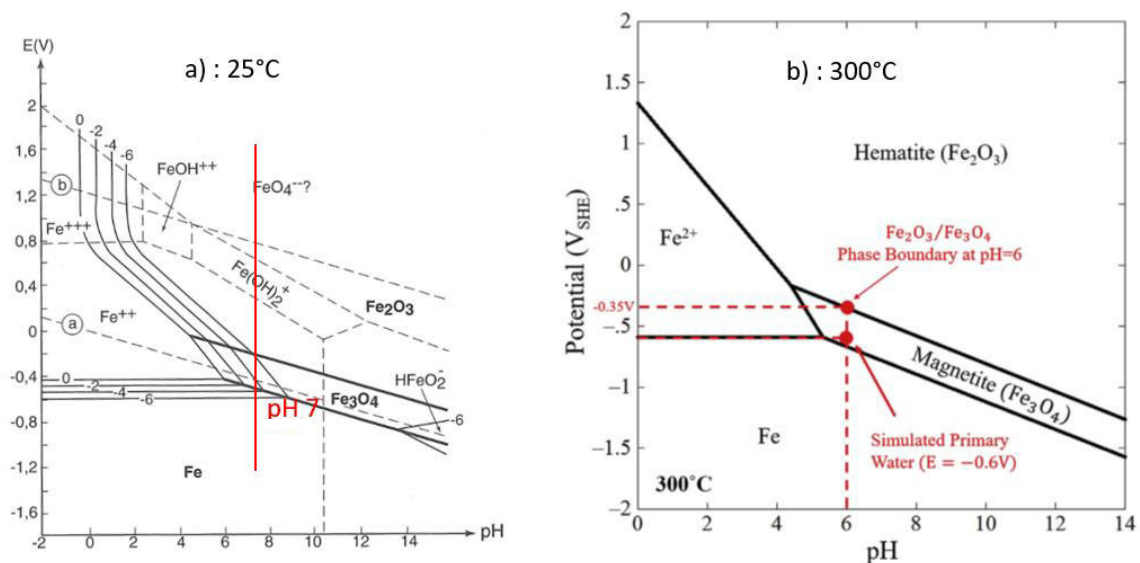


Figure I.7 : Diagramme de Pourbaix du fer a) dans l'eau à 25°C (14) et b) dans une eau à 300 °C (15)

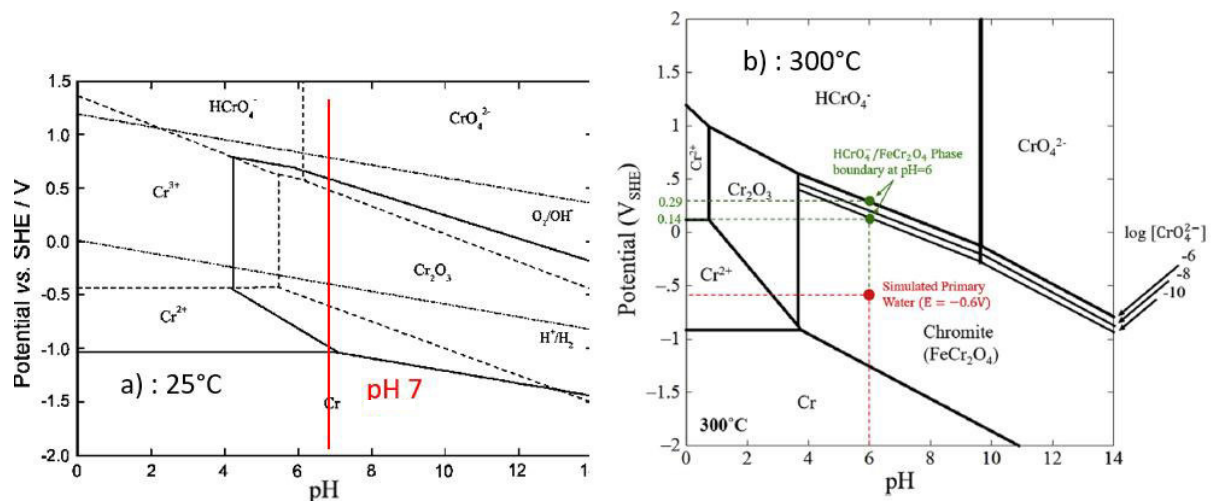


Figure I.8 : Diagramme de Pourbaix du chrome dans a) l'eau à 25°C ne contenant aucun chlorure (14) et b) dans de l'eau à 300°C et en présence de fer (16)

Les chiffres 0 ; -2 ; -6 ; -8 sur la Figure I.7 a) et -6 ; -8 ; -10 sur la Figure I.8 b) représentent les frontières d'existence des espèces pour différentes concentrations d'ions métalliques dans le milieu. Ils correspondent aux puissances de dix des concentrations d'ions métalliques. A pH 7, selon le potentiel, du $\text{Cr}_{\text{métal}}$, les composés Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} pour le chrome et $\text{Fe}_{\text{métal}}$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, FeO_4^{2-} et Fe_2O_3 pour le fer peuvent exister (cf. ligne rouge pH = 7 dans les Figure I.7 a) et Figure I.8 a)). Comme le fer et le chrome sont alliés, il est important de savoir lequel réagit en premier dans le système. Les potentiels standards des réactions red/ox permettent de déterminer quelles sont les réactions thermodynamiquement possibles à un potentiel donné. Les potentiels standards sont des grandeurs thermodynamiques et non cinétiques. Le chrome ($E_0 = -0,74\text{ V}$) est un métal moins noble que le fer ($E_0 = -0,44\text{ V}$). Son potentiel standard E_0 est plus faible, ce qui veut dire que le chrome s'oxydera préférentiellement avant le fer car cette réaction est plus favorable d'un point de vue énergétique (14). Il est cependant nécessaire de prendre en compte les cinétiques des réactions. Même si une réaction est thermodynamiquement possible, elle peut ne pas se produire si ses réactifs sont consommés très rapidement par une autre réaction.

En pratique, il se forme à la surface du métal un film d'oxyde d'une épaisseur d'environ 5 nm dans des conditions normales de température et de pression. Cette couche d'oxyde est appelée film passif. Il est composé d'un oxyde mixte, dense et riche en chrome, nickel et fer. La densité de l'oxyde diminue en s'éloignant du métal ainsi que le taux en fer de l'oxyde. Inversement le taux en chrome diminue en s'éloignant du métal. Lorsque l'acier est plongé dans un électrolyte, une couche d'hydroxydes riche en fer se forme également à la surface (17) (14).

b. Mécanismes de formation et de croissance d'un film passif

Formation de la double couche à l'interface solide/électrolyte

Lorsqu'un solide est plongé dans une solution, les ions présents en solution s'organisent immédiatement à l'interface : ils forment ce qui est appelé une « double couche », pouvant être décrite par le modèle de Stern résumé par le schéma Figure I.9 (14). La surface d'un solide n'étant pas électriquement neutre, les cations et anions dans la solution se réarrangent à l'interface afin de restaurer la neutralité électrique locale : l'interface est chargée du côté de l'électrolyte. La Figure I.9 représente une interface solide/électrolyte comme étant la surface parfaite d'un solide en contact avec une solution aqueuse. Les anions, adsorbés à la surface délimitent la zone compacte de Stern. Les ions solvatés (principalement des cations) ne peuvent pas, du fait de leur diamètre important, venir directement au contact de la surface. Ils se placent sur le plan externe de Helmholtz délimitant la zone éponyme. Enfin, la couche dite zone diffuse de Gouy-Chapman, légèrement chargée, termine d'équilibrer les charges dans le volume. La zone compacte de Stern ne fait que quelques dizaines de nm (14), son épaisseur étant dictée par le diamètre (et donc la charge) des anions adsorbés à surface. La zone de Helmholtz quant à elle est de l'ordre du nm. La taille de la zone diffuse dépend enfin largement du champ de potentiel ainsi que de la charge des ions impliqués.

Dans le cas de l'acier 316L, la double couche se forme à la surface d'un oxyde duplex (17) (14) dont la surface externe est formée par un mélange d'hydroxydes et d'oxydes de fer de faible densité.

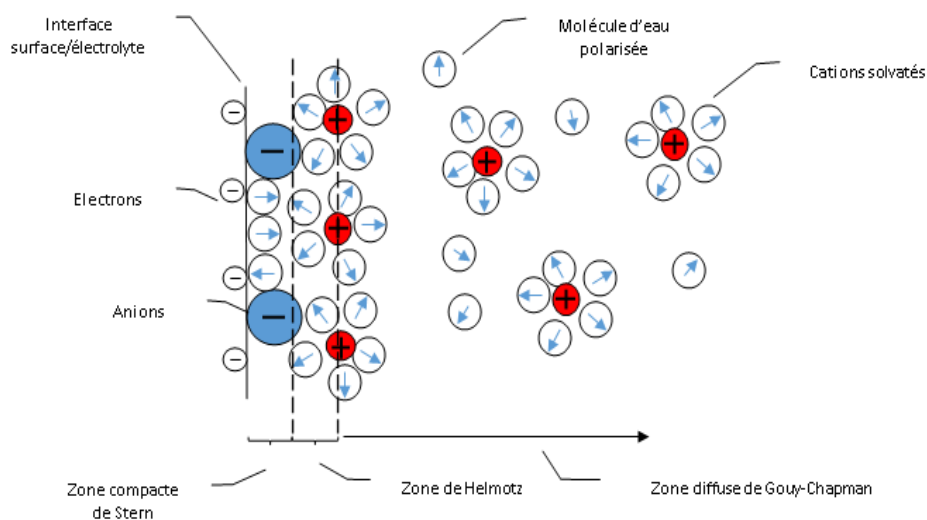


Figure I.9 : Schéma de la double couche à l'interface solide/électrolyte repris de (14)

Les deux étapes de passivation de l'acier

La passivation d'un métal peut être modélisée, en première approche, comme deux phénomènes successifs : l'oxydation de la surface du métal qui conduit à la formation d'une fine couche d'hydroxyde de fer et de chrome suivie de la déprotonation de ces hydroxydes. La couche d'oxyde va graduellement se densifier et s'épaissir : c'est la maturation du film passif (18).

Le processus de formation et de densification du film passif est résumé Figure I.10. Des hydroxyles se forment tout d'abord à la surface du métal (a) et sont répartis en deux dimensions sur toute la surface (b). Des ponts entre les branches hydroxyles se forment peu après (c). Le film passif se densifie ensuite, petit à petit, par déprotonations successives (d) et les hydroxyles les plus éloignés de l'interface oxyde/solution se transforment en oxyde dense (e). En parallèle, le film passif se dissout continuellement à l'interface oxyde/solution formant une couche d'oxyhydroxyde. Comme le montre la Figure I.10 (d), des molécules d'eau, formant ce qui est appelé « l'eau liée » (entre parenthèses sur la figure), sont présentes au sein du film passif. Il est donc hydraté.

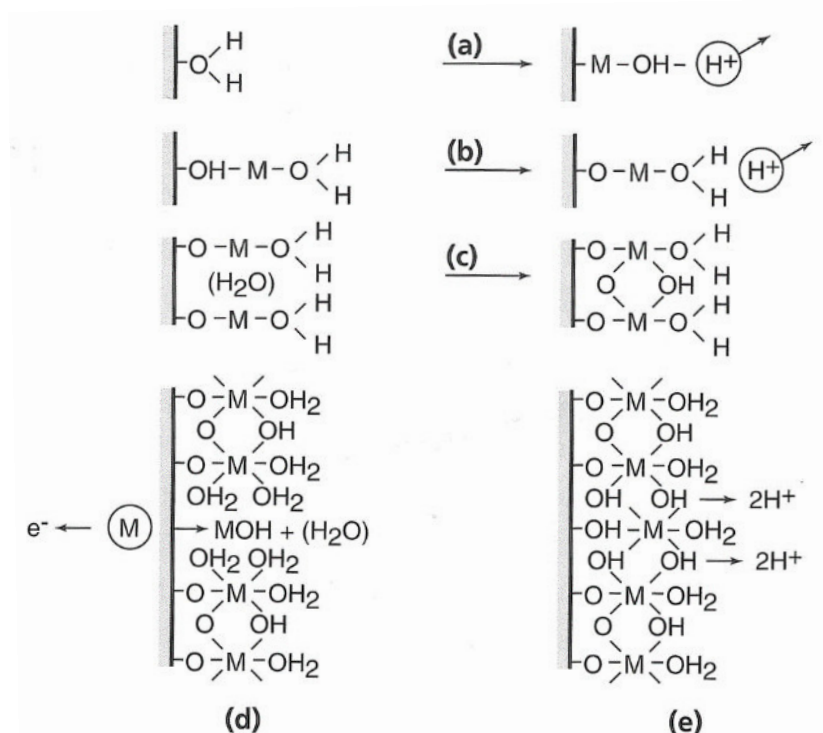


Figure I.10 : Schéma du processus de formation du film passif : (19) (a) formation des hydroxyles ; (b) répartition sur la surface ; (c) pontages ; (d) densification ; (e) déprotonation

Les cinq étapes décrites Figure I.10 peuvent être résumées par deux étapes successives : l'adsorption et charge de la double couche, puis la densification par déprotonations. A chacune de ces deux étapes est associée, en première approximation, une constante de temps pouvant être déterminée à partir de la mesure du courant électrique généré par les échanges de charges à l'interface. Ce dernier représente le nombre de charges échangées durant les réactions red/ox mises en jeu et la charge de la double couche, durant la passivation. D'après (20) et (21), la valeur du courant est la résultante de différents phénomènes : la charge de la double couche à la surface du métal ; l'oxydation du métal ; la croissance du film passif et la dissolution de l'oxyde. La mesure de la densité du courant global en

fonction du temps apparaît alors sous la forme d'un pic suivi d'une décroissance exponentielle. De manière simple, lorsque qu'un métal est mis directement au contact de la solution, les échanges entre eux sont maximaux ainsi que la densité du courant correspondant. Au fur et à mesure que le film passif se forme et mature, les échanges sont rendus de plus en plus difficiles et le courant correspondant décroît. Enfin, une fois que l'état stationnaire est atteint, la densité du courant se stabilise à la valeur dite d'entretien du film passif typiquement de l'ordre de quelques centaines de nA/cm² à quelques dizaines de µA/cm². Il est possible de modéliser ce phénomène (appelé transitoire de courant) sous la forme d'une somme d'exponentielles (20) :

$$i(t) = \lambda_1 e^{-t/\tau_1} + \lambda_2 e^{-t/\tau_2}$$

Équation I.3

Où :

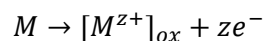
- $i(t)$ est l'intensité du courant résultant global,
- τ_1 et τ_2 sont les constantes de temps associées aux deux étapes de passivation,
- et λ_1 et λ_2 sont les amplitudes associées à chaque constante de temps.

τ_1 correspond donc à la charge de la double couche et l'adsorption de l'oxydant à la surface du métal et τ_2 à la maturation et à l'épaississement de la couche d'oxyde dense formée par la déprotonation des hydroxydes. Ces constantes de temps sont utilisées pour décrire les phénomènes de repassivation après frottement de la surface et destruction du film passif (20).

c. Description et entretien d'un film passif formé à la surface de l'acier inoxydable 316L

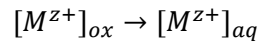
Afin de comprendre comment l'irradiation en général et la radiolyse en particulier impactent la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable, il est important de comprendre la structure du film passif présent à sa surface, ainsi que ses mécanismes de formation.

La Figure I.11 schématise les interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolytes ainsi que les interactions y prenant place (22). Dans le solide, un atome de métal va s'oxyder en libérant un ou plusieurs électrons à l'interface métal/oxyde et se retrouvera sous forme oxydée suivant la demi-réaction chimique (Équation I.4) :



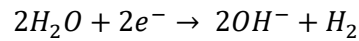
Équation I.4

Cette réaction est valable pour tous types de cations métalliques. Les cations métalliques migrent au travers du film passif sous l'effet du fort champ électrique dans le film passif (de l'ordre de 10⁶ à 10⁸ V/m) (19). A l'interface oxyde/solution, les cations peuvent passer en solution, entraînant la dissolution du film passif (Équation I.5):



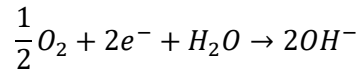
Équation I.5

L'eau sera réduite à la surface du métal selon la réaction suivante (Équation I.6):



Équation I.6

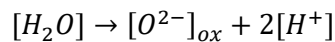
L'oxygène dissous va également se réduire à la surface (Équation I.7) :



Équation I.7

Les électrons nécessaires à ces réactions (Équation I.6 et Équation I.7) doivent le plus souvent migrer au travers du film d'oxyde depuis l'interface. La conduction de ces électrons est possible grâce au comportement semi-conducteur de la couche passive.

Les réactions d'oxydation du métal auront lieu grâce aux ions O^{2-} ou OH^- qui diffusent au travers du film passif depuis l'interface solution/oxyde vers l'interface métal/oxyde. Ils pourront réagir avec les cations métalliques et ainsi faire croître la couche d'oxyde. Ces ions proviennent soit des molécules d'eau dans la solution, soit de l'eau liée ou encore soit de l'oxygène dissous dans la solution ; c'est le processus de déprotonation (Équation I.8):



Équation I.8

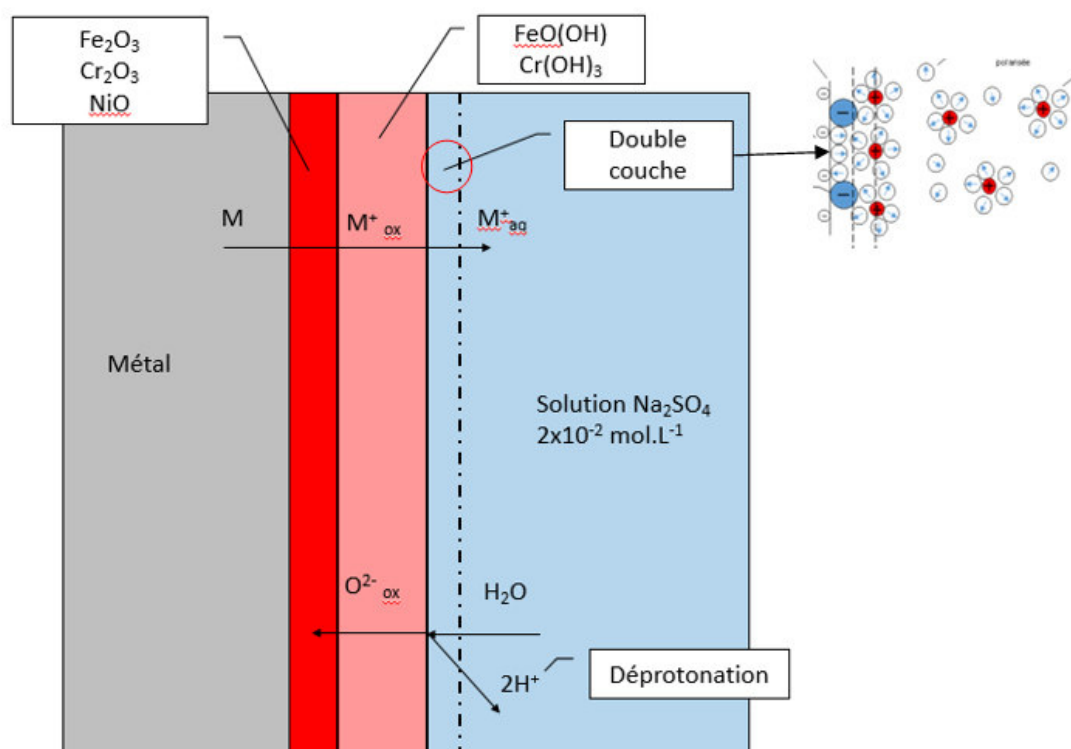


Figure I.11 : Schématisation de la surface de l'acier 316L passivé au contact d'une solution de Na_2SO_4 faiblement concentrée

Toutes ces réactions red/ox impliquent un transport de charges au travers du film passif. Les porteurs de charges dans la couche passive peuvent être des ions, des électrons ou des trous. Les oxydes et hydroxydes de fer sont considérés comme étant des semi-conducteurs de type n (lacunes d'oxygène ou atome métallique interstitiel) alors que les oxydes de chrome sont généralement des semi-conducteurs de type p (lacunes métalliques) (23) (24) (25) .

2.2 Mécanisme de formation des espèces pouvant être générés par la radiolyse de l'eau

La radiolyse est un des deux effets majeurs de l'irradiation en réacteur. L'effet de la radiolyse sur la passivation de l'acier 316L est l'un des axes majeurs de cette thèse.

Sous l'action d'un rayonnement ionisant (particules ou photons), la molécule d'eau (H_2O) va être excitée ou s'ioniser. Cette excitation ou ionisation conduit à la décomposition de la molécule d'eau et à la formation d'espèces instables appelées radicaux. Les radicaux sont des espèces extrêmement réactives du fait de leur instabilité et durée de vie très courte (de la femtoseconde à la microseconde). La rupture d'une liaison peut être schématisée par l'Équation I.9 où A-B est une molécule formée par un atome A et un atome B liés par un doublet électronique simple.



Équation I.9

Le point définit la position de(s) l'électron(s) célibataire(s) issus du doublet liant rompu. Ces radicaux réagissent avec leur environnement pour former de nouveaux radicaux et des produits de recombinaisons ioniques ou moléculaires comme H_2O_2 , H_2 et OH^- .

2.2.1 Les étapes primaires de la radiolyse de l'eau

Le processus de radiolyse de l'eau peut être schématisé de la manière suivante (26) (27) (28) (29) (Figure I.12) :

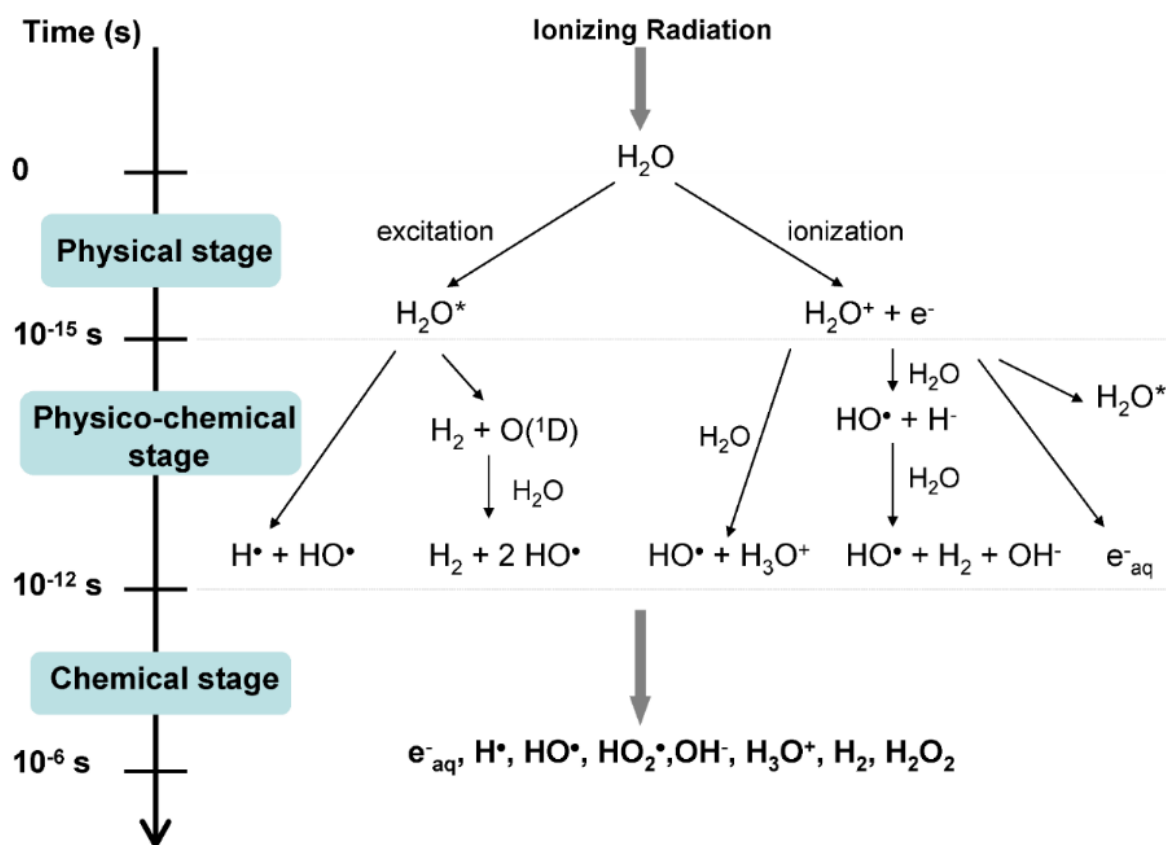
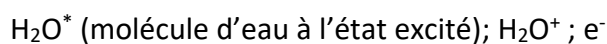


Figure I.12 : Echelle de temps des phénomènes élémentaires de la radiolyse de l'eau (26) (27) (28) (29)

Dans une première phase de cinétique hétérogène, il se décompose en trois étapes primaires consécutives appelées étape physique, étape physico-chimique et étape chimique. Pour chacune d'entre elles, nous allons détailler les processus ainsi que les espèces formées, les constantes de temps associées et leurs durées de vie. La phase de cinétique homogène commence à la fin de l'étape chimique, environ $0,1 \mu\text{s}$ après le passage de la particule incidente, lorsque les espèces ont diffusé (30)

a. Etape physique

Pendant l'étape physique, les rayonnements ionisants transfèrent tout ou partie de leur énergie à une molécule d'eau. Cette dernière entrera alors dans un état excité ou sera ionisée environ 1 fs après le dépôt d'énergie (26). Les espèces primaires produites sont les suivantes :

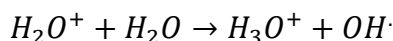


L'électron éjecté peut lui-même générer des ionisations et excitations secondaires si son énergie est suffisante.

b. Etape physico-chimique

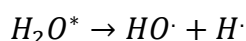
Durant cette étape, les espèces primaires formées vont réagir entre elles. Les échelles de temps étant toujours extrêmement courtes (10^{-15} à 10^{-12} s), ces espèces n'ont pas le temps de diffuser et ne peuvent réagir qu'avec leurs voisines immédiates. Il se forme alors des grappes de réactions où toutes les espèces primaires et secondaires se concentrent.

Les molécules d'eau ionisées peuvent réagir avec les molécules d'eau environnantes (Équation I.10) :



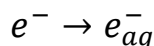
Équation I.10

Les molécules d'eau excitées se dissocient (Équation I.11):



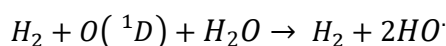
Équation I.11

Les électrons libérés peuvent être solvatés (Équation I.12):

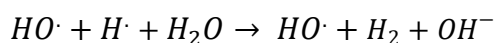


Équation I.12

D'autres réactions sont possibles (Équation I.13 et Équation I.14) :



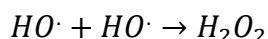
Équation I.13



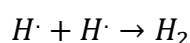
Équation I.14

c. Etape chimique

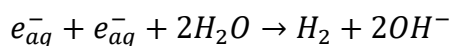
Durant cette étape (10^{-12} à 10^{-6} s), les radicaux réagissent entre eux dans la trace et commencent à diffuser pour réagir avec les espèces dans le volume de la solution. C'est notamment durant cette étape que vont se former les espèces moléculaires stables ou métastables via les réactions données dans les Équation I.15 à Équation I.17. Ces dernières, dont la durée de vie peut atteindre la minute voire l'heure, peuvent diffuser dans tout le volume de la solution (26).



Équation I.15



Équation I.16



Équation I.17

Environ 1 μ s après le passage du rayonnement ionisant, les espèces ont eu le temps de diffuser et leur répartition est homogène autour de la trace (29) (26). Cependant, toutes les espèces formées peuvent encore réagir avec leur environnement pour former d'autres espèces comme O_2 ; $O_2^{\cdot -}$ et le radical superoxyde $OH_2^{\cdot}$.

Certains de ces radicaux sont très oxydants comme le radical hydroxyle ($E^\circ OH^\cdot/H_2O = 2,06$ V vs Electrode au Sulfate Mercureux ou MSE) ou très réducteurs comme les électrons aqueux ($E^\circ H_2O/e_{aq}^- = -3,54$ V vs MSE) et les protons ($E^\circ H^+/H^\cdot = -2,94$ V vs MSE) (31). La Figure I.13 représente une échelle des potentiels standards pour des couples red/ox impliquant des espèces radicalaires (31).

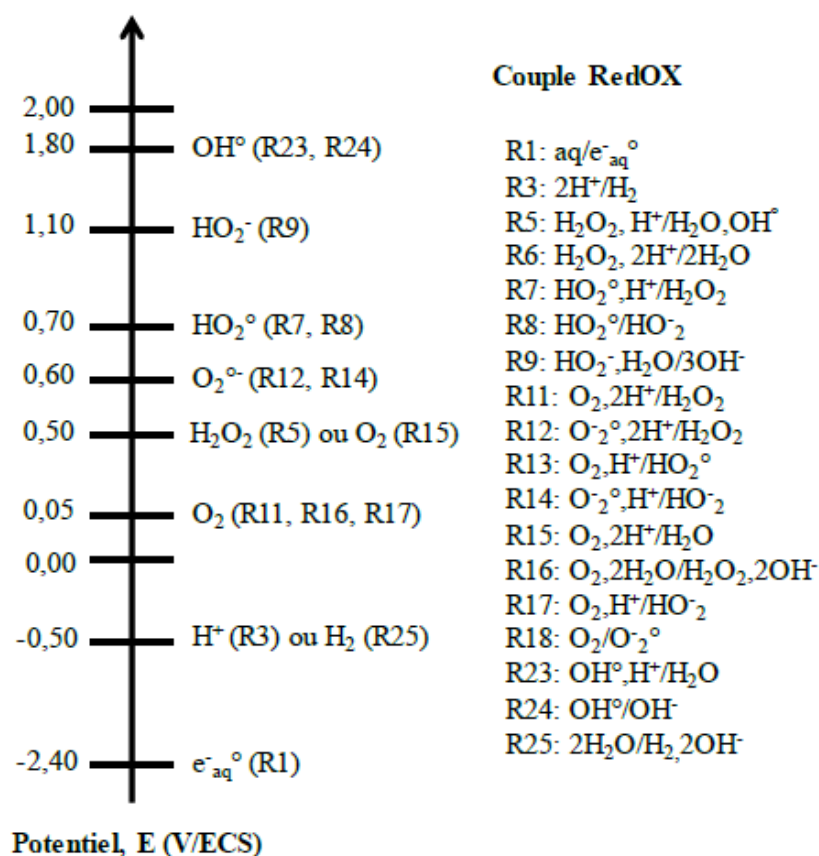


Figure I.13 Echelle de potentiels standard pour des couples RedOx impliquant des espèces radiolytiques. Potentiels donnés par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS), tracé par P. Sirera à partir des données de (31)

Par la suite, sauf mention contraire, les potentiels seront donnés dans ce document par rapport à l'électrode de référence MSE qui a été utilisée durant lors des expérimentations menées dans cette thèse. Au vu de la réactivité des radicaux et du nombre de réactions possibles entre eux, il est souvent très difficile de prévoir la concentration finale de chaque espèce. L'état stationnaire peut être modifié par la présence d'impuretés, un changement local de température, des mouvements de convection ou du taux de production des espèces lié au débit de dose auquel est soumis le milieu. En effet, les espèces radiolytiques réagissant entre eux avec des constantes de vitesses très élevées, toute modification de la concentration d'un des réactifs entraînera des effets en cascade.

Comme le laissent envisager les échelles de temps associées, toutes ces réactions sont extrêmement rapides. Quelques constantes de vitesse sont listées dans le Tableau I.2 ci-dessous (11) (32):

Réactions	Constantes de vitesse ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,55
$H^\cdot + H^\cdot \rightarrow H_2$	0,78
$HO^\cdot + HO^\cdot \rightarrow H_2O_2$	0,55
$e_{aq}^- + HO^\cdot \rightarrow OH^-$	3,00
$HO^\cdot + H^\cdot \rightarrow H_2O$	2,00

Tableau I.2 : Exemples de constantes de vitesses pour différentes réactions entre radicaux (32)

2.2.2 Mécanismes de dépôt d'énergie dans le milieu aqueux par des particules ionisantes

En réacteur, ces particules peuvent être des noyaux de recul ou des produits de fission, qui transmettent leur énergie au milieu cible soit par interactions électroniques, soit par interactions nucléaires. Le régime électronique est dominant pour une énergie cinétique de la particule incidente élevée. Cette dernière est ralentie par collisions inélastiques avec le cortège électronique des atomes cibles (*i.e.* les atomes constitutifs du corps irradié). En revanche, le régime nucléaire est dominant pour des énergies cinétiques dites faibles. La particule incidente perd son énergie par collisions élastiques avec les atomes de la cible générant des cascades de collisions. Le pouvoir d'arrêt S permet de quantifier l'énergie déposée par une particule incidente dans un matériau par unité de longueur. Il est fonction de la masse et de l'énergie cinétique de l'ion incident, mais aussi de la composition atomique de la cible. Le pouvoir d'arrêt est la somme des deux termes S_e et S_n correspondant respectivement au pouvoir d'arrêt électronique et au pouvoir d'arrêt nucléaire (Équation I.18).

$$S = S_e + S_n$$

Équation I.18

Où S est exprimé en $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

Transfert d'énergie linéique : Le TEL

Le Transfert d'énergie linéique ou TEL, décrit la quantité d'énergie moyenne déposée dans le milieu par la particule incidente par unité de longueur, il s'apparente à un pouvoir d'arrêt : dE/dx . Il dépend fortement du type de particule, de sa charge et de ses modes d'interaction avec le milieu (26) (27) (29).

Les valeurs des rendements radiolytiques des espèces radicalaires et moléculaires dépendent du TEL de la particule incidente. A faible TEL, les grappes étant isolées, la formation des espèces radicalaire est favorisée par rapport à celle des espèces moléculaires. Au contraire, pour des TEL élevés, les réactions de recombinaison des espèces radicalaires sont favorisées et entraînent une augmentation des rendements radiolytiques des espèces moléculaires aux dépens des espèces radicalaires (30)

L'évolution du pouvoir d'arrêt global en fonction de la profondeur est illustrée sur la Figure I.14 dans le cas des H^+ de 5,29 MeV dans l'eau. Cette énergie correspond aux conditions d'irradiation utilisées lors de cette thèse (33).

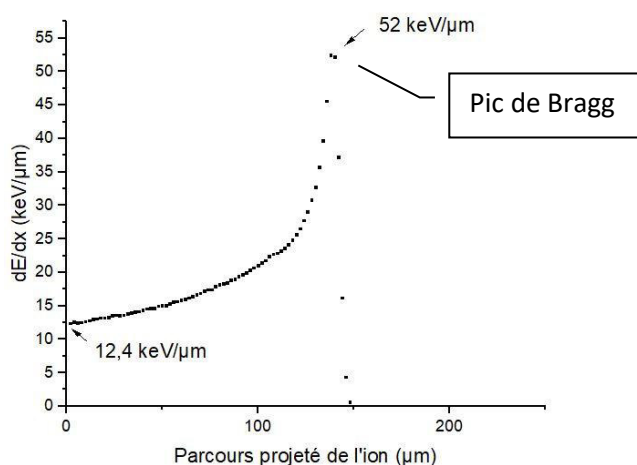


Figure I.14 : Evolution du pouvoir d'arrêt de l'eau pour des protons 5,29 MeV: courbe réalisée grâce à SRIM (34)

Le pouvoir d'arrêt de l'eau pour des protons de 5,29 MeV, est initialement de l'ordre de 12 keV/μm à l'interface. Il augmente ensuite pour atteindre un maximum de 52 keV/μm avant de chuter et devenir nul après que les protons aient parcouru une distance de 140 μm. Ce pic de pouvoir d'arrêt est appelé pic de Bragg.

2.2.3 Rendements radiolytiques

Le rendement radiolytique noté G est défini comme étant la quantité d'une espèce radicalaire produite pour 100 eV déposés dans le milieu (Équation I.19).

$$G[\text{espèces}/100 \text{ eV}] = \frac{\text{Quantité d'espèce radiolytique produite}}{\text{Énergie déposée dans le milieu.Na}} \rightarrow [\text{mol. eV}^{-1}]$$

Équation I.19

Où N_A est le nombre d'Avogadro.

Il faut distinguer les rendements radiolytiques primaires correspondant uniquement à la formation des espèces durant les trois étapes primaires (Équation I.10 à Équation I.17 et les rendements finaux dépendant des réactions entre radicaux et espèces du milieu après la phase primaire de la radiolyse. Il existe des tables (35) issues des données expérimentales qui permettent de calculer les rendements radiolytiques primaires en fonction du pouvoir d'arrêt de l'eau pure à 25°C. Ces rendements primaires ne permettent cependant pas de décrire les rendements finaux dépendant fortement des impuretés présentes dans l'eau et des variations des paramètres thermodynamiques.

Les radicaux primaires étant formés uniquement à partir de molécules d'eau, les lois de conservation de la masse et de la charge sont respectées. Lors de la rupture d'une molécule d'eau, les deux noyaux d'hydrogène, le noyau d'oxygène et les 18 électrons se répartiront entre radicaux oxydants (accepteurs d'électrons) et réducteurs (donneurs d'électrons). L'Équation I.20 montre qu'il y a donc toujours égalité entre les rendements primaires des radicaux et espèces moléculaires réductrices et les rendements primaires des radicaux et espèces oxydantes (36) :

$$G(red) = G(e_{aq}^-) + G(H\cdot) + G(H_2) = G(OH\cdot) + G(H_2O_2) = G(ox)$$

Équation I.20

Lien entre TEL, rendement radiolytique, flux de particules incidentes et débit de production des espèces

En prenant en compte les rendements radiolytiques, TEL et flux de particules incidentes, il est possible de calculer la vitesse de production de radicaux en $[mol.s^{-1}.cm^{-3}]$, aussi appelé débit de production d'espèces par unité de volume (Équation I.21) :

$$\begin{aligned} & \text{Débit de production d'une espèce radiolytique } [mol.s^{-1}.cm^{-3}] \\ & = G \times TEL \times Flux \text{ ions} = [mol.eV^{-1}] \times [eV.cm^{-1}] \times [cm^{-2}.s^{-1}] \end{aligned}$$

Équation I.21

Les espèces radiolytiques primaires sont soit oxydantes, soit réductrices comme le montre l'Équation I.20. L'espèce la plus oxydante est le radical H_2O^{+*} précurseur des espèces H_2O^+ et de l'électron produit immédiatement après la radiolyse d'une molécule d'eau (28). Cette espèce a une durée de vie de l'ordre de 100 fs maximum (28) et ne peut donc pas diffuser sur de grandes distances. Cependant lors de la radiolyse à l'interface avec un acier inoxydable, son fort pouvoir oxydant devient particulièrement important.

2.3 Aciers soumis à la corrosion en milieu irradiant dans les REP

Les aciers inoxydables 304L et 316L dans les REP sont soumis à la corrosion sous irradiation en combinaison avec d'autres facteurs (température élevée, frottements mécaniques). Les phénomènes d'usure sont donc complexes et mettent en jeu des synergies entre contraintes mécaniques, radiolyse, et corrosion. Les processus qui conduisent à la corrosion dans un réacteur seront résumés ainsi que les principaux paramètres qui ont un effet majeur sur la corrosion.

a. Corrosion aqueuse des aciers inoxydables dans les REP

Pour comprendre la corrosion aqueuse, il est important de considérer l'ensemble du système électrochimique. La composition et la microstructure du matériau corrodé, son état de surface, la géométrie macroscopique de la pièce considérée ainsi que les espèces pouvant être formées sont des facteurs importants pour la compréhension des conditions de corrosion.

Un effet majeur de l'irradiation en réacteur est la production de radicaux, espèces instables et très réactives, *via* la radiolyse de l'eau.

Les paramètres physico-chimiques de l'électrolyte (solution contenant des ions mobiles) mise en contact avec le matériau doivent être considérés (composition, pH, température, pouvoir oxydant, vitesse de circulation du fluide et les échanges avec l'atmosphère). La présence d'halogénures dans l'électrolyte favorise la corrosion par piqûre et la présence d'espèces soufrées rend la passivation de l'acier plus difficile.

Les conditions externes peuvent influencer soit sur le matériau soit sur l'électrolyte en contact. Par exemple l'application d'une contrainte mécanique sur le matériau favorise la corrosion comme le font les défauts d'irradiation.

Les conditions en réacteur (REP) dépendent de nombreux paramètres physico-chimiques et le système en résultant est complexe. Les internes de cuves sont donc soumis à diverses formes de corrosion qui peuvent interagir entre elles. Nous résumerons ci-dessous les conditions et paramètres influant la corrosion dans un REP :

- Température : 280-320°C :

L'augmentation de la température permet d'accélérer les cinétiques réactionnelles et de transport par diffusion. En général, une augmentation de la température conduit à une accélération de la corrosion. La température a également un effet sur les rendements radiolytiques : le rendement des espèces radicalaires tend à diminuer alors que celui des espèces moléculaires (H_2 , H_2O_2 ,...) tend à augmenter (37). La nature de l'oxyde va être modifiée (espèces stables à une certaine température) par la température (Figure I.7 (b) et Figure I.8 (b)).

- Quantité d'oxygène et d'hydrogène dissous dans la solution :

Bien que la pression dans le réacteur n'ait pas un effet direct, elle garantit que l'eau du circuit primaire reste à l'état liquide. L'eau du circuit primaire n'est donc pas en équilibre avec un milieu gazeux et que le dioxygène dissous dans l'eau n'est pas dégazé, limitant les courants de corrosion dans l'ensemble du réacteur. L'introduction d'une faible quantité de dihydrogène dissous (entre 20 et 50 cm^3 par kg d'eau) inhibe la production de radicaux oxydants (Équation I.10 à Équation I.17) et permet de conserver un potentiel inférieur à -230 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) (37) (38). Cette valeur de potentiel est considérée comme la limite à ne pas dépasser afin de prévenir l'apparition de la corrosion sous contrainte (CSC).

- Composition de l'eau : Rôle de l'acide borique et du lithium ajoutés dans le circuit primaire

Le bore est un excellent absorbant neutronique et permet de modifier la réactivité du réacteur. Le moyen le plus rapide pour ce faire est d'insérer ou de retirer les barres de contrôle du cœur. Il est également possible d'introduire directement de l'acide borique H_3BO_3 à faible concentration (1000 ppm) dans l'eau du réacteur (37). L'augmentation de la concentration de bore au-delà d'un certain seuil peut conduire à la reprise de la radiolyse de l'eau favorisant la corrosion (27), même en présence de dihydrogène dans l'eau pour inhiber la production de radicaux oxydants.

Pour maintenir un pH autour de 7, il est nécessaire d'ajouter une base. Pour cela, de l'hydroxyde de lithium (LiOH) est injecté, typiquement à des concentrations de l'ordre de 2 ppm (37). Il semblerait cependant que la présence de lithium favoriserait l'amorçage de la corrosion sous contrainte, effet qui peut être contrôlé par l'ajout de zinc dans l'eau primaire (11). Il y a donc un équilibre à atteindre entre concentration d'acide borique, d'hydroxyde de lithium et de zinc. Cet équilibre dépend fortement de la neutronique souhaitée dans le réacteur, donc de son combustible et de sa technologie mais également de son mode de conduite.

b. Corrosion et dépassivation par usure mécanique

Un des phénomènes d'usure observés est l'usure mécanique par frottement (39). Elle peut être générée par le contact entre deux pièces en mouvement comme par exemple les mécanismes de commande des barres de contrôle ou les frottements entre leurs tubes guides et les cartes de guidage lors du passage des barres. Si la surface frottée est une surface passivée, le film passif sera arraché et le métal sera exposé directement au milieu aqueux. Une partie de la surface métallique est également arrachée et le métal sera écroui, son état de surface modifié et la surface active accrue (dépendant de la dureté des matériaux en contact). Le phénomène, appelé la tribocorrosion, peut être schématisé sur la Figure I.15.

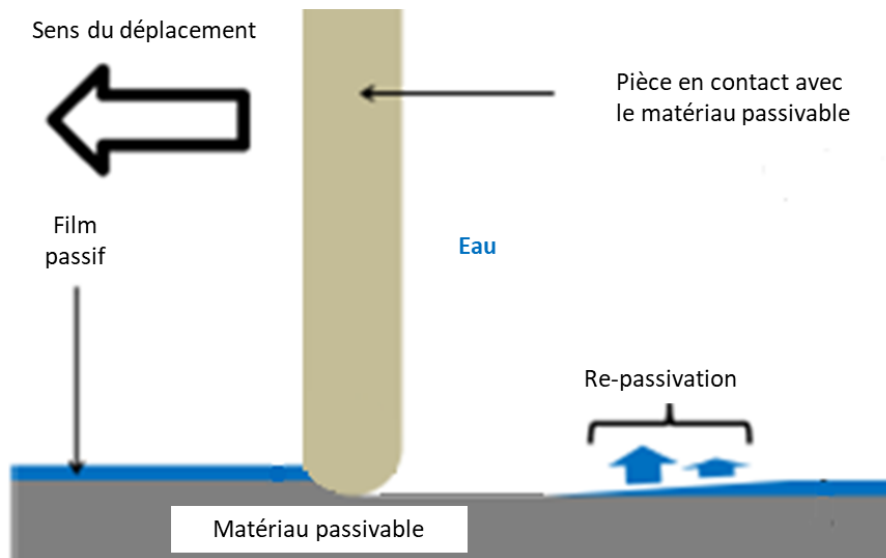


Figure I.15 : Représentation schématique de la tribocorrosion (40)

Alternativement, la dépassivation de l'acier peut être générée par de fines particules solides présentes dans l'eau du circuit primaire, ou par une vitesse excessive de fluide. Il est possible de limiter ou de prévenir la dépassivation en choisissant une vitesse de fluide adaptée, en filtrant l'eau du circuit primaire pour limiter la présence de particules et de corps migrants. Il est cependant impossible d'empêcher la dépassivation due au contact de pièces en mouvement durant leurs fonctions normales.

Si la dépassivation est trop rapide par rapport à la vitesse de repassivation, le matériau ne bénéficiera plus de la protection du film d'oxyde qui ne peut pas se reformer suffisamment rapidement. Dans le cas contraire, si la vitesse de repassivation est très rapide comparée à la fréquence de dépassivation, l'impact de la corrosion du métal durant l'intervalle de temps où il est mis à nu sera négligeable devant l'usure mécanique directe due aux frottements.

A l'issue de ce processus de repassivation, il reste une trace d'usure à l'endroit où le métal a été arraché qui peut représenter un point de faiblesse pour la pièce vis-à-vis de la corrosion. En effet cette zone est souvent plus sensible à la corrosion du fait d'une surface active accrue et d'une contrainte résiduelle laissée par écrouissage. La trace d'usure peut être un point d'amorce de la corrosion caverneuse si un volume d'électrolyte est piégé entre les deux pièces en mouvement.

Ainsi, les paramètres importants pour caractériser la tribocorrosion sont le type de contact entre les deux pièces, la force et le couple associé au mouvement (40). Ces différents paramètres ont un effet sur les vitesses de repassivation décrites par τ_1 et τ_2 dans l'Équation I.3.

c. Phénomènes de corrosion localisée amorcés par une hétérogénéité du milieu

Dans le cœur d'un REP, tout est fait pour limiter la quantité d'oxygène présente dans l'eau afin de limiter les courants de corrosion et d'inhiber la production de radicaux oxydants *via* la radiolyse de l'eau. Cependant, il est possible que des conditions agressives (générations de radicaux et initiation de la corrosion sous contrainte, corrosion caverneuse) apparaissent localement dû à un flux d'eau trop lent ou à une température locale plus élevée. Des observations réalisées dans les réacteurs EDF par microscopie, mesures ultrasons ou inspections visuelles, mettent en évidence que les pièces les plus sensibles à ces problèmes sont souvent des pièces de visseries qui sont par définition soumises à une contrainte axiale dépendant du couple de serrage (39). Sur ces pièces, la corrosion sous contrainte a pu être initiée ou aggravée par une contrainte supplémentaire due au sens de circulation de l'eau dans le cœur ou à un refroidissement insuffisant, par exemple. Ces phénomènes de corrosion sous contrainte sont aggravés par le durcissement et des phénomènes de ségrégation aux joints de grains générée par l'irradiation.

En conclusion, les phénomènes de corrosion sont généralement bien maîtrisés au sein du réacteur. En minimisant la quantité d'oxygène dissous dans l'eau primaire et en inhibant la formation de radicaux oxydants par radiolyse de l'eau *via* un équilibre entre les différentes espèces présentes en solution, la corrosion peut être limitée. Cependant, même si des conditions défavorables à la corrosion peuvent être atteintes dans le volume de la solution, ce n'est pas forcément le cas de manière localisée. En effet, lorsque le flux de solution est trop faible, la température trop haute ou les contraintes locales trop élevées, la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en réacteur peut s'initier. C'est généralement sur des petites pièces et dans des zones occluses que des phénomènes de corrosion s'amorcent dans les REP (39). La corrosion est donc alors difficile à prévoir et résulte de phénomènes complexes (corrosion localisée, usure mécanique, radiolyse) en synergie entre eux. Un des objectifs de cette thèse est l'étude des interactions entre ces phénomènes à l'aide d'un système simplifié permettant de coupler et découpler les phénomènes à volonté.

2.4 Choix d'une méthode de suivi de la corrosion en réacteur

Il existe différentes méthodes pour suivre la corrosion en réacteur. Une combinaison d'expériences en laboratoire et des modélisations contribuent à améliorer la compréhension des mécanismes d'usure en conditions réacteur. Ces méthodes vont être décrites et leurs avantages et inconvénients seront exposés avant d'expliquer pourquoi nous avons retenu les techniques électrochimiques.

a. Mesure directe par perte de masse

La méthode la plus simple est de mesurer une perte de masse de métal. Connaissant la densité du métal ainsi que sa surface active, il est possible de remonter à une épaisseur corrodée. Les principales limites de cette méthode sont le fait que les oxydes éventuels présents à la surface contiennent de

l'oxygène provenant de l'environnement (air ou électrolyte) et non du métal lui-même, introduisant une masse parasite. Si le ratio entre masse d'oxyde et masse de métal perdue en solution est trop faible, il est alors difficile de tirer des conclusions. De même, plus la vitesse de corrosion n'est lente, plus la mesure prend du temps. Enfin, cette méthode ne permet pas à elle seule de conclure sur les mécanismes de corrosion, mais simplement de les quantifier. Elle est adaptée pour des types de corrosion simple (comme la corrosion généralisée) mais ne le sera pas pour des types de corrosion localisée comme la corrosion par piqure.

b. Mesures de la quantité de produits de corrosion relâchés dans l'environnement

Un autre moyen de quantifier la corrosion est de mesurer les espèces issues de la corrosion dans le milieu. Cela peut se faire grâce des méthodes comme la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS en anglais). Cette méthode rapide d'utilisation permet de détecter des éléments même à l'état de traces. Elle peut donc être adaptée à de très faibles vitesses de corrosion. Cependant, elle ne permet pas de connaître les mécanismes de corrosion ayant conduit au passage en solution des produits de corrosion. Si on dispose d'une enceinte fermée, il est également possible de suivre la production de produits gazeux comme le dihydrogène (41), ce qui permet de mesurer des vitesses de corrosion uniforme très faibles (de l'ordre de 0,01 nm/an).

c. Mesure de l'épaisseur consommée par sondage

Si la surface soumise à la corrosion n'est pas directement accessible, par exemple une barre d'acier prise dans du béton ou la surface interne d'une tuyauterie, il est possible d'utiliser diverses techniques d'imagerie comme la tomographie à rayons X (42) (43) ou des mesures par ultrasons (43). Ce type de mesure repose sur les interactions (diffusion, réflexion, absorption) d'ondes mécaniques ou électromagnétiques avec des objets, surfaces et défauts dans le volume d'un objet. La longueur d'onde utilisée doit être du même ordre de grandeur que l'objet que l'on veut détecter.

Ces techniques non destructives peuvent potentiellement être utilisées *in situ* et en temps réel. Si elles permettent d'observer les défauts et faciès résultant de la corrosion, elles ne permettent pas d'observer les processus conduisant aux défauts finaux.

d. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques consistent fondamentalement à suivre les échanges de charges et les gradients de potentiel dans un système. La corrosion étant un processus électrochimique reposant sur des réactions d'oxydoréduction, les méthodes de mesures électrochimiques permettent de suivre directement les processus de corrosion en mesurant le nombre de charges échangées et les différences de potentiel en différents points du système. On peut tirer beaucoup plus d'informations du système

en imposant par exemple un potentiel et en observant la réponse en courant (courbe de polarisation, chronoampérométrie) et inversement (potentiométrie à courant imposé). Il est également possible d'appliquer un potentiel variant de manière sinusoïdale et d'observer la réponse en courant à différentes fréquences. L'impédance complexe du système ainsi calculée renseigne sur les transports de charges et matières dans le système.

Les techniques électrochimiques permettent donc d'avoir *in situ* et en temps réel une vision globale des processus se déroulant dans le système. Cette approche système peut cependant compliquer l'interprétation des résultats obtenus qui ne sont que la résultante de tous les processus dans le système à un instant. Certains processus peuvent se masquer mutuellement si leurs courants associés sont de signes opposés ou si une réaction se fait très rapidement par rapport à une autre. Des réactions parasites ne présentant pas d'intérêt pour l'étude contribueront également à la réponse du système. L'interprétation des résultats obtenus par électrochimie demandent donc une connaissance fine du système, de sa géométrie et de sa composition et de croiser les résultats des différentes techniques mises en œuvre. Il demeurera important de confirmer ces résultats par d'autres techniques d'analyse de surface (EDX, MET, NRA).

En résumé, les techniques électrochimiques sont puissantes pour l'étude des mécanismes mis en jeu, cependant l'interprétation des données obtenues nécessite de connaître au préalable la nature et la configuration du système (espèces chimiques et structure des surfaces mises en jeu).

Etant donné que l'un des objectifs de la thèse est de mieux comprendre les synergies entre les différents phénomènes pouvant se produire en réacteur, la capacité d'accéder aux mécanismes et de suivre les évolutions du système en temps réel et *in situ* est fondamentale. C'est pourquoi, nous avons choisi ces méthodes de caractérisation électrochimiques dans le cadre de cette thèse. Les résultats accessibles en utilisant les méthodes électrochimiques vont maintenant être décrits.

2.5 Effets de l'irradiation d'un métal sur son potentiel libre

Plusieurs études ont déjà été réalisées afin de caractériser le comportement électrochimique des aciers inoxydables ou d'autres matériaux passivables en conditions réacteur (31) (37) (44). Elles sont résumées dans cette partie. Les études qui traitent de l'effet de l'irradiation sur le potentiel électrochimique d'un métal et de sa vitesse de corrosion seront tout d'abord présentées. Celles étudiant la structure du film passif sous irradiation par des méthodes directes ou par spectroscopie d'impédance électrochimique seront ensuite décrites.

2.5.1 Contrôle du potentiel de corrosion par l'irradiation

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est le potentiel auquel se fixe un métal en contact avec un électrolyte lorsque le courant cathodique (issu des réactions de réduction) est égal au courant anodique (issu des réactions d'oxydation). Le courant résultant est donc nul. Le potentiel de corrosion sera compris entre les potentiels standards des deux réactions d'oxydation et de réduction principales. Lorsque le système

n'est pas à l'état stationnaire, le potentiel mesuré n'est pas égal à E_{corr} comme par exemple durant une polarisation à potentiel imposé différent de E_{corr} . Ce paragraphe présentera des études portant sur l'effet de la radiolyse sur le potentiel de corrosion de différents métaux ainsi que sur les paramètres influant la valeur du potentiel de corrosion.

Mi Wang *et al.* (37) ont irradié, avec des protons de 6 MeV, un échantillon d'acier 316L et la solution au contact. La composition de la solution irradiée était proche de celle de l'eau dans le circuit primaire d'un REP. L'oxygène dissous dans la solution avait été éliminé et une quantité variable de dihydrogène ajoutée. 1000 ppm de bore ainsi que 2 ppm de lithium avaient été ajoutés. Enfin, la température de la cellule variait entre 280 et 300 °C, ce qui impliquait une pression de 90 à 100 bar pour conserver la solution à l'état liquide. Le courant de faisceau était de 30 nA. Mi Wang *et al.* ont étudié l'impact de la température et de la concentration d'hydrogène dissous, qui est un inhibiteur de la radiolyse, sur le saut de potentiel. La Figure I.16 présente l'évolution du potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L sous irradiation à différentes températures. Sur la Figure I.16 a), la solution irradiée possède une faible pression partielle d' H_2 (29 mbar à 300°C) alors que sur la Figure I.16 b) la solution présente une forte pression partielle d' H_2 (390 mbar à 300°C) dissous.

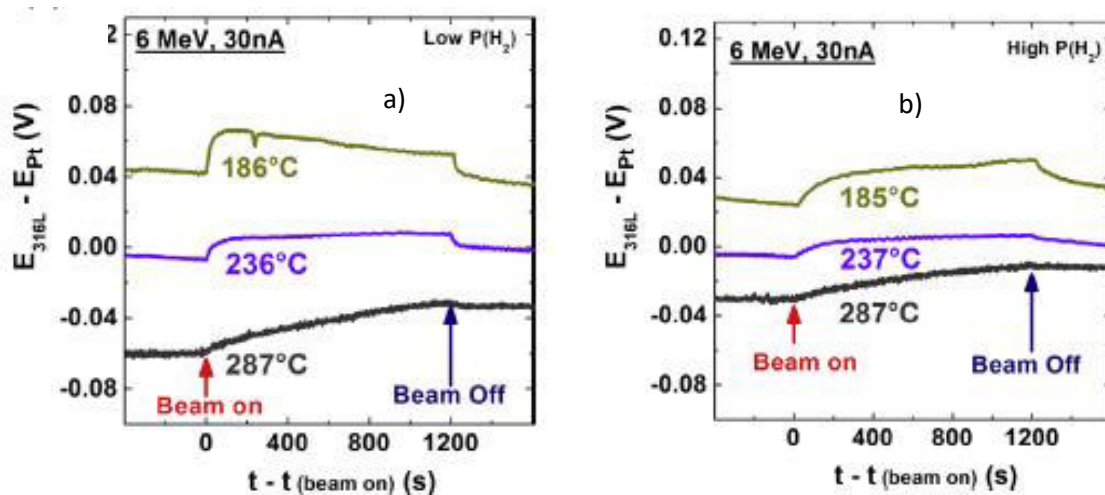


Figure I.16 : Effet de la température sur l'amplitude des sauts de potentiels observés pour une faible pression de H_2 (29 mbar à 300°C) (a) et forte pression de H_2 (390 mbar à 300°C) (b) (37)

Comme rappelé précédemment, la température a un effet sur les cinétiques des réactions de radiolyse et d'oxydoréduction ainsi que sur le potentiel libre de l'électrode métallique. L'hydrogène est quant à lui un inhibiteur de radiolyse utilisé dans les REP (§2.3 a). Les auteurs observent que l'augmentation de la température diminue l'amplitude des sauts de potentiel. Il en est de même lorsque la concentration d' H_2 dissous augmente (Figure I.16).

Leoni *et al.* (31) ont étudié l'effet du flux et de la dose lors de l'irradiation avec des protons de 6 MeV sur des feuilles d'acier 316L (Figure I.17) et d'or (Figure I.18). Les échantillons sont mis au contact d'une solution de Na_2SO_4 0,1 M soumise à la radiolyse. Il est cependant important de noter qu'ils ont réalisé des irradiations séquentielles sur un même échantillon et parfois même sans remplacer la solution irradiée. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

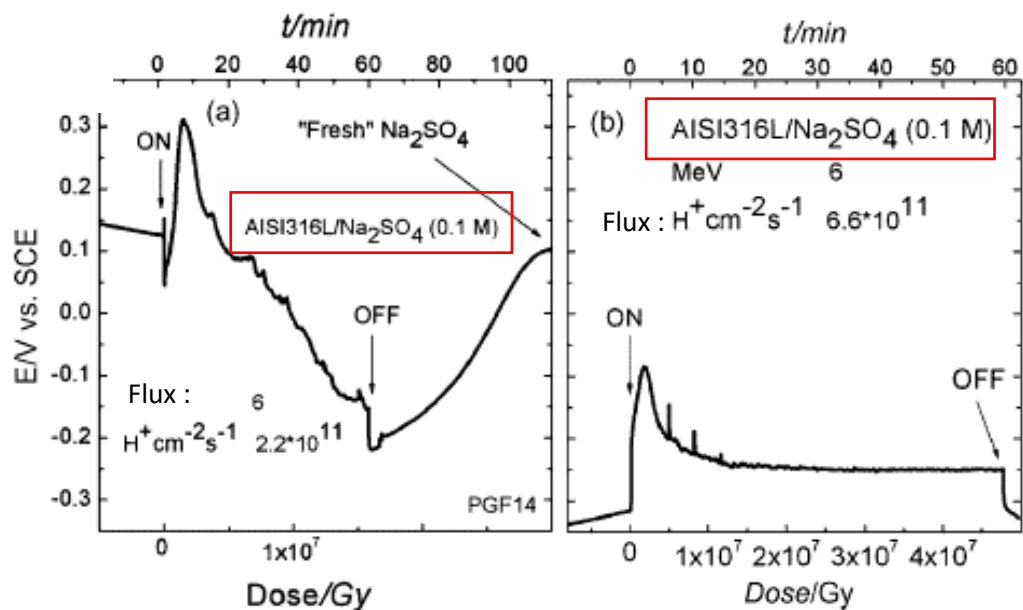


Figure I.17 : Variations du potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L au contact d'une solution de Na₂SO₄ 0,1 M soumise à une irradiation protons de 6 MeV : a) débit de dose 1,6.10⁷ Gy/h b) débit de dose 4,8.10⁷ Gy/h (31)

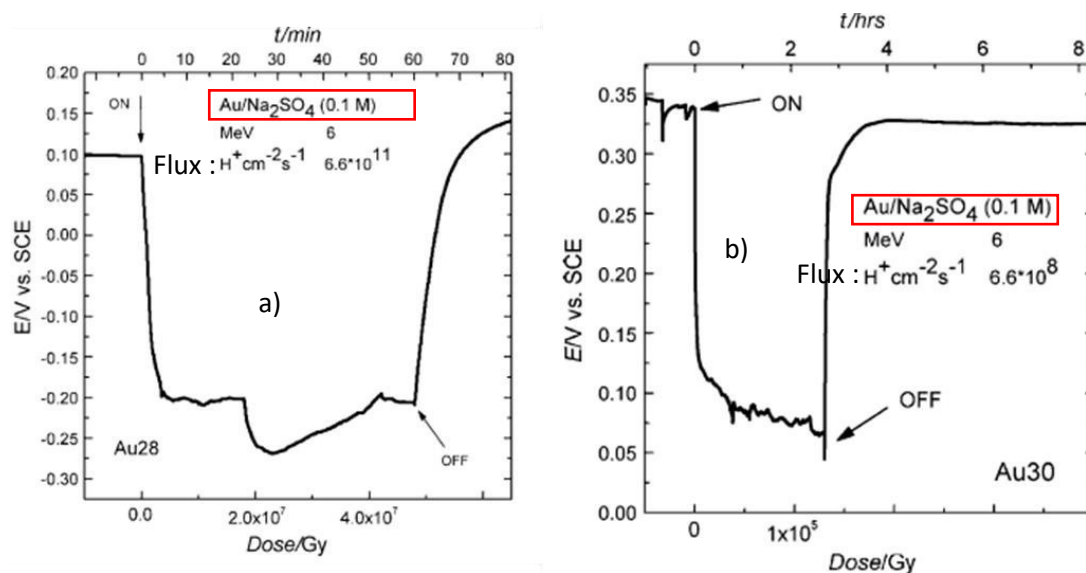


Figure I.18 : Variations du potentiel libre d'un échantillon ²⁸Au au contact d'une solution de Na₂SO₄ 0,1 M soumise à une irradiation protons de 6 MeV : a) solution désaérée à l'argon b) solution aérée (31)

La Figure I.17 qui concerne l'acier met en évidence un effet de seuil du débit de dose. Si le débit est trop faible le potentiel ne semble pas être stable sous irradiation. Le même effet de seuil du débit de dose est observé pour l'or (Figure I.18). Contrairement à l'acier 316L, le potentiel de l'électrode en or a diminué par rapport à son potentiel initial. D'après les auteurs, l'or étant un métal plus noble que le fer, la chute de potentiel peut être due aux changements de potentiels standards des réactions red/ox impliquant des radicaux et non pas les espèces oxydantes présentes hors irradiation. Une autre explication pourrait provenir de la présence de radicaux réducteurs majoritaires.

Muzeau *et al.* (44) ont également étudié les effets du flux (Figure I.19), de la température (Figure I.20) et de la pression, sur le potentiel libre à l'interface d'une électrode d'acier 316L et d'une solution. Cette interface est représentative de la chimie d'un réacteur (conditions identiques à celle de l'étude de Mi Wang *et al.* au début du paragraphe). Ils ont utilisé des protons comme source d'irradiation. Ces derniers émergent de l'interface métal/solution avec une énergie de 22 MeV. La température a varié de 25°C (1 bar) à 300 °C (90 bar) et le flux de protons (proportionnel au débit de dose) de $6,6.10^{11}$ à $6,6.10^{15} \text{ H}^+.m^{-2}.s^{-1}$

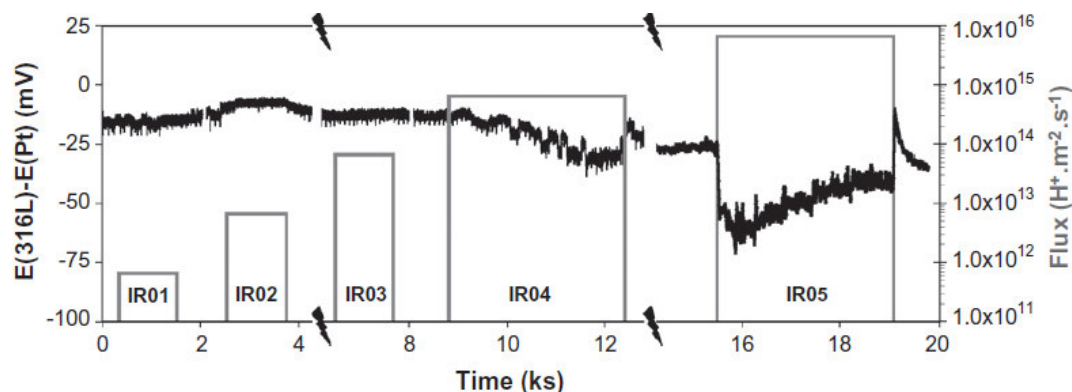


Figure I.19 Effets du flux d'irradiation (rectangles) sur le potentiel libre d'une électrode d'acier 316L (44)

La Figure I.19 montre que le potentiel n'est pas modifié pour les trois premières irradiations à faible flux (1×10^{12} à $1 \times 10^{14} \text{ H}^+.m^{-2}.s^{-1}$) et n'est modifié qu'à partir de l'irradiation IR04 ($1 \times 10^{15} \text{ H}^+.m^{-2}.s^{-1}$). Un effet de seuil du débit de dose est observé.

La Figure I.20 présente l'évolution du potentiel d'une électrode d'acier 316L à flux fixe et ce pour différentes températures. Plus la température est élevée, moins le saut de potentiel est significatif.

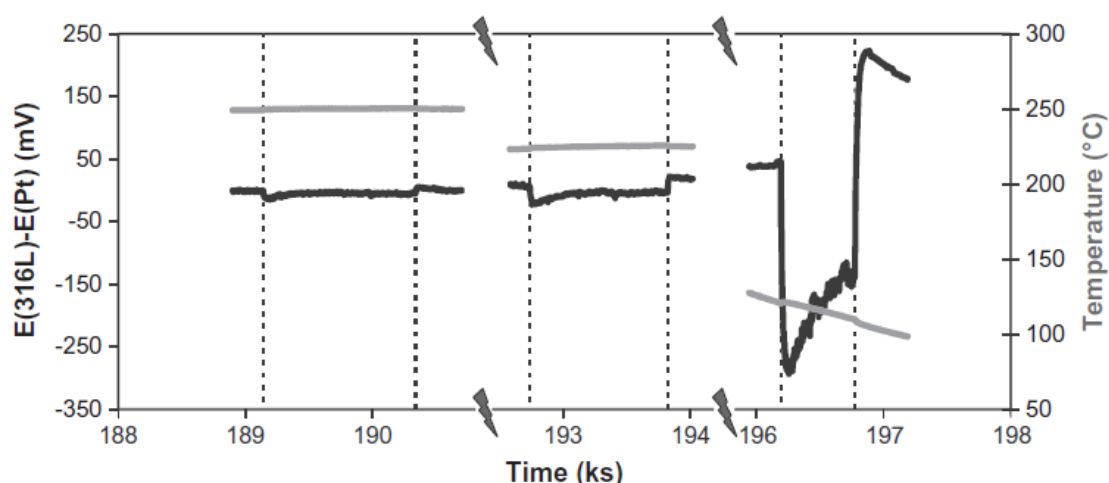


Figure I.20 : Effet de la température sur le potentiel libre d'une électrode d'acier 316L à flux fixe $6,6.10^{15} \text{ H}^+.m^{-2}.s^{-1}$ (44)

Les résultats sont donc similaires à ceux présentés Figure I.16 (37). Plus la température est élevée, plus faible est l'amplitude du saut de potentiel.

En conclusion, l'irradiation de protons sur un système acier-solution conduit à l'augmentation du potentiel libre de l'acier dès que le faisceau est allumé et à la chute du potentiel à l'arrêt de

l'irradiation. Pour une irradiation de protons sur un système or-solution, le potentiel diminue car l'or est un métal plus noble que le fer ou le chrome. Une température élevée ainsi que la présence de dihydrogène dissous inhibent ce saut de potentiel : ces deux paramètres inhibent la radiolyse de l'eau. Il existe un effet de seuil du flux d'irradiation qui peut être lié au débit de dose, dans l'apparition de ce saut de potentiel. Enfin, l'irradiation provoque un anoblissement (augmentation du potentiel) de l'acier 316L, au contraire de l'or. Il est postulé par les auteurs que ces effets de l'irradiation sur le potentiel sont dus aux radicaux produits par la radiolyse de la solution en contact.

Ces études se sont intéressées aux effets de l'irradiation sur le potentiel de corrosion d'un métal au contact d'une solution radiolysée. Dans le cadre de cette thèse, notre objectif sera d'améliorer la compréhension des effets de l'irradiation d'un acier inoxydable 316L à l'interface d'une solution. Il visera plus particulièrement à déterminer la nature et le mode d'action de ces radicaux.

2.5.2 Modifications des cinétiques de corrosion

L'accélération des cinétiques de corrosion peut être associée à l'augmentation du courant cathodique. C'est ce que montre G.O.H. Whillock (38). Il a étudié l'évolution du courant issu des espèces se déplaçant vers une crevasse à la surface d'un acier inoxydable AISI 347 immergé dans une solution à 30°C contenant 100 mg/L d'ions chlorures (Cl^-). La solution est irradiée alternativement avec des photons gamma générant un débit de dose de $1\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ sur une période totale de deux mois. La Figure I.21 montre l'évolution du courant de corrosion en fonction du temps. Durant les 60 jours qu'a duré l'expérience, trois irradiations ont été réalisées. Au début de chaque irradiation, le courant de corrosion a augmenté pour ensuite diminuer à l'arrêt de l'irradiation.

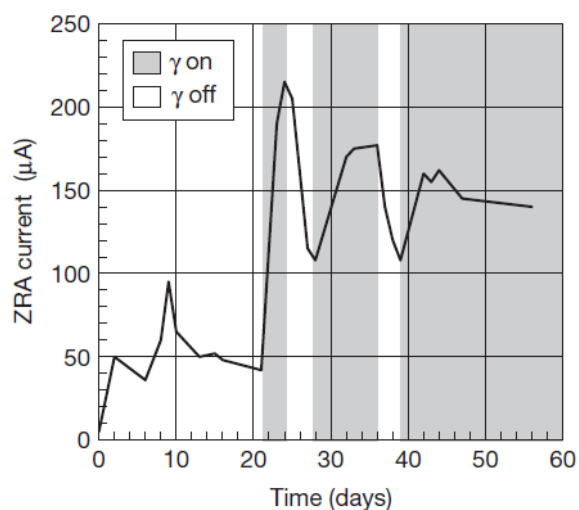


Figure I.21 : Evolution du courant résultant de l'élargissement d'une crevasse à la surface d'un acier inoxydable AISI 347 baignant dans une solution soumise à une irradiation gamma à fort débit de dose (38)

L'auteur rappelle également qu'à conditions égales (température et concentration de chlorures), et d'après son expérience, l'élargissement de la crevasse et le courant associé seraient bien plus faibles en l'absence d'irradiation. Il souligne également qu'en présence d'un débit de dose suffisamment élevé, une simple soudure ou un défaut de fabrication à la surface de l'acier suffirait à amorcer la

corrosion caverneuse. Cette étude met en évidence les synergies entre corrosion sous irradiation et création de défauts de surface (générés par exemple par frottement).

2.5.3 Effets de la radiolyse sur les propriétés physiques du film passif

Afin de mieux comprendre les effets de la radiolyse sur la corrosion des aciers inoxydables, il est nécessaire d'examiner les modifications du film passif lorsqu'il est exposé aux radicaux. Pour ce faire, des techniques de caractérisation structurales et chimiques directes telles que la microscopie électronique à transmission (MET) potentiellement couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la spectroscopie Raman ou la spectroscopie de photo-électrons (XPS) sont utilisées. Il est également possible d'étudier le comportement du film passif de manière indirecte via la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui sera décrite plus tard.

a. Méthodes physiques directes

S.S Raiman *et al* (45) et R.D. Hanbury *et al* (17) ont irradié des échantillons d'acier 316L au contact d'une solution avec des protons de 3,2 MeV ou de 5,4 MeV respectivement. La composition de la solution était proche de celle utilisée en réacteur. La température de la solution était de 320°C et la pression de 13 MPa (130 bar). Trois ppm d'H₂ étaient dissoutes dans l'eau. Le pH était neutre et ni bore ni lithium n'avait été ajouté. Hanbury *et al* quant à eux précisent que la quantité d'oxygène dissous était inférieure à 1 ppb. Dans les deux cas, une circulation de la solution avait été mise en place afin de générer un apport constant de solution fraîche. L'énergie des protons, l'épaisseur des échantillons et le flux de protons ont été choisis pour générer respectivement, de 7×10^{-6} à 7×10^{-7} dpa/s (précisément pour Hanbury), à la surface de l'échantillon exposée à la solution. Il est donc important de souligner que l'irradiation génère des espèces radiolytiques mais également des défauts de structure au niveau de la couche passive.

Raiman *et al* (45) ont montré par microscopie optique (Figure I.22) que la zone directement irradiée présente une décoloration identique à la zone uniquement exposée aux radicaux (sans irradiation directe). Ce résultat met ainsi en évidence le rôle majeur des espèces radiolytiques dans les processus de corrosion sous irradiation.

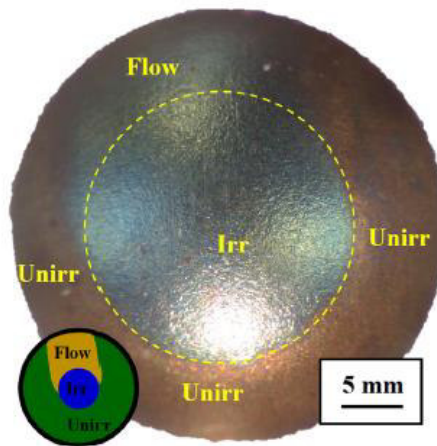


Figure 1.22 : Photo prise au microscope optique d'un échantillon d'acier 316L irradié par des protons : Zone verte "Unirr" zone non irradiée ; Zone Bleue "Irr" zone directement exposée au faisceau ; Zone jaune "Flow" zone exposée aux espèces radiolytiques sans irradiation directe par circulation d'eau (45)

Une combinaison d'images STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) a permis de mesurer l'épaisseur du film d'oxyde dense interne (riche en chrome) en fonction du temps d'immersion dans différentes zones des échantillons (Figure 1.23). Il en ressort que l'épaisseur de la couche interne de l'oxyde est plus faible d'un facteur trois après 72h d'immersion dans les zones irradiées et exposées à la radiolyse.

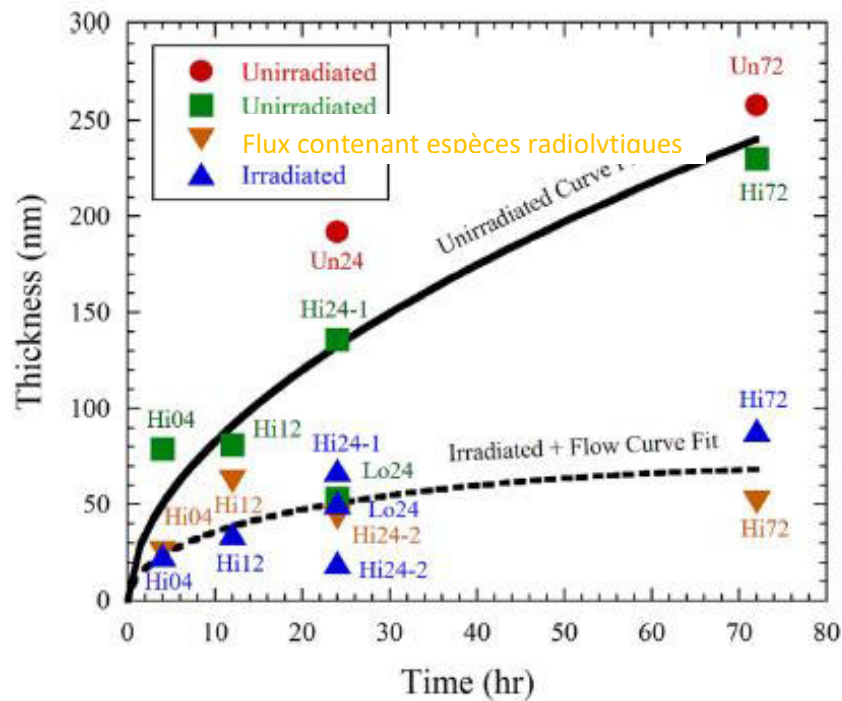


Figure 1.23 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde interne en fonction du temps dans différentes zones des échantillons (45)

Des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées sur différentes régions d'échantillons pré-oxydés pendant 72h avant d'être exposés à 24h d'irradiation (Figure I.24). L'auteur observe la formation d'hématite (Fe_2O_3) dans les zones exposées aux radicaux (orange et bleue Figure I.24), absente dans les zones non exposées (rouge et verte Figure I.24). Par ailleurs, le pic de spinelle A_{1g} semble se déplacer du pic de la chromite (FeCr_2O_4) vers celui de la magnétite (Fe_3O_4) pour les zones exposées aux radicaux (orange et bleue) ce qui peut correspondre à un appauvrissement en chrome.

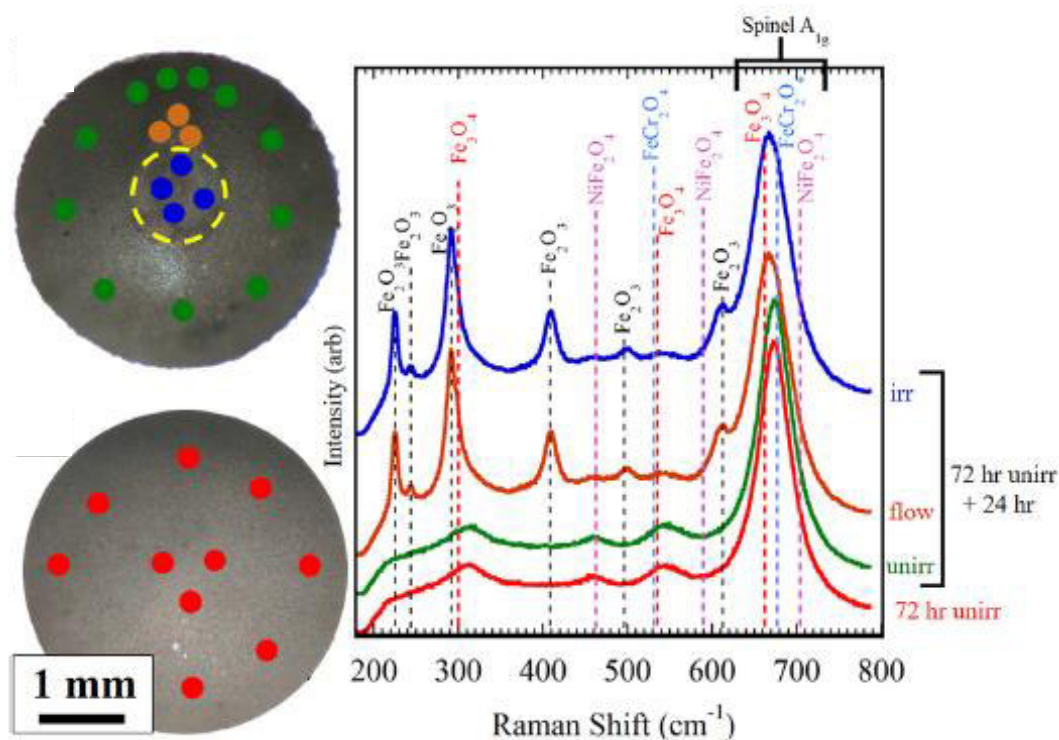


Figure I.24 : Spectre Raman de différentes régions d'un échantillon de 316L pré-oxydé pendant 72h puis soumis à 24h d'irradiation (45)

Ces mêmes auteurs ont réalisé des images STEM / EDS d'échantillons directement irradiés (Figure I.25 (a)) et pré-oxydés pendant 72h puis irradiés pendant 24h (Figure I.25 (b)). Cette figure présente l'évolution de la concentration en chrome dans l'épaisseur de l'oxyde pour la zone irradiée (bleu), la zone exposée uniquement aux radicaux (marron), la zone non irradiée (vert) et un profil avant irradiation (rouge).

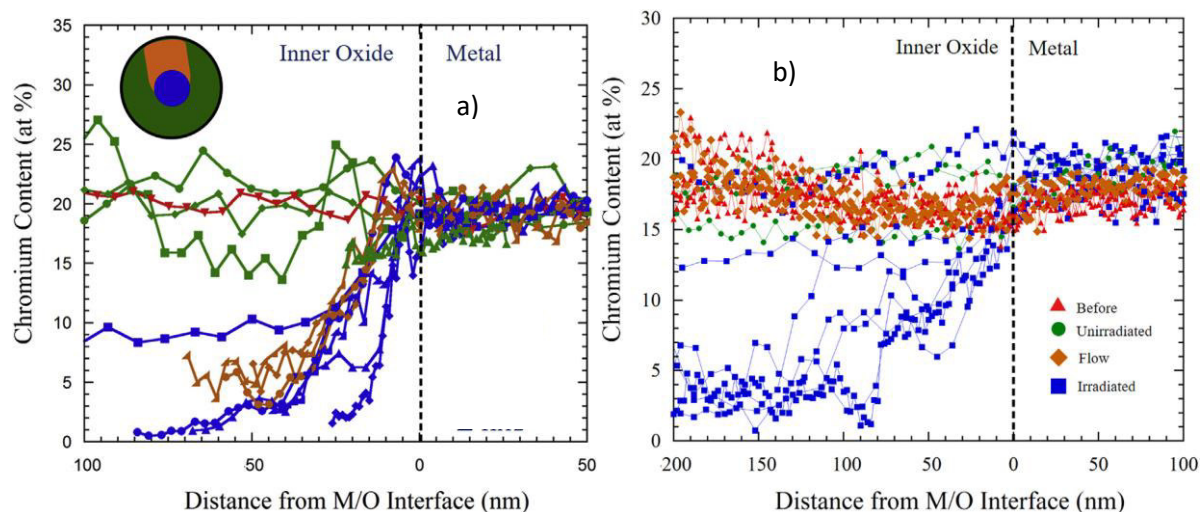


Figure I.25 : Concentration en chrome (en % atomiques) pour différentes régions de l'échantillon : a) dans le cas d'échantillons directement irradiés (16); b) dans le cas d'échantillons pré-oxydés pendant 72 avant irradiation (45)

Cette étude montre que les zones exposées aux espèces radiolytiques ont subi une dissolution accrue du chrome dans la couche interne de l'oxyde qui semble plus poreux. Cependant, lorsque l'échantillon est préalablement oxydé pendant 72h, seule la zone directement irradiée par les protons présente cette déplétion de chrome. Ainsi, l'irradiation avec des protons créant alors des porosités, favoriserait la diffusion des espèces dans le film.

Un oxyde moins riche en chrome, moins épais et plus poreux est potentiellement moins protecteur et la vitesse de corrosion pourrait donc être accélérée. Afin de quantifier la vitesse de corrosion Hanbury *et al* (17) ont réalisé des expériences similaires mais en implantant de l'hélium à 400 nm de la surface de l'échantillon avant toute expérience de corrosion. L'hélium forme une ligne de bulles servant de référence pour mesurer une épaisseur de corrosion. Ces auteurs observent également une déplétion de chrome dans la zone directement irradiée par les protons (Figure I.26) et un amincissement de la couche d'oxyde interne d'un facteur 4,5 par rapport à la zone non irradiée (non présentée). Cependant, la perte de métal est réduite d'un facteur 3 dans la zone irradiée. Pour l'expliquer, ils supposent l'existence d'une zone très mince, enrichie en chrome directement à l'interface oxyde interne/métal (pic de concentration de chrome à l'interface (Figure I.26). Ainsi, l'endommagement généré par les protons favoriserait la diffusion des cations au travers de l'oxyde et donc la vitesse d'oxydation du chrome. Le chrome s'oxyde donc rapidement au plus près de l'interface métal/oxyde résultant en une fine couche d'oxyde interne riche en chrome. La couche d'oxyde externe, appauvrie en chrome, se dissout de manière plus rapide (la vitesse de dissolution étant directement liée à la teneur en chrome) ce qui conduit à une épaisseur d'oxyde plus faible.

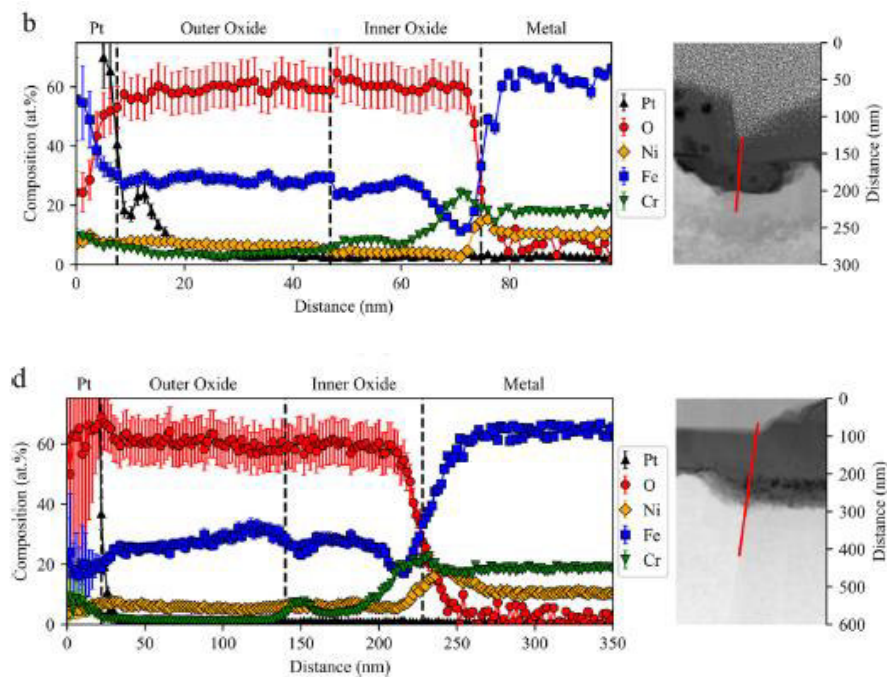


Figure 1.26 : Profil de concentration obtenue en STEM-EDS de différents éléments dans un échantillon de 316L directement exposé aux protons pour des durées de 24h (b) et 72h (d) respectivement (17)

Ces travaux tendent à montrer que les espèces radicalaires sont le moteur principal des changements observés sur la couche d'oxyde sous irradiation mais qu'un oxyde déjà densifié peut inhiber leur action. Leur effet sera donc maximal sur un oxyde jeune peu densifié ou un oxyde présentant des défauts générés par l'irradiation.

b. Investigation des propriétés du film passif par spectroscopie d'impédance électrochimique

La SIE consiste à mesurer l'impédance d'un système (Electrode de travail, contre-électrode et électrolyte) sur toute une gamme de fréquences puis d'interpréter cette impédance complexe en fonction des phénomènes physiques pouvant se produire à une fréquence donnée. Pour ce faire, un potentiel est appliqué à l'échantillon, souvent le potentiel de corrosion du métal utilisé comme électrode de travail. Une perturbation périodique de tension sinusoïdale est ensuite générée autour du potentiel choisi et la réponse en courant est mesurée. Cette opération est ensuite répétée pour chaque fréquence explorée. L'ajustement des courbes obtenues permet d'extraire plusieurs paramètres physiques du système (comme résistance de l'électrolyte, l'épaisseur du film passif ou encore le caractère capacitif du film). Nous reviendrons sur les modèles, leur théorie et la signification des paramètres extraits dans ce chapitre. Les courbes ci-dessous (Figure I.27 à Figure I.29) donnent un exemple des résultats obtenus en utilisant la SIE sur un acier inoxydable 316L, ou à défaut, un matériau passivable formant une couche d'oxyde de chrome à sa surface.

Réponse d'un acier inoxydable sans irradiation

Les résultats (46) peuvent être représentés par le diagramme de Nyquist, donnant l'évolution de la partie complexe de l'impédance en fonction de sa partie réelle et par le diagramme de Bode donnant l'évolution de la phase et du module de l'impédance en fonction de la fréquence. Les Figure I.27, Figure I.28 et Figure I.29 présentent respectivement le diagramme de Nyquist et les diagrammes de Bode corrigés et non corrigé de la chute ohmique (résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et la contre-électrode (47)) pour un acier inoxydable dans son état passivé. Les points à haute fréquence, en bas à gauche du diagramme de Nyquist de la Figure I.27, forment une droite alors qu'ils présentent une courbure à basse fréquence. Le rayon de courbure dépend du comportement capacitif du système.

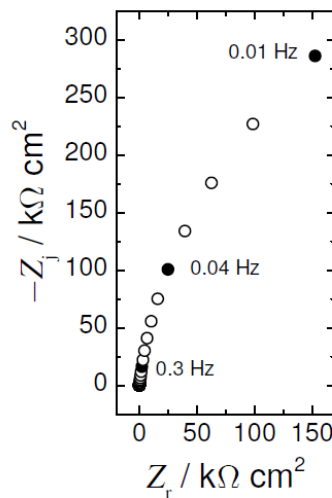


Figure I.27 : Diagramme de Nyquist typique d'un acier inoxydable dans son état passivé (46)

Le diagramme de Nyquist permet, à haute fréquence, d'extraire la résistance d'électrolyte du système. Cette grandeur réelle, masque une partie des informations sur le comportement du film, elle est donc soustraite à l'impédance obtenue. Il est également possible de calculer la résistance de l'électrolyte (R_e) de manière analytique grâce à l'Équation I.22 (46):

$$R_e = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{A}$$

Équation I.22

Où :

- R_e est la résistance de l'électrolyte (Ohm)
- σ est la conduction de la solution ($S.m^{-1}$), elle dépend de la nature et de la concentration des ions en solution ainsi que de la température
- l est la distance parcourue par les ions dans la solution (m)
- A est la surface décrite par les lignes de courant (m^2)

Il est parfois expérimentalement difficile de décrire les lignes de courant dans la cellule électrochimique et donc d'obtenir des valeurs pour les paramètres A et I. Il est donc généralement préféré de déterminer graphiquement la résistance d'électrolyte grâce aux diagrammes de Nyquist. La résistance d'électrolyte peut dans certains cas être considérée comme une mesure parasite. Pour étudier uniquement les propriétés de l'interface de manière quantitative, il est nécessaire de corriger les données de la résistance d'électrolyte. Pour ce faire elle est soustraite de la partie réelle de l'impédance mesurée durant le traitement des données.

La Figure I.28 (46) présente des diagrammes de Bode non corrigés de la résistance d'électrolyte : en a) la figure montre l'évolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence et en (b) sa phase.

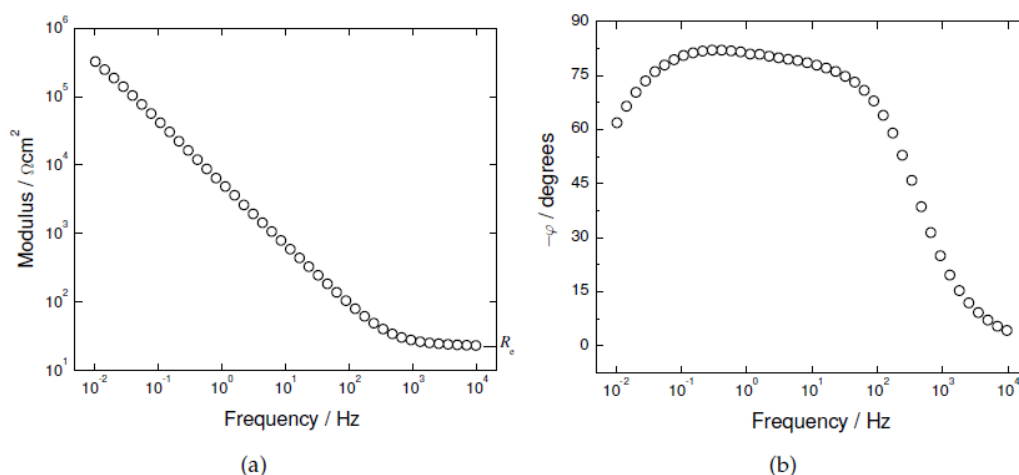


Figure I.28 : Diagramme de Bode brut caractéristique d'un acier inoxydable dans son état passivé : a) Module ; b) Phase (46)

A haute fréquence, le module devient constant et la phase chute. La fréquence à partir de laquelle le module devient constant indique que l'impédance des phénomènes capacitifs devient négligeable (ici entre 10^2 et 10^3 Hz).

La Figure I.29 présente les diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique (ou résistance d'électrolyte) déterminée grâce au diagramme de Nyquist (Figure I.27). Le module est présenté sur la partie (a) et la phase partie (b).

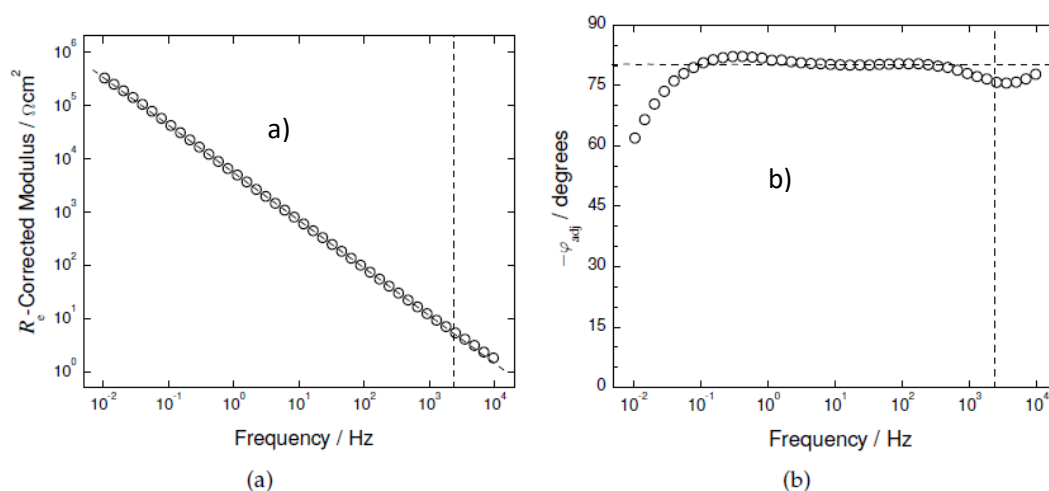


Figure I.29 : Diagramme de Bode, corrigé de la chute ohmique, caractéristique d'un acier inoxydable dans son état passivé : a) Module ; b) Phase (46)

La phase à haute fréquence, une fois corrigée de la chute ohmique, devient presque constante. Ce comportement est appelé un comportement CPE (pour *Constant Phase Element*). Il traduit une hétérogénéité axiale ou longitudinale à la surface de l'électrode conduisant à une dispersion des constantes de temps des aux transferts de charges.

Des circuits électriques équivalents sont généralement utilisés pour décrire le comportement d'un système électrochimique. Ils permettent de faire correspondre un composant électrique à une partie du système et donc de représenter physiquement les processus de transferts et de transport de charges et ainsi les quantifier. Un circuit fréquemment utilisé pour décrire un système mettant en contact une électrode passivée (telle qu'un acier inoxydable) en contact avec une solution serait une résistance en parallèle d'un comportement CPE, le tout en série avec la résistance de la solution (46).

Pour un acier inoxydable, un comportement CPE se traduit généralement par des hétérogénéités des propriétés physiques sur la surface de l'échantillon ou alors dans l'épaisseur du film passif (48). Un comportement CPE est décrit par un couple de paramètres et s'écrit (49) :

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q}$$

Équation I.23

Où :

- Z est l'impédance complexe du système,
- j le nombre imaginaire
- ω la pulsation,
- α un paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 décrivant à quel point la pseudo-capacité Q est proche d'une capacité réelle (vrai si $\alpha = 1$)
- Q une pseudo-capacité d'unité $F/s^{1-\alpha}.cm^2$

La Figure I.30 (46) montre un exemple de circuit équivalent (constitué pour ce cas de quatre boucles $R_i.C$ en série avec la résistance R_e) pour une distribution perpendiculaire à la surface, traduisant une hétérogénéité des propriétés physiques dans la profondeur du film passif pour un acier inoxydable.

- La résistance R_e représente la résistance de l'électrolyte. Il est nécessaire de la soustraire de l'impédance du système afin qu'elle n'entache pas le calcul des valeurs des autres composants du circuit équivalent du système.
- Les paramètres Q et α représentent la distribution des constantes de temps sur la surface modélisée par un CPE.

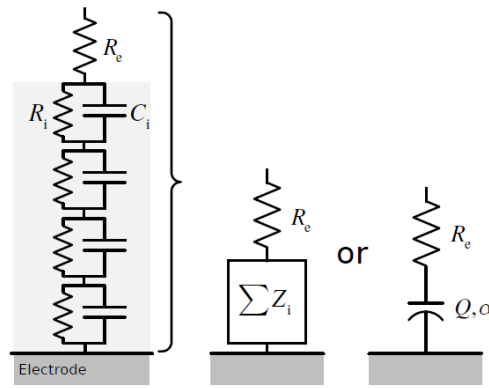


Figure I.30 : Circuit équivalent pour une distribution perpendiculaire à la surface des constantes de temps conduisant à l'utilisation d'un modèle CPE (46)

Une explication physique possible de cette hétérogénéité dans le film passif est l'évolution de la résistivité de la couche passive en fonction de son épaisseur. Cette répartition de résistivité peut être décrite en utilisant le *Power Law Model* (PLM) qui postule une répartition des résistivités suivant une loi de puissance (Équation IV.9, Chapitre IV) (48). La Figure I.31 décrit la répartition de la résistivité dans l'épaisseur d'un film passif formé à la surface d'un alliage nickel-chrome (80-20 %_m) à différents potentiels et normalisée par rapport à la résistivité à l'interface métal/oxyde. Ces mesures ont été réalisées à pH 5,8 dans une solution à 0,01 M de Na₂SO₄. A la surface de cet alliage se forme un oxyde de chrome (Cr₂O₃) qui se forme également à la surface de l'acier 316L. Les résultats de cette étude de Zhang *et al.* (50) sont donc intéressants à titre de comparaison avec un acier 316L.

La Figure I.31 montre que l'augmentation du potentiel imposé semble diminuer à la fois l'épaisseur relative du plateau de résistivité associé à la couche dense de l'oxyde et la résistivité à l'interface film passif-solution.

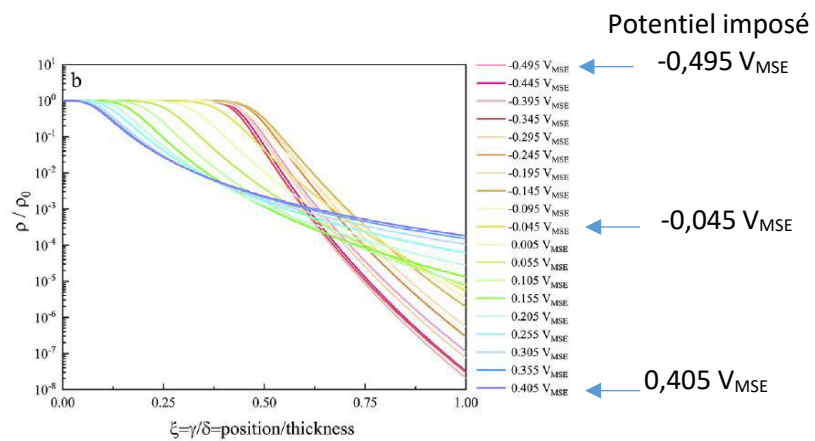


Figure I.31 : Distribution normalisée de la résistivité dans un oxyde formé à la surface d'un alliage Ni-Cr (20%_m) à pH 5,8 pour divers potentiels, d'après le PLM (50)

Le circuit équivalent (Figure I.32) utilisé dans cette étude fait apparaître une capacité surfacique de double couche (§2.1.2b) C_{dl} . Cette capacité de l'ordre de $50 \mu F/cm^2$ est environ 10 fois plus grande que celle de la couche d'oxyde conduisant à deux constantes de temps distinctes, associées aux circuits RC. Zhang *et al.* considèrent que cette capacité de double couche génère 5 à 10% d'erreur sur la détermination de la capacité de la couche d'oxyde (50).

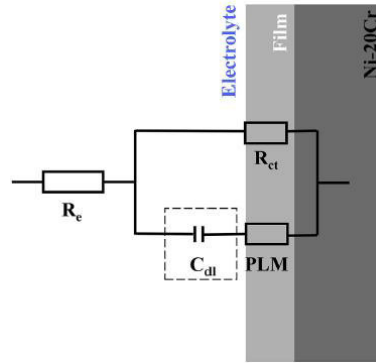


Figure I.32 : Circuit équivalent utilisé pour l'étude de Zhang et al (50)

La détermination de la capacité de la couche d'oxyde est importante car elle donne accès à l'épaisseur du film passif. Elle est déterminée graphiquement à partir de diagrammes appelés diagrammes Cole-Cole. Ils représentent l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance de cette capacité en fonction de sa partie réelle (Figure I.33). A l'intersection de l'asymptote à fréquence infinie avec l'axe des abscisses, tout le courant passera par la capacité équivalente (dont l'impédance est nulle à fréquence infinie) représentant celle du film d'oxyde.

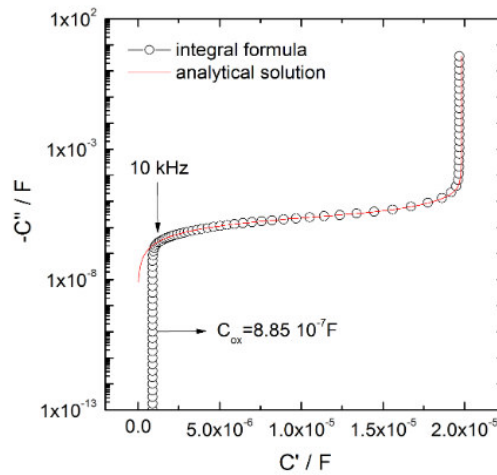


Figure I.33 : Diagramme Cole-Cole pour un oxyde de zirconium ZrO_2 ; diagramme non corrigé de la chute ohmique (51)

L'épaisseur du film passif est calculée grâce à la formule suivante (49) :

$$C_{oxide} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta}$$

Équation I.24

Où :

- C_{oxyde} est la capacité surfacique de l'oxyde (F.cm^{-2}),
- ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($8,854\,187\,82 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$),
- ϵ est la permittivité relative de l'oxyde formé à la surface du métal (12 pour Cr_2O_3 (50)),
- δ est l'épaisseur du film passif recherchée (cm).

Il est également possible de calculer cette capacité à partir des paramètres du PLM (ou inversement) (49) :

$$C_{\text{oxide, PL}} = (gQ)^{1/\alpha} (\delta \rho_\delta)^{(1-\alpha)/\alpha}$$

Équation I.25

Où :

- Q et α sont les paramètres CPE
- ρ_δ est la résistivité du film à l'interface Oxyde/solution d'après le PLM,
- δ est l'épaisseur du film passif recherchée (cm).
- g un paramètre sans unité fonction de α
- Pour $0,5 < \alpha < 1$, g peut être calculé par interpolation grâce à l'Équation I.26 ci-dessous (49) :

$$g = 1 + 2.88(1 - \alpha)^{2.375}$$

Équation I.26

Un autre paramètre pouvant être extrait grâce à la SIE, est la densité et le type de porteurs de charges dans le film passif grâce à une analyse Mott-Schottky (46) (52). Le film passif peut être considéré comme un semi-conducteur de type p ou n. En réalisant des mesures SIE à différents potentiels dans le domaine passif (domaine de potentiel où le film passif est présent), le calcul de la capacité équivalente du film passif pour chaque spectre (correspondant à un potentiel) permet de déduire la densité de porteurs de charges dans le film passif (52) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_D} \left[E - E_{\text{FB}} - \frac{KT}{q} \right] \quad (3) \quad \text{n-type}$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_A} \left[E - E_{\text{FB}} - \frac{KT}{q} \right] \quad (4) \quad \text{p-type}$$

Équation I.27

Où :

- C est la capacité de charge d'espace du film passif (capacité équivalente),
- ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($8,854\,187\,82 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$),
- ϵ est la permittivité relative de l'oxyde (12 pour Cr_2O_3 (50)),
- q est la charge élémentaire $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,

- N_D et N_A sont les densités de porteurs de charges type n et p respectivement (cm^{-3}),
- E est le potentiel appliqué (V),
- E_{FB} est le potentiel de bande plate (V),
- K est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).
- T la température (K).

En traçant l'évolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel tel que présenté sur la Figure I.34, la densité de porteurs de charges est déterminée *via* le coefficient directeur d'une droite dans une gamme de potentiel (zone 1 ; 2 ou 3 sur la Figure I.34). Un coefficient directeur positif indiquera des porteurs de charges de type n (lacunes d'oxygène ou cations métalliques interstitiels associés aux oxydes et hydroxydes de fer dans le 316L), et un coefficient directeur négatif, des porteurs de charges de type p (lacunes de cations métalliques associées aux oxydes et hydroxydes de chrome dans le 316L) (52). Ce type de tracé est appelé un diagramme de Mott-Schottky.

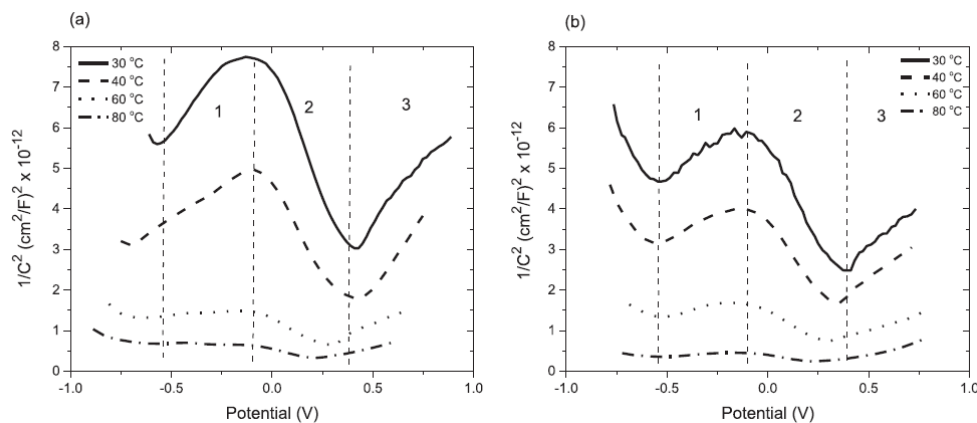


Figure I.34 : Diagramme de Mott-Schottky d'un acier 316L plongé dans une solution de NaCl (3%_m) saturée en a) CO_2 ou b) N_2 à différentes températures (52)

Typiquement les densités de porteurs de charges sont comprises entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} à température ambiante dans le domaine passif (52).

Propriétés d'un film passif sous irradiation investiguées par SIE

Il existe beaucoup moins de données bibliographiques sur les résultats obtenus par SIE sur des aciers inoxydables sous irradiation. On peut citer les travaux Talal A. Aljohani *et al* (53), James F. Dante *et al* (54) et enfin de D. Gorse *et al* (55). Ces auteurs ont respectivement travaillé sur un acier AISI 304 irradié par une source gamma de ^{60}Co plongé dans une solution de NaCl 0,6 M à température ambiante, un inconel 625 (Ni-Cr_{20%}-Mo_{10%}-Fe_{5%}) plongé dans une solution de NaCl 5 M à pH 7 après irradiation gamma de ^{60}Co , et un acier AISI 304, irradié par des particules alpha de 5,46 MeV (source ^{241}Am) plongé dans une solution tampon de borate (0,05 M H_3BO_3 ; 0,075 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$; pH = 9.2) désaérée par barbotage d'hydrogène à température ambiante.

Les diagrammes de Nyquist issus des travaux de Talal A. Aljohani *et al.* sur l'acier 304 (Figure I.35), montrent peu d'effets de la dose jusqu'à 250 kGy. La courbure de la partie imaginaire à basse fréquence (impédances élevées) est plus importante sous irradiation, ce qui pourrait indiquer une augmentation de la résistance de transfert de charge au travers du film passif.

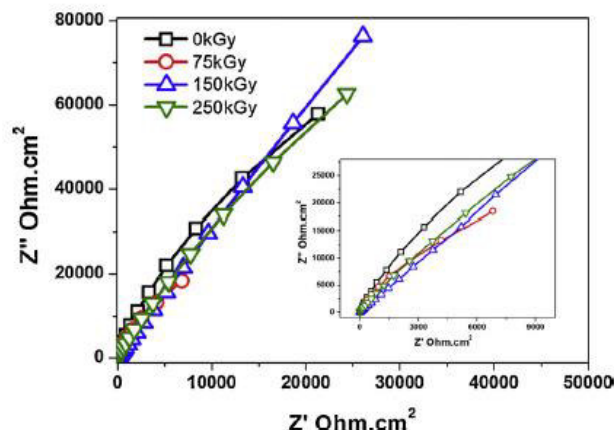


Figure I.35 : Diagramme de Nyquist d'un acier inoxydable AISI 304 soumis à différentes dose d'irradiation par une source de ^{60}Co (53)

Les diagrammes de Bode associés montrent que le module à 75 kGy (Figure I.36 a) est décalé, alors que pour la phase, c'est la forme à 150 kGy qui diffère (Figure I.36 b). Leur forme est semblable à celle d'un acier 316L non irradié (Figure I.28). Ces diagrammes pourront toutefois nous servir de référence lors de nos expériences sous irradiation.

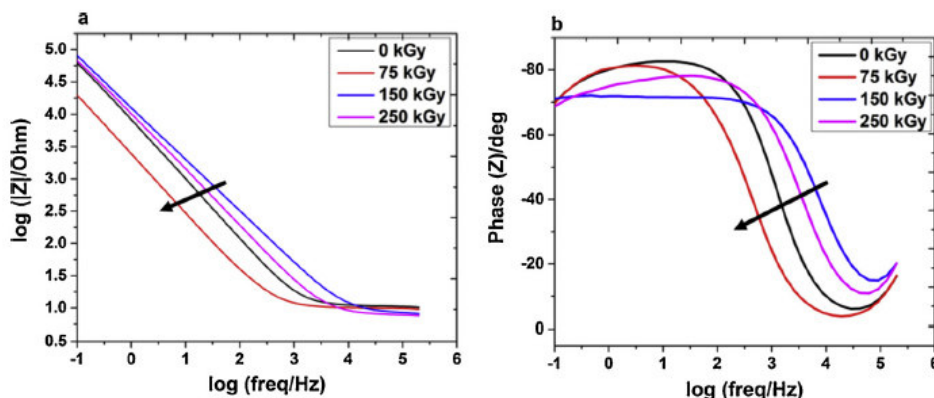


Figure I.36 : Diagramme de Bode d'un acier inoxydable AISI 304 soumis à différentes doses d'irradiation par une source ^{60}Co : a) module b) phase (53)

Le Tableau I.3 résume les paramètres physiques obtenus par le circuit équivalent choisi par les auteurs.

A 75 kGy le module de l'impédance diminue à basse fréquence, ce que reflète la baisse de la résistance de polarisation (Tableau I.3). Cette résistance pour une dose de 75 kGy est même inférieure à celle de l'échantillon non irradié.

Ces résultats montrent peu de modification sur la résistance d'électrolyte (ici R_s) en fonction de la dose (bien qu'elle diminue sous irradiation), que la résistance de polarisation fluctue, particulièrement à 150 kGy et que le paramètre Q (CPE) diminue avec la dose.

Radiation dose (KGy)	Solution resistance (R_s) (Ω)	Polarisation resistance (R_p) ($k\Omega\text{ cm}^2$)	Constant phase element Q (CPE) (μFcm^{-2})
Blank – no radiation	10.48	193.288	33.019
75	9.93	73.436	119.579
150	7.641	2274.145	59.414
250	7.54	265.740	34.267

Tableau I.3 : Paramètres du circuit équivalent utilisé pour l'ajustement aux résultats de mesure de la Figure I.36 (53)

Ces mêmes auteurs concluent, à partir de diagrammes de polarisation cycliques et d'observations MEB de la surface, que la résistance à la corrosion augmente pour des doses de 150 et 250 kGy alors que de la corrosion localisée apparaît à 75 kGy.

James F. Dante *et al*/ observent un comportement identique de la phase sur leurs diagrammes de Bode (Figure I.37) pour des débits de dose de 10 krad/h (100 Gy/h) (quelle que soit la durée d'irradiation) et pour la référence sans irradiation. Cependant, pour un débit de dose de 1 Mrad/h (10 kGy/h), une constante de temps apparaît à basse fréquence, attribuée à un pic d'oxydation qui apparaît à -160 mV vs ECS (Electrode au Calomel Saturé : + 0,2412 V vs ESH à 25 °C) sur les courbes de polarisation (non présentées ici).

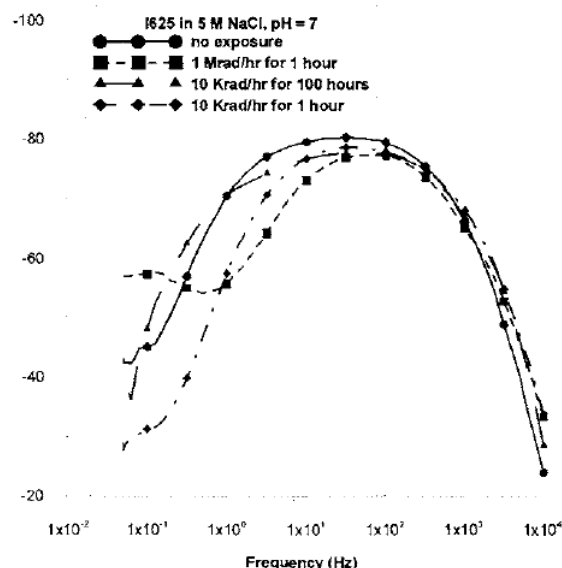


Figure I.37 : Diagramme de Bode (phase uniquement) d'un Inconel 625 plongé dans une solution NaCl 5M à pH 7 après exposition gamme à différents débits de dose et doses globales dans une solution tampon de borate (pH 9,2) (54)

Les analyses Mott-Schottky d'un inconel 625 (Figure I.38) indiquent une semi-conductivité de type n et montrent que la densité de porteurs augmente de $0,55 \times 10^{21}$ à $1,18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ lorsque les échantillons

sont irradiés alors qu'ils sont plongés dans une solution tampon de borate (a) comparé aux irradiations dans l'air (b). Le film passif deviendrait alors moins résistif et donc moins protecteur. Cette augmentation est attribuée à un enrichissement relatif en chrome (par déplétion de fer) dans le film passif.

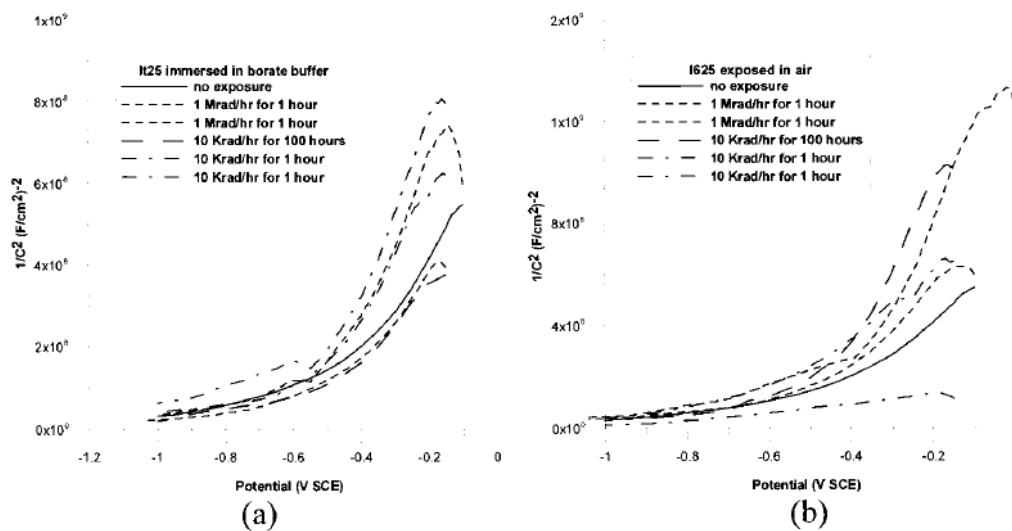


Figure 1.38 : Diagramme Mott-Schottky d'un Inconel 625 plongé dans une solution NaCl 5M à pH 7 après exposition gamme à différents débits de dose et doses globales : a) dans une solution tampon de borate (pH 9,2) ; b) dans l'air (54)

Dans un acier 304, D. Gorse *et al* (55) n'observent pas de différences significatives sur leurs diagrammes de Bode avec ou sans irradiation (Figure 1.39) que ce soit en module ou en phase.

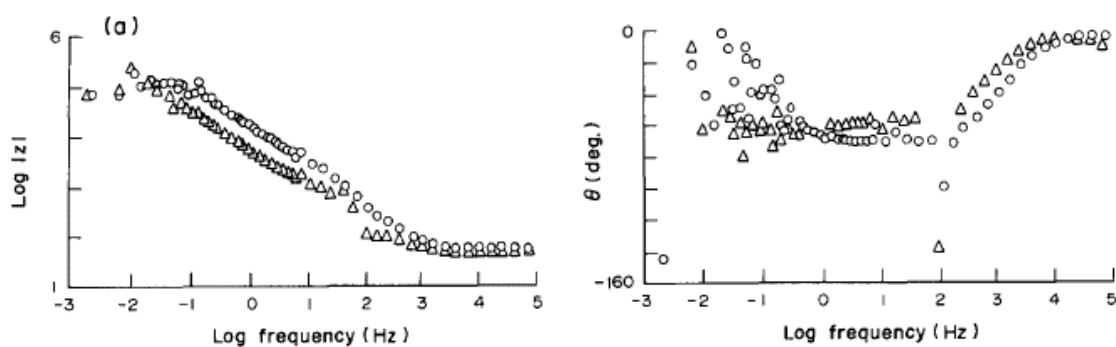


Figure 1.39 : Diagramme de Bode d'un acier AISI 304 plongé dans une solution tampon de borate à température ambiante sous irradiation alpha de 5,46 MeV : a) module ; b) phase : Ronds = référence sans irradiation ; Triangles = résultats sous irradiation (55)

Les données de SIE obtenues pour cet acier 304 (Figure 1.40) montrent que sous irradiation la capacité de charge d'espace (capacité de l'oxyde) décroît (de $8,9 \times 10^{-6}$ avant irradiation à $4,21 \times 10^{-6}$ F/cm² sous irradiation), ce qui correspond à l'augmentation de l'épaisseur apparente du film passif, alors que la

zone de déplétion croît (12,73 Å à 23,30 Å) et que la densité de porteurs de charge diminue sous irradiation ($7,09 \times 10^{20}$ à $2,08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sous irradiation).

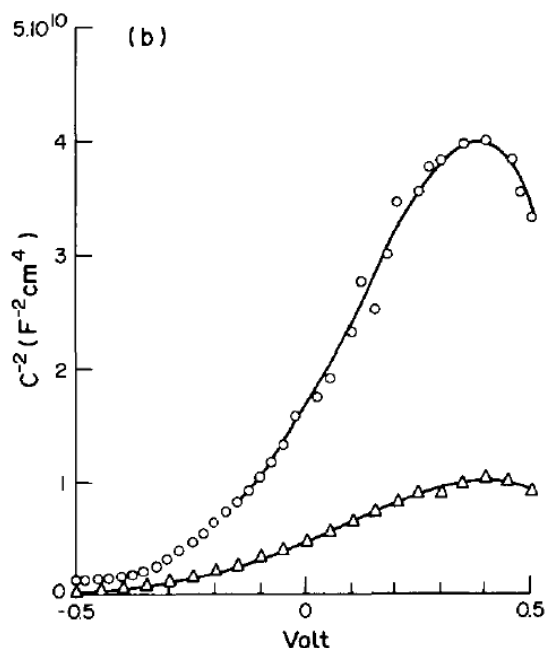


Figure 1.40 : Diagramme Mott-Schottky d'un acier AISI 304 plongé dans une solution tampon de borate à température ambiante sous irradiation alpha de 5,46 MeV : a) module ; b) phase : Ronds = référence sans irradiation ; Triangles = résultats sous irradiation (55)

Les conditions de cette expérience sont les plus proches (irradiation aux ions, alors que l'échantillon est plongé dans une solution radiolysée) de celles que nous utilisons dans nos expériences.

En conclusion, il est difficile de comparer ces trois études du fait de la disparité de leurs conditions expérimentales. T. A. Aljohani *et al.* ainsi que James F. Dante *et al.* utilisent des irradiations gamma alors que D. Gorse *et al.* utilisent des particules α . J. F. Dante réalise ses mesures après irradiation contrairement aux deux autres études. T. A. Aljohani observe un effet de dose et Dante observe un effet de débit de dose. Enfin, J. F. Dante et D. Gorse observent que les porteurs majoritaires de charge dans le domaine passif sont de type n mais D. Gorse observe une diminution de la densité de porteurs sous irradiation alors que Dante observe le contraire.

L'irradiation semble donc avoir un effet sur la densité de porteurs de charges au sein de l'oxyde ce qui affecte ses propriétés protectrices. Les résultats sont différents selon qu'il s'agit d'une irradiation avec des γ ou avec des particules massives.

3 Objectifs de la thèse

3.1 Genèse du sujet de thèse

Il semble probable que des REP continuent à fonctionner en France pendant encore plusieurs décennies. Que ce soit en raison de la prolongation de la durée de fonctionnement des réacteurs existants ou de la construction de nouveaux réacteurs ; il est donc nécessaire de garantir leur durabilité.

Dans ce cadre, l'objectif de ma thèse est de participer à la compréhension de la tribocorrosion de l'acier 316L sous l'influence de la radiolyse. Pour simuler des conditions réacteur, il est nécessaire d'étudier simultanément les effets de la corrosion, de l'usure mécanique et de la radiolyse de l'eau. Il existe probablement des effets de synergie entre ces phénomènes qui modifient les cinétiques de la corrosion dans des zones localisées. Ainsi que nous l'avons décrit dans ce chapitre, plusieurs études se sont intéressées à l'influence de ces phénomènes, séparément ou couplés deux à deux (corrosion sous irradiation, tribocorrosion, corrosion à haute température). Il n'existe cependant à notre connaissance aucune étude fondamentale consacrée aux synergies possibles entre les trois phénomènes (corrosion, radiolyse, usure mécanique). Il existe par ailleurs très peu d'études par SIE des propriétés du film passif se formant à la surface d'un acier inoxydable sous irradiation.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de travaux de recherche amorcés en 2014 conjointement par le groupe ACE de l'IP2I de Lyon et le groupe CorRIS du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Avant le début de la thèse en 2017, des études préliminaires avaient permis de démontrer qualitativement la faisabilité de cette étude. Elles avaient conduit au développement d'un premier dispositif expérimental (démonstrateur) et à des premières expériences en ligne sur l'accélérateur 4MV de l'IP2I puis du cyclotron du CEHMTI (CNRS-Orléans). Ces premières recherches avaient été soutenues par le programme NEEDS (Nucléaire : Énergie, Environnement, Déchets, Société) du CNRS et effectuées en partie grâce à la fédération de recherche EMIR&A.

Un résultat marquant issu du projet de fin d'études de Perrine Sirera (4) est présenté sur la Figure I.41. Il a été obtenu lors d'expériences durant lesquelles la surface d'un échantillon d'acier 316L était soumise 2500 fois au frottement d'un pion en alumine. A chaque sollicitation mécanique, le film passif était arraché puis reformé immédiatement. Chaque repassivation est caractérisée par un transitoire de courant comme décrit dans le paragraphe 2.1.2b. La cinétique de repassivation est caractérisée par deux constantes de temps (τ_1 et τ_2). La Figure I.41 montre l'évolution du temps caractéristique de repassivation τ_1 (20) en fonction du numéro de transitoire dans différentes conditions expérimentales. Chaque point expérimental représente la valeur de τ_1 du transitoire considéré. Le tracé en noir donne les valeurs de τ_1 obtenues durant une irradiation de protons, alors qu'en rouge l'irradiation n'a débuté qu'après le transitoire 800 environ. Dès le transitoire 800, on observe que les deux tracés se superposent mettant clairement en évidence une synergie entre corrosion, irradiation et frottement, ce qui constitue un résultat très original.

Le tracé en bleu représente une tentative, réalisée en laboratoire, de reproduire l'effet de la radiolyse par un ajout d' H_2O_2 qui est un produit de recombinaison des radicaux. Ce résultat qualitatif intéressant a permis de montrer que c'est plutôt la radiolyse de l'eau qui joue un rôle dans la repassivation de l'acier plutôt que l'endommagement du matériau soumis à l'irradiation.

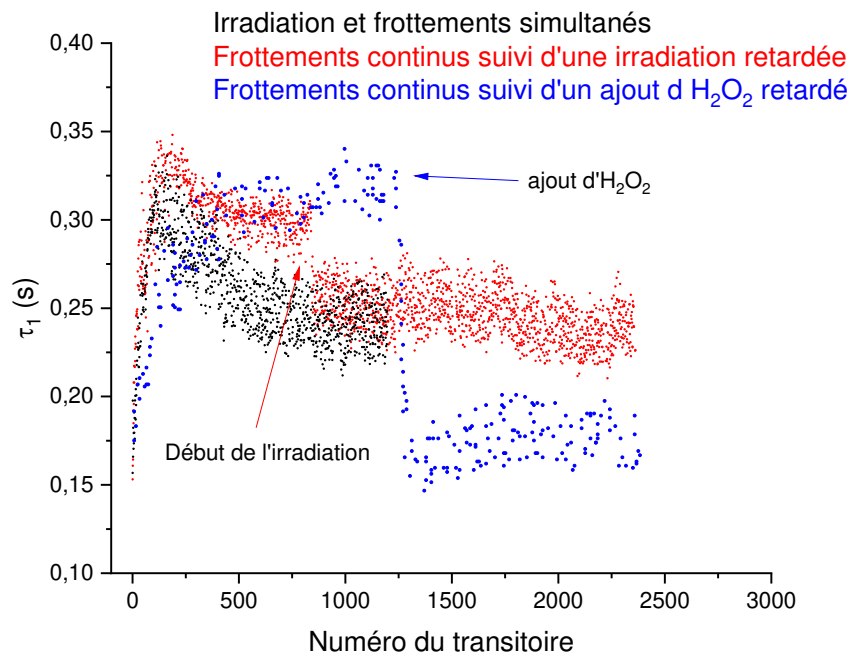


Figure I.41 : Evolution du temps de repassivation τ_1 dans différentes conditions (P. Sirera (4))

Dans le cadre de cette thèse, il a été décidé de poursuivre les études de synergies entre les trois phénomènes combinés représentés schématiquement Figure I.42. Chaque intersection représente le couplage entre deux phénomènes. L'intersection des trois représente la tribocorrosion sous irradiation.

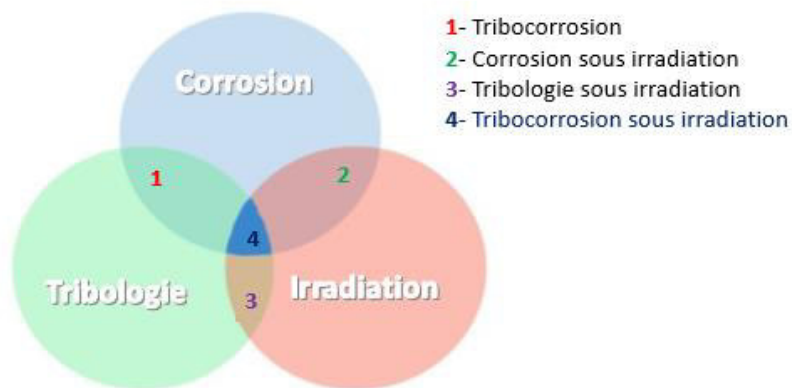


Figure I.42 : Représentation schématique des synergies possibles entre usure mécanique, effets de l'irradiation et corrosion d'un acier inoxydable 316L

Nous avons cherché à passer de résultats qualitatifs à des résultats quantitatifs. Pour cela, nous nous sommes fixés plusieurs objectifs :

- Mettre en place un protocole expérimental de préparation des échantillons garantissant une reproductibilité du film passif,
- Décorrélérer les sollicitations de corrosion, irradiation et frottement pour étudier par la suite l'influence de leur couplage. Cet objectif passe par l'étude du rôle des radicaux et produits de recombinaison sur la corrosion sous irradiation,
- Etudier les caractéristiques électrochimiques du film passif avant et pendant l'irradiation ce qui constitue une première approche des mécanismes de passivation à l'interface solide/liquide.

Le suivi de la corrosion de l'acier par des mesures électrochimiques a été choisi car ces méthodes permettent d'observer la réponse globale du système et d'obtenir des informations mécanistiques. Les faisceaux d'ions ont été choisis pour simuler l'irradiation en réacteur du fait de la flexibilité qu'ils nous offrent. Ils permettent de maximiser le dépôt d'énergie à l'interface et ainsi de générer des radicaux par radiolyse au plus proche de l'interface acier-solution. Les résultats sous irradiation ont été comparés à des expériences réalisées en laboratoire hors irradiation.

La suite du plan de thèse est donc le suivant :

Dans le chapitre II, les outils et techniques utilisés pour répondre à ces objectifs seront détaillés, ainsi que les raisons qui ont conduit à faire ces choix. Le chapitre III sera consacré à l'étude de l'influence de la radiolyse sur le potentiel de corrosion et sur la réactivité du métal. Le chapitre IV présentera l'influence des espèces radiolytiques sur les caractéristiques physiques et électrochimiques du film passif sous irradiation. Dans le chapitre V, nous présenterons les premiers résultats obtenus sur la tribocorrosion sous irradiation. Nous terminerons par un chapitre de discussion et une conclusion.

Chapitre II : Protocoles, dispositifs et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les protocoles et dispositifs expérimentaux choisis seront détaillés. Les raisons des choix qui ont conduit au design du dispositif expérimental utilisée seront explicitées. Les principes de certaines techniques expérimentales, en particulier de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) seront expliqués. Les caractéristiques et la préparation des échantillons d'acier 316L, matériau d'étude de cette thèse, seront enfin décrites.

1 Description globale de la démarche expérimentale et du dispositif expérimental

L'objectif initial du projet d'étude de la tribocorrosion sous irradiation est de caractériser la réponse d'un système soumis à différentes perturbations (chimiques et mécaniques) ainsi que leurs synergies. Pour ce faire, il a été nécessaire de développer un dispositif expérimental complexe qui permet d'étudier simultanément l'ensemble des phénomènes ou de les découpler à volonté. Même si dans le cadre de ce travail de thèse, la tribocorrosion a été très peu étudiée, toutes les expériences ont été effectuées sur ce dispositif.

Le dispositif expérimental permet d'étudier l'évolution de la corrosion de l'acier 316L dans une solution aqueuse. Pour ce faire, des techniques de suivi électrochimique seront utilisées. En réacteur, un des effets de l'irradiation est la création d'espèces radiolytiques par radiolyse de l'eau. Pour reproduire cet effet, les faisceaux d'ions seront utilisés afin de générer ces espèces au plus proche de l'interface surface de l'acier 316L/solution. Enfin, un frottement de la surface de l'échantillon d'acier sera appliqué afin de générer une usure mécanique dans des conditions maîtrisées.

La Figure II.1 ci-dessous résume la démarche expérimentale utilisée. Chaque colonne correspond à un des trois axes décrits ci-dessus (corrosion, radiolyse, usure mécanique). Le comportement électrochimique de l'acier 316L sans perturbation sera caractérisé (colonne orange au centre). Les résultats seront ensuite comparés au comportement électrochimique de l'acier soumis à chaque perturbation indépendamment des autres : l'effet de la dépassivation de la surface par frottement (colonne verte à gauche) sur le comportement électrochimique, et de même, l'effet de la radiolyse de la solution sur les propriétés physiques de l'interface acier-solution (colonne bleue à droite). Chaque perturbation pourra ensuite être combinée aux autres pour caractériser et quantifier les synergies existantes entre elles (en bas au centre). La corrélation de ces phénomènes permettra de mieux comprendre les mécanismes d'usure en réacteur.

Afin d'atteindre ces objectifs, une cellule de tribocorrosions sous irradiation (TCI) a été développée. Le besoin de corrélérer et décorrélérer chaque perturbation, dans des conditions expérimentales contrôlées, a guidé les choix techniques opérés pour concevoir la cellule expérimentale.

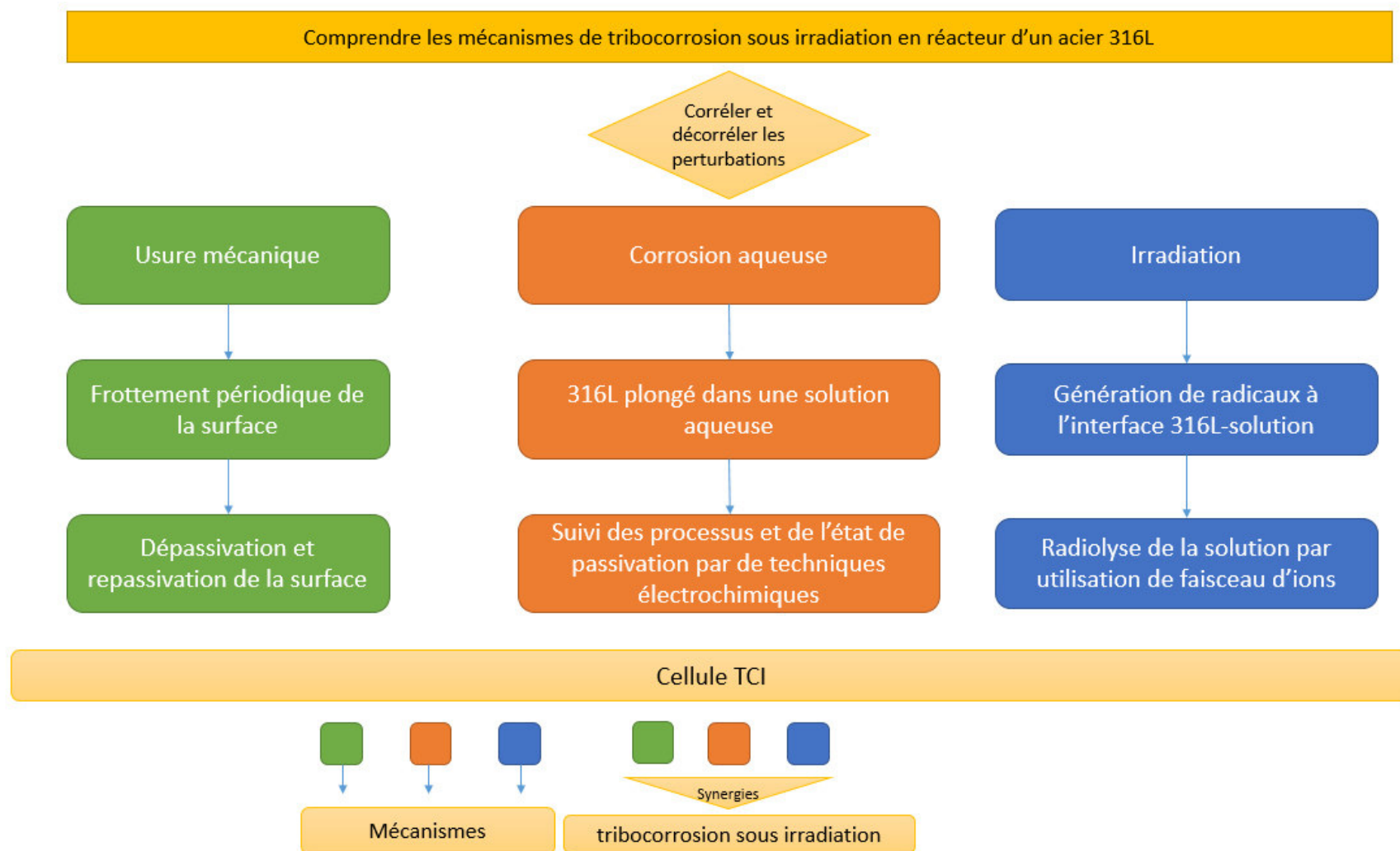


Figure II.1 : Schéma fonctionnel simplifié de la démarche expérimentale

1.1 Description de la cellule de tribocorrosion sous irradiation

La cellule de tribocorrosion sous irradiation est représentée schématiquement sur la Figure II.2. Un échantillon d'acier 316L est mis au contact d'une solution aqueuse. Un faisceau de protons, dont l'énergie dépend de l'épaisseur de la feuille d'acier, traverse l'échantillon et dépose son énergie dans la solution et radiolyse l'eau à l'interface échantillon/solution. Un pion en alumine au bout d'un axe rotatif permet de générer la tribocorrosion en venant frotter la surface de l'échantillon d'acier. La force et le couple appliqués par le pion sont mesurés par des capteurs. Les mesures électrochimiques sont réalisées grâce à un montage à trois électrodes qui sera détaillé au paragraphe 2.1. Parce que les protons incidents induisent l'activation de la feuille d'acier ainsi que l'émission de photons X secondaires, le potentiostat et les ordinateurs utilisés pour les mesures et le pilotage sont placés à 15 mètres de distance de la cellule.

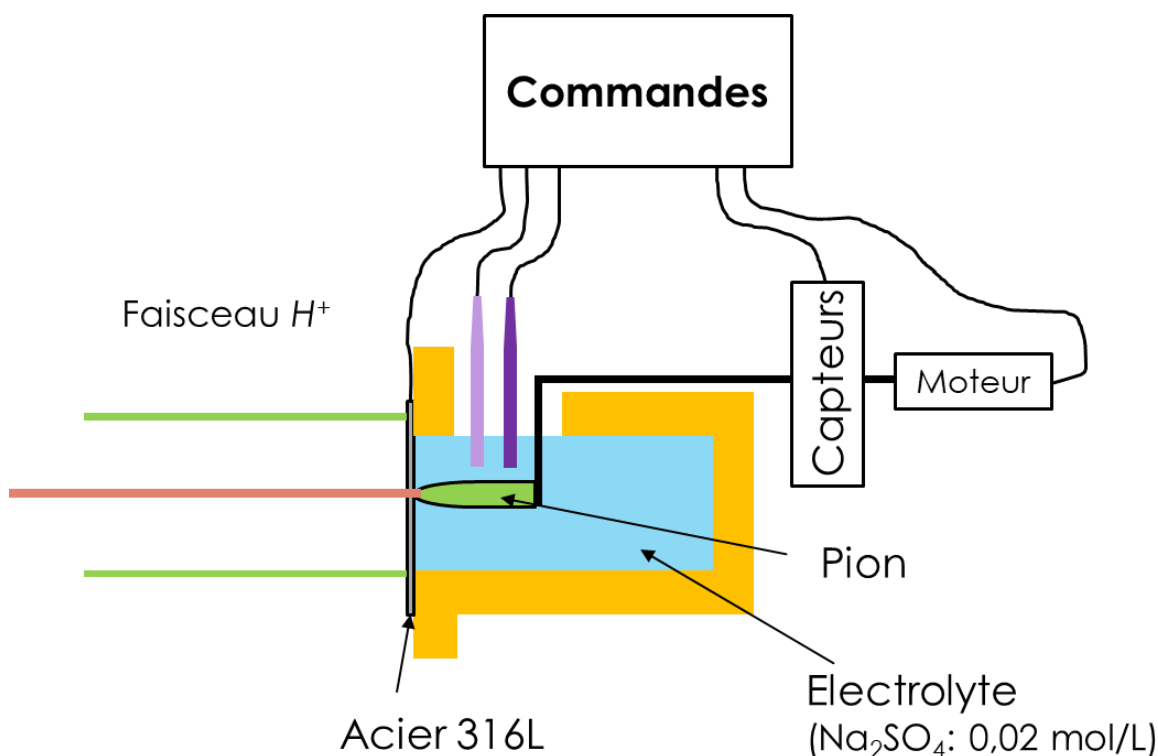


Figure II.2 : Schéma de la cellule de tribocorrosion sous irradiation

Cette cellule peut être connectée en bout de ligne sur différents types d'accélérateurs tant qu'il leur est possible de générer un faisceau extrait. L'échantillon d'acier 316L sert aussi de fenêtre d'extraction pour le faisceau de protons.

La cellule, représentée en 3D sur la Figure II.3 peut être décomposée en trois parties : la cuve accueillant 50 mL d'électrolyte et les électrodes [1], un bloc de mesure et de contrôle du pion [2] et enfin la bride de jonction [3] servant à connecter l'ensemble à une voie de faisceau. Cette bride est interchangeable selon l'accélérateur utilisé. Le corps de la cellule est réalisé en PEEK (ou *PolyEther Ether Ketone*), un polymère ayant une dureté élevée et ne réagissant pas avec le système d'un point de vue électrochimique. La cuve dans laquelle est placé l'électrolyte est ouverte, l'expérience se fait donc à température et pression ambiantes.

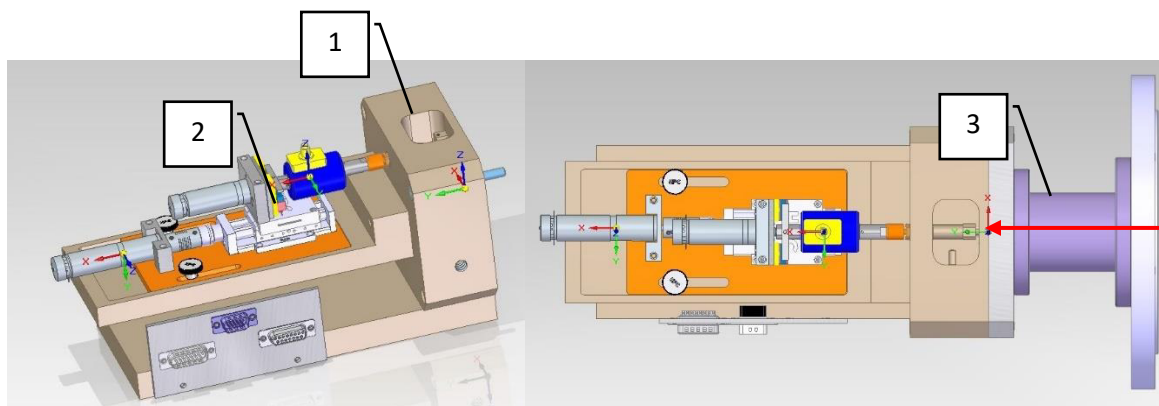


Figure II.3 : Vue 3D de la cellule de tribocorrosion sous irradiation : [1] Cuve contenant l'électrolyte ; [2] Bloc de mesure et contrôle du pion ; [3] faisceau d'ions

Une photo (Figure II.4) de la cellule montée sur une voie de faisceau du cyclotron du CEMHTI d'Orléans est présentée ci-dessous.

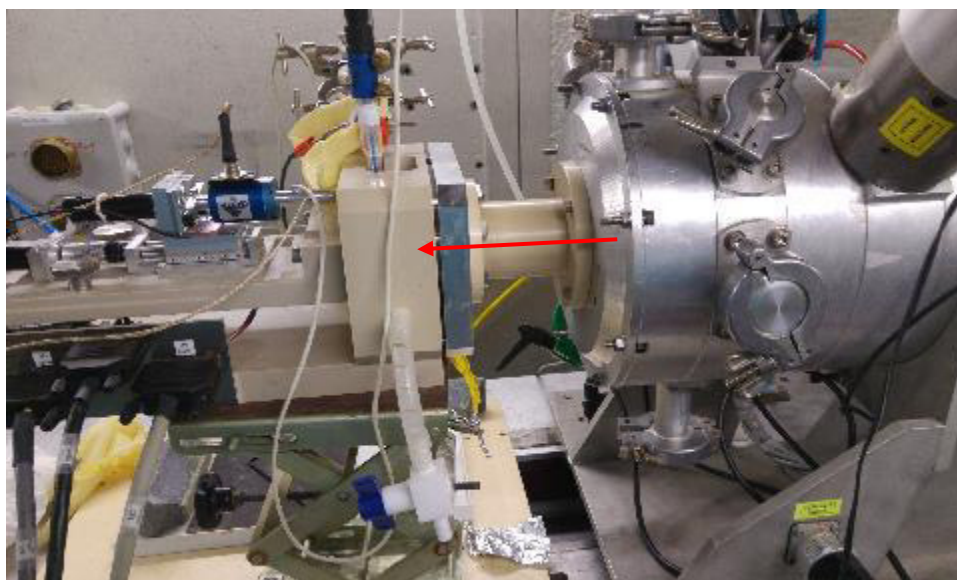


Figure II.4 : Cellule de tribocorrosion sous irradiation montée en bout de ligne au cyclotron du CEMHTI d'Orléans

2 Suivi et caractérisation des processus de corrosion ainsi que de l'état de surface par méthodes électrochimiques

Comme rappelé en début de chapitre, les processus de corrosion de l'échantillon sont suivis par des mesures électrochimiques. Ces mesures sont réalisées *in-situ* et *operando* et sont représentatives de l'ensemble des réactions électrochimiques se déroulant dans le système à un instant donné (Chapitre I paragraphe 2.4d). L'utilisation d'une approche système permet de mieux comprendre les mécanismes de corrosion. Cependant, le signal mesuré est la somme des signaux provenant des interfaces aux électrodes et de la solution. Pour mettre en évidence les mécanismes ayant lieu à l'interface, il est nécessaire de décorréler les différentes réponses durant l'analyse des données.

2.1 Montage à trois électrodes

Le montage utilisé est un montage classique dit à trois électrodes. Il est schématisé Figure II.5. Le potentiostat utilisé pour faire les mesures est un *Gamry ref 600* avec les logiciels d'acquisition *Gamry Framework* et *Gamry ESA410 Data Acquisition*. Ce dernier permet de réaliser différentes mesures et d'imposer certaines conditions dans le système sous réserve que l'électronique du potentiostat le permette.

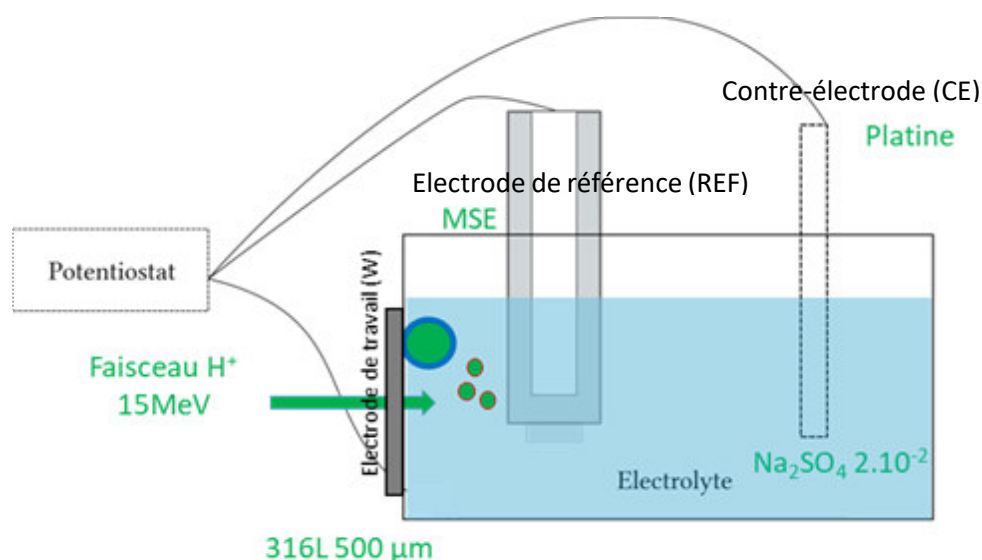


Figure II.5 : Schéma du montage à trois électrodes utilisé dans la cellule de tribocorrosion sous irradiation

2.1.1 Choix de l'électrolyte

L'électrolyte, une solution faiblement concentrée de sulfate de sodium (Na_2SO_4 $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹) est utilisé pour conduire le courant et permettre les mesures électrochimiques dans une solution à pH neutre (pH 7). Les ions Na^+ et SO_4^{2-} ont une faible probabilité de réagir avec une des électrodes ou avec le milieu. La faible concentration de la solution permet enfin de minimiser les risques de réactions parasites durant la radiolyse.

2.1.2 Description de l'électrode de travail

C'est à la surface de l'électrode de travail, l'échantillon d'acier 316L, que vont se produire les réactions d'intérêt pour cette étude. La surface exposée à la solution est un disque de 12,5 cm².

2.1.3 Choix de la contre-électrode

La contre-électrode a le rôle de collecteur de courant. Idéalement, cette électrode ne doit pas réagir avec le reste du système. Une électrode de platine, qui est un métal inerte ($E_0 \text{ Pt}^{2+}/\text{Pt} = 1,18$ V vs ESH), a été sélectionnée. La surface de la contre-électrode est un rectangle d'environ 1 cm² placé parallèlement à l'électrode de travail. Le rapport de surface entre électrode de travail et contre-électrode est très supérieur à 1 (12,5) même si ce devrait être l'inverse. Cette géométrie est imposée par les dimensions du système d'entraînement du pion nécessaire aux mesures de tribocorrosion.

Enfin, certains résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus avec une contre-électrode en graphite. Ces derniers ont été obtenus durant la phase préliminaire de mise au point de cette thèse. Cette électrode posait de sérieux problèmes de stabilité de la mesure à basse et haute fréquence durant les mesures de SIE, ce qui fait que la plage exploitable de données se limitait seulement à 100 mHz – 1 kHz. Cette plage de fréquence ne permettait pas de déterminer correctement certains paramètres du système aux fréquences élevées. L'électrode de graphite a par la suite été remplacée par une électrode de platine qui a permis d'effectuer des mesures à plus haute fréquence.

2.1.4 Choix de l'électrode de référence

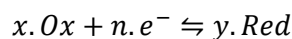
L'électrode de référence doit posséder un potentiel stable, indépendant des réactions se produisant dans le système. Une électrode au sulfate mercureux (MSE en anglais) plongée dans une solution saturée de K_2SO_4 a été choisie. Son potentiel est de +0,64 V vs ESH (Electrode Standard à Hydrogène).

2.2 Techniques électrochimiques utilisées

Les mesures effectuées ainsi que les informations pouvant être extraites grâce à chaque technique seront détaillées dans ce paragraphe.

2.2.1 Suivi du système par la mesure du potentiel libre de l'échantillon

Le potentiel libre d'une électrode ou OCP (Open Circuit Potential) représente le potentiel de l'interface métal solution en l'absence de toute polarisation extérieure. Le potentiel de l'interface métal solution dépend des potentiels standards des réactions red/ox mises en jeu à la surface de l'électrode. Il est donc égal à une pondération entre tous ces potentiels selon l'activité des espèces mises en jeu et des constantes de vitesse des différentes réactions. Il dépend également de la température. A l'équilibre, le potentiel d'une réaction red/ox (Équation II.1) suit la loi de Nernst (Équation II.2) :



Équation II.1

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}$$

Équation II.2

Où :

- E est le potentiel red/ox du couple (V)
- E^0 est le potentiel standard du couple (V) usuellement trouvé dans des tables
- R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
- T la température (K)
- F la constante de Faraday
- a_{ox} l'activité de l'oxydant
- a_{red} l'activité du réducteur

D'un point de vue pratique, lors de l'utilisation du logiciel d'acquisition, il est simplement nécessaire de préciser la durée totale de l'enregistrement ainsi que la période d'acquisition. La période utilisée est par défaut 0,5 s sauf si des phénomènes lents doivent être observés. Dans ce cas, une période de 5 s sera utilisée. De plus, par défaut, la surface active de l'électrode de travail (échantillon 316L) pour toutes les mesures est considérée comme étant égale à 1 cm^2 . Les corrections liées à la surface réelle de l'échantillon ($12,5\text{ cm}^2$) seront réalisées si nécessaire par l'utilisateur durant le traitement des données post acquisition.

2.2.2 Caractérisation de la réactivité du système : Courbe de polarisation

Réaliser une courbe de polarisation revient à polariser un échantillon (ici l'acier 316L) sur toute une gamme de potentiel et à mesurer la réponse en courant du système. Ces courbes donnent une information sur la réactivité du système. En effet, le sens d'une réaction red/ox est dicté par le potentiel de l'électrode à la surface de laquelle la réaction se produit. Si le potentiel de l'électrode est supérieur au potentiel standard de corrosion, l'électrode s'oxydara, sinon, elle sera réduite. Un exemple de courbe de polarisation est donné Figure II.16 à la fin du chapitre.

Pour réaliser une courbe de polarisation sans biais résultant d'une mauvaise réversibilité du système, il est normalement nécessaire de balayer les potentiels à partir du potentiel de corrosion. Chaque branche (cathodique et anodique) de la courbe de polarisation doit donc, en théorie, être tracée en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant soit dans un sens soit dans l'autre. Pour des raisons de contraintes de temps d'accès aux accélérateurs, toutes les courbes de polarisation présentées dans cette thèse ont été réalisées en une fois (balayage unique du domaine cathodique vers le domaine anodique), entre -1,5 V et 1 V par rapport à MSE. La vitesse de balayage, paramètre important, est choisie à 1 mV.s^{-1} . Un balayage trop rapide ne laissera pas le temps à certaines réactions de se produire, par exemple un film passif qui n'aurait pas assez de temps pour se former ou se détruire. Une vitesse de balayage trop lente, outre le temps nécessaire à la réalisation de la mesure, masquera la limitation par diffusion de certaines réactions, ce qui peut être bénéfique ou non selon ce qui doit être observé.

2.2.3 Caractérisation du film passif et des processus d'échange dans le système par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique consistant à mesurer l'impédance complexe d'un système électrochimique sur tout un spectre de fréquences. En pratique, l'échantillon d'acier (électrode de travail) est polarisé à un potentiel, la plupart du temps au potentiel de corrosion, et une variation de potentiel est ensuite appliquée de manière sinusoïdale autour du potentiel de corrosion. L'amplitude des oscillations ainsi que leur fréquence sont choisies par l'expérimentateur. L'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué est ensuite mesurée sur toute une gamme de fréquences. L'amplitude des oscillations doit être suffisamment faible pour rester dans la zone de linéarité, c'est-à-dire qu'autour du potentiel de corrosion, les variations de courant doivent être linéaires en fonction de la tension. Une amplitude de 25 mV a été utilisée dans cette thèse afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment grand.

La gamme de fréquence choisie dépend des informations désirées. En effet, la SIE collecte des informations sur tout le système (échantillon, couche d'oxyde, double couche, électrolyte). En général, à haute fréquence, les échanges électroniques (réactions red/ox) aux différentes interfaces sont observés. A basse fréquence, ce sont les phénomènes de corrosion, plus lents qui sont observés. Une plage de fréquences allant de 5 mHz à 100 kHz a été utilisée pour cette thèse et l'impédance a été mesurée pour huit fréquences par décade. La méthode d'exploitation des données brutes ainsi que les modèles utilisés seront détaillés au chapitre IV.

Mesure de la densité de porteurs de charges dans le film passif : Analyse Mott-Schottky

Il arrive de réaliser des spectres d'impédance à un potentiel différent du potentiel de corrosion. C'est notamment le cas pour la réalisation d'analyses Mott-Schottky qui renseignent sur le type et la densité de porteurs de charge dans le film passif (Chapitre I :2.5.3.b) grâce à l'Équation I.27 (52).

Pour ce faire, il est nécessaire de calculer la capacité de charge d'espace du film passif (Figure I.33 et Équation I.24 à Équation I.27) à différents potentiels. En pratique, une courbe de polarisation est réalisée pour déterminer les bornes en potentiel du domaine passif. Des spectres d'impédances sont ensuite réalisés à différents potentiels (après polarisation durant cinq minutes à ce potentiel) dans ce domaine. Chaque spectre permettra d'obtenir un point sur le diagramme de Mott-Schottky. Environ une heure est nécessaire pour obtenir un point, ce qui limite le nombre de mesures au vu du temps de faisceau disponible sur les accélérateurs.

.

2.2.4 Mesure de signaux faibles suite à dépassivation : Bruit électrochimique

La surface active de l'électrode de travail est très grande (12,5 cm²) par rapport à sa surface irradiée (50 mm²) ou encore la surface dépassivée après un frottement par le pion de la cellule (< 10 mm²). Le signal issu de la surface d'intérêt est donc très faible par rapport à celui de la surface active totale. Pour détecter la faible augmentation de courant associée à la repassivation après un frottement, des techniques de mesure du bruit électrochimique sont utilisées. Elles permettent de détecter les fluctuations spontanées du potentiel et du courant dans le système. Ces fluctuations sont par nature aléatoires et de faible amplitude (nA ou nV) car elles correspondent à des phénomènes physiques mettant en jeu très peu de charges ou ayant lieu sur une surface très faible devant la surface de l'électrode (formation d'une bulle d'hydrogène à la surface, corrosion par piqûre ou encore dépassivation d'une faible surface) (56). Afin d'être capable de détecter ces fluctuations de faible amplitude, il est nécessaire d'utiliser un mode de grande sensibilité du potentiostat appelé *Zero Resistance Ammeter* (ZRA). Dans cette configuration, le potentiostat utilise deux électrodes de travail identiques reliées entre elles par un ampèremètre. Les deux électrodes de travail sont au potentiel de corrosion. Les fluctuations de courant dans le système sont mesurées grâce à l'ampèremètre et les fluctuations de potentiel sont mesurées par rapport à l'électrode de référence. En pratique les deux électrodes de travail ne se comportent pas de manière exactement identique, ce qui induit une légère différence de potentiel et un courant parasite (56).

D'un point de vue pratique, la fréquence d'acquisition est de 100 Hz. Un filtre rejetant tout bruit de moins de 1% du signal est utilisé. Une amplitude maximale des variations de courant de 600 µA est attendue.

3 Radiolyse de l'eau par irradiation de protons

Il a été choisi d'utiliser les faisceaux d'ions pour générer la radiolyse de la solution de sulfate de sodium à l'interface. Le choix des faisceaux d'ions reposait avant tout sur les possibilités qu'ils offrent pour simuler différentes conditions d'irradiation en réacteur.

3.1 Choix des plateformes d'irradiation

Le choix des protons comme particules incidentes est lié à trois contraintes expérimentales : (i) la génération de défauts structuraux dans la matrice de l'échantillon doit être minimisée et (ii) il est nécessaire de disposer de faisceaux d'ions d'énergies suffisamment élevées pour traverser l'échantillon. Enfin, (iii) les résultats obtenus sur différents accélérateurs doivent pouvoir être comparables. Les protons peuvent cependant activer l'échantillon, ce qui rend sa manipulation après irradiation complexe.

Deux plateformes d'irradiation ont été utilisées. Le cyclotron du CEMHTI (CNRS-Orléans), via le réseau EMIR&A, qui permet de disposer de faisceaux de protons d'une énergie maximum de 45 MeV mais avec lequel il est plus difficile de modifier l'énergie incidente. L'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IP2I de Lyon qui permet d'obtenir des faisceaux de protons d'énergies comprises entre 600 keV et 3 MeV. Pour les deux accélérateurs, les intensités de courant de faisceau utilisés ont été égales à 10 nA ou 40 nA.

3.1.1 Cyclotron du CEMHTI (CNRS Orléans)

Afin de pouvoir réaliser des frottements de l'échantillon d'acier sans risque de rupture, des échantillons d'acier de 500 μm d'épaisseur ont été choisis. Le logiciel SRIM (34) a permis de calculer qu'une énergie de 15,2 MeV permettait aux protons de traverser cette feuille et de générer la radiolyse proche de l'interface. Cette énergie a donc été utilisée sur le cyclotron du CEMHTI pour réaliser les mesures de tribocorrosion sous irradiation.

Sur cet accélérateur, la géométrie est la suivante : avant d'arriver sur la feuille d'acier, les protons traversent une chambre d'ionisation et un collimateur de diamètre 8mm. Ces éléments sont séparés par trois feuilles de titane ayant chacune une épaisseur de 27 μm . Afin que les protons aient 15,2 MeV à l'entrée de la feuille, compte tenu de cette géométrie, nous avons calculé que l'énergie incidente du faisceau doit être de 16 MeV.

La surface du disque d'acier exposée à la solution est de 12,5 cm^2 . Seulement 4% de cette surface, soit 50 mm^2 , est soumise directement à l'irradiation. Les courants de faisceau choisis sont de 10 ou 40 nA et compte tenu de la taille du spot, les flux sont égaux respectivement à $1,2 \times 10^{11} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $5 \times 10^{11} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une énergie de 5,29 MeV est déposée dans la solution pour chaque ion. Les irradiations réalisées ont duré entre vingt minutes et dix heures, ce qui conduit à des doses déposées dans la

solution (50 mL) allant de 1,3 kGy à 167 kGy. Dans ces expériences, toutes les doses seront calculées grâce à l'Équation II.3 :

$$D = \frac{E \times \frac{t \times I}{1,6 \times 10^{-19}}}{m}$$

Équation II.3

Où :

- D est la dose déposée dans la solution (Gy)
- E est l'énergie incidente des protons lorsqu'ils arrivent dans la solution (J)
- t est la durée d'irradiation (s)
- I est le courant du faisceau de protons (A)
- m est la masse de solution (kg) : Sauf si mentionné explicitement cette masse sera celle correspondant à 50 mL de solution (5×10^{-3} kg)

Le logiciel SRIM (34) a également permis de calculer le pouvoir d'arrêt du système pour des protons et d'en déduire la position du pic de Bragg (dépôt d'énergie maximum dans la solution). Pour une énergie des protons incidents de 15,2 MeV, et une épaisseur d'acier de 500 μm , le pic est centré autour d'une distance à l'interface de 140 μm avec un dE/dx maximum de 52 $\text{keV}/\mu\text{m}$ où est généré un maximum de radicaux. La Figure II.6 présente l'évolution du pouvoir d'arrêt de la solution après traversée de la feuille d'acier par les protons.

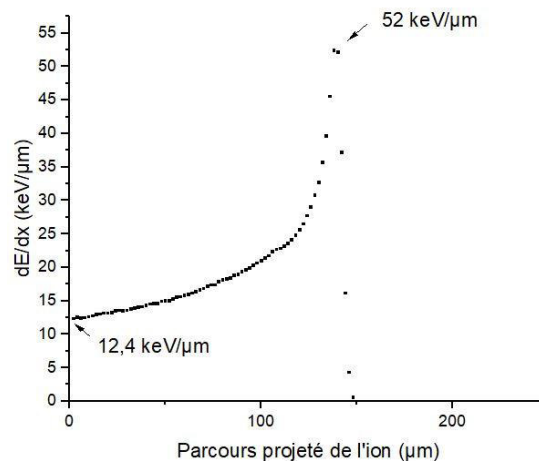


Figure II.6 : Simulation SRIM du pouvoir d'arrêt de la solution pour des protons d'une énergie incidente de 15,2 MeV avant traversée de 500 μm d'acier inoxydable

La Figure II.7 ci-dessous représente l'évolution du nombre de dpa en fonction de l'épaisseur traversée d'acier pour deux fluences, minimale et maximale décrites Tableau II.1. Les nombres de dpa maximum à la surface de l'échantillon sont égaux à $1,7 \cdot 10^{-7}$ et $4,2 \cdot 10^{-6}$ respectivement.

Flux	$1,2 \times 10^{11} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{11} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
Fluence minimale/maximale	$1,2 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2$	$3 \times 10^{13} \text{ ion/cm}^2$
Durée d'irradiation	20 minutes	10 heures

Tableau II.1 : Flux et durée d'irradiation correspondant aux fluences minimale et maximale utilisées Figure II.7

Ce faible nombre de dpa, permet de dire que les dégâts d'irradiation générés par le faisceau de protons sont négligeables.

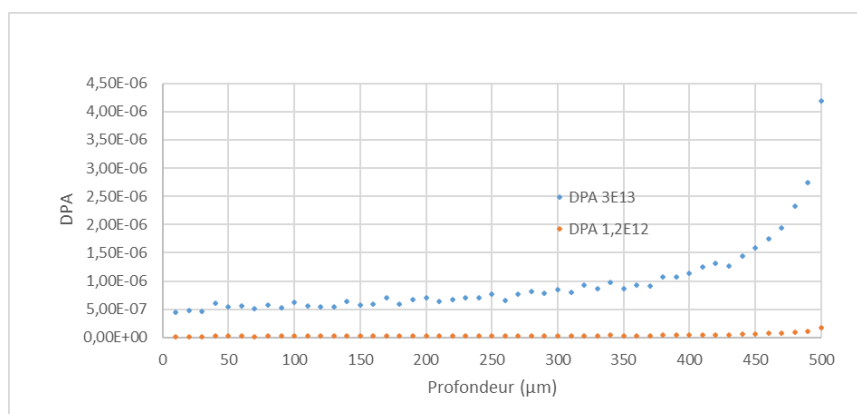


Figure II.7 : Evolution des dpa générés par des protons de 15,2 MeV en fonction de l'épaisseur d'acier traversée pour des fluences minimale et maximale

Le dispositif d'irradiation est placé au bout de la voie de faisceau du cyclotron qui se situe dans une casemate du fait des risques radiologiques (Figure II.8).



Figure II.8 : Vue de l'entrée de la casemate où est montée la cellule en bout de voie de faisceau du cyclotron du CEMHTI d'Orléans : Juillet 2020

L'énergie des protons est suffisante pour activer certains éléments de l'acier et former notamment du Co-56, 57 et 58, Mn-54 ou encore Zn-65 qui possèdent des demi-vies allant de 77,1 jours à 312 jours. Les isotopes radioactifs du cobalt forment la contribution majeure à la dose générée sur le long terme. De nombreux autres radionucléides à durées de vies courtes sont présents et génèrent un débit de dose de l'ordre de 100 $\mu\text{Sv/h}$ au contact après 30 minutes d'irradiation. Pour mettre en contexte ces doses, les règles de sécurité au cyclotron limitent le temps de présence dans la casemate à 1h30 pour un débit de dose ambiant de 30 $\mu\text{Sv/h}$, à 30 min pour 100 $\mu\text{Sv/h}$ et interdisent la présence en casemate au-delà de 600 $\mu\text{Sv/h}$. Cet important débit de dose à court terme (100 $\mu\text{Sv/h}$ ou plus), ne devenant que de 60 à 70 $\mu\text{Sv/h}$ 6 mois après l'irradiation, avant d'atteindre des valeurs inférieures de 1 $\mu\text{Sv/h}$ 1,5 ans après l'irradiation, a empêché de réaliser des analyses *ex situ* de la surface après irradiation. En effet, après un an et demi, la couche d'oxyde superficielle a retrouvé un état d'équilibre avec l'air et n'a plus rien en commun avec celle formée sous irradiation et en solution.

Les conditions d'irradiation au cyclotron d'Orléans sont résumées par le schéma de la Figure II.9. Les protons d'une énergie de 15,2 MeV impactent la surface externe de l'échantillon d'acier 316L. Ils traversent les 500 μm d'épaisseur en générant un endommagement minimal de l'acier et en activant l'échantillon. Ils émergent dans la solution avec une énergie de 5,29 MeV et parcourent en moyenne encore 140 μm avant de déposer leur énergie restante au niveau du pic de Bragg. Les espèces moléculaires issues de la radiolyse peuvent ensuite diffuser dans la solution.

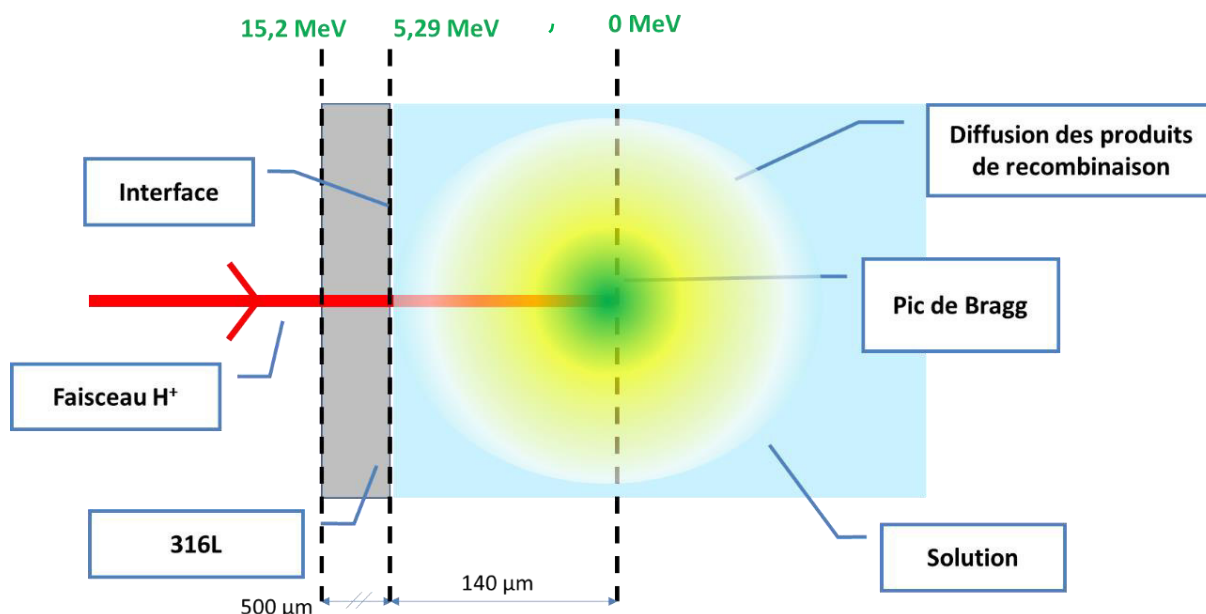


Figure II.9 : Schéma résumant les conditions d'irradiation au cyclotron d'Orléans et le dépôt d'énergie maximal (Linear Energy Transfert : LET) dans la solution

3.1.2 Van de Graaff 4MV de l'IP2I de Lyon

L'accélérateur électrostatique Van de Graaff 4 MV de l'IP2I de Lyon offre des capacités différentes de celles du cyclotron d'Orléans. Son principal avantage est qu'il permet de modifier l'énergie des protons incidents de manière quasi-continue, simplement en modifiant la tension d'accélération dans la colonne via le pupitre de commande. Cependant, l'énergie maximale des protons accessible sur le Van de Graaff est égale à 3 MeV. Cette énergie rend nécessaire l'utilisation d'échantillons d'acier de 30 μm d'épaisseur afin que les protons viennent radiolysier l'eau à l'interface eau/acier. Cette épaisseur interdit les mesures de tribocorrosion, sous risque de percer l'échantillon et de perdre l'étanchéité de la cuve contenant l'électrolyte. En effet, l'échantillon étant directement exposé au vide (1×10^{-6} mbar), il subit une différence de pression de l'ordre de 1 bar ce qui génère une contrainte mécanique qui conduit à la déformation de l'échantillon.

Afin de rendre les résultats les plus comparables possibles avec ceux obtenus au cyclotron, la surface de la zone irradiée est identique (50 mm²). Cependant, si la forme du spot au cyclotron est obtenue par collimation, sur le Van de Graaff elle est obtenue par un balayage électrostatique de la surface. Ce qui veut dire que le flux de protons est constant au cours du temps sur toute la surface du spot mais que le flux n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon à un instant donné. Des lentilles magnétiques (en bleu Figure II.10) permettent de focaliser le faisceau.

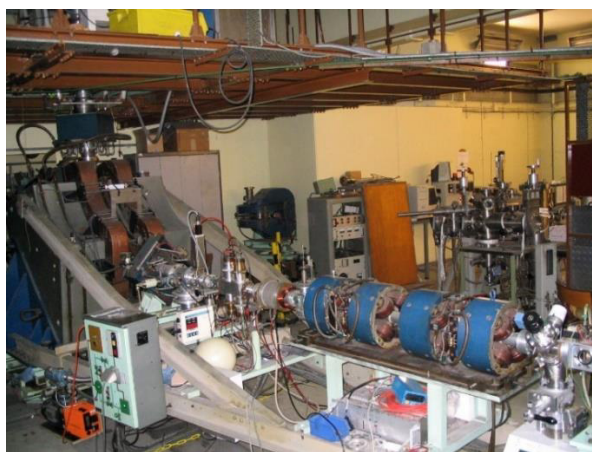


Figure II.10 : Voie de faisceau du Van de Graaff 4MV de l'IP2I de Lyon ; on note en bleu les lentilles magnétiques permettant la mise en forme du faisceau

Les énergies des protons utilisés variaient entre 2 MeV et 3 MeV avec un pas minimum de 100 keV entre deux énergies. Faire varier l'énergie des protons incidents permet de modifier le parcours moyen des ions et donc la distance à l'interface du pic de Bragg. Approcher et éloigner le pic de Bragg permet de jouer sur la concentration d'espèces formées au niveau du pic en jouant sur les distances de diffusion. En choisissant une énergie suffisamment faible pour que les protons s'arrêtent dans l'échantillon, il est possible d'étudier l'effet intrinsèque des protons (particules chargées) sur les propriétés électrochimiques du système. Il est rappelé que toutes les mesures électrochimiques reposent fondamentalement sur les différences de potentiels dans le système ainsi que sur le nombre de charges échangées. Enfin, il convient de noter qu'au vu de l'énergie des protons incidents (< 5 MeV), il n'y a pas de risque d'activation de l'échantillon.

4 Usure mécanique

L'usure mécanique est provoquée par un pion, en contact avec l'échantillon d'acier 316L. Par l'intermédiaire du frottement, la surface de l'acier est dépassivée. Afin de garantir la reproductibilité du contact, la motorisation du pion, la force appliquée ainsi que le couple mesuré sont pilotés et mesurés à distance via un exécutable LabView développé au sein du laboratoire MATEIS. Comme expliqué auparavant, le pilotage à distance est rendu nécessaire par l'irradiation ambiante durant les mesures sous faisceau à Orléans.

4.1 Dispositif expérimental

Le pion utilisé pour user la surface de l'échantillon est en alumine (Al_2O_3) dont la dureté est élevée (dureté Vickers 15 à 16 GPa) (57) comparée à celle de l'acier 316L (1,9 GPa) (58). Cela garantit l'usure du métal en limitant l'usure du pion. Une faible usure du pion permet de garantir un contact reproductible.

Le pion est un cylindre de 15 mm de longueur et de rayon 3 mm. Il est placé de manière perpendiculaire à la surface de l'échantillon et sa surface en contact est une calotte sphérique de rayon 20 mm. Le pion est placé au bout d'un mât et tourne autour d'un axe lui permettant de décrire un arc de cercle de 35 mm de rayon. Le montage est schématisé Figure II.11.

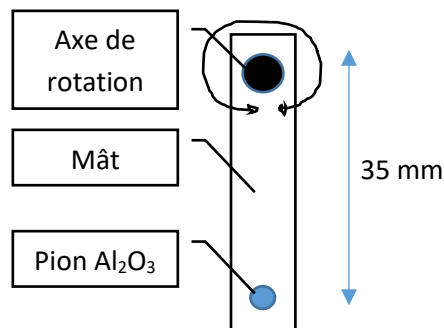


Figure II.11 : Schéma du mât de maintien du pion d'alumine

L'axe au sommet est mu par un moteur 4,5 W de *Maxon* associé à un réducteur permettant de délivrer un couple maximum de 375 mN.m. Le couple est mesuré grâce à un couplemètre produit par *Scaim* permettant de mesurer des couples allant de 0 à 40 mN.m. Enfin, la force appliquée par le pion sur l'échantillon est contrôlée par une table linéaire motorisée *HPC Domi30* qui permet de rapprocher ou d'éloigner le mât et donc le pion de la surface de l'échantillon par incrément minimum de 0,05 mm. La force appliquée est quant à elle mesurée grâce à un capteur de force *XFTC300* de *Measurement Specialities* capable de mesurer dans une gamme de 0 à 10 N.

Le pion peut facilement être remplacé, ce qui permettra dans le futur de mener des expériences avec différentes formes et matériaux de contact.

4.2 Logiciel de contrôle et d'acquisition

La Figure II.12 présente l'interface de l'exécutable LabView permettant de piloter les moteurs et de mesurer la force et le couple appliqués. Le graphique à gauche de l'écran présente l'évolution du couple (en bleu) et de la force appliquée (en rose) en fonction du temps durant l'enregistrement. En dessous de ce bloc se trouvent les contrôles de rotation du pion. Il est possible de choisir l'amplitude du mouvement et de le commander de manière manuelle ou automatique durant un certain nombre de cycles. Le couple appliqué est affiché dans le cadre bleu. Une amplitude de 8 mm (circonférence de l'arc de cercle décrit par le pion) avec 6 secondes entre chaque mouvement a été choisie pour toutes les expériences. Ces paramètres ont été choisis pour limiter le temps de trajet du pion et laisser le temps aux transitoires de courant, mesurés par bruits électrochimique, de s'achever. Enfin, le bloc en bas à droite de l'écran contrôle le déplacement axial du pion par rapport à la surface de l'échantillon. Il contrôle donc la force appliquée par le pion, celle-ci est affichée dans l'encadré rose. La force appliquée a été limitée à environ 1 N afin de limiter la pression de Hertz (pression maximale au contact) et ainsi les contraintes au niveau du contact. Les données peuvent ensuite être exportées sous la forme d'un fichier texte.

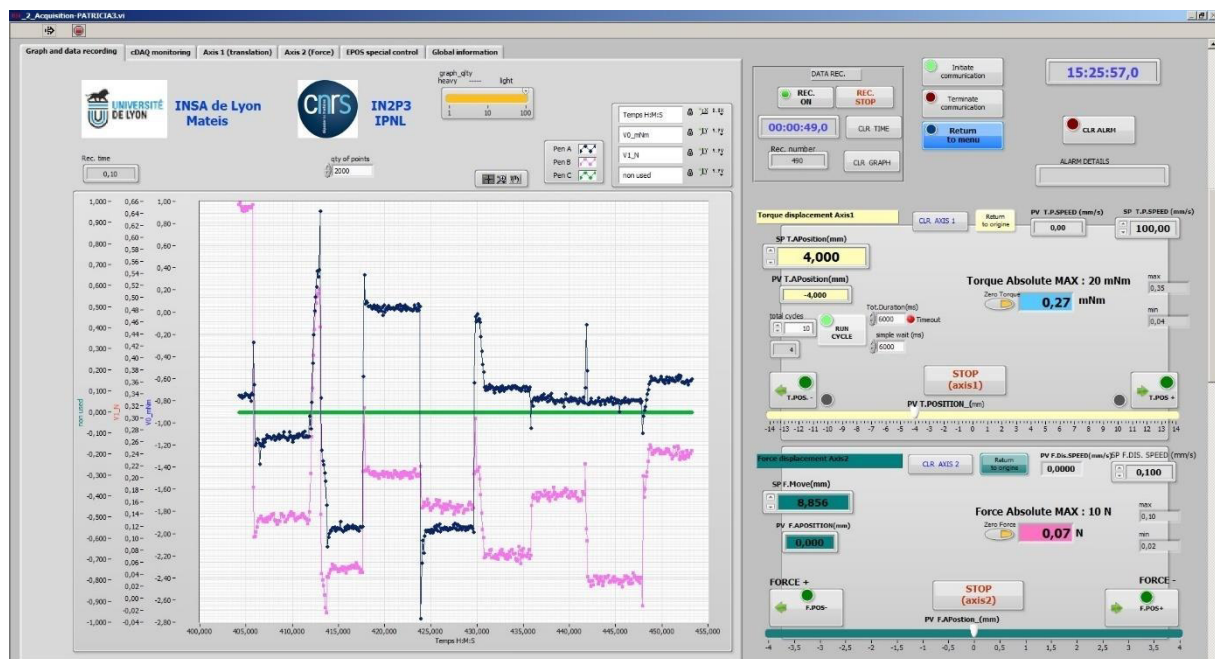


Figure II.12 : Interface de contrôle et de mesure des frottements

5 Caractéristiques et préparation des échantillons d'acier 316L

5.1 Dimensions et caractérisation de l'état de surface des échantillons

Les échantillons utilisés proviennent de feuilles d'acier 316L recuit, d'épaisseur 500 μm ou 30 μm , achetées chez *GoodFellow*. Les échantillons sont découpés sous forme de disques ou de carrés. Ils doivent pouvoir être circonscrits dans un disque de diamètre 57 mm et avoir un diamètre supérieur à 25 mm pour assurer l'étanchéité de la cellule. Les échantillons ne sont pas polis et sont utilisés tels que livrés. La surface est cependant rincée à l'acétone puis à l'éthanol pour éliminer d'éventuelles contaminations organiques avant toute immersion dans l'électrolyte. La Figure II.13 est un cliché de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon tel que livré. Ce cliché a été pris au CLYM de l'INSA de Lyon. Les grains du métal ont une taille de 3 à 11 μm et la structure est homogène sur toute la surface de l'échantillon (Figure II.13, mesure L1 à L4).

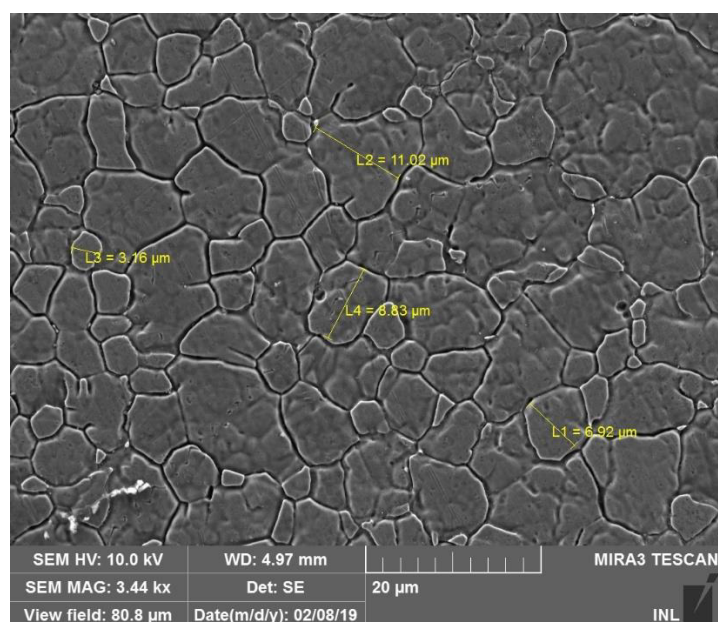


Figure II.13 : Cliché MEB de la surface d'un échantillon tel que livré

Des analyses élémentaires MEB-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de la surface (Figure II.14) permettent de confirmer la composition chimique de l'échantillon telle que spécifiée par le fournisseur (Tableau II.2).

Elément	Fe	Cr	Ni	Mo
Pourcentage massique (%)	Elément principal	18	10	3

Tableau II.2 : Composition des échantillons d'acier 316L donnée par le fournisseur

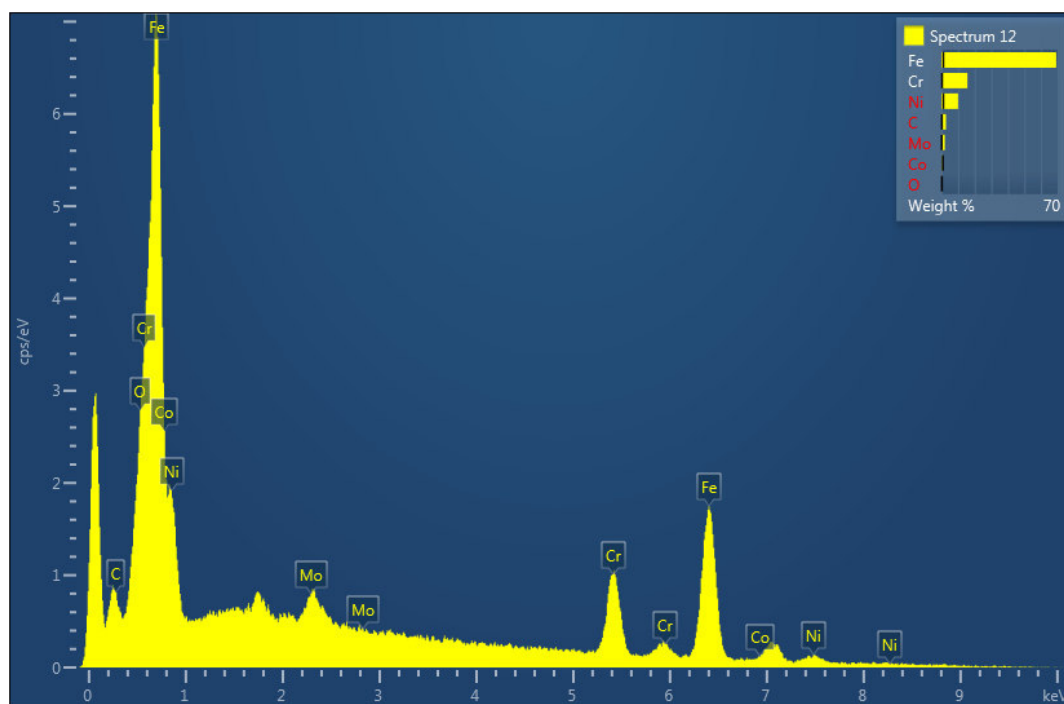


Figure II.14 : Analyse élémentaire EDX de la surface de l'échantillon

Comme attendu, le fer, le chrome et le nickel (dans cet ordre) sont les éléments les plus abondants. La quantité de carbone, plus importante que celle de molybdène (qui devrait être l'élément le plus abondant après le nickel : Tableau I.1), peut être expliquée par la présence de matière organique à la surface de l'échantillon n'ayant pas été nettoyé par le rinçage initial, ou par des traces d'éthanol dues au dégraissage.

5.2 Caractérisation électrochimique de l'état de référence de l'échantillon

Il est important de connaître l'état de surface et ainsi que les propriétés électrochimiques de l'échantillon d'acier avant toute expérience. Pour ce faire, l'évolution du potentiel libre de l'échantillon plongé l'électrolyte choisi (Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) est mesurée et une courbe de polarisation réalisée.

La Figure II.15 présente l'évolution du potentiel libre de l'échantillon d'acier, qui caractérise l'état thermodynamique du système, en fonction du temps après immersion dans l'électrolyte. Cette courbe montre que le potentiel évolue rapidement pendant plusieurs heures avant d'atteindre un plateau vers -335 mV vs MSE après dix heures d'immersion. Il faut attendre près de quarante-huit heures (172 800 s) pour que le potentiel se stabilise complètement à -330 mV vs MSE.

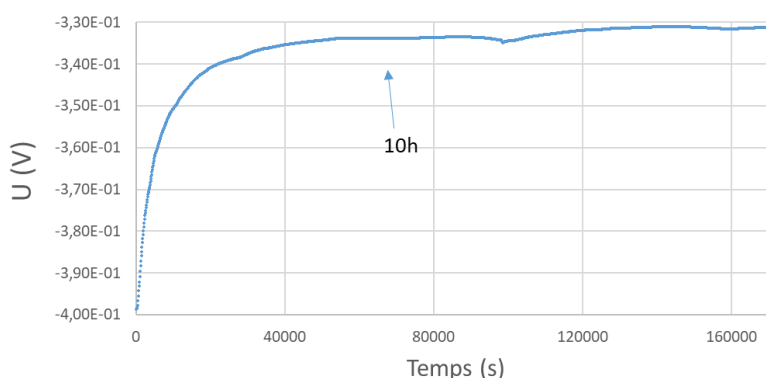


Figure II.15 : Evolution du potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L plongé dans l'électrolyte sans préparation préalable

Un potentiel libre stabilisé indique que le système a atteint un état stationnaire. Ce potentiel de -330 mV vs MSE après quarante-huit heures d'immersion est répétable et sera notre référence. Cet état stationnaire permet d'effectuer les mesures consécutives sans dérive du potentiel.

La courbe de polarisation tracée sur la Figure II.16 présente les domaines de réactivité de l'acier 316L plongé dans une solution de Na_2SO_4 à une concentration $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chaque potentiel, plusieurs réactions peuvent se produire simultanément dans le système, et ce avec des cinétiques différentes. Le potentiostat mesure la somme algébrique des courants. Une réaction de réduction génère un courant négatif et une réaction d'oxydation un courant positif. Au potentiel de corrosion, les courants cathodiques (réduction) et anodiques (oxydation) sont égaux et le courant résultant est donc nul. A un potentiel inférieur au potentiel de corrosion les réactions cathodiques dominent, on parle alors de domaine cathodique. A un potentiel supérieur, les réactions anodiques dominent décrivant ainsi le domaine de potentiel du même nom.

Le potentiel de corrosion de -755 mV vs MSE ne correspond pas au potentiel de -330 mV obtenu après quarante-huit heures du fait que la courbe a été réalisée en une seule fois. En polarisant l'échantillon à -1,5 V vs MSE puis en balayant les potentiels du domaine cathodique vers le domaine anodique, un biais sur la mesure du potentiel de corrosion est introduit. En effet, polariser l'échantillon à -1,5V détruit, au moins en partie, le film passif.

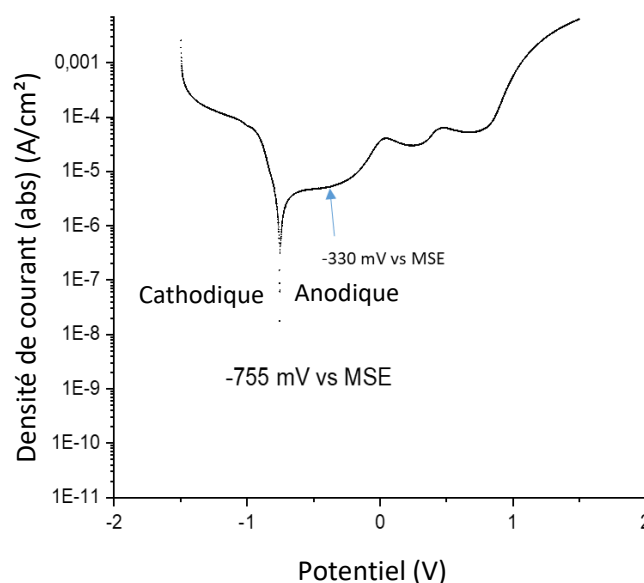


Figure II.16 : Courbe de polarisation d'un échantillon d'acier 316L plongé dans Na_2SO_4 2.10^{-2} mol/L : Balayage réalisé de -1,5V vs MSE à 1,5V vs MSE à une vitesse de 1mV/s

D'après la courbe, le domaine passif (domaine de potentiel où le film passif existe et limite la corrosion) est borné entre -755 mV et -100 mV vs MSE. A -330 mV vs MSE, le potentiel est dans le domaine passif, si l'échantillon est polarisé à ce potentiel (-330 mV vs MSE), alors il se passivera. Au-delà de -100 mV vs MSE, l'échantillon est dans le domaine transpassif (le film passif n'est plus capable de limiter le courant au regard du potentiel appliqué).

5.3 Préparation électrochimique de la surface de l'échantillon

La Figure II.15 montre qu'une durée d'immersion minimale de dix heures, et idéalement de quarante-huit heures, serait nécessaire avant de commencer une expérience à un potentiel stable. Cette durée est excessive pour des raisons pratiques, en particulier durant les expériences sous irradiation où le temps de faisceau disponible est très limité (une à deux semaines par an). Un protocole de préparation de la surface permettant d'atteindre un potentiel stationnaire dans un temps compatible avec des expériences sur grands instrument est nécessaire et a été élaboré. Le potentiel atteint à l'issue de cette préparation de surface doit, bien entendu, être répétable.

5.3.1 Principe du protocole de préparation des échantillons

Les étapes principales de ce protocole sont décrites Figure II.17. Le film passif existant à la surface des échantillons, inégal selon l'historique de chaque échantillon, est réduit par polarisation (imposition d'un potentiel auquel le film n'est pas stable). Puis, le film se reforme dans des conditions contrôlées et répétables.

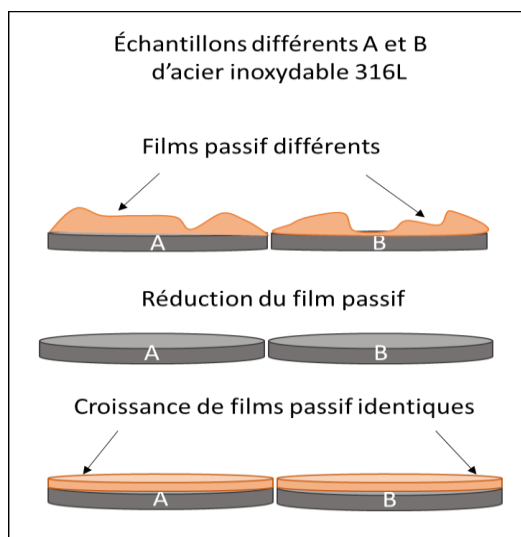


Figure II.17 : Principe du protocole de préparation de la surface des échantillons

A l'issue d'une telle préparation, les échantillons présentent en surface un film passif identique.

5.3.2 Mise en place du protocole de préparation de surface

La première étape du processus de préparation de l'échantillon consiste à éliminer le film passif existant. Pour ce faire, après un suivi du potentiel libre pendant dix minutes, l'échantillon est polarisé à $-1,5V$ vs MSE pendant dix minutes. A ce potentiel, non seulement l'oxyde formé à la surface n'est plus stable, mais l'eau de la solution est également réduite. La réduction de l'eau conduit à la formation de bulles d'hydrogène à la surface de l'acier, qui contribuent à éliminer le film passif existant. La Figure II.18 montre l'évolution du courant dans le système durant une polarisation de l'échantillon à $-1,5V$ vs MSE pendant dix minutes.

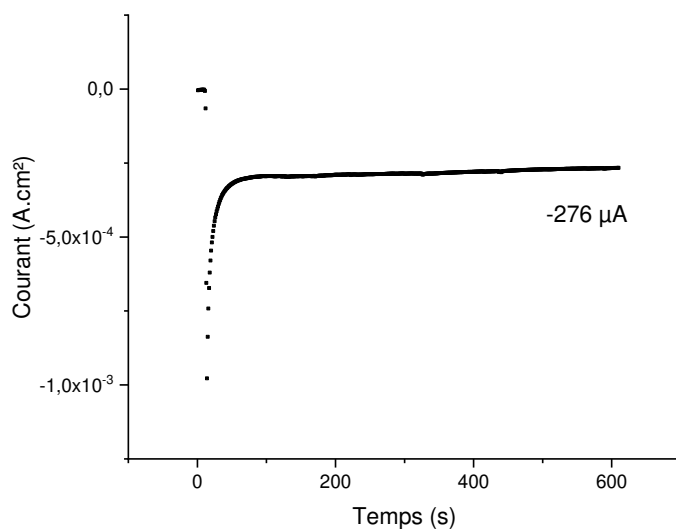


Figure II.18 : Evolution du courant mesuré dans le système durant une polarisation à $-1,5V$ vs MSE pendant dix minutes

Le fait que le courant soit négatif ($-276 \mu\text{A}$) prouve que le système se trouve dans le domaine cathodique. Le fait que le courant soit stable ne permet pas de garantir que la totalité du film passif ait été retirée mais montre à minima que la réduction se fait à vitesse constante.

Après cette première polarisation, le système se relaxe pendant dix minutes. L'évolution du potentiel libre est mesurée. L'échantillon est alors à nouveau polarisé à -330 mV vs MSE pendant vingt minutes. Ce potentiel se trouve dans le domaine passif, le film passif va alors se former et se densifier de manière accélérée dû au champ électrique présent. La Figure II.19 montre l'évolution du courant dans le système durant une polarisation de l'échantillon à -330 mV vs MSE pendant vingt minutes. Le fait que le courant soit positif (250 nA) prouve que le système se trouve dans le domaine anodique. Le fait qu'il diminue et finisse par tendre vers une valeur très faible, de quelques centaines de nA, montre que le film passif a pu se former et jouer son rôle de couche barrière. En effet, plus le courant est faible, plus le film passif s'est densifié et ralentit le transport des espèces chargées entre le métal et la solution.

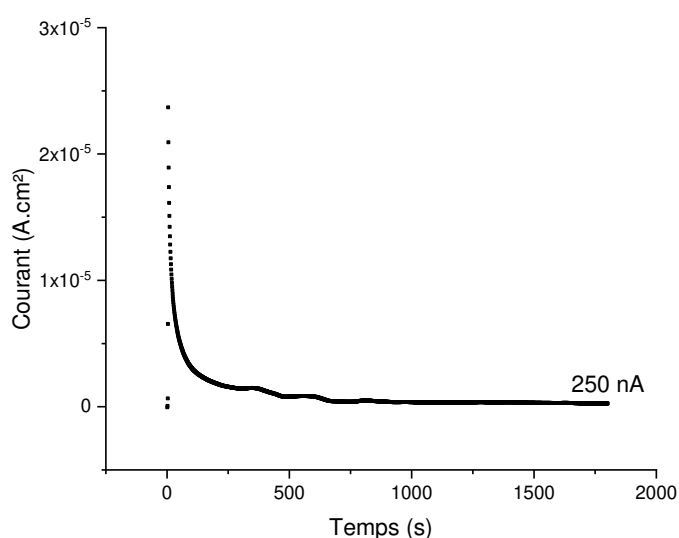


Figure II.19 : Evolution du courant mesuré dans le système durant une polarisation à -330 mV vs MSE pendant vingt minutes

A l'issue de la deuxième polarisation, le système est relaxé pendant une heure tout en mesurant le potentiel libre de l'électrode d'acier. La Figure II.20 montre qu'à l'issue du protocole de passivation, le potentiel atteint est d'environ -400 mV vs MSE et est stationnaire.

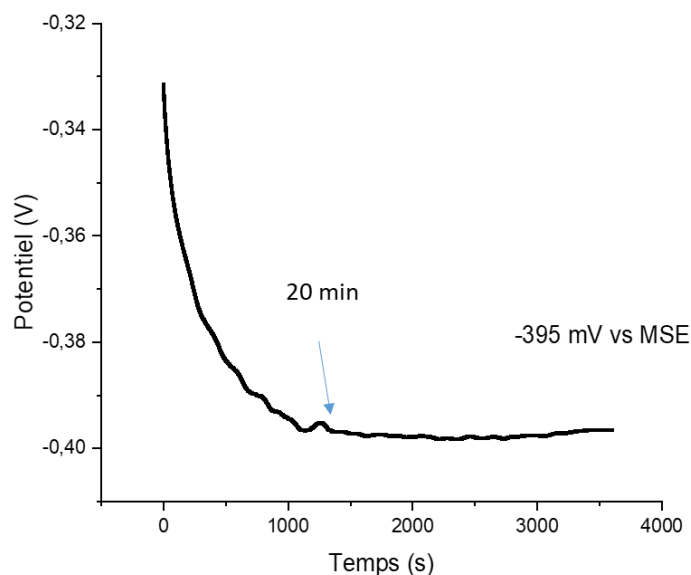


Figure II.20 : Evolution du potentiel libre de l'échantillon de 316L durant la relaxation à l'issue du protocole de préparation

A l'issue du protocole de passivation, d'une durée totale de deux heures, un potentiel stationnaire est atteint. L'état de surface obtenu est a priori répétable. Le potentiel stationnaire atteint est cependant différent de celui observé après une passivation naturelle par simple immersion durant 48h (-330 mV vs MSE) et il n'est pas certain que les propriétés physiques du film passif obtenu soient les mêmes. Pour le vérifier, l'état de surface suite aux deux méthodes de passivation, sera examiné par microscopie optique et SIE.

5.3.3 Validation du protocole de préparation

Une première approche est de comparer la morphologie d'un échantillon (cliché de la Figure II.21) qui a subi le protocole de préparation à la morphologie d'un échantillon qui ne l'a pas subi (Figure II.13). Les morphologies et les tailles des grains (de 3,8 à 12,8 μm) semblent identiques sur les deux clichés. Cela ne renseigne cependant pas sur les propriétés physiques du film passif formé à la surface du métal. Pour obtenir des informations sur ces propriétés, des mesures de SIE ont été réalisées. Ainsi, nous avons comparé les résultats de SIE après une passivation par immersion pendant quarante-huit heures avec celles de passivation obtenues à l'issue du protocole de préparation. Les résultats sont montrés sur les Figure II.22 et Figure II.23. Avant de les décrire, il est nécessaire de rappeler que ces mesures préliminaires ont été réalisées, comme précisé en début de ce chapitre, avec une contre-électrode en graphite. Les spectres présentés ici et réalisés avec l'électrode de graphite sont compris entre 100 mHz et 1 kHz.

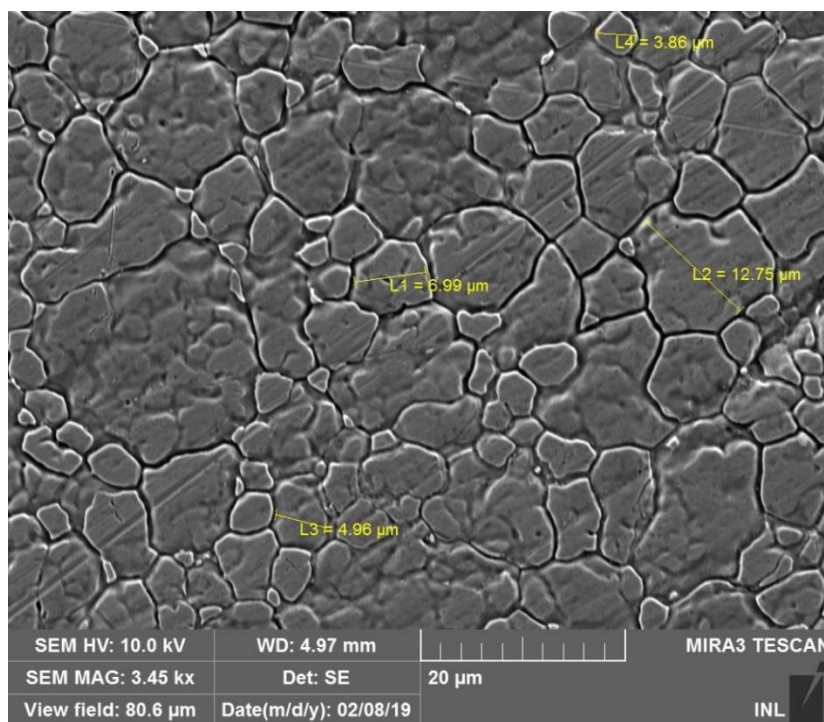


Figure II.21 : Photo MEB de la surface d'un échantillon après qu'il ait subi le protocole de préparation

Les Figure II.22 et Figure II.23 montrent des diagrammes de Nyquist (Figure II.22 a) et de Bode (Figure II.23 a et b) obtenus après passivation par immersion durant quarante-huit heures (noir) et après le protocole de passivation (vert). Ces diagrammes sont comparés aux Figure II.22 b) (Nyquist de référence) et Figure II.23 c) et d) (Bode de référence) respectivement (Figure I.27 à Figure I.29) pour un acier 316L à température ambiante et à pH neutre. Les résultats dans les deux cas (protocole et immersion) indiquent qu'un film passif s'est formé à la surface de l'échantillon d'acier 316L. Les diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique (résistance de la solution entre l'échantillon et la contre électrode) (Figure II.23) montrent bien un comportement CPE caractérisé par une phase constante à haute fréquence (entouré en rouge Figure II.23 b).

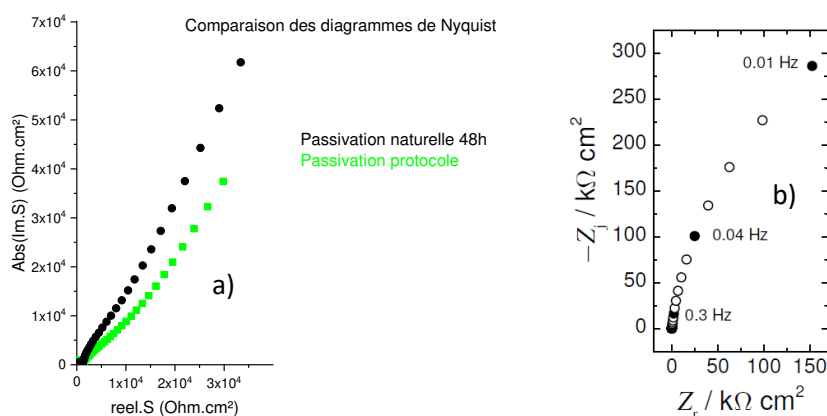


Figure II.22 : Comparaison des diagrammes de Nyquist obtenus après passivation par simple immersion ou à l'issue du protocole de préparation (a) et Figure I.27 (b)

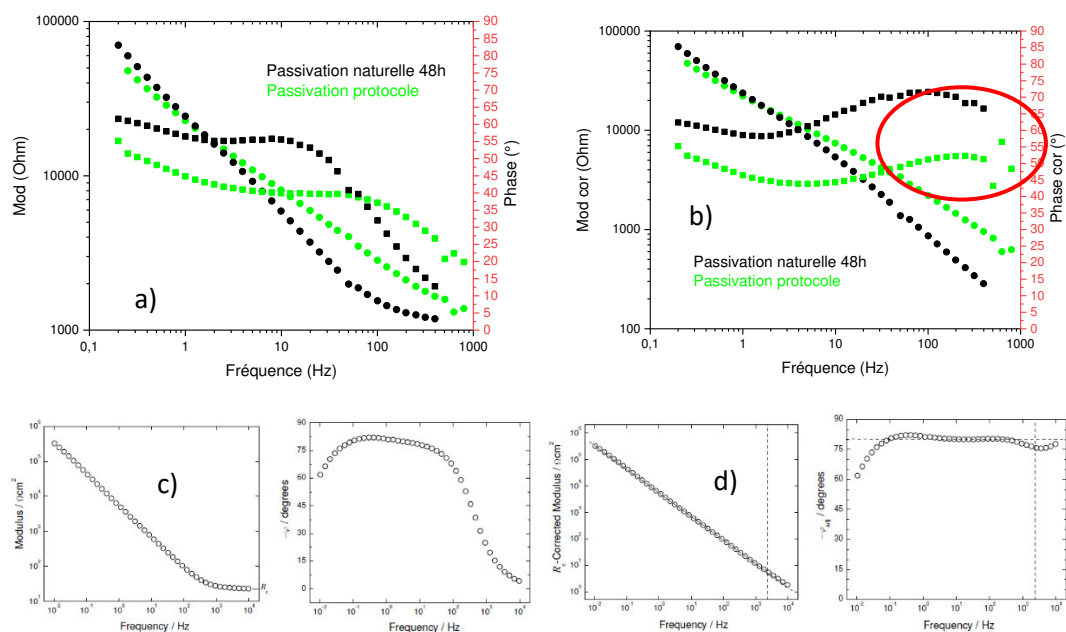


Figure II.23 : Comparaison des diagrammes de Bode (non-corrigé (a) et corrigé (b) de la chute ohmique) obtenus après passivation par simple immersion ou à l'issue du protocole de préparation. Figure I.28 (c) et Figure I.29 (d)

Bien que la forme des diagrammes obtenus à l'issue du protocole soit semblable à celle des diagrammes obtenus après passivation naturelle (immersion 48 h), les courbes ne se superposent pas. De manière qualitative, cela veut dire que le comportement des deux films passifs est probablement identique (les mécanismes resteront les mêmes), ce qui n'est pas le cas pour leurs propriétés physiques (comme l'épaisseur ou la densité). Les différences peuvent être expliquées par la polarisation de l'échantillon durant le protocole qui déplace l'équilibre chimique atteint par l'échantillon en le forçant à se passiver plus rapidement.

Le protocole de passivation décrit §5.3.2 permet d'obtenir rapidement un film passif et un état stationnaire initial reproductible. Le comportement du film passif ainsi obtenu est identique à celui résultant de l'immersion simple (morphologie des courbes) mais ses propriétés physiques sont différentes.

6 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a mis en avant les choix expérimentaux réalisés pour cette thèse, que ce soit pour le suivi des processus de corrosion *via* des techniques électrochimiques, pour la génération des espèces radiolytiques en utilisant divers accélérateurs, ou pour la génération d'une usure mécanique à la surface.

Les résultats obtenus grâce au dispositif de tribocorrosion sous irradiation développé et mis en ligne sur les accélérateurs vont maintenant être présentés. Le chapitre III traitera tout d'abord de l'effet des produits de radiolyse sur le potentiel de corrosion.

Chapitre III : Effets de la radiolyse de l'eau sur le potentiel de corrosion d'un acier 316L

Ce chapitre explore l'effet de la radiolyse de la solution à l'interface solide/liquide sur le potentiel de corrosion de l'acier 316L. Si une évolution du potentiel de l'électrode de travail est observée, elle peut être due soit à une modification de l'état de surface de l'échantillon, soit à une modification des réactions red/ox se produisant à la surface de l'électrode. Comme discuté au chapitre I, différentes études portant sur l'évolution du potentiel libre sous irradiation existent dans la littérature (31) (37) (44). Ces études ont été réalisées à des températures et pressions élevées (entre 150 et 300 °C et autour de 90 bar) et dans une solution de composition proche de celle d'un réacteur, donc dans des conditions très différentes de celles de cette étude. Elles ont conclu que les espèces chimiques générées par la radiolyse étaient probablement la source du changement de potentiel libre. De plus, les auteurs ont conclu que la présence des produits de radiolyse conduisait à une augmentation du potentiel (anoblissement) du 316L, contrairement à l'effet de la température et de la pression partielle d'H₂. Ces études ont également mis en évidence un effet de seuil du débit de dose pour observer un saut de potentiel.

Dans ce chapitre, les effets de la radiolyse de l'eau à l'interface acier/solution sont étudiés en utilisant le dispositif expérimental décrit précédemment. Il s'agit d'étudier le rôle des radicaux et des produits de recombinaison générés par l'irradiation à une modification du potentiel de corrosion d'un inox 316L.

1 Mise en évidence du rôle des radicaux dans le contrôle du potentiel libre de l'acier

L'irradiation du système par des faisceaux de protons génère la radiolyse de la solution de Na₂SO₄. Dans ce chapitre, cette solution sera assimilée à de l'eau pure à température ambiante. Les radicaux formés et leur débit de production dépendent principalement du transfert d'énergie linéique (TEL) dans le système, du flux de protons et des rendements radiolytiques (dépendant des conditions physico-chimiques) (Chapitre I :2.2.3). Les produits de la radiolyse, s'ils participent aux réactions d'oxydoréduction, imposent leur potentiel red/ox dans le système, et donc contrôlent l'équilibre de ce dernier. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution du potentiel sous irradiation sera tout d'abord mesurée, puis la quantité d'espèces radicalaires dans le système sera modifiée en variant les conditions d'irradiation. Enfin, une expérience sera présentée qui propose de reproduire en laboratoire l'effet de la radiolyse sur le potentiel par l'ajout d'H₂O₂ qui est un produit de recombinaisons des radicaux. Notons que les expériences sous irradiation avec une électrode de travail inerte (platine) qui avaient été envisagées n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

1.1 Mesure du potentiel libre sous irradiation

Des mesures *in situ* du potentiel libre de corrosion de l'acier avec des protons de 16 MeV (cyclotron du CEMHTI) et avec des protons de 3 MeV (Van de Graaff (VdG) de l'IP2I) ont été réalisées. L'évolution du potentiel d'un échantillon typique d'acier (électrode de travail) durant une irradiation de protons de 16 MeV a été mesurée en fonction du temps comme le montre la Figure III.1. Trois plateaux de potentiel peuvent être observés : un avant irradiation (nommé plateau 1), un durant l'irradiation (2) et enfin un court plateau après arrêt du faisceau (3).

Le plateau (1) (-434 mV vs MSE) est obtenu à l'issue du protocole de préparation de la surface comme illustré Figure II.20. Dès que le système est irradié, le potentiel augmente avant d'atteindre en quelques centaines de secondes le plateau de potentiel (2) (-321 mV vs MSE). Ce potentiel reste constant durant toute l'irradiation. Dès la fin de l'irradiation, une variation de potentiel est à nouveau observée et un dernier plateau de potentiel est atteint (-295 mV vs MSE). Ce dernier plateau est de courte durée (500 secondes) et est suivi par une diminution lente du potentiel en fonction du temps. Il est d'une durée variable et peut ne pas se produire comme c'est le cas sur la Figure III.2, par exemple. La présence en solution de produits de recombinaisons des radicaux, tel que H_2O_2 , pourrait expliquer le plateau 3. En effet, plus la concentration d'une espèce oxydante est élevée comparativement aux autres, plus elle impose son propre potentiel standard. La durée du plateau peut être liée à la consommation ou à la dismutation d' H_2O_2 diminuant ainsi sa concentration au cours du temps et sa capacité à contrôler le potentiel.

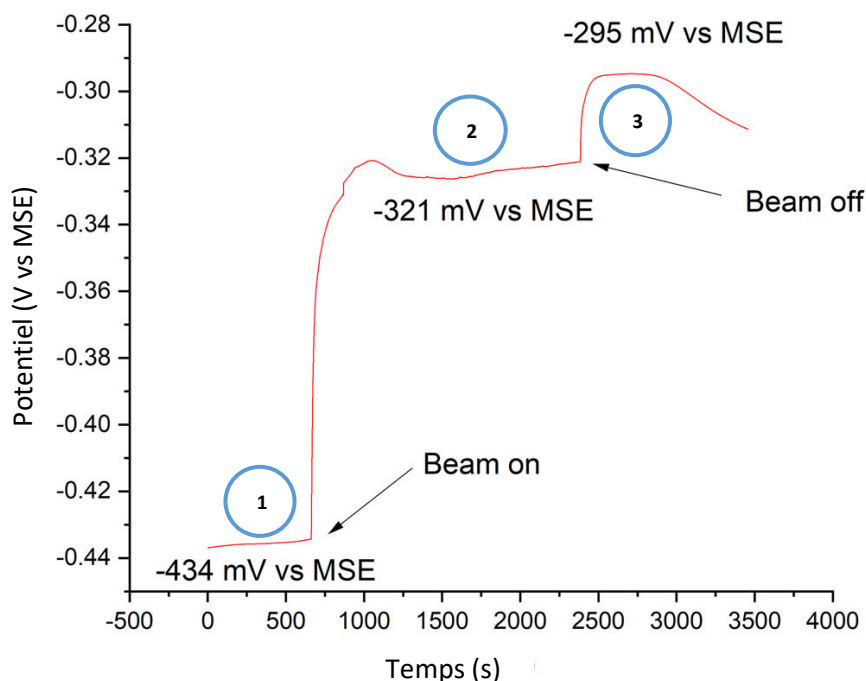


Figure III.1 : Evolution du potentiel libre d'un acier 316L durant une irradiation de protons de 15 MeV à un courant de 10 nA au cyclotron, « Beam on » est le moment où l'irradiation de protons débute et « Beam off » le moment où elle se termine

Les transitions de potentiel entre les plateaux consécutifs au démarrage et à l'arrêt de l'irradiation sont très rapides comparativement au temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire de potentiel par simple immersion (de l'ordre de 48h Figure II.15). Pour expliquer que ces transitoires coïncident avec le début et la fin de l'irradiation, deux hypothèses peuvent être émises. La première est que les transitions de potentiel coïncident avec l'apparition et la disparition des produits à vie courte de radiolyse de l'eau. Comme la génération des radicaux est stoppée dès l'arrêt du faisceau, il ne reste dans la solution que les produits de recombinaison stables ou métastables tels que H_2O_2 pour imposer leurs potentiels au système. La deuxième hypothèse est que les sauts de potentiel sont liés à des phénomènes physiques (électriques) engendrés par l'irradiation avec les particules chargées, le faisceau de protons pouvant être assimilé à un courant électrique, perturbant les mesures de potentiels. Ces deux hypothèses seront vérifiées plus loin dans ce chapitre.

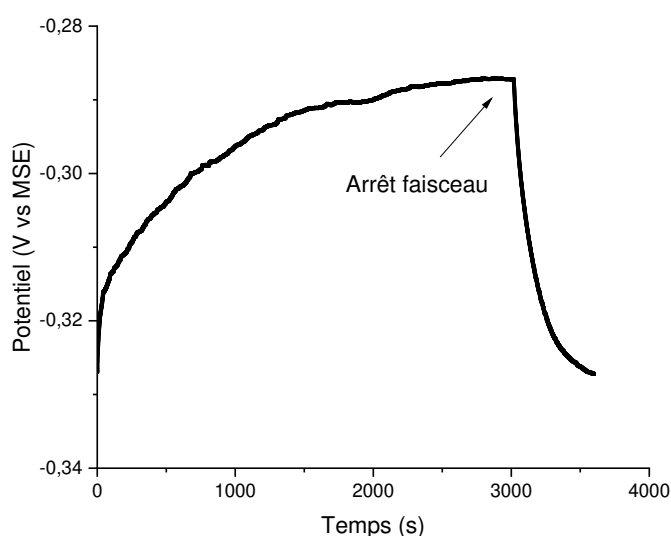


Figure III.2 : Chute immédiate de potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L après arrêt du faisceau

Toutefois, la température n'étant pas mesurée lors des expériences, on peut aussi supposer que des variations de température peuvent modifier les conditions de radiolyse et expliquer la variabilité de l'amplitude des sauts de potentiel.

En résumé, ces expériences semblent montrer que le potentiel évolue rapidement et de manière synchronisée avec l'allumage et l'arrêt du faisceau ce qui, compte tenu de la durée de vie limitée des espèces radicalaires ($< 1\mu s$), permet de postuler que ce sont ces espèces qui contrôlent le potentiel. Des simulations de cinétiques chimiques avec le logiciel CHEMSIMUL permettront d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats et elles seront présentées dans ce chapitre.

1.2 Evolution de la réactivité du système sous l'influence des espèces radiolytiques : Courbes de polarisation

Au paragraphe précédent, il a été montré que l'irradiation influe sur le potentiel de l'électrode d'acier 316L. Dans ce paragraphe seront présentées les expériences cherchant à déterminer quelles réactions peuvent se produire dans le système, et à quelle vitesse, dans différentes conditions expérimentales. Pour ce faire l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel imposé a été mesurée. Les courbes de polarisation obtenues permettent d'avoir une vue d'ensemble de la réactivité du système. Les densités de courants, caractéristiques des cinétiques, seront comparées avec et sans irradiation. Un plateau de courant, par exemple, indique généralement le déroulement d'une réaction limitée par la diffusion comme c'est le cas pour la diffusion d'espèces oxydantes et des cations métalliques au travers du film passif. En effet, le film passif à la surface de l'électrode ralentit les processus de migrations des espèces au travers de l'oxyde. Il limite de fait le courant de corrosion.

La Figure III.3 présente deux courbes de polarisation : une sans irradiation (noir) et l'autre sous irradiation (rouge). Elles ont été réalisées en balayant une gamme de potentiel de -1,5 V vs MSE à 1 V vs MSE à une vitesse de 1 mV par seconde. Le potentiel de corrosion déterminé pour la courbe de référence (noire) est de -730 mV vs MSE alors qu'il est de -330 mV vs MSE pour une immersion dans l'électrolyte durant 48h (voir mesures de potentiel libre après 48h d'immersion Figure II.15). La forme des courbes sans irradiation (appelée ici courbe de référence) et avec irradiation est identique (les points d'inflexions se trouvent aux mêmes potentiels et les pentes sont similaires) : mêmes bornes de potentiels pour le plateau entre 500 mV vs MSE et 600 mV vs MSE en zone anodique. Le domaine passif est borné entre -730 mV vs MSE et -280 mV vs MSE pour la courbe de référence et entre -373 mV vs MSE et -280 mV vs MSE pour la courbe sous irradiation. Le potentiel de corrosion a augmenté de 357 mV sous irradiation comparé à la courbe de référence. Ce saut de potentiel est supérieur d'un facteur 3 environ à celui observé Figure III.1. Cependant les courbes de polarisation de la Figure III.3 ne sont pas réalisées à l'équilibre. Les potentiels de corrosion sous irradiation obtenus à partir d'une courbe de polarisation ou de la mesure du potentiel libre à l'état stationnaire sont très proches (Figure III.3 : -373 mV vs MSE ; Figure III.1 : -321 mV vs MSE). Les densités de courant sous irradiation sont plus élevées, même dans le domaine passif, ce qui pourrait suggérer des courants d'entretien du film plus élevés, et donc des vitesses de corrosion plus élevées.

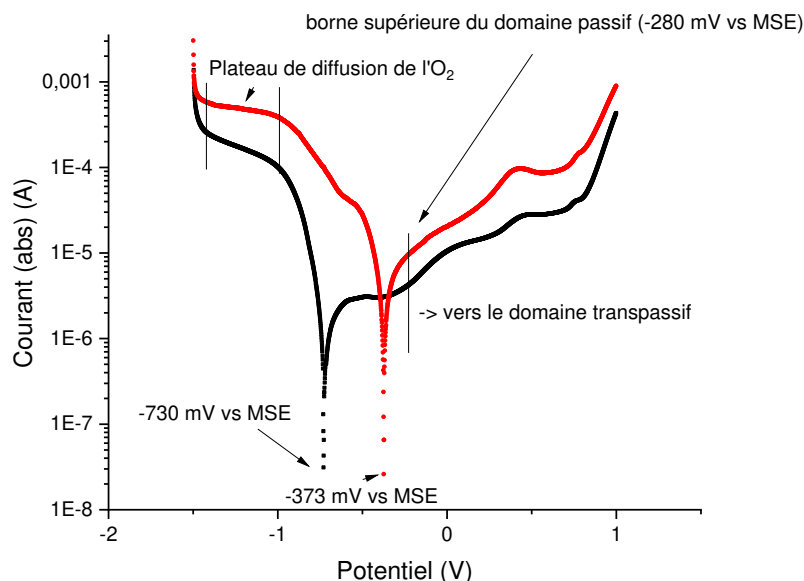
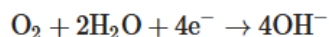


Figure III.3 Courbes de polarisation d'un acier 316L : Courbe de référence (noir) ; Courbe sous irradiation (rouge)

Rôle de l'oxygène dissous

Des plateaux de diffusion de l'oxygène dans le domaine cathodique sont observés sur la Figure III.3. En effet, des plateaux de courant sont observés entre -1,5 V vs MSE et -1 V vs MSE. Ils sont attribués à la limitation du courant par la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte vers l'électrode de travail selon la demi-réaction suivante (59) :



Équation III.1

La réduction de l'oxygène dissous dans la solution à la surface de l'électrode de travail génère un courant qui masque en partie le domaine passif. Pour s'en affranchir, un barbotage d'azote (gaz neutre) dans la solution a été réalisé afin de désaérer la solution. La Figure III.4 montre des courbes de polarisation réalisées avec ou sans irradiation, avec une solution désaérée ou non. Dans l'ordre croissant des potentiels de corrosion, les courbes suivantes sont présentées :

- La courbe bleue correspondant à une solution désaérée et non irradiée,
- La courbe noire correspondant à une solution aérée et non irradiée,
- La courbe verte correspondant à une solution désaérée mais irradiée,
- La courbe rouge correspondant à une solution aérée et irradiée.

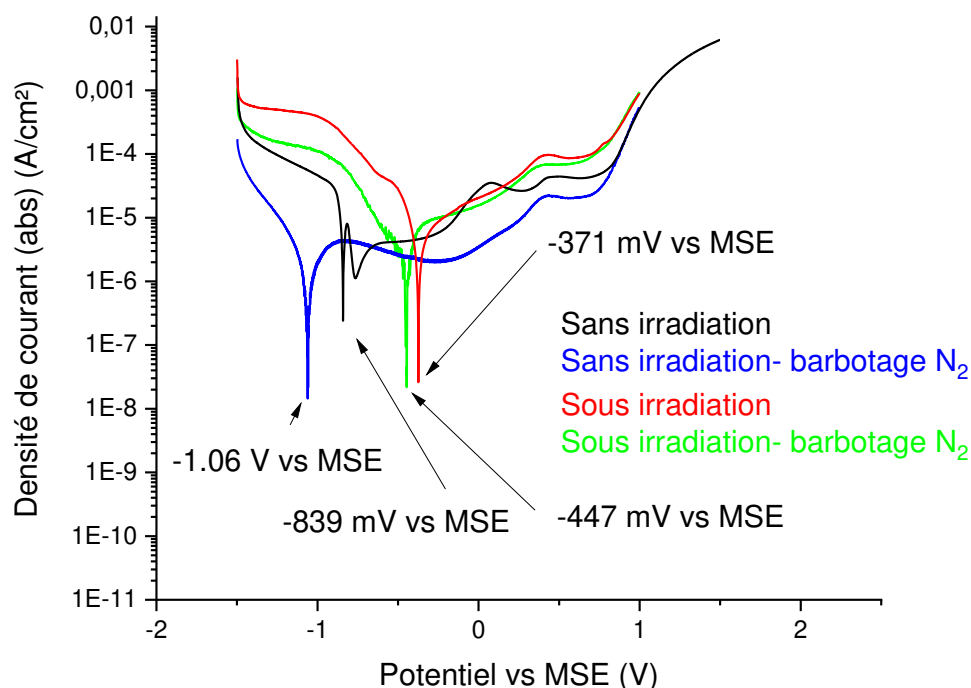


Figure III.4 : Courbes de polarisation d'un acier 316L : Courbe de référence (noir) ; Courbe de référence en milieu désaéré (marron) ; Courbe sous irradiation (rouge) ; Courbe sous irradiation en milieu désaéré (vert)

Les résultats obtenus sous irradiation montrent que la solution n'est pas totalement désaérée, même si la vague de réduction de l'oxygène est moins prononcée. En effet, la décomposition de H_2O_2 en H_2 et O_2 génère de l'oxygène en solution. La Figure III.4 montre que, plus il y a d'oxygène dissous dans la solution, plus le potentiel de corrosion est élevé. Il passe de -1,09 V vs MSE dans une solution désaérée hors irradiation (marron) à -839 mV vs MSE dans une solution aérée hors irradiation (noire), à -447 mV vs MSE dans une solution désaérée sous irradiation (verte) et enfin à -326 mV vs MSE pour une solution aérée sous irradiation (rouge). De plus, comme présenté sur la Figure III.3, les densités de courant sont plus élevées avec irradiation que sans. La Figure III.4 montre que c'est probablement le taux d'oxygène dissous qui pilote la densité de courant. Plus il y a d'oxygène dissous dans la solution, plus les densités de courant sont élevées. Enfin, la borne supérieure du domaine passif (avant de débiter le domaine transpassif) reste toujours identique à -280 mV vs MSE.

A partir des Figure III.3 et Figure III.4, l'hypothèse peut être faite que le principal effet de l'irradiation de la solution avec des protons est la production de radicaux et espèces oxydantes qui conduisent à une augmentation du potentiel de corrosion et des densités de courant, les bornes du domaine passif restant identiques. Les valeurs du potentiel de corrosion sont donc modifiées par l'irradiation, mais restent comprises entre les bornes du domaine passif.

1.3 Influence de l'énergie des protons incidents sur le potentiel de corrosion

Le Van de Graaff 4 MV, permet de modifier l'énergie incidente des protons plus facilement que le cyclotron du CEMHTI. Modifier l'énergie incidente des protons permet de changer la distance entre le pic de Bragg (pic de dépôt d'énergie et de production de radicaux) et l'interface acier-solution. Les radicaux produits dans la trace de l'ion incident ayant une durée de vie très courte, ils ne diffusent que sur une distance très limitée. En théorie, plus le pic de Bragg est éloigné de l'interface, plus la distance à parcourir par les radicaux pour atteindre l'interface est grande. A flux constant, de plus grandes distances de diffusion entraînent une concentration de radicaux à l'interface plus faible, ce qui tendrait ainsi à réduire le potentiel de corrosion. Pour vérifier cette hypothèse, différentes énergies de protons ont été utilisées, afin de modifier la distance entre le pic de Bragg et l'interface solide-liquide. Toutefois, la tension d'accélération étant limitée à 3 MV, l'épaisseur de l'échantillon a été fixée à 30 μm afin que le faisceau de protons puisse traverser la feuille d'acier.

Les énergies du faisceau de protons ont été choisies à partir des simulations SRIM (34) pour un système composé de la feuille d'acier 316L de 30 μm d'épaisseur (de masse volumique de 7,96 g/cm^3) suivie de 30 à 40 μm d'eau pure.

La Figure III.5 montre, pour cinq énergies incidentes : 2 MeV (a), 2,6 MeV (b), 2,7 MeV (c), 2,8 MeV (d) et 3 MeV (e), les évolutions d'une part de l'énergie cinétique des protons (en rouge) et d'autre part du TEL (en noir) de protons, tous deux en fonction des épaisseurs d'acier puis d'eau traversées. Cette figure indique qu'à 2 MeV (Figure III.5 a), les protons s'arrêtent dans l'acier à une distance de 11,5 μm de l'interface. Cette énergie constitue donc un excellent témoin de l'effet intrinsèque d'une irradiation protons sur le potentiel libre de l'acier. 2,6 MeV (Figure III.5 b) est une énergie seuil au-delà de laquelle les protons traversent l'acier (l'énergie cinétique des protons devient nulle à l'interface solide/liquide) et peuvent générer la radiolyse de l'eau. Les énergies de 2,8 MeV et 3 MeV quant à elles permettent de placer le pic de Bragg (flèches bleues sur la Figure III.5 d et e) dans l'eau à une distance de 5,8 et 20,8 μm de l'interface respectivement. Notons que le pic de Bragg n'est bien séparé de l'interface qu'à partir de l'énergie de 3 MeV.

Sauf mention particulière, dans ce paragraphe, le courant de faisceau sera toujours de 10 nA et le spot du faisceau un disque de 8 mm de diamètre afin de reproduire les conditions d'irradiation utilisées sur le cyclotron du CEMHTI à Orléans.

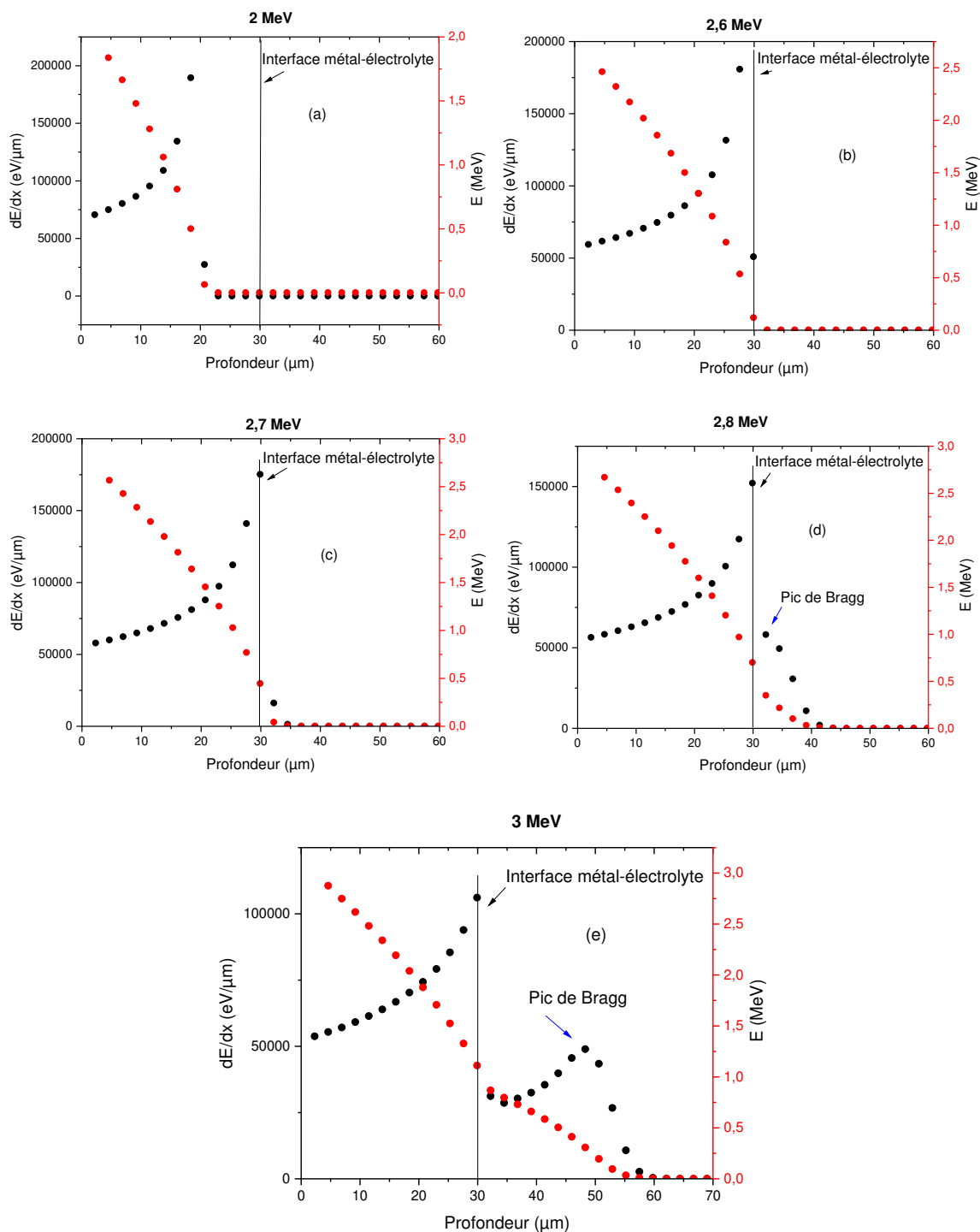


Figure III.5 : Simulation SRIM de l'énergie et du pouvoir d'arrêt dans un système composé d'une feuille d'acier 316L de 30 µm d'épaisseur suivie de 30 µm d'eau pour des protons de différentes énergies : a) 2 MeV ; b) 2,6 MeV ; c) 2,7 MeV ; d) 2,8 MeV e) 3 MeV (34)

Le Tableau III.1 résume l'évolution du parcours moyen et de la distance à l'interface des protons en fonction de leur énergie incidente :

Energie incidente (MeV)	Parcours moyen des protons dans la solution (μm)	Distance moyenne à l'interface métal électrolyte des protons au bout de leur parcours (μm)
2	18,5	-11,5
2,2	21,5	-8,5
2,4	24,6	-5,4
2,6	27,9	-2,1
2,7	31,9	1,9
2,8	35,8	5,8
3,0	50,8	20,8

Tableau III.1 : Evolution du parcours moyen et de la distance à l'interface de protons traversant une feuille d'acier de 30 μm en fonction de leur énergie incidente

Toutes les énergies présentées dans le Tableau III.1 ne sont pas représentées sur la Figure III.5. Pour des énergies inférieures à 2,7 MeV les protons ne traversent pas la feuille d'acier avec une frontière entre 2,6 et 2,7 MeV. Cette énergie limite est cependant soumise à l'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon, qui d'après le fournisseur est de +/- 4,5 μm .

a. Effet de la durée d'irradiation sur le potentiel libre de l'acier 316L

Tout d'abord, la valeur des sauts de potentiel obtenue sous irradiation pour des temps d'irradiation variant de 10 minutes à 1 heure a été vérifiée. La Figure III.6 a) présente différents sauts de potentiel pour des protons d'une énergie de 2,7 MeV correspondant à une distance théorique à l'interface du pic de Bragg de 1,9 μm . Toutes les mesures ont été réalisées en changeant systématiquement l'échantillon ainsi que la solution de Na_2SO_4 entre chaque irradiation. La solution était agitée à l'aide d'un moteur monté sur la cellule. La courbe verte a été réalisée sans agitation afin d'observer un effet éventuel de la diffusion des espèces radiolytiques vers l'interface. Les courbes bleues et la courbe verte correspondent à une durée d'irradiation d'une heure tandis que la courbe rouge correspond à une irradiation de 30 minutes et la noire à une durée encore inférieure (10 minutes). Les potentiels atteints sous irradiation sont résumés Tableau III.2.

La valeur du potentiel atteint sous irradiation est répétable (potentiel variant de -263 mV vs MSE à -228 mV vs MSE), comme en témoigne la Figure III.6 b). Il n'y a pas de saut de potentiel secondaire à l'arrêt du faisceau, les potentiels chutant immédiatement pour atteindre de nouveaux états

stationnaires dont les valeurs de potentiel semblent proches (50 mV d'écart entre la valeur maximale et minimale pour une moyenne de -291 mV vs MSE).

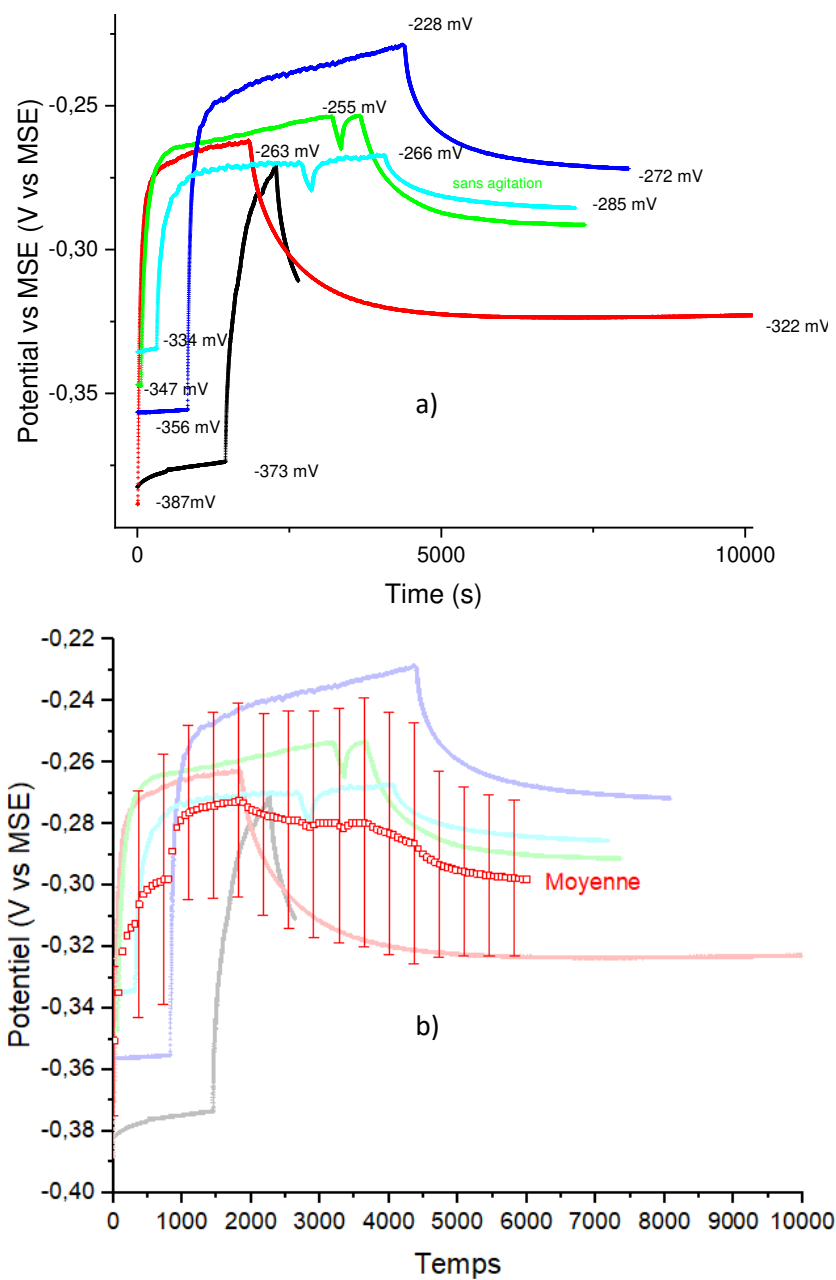


Figure III.6 : a) Evolution du potentiel libre d'une feuille d'acier 316L d'épaisseur 30 µm en fonction du temps pour des irradiations de protons de 2,8 MeV : 30 min d'irradiation (rouge, noire) ; 1h d'irradiation (bleues ; verte) ; solution agitée (sauf verte) ; b) Représentation de la moyenne et de l'écart type des courbes de la Figure III.6 a)

Conditions d'irradiation	Potentiel avant irradiation (mV vs MSE)	Potentiel durant l'irradiation (mV vs MSE)	Potentiel après irradiation (mV vs MSE)	Dose déposée dans la solution (Gy)
10 min- (noire)	-373	-263	-	53,6
30 min- (rouge)	-387	-293	-322	161
1 h – sans agitation- (verte)	-347	-255	-285	322
1 h-(Bleue cyan)	-334	-266	-285	322
1 h-(Bleue marine)	-356	-288	-272	322

Tableau III.2 : Résumé des potentiels atteints Figure III.6 et des doses déposées dans la solution

Pour une énergie donnée (ici 2,7 MeV) et des durées d'irradiation différentes, le potentiel atteint sous irradiation reste le même. Aucun effet de dose n'est observé (pour des doses comprises entre 53,6 Gy et 322 Gy calculées grâce à l'Équation II.3) sur ce potentiel. La présence, ou non, de l'agitation de la solution n'a pas non plus d'effet. Enfin, le fait qu'aucun plateau de potentiel à l'arrêt de l'irradiation n'ait été observé indiquerait l'absence de produits de recombinaisons, ou leur présence en trop faibles concentrations, selon notre hypothèse faite au paragraphe 1.1.

La valeur du potentiel atteint pour une énergie donnée est répétable, l'influence de la distance du pic de Bragg à l'interface va pouvoir être étudiée.

b. *Influence de la distance du pic Bragg à l'interface*

La Figure III. présente l'évolution du potentiel libre sous irradiation pour une énergie de protons variant entre 2 à 3 MeV. Les résultats peuvent être divisés en deux groupes. Ceux pour lesquels l'énergie des protons est suffisante pour traverser la feuille d'acier : 3 MeV ; 2,8 MeV et 2,7 MeV correspondant respectivement aux parcours moyens de 20,8 ; 5,8 et 1,9 μm dans l'eau. Ceux pour lesquels l'énergie des protons est insuffisante pour traverser la feuille d'acier et donc pour lesquels la radiolyse de l'eau n'a pas lieu : 2 MeV et 2,2 MeV. Les distances calculées par SRIM entre les profondeurs moyennes d'implantation des protons et l'interface acier-solution sont respectivement égales à 11,5 et 8,5 μm (Tableau III.1). Toutes les mesures ont été réalisées avec agitation et pour des irradiations de 1h, à l'exception de celle à 3 MeV qui n'a duré que 30 minutes (pour rappel, les résultats du paragraphe précédent ont montré que la dose déposée n'avait pas d'influence sur la valeur du potentiel atteint).

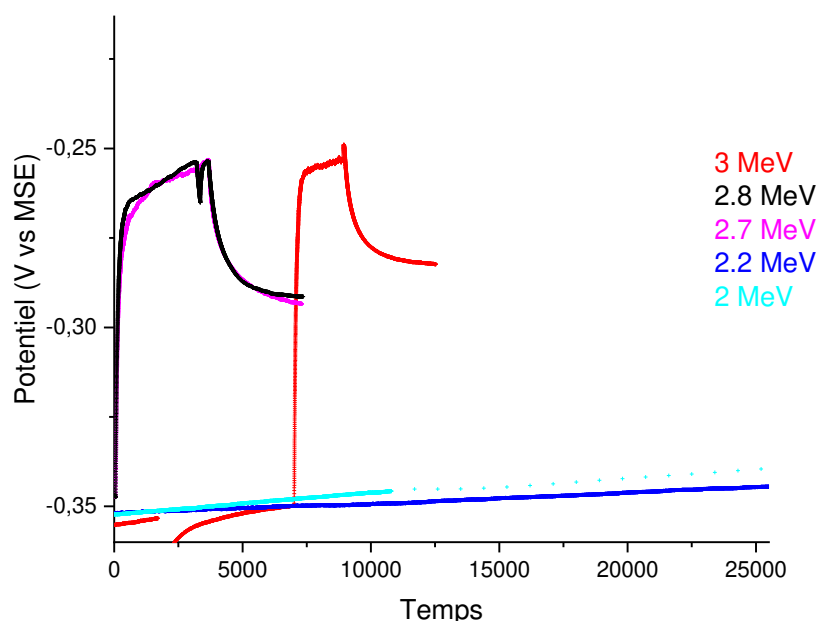


Figure III. Evolution du potentiel libre d'une feuille de 316L de 30 µm en fonction du temps pour différentes énergies (2 ; 2,2 ; 2,7 ; 2,8 ; 3 MeV). Les barres d'erreurs de la Figure III.6 ne sont pas reproduites ici

Les résultats présentés sur la Figure III. montrent que les potentiels du plateau pour des énergies de 3, 2,8 et 2,7 MeV sont très proches, compris entre -263 et -288 mV vs MSE. Pour les énergies de 2,2 et 2 MeV, aucun saut de potentiel n'est observé et le potentiel reste inchangé autour de -350 mV vs MSE. Ce dernier résultat montre que l'irradiation seule de l'acier n'induit pas de modification du potentiel, qui aurait pu être due à l'implantation d'espèces chargées dans le métal. Il confirme aussi que ce sont les espèces radiolytiques formées qui sont responsables des modifications de potentiel et de densités de courants observées à la surface de l'électrode d'acier 316L.

Le résultat intéressant est que le potentiel du plateau ne dépend pas de la distance entre le pic de Bragg et l'interface solide-liquide. Il est donc possible que ce soient les espèces radiolytiques formées à l'interface qui contrôlent le potentiel. Parmi elles, certaines pourraient avoir pour origine la radiolyse des molécules d'eau piégées dans le film passif (Figure I.10). Si les espèces qui contrôlent le potentiel sont celles produites directement à l'interface, même les espèces aux durées de vie les plus courtes peuvent modifier le potentiel, comme par exemple le radical H_2O^+ qui est l'espèce radiolytique la plus oxydante (28).

En résumé, ces résultats montrent que le potentiel du plateau semble dépendre uniquement de la concentration des produits de radiolyse à l'interface solide-liquide.

1.4 Effets de l'irradiation avec des protons d'énergies croissantes sur le potentiel libre

En réacteur, le flux d'irradiation n'est pas constant. Il varie en fonction de la puissance demandée par le réseau. Afin de tenter d'étudier l'effet d'une variation du flux sur le potentiel libre, un même échantillon a été irradié à différentes énergies et de manière consécutive, sans changer la solution

entre chaque irradiation. Le potentiel libre a été mesuré de manière continue lors d'irradiations de 20 minutes pour chaque énergie choisie. Ces énergies sont 2,2 ; 2,4 ; 2,6 et 2,7 MeV (l'expérience pour cette dernière énergie a été répétée deux fois consécutivement). Il a été choisi de procéder par énergie croissante et dose croissante.

La Figure III.7 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps durant ces irradiations consécutives. Comme précisé dans le paragraphe précédent, les protons d'énergie cinétique inférieure à 2,8 MeV ne traversent pas la feuille d'acier. Cependant, des sauts de potentiel sont observés pour les énergies de 2,4 et 2,6 MeV (bien que faible pour 2,4 MeV. Comme souligné précédemment, l'incertitude sur l'épaisseur des échantillons d'acier ($30 \pm 4,5 \mu\text{m}$) peut conduire à un échantillon plus fin qu'attendu et permettre que des protons traversent la feuille d'acier et génèrent des radicaux. Il est également possible que les protons, s'arrêtant très près de l'interface, modifient le potentiel par augmentation de la température à l'interface lorsqu'ils déposent leur énergie. Enfin, un léger saut de potentiel est systématiquement observé à l'arrêt du faisceau, excepté lors des irradiations à 2,2 MeV et à 2,4 MeV. De plus, l'amplitude de ce saut semble augmenter au fur et à mesure des irradiations.

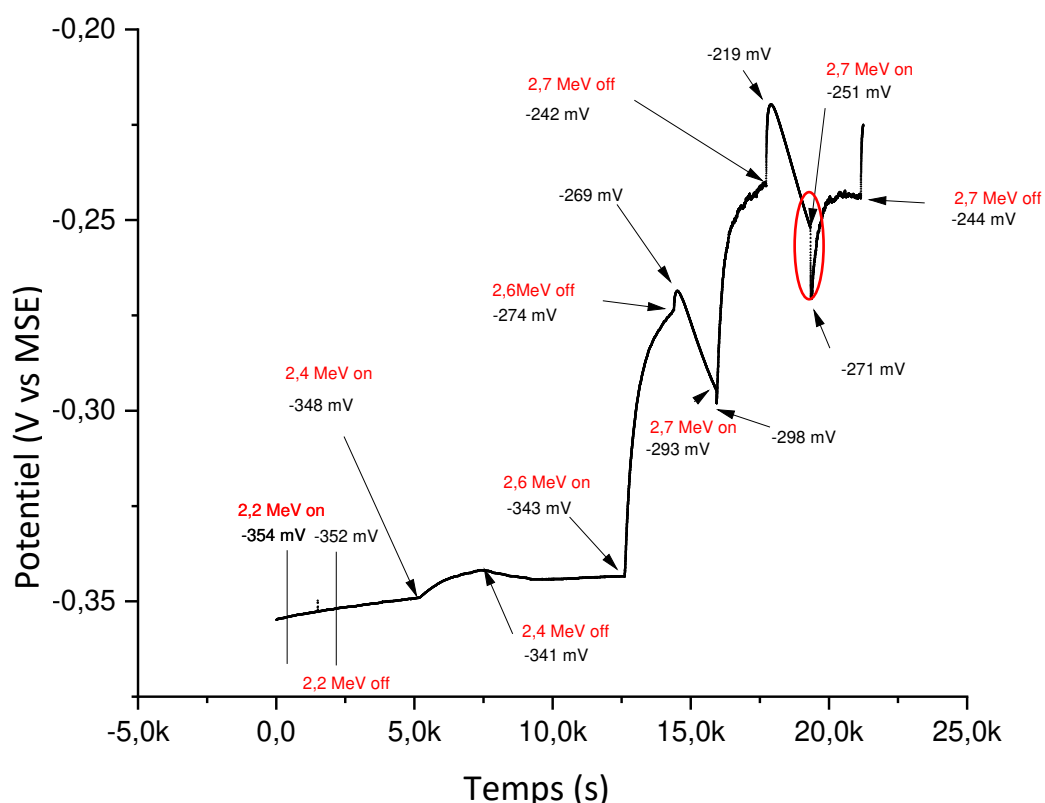


Figure III.7 : Evolution du potentiel libre d'une feuille d'acier 316L 30 μm pour différentes énergies (2,2 ; 2,4 ; 2,6 ; 2,7 MeV) sans changer l'échantillon ou la solution entre chaque irradiation

Ces expériences montrent qu'après un saut de potentiel à l'arrêt du faisceau, le potentiel chute lentement. Si le faisceau est à nouveau mis en marche avant que le potentiel ne se stabilise, une chute rapide du potentiel est observée (entourée en rouge sur la Figure III.7) avant d'augmenter à nouveau et tendre vers un plateau de potentiel sous irradiation. Ce comportement n'a jamais été observé durant des irradiations uniques, ce qui suggère que l'historique des irradiations précédentes est

important. Dans la mesure où les défauts créés dans la feuille sont négligeables (de l'ordre de $2,8 \times 10^{-6}$ dpa maximum pour des protons de 2,7 MeV et une fluence de $1,2 \times 10^{12}$ ion.cm⁻² : irradiation de vingt minutes avec un courant de faisceau de 10 nA), seuls les produits de recombinaisons dont la durée de vie est suffisamment longue (H₂O₂, par exemple) peuvent jouer un rôle. Pour rappel, les équilibres des réactions radicalaires sont très sensibles aux changements de conditions initiales de par un nombre élevé de réactions possibles entre radicaux ainsi que par leurs constantes de vitesse élevées (de l'ordre de $0,5 \times 10^{10}$ à 2×10^{10} mol⁻¹.dm³.s⁻¹ (26)). Il est donc raisonnable de faire l'hypothèse que les produits de recombinaisons moléculaires issus des précédentes irradiations, et encore présents dans la solution au début de l'irradiation suivante, modifient l'état chimique initial du système. Les résultats indiquent que le potentiel de l'électrode d'acier augmente pour chaque irradiation successive, ce qui peut probablement être attribué à une augmentation de la concentration de radicaux oxydants. Alternativement, il est possible que le potentiel soit contrôlé par un autre couple red/ox possédant un potentiel standard encore plus élevé que celui dominant pour l'irradiation précédente. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'introduire différentes concentrations d'H₂O₂ dans la solution avant irradiation. Si cette hypothèse est correcte, le potentiel final devrait dépendre de la concentration d'H₂O₂ initiale. Ces expériences d'ajout d'H₂O₂ avant irradiation n'ont pas pu être réalisées au vu du temps d'accès aux accélérateurs limité.

Cette expérience met donc en évidence le rôle de la composition chimique initiale de la solution radiolysée pour expliquer le potentiel final atteint.

2 Quantification et identification des radicaux formés

Afin de mieux comprendre l'effet des espèces radiolytiques sur le potentiel de corrosion, il est nécessaire de les quantifier. Cette tâche est rendue difficile par leur courte durée de vie. Il est cependant possible d'utiliser des capteurs de radicaux (appelés *scavengers* en anglais) (par exemple (60)), espèces qui réagissent de manière préférentielle, rapide et spécifique avec une espèce radicalaire donnée. L'objectif de cet ajout de molécules réactives est de produire des espèces de durée de vie plus longue et de réaliser ainsi un dosage indirect de l'espèce radicalaire voulue. Cette méthode connue présente l'inconvénient de modifier les équilibres des réactions entre radicaux et donc de fausser les équilibres finaux (60). Toutefois, ces expériences n'étaient pas prioritaires pour cette thèse durant le temps de faisceau obtenu via le réseau EMIR&A et n'ont pas été réalisées.

Afin de quantifier les radicaux produits lors des irradiations, plusieurs simulations successives ont été faites. Tout d'abord le pouvoir d'arrêt de la solution a été calculé grâce à SRIM (34) afin d'estimer l'énergie déposée dans la solution. Les rendements radiolytiques ont alors été calculés en fonction du transfert d'énergie linéique (TEL) pour différentes espèces à l'aide de données bibliographiques (35). Ces rendements radicalaires ont ensuite été utilisés conjointement avec les constantes de vitesses des réactions radicalaires, obtenus dans la bibliographie, pour simuler l'état d'équilibre obtenu à l'aide du logiciel CHEMSIMUL (61).

CHEMSIMUL est un logiciel de résolution d'équations différentielles appliqué à la simulation de cinétique chimique de systèmes homogènes et développé au sein de l'université technique du Danemark (DTU) (61). Ce logiciel est capable de prendre en compte un nombre théoriquement illimité d'équations chimiques. A partir des constantes cinétiques de ces équations, de leurs énergies

d'activation et des concentrations initiales des espèces en solution, il est possible de calculer l'évolution en fonction du temps de la concentration de toutes les espèces incluses dans la liste d'équations issue de la bibliographie. CHEMSIMUL permet également de faire varier certains paramètres de calcul d'un pas à un autre de la simulation. Il est, par exemple, possible de faire varier les constantes de réactions en fonction de la température (qui peut elle-même être modifiée durant la simulation) dans le système suivant la loi d'Arrhenius (Équation III.2) :

$$k = A. \exp \frac{-E_a}{RT}$$

Équation III.2

Avec :

- k : Coefficient de vitesse (pour une réaction d'ordre x, il s'exprimera en $\text{mol}^{1-x} \cdot \text{L}^x \cdot \text{s}^{-1}$)
- A : Facteur de fréquence (unité uniforme à k)
- E_a : Energie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : Constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
- T : Température (K)

Enfin, CHEMSIMUL est capable de simuler la production de radicaux à partir des rendements radicalaires, de la durée d'irradiation et de la dose totale déposée. Ces paramètres sont spécifiés par l'utilisateur. Pour cette thèse, l'inconvénient majeur de CHEMSIMUL est qu'il considère que tout le système simulé est homogène. Il ne prend donc pas en compte des phénomènes comme la migration des espèces ou l'hétérogénéité de la production des espèces radicalaires durant les étapes physiques et physico-chimiques de la radiolyse.

En résumé, cette méthode en trois étapes (détermination de l'énergie déposée et des pouvoirs d'arrêt, calcul des rendements radicalaires, simulation de l'évolution des concentrations de radicaux durant l'irradiation) permet d'obtenir l'évolution des concentrations de diverses espèces radicalaires durant une irradiation. Cependant, elle implique de faire de nombreuses hypothèses concernant la composition et la température de la solution radiolysée, ou encore de supposer que les réactions radicalaires se déroulent de manière homogène dans un volume donné (contrainte imposée par CHEMSIMUL) ce qui n'est pas le cas dans la réalité (11). Afin de vérifier ces hypothèses sur les rendements radicalaires, pouvoir d'arrêt et réactions possibles, la quantité d' H_2O_2 , espèce moléculaire métastable, prédite par la simulation sera comparée à celle obtenue par des dosages réalisés après irradiation.

2.1 Simulation du pouvoir d'arrêt grâce à SRIM

Au vu des résultats du paragraphe 1.3.b qui indiquent que les radicaux générés à l'interface acier-solution ont une importance majeure dans le contrôle du potentiel de corrosion, il a été choisi de simuler la radiolyse dans des conditions proches de nos conditions à l'interface. Pour ce faire, une simulation SRIM du pouvoir d'arrêt de protons de 5,29 MeV (énergie des protons émergeant dans la solution au cyclotron d'Orléans) a été réalisée. A cette énergie, le TEL est de $12,4 \text{ keV}/\mu\text{m}$. C'est cette valeur qui sera utilisée afin de calculer les rendements radiolytiques.

2.2 Calcul des rendements radiolytiques en utilisant des données bibliographiques

Les rendements radiolytiques $g(X)$ des espèces radiolytiques X ont été calculés à l'aide d'ajustements polynomiaux de l'évolution de $g(X)$ en fonction du TEL, à partir des données de la bibliographie par A.J. Elliot *et al.* (35). Les relations présentées dans le Tableau III.3, valables pour des protons d'énergies incidentes comprises entre 0,2 MeV et 11 MeV, sont fonction du TEL.

Rendement radiolytique g	Formule des rendements radiolytiques en fonction du TEL dans de l'eau pure à 25 °C pour des protons d'énergie incidente comprise entre 0,2 et 11 MeV ($L = \text{Log}_{10}(\text{TEL})$)	g calculé (espèces/100 eV) pour un TEL de 12,4 eV/nm
$g(e_{aq}^-)$	$2,429 - 0,647 L - 0,311 L^2 + 2,726 \times 10^{-2} L^3 + 2,241 \times 10^{-2} L^4$	1,63
$g(H_2)$	$0,435 + 9,401 \times 10^{-2} L + 9,962 \times 10^{-2} L^2 - 5,794 \times 10^{-3} L^3$	0,593
$g(H)$	$0,583 + 3,924 \times 10^{-3} L + 1,959 \times 10^{-2} L^2 - 3,773 \times 10^{-3} L^3 - 2,351 \times 10^{-2} L^4$	0,584
$g(OH)$	$2,605 - 0,608 L - 0,440 L^2 + 0,123 L^3$	1,80
$g(H_2O_2)$	$0,675 + 0,135 L - 1,221 \times 10^{-2} L^2$	0,785
$g(HO_2/O_2^-)$	$2,415 \times 10^{-2} + 7,237 \times 10^{-3} L - 2,246 \times 10^{-3} L^2 - 6,382 \times 10^{-3} L^3 + 4,778 \times 10^{-3} L^4$	0,0273

Tableau III.3 : Formules permettant d'ajuster l'évolution des rendements radiolytiques primaires à 25 °C dans de l'eau pure en fonction du TEL (35)

Ces rendements radiolytiques calculés seront utilisés pour calculer le débit de production de ces espèces par radiolyse dans CHEMSIMUL.

2.3 Simulation des cinétiques globales de la radiolyse grâce à CHEMSIMUL

2.3.1 Choix des paramètres d'entrée de CHEMSIMUL

Les réactions radiolytiques possibles ainsi que les coefficients de vitesse k et leurs formulations ont été listées par Meghann Fucina lors de son stage de master 1 en mai 2019. Elle a ainsi défini puis validé le modèle utilisé lors des simulations CHEMSIMUL à partir de sa revue bibliographique (35) (62) (63) (64). La liste des 44 réactions et des 23 expressions de coefficient de vitesse choisies est présentée dans l'annexe 1.

Comme expliqué dans le paragraphe 1.3, c'est la production de radicaux directement à l'interface solide-liquide qui est simulée. Les paramètres d'entrée correspondent à la configuration utilisée au cyclotron. Le volume irradié considéré est donc celui d'un cylindre de diamètre de base 8 mm (surface

du faisceau obtenue par collimation) et de hauteur 1 μm (afin de ne prendre en compte que le voisinage de l'interface). La simulation est réalisée dans de l'eau pure à une température de 25°C et à un pH de 6,8 (défini par la concentration initiale d'ions H^+ et OH^-). Une irradiation d'une durée de 150s est simulée afin de pouvoir observer d'éventuels transitoires de concentration au début de l'irradiation. Les paramètres d'irradiation considérés sont résumés dans le Tableau III.4 :

Energie déposée par ion dans le volume considéré	12,4 keV
Durée d'irradiation	150 s
Courant de faisceau	10 nA
Masse d'eau irradiée	$5,03 \times 10^{-8}$ kg
Dose déposée dans le volume de solution considéré	8,89 MGy

Tableau III.4 : Paramètres d'irradiation choisis pour la simulation

Seules sont nécessaires à CHEMSIMUL la dose déposée et la durée d'irradiation. Le logiciel divise ensuite la dose totale par la durée d'irradiation et simule un débit de dose constant. Les rendements radiolytiques utilisés sont ceux définis dans le Tableau III.3. La dose est calculée mathématiquement très élevée car la masse de solution considérée est négligeable devant les 50 mL de solution.

Il est important de préciser les limites de cette simulation qui ne permet pas de décrire les interactions avec la surface de l'échantillon d'acier, et en particulier avec la couche d'oxyde du film passif. Il est par exemple connu que le rendement de production de certaines espèces radiolytiques est modifié à l'interface avec des oxydes, comme H_2 (26) ou le radical hydroxyle (65). Pour décrire ces interactions, il faudrait connaître l'ensemble des réactions qui se produisent entre les espèces en solution et les espèces solides à la surface ainsi que les coefficients de vitesses et énergies d'activation associées. Les concentrations par simulation obtenues ne sont en aucun cas représentatives des concentrations réelles au vu du volume global de la solution. Pour améliorer la représentativité de la simulation, il faudrait être capable de formaliser les processus de diffusion à l'aide des équations d'échange ainsi que les échanges gazeux avec l'atmosphère grâce à la loi de Dalton et convertir les pressions partielles de chaque gaz en concentration molaire à l'aide de la loi de Henry. Cependant, la simulation permet d'estimer globalement la quantité de radicaux présents à l'interface et potentiellement dans le film passif car le transfert d'énergie à l'interface est proche (géométriquement) de celui dans le film passif. En effet, juste après la mise à nu de la surface du métal, le film passif ne sera pas encore complètement densifié et donc hydraté.

2.3.2 Résultats de la simulation

Les résultats des simulations vont maintenant être présentés. Il est important de rappeler que dans la cellule de tribocorrosion sous irradiation, la cuve contenant la solution est exposée à l'air libre. Les espèces gazeuses, comme H_2 et O_2 , sont donc à l'équilibre avec l'air et s'évacuent sous forme de bulles au fur et à mesure de leur production, en particulier sous l'effet de l'agitation. Ce n'est pas le cas dans notre simulation qui considère un système fermé, isolé de son environnement en l'absence d'équations d'échanges. Notre simulation suppose donc que les espèces gazeuses s'accumulent.

La Figure III.8 montre l'évolution de la concentration de trois espèces moléculaires, issues de la recombinaison des radicaux, en fonction du temps et ce pour une irradiation de 150 secondes. La concentration de H_2O_2 est en rouge, de H_2 en vert et d' O_2 en bleu. Ces concentrations de H_2 , H_2O_2 et O_2 (Figure III.8) semblent augmenter de manière monotone durant toute la durée de l'irradiation.

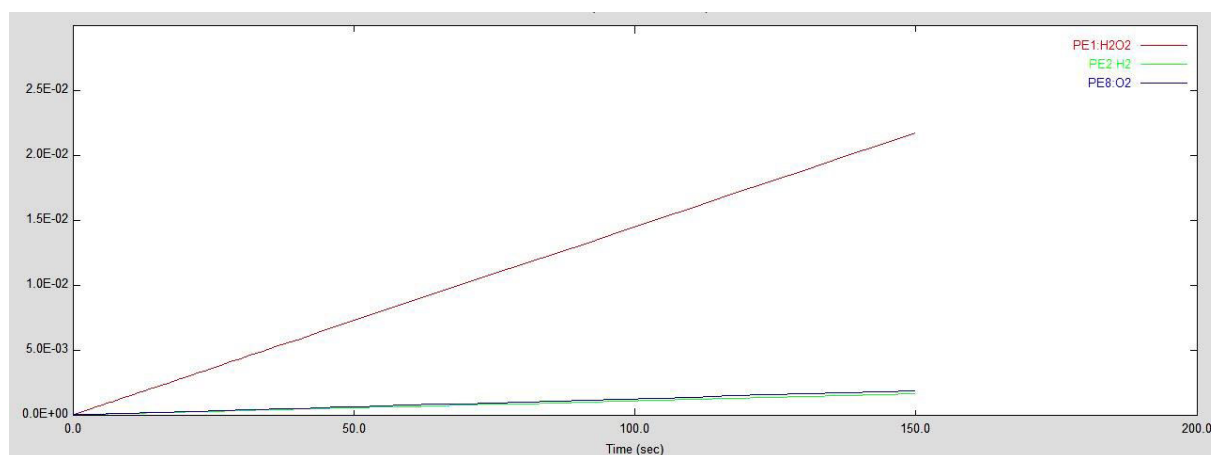


Figure III.8 : Evolution de la concentration des espèces moléculaires en fonction du temps pour une heure d'irradiation : H_2O_2 (rouge) ; H_2 (vert) ; O_2 (bleu)

Les vitesses d'augmentation des concentrations d' H_2 et d' O_2 (vert et bleu Figure III.8) semblent être identiques, les courbes sont presque superposées. Cela peut s'expliquer car le système simulé est un système fermé et cette augmentation peut donc être attribuée à une simple accumulation de ces espèces gazeuses. La concentration en H_2O_2 , en revanche, augmente à une vitesse bien plus importante et est égale à $1 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A l'interface il y a production constante d' H_2 (inhibiteur de radiolyse), d' O_2 ainsi que de l' H_2O_2 .

Les Figure III.9 à Figure III.11 décrivent l'évolution des concentrations de plusieurs espèces radicalaires ($\text{OH}^\cdot$; $\text{H}^\cdot$; $\text{O}_2^\cdot^-$; $\text{HO}_2^\cdot$) pour une irradiation d'une durée totale de 150 secondes. Sur la Figure III.9, après avoir atteint un maximum (entouré en rouge) après 70 ms d'irradiation, les concentrations des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$: vert) et hydrogène ($\text{H}^\cdot$: rose) semblent diminuer de manière monotone et à des vitesses similaires. Seules les six premières secondes d'irradiation sont volontairement représentées afin d'observer le pic initial.

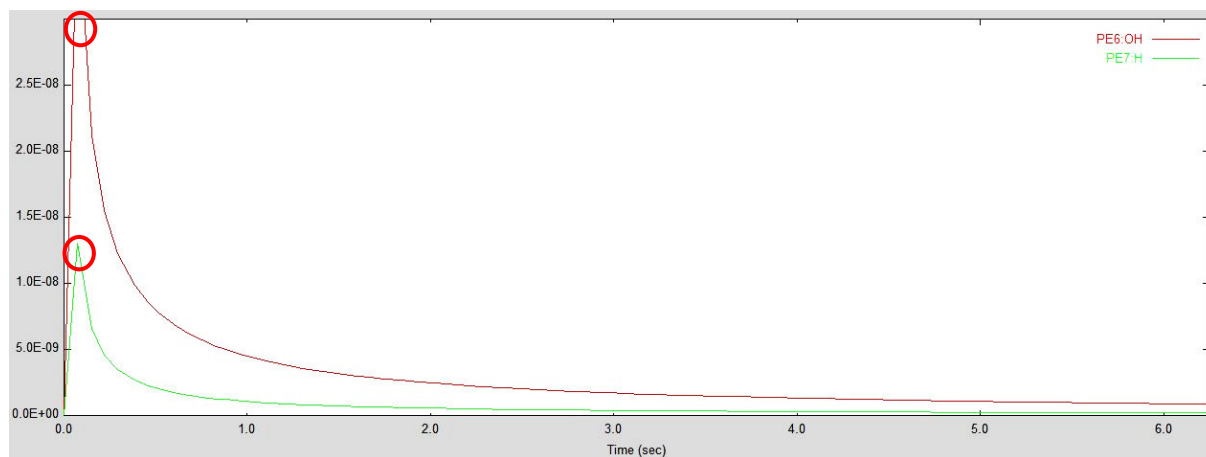


Figure III.9 : Evolution de la concentration des radicaux $\text{H}^\cdot$ (rose) et $\text{OH}^\cdot$ (Vert) en fonction du temps pour 150 secondes d'irradiation (zoom sur les 6 premières seconde)

La diminution continue consécutive au pic de concentration des radicaux hydroxyles et hydrogène à 70 ms peut être potentiellement attribuée à l'accumulation continue d' H_2 (Figure III.8) qui est un inhibiteur de radiolyse (0.a).

La concentration des ions superoxydes ($\text{O}_2^\cdot^-$) (Figure III.10) semble augmenter de manière rapide avant d'atteindre un plateau après vingt secondes d'irradiation. La concentration durant le plateau est d'un ordre de grandeur supérieure à celle du pic de concentration d' $\text{H}^\cdot$ et $\text{OH}^\cdot$ (Figure III.9).

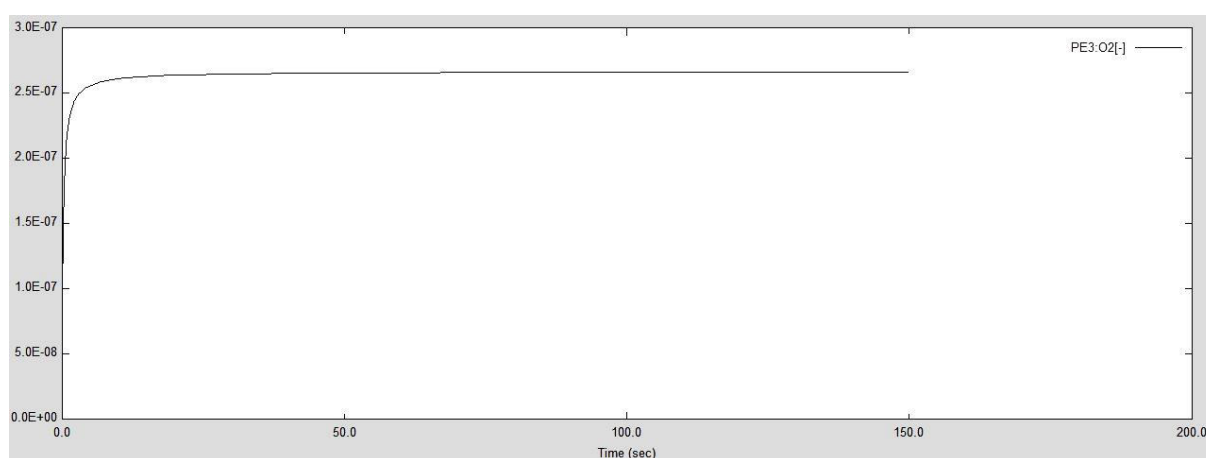


Figure III.10 : Evolution de la concentration du radical superoxyde en fonction du temps pour une heure d'irradiation

La concentration constante de l'ion superoxyde permet de garantir une présence constante d'une grande quantité d'espèces oxydantes à la surface de l'électrode.

L'évolution de la concentration des radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\cdot$) est présentée sur la Figure III.11. Elle augmente de manière monotone en fonction du temps. La concentration maximum obtenue est cependant inférieure de six ordres de grandeur à celle des ions superoxydes.

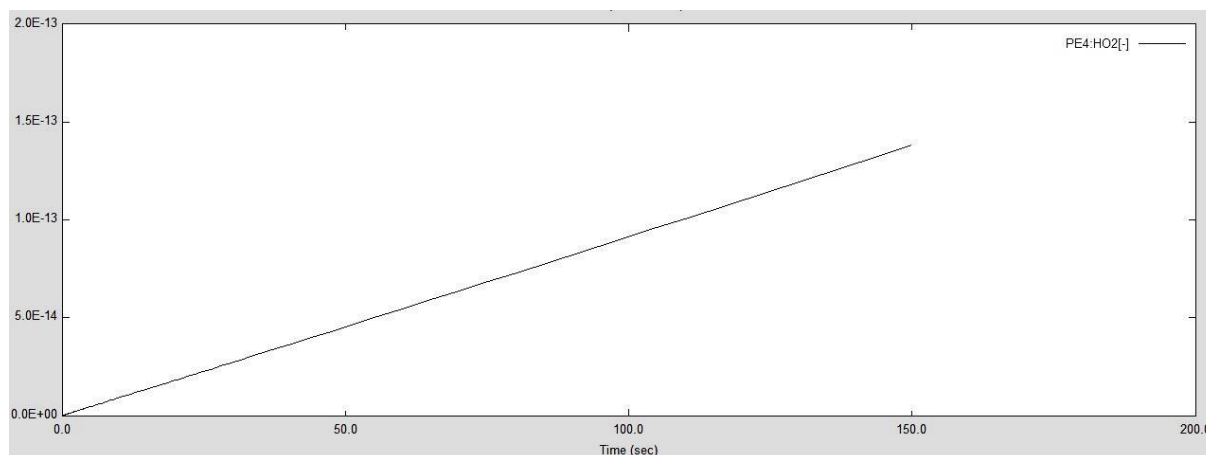


Figure III.11 : Evolution de la concentration du radical hydroperoxyde en fonction du temps pour une heure d'irradiation

Les espèces radicalaires présentes à des concentrations significatives sont les ions superoxydes, qui sont de bons candidats pour expliquer l'effet des produits de radiolyse sur le potentiel de corrosion. Afin de déterminer l'importance de ces ions pour le contrôle du potentiel, il serait possible, dans le futur, de les faire disparaître par ajout de capteurs appelés couramment *scavengers* et d'observer l'effet sur le potentiel de corrosion sous irradiation.

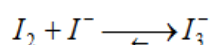
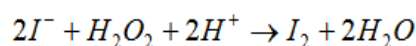
En conclusion, une espèce radicalaire oxydante (ions superoxydes) qui pourrait expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion de notre acier sous irradiation a été identifiée. De plus, les concentrations des ions superoxydes (Figure III.9) des radicaux hydrogène et hydroxyles (Figure III.10), évoluent rapidement au début de l'irradiation, avant de passer par un maximum ou d'atteindre un plateau. Pour les ions superoxydes, la durée de cet état transitoire est du même ordre de grandeur que celle observée entre les plateaux de potentiel (1) et (2) (Figure III.1) lors du début ou de l'arrêt d'une irradiation. Une fois le plateau de concentration atteint (Figure III.10) pour les ions superoxydes, l'hypothèse est faite que leur présence stabilise le potentiel de l'électrode d'acier à une concentration constante. Enfin, il semble y avoir un effet de dose conduisant à une lente accumulation d' H_2O_2 sous irradiation.

2.4 Dosage d'H₂O₂ post-irradiation

CHEMSIMUL semble prédire une faible augmentation de la concentration d'H₂O₂ en fonction de la dose déposée dans la solution. Afin de confirmer ce résultat, l'H₂O₂ a été dosé dans la solution de Na₂SO₄ après irradiation. Pour ce faire, deux méthodes de dosage de H₂O₂ ont été mises en œuvre : le dosage par spectroscopie UV-visible par la méthode de Ghormley, et le dosage par virage d'une solution colorée.

2.4.1 Méthode Ghormley

La méthode de Ghormley consiste à faire réagir des ions I⁻ avec H₂O₂ en milieu acide pour former des ions I₃⁻ de coloration jaune (Équation III.3). Ces derniers sont ensuite dosés par la spectroscopie UV-visible en mesurant le pic d'absorbance à 350 nm (Équation III.4). La concentration en ions I₃⁻ mesurée sera égale à la concentration en H₂O₂ présente initialement. Le protocole détaillé de cette technique est présenté annexe 2.



Équation III.3

$$A = \varepsilon_{I_3^-} \cdot l \cdot [I_3^-] = \varepsilon_{I_3^-} \cdot l \cdot [H_2O_2]$$

Équation III.4

Plus la concentration en ions I₃⁻ augmente, plus l'absorbance à 350 nm est forte, comme la Figure III.12 le montre.

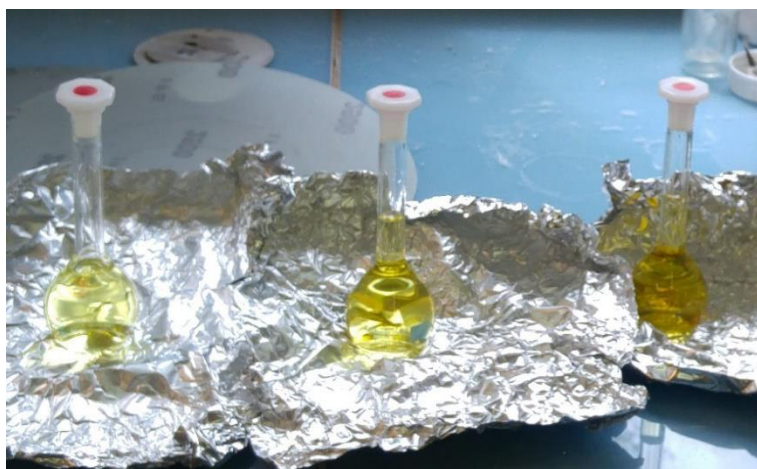


Figure III.12 : Fioles utilisées pour le dosage de H₂O₂ par la méthode de Ghormley: Augmentation de gauche à droite de la concentration en H₂O₂ dans les fioles

La Figure III.13 présente l'évolution de la concentration en H_2O_2 de la solution pour des irradiations d'une durée comprise entre vingt minutes et quatre heures, ce qui correspond à des doses déposées dans les 50 mL de solution allant de 92 mGy et 1,1 Gy. Une augmentation de la concentration finale d' H_2O_2 en fonction de la durée d'irradiation (et donc de la dose) est observée. Cette dernière suit une variation quasi-linéaire de pente égale à $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

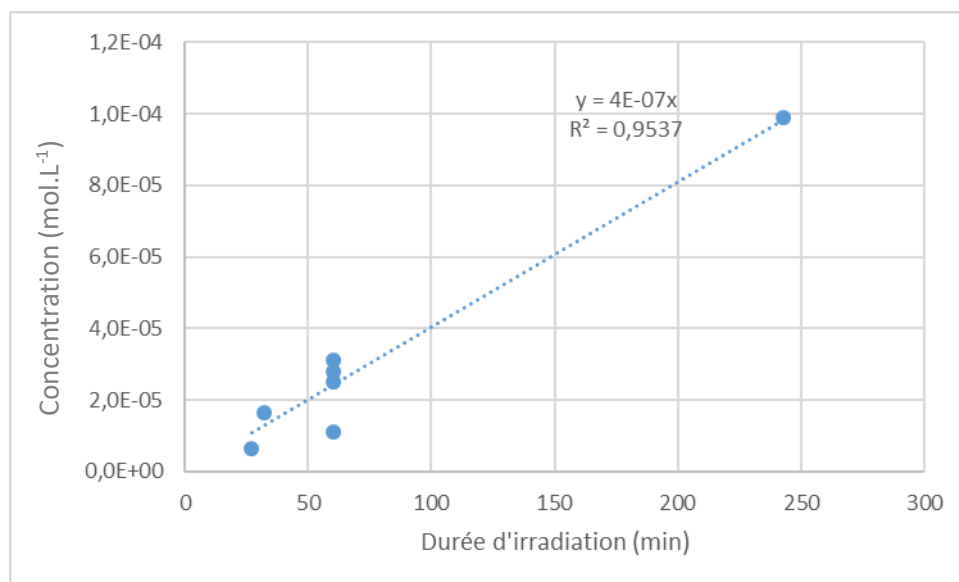


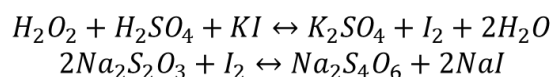
Figure III.13 : Evolution de la concentration d' H_2O_2 dosée par la méthode de Ghormley après irradiation en fonction du temps d'irradiation

Cette vitesse est bien supérieure à celle obtenue à partir de CHEMSIMUL ($1 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), mais les débits de dose n'étant pas les mêmes, il est difficile de comparer ces vitesses. De plus, la simulation est réalisée dans un système fermé où les espèces gazeuses (H_2 et O_2) s'accumulent contrairement à la cellule expérimentale où la solution est en équilibre avec l'air, ce qui change les conditions de radiolyse. Cependant, ces résultats expérimentaux confirment une tendance à l'augmentation de la concentration d' H_2O_2 avec la dose, en accord avec les résultats de simulation.

Un des inconvénients majeurs de la méthode de Ghormley est qu'une fois la solution acidifiée, l'iode s'oxyde non seulement sous l'effet du peroxyde d'hydrogène mais également avec l'air. Cette oxydation parasite fausse les résultats et est particulièrement problématique pour les faibles concentrations d' H_2O_2 à mesurer. Ces concentrations obtenues ont donc été confirmées en utilisant une autre méthode.

2.4.2 Méthode par titrage colorimétrique

Le principe consiste à faire réagir de l'iodure de potassium (KI) avec H_2O_2 pour former des ions I_2 (marron) en solution acide. Le dosage volumétrique des ions I_2 se fait par le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$). L'équivalence est atteinte lorsque les ions I_2 ont été complètement consommés, la solution devient alors incolore (Équations III.5). Le protocole détaillé de cette technique est présenté en annexe 3.



Équations III.5

Cette méthode a été choisie pour sa rapidité de mise en œuvre comparativement à la méthode de Ghormley. Plus le dosage est rapide, moins la solution a le temps de s'oxyder à l'air et de fausser ainsi les résultats. En effet, il suffit de verser approximativement le volume équivalent de thiosulfate de sodium, que l'on peut déduire approximativement à partir des résultats obtenus par la méthode de Ghormley, puis d'ajuster le volume jusqu'au virage complet. L'inconvénient de cette méthode est que l'équivalence est obtenue suite à la décoloration de la solution. Il est donc difficile de déterminer avec exactitude le moment du virage, et donc le volume équivalent, avec de faibles concentrations en H_2O_2 .

Néanmoins, cette méthode a été employée durant une campagne de mesures à Orléans pour trois irradiations d'une heure et a permis d'obtenir des concentrations d' H_2O_2 de l'ordre de 5×10^{-6} à 8×10^{-6} mol.L⁻¹ pour chacune de ces mesures. Ces concentrations sont proches de celles obtenues par la méthode de Ghormley pour une heure d'irradiation (1×10^{-5} à 3×10^{-5} mol.L⁻¹). La méthode de Ghormley tendrait donc à surestimer légèrement la quantité d' H_2O_2 produit. Cette méthode a été systématiquement utilisée pour des irradiations d'une heure, il est donc impossible d'en tirer une vitesse d'accumulation de l' H_2O_2 avec les seuls résultats disponibles.

D'autres techniques de dosage sont possibles, comme par exemple des dosages aux titanates (66).

Les valeurs des concentrations d' H_2O_2 obtenues par simulation et par dosage après irradiation ne sont pas directement comparables. Les simulations représentent uniquement la radiolyse à l'interface (dans un volume isolé de 50 µL) alors que les dosages d' H_2O_2 , après irradiation au cyclotron, sont représentatifs de la radiolyse de toute la solution (50 mL). Dans le premier cas, le transfert d'énergie par les protons est constant dans le volume considéré, alors que dans le second il varie en fonction de la distance à l'interface électrode-solution. La simulation apporte des informations sur les radicaux présents à l'interface et donc sur les réactions red/ox pouvant participer à la passivation de l'acier sous irradiation. Les dosages après irradiation permettent potentiellement d'observer l'impact d'un paramètre expérimental, comme par exemple la dose, sur la production d' H_2O_2 . Ici, la simulation prédit une augmentation de la concentration d' H_2O_2 avec la dose, ce que confirment les mesures. Les différences de vitesses d'accumulation de l' H_2O_2 obtenues par simulation et par dosage montrent que le modèle utilisé dans la simulation doit être raffiné (ici permettre aux espèces gazeuses de s'échapper du volume simulé). La simulation permet de faire des hypothèses sur les mécanismes de la radiolyse, de prédire les résultats qui peuvent ensuite être comparés à ceux obtenus expérimentalement.

3 Reproduction des effets de l'irradiation par ajout d' H_2O_2

D'après les résultats précédents, il apparaît probable que les espèces radicalaires et les produits de recombinaison comme H_2O_2 formés par la radiolyse de l'eau contrôlent le potentiel de corrosion des échantillons d'acier 316L. Afin de reproduire l'effet des produits de recombinaison des radicaux sur le potentiel, des concentrations connues de peroxyde d'hydrogène sont introduites dans la solution de Na_2SO_4 .

La Figure III.14 montre l'évolution du potentiel libre d'une feuille d'acier 316L sous irradiation de protons (courbe rouge) et après l'ajout d' H_2O_2 (courbe bleue). Il est important de souligner que ces résultats sont issus d'expériences préliminaires à ma thèse, réalisées par Perrine Serrera lors de son projet de fin d'étude à l'INSA en 2016. Ils ont été publiés par la suite par B. Normand *et al.* (33). Ces résultats ont donc été obtenus avant la mise en place du protocole de préparation défini dans le chapitre II. C'est pourquoi les valeurs absolues des potentiels atteints sont différentes de celles présentées jusqu'à maintenant.

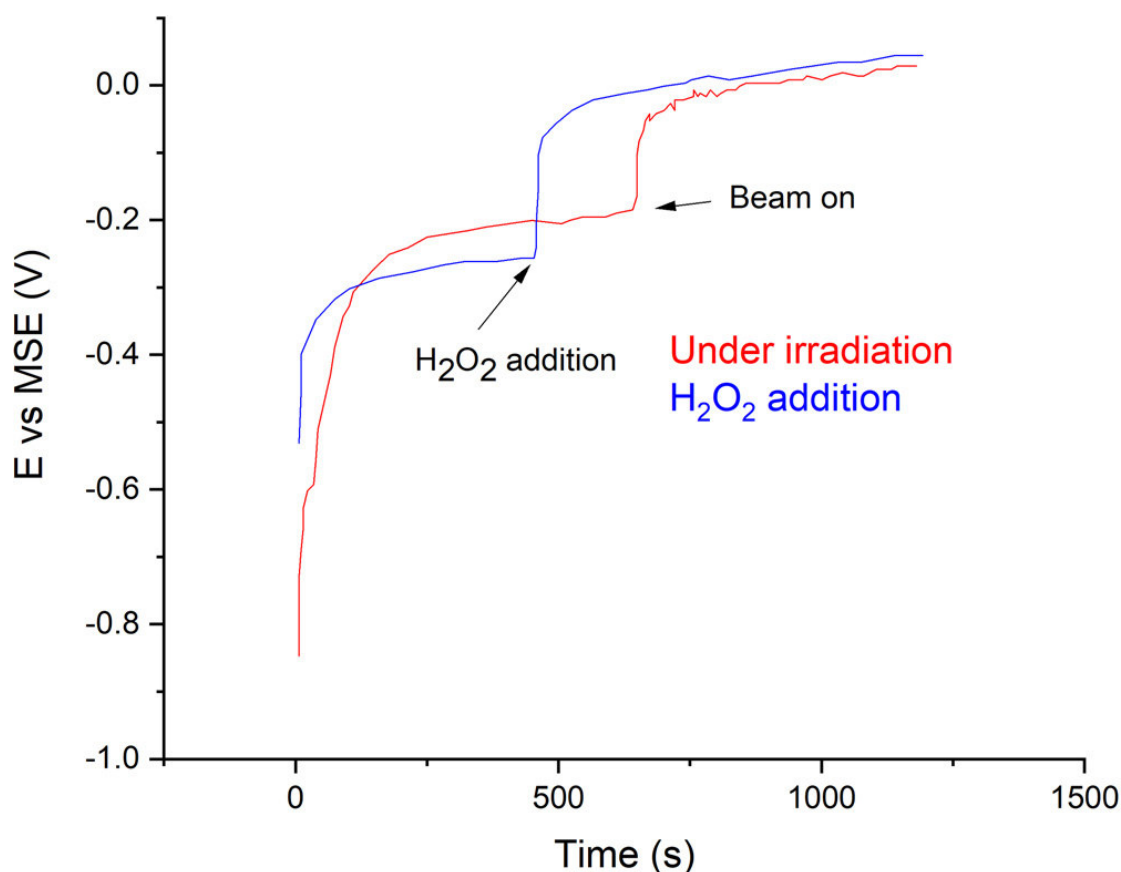
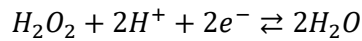


Figure III.14 : Comparaison de l'effet sur le potentiel de l'ajout H_2O_2 et de l'irradiation (33)

La Figure III.14 montre que les sauts de potentiel ainsi que les valeurs de potentiel atteint sont similaires (ici 0 V vs MSE) que ce soit suite à une irradiation ou suite à l'ajout d' H_2O_2 . Cette expérience montre qu'il serait *a priori* possible en laboratoire de simuler l'effet des radicaux générés par radiolyse sur le potentiel libre.

L'influence de la concentration d' H_2O_2 sur la réactivité du système a été étudiée en traçant des courbes de polarisation après ajouts de concentrations de H_2O_2 comprises entre 10^{-7} et 10^{-3} mol/L.

La réaction de réduction de H_2O_2 se produisant à la surface de l'électrode est la suivante (Équation III.6) :



Équation III.6

Pour cette réaction, l'équation de Nernst s'écrit (Équation III.7) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{[H_2O_2] \cdot [H^+]^2}{a_{H_2O}} \right)$$

Équation III.7

Avec :

- E le potentiel de la réaction par rapport à MSE (V)
- E_0 le potentiel standard de la réaction par rapport à MSE (V) : 1,14 V
- R la constante des gaz parfaits : $8,3144621 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
- T la température en Kelvin : Soit 298,15 pour 25°C
- n le nombre d'électrons échangés pendant la réaction : ici 2
- $[H_2O_2]$: la concentration en H_2O_2 (mol.L^{-1})
- $[H^+]$ la concentration en ions H^+ : Soit pour un pH de 6,8 : $1,58 \times 10^{-7} \text{ (mol.L}^{-1})$
- a_{H_2O} l'activité du solvant égale à 1

L'Équation III.7 donne des potentiels compris entre 531 mV vs MSE et 649 mV vs MSE pour des concentrations en H_2O_2 de 1×10^{-7} et $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement. Pour une concentration de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (obtenue par dosage après irradiation de la solution au cyclotron), le potentiel de la réaction de réduction d' H_2O_2 est de 590 mV vs MSE (pour un système rapide).

Le protocole de préparation a été utilisé pour les expériences dont les résultats sont présentés sur la Figure III.15. Cette figure montre que plus la concentration d' H_2O_2 est élevée, plus le potentiel de corrosion se déplace vers le domaine cathodique sauf pour la concentration de 10^{-3} mol/L d' H_2O_2 . Si on se réfère aux Figure III.3 et Figure III.4, il s'agit d'un phénomène opposé (déplacement du potentiel de corrosion vers le domaine anodique) à celui qui se produit lorsque que le système est irradié. La borne supérieure du domaine passif reste cependant la même (-280 mV vs MSE). De plus, dans le domaine passif, plus la concentration d' H_2O_2 est élevée, plus la densité de courant l'est également. L'inverse est à noter pour la densité de courant du plateau de diffusion de l'oxygène dans le domaine cathodique (à l'exception de la courbe pour 10^{-3} mol/L).

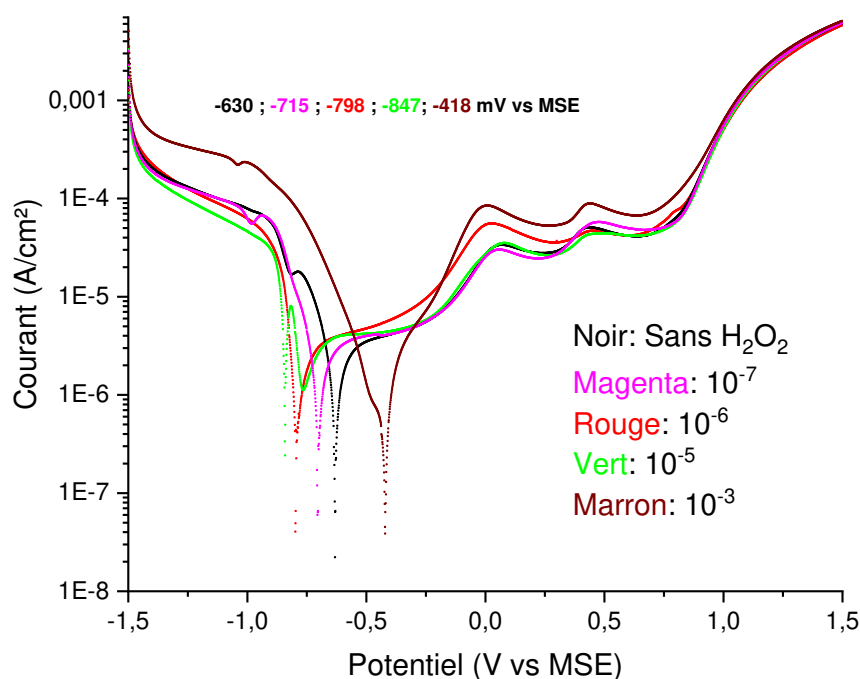


Figure III.15 : Courbes de polarisation d'un acier 316L dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on a ajouté différentes concentrations d' H_2O_2 : Courbes réalisées dans la cellule de tribocorrosion sous irradiation

Que la densité de courant dans le domaine passif soit plus élevée pour une plus forte concentration d' H_2O_2 peut s'expliquer par une plus forte concentration d'espèces oxydantes pouvant diffuser au travers du film passif. La diminution du potentiel de corrosion en fonction de l'augmentation de la concentration d' H_2O_2 , sauf pour une concentration de 10^{-3} mol/L est plus difficile à expliquer. Des mesures supplémentaires dans une géométrie optimisée ont été réalisées, en agitant la solution pour minimiser les phénomènes de diffusion et en utilisant une électrode de platine comme électrode de travail.

Les résultats de ces mesures, présentés Figure III.16, montrent que plus la concentration d' H_2O_2 augmente, plus les densités de courant augmentent, que ce soit dans le domaine cathodique ou le domaine anodique. L'augmentation des densités de courant est presque invisible pour des concentrations de 10^{-7} et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ mais très marquée pour une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel de corrosion tend à diminuer quant à lui en fonction la concentration.

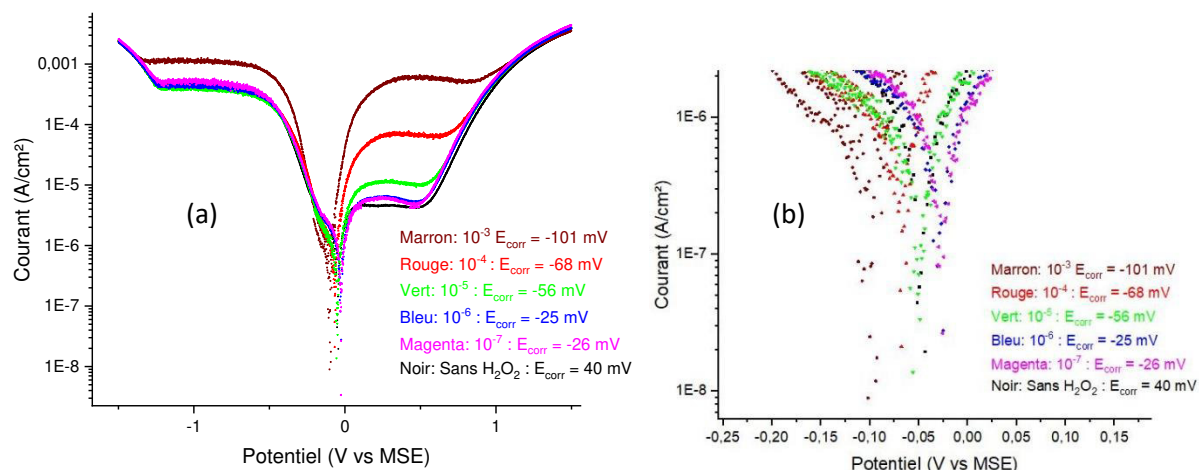


Figure III.16 : Courbes de polarisation d'une électrode de platine dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on a ajouté différentes concentrations d' H_2O_2 (a) ; Zoom réalisé autour du potentiel de corrosion (b) : Courbes réalisées dans un bécher avec agitation de la solution

Un comportement similaire à celui observé Figure III.15 se dessine sur les courbes de potentiel libre en fonction du temps après ajout des mêmes concentrations d' H_2O_2 (Figure III.17). Le potentiel augmente fortement pour une concentration en H_2O_2 de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (marron : -213 mV vs MSE) par rapport à celui de la courbe de référence (noire : -330 mV). Le potentiel devient par contre inférieur à celui de la courbe de référence pour des concentrations de 10^{-7} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (courbes magenta, rouge et verte).

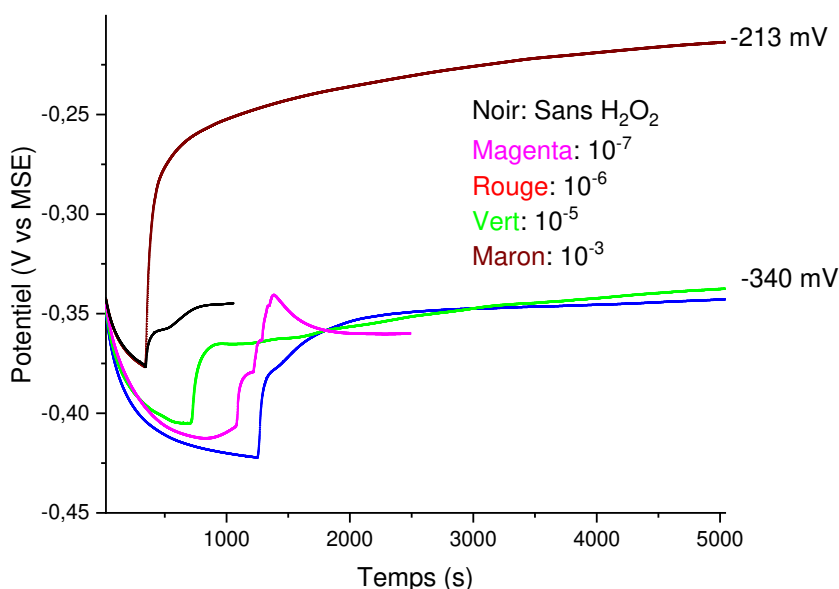


Figure III.17 : Sauts de potentiels observés pour une électrode de 316L lors de l'ajout de différentes concentrations d' H_2O_2

On se serait attendu à une augmentation du potentiel avec la concentration, mais on ne l'observe qu'à une concentration de 10^{-3} mol/L. Il est possible d'attribuer ce résultat à l'absence d'agitation aux faibles concentrations qui entraîne des hétérogénéités dans la distribution des molécules d' H_2O_2 .

En conclusion, il est possible de simuler les effets de l'irradiation sur le potentiel par ajout d' H_2O_2 . Une concentration minimale seuil d' H_2O_2 (supérieure à 10^{-3} mol/L) semble cependant être nécessaire. Ajuster la valeur du potentiel à la valeur désirée par ajout d' H_2O_2 sera plus difficile. Enfin, il faut noter que l'ajout d' H_2O_2 permet également d'augmenter les densités de courant comme observé sous irradiation.

4 Effets cinétiques de la présence des radicaux sur la vitesse d'évolution du potentiel libre

D'après l'Équation I.21, plus le flux d'ions, et donc le débit de dose, est élevé, plus la quantité d'espèces radiolytiques disponibles à l'interface est élevée. Comme montré par les Figure III.15 et Figure III.16, les quantités d'espèces oxydantes jouent non seulement sur la valeur du potentiel de corrosion mais également sur les densités de courant mesurées. Une densité de courant plus élevée peut potentiellement signifier des processus de passivation plus rapides. En effet, une plus grande concentration d'espèces oxydantes à l'interface peut accélérer le processus de passivation.

4.1 Effet du flux de protons incidents sur la rapidité des transitoires de potentiel

Afin de vérifier si un flux de protons plus élevé (conduisant à une production accrue de radicaux) accélère les processus d'oxydoréduction, deux irradiations au cyclotron d'Orléans ont été réalisées avec des courants de faisceau valant respectivement de 10 nA et 40 nA. Un courant quatre fois plus élevé devrait augmenter significativement les concentrations de produits de radiolyse à l'interface.

La Figure III.18 présente l'évolution du potentiel libre au début de l'irradiation directement à la suite du protocole de préparation de la surface. Les courbes noires et rouges représentent les résultats obtenus avec des courants de faisceau respectivement égaux à 10 et 40 nA. Le plateau de potentiel semble être atteint plus rapidement pour un courant de 40 nA. Cette observation est confirmée par le calcul de la dérivée du potentiel en fonction du temps calculée pour les vingt premières secondes après le début de l'irradiation. La pente de la courbe est 4,3 fois plus élevée pour un courant de 40 nA ($1,33 \text{ mV.s}^{-1}$) que pour un courant de 10 nA ($0,31 \text{ mV.s}^{-1}$) (Figure III.18).

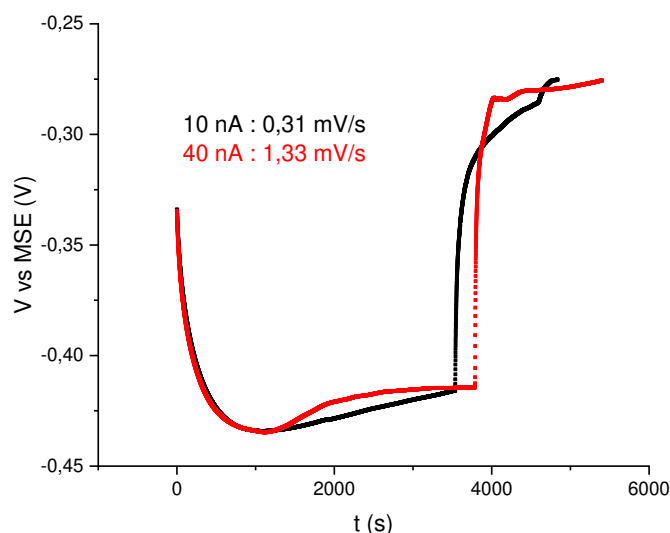


Figure III.18 : Comparaison de la vitesse des sauts de potentiels pour deux flux de protons différents : 10 nA (noir) ; 40 nA (rouge) : Protons de 15 MeV configuration cyclotron Orléans

Il n'a pas été possible de reproduire cette expérience. La reproductibilité des résultats n'est donc pas vérifiée. Cette expérience illustre cependant le lien entre débit de dose, vitesse de production des radicaux et cinétiques des processus de passivation.

5 Conclusions

Dans ce chapitre, le contrôle du potentiel de corrosion par les radicaux oxydants et son maintien constant tant que la solution est soumise à la radiolyse, ont été montrés. Le potentiel change de manière rapide au début et à l'arrêt de l'irradiation (§1.1). Grâce à des courbes de polarisation, il a été montré que ces modifications de potentiel ne correspondent pas à une modification du domaine passif, mais simplement à un déplacement du potentiel de corrosion dans ce domaine passif. Les densités de courant sous irradiation sont plus importantes que celles hors irradiation, ce qui peut potentiellement suggérer une vitesse de corrosion accrue (§1.2). En modifiant l'énergie incidente des protons et en modifiant la distance pic de Bragg/interface, il a été également montré que les espèces radiolytiques produites directement à l'interface contrôlent probablement le potentiel de corrosion (§1.3). Enfin, il semble que l'historique des irradiations et, donc la composition initiale de la solution soumise à la radiolyse impacte le potentiel de corrosion sous irradiation (§1.4). Les effets des espèces radiolytiques sur le potentiel ainsi que sur les densités de courant, peuvent être en partie reproduits en laboratoire par l'ajout d' H_2O_2 dans la solution. La concentration, permettant de reproduire au plus près le potentiel de corrosion ainsi que les densités de courant observées sous irradiation, est bien plus élevée (de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) que celle mesurée par dosage après irradiation (10^{-6} à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Cette différence de concentration montre que l'ajout seul d' H_2O_2 ne permet pas d'expliquer l'effet de l'irradiation sur l'acier 316L.

Afin de simuler l'évolution des concentrations des espèces radiolytiques en fonction du temps, le logiciel CHEMSIMUL a été utilisé. Les résultats de la simulation montrent que les espèces moléculaires telles qu' H_2O_2 tendraient à s'accumuler avec l'augmentation de la dose déposée, et que l'ion superoxyde aurait une concentration constante durant l'irradiation. Afin de vérifier les résultats de la

simulation par l'expérience, l' H_2O_2 présent dans la solution après des irradiations effectuées au cyclotron d'Orléans, a été dosé par deux méthodes différentes (§2.4). Bien que les concentrations obtenues par dosage ne soient pas directement comparables avec celles obtenues par simulation, une augmentation de la concentration d' H_2O_2 avec la dose, en accord avec les résultats de la simulation est constatée.

Enfin, l'effet du flux de protons, contrôlant le débit de production de radicaux, sur les cinétiques de passivation a été étudié en suivant la vitesse d'évolution du potentiel au début de l'irradiation pour deux courants de faisceau différents. La vitesse d'évolution du potentiel augmente de manière significative (ici d'un facteur quatre) suite à une augmentation du flux de protons (§4.1).

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance des espèces radiolytiques produites au plus près de l'interface dans le contrôle des processus électrochimiques. Dans le chapitre suivant, leur effet sur les propriétés physiques et chimiques du film passif formé à la surface de l'acier inoxydable 316L sera étudié. Pour ce faire, la spectroscopie d'impédance électrochimique sera utilisée.

Chapitre IV : Effets de la radiolyse sur le film passif

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la radiolyse de l'eau sur les propriétés physiques du film passif à la surface d'un échantillon d'acier 316L. Pour ce faire, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) a été utilisée. C'est une technique utilisée *in situ* et en temps réel afin d'obtenir des informations sur les cinétiques d'échanges de charge. La SIE permet également de mesurer l'impédance de l'ensemble du système dans un spectre de fréquences choisies, ce qui donne des informations sur le système dans son ensemble. Les contributions de chaque composante du système (interfaces, électrolyte) à l'impédance globale doivent être ensuite décorrélées durant le traitement des données.

Les modèles choisis pour traiter les données seront tout d'abord présentés, puis les propriétés du film passif soumis à la présence des espèces radiolytiques seront comparées aux propriétés du film passif avant irradiation. Les dpa générés par le faisceau de protons dans l'acier étant compris entre 10^{-7} et 10^{-6} (Figure II.7), les dégâts d'irradiation directs causés par les protons sont considérés comme négligeables. Enfin, les résultats obtenus à partir du *Power Law Model* (PLM) ainsi que d'une analyse *Mott-Schottky* (MS) seront présentés. Ces derniers utilisent tous deux les données de la SIE. Le PLM permet de modéliser l'évolution de la résistivité du film passif selon une loi de puissance et l'analyse MS permet de déterminer le type et la densité de porteurs de charges au sein du film passif. La résistivité du film passif donne une information sur les capacités protectrices du film passif, tandis que les densités de porteurs de charges renseignent sur les modes de transport dans le film.

1 Etude des propriétés de l'interface acier-solution par spectroscopie d'impédance électrochimique

Après avoir présenté la méthode d'exploitation des données obtenues par SIE, les résultats correspondant à l'état de référence seront présentés pour un échantillon d'acier 316L au contact d'une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (géométrie de la cellule expérimentale telle que décrite dans le chapitre II aux paragraphes 1.1 et 2.1). Par la suite, les résultats obtenus sous irradiation au cyclotron d'Orléans seront présentés puis comparés à ceux obtenus en laboratoire après ajout de différentes concentrations d' H_2O_2 dans la solution de Na_2SO_4 .

1.1 Méthode d'exploitation des données brutes

Les données présentées ici à titre d'exemple, sont issues d'une expérience réalisée sous irradiation. La méthode de traitement des données sera le point principal développé dans ce paragraphe et les fondements théoriques présentés seront ceux directement utilisés pour le traitement des données obtenus durant cette thèse.

1.1.1 Correction de la résistance d'électrolyte

La Figure IV.1 représente un diagramme de Nyquist pour une électrode d'acier 316L au contact d'une solution radiolysée. Ce diagramme représente l'évolution de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle tracée dans un repère orthonormé. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer graphiquement la résistance de l'électrolyte en déterminant l'intersection de l'axe des abscisses avec l'asymptote à la courbe à haute fréquence. Une impédance élevée traduit généralement une bonne résistance à la corrosion.

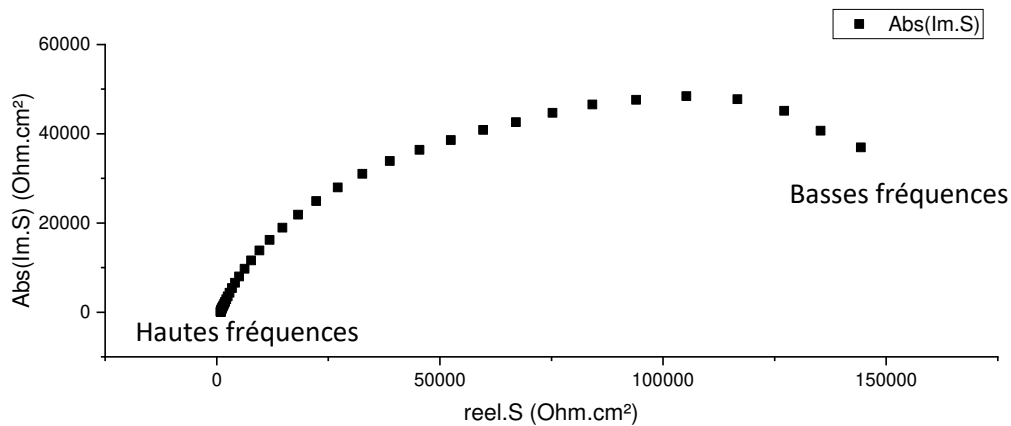


Figure IV.1 : Diagramme de Nyquist d'un échantillon d'acier 316L irradié, corrigé de la surface

La Figure IV.2 représente un schéma électrique équivalent possible pour représenter la surface d'une électrode plongée dans un électrolyte. La résistance de l'électrolyte (R_e), située entre l'électrode de travail et la contre électrode, est placée en série d'une impédance complexe représentant l'interface. La résistance de l'électrolyte ne donne pas d'information sur l'interface et doit donc être soustraite à la partie réelle de l'impédance mesurée.

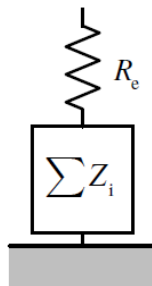


Figure IV.2 : Représentation schématique du circuit équivalent correspondant à une interface électrode-électrolyte : R_e (résistance d'électrolyte) ; interface ($\sum Z_i$) (46)

Dans le cas d'un acier inoxydable 316L, la boîte ΣZ_i de la Figure IV.2 peut être représentée par une capacité à phase constante (CPE) (Chapitre I : 2.5.3.b) dont les paramètres Q et α décrivent le comportement CPE (Figure IV.3).

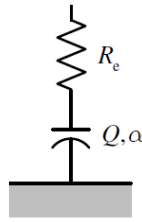


Figure IV.3 : Représentation schématique du circuit équivalent représentant le comportement CPE de la surface d'une électrode d'acier 316L passivée : R_e (résistance d'électrolyte) ; Film passif (Q, α) (46)

Enfin, les dispersions de constantes de temps associées à un comportement CPE, peuvent être attribuées physiquement à une variation de la résistivité dans l'épaisseur du film passif, modélisable à l'aide du Power Law Model (PLM). Dans ce cas, l'interface peut être schématisée par le circuit équivalent de la Figure IV.4.

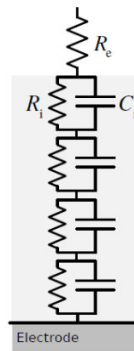


Figure IV.4 : Représentation schématique du circuit équivalent décrivant la surface d'une électrode d'acier 316L passivée à l'aide du PLM : R_e (résistance d'électrolyte) ; Film passif Circuits RC parallèles, placés en série) (46)

Si la fréquence des oscillations tend vers l'infini, l'impédance des capacités tend vers zéro (Équation IV.1) et le circuit équivalent présenté Figure IV.2 se résumera alors à la résistance d'électrolyte R_e (Équation IV.2).

$$Z_{Ci} = \frac{1}{jC\omega}$$

Équation IV.1

$$Z = Z_{Re} + \sum \frac{1}{\frac{1}{Z_{Ri}} + \frac{1}{Z_{Ci}}}$$

Équation IV.2

La Figure IV.5 représente un zoom à haute fréquence de la Figure IV.1. Les points en rouge seront ignorés durant l'exploitation des données car ils ne sont pas représentatifs du système électrolyte-interface-électrode d'acier. Ces points sont liés à des artefacts de mesure dus aux effets capacitifs produits par le fritté de l'électrode de référence (67). Pour déterminer R_e , l'asymptote à la courbe est tracée. L'intersection de cette asymptote avec l'axe des abscisses permet de déterminer la résistance d'électrolyte. Sur l'exemple de la Figure IV.5, la résistance est de $883,49 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et, comme expliqué précédemment, sera retranchée de la partie réelle de l'impédance du système.

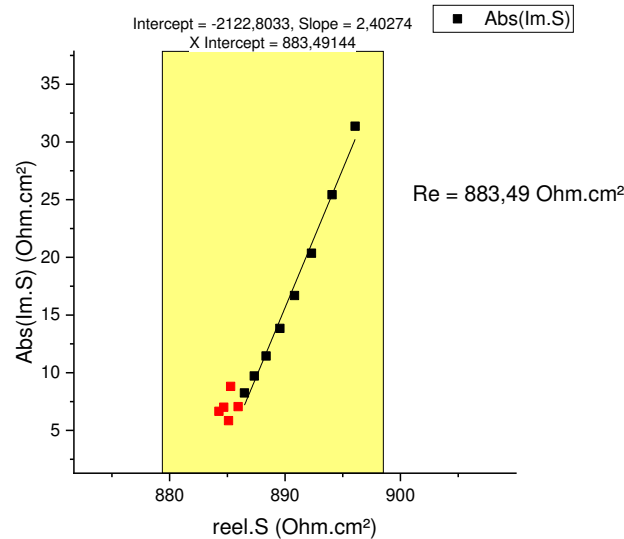


Figure IV.5 : Zoom du diagramme de Nyquist donné sur la Figure IV.1 afin de déterminer la résistance d'électrolyte ; en rouge artefacts de mesure liés au fritté de l'électrode de référence

Le module et la phase de l'impédance sont ensuite calculés pour chaque fréquence à l'aide de l'Équation IV.3 et de l'Équation IV.4 respectivement :

$$\text{Module} = \sqrt{\text{partie réelle}^2 + \text{partie imaginaire}^2}$$

Équation IV.3

$$\text{Phase} = \tan^{-1} \left(\frac{|\text{partie imaginaire}|}{\text{partie réelle}} \right)$$

Équation IV.4

Les diagrammes de Bode (Figure IV.6) présentent l'évolution de la phase (en rouge) et du module (en noir) de la fréquence en fonction de l'impédance. La fréquence et le module sont en échelle logarithmique. La partie (a) de la Figure IV.6 représente le diagramme de Bode non corrigé de la chute ohmique (R_e) et la partie (b), ce même diagramme après correction. Sur la partie (a), remarquons qu'à partir d'environ 100 Hz, le module tend vers une constante qui est la résistance d'électrolyte et qu'à partir de 10 Hz, la phase décroît pour tendre vers zéro à haute fréquence. Sur le diagramme corrigé (Figure IV.6 b), le module décroît de manière monotone en fonction de la fréquence et atteindrait zéro pour une fréquence infinie. La phase tend vers un plateau (entouré en noir) semblable au comportement d'un élément à phase constante (CPE) tel que décrit précédemment. Le fait que ce

plateau ne soit pas parfait pourrait conduire à modéliser un comportement à deux constantes de temps à haute fréquence. Pour des raisons de simplification un comportement CPE a été retenu dans cette thèse.

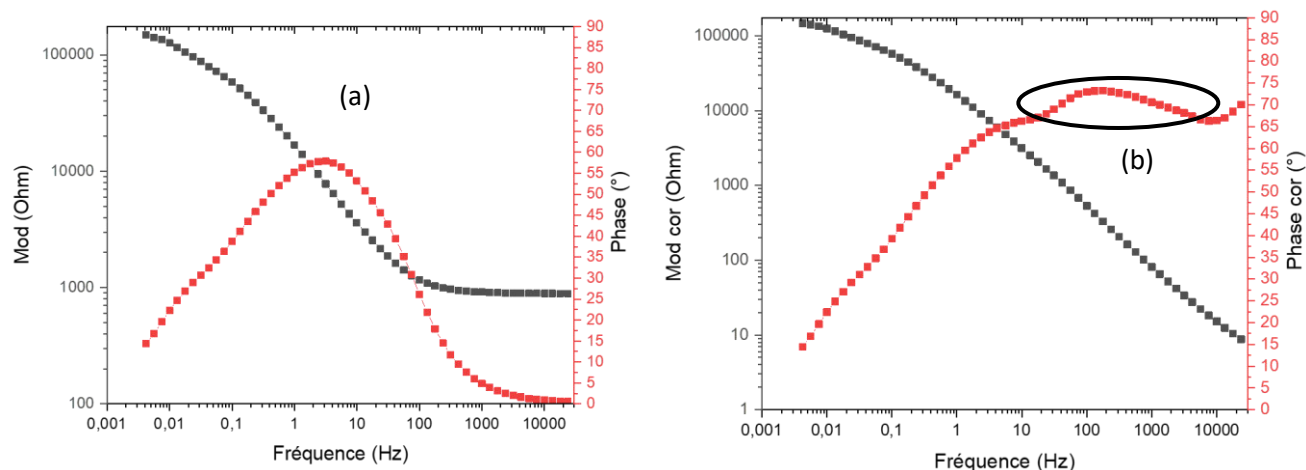


Figure IV.6 : Diagrammes de Bode représentant l'évolution de la phase (rouge) et du module (noir) de l'impédance en fonction de la fréquence : Non corrigé (a) et corrigé (b) de la chute ; entouré en noir : plateau CPE

1.1.2 Détermination des paramètres d'éléments de phase constant (CPE)

Les paramètres α et Q peuvent être déterminés graphiquement. α est un nombre adimensionnel compris entre zéro et un, caractéristique de la dispersion des constantes de temps. Lorsque α vaut zéro, la dispersion est maximale et lorsqu'il est égal à un, elle est inexistante et le modèle CPE peut être remplacé par une capacité dans le circuit équivalent (Équation I.23). Pour déterminer α , il est possible de tracer l'évolution de la valeur absolue de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique) (Figure IV.7 a) et de mesurer la pente de la droite quand la fréquence tend vers l'infini (haute fréquence). La valeur du coefficient directeur sera égal à $-\alpha$ (68).

Sous réserve que l'interface présente un comportement CPE, un autre moyen de déterminer α est de relever la valeur de la phase atteinte durant son plateau à haute fréquence sur un diagramme de Bode corrigé de la résistance d'électrolyte (Figure IV.7 b). Cette valeur est ensuite mise en rapport (Équation IV.5) avec une phase de quatre-vingt-dix degrés, représentative d'une capacité pure et donne ainsi un nombre entre zéro et un.

$$\alpha = \frac{\text{Phase mesurée au plateau}}{90}$$

Équation IV.5

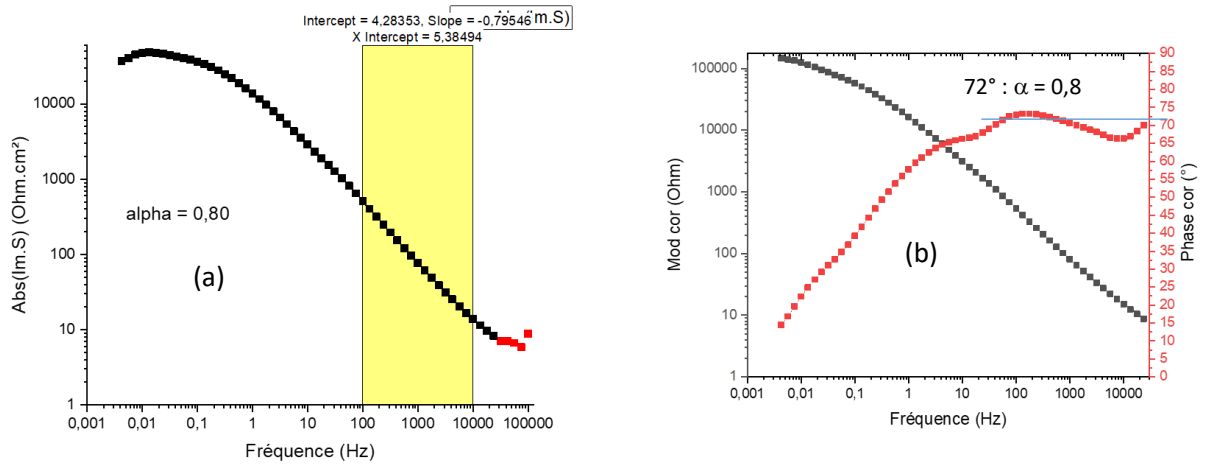


Figure IV.7 : Détermination de α : Par calcul du coefficient directeur (a) ; Par lecture de la valeur de la phase au plateau à haute fréquence (b)

La première méthode est de loin plus répétable. La seconde permet immédiatement d'avoir une indication de la valeur de α lors de l'interprétation des diagrammes de Bode.

Une fois la valeur de α déterminée, il est possible de calculer la valeur du paramètre Q en fonction de la fréquence grâce à l'Équation IV.6 (68):

$$\log(Q) = \log\left(\sin\left(\frac{\alpha \cdot \pi}{2}\right)\right) - \log(Z_{im}) - \alpha \cdot \log(2\pi f)$$

Équation IV.6

Q représente la pseudo-capacité et a pour unité des $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsqu' α est égal à un, Q représente alors la capacité surfacique du film passif [$\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$]. La valeur de Q est déterminée graphiquement à haute fréquence sur un diagramme représentant son évolution en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique). Un exemple est donné Figure IV.8 où la valeur de Q est de $1,14 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

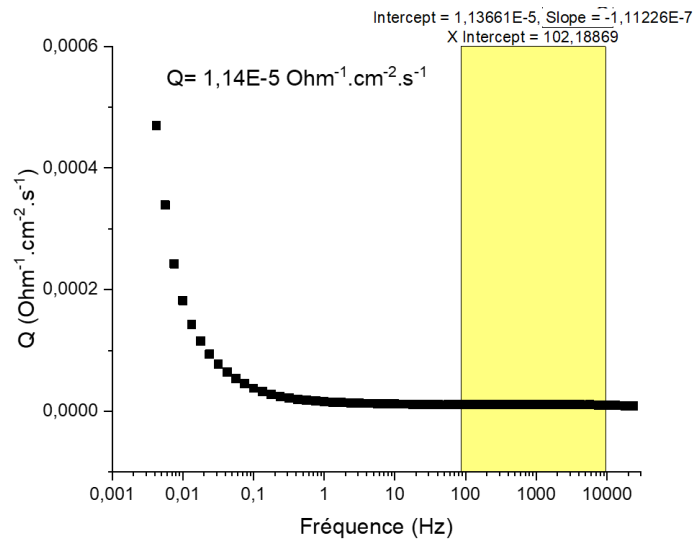


Figure IV.8 : Détermination graphique de la valeur de Q à haute fréquence

Les paramètres α et Q suffisent dans une première approche à décrire un comportement CPE. Il est cependant possible de déterminer d'autres paramètres physiques du film passif comme la capacité de charge d'espace qui permet de déduire l'épaisseur du film pour une composition donnée.

1.1.3 Détermination de la capacité et de l'épaisseur de la couche d'oxyde : Diagrammes Cole-Cole

Afin de déterminer graphiquement la valeur de la capacité de l'oxyde, des diagrammes Cole-Cole, qui représentent l'évolution de la partie imaginaire de la capacité (en échelle logarithmique) en fonction de sa partie réelle (échelle linéaire), sont utilisés. La capacité complexe est déterminée grâce à l'Équation IV.7 (49) :

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega \cdot (Z - R_e)}$$

Équation IV.7

Où :

- ω est la pulsation (Hz)
- R_e , la résistance d'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- Z , l'impédance du système ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

La Figure IV.9 représente l'évolution de la partie imaginaire de la capacité de l'interface en fonction de sa partie réelle. A partir du diagramme Cole-Cole Figure IV.9 (a) la capacité de l'oxyde est déterminée. Elle correspond à l'intersection de l'asymptote de la courbe à haute fréquence avec l'axe des abscisses (49). Pour des raisons de reproductibilité, l'asymptote est déterminée sur les trois derniers points à haute fréquence (b).

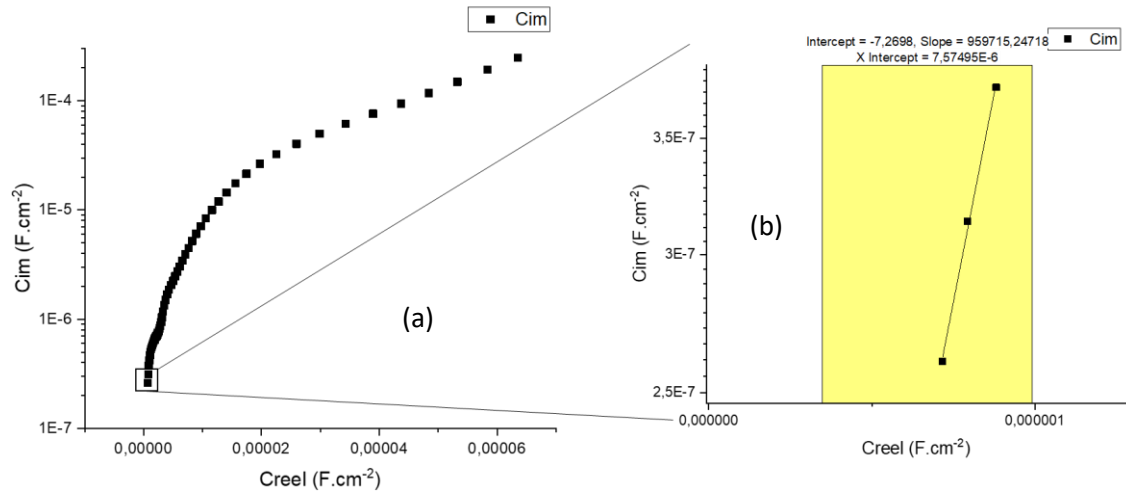


Figure IV.9 : Détermination graphique de la capacité de charge d'espace grâce à un diagramme Cole-Cole: Courbe complète (a) ; Zoom haute fréquence (b)

Grâce à cette capacité, il est possible de calculer l'épaisseur apparente du film passif à la surface de l'électrode via l'Équation IV.8 (49) :

$$C_{oxyde} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta}$$

Équation IV.8

Où :

- C_{oxyde} est la capacité de l'oxyde en $F.cm^{-2}$
- ε_0 est la permittivité électrique du vide : $8,8542 \times 10^{-14} F.cm^{-1}$
- ε est la constante diélectrique de l'oxyde considéré : 12 pour Cr_2O_3 (50)
- δ est l'épaisseur de la couche d'oxyde en cm

Cette méthode de traitement des données de SIE sera utilisée pour extraire les paramètres et propriétés physiques du film passif. L'utilisation du PLM et des analyses Mott-Schottky reposent également sur cette méthode de détermination graphique (Chapitre I : 2.5.3.b).

1.2 Effets de l'irradiation sur les propriétés de l'interface acier-solution : Résultats obtenus par Spectroscopie d'Impédance électrochimique

Dans ce paragraphe, seront présentés les résultats obtenus par SIE. Les résultats sur l'effet des espèces radiolytiques sur la passivation de l'acier seront tout d'abord présentés. Il a été montré dans le chapitre III, que ces espèces ont un effet sur le potentiel de corrosion. Puis, les résultats portant sur l'effet d'une modification du potentiel sur les propriétés du film passif seront présentés. Cet effet a été étudié hors irradiation de deux manières : soit par ajout de différentes concentrations d' H_2O_2 , soit par polarisation de l'échantillon durant les mesures de spectroscopie d'impédance.

1.2.1 Effets de la radiolyse sur le film passif

Les résultats obtenus par SIE durant une irradiation au cyclotron du CEMHTI vont maintenant être décrits. Pour comprendre l'effet des produits de radiolyse sur le film passif, des spectres avant irradiation, pendant l'irradiation et après l'irradiation ont été tracés. Cette démarche permet d'obtenir un état de référence du système (acquisition d'un spectre avant irradiation), d'observer le rôle des radicaux sur cet état de référence (acquisition de trois spectres pendant l'irradiation) et de déterminer s'il existe des effets persistant de l'irradiation (acquisition de six spectres après irradiation).

La Figure IV.10 ci-dessous présente les diagrammes de Nyquist obtenus à partir de spectres tracés respectivement avant irradiation (noir), pendant l'irradiation (rouge) et après l'irradiation (vert). A basse fréquence, une dérive des diagrammes après irradiation (vert) vers des valeurs de la partie imaginaire plus élevées est observée. On peut l'attribuer à l'évolution lente du système qui, malgré l'utilisation du protocole de préparation, n'est pas encore tout à fait à l'équilibre générant alors une dérive temporelle.

Une courbure très prononcée est observée pour les diagrammes sous irradiation. Cette courbure peut être interprétée comme une diminution de la résistance de transfert de charges sous irradiation, facilitant ainsi la migration des espèces au travers du film passif.

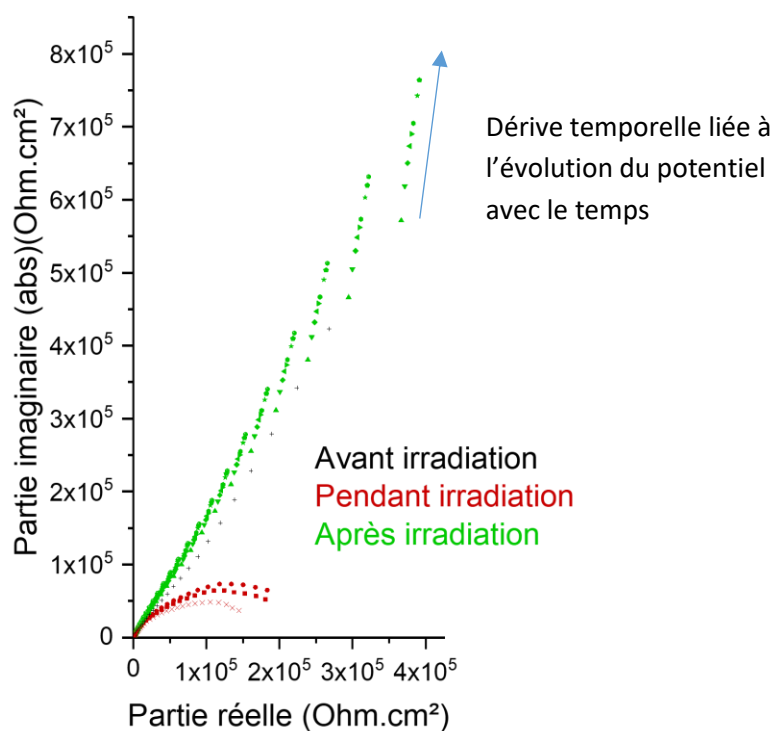


Figure IV.10 : Diagrammes de Nyquist : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert)

Le fait que les diagrammes avant et après irradiation aient la même forme et pourraient potentiellement être superposés en corrigeant la dérive temporelle, tend à montrer que les effets de la radiolyse sur le système semblent réversibles. Il est cependant nécessaire de confirmer cette observation via l'analyse des diagrammes de Bode et des propriétés physiques de l'interface ainsi obtenues.

La Figure IV.11 présente les diagrammes de Bode issus des mêmes données que celles des diagrammes de Nyquist de la Figure IV.10. Le code couleur est identique à celui de la Figure IV.10 (noir : avant irradiation ; rouge : pendant irradiation ; vert : après irradiation). Une légère diminution du module de l'impédance sous irradiation est observée (entourée en bleu clair) à basse fréquence comparée aux courbes avant et après irradiation. Pour ce qui est de la phase, à haute fréquence un comportement CPE est observé (Chapitre I : 2.5.3.b). Néanmoins, le plateau est mal défini; il reste cependant visuellement le même, quelles que soient les conditions d'irradiation. A basse fréquence, cependant, la phase sous irradiation se démarque de celle hors irradiation (entouré en bleu foncé). En effet, lorsque la fréquence diminue, la phase tend vers 0°, soit vers un système purement résistif. Enfin, les courbes avant et après l'irradiation sont quasiment superposées. Comme sur la Figure IV.10, une réversibilité des effets de l'irradiation est donc observée.

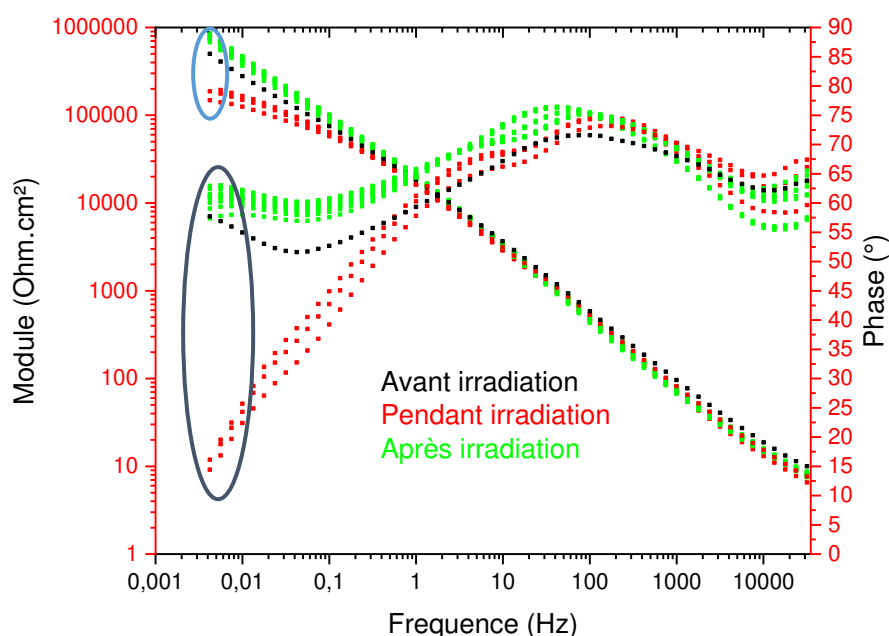


Figure IV.11 : Diagrammes de Bode corrigés de R_e : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert)

Une modification de la phase à basse fréquence peut être une indication d'une modification des constantes de temps associées aux phénomènes de migration des espèces chargées au travers du film passif. L'évolution observée sous irradiation peut être attribuée à une modification physique ou chimique de l'interface. Les diagrammes de Bode obtenus sont cohérents avec les diagrammes de Nyquist Figure IV.10.

Le Tableau IV.1 présente l'évolution des paramètres physiques et chimiques du système sous irradiation. Les valeurs des paramètres présentées ont été obtenues graphiquement suivant la méthodologie présentée au paragraphe 1.1. Ce sont soit des valeurs moyennes, soit des valeurs minimales et maximales. Ce tableau met en avant les résultats suivants : l'évolution du potentiel confirme les résultats obtenus chapitre III, à savoir une augmentation du potentiel sous irradiation, suivie d'une deuxième augmentation lors de l'arrêt du faisceau. La résistance d'électrolyte (R_e) diminue de manière constante. La production de radicaux pendant l'irradiation et la présence des produits de recombinaison même après arrêt de l'irradiation constituent des modifications majeures de la chimie de l'électrolyte. Ces modifications de la chimie de l'électrolyte peuvent générer une modification du R_e , elles n'expliquent cependant pas pourquoi R_e diminue de manière monotone. Cette diminution constante sera donc plutôt attribuée à une évolution avec le temps d'un autre paramètre (par exemple la température de la solution qui présentera une forte inertie). Les paramètres CPE Q et α quant à eux restent presque inchangés avec seulement une légère augmentation de α de 0,01 et de Q de $0,04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{s}^\alpha$. La capacité de l'oxyde, et par extension l'épaisseur calculée, restent également constantes avec cependant de fortes marges d'erreur provenant de la méthode de détermination graphique des asymptotes utilisées pour le calcul.

Conditions d'irradiation	Potentiel (V vs MSE)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	α	Q ($\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{s}^\alpha$)	C (F/cm^2)	e (nm)
Avant	-0,530	914,4	0,79	$6,87 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$ - $5,59 \times 10^{-7}$	3,6-19
Pendant	-0,315	883	0,8	$6,91 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-6}$ - $6,92 \times 10^{-7}$	4,1-15
Après	-0,190	840,7	0,79	$4,39 \times 10^{-6}$	$3,87 \times 10^{-6}$ - $5,14 \times 10^{-7}$	2,7-21

Tableau IV.1 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système sous irradiation obtenus par SIE

L'épaisseur du film passif reste identique sous irradiation alors que la résistance de transfert de charge diminue (Figure IV.10). L'hypothèse d'un film moins dense et moins protecteur, car potentiellement composé d'un plus grand *ratio* d'hydroxydes (moins denses que les oxydes) est donc faite. Cette hypothèse est compatible avec l'augmentation des densités de courant observée sur les courbes de polarisation sous irradiation (Figure III.3). L'irradiation dure quelques heures et ses effets semblent réversibles dans cette même échelle de temps, alors que les échelles de temps pour la maturation du film passif dans nos conditions d'expérience sont de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures (Figure II.15). Si on considère que le film d'oxyde est formé uniquement de Cr_2O_3 densifié, on peut calculer son épaisseur grâce à l'Équation IV.8 (69) (la constante diélectrique d'un oxyde Cr_2O_3 pur est utilisée (50)).

Plus d'un an après les expériences d'irradiation au cyclotron, les échantillons restent encore trop radioactifs pour être manipulés en dehors d'un laboratoire agréementé. Cela rend impossible leur analyse par d'autres techniques expérimentales comme par exemple, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) qui aurait permis de réaliser une analyse élémentaire et structurale dans le profil du film passif en faisant varier l'angle d'analyse (70) et également d'en déterminer l'épaisseur. Clément Boissy, obtient par exemple une épaisseur de $1,91 \pm 0,05$ nm pour un oxyde se formant à la surface d'un acier 316L plongé dans une solution d'acide sulfurique à pH 3 contenant 10 g.L^{-1} de Na_2SO_4 à une température de 30°C (71). Des observations au Microscope Electronique à Transmission (MET) auraient également été intéressantes pour compléter cette caractérisation des couches irradiées (17).

Conclusion intermédiaire

Il a été montré que l'irradiation modifie les cinétiques d'échanges à l'interface entre l'électrode d'acier et la solution. Les propriétés physiques du film passif évoluent de manière réversible sous irradiation, et notamment les cinétiques de transport au travers du film passif (illustré par l'évolution de la phase sur les diagrammes de Bode sous irradiation, Figure IV.11). Les paramètres d'irradiation choisis garantissent un endommagement minimal du film passif par le faisceau de protons (Figure II.7). Le temps nécessaire pour que la phase revienne à son état initial après arrêt de l'irradiation (Figure IV.11) est de quelques dizaines de minutes. Cette vitesse de réversibilité, combinée à un nombre de dpa négligeable, permet de dire que les modifications de cinétiques de transport sont liées à la présence des espèces radiolytiques.

Comme montré au chapitre III, la radiolyse de la solution conduit à un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus nobles. Il est possible que cette modification du potentiel soit la source de l'évolution des spectres d'impédance du système sous irradiation. Afin de vérifier cette hypothèse, le potentiel a été modifié, en laboratoire, de deux manières différentes : Par ajout d' H_2O_2 , produit de recombinaisons oxydant des radicaux, et par polarisation de l'échantillon.

1.2.2 Simulation de l'effet de la radiolyse sur le potentiel par ajout d' H_2O_2

Comme mis en évidence au chapitre III, paragraphe 3, H_2O_2 a un effet sur la valeur du potentiel de corrosion de l'acier 316L. Le potentiel de l'échantillon a été modifié par ajout de peroxyde d'hydrogène puis des mesures de SIE ont été réalisées. Ces expériences ont été effectuées en utilisant la cellule hors irradiation en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé pour les expériences au cyclotron d'Orléans (paragraphe 1.2.1).

La Figure IV.12 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'ajout de différentes concentrations d' H_2O_2 . Le spectre de référence est tracé en noir et les concentrations ajoutées sont de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert), $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (rose). Tous les diagrammes ont une forme indiquant une résistance de transfert de charge importante. La courbure (forme en demi-cercle Figure IV.1) des spectres, comme celle observée sur le diagramme sous irradiation (rouge) de la Figure IV.10, est minimale, quelle que soit la concentration en H_2O_2 .

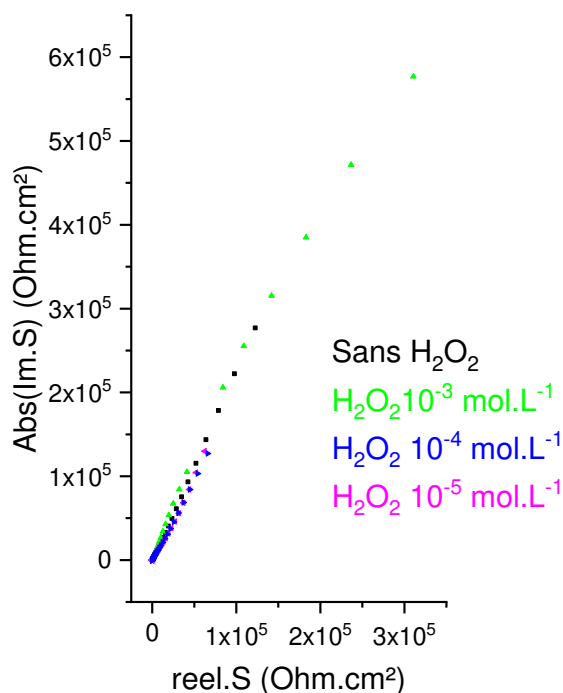


Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist pour différentes concentrations d' H_2O_2 ajouté : Sans H_2O_2 (noir) ; $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) ; $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) ; $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (rose)

Aucune tendance suivant la concentration d' H_2O_2 ajoutée ne se dégage sur les diagrammes de Nyquist.

La Figure IV.13 (a) présente les diagrammes de Bode corrigés du R_e correspondant aux diagrammes de Nyquist de la Figure IV.12. Le code couleur est identique à celui de la Figure IV.12. Outre une dispersion des phases à basse fréquence, ces courbes ont une forme similaire à celle de la courbe de référence sans irradiation et sans ajout d' H_2O_2 (noir) Figure IV.11. Une diminution de la phase aux alentours de 600 mHz (entourée en rouge) peut cependant être observée pour les courbes présentant une concentration d' H_2O_2 non nulle. Un comportement CPE est encore une fois observé à haute fréquence.

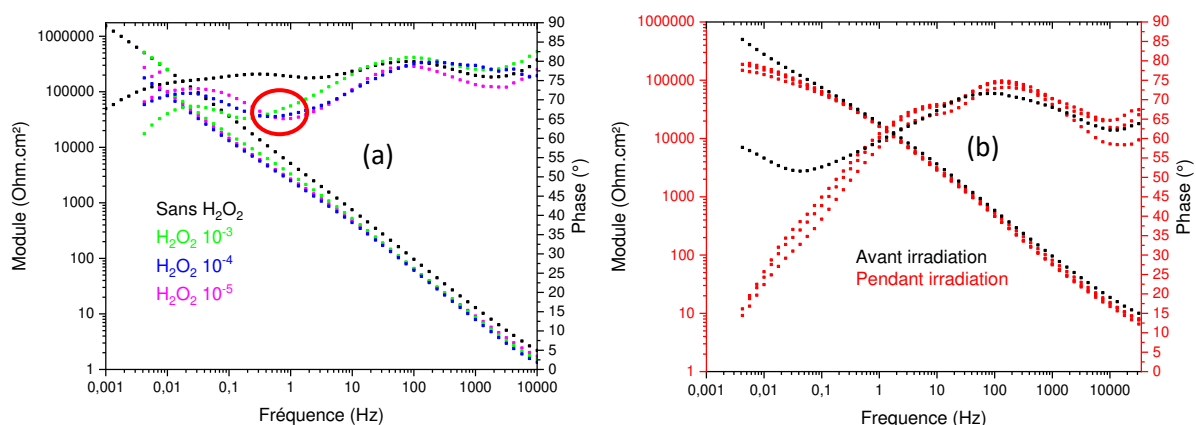


Figure IV.13 : Diagrammes de Bode, corrigés de la chute ohmique, pour différentes concentrations d' H_2O_2 ajouté : (a) Sans H_2O_2 (noir) ; $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) ; $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) ; $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (rose) ; (b) Rappel diagramme de Bode avant et pendant irradiation (Figure IV.11)

Aucune tendance suivant la concentration d' H_2O_2 ajoutée ne se dégage. Pour comparaison, la Figure IV.13 (b) montre la forme d'un diagramme de Bode sous irradiation (rouge). A basse fréquence, la phase des diagrammes de la Figure IV.13 (a) n'a pas la même forme que sous irradiation (rouge Figure IV.13 (b)). La forme est cependant similaire à celle des diagrammes avant et après irradiation (noir et vert). Ces résultats montrent que la présence d'espèces oxydantes, telles qu' H_2O_2 , ne permet pas de reproduire l'effet de la radiolyse sur les cinétiques d'échange à l'interface.

Le Tableau IV.2, ci-dessous, résume les paramètres physiques du système extraits graphiquement. Ces résultats confirment que le potentiel augmente avec l'ajout d' H_2O_2 mais que le comportement CPE du système (Q et α) ne semble pas dépendre de la concentration d' H_2O_2 . Les épaisseurs de film passif calculées sont plus faibles que celles obtenues par irradiation au cyclotron. La résistance d'électrolyte est également plus faible d'un ordre de grandeur. Cette plus faible valeur pour les expériences hors irradiation est systématiquement observée. Ces différences sur la valeur du R_e sont attribuées à un changement de l'environnement expérimental (comme par exemple la température ou un changement des pressions partielles des différents gaz dans l'atmosphère).

Concentration d' H_2O_2 (mol.L ⁻¹)	Potentiel (V vs MSE)	R_e ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	α (-)	Q ($\text{cm}^2/\Omega\cdot\text{s}^\alpha$)	C (F/cm^2)	e (nm)
(-)	-0,371	82,6	0,81	$3,38 \times 10^{-5}$	$9,57 \times 10^{-6}$	1,1
10^{-5}	-0,356	64	0,79	$1,33 \times 10^{-5}$	$4,21 \times 10^{-5}$	0,3
10^{-4}	-0,347	76,8	0,83	$2,82 \times 10^{-5}$	$2,48 \times 10^{-5}$	0,4
10^{-3}	-0,155	90,4	0,83	$2,43 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^{-6}$	1,4

Tableau IV.2 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système pour différentes concentrations d' H_2O_2 obtenus par SIE

La présence d'espèces radiolytiques conduit donc à une augmentation du potentiel et à une modification des propriétés physiques de l'interface. L'ajout d' H_2O_2 , qui est un produit de recombinaison des radicaux, ne permet pas de reproduire l'effet de l'irradiation (Figure IV.13). L'effet des espèces radiolytiques sur les propriétés de l'interface n'est pas lié à l'augmentation du potentiel ou à la présence d'espèces oxydantes.

1.2.3 Effets de la modification du potentiel sur les propriétés du film passif

Si des radicaux sont produits au sein du film passif par radiolyse des molécules d'eau liées dans le film, ils n'ont pas besoin de migrer au travers du film pour réagir avec des cations métalliques, ou du moins les cations ont besoin de migrer sur des distances moins importantes. Tout se passe comme si le film passif était devenu moins épais ou moins protecteur. Pour vérifier cette hypothèse, des spectres d'impédance ont été réalisés dans le domaine cathodique où le film passif est moins stable. Les potentiels imposés étaient compris entre -0,4 V vs MSE et -1,4 V vs MSE. D'après les courbes de polarisation tracées avant et pendant une irradiation (Figure III.3), ces potentiels se situent soit légèrement au-dessus du potentiel de corrosion sous irradiation (-373 mV vs MSE), soit largement dans le domaine cathodique (-1,4 V vs MSE). Il est rappelé que, durant le protocole de préparation pour nettoyer la surface de l'électrode, celle-ci est polarisée à un potentiel de -1,5 V vs MSE. A ce potentiel, le film passif formé à la surface de l'acier 316L n'est plus stable et la réduction de l'eau a lieu à la surface de l'électrode, ce qui conduit à la formation d' H_2 directement au contact du métal.

La Figure IV.14 présente les diagrammes de Nyquist pour des spectres réalisés entre -0,4 à -1,4 V vs MSE tous les 100 mV. Pour des potentiels (-0,4 ou -0,5 V vs MSE) proches ou supérieurs au potentiel de corrosion, les diagrammes ont une forme de droite. Cependant, plus le potentiel diminue, plus les diagrammes s'affaissent et se courbent, ce qui indique une diminution de la résistance de transfert de charge.

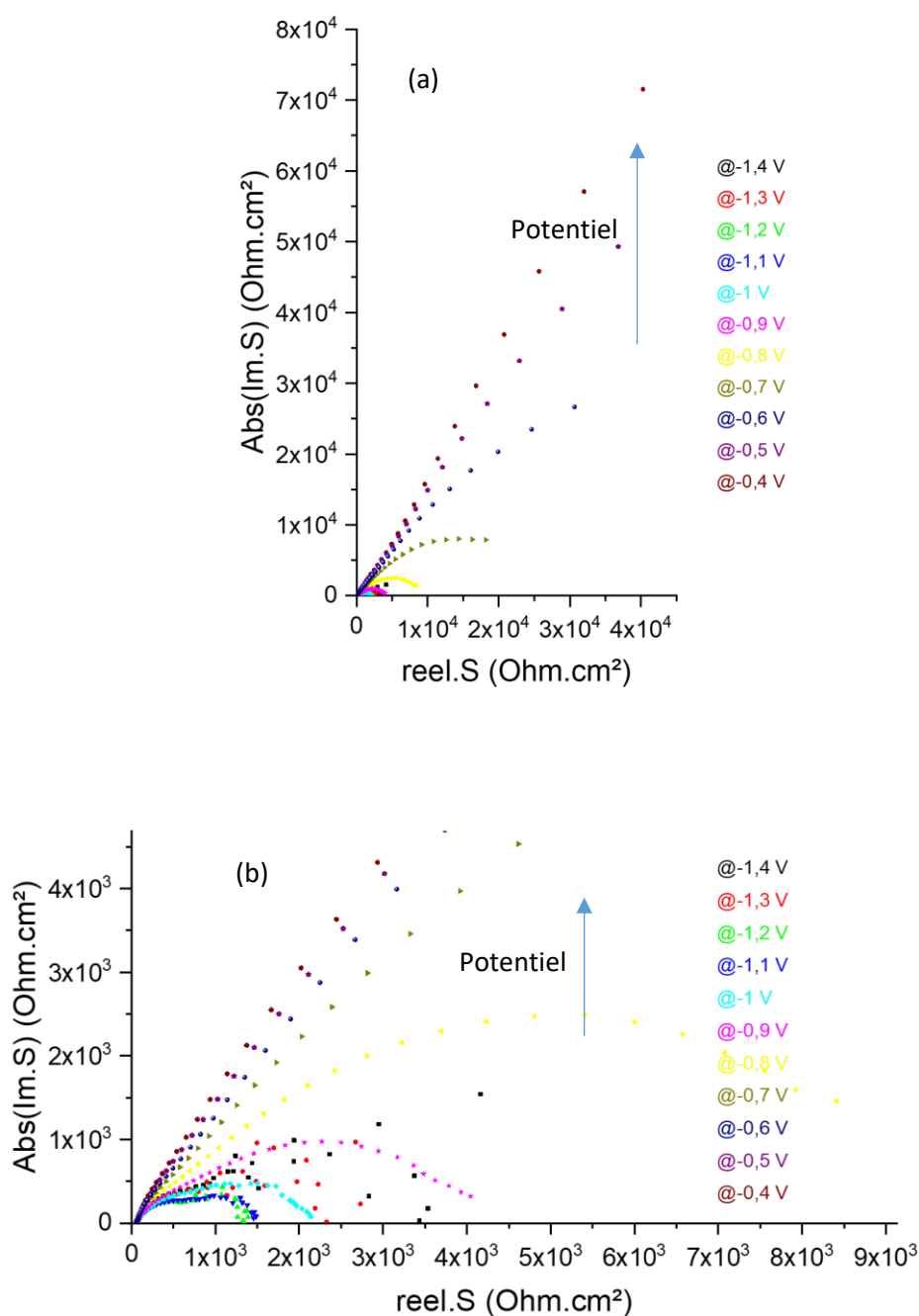


Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist réalisés à différents potentiels : de -1,4 V vs MSE à -0,4 V vs MSE ; Diagrammes complets (a) ; Zoom à haute fréquence (b)

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que plus le potentiel diminue, moins le film passif est stable. Le film passif formant une barrière à la corrosion en ralentissant la migration des espèces oxydantes ainsi que celle des cations métalliques, une destruction du film conduit à une accélération des processus de migration et donc à une diminution de leur influence sur l'impédance.

La Figure IV.15 (a) présente les diagrammes de Bode corrigés correspondant aux diagrammes de Nyquist de la Figure IV.14. Le code couleur est identique. La Figure IV.15 (b) montre les diagrammes de Bode obtenus avant et sous irradiation pour comparaison.

Un comportement à phase constante est observé à haute fréquence quel que soit le potentiel auquel le spectre a été réalisé. A basse fréquence, le module de l'impédance (entouré en rouge) diminue avec le potentiel. De même, à basse fréquence, la phase (entourée en vert) diminue avec le potentiel jusqu'à ce que la forme des courbes soit semblable à celle réalisée pendant une irradiation (courbes rouges Figure IV.15 (b)) et ce, à partir de potentiels inférieurs ou égaux à -0,9 V sur la Figure IV.15 (a).

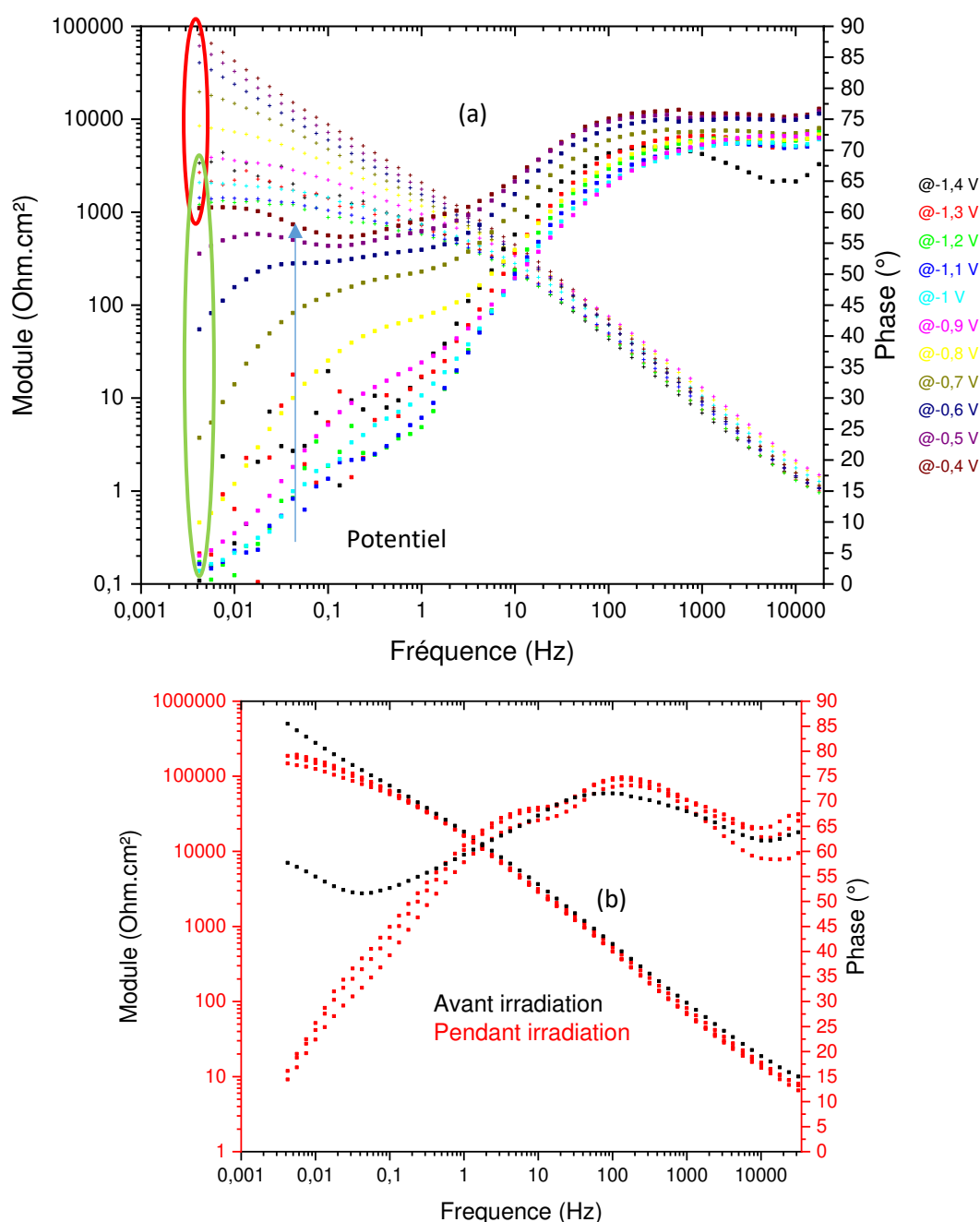


Figure IV.15 : (a) Diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique ($60 \text{ à } 63 \Omega \cdot \text{cm}^2$) réalisés à différents potentiels : de -1,4 V vs MSE à -0,4 V vs MSE ; (b) Rappel diagramme de Bode avant et pendant irradiation (Figure IV.11)

Etant donné que pour certains de ces potentiels le film passif n'est pas présent, il n'est pas nécessaire de calculer des paramètres CPE ou des épaisseurs et capacités d'oxydes. Les valeurs de résistance d'électrolyte sont comprises entre 60 et 63 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode réalisés pendant une irradiation (courbes rouges Figure IV.10 et Figure IV.11) ont une forme similaire à celle de diagrammes réalisés à des potentiels situés dans le domaine cathodique. Les résultats du paragraphe 1.2.2 ont montré que la simple présence d'espèces issues de la radiolyse dans la solution ou l'augmentation du potentiel ne permet pas de reproduire la forme des spectres obtenus sous irradiation.

1.2.4 Conclusion

La polarisation de l'échantillon à des potentiels dans le domaine cathodique, contribue à la réduction du film passif, ce qui diminue son rôle de barrière à la corrosion (qui se fait par limitation du transport des espèces par migration au travers du film). Etant donné qu'un comportement similaire à celui sous irradiation est observé, l'hypothèse est faite que la radiolyse permet de réduire les temps de migration des espèces dans le film passif. Cette hypothèse est en accord avec les conclusions du chapitre III (§1.3.b) sur la possibilité que des radicaux soient produits directement au sein du film passif via la radiolyse de molécules piégées dans un film qui n'a pas encore été complètement densifié. Les radicaux, ainsi formés directement sur les sites où ils sont consommés, n'ont pas besoin de diffuser pour réagir. Le radical H_2O^+ , l'espèce radiolytique la plus oxydante (28), ne devrait pas avoir le temps de réagir avec le film passif si elle était formée dans le volume de la solution. Sa formation directement au sein du film passif par radiolyse des molécules d'eau liée permettrait d'expliquer son rôle important sur les propriétés physiques du film. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par S.S. Raiman *et al* (16) ainsi que R.D. Hanbury *et al* (17), qui ont observé une modification de l'épaisseur du film passif directement exposé aux radicaux, uniquement si le film passif n'était pas densifié. Ces auteurs constatent cependant une diminution de l'épaisseur du film passif sous irradiation alors qu'aucune modification significative n'est observée dans nos résultats. Néanmoins, l'épaisseur calculée dans notre étude prend en compte les hydroxydes présents à la surface que Raiman et Hanbury ne pouvaient pas observer *ex situ*. Les résultats de notre étude sont donc complémentaires aux leurs.

2 Influence de la présence des radicaux sur la résistivité du film passif : Ajustement par une loi de puissance

Un comportement CPE, tel que celui observé sur les diagrammes de Bode présentés sur la Figure IV.11, provient d'une dispersion géométrique des constantes de temps. Cette dispersion peut être physiquement expliquée par la variation de la résistivité du film passif en utilisant le Modèle en Loi de Puissance (PLM) (72). Ce modèle permet de calculer l'évolution de la résistivité du film passif sous irradiation. Ce calcul est réalisé à grâce à l'ajustement des données d'impédance ayant pour principaux paramètres d'entrée, les paramètres CPE de l'interface (Q , α) ainsi que l'épaisseur du film passif formé à la surface.

2.1 Principe et théorie du Power Law Model :

Le PLM considère que la résistivité dans le film passif suit une évolution selon l'Équation IV.9 (49) :

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

Équation IV.9

Où :

- ρ est la résistivité du film passif à une profondeur donnée ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- ρ_0 est la résistivité du film passif à l'interface métal-oxyde ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- ρ_δ est la résistivité du film passif à l'interface oxyde-solution ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- γ un paramètre adimensionnel calculé à partir de α (Équation IV.10)
- ξ est la position adimensionnelle dans l'épaisseur du film passif (Équation IV.11)

$$\gamma = \frac{1}{1-\alpha}$$

Équation IV.10

$$\xi = \frac{\gamma}{\delta}$$

Équation IV.11

Où δ est l'épaisseur du film passif en centimètres.

La résistivité à l'interface oxyde-solution (ρ_δ) peut être calculée de manière théorique à partir des paramètres CPE et de la capacité de l'oxyde via l'Équation IV.12 :

$$\rho_\delta = \frac{C^\gamma}{(g \cdot Q)^\gamma \cdot \varepsilon \varepsilon_0}$$

Équation IV.12

Où :

- C est la capacité de l'oxyde en $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Q est la pseudo-capacité (paramètre CPE) en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- ε_0 est la permittivité électrique du vide : $8,8542 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$
- ε est la constante diélectrique de l'oxyde considéré : 12 pour Cr_2O_3 (50)
- γ est calculé à partir de l'Équation IV.11
- g est un nombre sans dimension calculé via l'Équation IV.13 (49)

$$g = 1 + 2,88(1-\alpha)^{2,375}$$

Équation IV.13

En utilisant comme paramètres d'entrée pour l'ajustement aux données d'impédance, l'épaisseur du film passif, γ via α (Équation IV.10), et ρ_δ calculé à partir de l'Équation IV.12, il est possible de déduire ρ_0 la résistivité à l'interface métal-oxyde. A partir de ρ_δ , ρ_0 et γ il est ensuite possible de tracer l'évolution de la résistivité du film en fonction de son épaisseur normalisée ξ (Équation IV.9).

2.2 Protocole d'ajustement du spectre d'impédances à l'aide du *Power Law Model*

L'ajustement des spectres d'impédance au Power Law Model (PLM) est réalisé grâce au logiciel SImad (v2), développé au sein du Laboratoire Interfaces et Système Electrochimiques (LISE UMR 8235 CNRS-Université de la Sorbonne, Paris). Ce logiciel permet d'ajuster les paramètres d'une fonction à partir d'un spectre d'impédance complexe en entrée.

Le modèle utilisé par le logiciel pour ajuster les données d'impédance est défini à partir des Équation IV.4 à Équation IV.11. Tout paramètre qui n'est pas défini comme une fonction ou dont la valeur est spécifiée dans le modèle sera considéré comme un paramètre ajustable. Les paramètres d'entrée sont, l'épaisseur du film passif (en cm) et oxyde-solution (ρ_δ), le paramètre α et la résistance d'électrolyte (R_e). Ces paramètres d'entrée servent à calculer ρ_0 , seul paramètre ajusté initialement. L'utilisation du logiciel est décrite dans l'annexe 5.

Il suffit ensuite de tracer l'évolution de la résistivité (ρ) en fonction de l'épaisseur adimensionnelle (ξ) à partir des valeurs de ρ_δ , ρ_0 et α grâce à l'Équation IV.9.

2.3 Effets de la radiolyse sur la résistivité du film passif

Dans ce paragraphe, l'évolution de la résistivité du film passif sous irradiation dans son épaisseur sera présentée. Les profils de résistivité ont été obtenus en appliquant le PLM suivant le protocole décrit paragraphe 2.2. Les résultats présentés sont issus de la même expérience que ceux présentés au paragraphe 1.2.1. Les courbes ajustées ne seront pas présentées ici et seuls les profils de résistivité dérivés des ajustements seront discutés.

La Figure IV.16 présente l'évolution de la résistivité dans l'épaisseur du film passif avant irradiation (noir), pendant l'irradiation (rouge) et après l'irradiation (vert). Le Tableau IV.3 synthétise les valeurs des paramètres utilisés pour réaliser l'ajustement et calculer ρ_0 et ρ_δ .

La Figure IV.16 montre que, quelles que soient les conditions expérimentales, la résistivité est maximale à l'interface métal-oxyde (ρ_0), reste constante et forme un plateau d'épaisseur relative variable, puis décroît vers son minimum à l'interface oxyde-solution (ρ_δ). La résistivité à l'interface métal-oxyde décroît de manière significative (un ordre de grandeur) sous irradiation puis ré-augmente d'un ordre de grandeur par rapport à sa valeur initiale après irradiation (Tableau IV.3). La résistivité à l'interface oxyde-solution quant à elle reste presque constante avant et pendant irradiation avant de décroître d'un ordre de grandeur après irradiation.

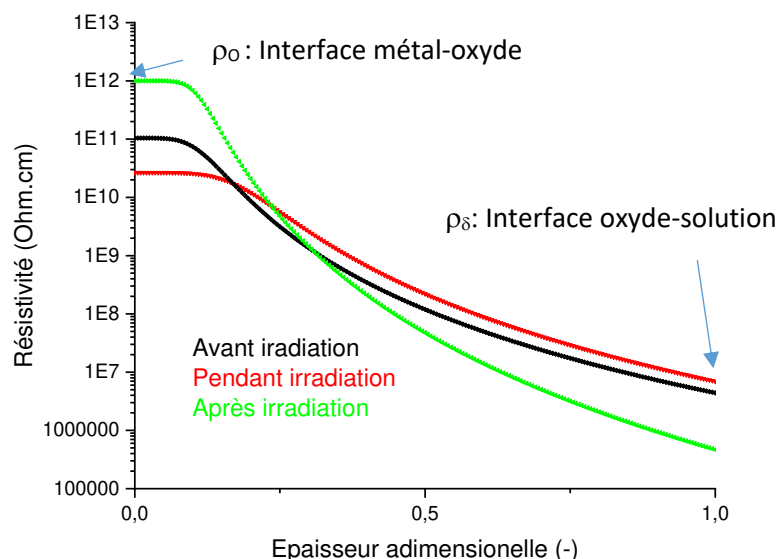


Figure IV.16 : Evolution de la résistivité dans la couche passive en fonction de l'épaisseur adimensionnelle : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert)

Conditions d'irradiation	R_e ($\Omega.cm^2$)	α (-)	Q ($Cm^2/\Omega.s^\alpha$)	e (nm)	ρ_0 ($\Omega.cm$)	ρ_δ ($\Omega.cm$)
Avant	914,4	0,79	$6,87 \times 10^{-6}$	3,6-19 6	$1,04 \times 10^{11}$	$4,4 \times 10^6 - 1,12 \times 10^{10}$
Pendant	883	0,8	$6,91 \times 10^{-6}$	4,1-15 12	$2,67 \times 10^{10}$	$6,69 \times 10^6 - 5,02 \times 10^9$
Après	840,7	0,85	$4,39 \times 10^{-6}$	2,7-21 4	1×10^{12}	$4,66 \times 10^5 - 3,26 \times 10^{11}$

Tableau IV.3 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système sous irradiation obtenus par SIE et par le PLM

La diminution de la résistivité, sous irradiation, à l'interface métal-oxyde est potentiellement due à une contribution plus importante des hydroxydes, moins denses dans le film passif, rendant ainsi le film plus poreux. Une autre explication peut être liée à la présence de radicaux, espèces chargées, présents directement au sein du film passif qui pourraient contribuer au transport de charges. L'augmentation de la résistivité de l'interface métal-oxyde après irradiation peut être attribuée à la densification des hydroxydes formés par déprotonation, facilitée par le potentiel élevé atteint après irradiation (-190 mV vs MSE) (18).

3 Effets de la radiolyse sur les propriétés semi-conductrices du film passif : Analyse Mott-Schottky

Une autre technique dérivée de la spectroscopie d'impédance électrochimique est l'analyse Mott-Schottky. Comme expliqué dans le (Chapitre I : 2.5.3.b), cette technique permet de déterminer la quantité de porteurs de charges dans le film passif qui peut être considéré comme un semi-conducteur. Pour ce faire, des spectres d'impédances sont réalisés pour différents potentiels dans le domaine passif, et la capacité du film passif déterminée pour chaque spectre suivant la méthodologie du paragraphe 1.1.3 de ce chapitre. L'évolution de C^{-2} en fonction du potentiel est ensuite tracée. Des droites apparaîtront dans différents domaines de potentiel et leur coefficient directeur permettra de déterminer la densité et le type (p ou n) de porteurs de charges majoritaires dans ce domaine de potentiel. Le calcul est effectué grâce à l'Équation IV.14 ci-dessous, selon le type de porteurs de charges. Un coefficient directeur positif indiquera des porteurs de charges de type n (lacunes d'oxygène ou cations métalliques interstitiels et un coefficient directeur négatif, des porteurs de charges de type p (lacunes de cations métalliques) (52).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_D} \left[E - E_{FB} - \frac{KT}{q} \right] \quad \text{n-type}$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_A} \left[E - E_{FB} - \frac{KT}{q} \right] \quad \text{p-type}$$

Équation IV.14

Où :

- C est la capacité de charge d'espace du film passif (capacité équivalente),
- ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($8,854\ 187\ 82 \cdot 10^{-14}$ F cm⁻¹),
- ϵ est la permittivité relative de l'oxyde (12 pour Cr₂O₃ (50)),
- q est la charge élémentaire $1,602 \cdot 10^{-19}$ C,
- N_D et N_A sont les densités de porteurs de charges type n et p respectivement (cm⁻³),
- E est le potentiel appliqué (V),
- E_{FB} *potentiel de bande plate* (V)
- K la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹),
- T la température (K)

La Figure IV.17 montre un diagramme Mott-Schottky, issu d'expériences réalisées dans la cellule de tribocorrosion, hors irradiation. Elle montre une pente positive dans le domaine passif, et donc des porteurs de charges négatifs majoritaires, entre -0,5 V et 0 V vs MSE. La pente devient ensuite négative, associée à des porteurs de charges positifs entre 0 V et 0,3 V vs MSE dans le domaine transpassif. La densité de porteurs de charges dans le domaine transpassif n'est ici pas calculée car ces potentiels ne sont pas atteints dans cette étude en l'absence d'irradiation.

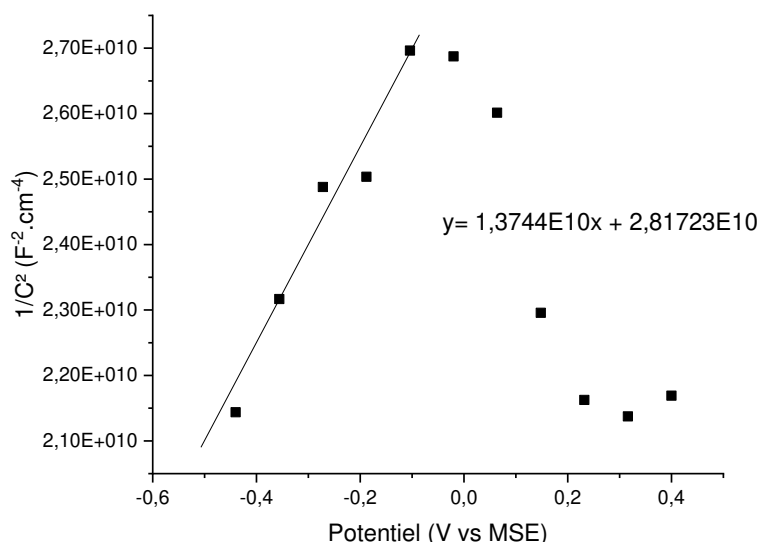


Figure IV.17 : Analyse Mott-Schottky pour un acier 316L plongé dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence d'irradiation

Le coefficient directeur déterminé sur la Figure IV.17, est de $1,37 \times 10^{10} \text{ F}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{V}^{-1}$. Il conduit à déterminer une densité de porteurs de charges de $8,58 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les données ainsi obtenues servent de point de comparaison aux résultats sous irradiation.

La Figure IV.18 présente les résultats d'analyse Mott-Schottky, obtenus suite aux expériences d'irradiation au cyclotron d'Orléans, selon le même protocole que celui utilisé pour la Figure IV.17. La Figure IV.18, permet de calculer la densité de porteurs de charges dans une gamme de potentiel comprise entre -0,4 V vs MSE à 0,2 V vs MSE, c'est à dire dans le domaine passif. Le coefficient directeur passe d'une valeur positive à une valeur négative à partir de 0 V vs MSE. Ce potentiel charnière est le même que celui observé sur la Figure IV.17.

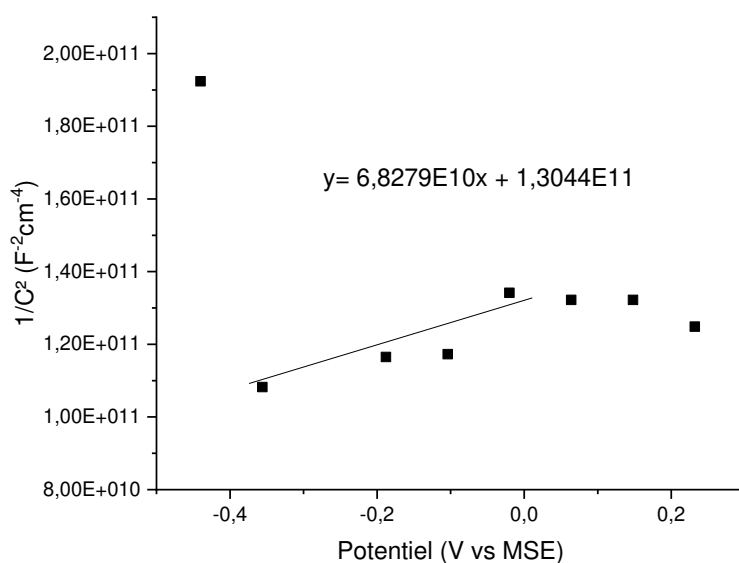


Figure IV.18 : Analyses Mott-Schottky sous irradiation pour des potentiels allant de -0,4 V vs MSE à 0,2 V vs MSE

Les porteurs de charges sous irradiation sont donc de type n avec une densité de porteurs de $1,72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Une diminution de la densité de porteurs de charges de moins d'un ordre de grandeur est observé dans le domaine passif lorsque l'acier 316L est soumis à l'irradiation (de 8×10^{20} à $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par D. Gorse *et al* (55) qui avaient irradié un acier inoxydable 304L avec des ions He et radiolysé la solution à l'interface avec l'acier. Ils avaient également observé une diminution de la densité de porteurs de charges passant de $7,09 \times 10^{20}$ avant irradiation à $2,08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sous irradiation. Toutefois, en considérant l'hypothèse selon laquelle la présence des radicaux conduit à une diminution de la densité de la couche d'oxyde. Les processus de migration ne sont plus limitant car le film passif n'isole plus la surface du métal de la solution. Il est donc possible que ces porteurs de charges ne soient que très peu sollicités.

Dans un domaine de potentiel, le type de porteurs de charges dominant reste identique, quelles que soient les conditions d'irradiation. Cette observation est en accord avec l'hypothèse, faite au chapitre III (§1.2), qui spécifie que l'irradiation n'affecte pas le domaine d'existence du film passif mais ne fait que déplacer le potentiel de corrosion au sein de cette gamme de potentiel.

4 Conclusions

Il a été observé que les propriétés du film passif reviennent à leur valeur initiale après arrêt de l'irradiation (Tableau IV.1). Ce résultat indique que les effets de l'irradiation sur les cinétiques d'échange à l'interface, sont réversibles (§1.2.1). La forme des diagrammes de Bode sous irradiation est identique à celle des diagrammes réalisés à un potentiel très inférieur au domaine d'existence du film passif (§1.2.3). A ces potentiels, le film passif n'est pas stable et la réduction de l'eau a lieu à la surface de l'électrode d'acier. Les phénomènes de migration des espèces oxydantes vers la surface de l'électrode sont donc inexistantes. Que les diagrammes de Bode sous irradiation aient une forme semblable suggère que la présence des radicaux accélère ou permet d'ignorer les phénomènes de migration des espèces à travers le film passif. Une explication possible à ce comportement, serait la production de radicaux directement au sein du film passif par radiolyse des molécules d'eau piégées à l'intérieur. Les radicaux ainsi produits, sont donc au plus proche de la surface métallique de l'électrode d'acier. L'ajout d' H_2O_2 dans une solution non irradiée, bien que permettant de reproduire l'effet sur le potentiel des radicaux et d'ajouter des espèces oxydantes dans la solution, ne permet pas d'obtenir des diagrammes de Bode semblables à ceux obtenus durant l'irradiation (§1.2.2). Au contraire, les diagrammes de Bode après ajout d' H_2O_2 ont une forme similaire à celle de diagrammes hors irradiation.

Le Power Law Model permet d'approfondir notre compréhension des effets des radicaux sur l'interface, en proposant une évolution de la résistivité du film passif dans son épaisseur avant, pendant et après irradiation. Les profils obtenus, qui suggèrent une baisse de la résistivité de l'interface, pourraient être dues à un ratio plus élevé d'hydroxydes dans le film passif. Ces hydroxydes sont moins denses qu'un oxyde arrivé à maturation.

Enfin, grâce à une analyse Mott-Schottky, la densité de porteurs de charges dans le film passif a été calculée. Les porteurs de charges majoritaires dans le domaine passif sont de type n, et leur densité diminue sous irradiation. Cette diminution du nombre de porteurs de charges disponibles sous irradiation n'affecte que peu la capacité protectrice du film étant donné que les phénomènes de

migration ne limitent plus, ou moins efficacement, la vitesse de corrosion. Une diminution similaire des densités de porteurs de charges sous irradiation a été rapportée dans la littérature (55).

A la conclusion de ce chapitre, il apparaît que les produits de radiolyse jouent un rôle sur les cinétiques d'échange à l'interface. Il est probable qu'une modification de ces cinétiques aura un effet sur les vitesses de reformation du film passif après un frottement. Dans le chapitre V suivant, la quantification de ces cinétiques sera recherchée. Pour ce faire, les courants échangés durant une repassivation après arrachage du film passif par frottement seront ajustés. Les constantes de temps τ_1 et τ_2 , liées aux différentes étapes de passivation d'un métal (20) seront ainsi déterminées à l'aide d'un algorithme Python.

Chapitre V : Etude préliminaire de tribocorrosion d'un acier 316L exposé aux radicaux

Dans les deux chapitres précédents, le rôle de l'irradiation sur l'évolution du film passif a été étudié. Ce court chapitre a pour objectif de présenter les résultats préliminaires de tribocorrosion sous irradiation obtenus lors de cette thèse. Ces résultats nécessitent d'être consolidés, et dans ce but des modifications du protocole expérimental seront proposées.

Pour réaliser des mesures de frottement sous irradiation, il était indispensable d'utiliser une feuille d'acier suffisamment épaisse (500 μm) pour résister au frottement sans risque de rupture. Afin que les protons puissent traverser cette feuille, une énergie incidente supérieure à 10 MeV est nécessaire. Les expériences présentées ont donc toutes été réalisées au cyclotron du CEMHTI.

Après avoir caractérisé la trace d'usure formée par le frottement d'un pion en alumine à la surface de nos échantillons d'acier 316L, les constantes de temps associées à la repassivation du métal après un frottement ont été évaluées pour différentes conditions d'irradiation. Dans ce but, un algorithme a été développé sous Python pour ajuster les transitoires de courant, mesurés par des techniques de bruits électrochimiques après dépassivation, à l'aide d'une somme de deux exponentielles. Une constante de temps est associée à chaque exponentielle. La première correspond à la reformation du film et la seconde à sa croissance tel que décrit par exemple par M. Keddam *et al* (20).

1 Caractérisation de la trace d'usure par des méthodes optiques

La trace d'usure a été caractérisée à l'issue d'une expérience de tribocorrosion sous irradiation. Les dimensions et le profil de la trace d'usure obtenus à partir d'images de microscopie optique, puis via des mesures d'interférométrie optique, seront examinés.

1.1 Dimensions de la trace d'usure : Microscopie optique

La géométrie de la trace d'usure a été suivie par une combinaison de microscopie optique et de microscopie confocale afin de déterminer la largeur et la profondeur de la trace ainsi que la morphologie de la surface.

Une image de la trace d'usure avec un grossissement x5, obtenue par microscopie optique, est présentée sur la Figure V.1. Sur cette image, la largeur de cette trace a été mesurée en trois endroits (en rouge). Elle est égale en moyenne à $0,70 \pm 0,02$ mm. La trace forme un arc de cercle de diamètre 35 mm, (Chapitre II §4.1), sur une longueur de 8 mm (choisie par l'expérimentateur).

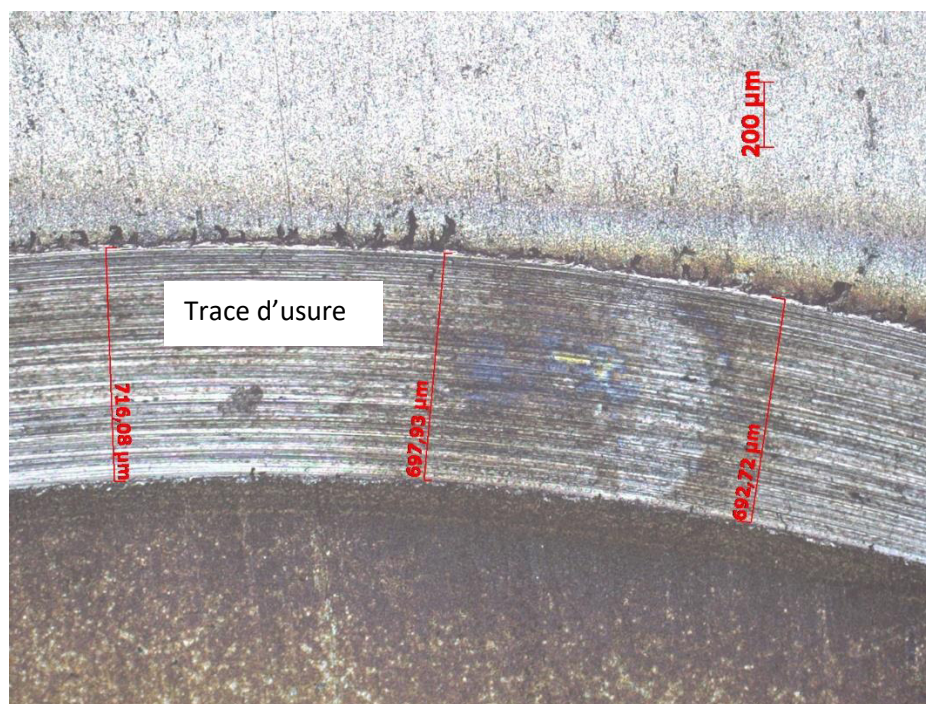


Figure V.1 : Photo au microscope optique (x5) de la trace d'usure laissée par le pion d'alumine après frottement sur un échantillon d'acier 316L

Le profil de la trace est identique sur toute sa longueur. La surface apparente de métal mise à nue après frottement est donc approximativement de 5,6 mm². Cette surface représente 0,45% de la surface d'acier au contact de la solution (12,5 cm²). Afin de détecter le signal émanant de la surface frottée, il sera nécessaire d'utiliser des techniques disposant d'une résolution temporelle fine comme le bruit électrochimique (en mode ZRA Chapitre II : 2.2.4).

1.2 Profil et surface active de la trace d'usure : profilométrie optique

Le frottement de la surface par le pion en alumine entraîne un arrachement de matière. Des mesures de profilométrie optique par interférométrie ont été réalisées sur la trace d'usure par Philippe Sainsot au laboratoire LaMCoS de l'INSA de Lyon.

Pour les résultats présentés ici, la force appliquée par le pion n'était pas quantifiée, du fait de l'absence d'instrumentation de la cellule au moment de ces expériences. Toutefois, deux essais ont été réalisés avec deux forces différentes. La Figure V.2 présente une coupe transversale des traces d'usure ainsi obtenues par interférométrie : la force appliquée en a) est inférieure à celle appliquée en (b) mais les temps de frottement sont identiques. La ligne horizontale rouge représente l'altitude de référence de la surface. On observe que la largeur de la trace augmente avec la force appliquée au pion. Elle est de 700 µm pour la partie (a) et de 900 µm pour la partie (b) sur la Figure V.2. La profondeur maximale de la trace augmente également avec la force appliquée, 10 µm pour la (a) et 60 µm pour la (b).

Aux bords de la trace, de la matière s'accumule (zones entourées en rouge) dont la hauteur est de 5 à 10 µm par rapport à la surface de l'échantillon.

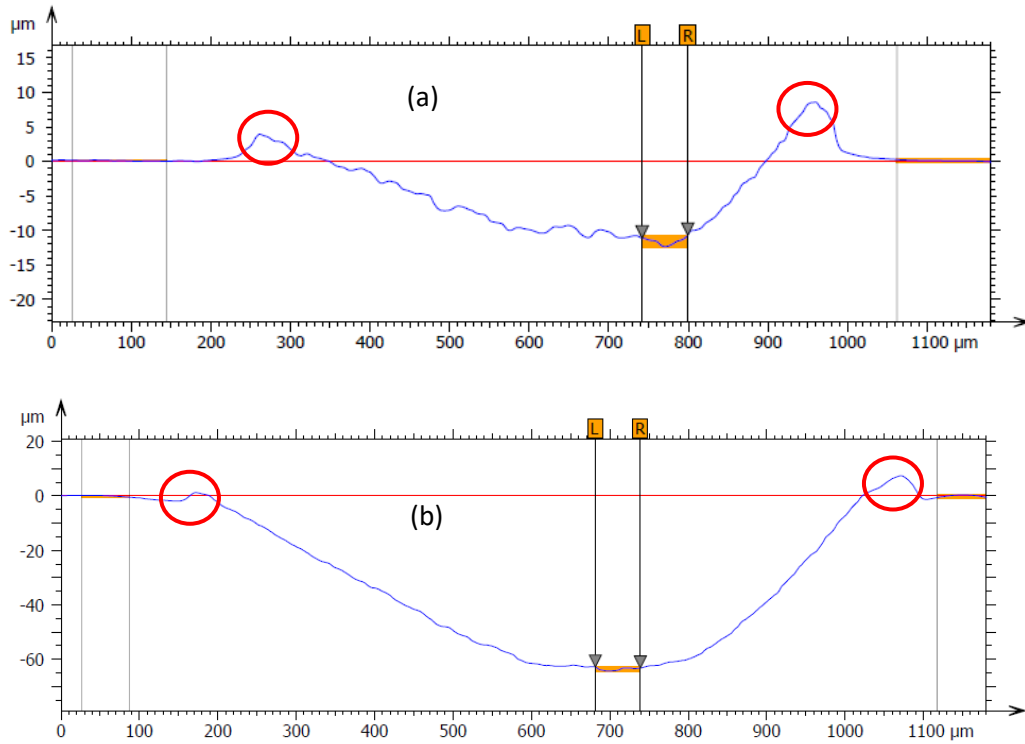


Figure V.2 : Coupe transversale de la trace d'usure obtenue par interférométrie : (la force appliquée en a) est inférieure à celle appliquée en (b) mais les temps de frottements sont identiques

L'allure de la trace d'usure par reconstruction 3D de la Figure V.3 renseigne d'une usure abrasive par enlèvement de matière et d'un phénomène de labourage se caractérisant par une déformation plastique significative. Ces déformations plastiques sont quantifiables sur la Figure V.2 dans les zones positives du profil cerclées de rouge.

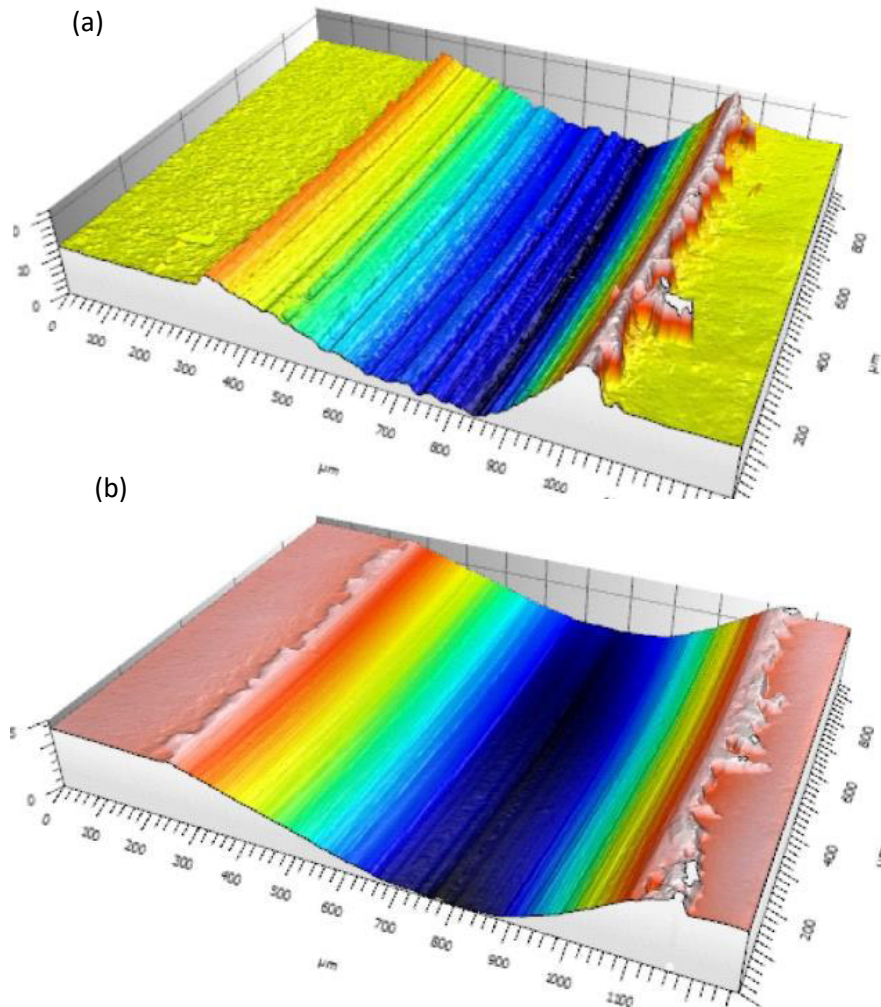


Figure V.3 : Reconstructions 3D du profil de la trace (a) pour une force appliquée par le pion inférieure à celle appliquée en (b) mais pour une durée identique de frottement

La trace d'usure formée est caractéristique d'une usure de type *abrasion-ploughing* qui consiste en l'accumulation des débris d'usure et une déformation plastique sur les bords de la trace.

1.3 Corrélation entre la rugosité et la surface active

Le frottement du pion sur l'acier augmente la rugosité de la surface de l'échantillon, ce qui est en particulier visible sur les Figure V.2 (a) et Figure V.3 (a). Une rugosité plus élevée implique une surface électrochimique active également plus grande, de la même manière que la forme concave de la trace augmente la surface active. Le logiciel MountainsMap® permet de traiter et visualiser les données. A partir de la Figure V.3, il est ainsi possible de développer la surface et de calculer le pourcentage ajouté par rapport à une surface plane. La Figure V.4 présente en 3D la surface développée pour une trace générée par le frottement du pion.

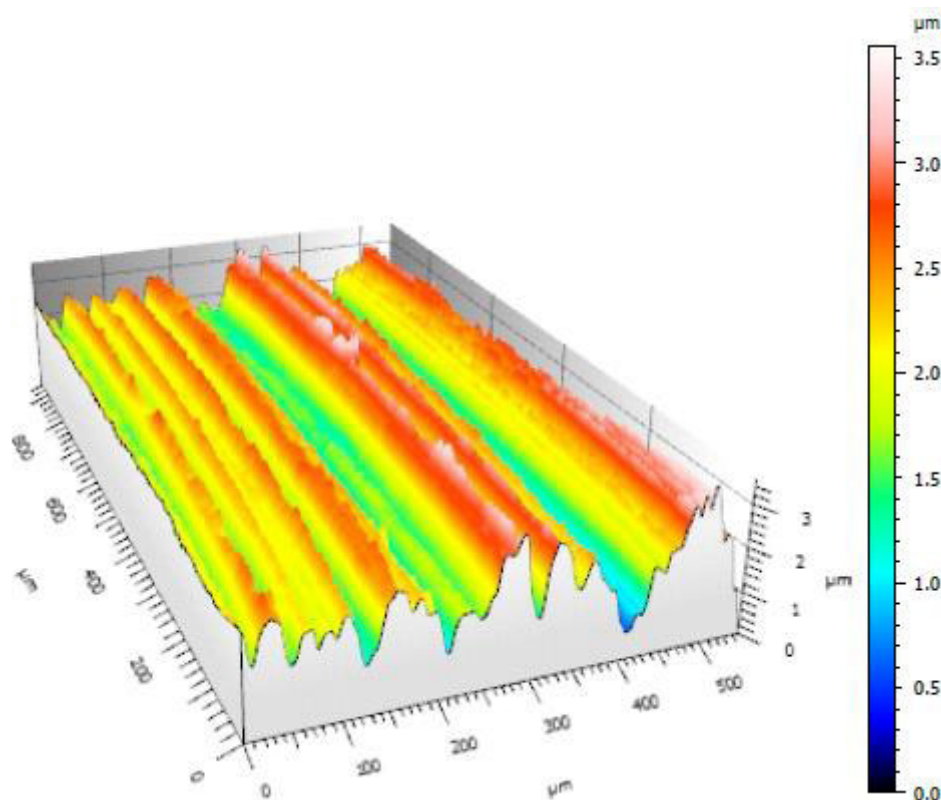


Figure V.4 : Surface développée de la trace générée par le frottement du pion

A partir de ces données, le logiciel est capable de calculer la rugosité S_q (écart-type de la hauteur des pics) au fond de la trace qui est de $0,56 \mu\text{m}$. La surface ajoutée par la rugosité et le déploiement de la surface concave de la trace, sont calculés selon la norme ISO 25178 et représentent en moyenne 22% de la surface non développée pour les trois échantillons analysés. Pour la trace présentée Figure V.1, cela correspondrait à une augmentation de la surface électrochimique active de $5,6$ à $6,8 \text{ mm}^2$.

En conclusion, l'analyse de la trace par des méthodes optiques permet de déterminer sa profondeur qui est de l'ordre de la dizaine à plusieurs dizaines de micromètres et de calculer la surface électrochimique active ainsi exposée à la solution après un frottement. Cette surface permettra de normaliser les densités de courant obtenues par des méthodes électrochimiques.

2 Cinétiques de repassivation d'un acier 316L après frottement de la surface

Après avoir décrit la forme de la trace générée par le frottement du pion d'alumine sur la surface des échantillons et calculé la surface ainsi activée d'un point de vue électrochimique, la vitesse de repassivation de l'acier dans différentes conditions peut être caractérisée.

Cette étude a été, tout d'abord, réalisée sans irradiation pour un échantillon d'acier 316L au contact de la solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis sous irradiation pour deux courants de faisceau différents, respectivement 10 nA et 40 nA .

Afin de suivre les cinétiques de repassivation de la surface de l'échantillon, l'évolution du courant en fonction du temps est mesurée durant les expériences de frottement. L'intégration du courant mesuré à l'aide de méthodes de bruit électrochimique permet de calculer le nombre de charges échangées.

La Figure V.5 présente un exemple de pic de courant (appelé transitoire de courant) après la dépassivation par frottement de la surface de l'échantillon d'acier suivi de la repassivation. Ces données sont issues d'une expérience sous irradiation réalisée au cyclotron d'Orléans avec un courant de faisceau de protons de 10 nA.

Avant la dépassivation par frottement, (1) sur la Figure V.5, le courant est constant et correspond au courant d'entretien du film passif appelé ici I_{base} . Au moment du passage du pion, le film passif et du métal sont arrachés et la surface du métal dans la trace est directement exposée à la solution (sans la protection du film passif). Les échanges entre le métal et la solution sont maximaux et le courant résultant atteint un pic. Au cours du temps, le film passif se reforme à la surface du métal et se densifie (2). Au fur et à mesure de la maturation du film passif, les échanges entre le métal et la solution sont limités par le film passif qui devient de plus en plus protecteur : le courant diminue. Une fois la maturation du film passif achevée, le courant se stabilise à sa valeur minimum qui est celle correspondant à l'entretien du film passif (I_{base}) (3).

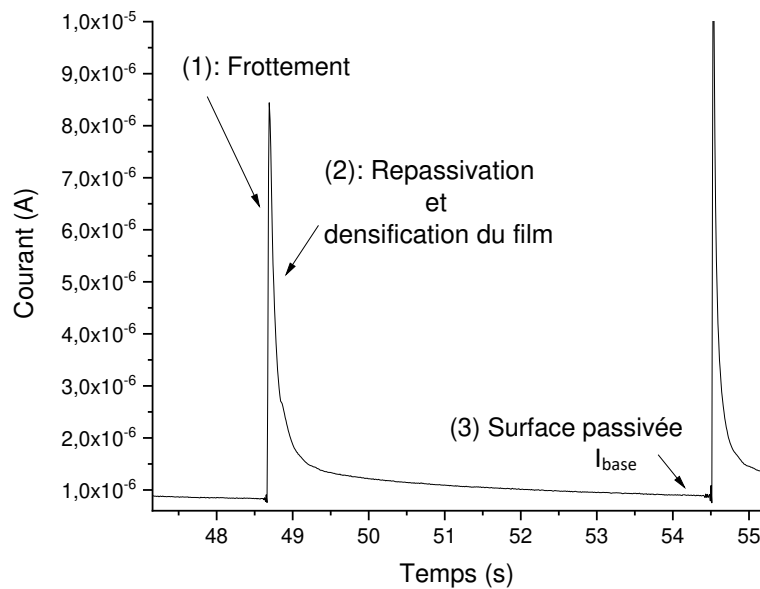


Figure V.5 : Evolution du courant, mesuré par des techniques de bruit électrochimique, en fonction du temps après une dépassivation par frottement de la surface d'un acier 316L

Le processus de passivation (2) a été décrit au chapitre I (§2.1.2.b) et peut être décomposé en deux phases : i) Le chargement de la double couche, l'adsorption des molécules d'eau à la surface et la formation initiale du film passif à la surface du métal ; ii) puis la croissance et la densification du film passif. Le courant associé à ces processus peut être modélisé sous la forme d'une somme de deux exponentielles (Équation V.1) (20) :

$$i(t) = I_{base} + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

Équation V.1

Où :

- $i(t)$ est le courant résultant global (μA),
- I_{base} est le courant d'entretien du film passif (en μA)
- τ_1 et τ_2 (en s) sont les constantes de temps respectivement associées aux deux étapes de repassivation i) et ii) décrite ci-dessus,
- A_1 et A_2 sont les valeurs maximales des exponentielles associées à chaque constante de temps (en μA).

Afin de déterminer les paramètres pour chaque transitoire de courant, un ajustement de la chute de courant après le maximum du pic est réalisé grâce à un algorithme et programmé sous Python. Les valeurs numériques I_{base} ; A_1 ; A_2 ; τ_1 et τ_2 , sont ainsi obtenues pour chaque pic.

2.1 Présentation de l'algorithme d'ajustement des transitoires de courant

L'algorithme Python utilisé est présenté, commenté, dans son ensemble en annexe 4. Il a été développé par Benoît Martinet pour cette thèse. Dans ce paragraphe, le principe de cet algorithme ainsi que les paramètres d'entrée nécessaires à son fonctionnement seront décrits.

Outre le chemin vers le fichier de données et le nom et chemin vers le fichier de sortie, l'algorithme a besoin des paramètres suivants : la périodicité des points de mesure (0,01 s car la fréquence d'acquisition est de 100 Hz) et la périodicité des frottements (6 s). Afin de faciliter la convergence de l'ajustement, les valeurs suivantes peuvent être optionnellement spécifiées : l'ordre de grandeur probable de A_1 et A_2 (par défaut, elles sont de 5 et 1 μA respectivement dans le code de l'algorithme) ainsi que de τ_1 , τ_2 (par défaut 0,01 et 0,1 s respectivement dans le code de l'algorithme), et de I_{base} (1 μA par défaut dans le code de l'algorithme).

La première étape de traitement des données consiste à détecter et numéroté les transitoires. Tous les pics dont la valeur maximale est inférieure à 0,3 μA au-dessus de I_{base} sont ignorés. Pour chaque pic les paramètres A_1 ; A_2 ; τ_1 ; τ_2 et I_{base} sont ajustés et leurs écarts-types calculés. Si l'algorithme ne parvient pas à obtenir un ajustement satisfaisant, il tentera alors de réaliser un ajustement sur une seule exponentielle (cela peut être le cas si les constantes de temps sont trop proches l'une de l'autre). Si l'algorithme ne parvient toujours pas à ajuster la courbe, il retourne alors une valeur de -1 pour tous les paramètres d'ajustement. Les résultats sont ensuite rassemblés dans un tableur Excel où pour chaque pic seront renseignés, le numéro du pic, l'instant $t(s)$ correspondant au maximum du pic et la valeur ainsi que l'écart-type de chaque paramètre d'ajustement. Les valeurs aberrantes (constantes de temps négatives ou supérieures à quelques secondes par exemple) sont supprimées et l'évolution des paramètres d'ajustement en fonction du temps ou du nombre de cycles de frottement peut être tracée.

2.2 Cinétique de repassivation en l'absence de radicaux

Dans ce paragraphe, seront présentés les résultats de l'ajustement pour des expériences de tribocorrosion sans irradiation dans la cellule expérimentale.

La Figure V.6 présente l'évolution des constantes τ_1 (rouge) et τ_2 (bleu) en fonction du temps pour un échantillon d'acier 316L immergé dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence d'irradiation. La constante de temps τ_1 est en moyenne de $0,08 \pm 0,05 \text{ s}$ et est inférieure d'un facteur deux à la constante de temps τ_2 qui est en moyenne de $0,17 \pm 0,08 \text{ s}$. Ces constantes de temps évoluent peu avec le temps et la dispersion des valeurs est importante, en particulier pour τ_2 .

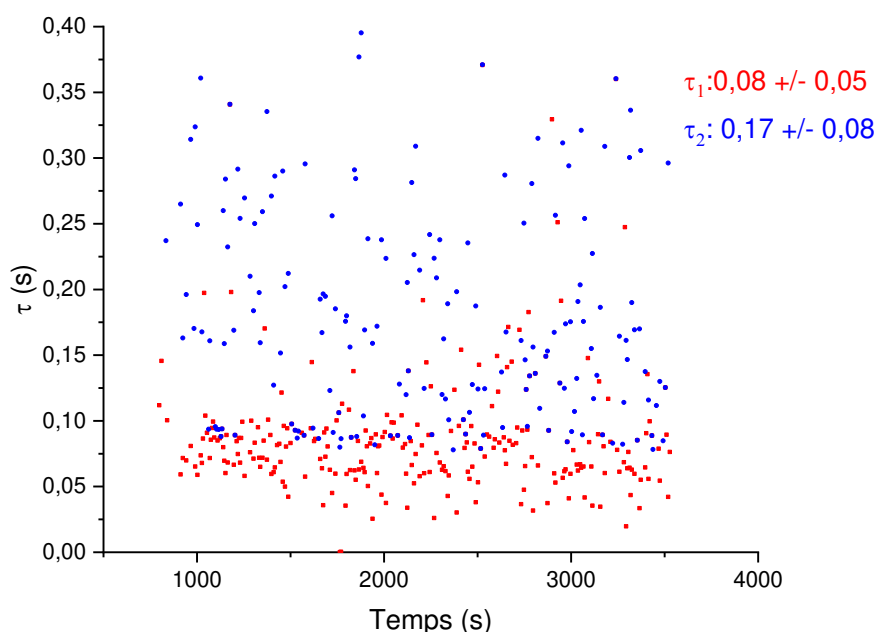


Figure V.6 : Evolution des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction du temps pour un acier 316L non irradié

Cette grande dispersion des valeurs, pourrait conduire à confondre τ_1 et τ_2 . Cependant, si on ne s'attache qu'aux valeurs moyennes, les valeurs de τ_1 et τ_2 obtenues sont cohérentes (τ_1 inférieure à τ_2) car il est en effet plus rapide de charger la double couche, d'adsorber des molécules d'eau à la surface puis de créer une couche d'oxyde initiale (τ_1) que de la densifier (τ_2) (20). Le fait que l'écart type de la constante de temps τ_1 soit inférieur à celui de τ_2 est cohérent car la passivation initiale est connue pour être plus rapide que la densification du film, et donc moins affectée par la fréquence de dépassement. La constante τ_2 calculée est du même ordre de grandeur que la constante de temps obtenue par Perrine Sirera (4) à l'aide d'un utilitaire Matlab (0,2 à 0,35 s).

La Figure V.7 présente l'évolution des paramètres A_1 (rouge) et A_2 (bleu) associés aux maximum des pics ainsi que celle de I_{base} (noir) en fonction du temps pour un échantillon d'acier 316L immergé dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence d'irradiation. Les valeurs de A_1 sont légèrement supérieures (de l'ordre de $15 \mu\text{A}$) à celles de A_2 ($< 10 \mu\text{A}$). Les paramètres A_1 et A_2 semblent peu évoluer avec le temps. Le courant d'entretien du film I_{base} , décroît cependant initialement avant de tendre vers une valeur de $2,5 \mu\text{A}$ environ. Cela suggère un effet de stabilisation des phénomènes, après une étape caractéristique de rodage de la surface.

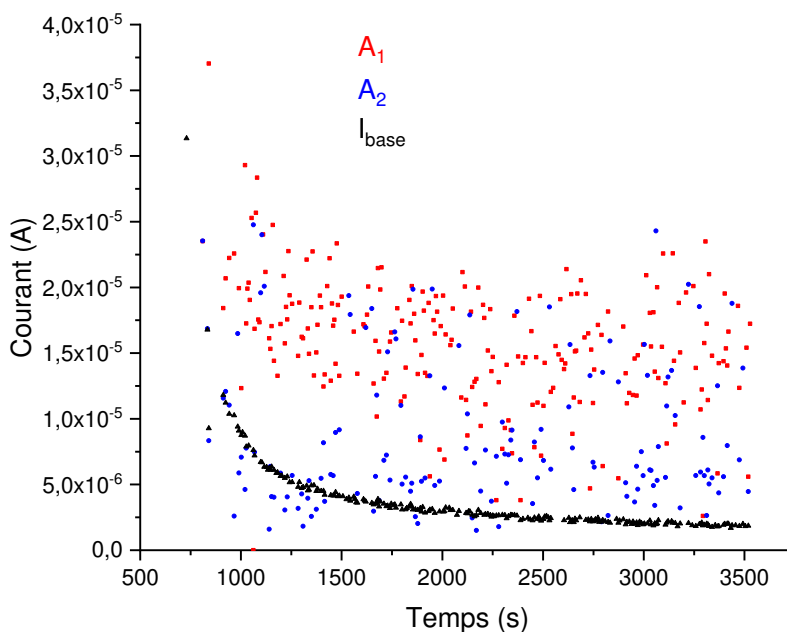


Figure V.7 : Evolution des paramètres A_1 ; A_2 et du courant I_{base} en fonction du temps pour un acier 316L non irradié

Le Tableau V.1 résume les valeurs moyennes et les écarts-types associés des paramètres A_1 ; A_2 et I_{base} .

Courant mesuré	Valeur moyenne (A)	Ecart type (A)
A_1	$1,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-6}
A_2	8×10^{-6}	6×10^{-6}
I_{base}	$2,6 \times 10^{-6}$	9×10^{-7}

Tableau V.1 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes A_1 ; A_2 et I_{base} pour un acier 316L non irradié

Le paramètre A_1 décrivant les échanges de charge initiaux est plus élevée que A_2 . Ce résultat est attendu, les charges étant échangées dans un laps de temps plus court (τ_1), les charges [C.s^{-1}] sont plus élevées. Dans de futures expériences, il sera intéressant d'étudier l'effet de la fréquence de dépassement (temps entre deux mouvements du pion) sur la durée de l'état transitoire.

Les dispersions importantes des valeurs des paramètres A_1 et A_2 ainsi que celles des constantes de temps τ_1 et τ_2 rendent difficile l'interprétation des résultats. Ces expériences préliminaires ont été faites avec une fréquence d'acquisition de 100 Hz, ce qui représente un intervalle de 0,01 s entre deux points de mesure. Or τ_1 est du même ordre de grandeur, ce qui peut expliquer les difficultés que l'algorithme a parfois rencontré pour évaluer sa valeur ou pour discriminer τ_1 de τ_2 . Dans le futur, il sera recommandé d'utiliser une fréquence d'acquisition au minimum de 1 kHz. Les fichiers de données résultant seront cependant dix fois plus volumineux, à durée d'acquisition égale, en contrepartie. Par ailleurs les dispersions importantes des valeurs de τ_2 et A_2 peuvent être liées à des dépassements trop fréquentes pour laisser au film passif le temps de se redensifier. Pour de futures expériences, il sera recommandé de diminuer la fréquence de dépassement.

Les valeurs des constantes de temps et des constantes de courant, ainsi obtenues sans irradiation, serviront de point de comparaison pour celles obtenues sous irradiation.

2.3 Cinétiques de repassivation en présence de radicaux : Effet du flux de protons

Dans ce paragraphe, les résultats de l'ajustement pour des expériences de tribocorrosion sous irradiation réalisées au cyclotron d'Orléans seront présentés. Sont tout d'abord exposés les résultats pour un courant de faisceau de 10 nA (flux de $1,24 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), puis l'effet du flux de protons sera exploré en augmentant le courant de faisceau à 40 nA (flux de $4,97 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Dans les deux cas, τ_1 , τ_2 , A_1 , A_2 et I_{base} seront déterminés pendant et après l'irradiation. Le Tableau V.2 ci-dessous présente les paramètres faisceaux utilisés pour chaque courant de faisceau (lié au flux).

Courant de faisceau (nA)	10	40
Flux ($\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$1,24 \times 10^{11}$	$4,97 \times 10^{11}$
Débit de dose dans la solution ($\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,581	2,32
Temps d'irradiation (s)	3500	2800
Fluence (cm^{-2})	$4,35 \times 10^{14}$	$1,39 \times 10^{15}$
Dose déposée dans la solution (kGy)	2,03	6,50

Tableau V.2 : Paramètres des irradiations protons réalisées pour des courants de faisceau de 10 et 40 nA

2.3.1 Effets du flux sur les constantes de temps de repassivation

La Figure V.8 présente l'évolution des constantes de temps τ_1 (rouge) et τ_2 (bleu) en fonction du temps pour un échantillon d'acier 316L immergé dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant et après une irradiation protons avec un courant de faisceau de 10 nA (Figure V.8 (a)) et 40 nA (Figure V.8 (b)). Pour l'irradiation avec un courant de faisceau de 10 nA, l'algorithme n'a pas permis d'ajuster les résultats avec deux constantes de temps au-delà de 800 secondes, ce qui semble correspondre à la fin

de l'état transitoire décrit au paragraphe 2.2. L'algorithme réalise alors l'ajustement sur une seule constante de temps dont la valeur est de l'ordre de τ_1 . Les valeurs de τ_1 sous irradiation sont inférieures, d'un facteur deux (10 nA) à quatre (40 nA), à τ_1 avant irradiation (Figure V.6). Une légère diminution des constantes de temps est observée après l'arrêt de l'irradiation. Les constantes de temps mesurées ainsi que les écarts-types associés sont résumés dans le Tableau V.3.

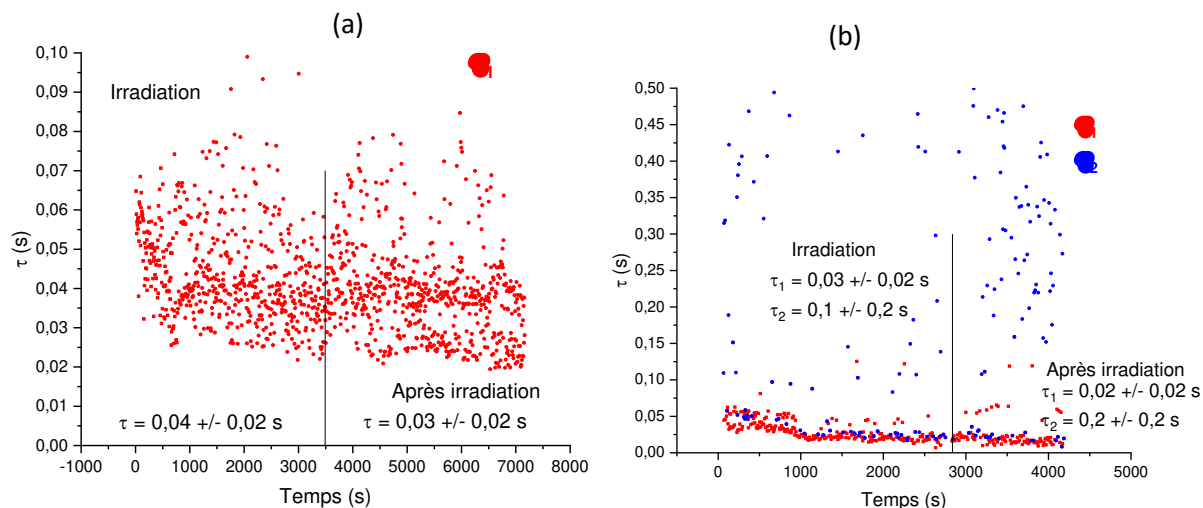


Figure V.8 : Evolution des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction du temps pour un acier 316L pendant et après une irradiation protons : (a) avec un courant de faisceau de 10 nA ; (b) avec un courant de faisceau de 40 nA

Constante de temps mesurée	Valeur moyenne (s)	Ecart type (s)
	10 nA/40 nA	10 nA/40 nA
τ_1 (irradiation)	0,04/0,03	0,02/0,02
τ_1 (après irradiation)	0,03/0,02	0,02/0,02
τ_2 (irradiation)	(-)/0,1	(-)/0,2
τ_2 (après irradiation)	(-)/0,2	(-)/0,2

Tableau V.3 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes de temps τ_1 et τ_2 pendant et après irradiation pour un acier 316L sous irradiation protons avec des courants de faisceau de 10 ou 40 nA

Encore une fois, les écarts-types sont de l'ordre et même parfois supérieurs à la valeur moyenne, les interprétations pouvant en être tirées sont donc sujet à caution. Une constante de temps plus faible sous irradiation suggère une repassivation initiale plus rapide. L'irradiation génère des espèces oxydantes à fortes concentrations à l'interface, ce qui semble accélérer l'adsorption et la formation initiale du film passif. La constante τ_1 , calculée pour un courant de faisceau de 40 nA, est légèrement inférieure à celle calculée pour un courant de faisceau de 10 nA (de 0,01 s)(Figure V.8 (a)). Cette diminution peut indiquer une repassivation initiale plus rapide pour un flux de protons plus important

lié à une production accrue d'espèces radicalaires. Au vu de la faible différence et des incertitudes importantes, il serait nécessaire de réaliser des mesures avec une fréquence d'acquisition plus élevée.

2.3.2 Effets du flux sur les courants de repassivation

La Figure V.9 présente l'évolution des paramètres A_1 (rouge) et A_2 (bleu) ainsi que du courant I_{base} (noir) en fonction du temps pour un échantillon d'acier 316L immergé dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant et après une irradiation protons avec un courant de faisceau de 10 nA (Figure V.9 (a)) et 40 nA (Figure V.9 (b)). Pour l'irradiation avec un courant de faisceau de 10 nA, l'algorithme n'a pas permis d'ajuster les résultats à deux constantes de temps au-delà de 800 secondes. Comme pour le paragraphe précédent, les valeurs du paramètre A_2 sont assimilables à celles d'un paramètre A_1 (adsorption et passivation initiale). Pour les deux valeurs de courant, A_1 et A_2 augmentent après arrêt de l'irradiation alors que le courant de base (I_{base}) chute. On observe également que la valeur de A_2 tend vers celle de I_{base} .

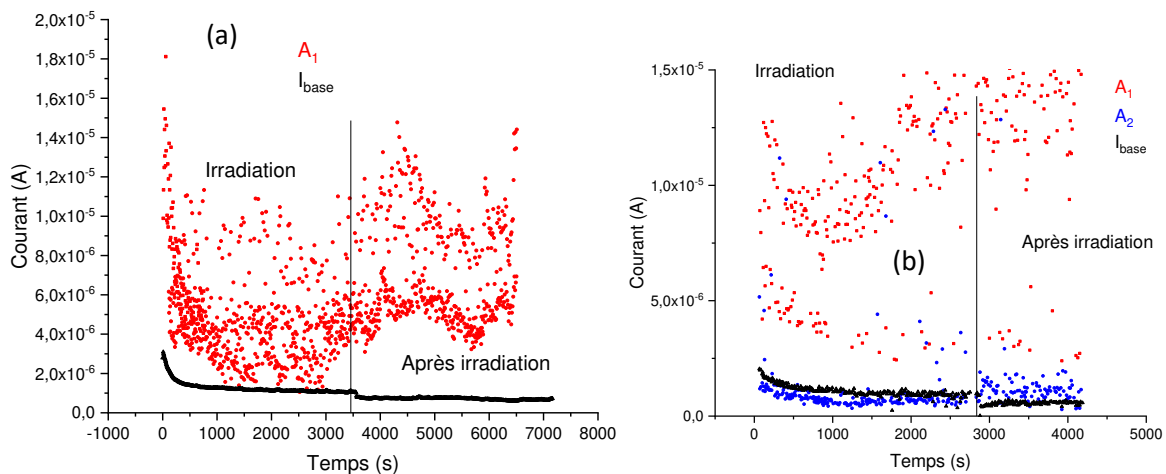


Figure V.9 : Evolution des paramètres A_1 ; A_2 et du courant I_{base} en fonction du temps pour un acier 316L pendant et après une irradiation protons : (a) avec un courant de faisceau de 10 nA ; (b) avec un courant de faisceau de 40 nA

Le Tableau V.4 résume les valeurs moyennes et les écarts-types associés des paramètres A_1 ; A_2 et I_{base} pendant et après l'irradiation. Le paramètre A_1 augmente d'un facteur deux (pendant et après irradiation) lorsque le flux de protons est multiplié par quatre. Le courant de base augmente de deux ordres de grandeurs lorsque le flux est multiplié par quatre. Pour un même flux, la constante A_1 est multipliée par 1,5 lors de l'arrêt de l'irradiation alors que le courant de base diminue d'un ordre de grandeur.

Courant mesuré	Valeur moyenne (A)	Ecart type (A)
	10 nA/40 nA	10 nA/40 nA
A ₁ (irradiation)	4x10 ⁻⁶ /8x10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁶ /4x10 ⁻⁶
A ₁ (après irradiation)	6x10 ⁻⁶ /1,1x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁶ /5x10 ⁻⁶
A ₂ (irradiation)	(-)/1x10 ⁻⁶	(-)/2x10 ⁻⁶
A ₂ (après irradiation)	(-)/1x10 ⁻⁶	(-)/2x10 ⁻⁶
I _{base} (irradiation)	1,14x10 ⁻⁶ /1,38x10 ⁻⁴	8x10 ⁻⁸ /3x10 ⁻⁷
I _{base} (après irradiation)	7,0x10 ⁻⁷ /6,334x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁸ /7x10 ⁻⁸

Tableau V.4 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes A₁ ; A₂ et I_{base} pendant et après irradiation pour un acier 316L sous irradiation protons avec des courants de faisceau de 10 ou 40 nA

L'interprétation rendue toujours difficile du fait des incertitudes importantes, l'augmentation du courant de base avec le flux protons ainsi que de la constante A₁ peuvent être potentiellement attribuées à une production de radicaux accrue due à l'augmentation du flux.

La diminution du courant I_{base} après arrêt de l'irradiation peut être expliquée par les densités de courant moins élevées hors irradiation observées sur les courbes de polarisation (Figure III.3). L'augmentation de la valeur maximum des pics de courants après irradiation peut être associée à la disparition des espèces radiolytiques oxydantes, facilitant la repassivation dans ses premiers instants. (Figure III.1). Cette hypothèse pourrait être vérifiée en polarisant l'échantillon à différents potentiels et en calculant les constantes de temps et de courant en fonction du potentiel.

Sous réserve que les tendances observées soient confirmées par de futurs résultats, les phénomènes de passivation sont plus rapides sous irradiation (diminution des constantes τ) et les courants associés au régime passif sous irradiation augmentent. Après irradiation, le courant maximum après une dépassivation augmente alors que le courant d'entretien du film passif diminue.

Une augmentation du flux tend à augmenter la valeur des courants associés (A) à la repassivation ainsi que du courant d'entretien du film passif (I_{base}) et semble diminuer la valeur des constantes de temps associées à la repassivation. Compte tenu des incertitudes importantes sur les paramètres (τ ; A) mesurés, il sera nécessaire de poursuivre ces expériences pour conclure sur la diminution des constantes de temps avec l'augmentation du flux de protons.

3 Conclusion

La microscopie optique et l'interférométrie optiques ont permis de caractériser la trace d'usure formée par le frottement d'un pion en alumine à la surface de nos échantillons d'acier 316L. Ces mesures ont permis de quantifier la surface usée par rapport à la surface totale. La surface de la trace, qui quantifie la surface de métal exposée à la solution après dépassivation, représente moins de 1% de la surface immergée totale de l'échantillon. Il a été montré que la rugosité dans la trace est importante. Combinée à la forme concave de la trace, elle représente une augmentation d'environ 20% de la surface active comparativement à la surface initiale de la zone frottée. La profondeur de la trace varie d'une à plusieurs dizaines de micromètres.

La vitesse de repassivation après un frottement pour différentes conditions d'irradiation a été mesurée. La présence de produits de radiolyse conduit à une accélération des vitesses de repassivation et à une diminution des courants associés en général, même si lorsque le flux augmente, ces valeurs ont tendance à augmenter. Le courant d'entretien du film passif augmente sous irradiation. Après l'arrêt de l'irradiation, les maximums de pics de courant augmentent une fois encore alors que le courant d'entretien du film chute. L'augmentation des pics de courant est associée à une diminution du pouvoir oxydant de la solution lors de l'arrêt de l'irradiation et la disparition des espèces radiolytiques. La diminution du courant d'entretien est elle aussi associée à cette disparition. Ces résultats préliminaires de tribocorrosion sous irradiation, nécessitent d'être consolidés. En particulier diminuer la fréquence de frottement devrait conduire à diminuer la dispersion de τ_2 et A_2 . L'augmentation de la fréquence d'échantillonnage améliorera la discrimination entre τ_1 et τ_2 .

Maintenant que ces résultats expérimentaux ont été présentés, ils vont être discutés comparativement dans le chapitre suivant. Les limites du dispositif expérimental actuel (cellule de tribocorrosion sous irradiation) et les améliorations en cours de réalisation seront discutées. Des perspectives pour des travaux futurs seront proposées.

Chapitre VI : Discussion et perspectives

Ce chapitre récapitule et discute les résultats présentés dans ce manuscrit dans le but de proposer un mécanisme de production et d'évolution des produits de radiolyse dans le film. Des perspectives à cette thèse exploratoire sont également proposées pour poursuivre cette recherche.

1 Rôle des radicaux dans les processus de corrosion sous irradiation

De précédentes études (31) (37) (44) ont conclu que la modification du potentiel d'une électrode d'acier inoxydable plongée dans une solution irradiée est probablement due à la présence des espèces radiolytiques. Les résultats de cette thèse permettent de confirmer le rôle majeur joué par les produits de radiolyse (radicaux et produits de recombinaison) dans le comportement de l'interface acier/solution sous irradiation vis-à-vis de la corrosion. L'importance de ces phénomènes à l'interface et leurs interactions avec le film passif sont particulièrement mises en avant.

1.1 Résumé et discussion des résultats obtenus

Ce paragraphe rappelle les résultats obtenus durant cette étude et les relie entre eux dans l'objectif de proposer un mécanisme d'action des produits de radiolyse sur l'interface.

1.1.1 Contrôle du potentiel par les espèces radiolytiques

a. *Influence des radicaux de la solution sur la valeur du potentiel du système*

Lors des expériences d'irradiations par des protons du système acier inoxydable/solution de Na_2SO_2 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ réalisées auprès du cyclotron, il a été montré que le potentiel libre de l'acier augmente de 113 mV en quelques dizaines de seconde jusqu'à environ -320 mV vs MSE (Chapitre III §1.1). La valeur du potentiel est stable tant que le système est irradié. A l'arrêt du faisceau, un saut de potentiel secondaire (d'environ 30 mV) est parfois observé. L'arrêt du faisceau peut conduire à un plateau de durée variable (de 0 à 500 s). Le potentiel chute ensuite lentement vers des valeurs inférieures à celles sous irradiation. L'augmentation du potentiel est confirmée par les courbes de polarisation (Chapitre III §1.2). Le potentiel de corrosion augmente en effet de 350 à 600 mV pour se stabiliser autour de -370 mV vs MSE sous irradiation. L'anoblissement du matériau observé est probablement dû à un pouvoir oxydant accru de la solution, lui-même lié à la quantité et au type d'espèces oxydantes disponibles en solution. L'évolution rapide du potentiel pour atteindre un état stationnaire sous irradiation, et son évolution tout aussi rapide dès l'arrêt du faisceau, suggèrent que les espèces radiolytiques oxydantes contrôlent le potentiel tant qu'elles sont générées. Les radicaux disparaissent quasiment immédiatement à la fin de l'irradiation, laissant en solution les espèces stables et métastables pouvant être à l'origine du deuxième saut de potentiel.

b. Influence de la distance interface/pic de Bragg sur la valeur du potentiel du système

Afin de faire varier la distance du pic de Bragg à l'interface, l'énergie incidente des protons a été modifiée entre 2 MeV à 3 MeV (accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IP2I de Lyon) (Chapitre III §1.3). Les énergies inférieures à 2,6 MeV permettaient de stopper les protons à une distance de 2,1 à 11,5 μm de l'interface. Les énergies supérieures à 2,7 MeV permettaient d'induire la radiolyse à une distance comprise entre 1,9 et 20 μm de l'interface.

Le potentiel atteint sous irradiation est resté identique, quelle que soit la position du pic de Bragg dans la solution. Le fait que la position du pic de Bragg n'influe pas sur le potentiel est un résultat contre-intuitif. En effet, le maximum d'espèces radicalaires étant produit au niveau du pic de Bragg, plus ce dernier est rapproché de l'interface, plus l'influence de la radiolyse de l'eau aurait pu être importante. D'après l'équation de Nernst, si la concentration d'espèces oxydantes à l'interface augmente, la valeur du potentiel de corrosion (liée aux potentiels associés aux réactions red/ox mises en jeu) devrait elle aussi augmenter. Ce résultat indique que ce ne sont pas les espèces radiolytiques produites au niveau de pic de Bragg qui contrôlent le potentiel mais celles produites directement à l'interface, ou même dans le film passif par radiolyse des molécules d'eau qui s'y trouvent piégées. Il est important de comprendre le mode de production des espèces radiolytiques dans l'épaisseur du film passif pour expliquer leurs mécanismes d'actions sur l'interface. Le radical H_2O^+ , espèce radiolytique la plus oxydante et à la durée de vie la plus courte, pourrait expliquer les effets de la radiolyse de l'eau liée sur les propriétés du film passif (28).

Aucune modification du potentiel n'a été observée pour des énergies de 2 et 2,2 MeV (correspondant un pic de Bragg positionné dans le métal à une distance d'au moins 8,5 μm de l'interface).

Des augmentations du potentiel ont cependant été observées pour des énergies de 2,4 et 2,6 MeV. Les protons ne traversent théoriquement pas la feuille d'acier et la radiolyse de la solution ne devrait pas avoir lieu. L'incertitude importante sur l'épaisseur des feuilles d'acier (+/- 4,5 μm) pourrait conduire à ce que les protons traversent la feuille et causent la radiolyse de l'eau si l'épaisseur de la feuille est plus faible qu'attendue. Une deuxième hypothèse est que les protons, s'arrêtant non loin de l'interface (5,4 et 2,1 μm pour 2,4 et 2,6 MeV respectivement), pourraient entraîner une augmentation très locale de la température de l'interface en déposant leur énergie dans le métal. Cette augmentation de température modifierait les potentiels associés aux réactions red/ox se produisant à l'interface. L'absence de dispositif de mesure de la température dans la cellule expérimentale combinée à la nature très locale du phénomène d'échauffement postulé rendent cette hypothèse difficilement vérifiable.

c. Radiolyse d'une solution préalablement radiolysée

Des irradiations consécutives, sans remplacement de la solution entre deux irradiations, ont été réalisées (Chapitre III §1.4). Elles ont montré que le potentiel stationnaire atteint sous irradiation augmente après chaque irradiation successive. L'amplitude du saut de potentiel secondaire lors de l'arrêt de l'irradiation augmente également pour chaque irradiation consécutive. Des produits de

recombinaison étant présents à la fin d'une irradiation, ils modifient la chimie de la solution et donc les équilibres des réactions radiolytiques atteints pour l'irradiation suivante. Une modification des équilibres conduit à une modification des concentrations des différents radicaux qui entraîne une modification du potentiel atteint. Cette expérience met en lumière l'importance de l'historique du flux d'irradiation (qui peut varier avec la puissance demandée en réacteur) sur le potentiel de l'électrode d'acier sous irradiation.

d. Rôle du peroxyde d'hydrogène sur la valeur du potentiel du système sous irradiation

Pour mieux interpréter les effets de la radiolyse, des simulations à l'interface ont été réalisées à l'aide du logiciel CHEMSIMUL (Chapitre III §2.1 à 2.3). Elles ont permis de mettre en évidence la présence, à une concentration constante durant l'irradiation, des ions superoxydes (O_2^-) ainsi qu'une présence significative des radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$).

H_2O_2 a été dosé dans la solution, par deux méthodes différentes, après l'arrêt de l'irradiation (Chapitre III §2.4). Des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} mol.L $^{-1}$ sont obtenues. Il a été montré que la concentration de H_2O_2 augmente avec la durée d'irradiation ($2,4 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$), même si l'incertitude est importante.

Enfin, pour reproduire l'effet de l'irradiation sur le potentiel de corrosion du métal, différentes concentrations d' H_2O_2 ont été ajoutées à la solution (Chapitre III §3). Il a été montré que pour reproduire l'effet de l'irradiation sur le potentiel par ajout d' H_2O_2 , une concentration de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ est nécessaire, alors que les concentrations mesurées par dosage sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} mol.L $^{-1}$. Ces résultats montrent que H_2O_2 ne contrôle pas seul le potentiel pendant une irradiation et que l'influence d'autres produits de radiolyse est prépondérante.

1.1.2 Augmentation de la réactivité de l'interface sous irradiation à l'état passivé

L'augmentation des densités de courant réactionnel sous irradiation a été observée sur les courbes de polarisation sur l'ensemble du domaine de potentiel exploré (-1,5 à +1 V vs MSE), notamment dans le domaine passif (Chapitre III §1.2). Les densités de courant chutent cependant immédiatement lors de l'arrêt de l'irradiation comme en témoignent les courants minimums mesurés durant des expériences de frottement de la surface de l'acier sous irradiation (Chapitre V §2.3.2). Cette diminution ne peut pas être directement liée au flux de protons. En effet, les valeurs de chutes de courant (I_{base}) observées lors de l'arrêt de l'irradiation sont de 20 à 40 fois supérieures aux courants de faisceau (chute de 400 nA pour un courant de faisceau de 10 nA et de 800 nA pour un courant de faisceau de 40 nA). La modification des densités de courant est donc attribuée à l'apparition et la disparition des espèces radiolytiques à l'allumage et l'arrêt du faisceau de protons.

1.1.3 Modification des cinétiques de repassivation sous irradiation

La vitesse à laquelle un potentiel stationnaire est atteint sous irradiation a été mesurée. A potentiel initial identique, la vitesse d'évolution du potentiel libre 20 secondes après l'allumage du faisceau est quatre fois plus élevée pour un courant de faisceau de 40 nA ($1,33 \text{ mV.s}^{-1}$) que pour un courant de 10 nA ($0,31 \text{ mV.s}^{-1}$) (Chapitre III §4.1). Les espèces radiolytiques à l'interface constituent une source d'espèces oxydantes et très réactives disponibles immédiatement et en particulier après une dépassivation par frottement. Leur concentration accrue pourrait accélérer la maturation du film passif.

Les cinétiques de repassivation après frottement ont ensuite été déterminées de manière qualitative par l'ajustement d'une somme de deux exponentielles à la chute graduelle de courant observée durant la reformation du film passif (20). Bien que les valeurs des paramètres (τ ; A ; I_{base}) présentent une très forte dispersion (due à une sous-estimation de la fréquence d'acquisition nécessaire à l'ajustement et à une fréquence de dépassivation trop élevée), elles tendent à diminuer durant l'irradiation et avec l'augmentation du flux de protons (Chapitre V §2.3.1). Cette diminution peut être associée à une adsorption plus rapide des espèces oxydantes sous irradiation après frottement. Bien que les incertitudes associées à ces valeurs soient importantes, ces résultats préliminaires semblent indiquer une accélération des cinétiques de passivation sous irradiation attribuée à la présence de radicaux disponibles à l'interface durant le processus d'adsorption des oxydants.

1.1.4 Modification des propriétés physiques du film passif

Bien que le potentiel de corrosion soit modifié en présence de radiolyse, le domaine d'existence (en potentiel) du domaine passif ne semble pas avoir été modifié, comme en témoigne la forme identique (dans le domaine anodique) des courbes de polarisation réalisées dans une solution aérée et désaérée, hors et sous irradiation (Chapitre III §1.2). La présence des espèces radiolytiques augmente donc le potentiel de corrosion et le rapproche du domaine transpassif sans modification de la borne supérieure du domaine passif.

Les mesures de SIE réalisées avant, pendant et après irradiation indiquent une diminution de la résistance de transfert de charges sous irradiation ainsi qu'une importante diminution de la phase à basse fréquence (associée aux processus de corrosion). Ces modifications sont immédiatement réversibles après arrêt de l'irradiation (Chapitre IV §1.2.1). L'épaisseur calculée du film passif restant identique avant pendant et après l'irradiation, une première hypothèse pour expliquer la diminution des capacités protectrices de l'oxyde pourrait être une plus faible densité du film associée à une proportion d'hydroxydes (moins denses que les oxydes) plus importante dans le film. Cette interprétation des résultats est confortée par un calcul du profil de résistivité dans le film passif par utilisation du *Power Law Model* (PLM) qui permet d'observer une diminution de la résistivité du film sous irradiation (Chapitre IV §2.3).

Il a été vérifié que la migration des espèces dans le film passif, accélérée par un gradient de potentiel plus important au travers du film passif, n'est pas à l'origine du comportement du film passif sous irradiation. Afin de reproduire cette augmentation du potentiel, différentes concentrations d' H_2O_2 (de

10^{-5} à 10^{-3} mol.L⁻¹) ont été ajoutées et des spectres d'impédances réalisés (Chapitre IV §1.2.2). Aucun des spectres obtenus ne correspond aux spectres sous irradiation.

Un mécanisme supplémentaire d'action des radicaux sur l'interface est donc nécessaire pour expliquer les résultats obtenus par SIE sous irradiation. Il est proposé que ce mécanisme soit la production de radicaux au sein du film passif par radiolyse des molécules d'eau liées dans le film (Chapitre I :2.1.2). Ces radicaux n'ont pas besoin de migrer, ou sur des distances moins importantes, au travers du film pour réagir avec des cations métalliques. Tout se passe comme si le film passif était devenu moins épais ou moins protecteur. Des spectres d'impédance réalisés dans le domaine cathodique appuient cette interprétation (Chapitre I :1.2.3). Plus le potentiel de polarisation de l'échantillon est éloigné dans le domaine cathodique du potentiel de corrosion, plus la forme des diagrammes de Bode tend vers celles obtenues sous irradiation. Le film passif existe pourtant, mais sous l'effet de la radiolyse des molécules d'eau piégées, il perd de son intégrité et sa densité diminue.

1.2 Proposition d'un mécanisme d'action des radicaux sur le film passif

A l'issue de cette étude, le mode d'action des espèces radiolytiques sur le film passif semble pouvoir être divisé en deux effets : (i) une augmentation du pouvoir oxydant de la solution, conduisant au déplacement du potentiel de corrosion en direction du domaine transpassif et (ii) une production de radicaux au sein du film passif.

L'augmentation du potentiel aurait pour effet d'augmenter la maturité du film ainsi que sa densité. Néanmoins, les radicaux produits dans le film préviennent cette densification en accélérant les processus de formation et de dissolution de l'oxyde. Le film n'a pas le temps de se densifier ce qui accroît la proportion d'hydroxydes dans le film passif.

La radiolyse de l'eau dans les zones hydratées du film passif, tel qu'illustré Figure VI.1, permet de produire des radicaux au plus près de la surface du métal et de limiter ainsi la distance que doivent parcourir les cations métalliques au travers du film. Les zones hydratées se trouveront principalement à la surface du film, composée d'hydroxydes moins denses et donc plus poreux.

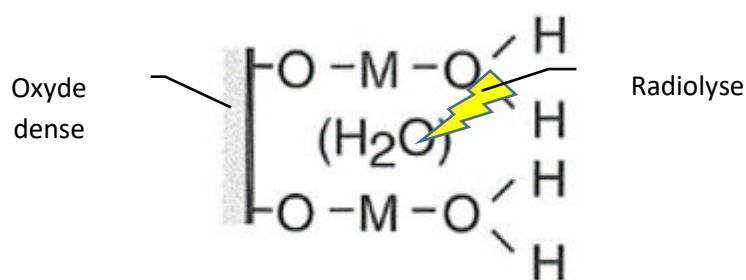


Figure VI.1 : Schéma illustrant la radiolyse de l'eau présente dans les couches hydratées du film passif ; réalisé à partir d'un schéma issu de (19)

L'environnement dans lequel sont créés ces radicaux sera très différent de celui trouvé dans un liquide (molécules d'eau abondantes disponibles). Les réactions ayant lieu durant l'étape physico-chimique de la radiolyse seront donc différentes, ce qui devrait impacter grandement les rendements radicalaires.

Le mécanisme de migration des espèces dans le film passif proposé est schématisé sur la Figure VI.2. Les molécules d'eau présentes au sein de la couche d'hydroxyde (1) sont soumises à la radiolyse et produisent des radicaux dans le film passif. La radiolyse au sein de la couche d'oxyde (2) est minimale car cette couche est densifiée. Les cations métalliques migrent au travers de la couche d'oxyde avant de réagir avec des radicaux oxydants produits dans la couche hydroxyde, diminuant ainsi la distance de migration des cations (3). En parallèle, les molécules d'eau ainsi que des espèces produites par recombinaison des radicaux dans le volume de la solution s'adsorbent à la surface du film passif (4) et réagissent, soit avec les cations métalliques qui n'ont pas été oxydés par des radicaux et ont migré au travers de toute l'épaisseur de la couche hydroxyde, soit avec des radicaux réducteurs produits par radiolyse (5).

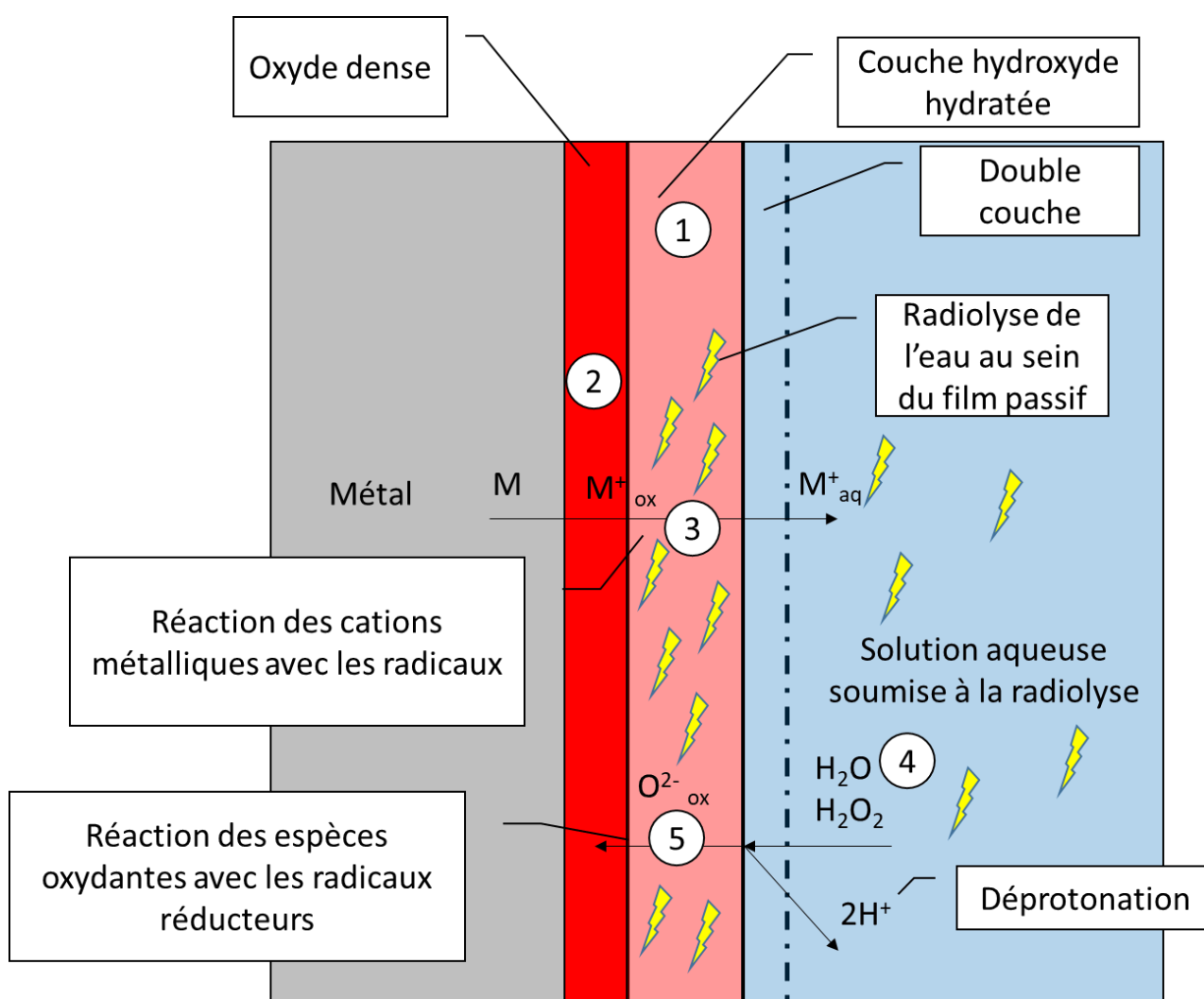


Figure VI.2 : Mécanisme proposé de migration des espèces au sein d'un film passif soumis à l'irradiation

2 Perspectives

Cette thèse constitue une étude préliminaire des phénomènes d'usure couplant radiolyse à l'interface entre un acier inoxydable et une solution aqueuse, ainsi que dépassivation périodique de la surface du métal par frottement. Certaines des expériences proposées, devaient initialement être réalisées durant cette thèse, mais n'ont pas pu l'être pour des raisons liées à un temps d'accès limité aux accélérateurs ou au contexte sanitaire au printemps et automne 2020.

2.1 Vérification expérimentale du mécanisme proposé

Le mécanisme proposé repose sur la présence de molécules d'eau dans le film passif. Pour consolider cette interprétation, il serait intéressant de faire varier la quantité d'eau présente dans le film. Une des méthodes disponibles est de faire varier la densité de l'oxyde. En polarisant l'échantillon à un potentiel plus élevé dans le domaine passif, la densité maximale du film sera plus élevée. Pour un potentiel donné, l'augmentation de la durée de la polarisation permettra de s'approcher de la densité maximale. Un film plus dense, et donc moins hydraté, devrait être moins sensible aux effets de la radiolyse et pourrait conserver son rôle de barrière à la corrosion. Ce type d'expériences reposerait sur des mesures de SIE et le calcul de la résistivité du film à l'aide du PLM. Une analyse de l'oxygène par réaction nucléaire (NRA) en utilisant une eau marquée en oxygène 18 permettrait de quantifier l'eau liée présente dans le film.

Il pourrait être envisagé de générer la radiolyse dans l'eau au plus près de l'interface sans irradier le solide, par exemple en plaçant la feuille d'entrée du faisceau à l'opposé de l'échantillon d'acier.

2.2 Analyse de la surface des échantillons par des méthodes physicochimiques et structurales

Les propriétés physiques de l'interface ont été presque exclusivement obtenues par SIE. Bien que cette technique électrochimique ait l'avantage majeur de pouvoir être réalisée *in situ* et en temps réel durant l'irradiation, l'analyse des résultats demande des connaissances préalables sur la nature et la structure de l'oxyde formé à la surface de l'acier. En effet durant cette étude, il a été considéré que la structure et la composition du film passif étaient celles d'un oxyde duplex (composé d'une couche interne dense d'oxyde de chrome et d'une couche externe composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer). Il est nécessaire de vérifier cette structure par d'autres méthodes d'analyses. Ces méthodes sont par exemple, la microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet d'obtenir une mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde corrélée à une analyse élémentaire (17). Des analyses par spectroscopie de photoélectrons (XPS) sont également possibles et permettent de coupler une analyse de la structure du film passif à une mesure indirecte de son épaisseur (en faisant varier l'angle d'incidence (70) (71). Ces analyses doivent être réalisées après irradiation, une fois l'échantillon extrait du dispositif expérimental. Les échantillons irradiés au cyclotron d'Orléans sont activés par le faisceau de protons. Ils ne peuvent être transportés,

d'un point de vue réglementaire, vers un laboratoire non agréé à recevoir des matières radioactives qu'environ un an et demi après irradiation. Une telle durée implique une modification drastique de la couche passive formée à la surface de l'acier, qui se sera mise à l'équilibre avec l'atmosphère. Pour réaliser des analyses *ex situ* des échantillons, il serait nécessaire de disposer d'un laboratoire agréé à recevoir des matières radioactives et de réaliser l'analyse moins de 24 heures après l'irradiation ou de limiter l'activation de l'acier.

Enfin, des analyses de spectroscopie Raman ont été réalisées par S.S Raiman *et al* (45). Ce type d'analyse permet de déterminer la structure et la composition de l'oxyde, et ce même *in situ* durant l'irradiation. Raiman *et al* ont cependant travaillé sur un oxyde beaucoup plus épais (50 à 250 nm), du fait de la température (320°C) de leurs expériences, que celui obtenu durant cette thèse. Le cyclotron du CEMHTI dispose du matériel pour réaliser des analyses Raman en ligne. C'est donc une technique qui pourrait être mise en place dans le futur avec un laser bleu et en incidence rasante.

2.3 Effets des dégâts d'irradiation sur les propriétés électrochimiques de l'interface : Pré-endommagement par implantation d'ions xénon

Il avait été envisagé d'étudier l'effet du pré-endommagement de l'acier sur les propriétés du film passif formé. Les paramètres d'irradiation choisis permettaient de minimiser les dpa dans l'acier ($4,5 \times 10^{-6}$ au maximum) (Figure II.7). Les conditions d'implantation avaient été choisies à partir de simulations SRIM (34) pour une énergie incidente des ions Xe de 300 keV. La Figure VI.3 présente l'évolution du nombre de dpa et du pourcentage atomique en ions xénon implantés en fonction de la profondeur dans l'échantillon d'acier, et ce pour trois fluences différentes (allant de 7×10^{14} à 7×10^{15} at.cm^{-2}). Les maximums de dpa et de concentrations au maximum d'implantation ainsi que les profondeurs correspondantes sont récapitulées dans le Tableau VI.1.

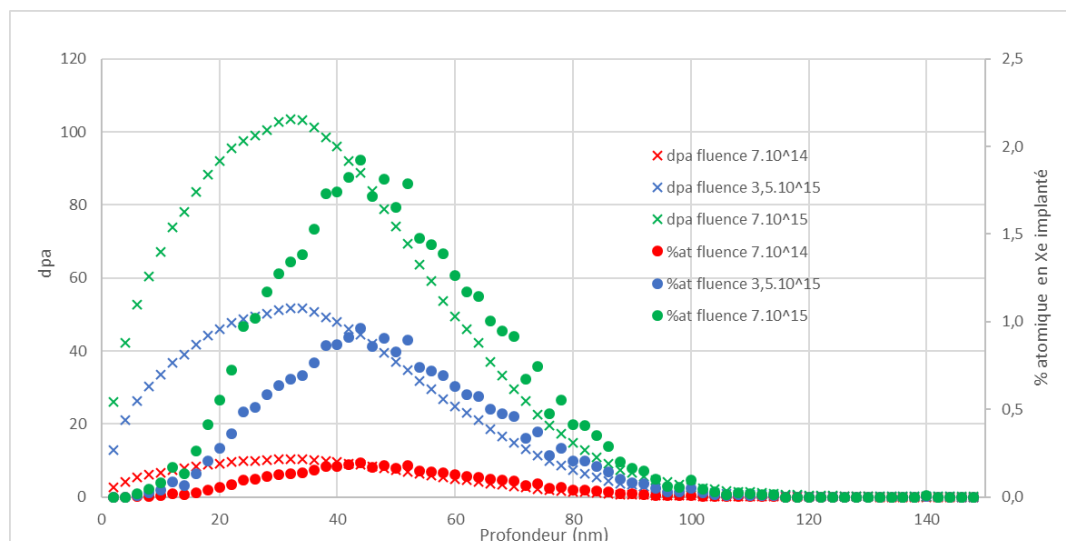


Figure VI.3 : Evolution du nombre de dpa (croix) et des %atomique en Xe implanté (ronds) en fonction de la profondeur pour des ions Xe de 300 KeV pour trois fluences différentes : 7×10^{15} at.cm^{-2} (vert) ; $3,5 \times 10^{15}$ at.cm^{-2} (bleu) ; 7×10^{14} at.cm^{-2} (rouge)

Fluences (at.cm ⁻²)	Maximum de dpa (-)	Profondeur du maximum de dpa (nm)	Concentration au maximum d'implantation (%atomiques)	Profondeur du maximum d'implantation (nm)
7x10 ¹⁴ (rouge)	10	34	0,18	44
3,5x10 ¹⁵ (bleu)	51	34	0,96	44
7x10 ¹⁵ (vert)	103	34	1,92	46

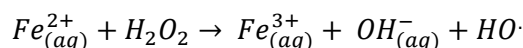
Tableau VI.1 : Maximum de dpa et profondeurs d'implantation pour des ions xénon de 300 keV dans de l'acier, à trois fluences d'implantation

Pour des raisons techniques indépendantes de notre volonté, les expériences d'irradiation sur ces échantillons n'ont pas pu être réalisées. Il serait très intéressant de pouvoir les mener à bien dans le futur pour évaluer l'effet du pré-endommagement. Les expériences réalisées seraient les suivantes : Mesure de l'évolution du potentiel libre ; réalisation d'une courbe de polarisation ; mesures de SIE et analyses Mott-Schottky.

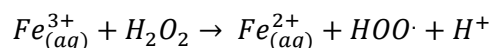
2.4 Influence de la composition initiale de la solution sur l'équilibre atteint par les réactions radicalaires

Des irradiations consécutives, sans remplacement de la solution irradiée, ont eu pour effet l'augmentation du potentiel de corrosion à chaque irradiation (Figure III.7). La présence des produits de recombinaison modifie les conditions initiales de radiolyse pour l'irradiation suivante, influençant ainsi les équilibres finaux et donc le potentiel stationnaire atteint. Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle la présence de produits de recombinaison issus d'une précédente irradiation influe sur le potentiel atteint pour l'irradiation suivante, il est prévu de mener une étude systématique sur l'impact des concentrations croissantes d'H₂O₂ dans la solution avant irradiation sur le potentiel de corrosion atteint sous irradiation. Ces expériences, initialement prévues, n'ont pas pu être réalisées du fait du contexte sanitaire, empêchant l'accès aux accélérateurs au printemps et en automne 2020.

Par ailleurs, les produits de corrosion relâchés dans la solution (en particulier durant les expériences de frottement) peuvent également modifier les équilibres des réactions radiolytiques, comme par exemple par la réaction de Fenton (Équation VI.1) qui accélère la disparition de H₂O₂ par réaction avec les ions ferreux ($k = 78 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (73), et conduit à la production de radicaux hydroxyles. Si la concentration en H₂O₂ est très élevée devant celle des ions ferreux, ces derniers peuvent être régénérés par réaction entre les ions ferriques et H₂O₂ (Équation VI.2) (73) et produire des radicaux hydroperoxydes.



Équation VI.1



Équation VI.2

Afin de mesurer la concentration des produits de corrosion dans la solution, des analyses de la solution irradiée pourraient être réalisées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) capable de détecter les éléments présents même à l'état de traces. Ce type de mesures devrait idéalement être réalisées au plus vite après irradiation pour éviter des risques de contamination de la solution à analyser. Une meilleure connaissance de la chimie de la solution permettra d'améliorer la représentativité de futures simulations de la radiolyse par CHEMSIMUL.

2.5 Modifications de la cellule expérimentale

La cellule expérimentale utilisée a été plusieurs fois modifiée durant cette thèse. Des propositions de modifications futures de la cellule sont proposées ici.

2.5.1 Rigidification du dispositif de friction

Le dispositif d'entraînement du pion, qui permet de frotter la surface de l'échantillon, est composé d'un moteur qui entraîne un axe en rotation. Au bout de cet axe, est fixée une poutre et au bout de cette poutre est enchâssé le pion de frottement parallèlement à l'axe principal (Figure II.11). La poutre intermédiaire est fixée à l'axe principal par une simple vis de serrage. Si la vis n'est pas suffisamment serrée, la poutre peut tourner autour de l'axe ce qui modifie le couple appliqué par le pion. De même, les déformations de la poutre (travaillant en flexion) et de l'axe (travaillant en torsion) modifient le couple transmis au pion.

Afin de rigidifier l'ensemble, plusieurs solutions pourraient être envisagées. Il est tout d'abord possible d'augmenter le diamètre de l'axe ainsi que la largeur de la poutre. Cette solution a l'inconvénient majeur d'occuper plus d'espace dans la cuve de la cellule. Il serait ensuite possible d'utiliser des matériaux qui possèdent un module de Young plus élevé que le polymère (PEEK) actuellement utilisé. Il faut dans ce cas prêter attention à ce que le matériau choisi ne perturbe pas les mesures électrochimiques et soit donc parfaitement inerte chimiquement. Enfin, la vis de serrage entre l'axe et la poutre vient actuellement simplement au contact avec la surface de l'axe. Un pas de vis pourrait être creusé dans l'axe, liant ainsi l'axe et la poutre de manière plus rigide. Une vis pénétrante éliminerait les problèmes de glissement de la poutre par rapport à l'axe et rigidifierait également la poutre sur toute la longueur de la vis. L'inconvénient principal de cette méthode serait une fragilisation de l'axe ainsi que de la poutre.

Durant cette thèse, seule l'augmentation de la section de la poutre a été mise en place, et aucune expérience de frottement n'a eu lieu depuis la modification. Il serait nécessaire de vérifier si la

modification réalisée a permis une augmentation suffisante de la rigidité du système ou si d'autres modifications sont nécessaires.

2.5.2 Modification de la cellule électrochimique

Ce paragraphe propose des modifications de la cellule d'un point de vue électrochimique. Pour réaliser des mesures électrochimiques dans de bonnes conditions, il est généralement préférable que les lignes de courant au sein de la cellule soient parallèles entre elles et perpendiculaires aux surfaces de l'électrode de travail et de la contre-électrode. La distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode doit être minimale. Du fait de la géométrie particulière de la cellule expérimentale, cette configuration est difficilement atteignable. En effet, le pion de frottement se trouve face à l'électrode de travail (échantillon d'acier), là où la contre électrode se placerait habituellement. L'électrode de référence et la contre-électrode sont placées de part et d'autre de la poutre d'entraînement du pion, alors que l'électrode de référence est préférentiellement placée au sommet d'un triangle dont la base est formée par le segment entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Le positionnement des électrodes est de plus fait à l'appréciation de l'expérimentateur et des détrompeurs pourraient être installés afin de garantir une géométrie plus répétable. Il serait également possible d'installer des micro-électrodes plus près de l'électrode de travail.

L'électrode de travail a par ailleurs une surface de 12,5 cm² contre une surface d'environ 1 cm² pour la contre-électrode en platine. Il est préférable que la surface de la contre-électrode soit bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin de ne pas limiter artificiellement la densité de courant pouvant être échangée à la surface de l'électrode de travail. Le platine étant un métal précieux, une réduction de la surface de l'électrode de travail serait idéale. La taille minimale de cette dernière est cependant imposée par la dimension du spot du faisceau de protons (cercle de 8 mm de diamètre) et par l'arc de cercle décrit par le pion durant un frottement (8 mm de circonférence). La dimension minimale de l'électrode de travail serait donc de l'ordre de 1,5x1,5 cm soit 2,25 cm².

Afin d'améliorer la reproductibilité des mesures, un dispositif d'agitation a été ajouté sur la cellule. Il est composé d'un simple moteur électrique entraînant un axe plongeant dans la solution au bout duquel se trouve un croisillon. L'agitation de la solution permet de minimiser les processus de diffusion dans le volume de la solution et d'homogénéiser les concentrations, ce qui peut être intéressant pour les expériences d'ajout de diverses concentrations d'H₂O₂ avant irradiation tel que proposées au paragraphe 2.4 de ce chapitre. Cependant, il s'est avéré que la mise en route du moteur perturbe les mesures électrochimiques et ce uniquement au cyclotron d'Orléans. Aucun problème d'isolation du moteur n'a pu être détecté et ces perturbations sont probablement d'origine électromagnétique. Il est donc nécessaire de trouver une autre solution pour l'agitation de la solution.

Enfin, les électrodes utilisées disposent de connecteurs de type *Banane* mâles. Le câble de connexion au potentiostat Gamry utilise lui aussi des connecteurs banane mâles. La jonction entre les deux se fait actuellement à l'aide pinces crocodiles accrochées aux connecteurs des électrodes. Il en résulte des câbles pendants et des risques de faux contacts entre électrodes. Une platine d'adaptation femelle-femelle pour des connecteurs banane telle que décrite sur la Figure VI.4 pourrait être ajoutée au dispositif expérimental. Le sigle *REF* correspond à l'électrode de référence, *W* à l'électrode de travail et *CE* à la contre-électrode.

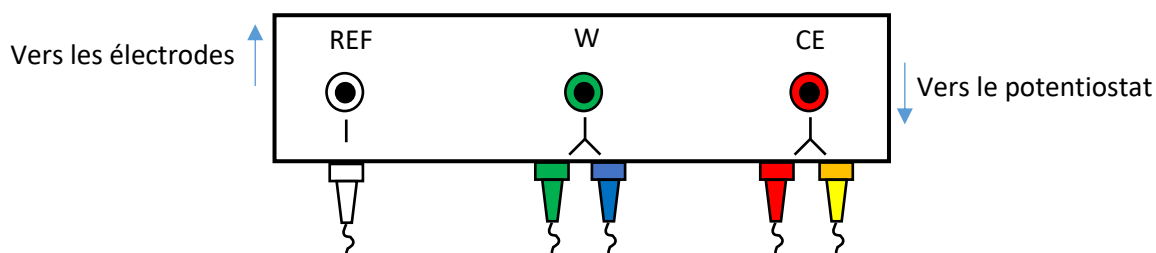


Figure VI.4 : Platine d'adaptation femelle-femelle pour connecteurs banane proposée

Cette platine d'adaptation, fixée au corps de la cellule permettrait de minimiser l'endommagement des câbles, d'améliorer la qualité des connexions et d'éviter tout risque de faux contacts.

2.5.3 Mesure de la température de la solution

La température est un paramètre thermodynamique fondamental qui influe à la fois sur les potentiels mesurés via l'équation de Nernst (Équation III.7) et sur les cinétiques réactionnelles (Équation III.2). Elle n'est à ce jour ni mesurée, ni régulée. La température peut varier de plusieurs dizaines de degrés selon la période de l'année, en particulier dans le hall expérimental du cyclotron d'Orléans qui est séparé de l'extérieur par un rideau métallique. Par ailleurs, le faisceau de protons génère l'échauffement de l'interface difficile à quantifier. Des sondes de platine, l'une posée au voisinage de la surface de l'échantillon, l'autre mesurant la température dans le volume de la solution, pourraient répondre à ce besoin de mesure. Les thermocouples sont à exclure car pouvant générer des couplages galvaniques parasites en cas de défauts d'isolation. Il sera difficile de détecter des variations locales de température sous faisceau.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de participer à la compréhension des phénomènes d'usure multifonctionnels que peuvent subir certains internes de cuve, en acier inoxydable, dans un réacteur. Afin de mieux comprendre les mécanismes synergiques fondamentaux entre ces différents processus, il était nécessaire de les décorrélérer de manière contrôlée dans un système simplifié. Un effort particulier a été porté sur la compréhension des effets de la radiolyse à l'interface acier-solution, sur l'état électrochimique de l'interface. Des expériences préliminaires de dépassivation par frottement, sous irradiation, ont également été menées et permettront, dans le futur, d'aller vers l'étude de la tribocorrosion sous irradiation.

L'originalité de ce travail repose, non seulement sur l'étude des effets de la radiolyse à l'interface film passif-solution mais également sur l'étude des synergies possibles entre dépassivation de la surface de l'acier par frottement et corrosion sous irradiation. Ces mesures combinant frottement et irradiation ne sont pas encore consolidées et il n'existe à priori pas d'autres études portant sur ce sujet dans la bibliographie.

La mise au point d'un protocole de préparation, permettant d'obtenir un état de surface initial reproductible d'un échantillon à un autre, fut tout d'abord réalisée. Les effets de la radiolyse à l'interface générée par des faisceaux de protons sur le potentiel de corrosion de l'acier 316L ont tout d'abord été étudiés. Il a été montré que les espèces radiolytiques contrôlent le potentiel de corrosion sous irradiation. Le potentiel reste constant, autour de -330 mV vs MSE tant que le faisceau irradie la solution. A l'extinction du faisceau, le potentiel se met à chuter lentement. Une augmentation temporaire de potentiel, de durée variable, est parfois observée avant la chute du potentiel. Cette augmentation à l'extinction du faisceau est attribuée à la présence de produits de recombinaison de la radiolyse, tel qu' H_2O_2 . De manière générale, la présence d'espèces radiolytiques à l'interface conduit à l'augmentation du pouvoir oxydant de la solution et à l'augmentation des densités de courant mesurées, le tout sans modification des bornes d'existence (en potentiel) du domaine passif. L'influence du flux de protons et de la distance pic de Bragg-interface sur le potentiel libre de l'électrode d'acier a été étudiée. L'absence d'effets sur le potentiel lors d'une modification de la distance du pic de Bragg à l'interface conduit à proposer que seuls les radicaux produits directement à l'interface, voire au sein des strates hydratées du film passif, agissent sur le potentiel de l'électrode d'acier.

Des simulations SRIM ont permis de simuler le dépôt d'énergie à l'interface, paramètre d'entrée nécessaire à la simulation de la radiolyse à l'interface grâce au logiciel CHEMSIMUL. Ces simulations ne sont représentatives que de la radiolyse en solution et ne tiennent pas compte des interactions des radicaux avec le film passif. Toutefois, une production significative d'ions superoxydes (O_2^-) ainsi qu'une production importante d'espèces moléculaire (H_2O_2 ; H_2 ; O_2) sont observées.

Les mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont mis en évidence une diminution de la résistance de transfert de charges de l'interface sous irradiation, ainsi que la modification de la phase de l'impédance complexe à basse fréquence. La diminution de la résistivité de l'oxyde sous irradiation, obtenue par ajustement des données d'impédance au *Power Law Model*, a également été observée. Toutes ces modifications sont rapidement réversibles (de l'ordre de quelques dizaines de

minutes au maximum) après arrêt de l'irradiation et peuvent être potentiellement attribuées à une diminution de la densité du film passif. Une diminution de cette densité peut traduire une proportion plus élevée d'hydroxydes dans le film passif sous irradiation. Un mécanisme d'action des radicaux sur le film passif par radiolyse des molécules d'eau liées dans les strates non-densifiées du film passif (hydroxydes) est proposé. La production des radicaux dans le film passif diminuerait fortement les distances de migration des espèces dans le film passif, limitant ainsi son rôle de barrière à la migration des espèces. Enfin, les analyses Mott-Schottky ont montré une diminution du nombre de porteurs de charges, d'un ordre de grandeur sous irradiation. Bien que cette observation ait été confirmée par la bibliographie, aucun mécanisme n'a pu être proposé pour l'expliquer.

La concentration d' H_2O_2 , produit par recombinaison des radicaux, dans la solution après irradiation a été quantifiée par deux méthodes de dosage différentes et est de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. S'il a été possible de reproduire les effets de l'irradiation sur le potentiel de corrosion et sur les densités de courant mesurées par ajout d' H_2O_2 , les concentrations nécessaires étaient de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats de SIE obtenus sous irradiation n'ont pas pu être reproduits par ajout d' H_2O_2 , quelle que soit la concentration ajoutée. Ces expériences confirment que les effets de la radiolyse à l'interface avec l'acier inoxydable ne peuvent être réduits à une augmentation du pouvoir oxydant de la solution par création d'une grande quantité d'espèces oxydantes (radicaux et produits de recombinaisons).

Enfin, les expériences préliminaires de frottement sous irradiation, suggèrent une diminution des constantes de temps liées aux vitesses de reformation du film passif sous irradiation. Cette diminution est associée à la présence de radicaux qui facilitent les étapes initiales de reformation du film passif. Une augmentation des courants maximums associés aux deux étapes de passivation ((i) adsorption et formation initiale du film et (ii) croissance et densification du film) est également observée après arrêt de l'irradiation. Cette augmentation des courants est liée à la disparition des radicaux et à l'augmentation associée du pouvoir oxydant de la solution. Ces résultats nécessitent d'être consolidés, notamment par l'augmentation de la fréquence d'acquisition des données de 100 Hz à 1 kHz afin de permettre une meilleure détermination des paramètres associés à la formation initiale du film (τ_1 ; A_1) qui est une étape d'une durée de l'ordre de 10 ms. La forte dispersion des valeurs des paramètres associés à la croissance et à la densification du film (τ_2 ; A_2), qui est une étape plus sensible à la fréquence de dépassivation, pourrait être réduite par une augmentation de la période entre deux mouvements du pion.

Cette thèse a permis de démontrer la faisabilité expérimentale de cette étude et d'obtenir des résultats qualitatifs préliminaires. La modification du dispositif expérimental permettra de consolider les résultats de tribocorrosion sous irradiation. Le rôle de la radiolyse de l'eau liée sur le comportement sous irradiation du film passif devra être confirmé.

Références

1. **RTE.** *Bilan électrique 2019.* 2020.
2. **Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire.** *Stratégie Française pour l'énergie et le climat: Programmation pluriannuelle de l'énergie : 2019-2023 ; 2024-2028.* Synthèse.
3. **IRSN.** Fonctionnement d'un réacteur nucléaire. *IRSN.fr.* [En ligne] https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx?dId=82471a77-677a-40cf-8010-5c30f29507df&dwId=231c8e52-c3bd-4187-990e-01a6e97b5418.
4. **P. Sirera.** *Tribocorrosion sous irradiations cas de l'acier inoxydable 316L contre un pion d'alumine.* 2016.
5. *Identification of short-lived fission products in delayed gamma-ray spectra for nuclear material signature verifications.* **M. Tohamy, J.M. Crochemore, K. Abbas, S. Nonneman.** s.l. : Elsevier, 2020, Vol. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A 978.
6. **World Nuclear Association.** Physics of Uranium and Nuclear Energy. [En ligne] Novembre 2020. <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/introduction/physics-of-nuclear-energy.aspx>.
7. **IRSN.** Quelle est la différence entre la fusion et la fission. *IRSN.fr.* [En ligne] <https://www.irsn.fr/FR/connaissances/faq/Pages/Quelle-est-la-difference-entre-la-fusion-et-la-fission.aspx>.
8. **ASTM.** *ASTM international.* [En ligne] <https://www.astm.org/>.
9. **Métaux détails service.** PRINCIPAUX ALLIAGES INOX. [En ligne] <http://www.metaux-detail.com/pdf/caracteristique/PRINCIPAUXALLIAGESINOX.pdf>.
10. *Molybdenum Effects on Pitting Corrosion Resistance of FeCrMnMoNC Austenitic Stainless Steels.* **Heon-Young Ha, Tae-Ho Lee, Jee-Hwan Bae, Dong Won Chun.** [éd.] MDPI. 2018, Metals, Vol. 8, no. 8: 653.
11. **M. Wang.** *Irradiated Assisted Corrosion of Stainless Steel in LightWater Reactors - Focus on Radiolysis and Corrosion Damage.* 2013.
12. **J. C. Brachet, V. Vandenberghe.** *Cours: "Intro métallurgie, propriétés" GIN INSTN-ISTP ; Copyright CEA-INSTN.* 2014.
13. **Sekfali, Seddik.** *Influence de la microstructure sur le comportement local dans les aciers 16MND5.* s.l. : Ecole Centrale Paris,, 2004.
14. **Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade.** *Métallurgie, du minerai au matériau 2ème édition.* s.l. : Dunod, 2013.

15. *Corrosion of ferrous and zinc-based materials in CCA, ACQ and CuAz timber preservative aqueous solutions.* **G. Kear, H-Z. Wù, M.S. Jones.** s.l. : RILEM, 2008, Vol. Materials and Structures 41, pp. 1405-1417.
16. *Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water.* **S.S. Raiman, D.M. Bartels, G.S. Was.** s.l. : Elsevier, 2017, Vol. Journal of Nuclear Materials 493, pp. 40-52.
17. *Oxide growth and dissolution on 316L stainless steel during irradiation in.* **Rigel D. Hanbury, Gary S. Was.** 2019, Corrosion science 157, pp. 305-311.
18. *An overview on the passivity of metals.* **Sato, Norio.** 1990, Corrosion Science n° 31, pp. 1-19.
19. **P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger.** *Les aciers inoxydables.* s.l. : Les Editions de Physique, 1990.
20. *Tribo-electrochemical impedance: A new technique for mechanistic study in tribocorrosion.* **Michel Keddad, Pierre Ponthiaux, Vincent Vivier.** 2014, Electrochimica Acta n°124, pp. 3-8.
21. *In situ determinations of the wear surfaces, volumes and kinetics of repassivation: Contribution in the understanding of the tribocorrosion behaviour of a ferritic stainless steel in various pH.* **V. Dalbert, N. Mary, B. Normand, G. Verdu, S. Saedlou.** s.l. : Elsevier, 2020, Vol. Tribology International 150.
22. **D. Landolt.** *Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux.* s.l. : PPUR, 1997. p. 116.
23. *Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels.* **S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak.** s.l. : Elsevier, Février 2007, Corrosion Science, Vol. 49, pp. 481-496.
24. *The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films.* **G. Goodlet, S. Faty, S. Cardoso, P.P. Freitas, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo.,** 6, s.l. : Elsevier, Juin 2004, Corrosion Science, Vol. 46, pp. 1479-1499.
25. *The Point Defect Model for the Passive State.* **D.D. Macdonald.** 12, s.l. : ECS, 1992, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139.
26. *Water Radiolysis: Influence of Oxyde Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation.* **S. Le Caër.** 2011, Water, pp. 235-253.
27. **CEA DSM.** La radiolyse de l'eau. *Phases magazine n°17-La lettre du DRECAM et du SPhT.* Décembre 1997.
28. *H₂O^{•+}, l'espèce la plus fugace et oxydante.* **Jun Ma, Furong Wang, Mehran Mostafavi.,** [éd.] La société chimique de France. 429, Mai 2018, L'actualité chimique, pp. 32-36.
29. **Spinks, J. W. T., Woods, R. J.,** *An Introduction to Radiation Chemistry.* 3rd. New-York : Wiley-Interscience, 1990.
30. **A. K. El Omar.** *Etude des réactions primaires en solution par la radiolyse pulsée picoseconde.* 2013.

31. *Electrochemical behaviour of gold and stainless steel under proton irradiation and active RedOx couples.* **E. Leoni, C. Corbel, V. Cobut, D. Simon, D. Féron, M. Roy, O. Raquet.** 2007, *Electrochimica Acta* 53, pp. 495-510.
32. **W.G. Burns, H.E. Sims, J.A.B. Goodall,** 143, 1984, *Radiation physics and chemistry*, pp. 23(1-2).
33. *Electrochemical behaviour of austenitic stainless steel under tribological stresses and irradiation.* **B. Normand, N. Bererd, P. Martinet, S. Marcelin, M. Moine, J. Feirrer, D. Baux, T. Sauvage, N. Moncoffre.** s.l. : Elsevier, 2020, Vol. *Corrosion Science* 176.
34. *SRIM-The stopping and range of ions in matter.* **J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack.** 268, 2010, Vol. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*.
35. **A. J. Elliot, D. M. Bartels, AECL for the IAEA.** 153-127160-450-001 revision 0. 2009.
36. *Low LET radiolysis escape yields for reducing radicals and H₂ in pressurized high temperature water.* **Marcin Sterniczuk, Pamela A. Yakabuskie, J. Clara Wren, Jasmie A. Jacob.** 2016, *Radiation Physics and Chemistry* 121, pp. 35-42.
37. *Electrochemical behaviour of 316L stainless steel exposed to representative chemistry in pressurised water reactors under proton radiation.* **M. Wang, S. Perrin, C. Corbel, D. Ferron.** 2015, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 737, pp. 141-149.
38. **G.O.H. Whillock.** *Corrosion in radiolysis induced environment.* s.l. : Elsevier B.V, 2010.
39. *Contribution de l'examen des matériaux.* **E. Lemaire, N. Monteil, N. Jardin, M. Doll,** 2015, *Revue Générale du Nucléaire* 51, pp. 41-46.
40. **V. Dalbert.** *Etude du comportement en tribocorrosion d'aciers inoxydables en milieux aqueux : évaluation de la synergie entre sollicitations mécaniques superficielles et réactions électrochimiques de surface, effet de la microstructure.* 2014.
41. *The measurement of ultra low uniform corrosion rates.* **N.A. Senior, T. Martino, N. Diomidis, R. Gaggiano, J. binns.** s.l. : Elsevier, 2020, Vol. *Corrosion Science* 176.
42. *Monitoring the degradation of nuclear waste packages induced by interior metallic corrosion using synchrotron X-ray tomography.* **C. Paraskevoulakos, C.A. Stitt, K.R. Hallam, A. Banos, M. Leal Olloqui, C.P. Jones, G. Griffiths, A.M. Adamska, J. Jowsey, T.B. Scott.** s.l. : Elsevier, 2019, Vol. *Construction and Building Materials* 215, pp. 90-103.
43. *Detecting and imaging stress corrosion cracking in stainless steel, with application to inspecting storage canisters for spent nuclear fuel.* **M.C Remillieux, D. Kaoumi, Y. Ohara, M.A Stuber Geesey, L. Xi, R. Schoell, C.R. Bryan, D.G. Enos, D.A. Summa, T.J Ulrich, B.E. Anderson, Z. Shayer.** 2020, Vol. *NDT and E International* 109.
44. *Electrochemical behaviour of stainless steel in PWR primary coolant conditions: Effects of radiolysis.* **B. Muzeau, S. Perrin, C. Corbel, D. Simon, D. Feron.** s.l. : Elsevier, 2011, Vol. *Journal of Nuclear Materials* 419, pp. 241-247.

45. Accelerated corrosion and oxide dissolution in 316L stainless steel irradiated in situ in high temperature water. **S.S. Raiman, G.S. Was**, s.l. : Elsevier, 2017, Vol. *Journal of Nuclear Materials* 493, pp. 207-218.
46. **M.E. Orazem, B. Tribollet**. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2nd edition. s.l. : Wiley, 2017.
47. **Gamry**. Electrolyte Resistance. gamry.com. [En ligne] <https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/EIS/Theory/Physical%20Electrochemistry%20and%20Circuit%20Elements/Electrolyte%20Resistance.htm>.
48. Electronic properties of passive films from the multi-frequency Mott–Schottky and power-law coupled approach. **S. Marcelin, B. Ter-Ovanessian, B. Normand**. s.l. : Elsevier, 2016, Vol. *Electrochemistry Communications* 66, pp. 62-65.
49. **B. Tribollet, V. Vivier, M.E. Orazem**. *EIS Technique in Passivity Studies: Determination of the Dielectric Properties of Passive Films*. s.l. : Elsevier, 2017.
50. Investigation of the passive behavior of a NieCr binary alloy using successive electrochemical impedance measurements. **Z. Zhang, B. Ter-Ovanessian, S. Marcelin, B. Normand**. s.l. : Elsevier, 2020, Vol. *Electrochimica Acta* 353.
51. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. **M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C. Sanchez-Sanchez, V. Vivier**. s.l. : Elsevier, 2016, Vol. *Electrochimica Acta* 201, pp. 340-347.
52. Comparison of corrosion behaviour and passive film properties of 316L austenitic. **Y. Abdulwahhab, T. Pojtanabuntoeng, B. Kinsella, J-P. Veder, A. Barifcani**. 1, s.l. : Taylor and Francis, 2019, Vol. *Corrosion Engineering, Science and Technology* volume 52, pp. 10-21.
53. Characterization of gamma-ray irradiation influence on the corrosion behaviour of austenitic stainless steel. **T.A. Aljohani, M.H. Geesi, A. Kaiba, A.M. Al-Mayouf, F. Koshnaw**. s.l. : Elsevier, 2020, Vol. *Materials Today Communications* 24.
54. Electrochemical and Mott-Schottky Behaviour of the Oxide Films on 1625 Exposed to Gamma Radiation. **J.F. Dante, D.S. Dunn, K.T. Price**. s.l. : Elsevier, 2006, Vol. *Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers*.
55. Irradiation effects on passive films formed on a 304 type stainless steel. **D. Gorse, B. Rondot, M. Da Cunha Belo**, s.l. : Elsevier, 1990, Vol. *Corrosion Science* 30, pp. 23-36.
56. **F. Huet, R. Nogueira**,. Chapitre 4: Bruit électrochimique et corrosion. [auteur du livre] R. Oltra, N. Pébère, B. Normand. *Mesure de la Corrosion: De la conceptualisation à la méthodologie*. s.l. : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2016.
57. Tribologie des céramiques. **M. Woydt**. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 10 Décembre 2019.
58. Dureté des métaux courants - Cas limite rigide – plastique. **E. Felder**. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 10 Décembre 2005.

59. *Corrosion Behaviors of Q345R Steel at the Initial Stage in an Oxygen-Containing Aqueous Environment: Experiment and Modeling*. **L. Chen, J. Hu, X. Zhong, Q. Zhang, Y. Zheng, Z. Zhang, D. Zeng.** s.l. : MDPI, 2018, Vol. Materials 11.
60. *Low LET radiolysis escape yields for reducing radicals and H₂ in pressurized high temperature water.* **M. Sterniczuk, P. A. Yakabuskie, J. C. Wren, J. A. Jacob, D. M. Bartel,** 121, s.l. : Elsevier, 2016, *Radiation Physics and Chemistry* 121, Vol. Radiation Physics and Chemistry, pp. 35-42.
61. **J. V. Olsen, P. Kirkegaard, E. Bjergbakke.** CHEMSIMUL. [En ligne] 2008. <http://chemsimul.dk/>.
62. **H. Badet.** Effet de la radiolyse sur les systèmes de corrosion anoxiques à très long terme des alliages ferreux. s.l. : Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2013.
63. **P. Bouniol.** Rapport CEA-R-6069: Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation. 2004.
64. **D. Saffré.** Radiolyse de l'eau dans des conditions. Capture de HO par les ions Br⁻. s.l. : Université Paris-Sud, Centre scientifique d'Orsay, 2011.
65. *Radiolysis of water in the vicinity of passive surfaces.* **S. Moreau, M. Fenart, J.P. Renault.** 84, s.l. : Elsevier, 2014, *Corrosion Science*, pp. 255-260.
66. *Photocatalytic degradation of naproxen by a H₂O₂-modified titanate nanomaterial under visible light irradiation.* **G. Fan, J. Zhan, J. Luo, J. Zhang, Z. Chen, Y. You,** [éd.] Royal Society of Chemistry. 2019, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 17.
67. *Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode.* **A. T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau.** [éd.] Elsevier. 2011, *Electrochimica Acta*, Vol. 56 (23), pp. 8034-8039.
68. *Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data.* **M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet.** 2006, *Journal of the Electrochemical Society (ECS)* 153, pp. B129-B136.
69. **W.M. Haynes.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. 93rd. New York : Taylor and Francis Group LLC, 2012.
70. **O. Lavigne.** Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs. 2009.
71. **C. Boissy.** Transport de matière au sein du film passif- Développement d'une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs. 2014.
72. *Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory.* **B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani,** [éd.] The electrochemical society. 12, 25 Octobre 2010, ECS, Vol. 157.
73. *KINETIC ANALYSIS OF THE FENTON REACTION BY ESR-SPIN TRAPPING.* **Yukio Mizuta, Toshiki Masumizu, Masahiro Kohno, Akitane Mori, Lester Packer.** 5, Décembre 1997, *BIOCHEMISTRY and MOLECULAR BIOLOGY INTERNATIONAL*, Vol. 43, pp. 1107-1120.

74. *Water Radiolysis: Influence of Oxyde Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation.* **S. Le Caër.** 2011, *Water*, pp. 235-253.
75. *Low LET radiolysis escape yields for reducing radicals and H₂ in pressurized high temperature water.* **M. Sterniczuk, P. A. Yakabuskie, J. C. Wren, J. A. Jacob, D. M. Bartels,** 121, s.l. : Elsevier, 2016, Vol. *Radiation Physics and Chemistry*, pp. 35-42.
76. **GIF.** Gen IV International Forum. [En ligne] https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9261/home.
77. **ASN.** ASN-Phénix. Autorité de Sûreté Nucléaire. [En ligne] <https://www.asn.fr/L-ASN/L-ASN-en-region/Occitanie/Installations-nucleaires/Centrale-Phenix>.
78. —. ASN-Superphénix. Autorité de Sûreté Nucléaire. [En ligne] <https://www.asn.fr/L-ASN/L-ASN-en-region/Auvergne-Rhone-Alpes/Installations-nucleaires/Reacteur-Superphenix>.
79. *The thermal neutron capture cross section of a natural boron.* **S.A.R Wynchank, A.E. Cox, C.H. Collie.** 3, 1965, Vol. *Nuclear Physics* 62.
80. *Electrochemical and physical techniques in support of the conservation of historic vessels in the solvent.* **K. Patterson, B.D. Barker, F.C. Walsh.** Cardiff UK : s.n., 2002. *UK Corrosion* 2002.
81. **A. Fopah Lele.** *Etude des nano-cavités en vue de la réalisation des matériaux alternatifs à base de sem-conducteurs.* Yaoundé : s.n., 2009.
82. *Analysis of water radiolysis in relation to stress corrosion cracking of stainless steel at high temperatures – Effect of water radiolysis on limiting current densities of anodic and cathodic reactions under irradiation.* **K. Ishigure, T. Nukii, S. Ono,** s.l. : Elsevier, 2006, Vol. *Journal of Nuclear Materials* 350, pp. 56-65.
83. *Role of irradiation and irradiation defects on the oxidation first stages of a 316L austenitic stainless steel.* **M. Boisson, L. Legras, E. Andrieu, L. Laffont.** s.l. : Elsevier, 2019, Vol. *Corrosion Science* 161.
84. *EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel.* **R.I. Revilla, B. Wouters, F. Andreatta, A. Lanzutti, L. Fredizzi, I. De Graeve,** s.l. : Elsevier, 2020, Vol. *Corrosion Science* 167.
85. *Pourquoi EDF reste un géant fragile - Jean-Bernard Lévy va être reconduit à la tête de l'électricien mais la situation financière du groupe est préoccupante, alors que les contraintes augmentent.* **Nabil Wakim.** 15 Février 2019, *Le Monde*.
86. *Nucléaire : comment le gouvernement travaille en catimini à la construction de six nouveaux EPR.* **Nabil Wakim.** 2019, *Le Monde*.
87. *Nucléaire : la France abandonne la quatrième génération de réacteurs.* **Nabil Wakim.** 2019, *Le Monde*.
88. **EDF.** *EPR.* edf.fr. [En ligne] <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/l-epr>.

Table des figures

Figure I.1 : Schéma de fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) : (3)	3
Figure I.2 : Schéma de la configuration interne du cœur d'un REP : (3)	4
Figure I.3 : Position des tubes guides dans un assemblage combustible pour REP : a) assemblage complet ; b) détails carte de guidage	4
Figure I.4 : Rendement des produits de fissions générés par la fission de l' ²³⁵ U (bleu) et du ²³⁹ Pu (rouge) (5)	5
Figure I.5 : Réactions de fission en chaîne (7)	6
Figure I.6 : Evolution de la déformation due au fluage en régime stationnaire, en fonction du temps d'un acier 316 à 700°C et ce pour différentes contraintes (MPa) (12)	8
Figure I.7 : Diagramme de Pourbaix du fer a) dans l'eau à 25°C (14) et b) dans une eau à 300 °C (15) .	9
Figure I.8 : Diagramme de Pourbaix du chrome dans a) l'eau à 25°C ne contenant aucun chlorure (14) et b) dans de l'eau à 300°C et en présence de fer (16)	10
Figure I.9 : Schéma de la double couche à l'interface solide/électrolyte repris de (14)	11
Figure I.10 : Schéma du processus de formation du film passif : (19) (a) formation des hydroxydes ; (b) répartition sur la surface ; (c) pontages ; (d) densification ; (e) déprotonation	12
Figure I.11 : Schématisation de la surface de l'acier 316L passivé au contact d'une solution de Na ₂ SO ₄ faiblement concentrée	15
Figure I.12 : Echelle de temps des phénomènes élémentaires de la radiolyse de l'eau (26) (27) (28) (29)	16
Figure I.13 Echelle de potentiels standard pour des couples RedOx impliquant des espèces radiolytiques. Potentiels donnés par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS), tracé par P. Sirera à partir des données de (31)	19
Figure I.14 : Evolution du pouvoir d'arrêt de l'eau pour des protons 5,29 MeV: courbe réalisée grâce à SRIM (34)	21
Figure I.15 : Représentation schématique de la tribocorrosion (40)	25
Figure I.16 : Effet de la température sur l'amplitude des sauts de potentiels observés pour une faible pression de H ₂ (29 mbar à 300°C) (a) et forte pression de H ₂ (390 mbar à 300°C) (b) (37)	29
Figure I.17 : Variations du potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L au contact d'une solution de Na ₂ SO ₄ 0,1 M soumise à une irradiation protons de 6 MeV : a) débit de dose 1,6.10 ⁷ Gy/h b) débit de dose 4,8.10 ⁷ Gy/h (31).....	30
Figure I.18 : Variations du potentiel libre d'un échantillon ²⁸ Au au contact d'une solution de Na ₂ SO ₄ 0,1 M soumise à une irradiation protons de 6 MeV : a) solution désaérée à l'argon b) solution aérée (31)	30
Figure I.19 Effets du flux d'irradiation (rectangles) sur le potentiel libre d'une électrode d'acier 316L (44)	31
Figure I.20 : Effet de la température sur le potentiel libre d'une électrode d'acier 316L à flux fixe 6,6.10 ¹⁵ H ⁺ .m ⁻² .s ⁻¹ (44).....	31
Figure I.21 : Evolution du courant résultant de l'élargissement d'une crevasse à la surface d'un acier inoxydable AISI 347 baignant dans une solution soumise à une irradiation gamma à fort débit de dose (38)	32
Figure I.22 : Photo prise au microscope optique d'un échantillon d'acier 316L irradié par des protons : Zone verte "Unirr" zone non irradiée ; Zone Bleue "Irr" zone directement exposée au faisceau ; Zone	

jaune "Flow" zone exposée aux espèces radiolytiques sans irradiation directe par circulation d'eau (45)	34
Figure I.23 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde interne en fonction du temps dans différentes zones des échantillons (45)	34
Figure I.24 : Spectre Raman de différentes régions d'un échantillon de 316L pré-oxydé pendant 72h puis soumis à 24h d'irradiation (45)	35
Figure I.25 : Concentration en chrome (en % atomiques) pour différentes régions de l'échantillon : a) dans le cas d'échantillons directement irradiés (16); b) dans le cas d'échantillons pré-oxydés pendant 72 avant irradiation (45)	36
Figure I.26 : Profil de concentration obtenue en STEM-EDS de différents éléments dans un échantillon de 316L directement exposé aux protons pour des durée de 24h (b) et 72h (d) respectivement (17)	37
Figure I.27 : Diagramme de Nyquist typique d'un acier inoxydable dans son état passivé (46)	38
Figure I.28 : Diagramme de Bode brut caractéristique d'un acier inoxydable dans son état passivé : a) Module ; b) Phase (46)	39
Figure I.29 : Diagramme de Bode, corrigé de la chute ohmique, caractéristique d'un acier inoxydable dans son état passivé : a) Module ; b) Phase (46)	39
Figure I.30 : Circuit équivalent pour une distribution perpendiculaire à la surface des constantes de temps conduisant à l'utilisation d'un modèle CPE (46)	41
Figure I.31 : Distribution normalisée de la résistivité dans un oxyde formé à la surface d'un alliage Ni-Cr (20% _m) à pH 5,8 pour divers potentiels, d'après le PLM (50)	41
Figure I.32 : Circuit équivalent utilisé pour l'étude de Zhang et al (50)	42
Figure I.33 : Diagramme Cole-Cole pour un oxyde de zirconium ZrO ₂ ; diagramme non corrigé de la chute ohmique (51)	42
Figure I.34 : Diagramme de Mott-Schottky d'un acier 316L plongé dans une solution de NaCl (3% _m) saturée en a) CO ₂ ou b) N ₂ à différentes températures (52)	44
Figure I.35 : Diagramme de Nyquist d'un acier inoxydable AISI 304 soumis à différentes dose d'irradiation par une source de ⁶⁰ Co (53)	45
Figure I.36 : Diagramme de Bode d'un acier inoxydable AISI 304 soumis à différentes doses d'irradiation par une source ⁶⁰ Co : a) module b) phase (53)	45
Figure I.37 : Diagramme de Bode (phase uniquement) d'un Inconel 625 plongé dans une solution NaCl 5M à pH 7 après exposition gamme à différents débits de dose et doses globales dans une solution tampon de borate (pH 9,2) (54)	46
Figure I.38 : Diagramme Mott-Schottky d'un Inconel 625 plongé dans une solution NaCl 5M à pH 7 après exposition gamme à différents débits de dose et doses globales : a) dans une solution tampon de borate (pH 9,2) ; b) dans l'air (54)	47
Figure I.39 : Diagramme de Bode d'un acier AISI 304 plongé dans une solution tampon de borate à température ambiante sous irradiation alpha de 5,46 MeV : a) module ; b) phase : Ronds = référence sans irradiation ; Triangles = résultats sous irradiation (55)	47
Figure I.40 : Diagramme Mott-Schottky d'un acier AISI 304 plongé dans une solution tampon de borate à température ambiante sous irradiation alpha de 5,46 MeV : a) module ; b) phase : Ronds = référence sans irradiation ; Triangles = résultats sous irradiation (55)	48
Figure I.41 : Evolution du temps de repassivation τ_1 dans différentes conditions (P. Sirera (4))	50
Figure I.42 : Représentation schématique des synergies possibles entre usure mécanique, effets de l'irradiation et corrosion d'un acier inoxydable 316L	50
Figure II.1 : Schéma fonctionnel simplifié de la démarche expérimentale	53

Figure II.2 : Schéma de la cellule de tribocorrosion sous irradiation	54
Figure II.3 : Vue 3D de la cellule de tribocorrosion sous irradiation : [1] Cuve contenant l'électrolyte ; [2] Bloc de mesure et contrôle du pion ; [3] faisceau d'ions	55
Figure II.4 : Cellule de tribocorrosion sous irradiation montée en bout de ligne au cyclotron du CEMHTI d'Orléans	55
Figure II.5 : Schéma du montage à trois électrodes utilisé dans la cellule de tribocorrosion sous irradiation	56
Figure II.6 : Simulation SRIM du pouvoir d'arrêt de la solution pour des protons d'une énergie incidente de 15,2 MeV avant traversée de 500 μm d'acier inoxydable	62
Figure II.7 : Evolution des dpa générés par des protons de 15,2 MeV en fonction de l'épaisseur d'acier traversée pour des fluences minimale et maximale	63
Figure II.8 : Vue de l'entrée de la casemate où est montée la cellule en bout de voie de faisceau du cyclotron du CEMHTI d'Orléans : Juillet 2020	63
Figure II.9 : Schéma résumant les conditions d'irradiation au cyclotron d'Orléans et le dépôt d'énergie maximal (Linear Energy Transfert : LET) dans la solution	64
Figure II.10 : Voie de faisceau du Van de Graaff 4MV de l'IP2I de Lyon ; on note en bleu les lentilles magnétiques permettant la mise en forme du faisceau	65
Figure II.11 : Schéma du mât de maintien du pion d'alumine	66
Figure II.12 : Interface de contrôle et de mesure des frottements	67
Figure II.13 : Cliché MEB de la surface d'un échantillon tel que livré	68
Figure II.14 : Analyse élémentaire EDX de la surface de l'échantillon	69
Figure II.15 : Evolution du potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L plongé dans l'électrolyte sans préparation préalable	70
Figure II.16 : Courbe de polarisation d'un échantillon d'acier 316L plongé dans Na_2SO_4 2.10^{-2} mol/L : Balayage réalisé de -1,5V vs MSE à 1,5V vs MSE à une vitesse de 1mV/s	71
Figure II.17 : Principe du protocole de préparation de la surface des échantillons	72
Figure II.18 : Evolution du courant mesuré dans le système durant une polarisation à -1,5V vs MSE pendant dix minutes	72
Figure II.19 : Evolution du courant mesuré dans le système durant une polarisation à -330 mV vs MSE pendant vingt minutes	73
Figure II.20 : Evolution du potentiel libre de l'échantillon de 316L durant la relaxation à l'issue du protocole de préparation	74
Figure II.21 : Photo MEB de la surface d'un échantillon après qu'il ait subi le protocole de préparation	75
Figure II.22 : Comparaison des diagrammes de Nyquist obtenus après passivation par simple immersion ou à l'issue du protocole de préparation (a) et Figure I.27 (b)	75
Figure II.23 : Comparaison des diagrammes de Bode (non-corrigé (a) et corrigé (b) de la chute ohmique) obtenus après passivation par simple immersion ou à l'issue du protocole de préparation. Figure I.28 (c) et Figure I.29 (d)	76
Figure III.1 : Evolution du potentiel libre d'un acier 316L durant une irradiation de protons de 15 MeV à un courant de 10 nA au cyclotron, « Beam on » est le moment où l'irradiation de protons débute et « Beam off » le moment où elle se termine	78
Figure III.2 : Chute immédiate de potentiel libre d'un échantillon d'acier 316L après arrêt du faisceau	79

Figure III.3 Courbes de polarisation d'un acier 316L : Courbe de référence (noir) ; Courbe sous irradiation (rouge)	81
Figure III.4 : Courbes de polarisation d'un acier 316L : Courbe de référence (noir) ; Courbe de référence en milieu désaéré (marron) ; Courbe sous irradiation (rouge) ; Courbe sous irradiation en milieu désaéré (vert)	82
Figure III.5 : Simulation SRIM de l'énergie et du pouvoir d'arrêt dans un système composé d'une feuille d'acier 316L de 30 μm d'épaisseur suivie de 30 μm d'eau pour des protons de différentes énergies : a) 2 MeV ; b) 2,6 MeV ; c) 2,7 MeV ; d) 2,8 MeV e) 3 MeV (34)	84
Figure III.6 : a) Evolution du potentiel libre d'une feuille d'acier 316L d'épaisseur 30 μm en fonction du temps pour des irradiations de protons de 2,8 MeV : 30 min d'irradiation (rouge, noire) ; 1h d'irradiation (bleues ; verte) ; solution agitée (sauf verte) ; b) Représentation de la moyenne et de l'écart type des courbes de la Figure III.6 a).....	86
Figure III.7 : Evolution du potentiel libre d'une feuille d'acier 316L 30 μm pour différentes énergies (2,2 ; 2,4 ; 2,6 ; 2,7 MeV) sans changer l'échantillon ou la solution entre chaque irradiation	89
Figure III.8 : Evolution de la concentration des espèces moléculaires en fonction du temps pour une heure d'irradiation : H_2O_2 (rouge) ; H_2 (vert) ; O_2 (bleu)	94
Figure III.9 : Evolution de la concentration des radicaux $\text{H}^\bullet$ (rose) et $\text{OH}^\bullet$ (Vert) en fonction du temps pour 150 secondes d'irradiation (zoom sur les 6 premières seconde)	95
Figure III.10 : Evolution de la concentration du radical superoxyde en fonction du temps pour une heure d'irradiation.....	95
Figure III.11 : Evolution de la concentration du radical hydroperoxyde en fonction du temps pour une heure d'irradiation	96
Figure III.12 : Fioles utilisées pour le dosage de H_2O_2 par la méthode de Ghormley: Augmentation de gauche à droite de la concentration en H_2O_2 dans les fioles	97
Figure III.13 : Evolution de la concentration d' H_2O_2 dosée par la méthode de Ghormley après irradiation en fonction du temps d'irradiation	98
Figure III.14 : Comparaison de l'effet sur le potentiel de l'ajout H_2O_2 et de l'irradiation (33)	100
Figure III.15 : Courbes de polarisation d'un acier 316L dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on a ajouté différentes concentrations d' H_2O_2 : Courbes réalisées dans la cellule de tribocorrosion sous irradiation.....	102
Figure III.16 : Courbes de polarisation d'une électrode de platine dans une solution de Na_2SO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on a ajouté différentes concentrations d' H_2O_2 (a) ; Zoom réalisé autour du potentiel de corrosion (b) : Courbes réalisées dans un bécher avec agitation de la solution.....	103
Figure III.17 : Sauts de potentiels observés pour une électrode de 316L lors de l'ajout de différentes concentrations d' H_2O_2	103
Figure III.18 : Comparaison de la vitesse des sauts de potentiels pour deux flux de protons différents : 10 nA (noir) ; 40 nA (rouge) : Protons de 15 MeV configuration cyclotron Orléans.....	105
Figure IV.1 : Diagramme de Nyquist d'un échantillon d'acier 316L irradié, corrigé de la surface	108
Figure IV.2 : Représentation schématique du circuit équivalent correspondant à une interface électrode-électrolyte : R_e (résistance d'électrolyte) ; interface ($\sum Z_i$) (46).....	108
Figure IV.3 : Représentation schématique du circuit équivalent représentant le comportement CPE de la surface d'une électrode d'acier 316L passivée : R_e (résistance d'électrolyte) ; Film passif (Q, α) (46)	109

Figure IV.4 : Représentation schématisée du circuit équivalent décrivant la surface d'une électrode d'acier 316L passivée à l'aide du PLM : R_e (résistance d'électrolyte) ; Film passif Circuits RC parallèles, placés en série) (46)	109
Figure IV.5 : Zoom du diagramme de Nyquist donné sur la Figure IV.1 afin de déterminer la résistance d'électrolyte ; en rouge artefacts de mesure liés au fritté de l'électrode de référence	110
Figure IV.6 : Diagrammes de Bode représentant l'évolution de la phase (rouge) et du module (noir) de l'impédance en fonction de la fréquence : Non corrigé (a) et corrigé (b) de la chute ; entouré en noir : plateau CPE.....	111
Figure IV.7 : Détermination de α : Par calcul du coefficient directeur (a) ; Par lecture de la valeur de la phase au plateau à haute fréquence (b)	112
Figure IV.8 : Détermination graphique de la valeur de Q à haute fréquence	113
Figure IV.9 : Détermination graphique de la capacité de charge d'espace grâce à un diagramme Cole-Cole: Courbe complète (a) ; Zoom haute fréquence (b)	114
Figure IV.10 : Diagrammes de Nyquist : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert)	115
Figure IV.11 : Diagrammes de Bode corrigés de R_e : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert)	116
Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist pour différentes concentrations d' H_2O_2 ajouté : Sans H_2O_2 (noir) ; $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) ; $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) ; $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (rose).....	119
Figure IV.13 : Diagrammes de Bode, corrigés de la chute ohmique, pour différentes concentrations d' H_2O_2 ajouté : (a) Sans H_2O_2 (noir) ; $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (vert) ; $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (bleu) ; $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (rose) ; (b) Rappel diagramme de Bode avant et pendant irradiation (Figure IV.11)	119
Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist réalisés à différents potentiels : de -1,4 V vs MSE à -0,4 V vs MSE ; Diagrammes complets (a) ; Zoom à haute fréquence (b)	122
Figure IV.15 : (a) Diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique ($60 \text{ à } 63 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) réalisés à différents potentiels : de -1,4 V vs MSE à -0,4 V vs MSE ; (b) Rappel diagramme de Bode avant et pendant irradiation (Figure IV.11)	123
Figure IV.16 : Evolution de la résistivité dans la couche passive en fonction de l'épaisseur adimensionnelle : Avant irradiation (noir) ; Pendant irradiation (rouge) ; Après irradiation (vert) ...	127
Figure IV.17 : Analyse Mott-Schottky pour un acier 316L plongé dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence d'irradiation	129
Figure IV.18 : Analyses Mott-Schottky sous irradiation pour des potentiels allant de -0,4 V vs MSE à 0,2 V vs MSE	129
Figure V.1 : Photo au microscope optique (x5) de la trace d'usure laissée par le pion d'alumine après frottement sur un échantillon d'acier 316L.....	133
Figure V.2 : Coupe transversale de la trace d'usure obtenue par interférométrie : (la force appliquée en a) est inférieure à celle appliquée en (b) mais les temps de frottements sont identiques	134
Figure V.3 : Reconstructions 3D du profil de la trace (a) pour une force appliquée par le pion inférieure à celle appliquée en (b) mais pour une durée identique de frottement	135
Figure V.4 : Surface développée de la trace générée par le frottement du pion	136
Figure V.5 : Evolution du courant, mesuré par des techniques de bruit électrochimique, en fonction du temps après une dépassivation par frottement de la surface d'un acier 316L.....	137
Figure V.6 : Evolution des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction du temps pour un acier 316L non irradié	139

Table des figures

Figure V.7 : Evolution des paramètres A_1 ; A_2 et du courant I_{base} en fonction du temps pour un acier 316L non irradié	140
Figure V.8 : Evolution des constantes de temps τ_1 et τ_2 en fonction du temps pour un acier 316L pendant et après une irradiation protons : (a) avec un courant de faisceau de 10 nA ; (b) avec un courant de faisceau de 40 nA.....	142
Figure V.9 : Evolution des paramètres A_1 ; A_2 et du courant I_{base} en fonction du temps pour un acier 316L pendant et après une irradiation protons : (a) avec un courant de faisceau de 10 nA ; (b) avec un courant de faisceau de 40 nA.....	143
Figure VI.1 : Schéma illustrant la radiolyse de l'eau présente dans les couches hydratées du film passif ; réalisé à partir d'un schéma issu de (19).....	150
Figure VI.2 : Mécanisme proposé de migration des espèces au sein d'un film passif soumis à l'irradiation	151
Figure VI.3 : Evolution du nombre de dpa (croix) et des % _{atomique} en Xe implanté (ronds) en fonction de la profondeur pour des ions Xe de 300 KeV pour trois fluences différentes : 7×10^{15} at.cm ⁻² (vert) ; $3,5 \times 10^{15}$ at.cm ⁻² (bleu) ; 7×10^{14} at.cm ⁻² (rouge).....	153
Figure VI.4 : Platine d'adaptation femelle-femelle pour connecteurs banane proposée.....	157
Figure A.1 : Interface utilisateur de Slmad (v2) : Correspondance graphique entre ajustement et données (noir) ; Nombre d'itérations et χ^2 (jaune) ; Tableau de données sources (vert) ; Tableau de données ajustées (bleu) ; Points aberrants (rouge).....	187

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Compositions typiques (en % _m) des aciers 304L et 316L (8) (9)	7
Tableau I.2 : Exemples de constantes de vitesses pour différentes réactions entre radicaux (32)	20
Tableau I.3 : Paramètres du circuit équivalent utilisé pour l'ajustement aux résultats de mesure de la Figure I.36 (53)	46
Tableau II.1 : Flux et durée d'irradiation correspondant aux fluences minimale et maximale utilisées Figure II.7	63
Tableau II.2 : Composition des échantillons d'acier 316L donnée par le fournisseur	68
Tableau III.1 : Evolution du parcours moyen et de la distance à l'interface de protons traversant une feuille d'acier de 30 µm en fonction de leur énergie incidente	85
Tableau III.2 : Résumé des potentiels atteints Figure III.6 et des doses déposées dans la solution	87
Tableau III.3 : Formules permettant d'ajuster l'évolution des rendements radiolytiques primaires à 25 °C dans de l'eau pure en fonction du TEL (35)	92
Tableau III.4 : Paramètres d'irradiation choisis pour la simulation	93
Tableau IV.1 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système sous irradiation obtenus par SIE	117
Tableau IV.2 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système pour différentes concentrations d'H ₂ O ₂ obtenus par SIE	120
Tableau IV.3 : Evolution des paramètres physiques et chimiques du système sous irradiation obtenus par SIE et par le PLM	127
Tableau V.1 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes A ₁ ; A ₂ et I _{base} pour un acier 316L non irradié	140
Tableau V.2 : Paramètres des irradiations protons réalisées pour des courants de faisceau de 10 et 40 nA	141
Tableau V.3 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes de temps τ ₁ et τ ₂ pendant et après irradiation pour un acier 316L sous irradiation protons avec des courants de faisceau de 10 ou 40 nA	142
Tableau V.4 : Valeurs moyennes et écarts-types associés pour les constantes A ₁ ; A ₂ et I _{base} pendant et après irradiation pour un acier 316L sous irradiation protons avec des courants de faisceau de 10 ou 40 nA	144
Tableau VI.1 : Maximum de dpa et profondeurs d'implantation pour des ions xénon de 300 keV dans de l'acier, à trois fluences d'implantation	154
Tableau A.1 : Liste des réactions, coefficients de vitesses et énergies d'activation utilisée dans CHEMSIMUL	177
Tableau A.2 : Formules des paramètres variables	178
Tableau A.3 : Quantités d'H ₂ O ₂ à prélever pour chaque solution étalon	180

Liste des équations

Équation I.1	5
Équation I.2	6
Équation I.3	13
Équation I.4	13
Équation I.5	14
Équation I.6	14
Équation I.7	14
Équation I.8	14
Équation I.9	15
Équation I.10	17
Équation I.11	17
Équation I.12	17
Équation I.13	17
Équation I.14	17
Équation I.15	18
Équation I.16	18
Équation I.17	18
Équation I.18	20
Équation I.19	21
Équation I.20	22
Équation I.21	22
Équation I.22	38
Équation I.23	40
Équation I.24	42
Équation I.25	43
Équation I.26	43
Équation I.27	43
Équation II.1	58
Équation II.2	58
Équation II.3	62
Équation III.1	81
Équation III.2	91
Équation III.3	97
Équation III.4	97
Équations III.5.....	99
Équation III.6	101
Équation III.7	101
Équation IV.1	109
Équation IV.2	109
Équation IV.3	110
Équation IV.4	110
Équation IV.5	111

Liste des équations

Équation IV.6	112
Équation IV.7	113
Équation IV.8	114
Équation IV.9	125
Équation IV.10	125
Équation IV.11	125
Équation IV.12	125
Équation IV.13	125
Équation IV.14	128
Équation V.1	137
Équation VI.1	155
Équation VI.2	155
Équation A.1	180
Équation A.2	181
Équation A.3	182
Équation A.4	182
Équation A.5	183
Équation A.6	183

A : Annexes

Annexe 1 : Liste des réactions et des expressions des coefficients de vitesses utilisés dans CHEMSIMUL

Cette annexe se rapporte au paragraphe 2.3.1 du chapitre 3. Elle contient la liste des réactions, coefficients de vitesses et énergies d'activation des réactions utilisées pour la simulation de la radiolyse à l'interface par CHEMSIMUL. Ces informations ont été compilées par Meghann Fucina durant son stage de M1 à partir de la bibliographie. Le Tableau A.1 contient la liste des réactions, constantes de vitesses et énergies d'activation. Le Tableau A.2 contient les expressions des paramètres variables. La syntaxe utilisée est celle de CHEMSIMUL et chaque ligne du tableau correspond à une ligne du fichier d'entrée de CHEMSIMUL.

Réactions	Coefficients de vitesse ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Energies d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Re1:H2O[-]+H2O[-]=H2+OH[-]+OH[-]	A=2.33e13	Ea=20.3
Re2:H2O[-]+H=H2+OH[-]	A=7.52e12	Ea=14
Re3:H2O[-]+OH=OH[-]+H2O	A=7.39e11	Ea=7.92
Re4:H2O[-]+H2O2=OH+OH[-]+H2O	A=6.94e12	Ea=15.36
Re5:H2O[-]+O2=O2[-]+H2O	A=5.44e12	Ea=14.17
Re8:H+H=H2	A=2.36e12	Ea=15.05
Re9:H+OH=H2O	A=3.51e11	Ea=15.05
Re10:H+H2O2=OH+H2O	A=3.21e10	Ea=15.94
Re11:H+O2=HO2	A=9.57e11	Ea=10.61
Re12:H+HO2=H2O2	A=7.2e11	Ea=10.6
Re13:H+O2[-]=HO2[-]	A=7.2e11	Ea=10.6
Re14:OH+OH=H2O2	A=1.04e10	Ea=7.65
Re15:OH+H2=H+H2O	A=6.31e10	Ea=18.15
Re16:OH+H2O2=HO2+H2O	A=1.57e10	Ea=15.62
Re17:OH+HO2=O2+H2O	A=1.04e11	Ea=5.62
Re18:OH+O2[-]=O2+OH[-]	A=8.75e11	Ea=10.85

Annexes

Re19:HO2+HO2=H2O2+O2	A=1.48e9	Ea=19.1
Re22:H2O=H[+]+OH[-]	A=<Kw	
Re23:H[+]+OH[-]=H2O	A=<k23	
Re26:H2O2+OH[-]=HO2[-]+H2O	A=<k26	
Re27:HO2[-]+H2O=H2O2+OH[-]	A=<k27	
Re29:H[+]+H2O[-]=H+H2O	A=<k29	
Re30:H2O[-]=H+OH[-]	A=<k30	
Re31:H+OH[-]=H2O[-]	A=<k31	
Re36:HO2=H[+]+O2[-]	A=<k36	
Re37:H[+]+O2[-]=HO2	A=<k37	
Re40:H2O[-]+HO2=H2O2+OH[-]	A=1.3e10	
Re41:H2O[-]+O2[-]=HO2[-]+OH[-]	A=1.3E10	
Re42:HO2+O2[-]=O2+HO2[-]	A=9.7E7	
Re43:O2[-]+O2[-]=O2+O2[--]	A=5.0E3	
Re44:O2[--]+H2O=HO2[-]+OH[-]	A=5.0E5	

Tableau A.1 : Liste des réactions, coefficients de vitesses et énergies d'activation utilisée dans CHEMSIMUL

Paramètres variables
$<k_{23} = (6.62e10) + (1.48e9 \cdot T) + (1.28e7 \cdot T^2) - (6.03e4 \cdot T^3) + (1.28e2 \cdot T^4)$
$<k_{22} = k_{23} \cdot 1e-14 / H_2O$
$<k_{24} = k_{25} \cdot Kh_{2o2}$
$<k_{25} = k_{37}$
$<k_{26} = k_{34}$
$<k_{27} = (k_{26} \cdot Kw) / (Kh_{2o2} \cdot H_2O)$
$<k_{28} = Kh \cdot k_{29}$
$<k_{29} = 10^{(18.61 - ((6.94e3)/Tk) + ((2.12e6)/(Tk^2)) - ((2.34e8)/(Tk^3)))}$
$<k_{30} = k_{31} \cdot Kw / ((Kh) \cdot H_2O)$
$<k_{31} = 2.49e7$
$<k_{32} = k_{33} \cdot Koh$
$<k_{33} = k_{37}$
$<k_{34} = 7.22e9 + 1.62e8 \cdot T + 2.40e6 \cdot T^2 - 7.81e3 \cdot T^3 + 1.06e1 \cdot T^4$
$<k_{35} = k_{34} \cdot (Kh_{2o}) / (Koh \cdot H_2O)$
$<k_{36} = k_{37} \cdot Kho_2$
$<k_{37} = 3.41e10 + (2.45e8 \cdot T) + (1.24e7 \cdot T^2) - (6.23e4 \cdot T^3) + (1.31e2 \cdot T^4)$
$<k_{38} = k_{34}$
$<k_{39} = k_{38} \cdot (Kh_{2o}) / ((Kh_{2o}) \cdot H_2O)$
$<Kh_{2o} = 14.93 - 4.131e-2 \cdot T + 1.903e-4 \cdot T^2 - 4.705e-7 \cdot T^3 + 5.724e-10 \cdot T^4$
$<Kh = 10.49 - 4.103e-2 \cdot T + 1.443e-4 \cdot T^2 - 2.325e-7 \cdot T^3 + 2.065e-10 \cdot T^4$
$<Koh = 15.74$
$<Kh_{2o2} = 12.5 - 3.317e-2 \cdot T + 1.964e-4 \cdot T^2 - 6.198e-7 \cdot T^3 + 8.244e-10 \cdot T^4$
$<Kho_2 = 4.917 - 3.813e-3 \cdot T + 8.771e-7 \cdot T^2 + 2.177e-7 \cdot T^3 - 4e-10 \cdot T^4$
$<Tk = T + 273.15$
$<Kw = 1e14$

Tableau A.2 : Formules des paramètres variables

Annexe 2 : Protocole expérimental pour la mise en œuvre de la méthode de Ghormley afin de doser H_2O_2 dans une solution

Cette annexe se rapporte au paragraphe 2.4.1 du chapitre 3. Elle décrit le protocole expérimental utilisé pour réaliser un dosage d' H_2O_2 par la méthode de Ghormley.

- *Description succincte du protocole :*

Préparation de deux solutions A et B (réactifs) et 3 solutions d' H_2O_2 à doser par spectrophotométrie d'absorption. Ce protocole permet de construire une droite d'étalonnage afin de pouvoir doser des solutions d' H_2O_2 de concentrations inconnues.

- *Matériel nécessaire :*

- 1 balance avec une incertitude de l'ordre de 10^{-3} g
- Du papier pH
- Du papier aluminium
- 3 fioles jaugées de 100 mL
- 6 fioles jaugées de 50 mL
- 3 Bécher de 30 mL au minimum
- 1 Pipettes réglables à 10 mL et ses consommables
- 1 Pipette réglable de 1 à 1000 μL et ses consommables

- *Préparation des réactifs :*

Solution A :

Peser 60 mg K_2MoO_4

Peser 200 mg NaOH

Peser 6,6 g de KI

Ajouter les réactifs un par un dans une fiole jaugée de 100 mL

Diluer puis ajuster au trait de jauge avec de l'eau déionisée

Mettre cette solution à l'abri de la lumière (l'enrober dans du papier alu et la mettre dans un placard)

Solution B :

Peser 2 g de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$

Diluer dans une fiole jaugée de 100 mL puis ajuster au trait de jauge à l'eau déionisée

Contrôler que le pH obtenu est bien de 4 à l'aide de papier pH

Solutions étalons d' H_2O_2 :

Verser quelques mL de solution d' H_2O_2 35 % massique dans un bécher

Pipeter 1 μL de la solution d' H_2O_2 et l'ajouter dans une fiole de 100 mL.

Compléter au trait de jauge à l'eau déionisée.

Pipeter 10 mL de la solution A et 10 mL de la solution B puis les mélanger dans une fiole jaugée de 50 mL.

Pipeter 10 mL de la solution d' H_2O_2 diluée (fiole 100 mL) et l'ajouter dans la fiole jaugée de 50 mL

Compléter au trait de jauge à l'eau déionisée

Mettre la solution à l'abri de la lumière (l'enrober dans du papier alu) puis la ranger au frigo.

Répéter les opérations à partir de * pour des volumes pipetés de 8 ; 6 ; 4 ; 2 et 0,5 mL de la solution diluée d' H_2O_2

Les quantités d'H₂O₂ pour chaque solution sont résumées Tableau A.3:

Volume pipeté (mL)	Masse d'H ₂ O ₂ (g)	Quantité d'H ₂ O ₂ (mol)	Volume contenant (mL)	Concentration (mol.L ⁻¹)
10	3,973E-5	1,168E-7	50	2,336E-5
8	3,178E-5	9,343E-7	50	1,869E-5
6	2,384E-5	7,007E-7	50	1,402E-5
4	1,589E-5	4,672E-7	50	9,344E-6
2	7,945E-6	2,336E-7	50	4,672E-6
0,5	1,986E-6	5,840E-8	50	1,168E-6

Tableau A.3 : Quantités d'H₂O₂ à prélever pour chaque solution étalon

- *Spectrophotométrie d'absorption :*

Permet de mesurer l'absorbance, à 350 nm, des solutions étalons d'H₂O₂ (fioles de 50 mL) par rapport à un blanc (mélange équivolume de solution A et B sans ajout d'H₂O₂)

D'après l'Équation A.1 concentration d'H₂O₂ devrait être théoriquement égale à :

$$[H_2O_2] = \frac{A}{\epsilon_{I_3^-} \cdot l}$$

Équation A.1

Avec :

A : Absorbance (-)

l : Epaisseur de la cuve (1 cm)

ε : Coefficient d'extinction molaire à 350 nm (25100 ± 300 L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Placer les mesures d'absorbance obtenues pour les six concentrations d'H₂O₂ connues sur une courbe (Absorbance en fonction de la concentration en H₂O₂) et vérifier celle-ci est une droite de coefficient directeur ε.

- *Dosage d'une solution de concentration inconnue :*

Pour chaque dosage de solution irradiée, dans une fiole jaugée de 50 mL mélanger :

10 mL de la solution A

10 mL de la solution B

10 mL de la solution irradiée

Compléter au trait de jauge à l'eau déionisée.

Remplir une cuve de spectrométrie avec la solution ainsi préparée (fiole de 50 mL).

Mesurer son absorbance à 350 nm par rapport à un blanc fraîchement préparé (mélange équivolume de solution A et B sans ajout d'H₂O₂).

Déduire la concentration de la solution irradiée à l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue précédemment et de l'Équation A.2.

$$[H_2O_2] = \frac{A}{\epsilon_{calc} \cdot l} \times 5$$

Équation A.2

Avec :

A : Absorbance (-)

l : Epaisseur de la cuve (1 cm)

ϵ_{calc} : Coefficient d'extinction molaire à 350 nm déterminé à l'aide de la courbe d'étalonnage

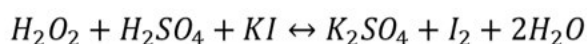
5 : Coefficient de dilution entre la solution irradiée et celle dont on mesure l'absorbance (fiole 50 mL)

Annexe 3 : Protocole expérimental pour la mise en œuvre d'un titrage colorimétrique afin de doser H_2O_2 dans une solution

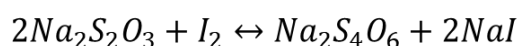
Cette annexe se rapporte au paragraphe 2.4.2 du chapitre 3. Elle décrit le protocole expérimental utilisé pour réaliser un titrage colorimétrique d' H_2O_2 .

- *Description succincte du protocole :*

Faire réagir l' H_2O_2 dans la solution à titrer avec de l'iodure de potassium en milieu acide selon l'Équation A.3. Les molécules de diiode formées coloreront la solution obtenue en brun. Nous ferons ensuite disparaître ces molécules en les faisant réagir avec une solution titrante de thiosulfate de sodium 0,1 N selon l'Équation A.4 jusqu'à ce que la solution redevienne incolore.



Équation A.3



Équation A.4

- *Matériel nécessaire :*

- 1 balance avec une incertitude de l'ordre de 10^{-3} g
- Une sonde pH
- Du papier aluminium
- Un agitateur magnétique
- 2 fioles jaugées de 100 mL
- 2 fioles jaugées de 50 mL
- 1 Bécher de 100 mL
- Béchers de transfert d'environ 50 mL
- 1 Pipette réglable de 1 à 10 mL et ses consommables
- 1 Pipette réglable à 250 μ L et ses consommables

- *Préparation des réactifs :*

Solution de molybdate d'ammonium :

Peser 5 g de molybdate d'ammonium
Ajouter dans 30 mL d'eau puis agiter
Peser 11 g d'ammoniac à 32% et le verser dans la solution
Compléter jusqu'à 100 mL avec de l'eau
Ajuster le pH à 7 en versant de l'ammoniaque goutte à goutte
Transférer le tout dans des fioles de 50 mL, ajuster au besoin avec de l'eau.

Solution d'iodure de potassium 20% :

Dans une fiole de 100 mL peser 20 g d'iodure de potassium solide
Compléter au deux tiers avec de l'eau puis agiter
Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau

Solution de thiosulfate de sodium 0,1 N :

Solution commerciale

Solution d'acide sulfurique 1N :

Solution commerciale

- *Dosage d'une solution de concentration en H_2O_2 inconnue :*

Remplir une burette graduée avec la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N

Dans un bécher de 100 mL introduire :

20 mL de solution de H_2O_2 à titrer

10 mL d'acide sulfurique 1N

0,25 mL de solution de molybdate d'ammonium

5 mL de Solution d'iodure de potassium 20%

Agiter à l'aide d'un agitateur magnétique

Verser de la solution titrante jusqu'à ce que la solution à titrer devienne incolore

Noter le volume de solution titrante ajouté.

Répéter la mesure trois fois.

La concentration de H_2O_2 , en pourcents massiques, dans la solution à titrer est déduite grâce aux Équation A.5 et Équation A.6.

$$1 \text{ mL de thiosulfate de sodium} \equiv 1,701 \text{ mg de } H_2O_2$$

Équation A.5

$$\%_{H_2O_2} \text{ dans la solution titrée} = \frac{\text{Volume équivalent [mL]} \times 1,701}{200}$$

Équation A.6

Annexe 4 : Code de l'algorithme Python permettant d'ajuster une somme de deux exponentielles à la décroissance d'un courant après frottement

Cette annexe se rapporte au paragraphe 2.1 du chapitre 5. Ce code a été écrit par Benoît Martinet dans le cadre de cette thèse. Le texte en vert à droite de chaque ligne est une explication du rôle de cette ligne et n'a aucun impact sur le fonctionnement du code.

```

1  import argparse
2  from csv import reader
3  from scipy import signal
4  from scipy.optimize import curve_fit
5  import numpy as np
6  from xlwt import Workbook
7
8  #Default Curve Fit values initialisation
9  tA1 = 5e-6
10 tA2 = 1e-6
11 ttaul = 0.01
12 ttau2 = 0.1
13 tIbase = 1e-6
14
15 #Main argument declaration
16 parser = argparse.ArgumentParser()
17 parser.add_argument("-Fp", "--File_path", help= "Path to the file to parse",required=True)
18 parser.add_argument("-Sr", "--Save_repertory", help= "Path to output repertory",required=True)
19 parser.add_argument("-Sn", "--Save_Name", help= "Name of Output File",required=True)
20 parser.add_argument("-dt", "--Time_interval", help= "Time between 2 points (s)",required=True)
21 parser.add_argument("-p", "--Periodicity", help= "Minimum time between spikes (s)",required=True)
22 parser.add_argument("-A1", "--A1_Fitstart", help= "A1 starting value for curve fit",required=False)
23 parser.add_argument("-A2", "--A2_Fitstart", help= "A2 starting value for curve fit",required=False)
24 parser.add_argument("-taul", "--taul_Fitstart", help= "taul starting value for curve fit",required=False)
25 parser.add_argument("-tau2", "--tau2_Fitstart", help= "tau2 starting value for curve fit",required=False)
26 parser.add_argument("-Ibase", "--Ibase_Fitstart", help= "Ibase starting value for curve fit",required=False)
27
28 #Argument parsing and storage
29 args = parser.parse_args()
30 FilePath=args.File_path
31 SaveRepertory=args.Save_repertory
32 time_interval=float(args.Time_interval)
33 period = float(args.Periodicity)
34 savename = args.Save_Name
35 tA1 = args.A1_Fitstart
36
37 tA2 = args.A2_Fitstart
38 ttaul = args.taul_Fitstart
39 ttau2 = args.tau2_Fitstart
40 tIbase = args.Ibase_Fitstart
41
42 def Function_To_Fit(x,A1,A2,taul,tau2,Ibase): #Function expression to fit with experimental data, dual exponential
43     return A1 * np.exp(-x/taul) + A2 * np.exp(-x/tau2) + Ibase
44 def Function_To_Fit_single(x,A2,tau2,Ibase): #Function expression to fit with experimental data, single exponential
45     return A2 * np.exp(-x/tau2) + Ibase
46
47 if __name__ == "__main__" : # main code
48
49     #Read and store values
50     #Data containers declaration
51     Time = []
52     Voltage = []
53     Current = []
54     with open (FilePath,"r") as read_file : #data csv file reader
55         csv_reader = reader(read_file)
56         header = next(csv_reader) #store first line of csv file as headers
57         Units = next(csv_reader) #store second line of csv file as units
58         # Check file as empty
59         if header != None: #Check if file is not empty
60             # Iterate over each row after the header in the csv
61             for row in csv_reader:
62                 # append each value to its container then repeat for each line until end of file
63                 Time.append(float(row[0]))
64                 Voltage.append(float(row[1]))
65                 Current.append(float(row[2]))
66
67     #Peak detection
68     distance = int(period/time_interval-50) #Set the minimal duration between detected peaks calculated from inputed period and time_interval arguments

```

```

69         #with a subtraction of 50 points to avoid possibles overlapp due to period variations
70         peaks = signal.find_peaks(Current,distance=distance,threshold=3e-7) # peak detection function with a set peak value threshold @ 3e-7 A
71
72     #Calculation ranges attributions
73     dataRange = [] #initialise empty table to store each period on which we will try to fit our defined function
74     for i in range(len(peaks[0])-1):
75         length = int(peaks[0][i+1] - 10) - int(peaks[0][i]) # Take points from detected peak to 10 point before next peak to avoid peak start
76         xy = [] #initialise data container for the current period
77         for j in range(0,length-1):
78             xy.append([Time[peaks[0][i]+j],Current[peaks[0][i]+j]]) #append Time as x and Current as y to the xy container
79         dataRange.append(xy) #append the current period xy container to the dataRange container
80
81
82     # Workbook is created
83     wb = Workbook()
84
85     # add_sheet is used to create sheet.
86     summary = wb.add_sheet('Summary')
87
88     # Calculation of fit
89     #initialise value containers
90     tinit = []
91     dt = []
92     A1 = []
93     A2 = []
94     tau1 = []
95     tau2 = []
96     Iinit = []
97     Iend = []
98     Ibase = []
99     chi_square = []
100     sigA1 = []
101     sigA2 = []
102
103     sigTau1 = []
104     sigTau2 = []
105     sigIbase = []
106     peak_num = []
107     tA1=tA2=ttau1=ttau2=tIbase=1
108
109     num=0 #initialise peak number variable
110     for data in dataRange : #iterate over each period in dataRange
111         secondfit=False #reset secondfit value to False
112         num += 1 #increment peak number variable
113         tinit.append(data[0][0]) #import first point Time value from the data container and appends it to its container
114         dt.append(float(data[len(data)-1][0]) - float(data[0][0])) # calculates period duration and appends it to its container
115         Iinit.append(data[0][1]) #import first point Current value from the data container and appends it to its container
116         Iend.append(data[len(data)-1][1]) #import last point Current value from the data container and appends it to its container
117         x=np.ndarray((0,1),dtype=np.float_) #create x array to store period Time values
118         for i in range(0,len(data)) : #iterates over each point in current period
119             x=np.append(x,float(data[i][0])-float(data[0][0])) #append each Time relative to tinit to x table
120         y=np.ndarray((0,1),dtype=np.float_) #create y array to store period Current values
121         for i in range(0,len(data)) : #iterates over each point in current period
122             y=np.append(y,float(data[i][1])) #append each Current to y table
123         try:
124             pcoov = curve_fit(Function_To_Fit,x,y,p0=(tA1,tA2,ttau1,ttau2,tIbase)) #try to fit our defined Function to current period data
125         except:
126             print("Curve Fit error") #if fit returns an error, print it in the console for the user to see then continue execution
127             continue
128         peak_num.append(num) # append current peak number to peak_num container
129         residuals = y - Function_To_Fit(x,popt[0] , popt[1], popt[2], popt[3],popt[4]) #create residuals table which contains the delta from found fit
130         fres = sum((residuals ** 2) / Function_To_Fit(x,popt[0] , popt[1], popt[2], popt[3],popt[4])) # The chi-square of your fit calculated thanks to residuals table
131         chi_square.append(fres) # append found chi-square value to its container
132         if np.inf in pcoov: #check if any covariance found by the curve_fit function is equal to inf (sign of a bad fit with dual exp)
133             popt, pcoov = curve_fit(Function_To_Fit_single,x,y,p0=(tA2,ttau2,tIbase)) #try to fit with single exp
134             residuals = y - Function_To_Fit_single(x, popt[0], popt[1], popt[2]) #create residuals table which contains the delta from found fit
135             fres = sum((residuals ** 2) / Function_To_Fit_single(x, popt[0], popt[1], popt[2])) # The chi-square of your fit calculated thanks to residuals table
136             chi_square.append(fres) # append found chi-square value to its container
137             popt = np.insert(popt, 0, 0) #replace optimal parameters for the peak by 0 for second exp (A)
138
139             popt = np.insert(popt, 2, 0) #replace optimal parameters for the peak by 0 for second exp (tau)
140             secondfit = True #set secondfit value to True to know further down the code tha this peak fitted with single exp
141             if np.inf in pcoov: #check if any covariance found by the curve_fit function is equal to inf (sign of a bad fit with single exp)
142                 perr = [-1,-1,-1,-1] #returns -1 value to parameter error value
143                 perr = np.sqrt(np.diag(pcoov)) # calculates parameter error value with covariances
144             if secondfit: #If fit with single
145                 perr = np.insert(perr, 0, 0) #replace parameters error for the peak by 0 for second exp (A)
146                 perr = np.insert(perr, 2, 0) #replace parameters error for the peak by 0 for second exp (tau)
147
148             if popt[2] < popt[3] : #check if tau1 < tau2
149                 #append current peak values to their containers
150                 A1.append(popt[0])
151                 A2.append(popt[1])
152                 tau1.append(popt[2])
153                 tau2.append(popt[3])
154                 Ibase.append(popt[4])
155                 sigA1.append(perr[0])
156                 sigA2.append(perr[1])
157                 sigTau1.append(perr[2])
158                 sigTau2.append(perr[3])
159                 sigIbase.append(perr[4])
160             else :
161                 # append current peak values to their containers with as switch between A1 and A2 ; tau1 and tau2 ; and their relevant errors
162                 A1.append(popt[1])
163                 A2.append(popt[0])
164                 tau1.append(popt[3])
165                 tau2.append(popt[2])
166                 Ibase.append(popt[4])
167                 sigA1.append(perr[1])
168                 sigA2.append(perr[0])
169                 sigTau1.append(perr[3])
170                 sigTau2.append(perr[2])
171                 sigIbase.append(perr[4])
172
173     #repeat for next period until end of data in dataRange

```

```

172     #Save to Excel file
173     #Write column headers in first line
174     summary.write(0, 0, "Peak Number")
175     summary.write(0, 1, "tinit (s)")
176     summary.write(0, 2, "delta t (s)")
177     summary.write(0, 3, "Iinit (A)")
178     summary.write(0, 4, "Iend (A)")
179     summary.write(0, 5, "A1 (A)")
180     summary.write(0, 6, "sigA1 (A)")
181     summary.write(0, 7, "A2 (A)")
182     summary.write(0, 8, "sigA2 (A)")
183     summary.write(0, 9, "taul (s)")
184     summary.write(0, 10, "sigtaul (s)")
185     summary.write(0, 11, "tau2 (s)")
186     summary.write(0, 12, "sigtau2 (s)")
187     summary.write(0, 13, "Ibase (A)")
188     summary.write(0, 14, "sigIbase (A)")
189     summary.write(0, 15, "Chi-square")
190
191     j = 1
192     for i in range(0, len(peak_num)) : #loops on the computed period values to write them in the ouput file
193         summary.write(i + 1, 0, peak_num[i])
194         summary.write(i + 1, 1, tinit[i])
195         summary.write(i + 1, 2, dt[i])
196         summary.write(i + 1, 3, Iinit[i])
197         summary.write(i + 1, 4, Iend[i])
198         summary.write(i + 1, 5, A1[i])
199         summary.write(i + 1, 6, sigA1[i])
200         summary.write(i + 1, 7, A2[i])
201         summary.write(i + 1, 8, sigA2[i])
202         summary.write(i + 1, 9, taul[i])
203         summary.write(i + 1, 10, sigTaul[i])
204         summary.write(i + 1, 11, tau2[i])
205         summary.write(i + 1, 12, sigTau2[i])
206         summary.write(i + 1, 13, Ibase[i])
207         summary.write(i + 1, 14, sigIbase[i])
208         summary.write(i + 1, 15, chi_square[i])
209
210     j += 1
211     wb.save(SaveRepertory + "\\ " + savename + ".xls") #save and close workbook in the repertory specified on call with the name specified.

```

Annexe 5 : Utilisation du logiciel SIMAD pour ajuster un modèle d'évolution en loi de puissance de la résistivité dans le film passif aux données obtenues par Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette annexe se rapporte au paragraphe 2.2 du chapitre 4. Elle décrit le protocole utilisé pour l'ajustement d'une loi de puissance aux données obtenues par SIE.

Les données d'entrée à ajuster doivent être présentées sous la forme d'un fichier texte de trois colonnes (fréquence, impédance réelle, impédance imaginaire).

L'interface du logiciel est présentée sur la Figure A.1. Sur cette figure, le tableau des données d'entrée entouré en vert, indique qu'il est possible d'ignorer certains points pour l'ajustement (par exemple des erreurs comme les points entourés en rouge). En bleu, directement sous le tableau des données d'entrée, se trouve le tableau de données ajustées. Au-dessus du tableau de données d'entrée, entouré en jaune, se trouvent un champ permettant de choisir le nombre d'itérations par ajustement ainsi que le χ^2 final qui représente la distance moyenne de la courbe ajustée aux données. Enfin, la fenêtre de représentation graphique de l'ajustement et sa comparaison aux données expérimentales est entourée en noir. Cette fenêtre comprend une représentation de Nyquist, de Bode ainsi que de l'erreur de l'ajustement par rapport aux données en fonction de la fréquence. Sous cette fenêtre, et non visible sur la Figure A.1, un tableau regroupe les paramètres d'ajustement (δ , α , ρ_δ , ρ_0 , R_e). Dans ce tableau, il est nécessaire de spécifier les valeurs maximales et minimales autorisées, une valeur de départ. Notons qu'il est possible de verrouiller ces variables.

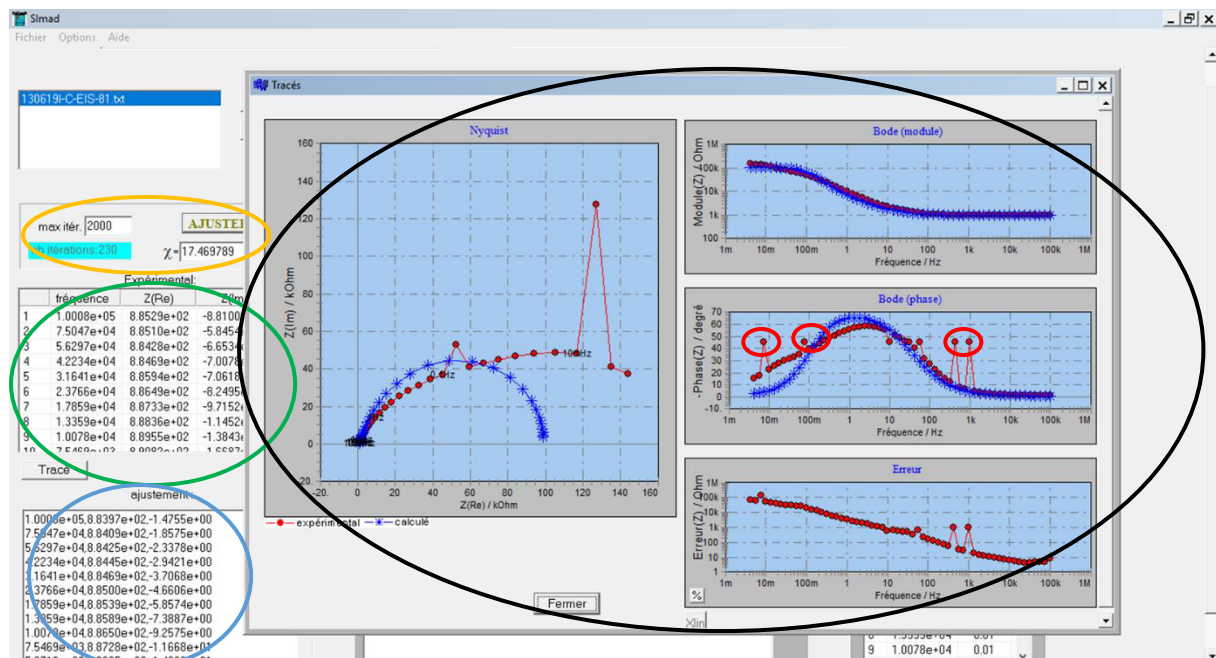


Figure A.1 : Interface utilisateur de Simad (v2) : Correspondance graphique entre ajustement et données (noir) ; Nombre d'itérations et χ^2 (jaune) ; Tableau de données sources (vert) ; Tableau de données ajustées (bleu) ; Points aberrants (rouge)

Pour réaliser l'ajustement, la procédure suivante est utilisée. Après avoir spécifié les données d'entrée ainsi que le modèle choisi (équations), tous les points dont la fréquence est inférieure à 10 Hz sont ignorés. Comme on le voit sur la Figure A.1, en dessous de cette fréquence, le modèle utilisé (courbes bleues) n'est pas suffisant pour décrire les évolutions des données expérimentales (courbes rouges), en particulier pour la phase. Les paramètres d'ajustement δ , α , ρ_δ et R_e obtenus par l'analyse graphique des spectres d'impédance ou par calcul (pour ρ_δ) sont ensuite fixés. Cela permet de converger plus rapidement sur une solution acceptable d'un point de vue physique (pas de paramètres ajustés ayant une valeur aberrante). Un premier ajustement est réalisé les points aberrants (entourés en rouge Figure A.1) retirés puis des ajustements successifs permettent d'optimiser la valeur de χ^2 . Une valeur de ρ_0 est ainsi obtenue par ajustement. Il convient ensuite de vérifier que l'ajustement est stable. Pour ce faire, tous les paramètres d'ajustement sont déverrouillés afin de vérifier qu'ils ne dérivent pas plus que ce que nous estimons raisonnable pour deux mille itérations.

