

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Milan Skocic

Thèse dirigée par **Jean-Pierre Petit**
et codirigée par **Yves Wouters**

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

Etude (photo)-électrochimique en réacteur simulé du phénomène de shadow corrosion des alliages de zirconium

Thèse soutenue publiquement le **27 mai 2016**,
devant le jury composé de :

M., Marian CHATENET,

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président

M., Sébastien CHEVALIER

Professeur, Université de Bourgogne, Rapporteur

M., Marc TUPIN

Ingénieur chercheur, CEA Saclay, Rapporteur

M., Damien KACZOROWSKI

Ingénieur expert corrosion, Areva, Examinateur

M., Yves WOUTERS

Professeur, Université Grenoble Alpes, Co-Directeur de thèse

M., Jean-Pierre PETIT

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse, Invité



Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes encadrants académiques Jean-Pierre Petit et Yves Wouters qui se sont montrés disponibles, efficaces et solidaires.

Je tiens également à remercier mon responsable industriel d'Areva, Damien Kaczorowski, pour la confiance qu'il m'a accordé et son engagement dans la réalisation de ce travail de thèse.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe SIR du laboratoire SIMaP ainsi que les membres de l'équipe chimie de l'eau du Centre Technique d'Areva pour leur accueil et pour leur soutien.

Table des matières

Introduction	1
1 Etat de l'art	3
1.1 Introduction	3
1.2 Technologies REP et REB	4
1.3 Assemblage de combustible dans un REB	6
1.3.1 Zirconium pur	8
1.3.2 Alliage Zircaloy-2	9
1.3.3 Zircone	9
1.4 Oxydation des alliages de zirconium	11
1.4.1 Quantifications de l'oxydation	11
1.4.2 Oxydation hors irradiation	12
1.4.3 Oxydation sous irradiation	18
1.4.4 Points clés de l'oxydation des alliages de zirconium	23
1.5 Phénomène de Shadow Corrosion	24
1.6 Etudes expérimentales de la Shadow Corrosion en réacteur test	27
1.6.1 Essais effectués dans le réacteur de Studvik (Suède)	28
1.6.2 Essais effectués dans le réacteur du MIT (USA)	28
1.6.3 Essais effectués dans le réacteur de Halden (Norvège)	32
1.7 Mécanismes proposés pour le phénomène de Shadow Corrosion	33
1.7.1 Couplage galvanique	33
1.7.2 Radiolyse locale	34
1.8 Etude expérimentale de la Shadow Corrosion hors réacteur	35
1.8.1 Conditions expérimentales des essais	35
1.8.2 Résultats	36
1.9 Caractérisations photoélectrochimiques	38
1.9.1 Notions de base sur les semiconducteurs	39
1.9.2 Exemples d'application de la photoélectrochimie	47
1.10 Conclusions	50
Références	52
2 Matériaux et méthodes expérimentales	59
2.1 Introduction	59
2.2 Matériaux étudiés	60
2.3 Simulation de l'environnement REB	62
2.4 Oxydation des matériaux en micro-autoclave statique	63
2.5 Mesures des prises de masse	64
2.6 Méthodes électrochimiques	65
2.6.1 Mode flottant d'un potentiostat	65
2.6.2 Suivis de potentiel électrochimique en circuit ouvert	66

2.6.3	Mesures des courbes de polarisation	67
2.6.4	Mesures directes des courants de couplage	69
2.7	Remarques de conclusion	71
	Références	71
3	(Photo-)électrochimie <i>in-situ</i> à haute température : conception, développement, validation de l'installation	73
3.1	Introduction	73
3.2	Source d'illumination	74
3.3	Caractérisations photoélectrochimiques	76
3.3.1	Principe	76
3.3.2	Montage et protocole expérimental	77
3.3.3	Analyse des photocourants	78
3.4	Cellule électrochimique	91
3.4.1	Description générale	91
3.4.2	Choix du matériau du hublot	92
3.4.3	Porte-échantillon et électrodes	94
3.5	Cellule double hublot	96
3.6	Dispositif expérimental complet	98
3.7	Conclusions	102
	Références	106
4	Résultats et discussions	109
4.1	Introduction	109
4.2	Effet des impuretés dans l'électrolyte : étude en micro-autoclaves	110
4.2.1	Conditions expérimentales	110
4.2.2	Evolution des densités de courant de couplage	112
4.2.3	Epaisseurs des couches d'oxydation des alliages Zy2	114
4.2.4	Caractérisation PEC post-mortem des alliages Zy2 et Inc718 couplés et oxydés en micro-autoclave	116
4.2.5	Synthèse des résultats	127
4.3	Effets des teneurs en O ₂ et H ₂ O ₂ de l'électrolyte : étude en cellule HTP	128
4.3.1	Conditions expérimentales	128
4.3.2	Potentiels électrochimiques à l'abandon	129
4.3.3	Courants de couplage	134
4.3.4	Courbes de polarisation	139
4.3.5	Synthèse des résultats	143
4.4	Caractérisation photo-électrochimique <i>in-situ</i> en cellule HTP	149
4.5	Conclusions	152
	Références	154
	Conclusion générale	157

Table des figures

1.1	Représentation schématique des technologies : a) réacteur à eau bouillante, b) réacteur à eau préssurisée.	5
1.2	Représentation schématique d'une gaine de confinement du combustible.	7
1.3	Le combustible dans un réacteur à eau bouillante : a) assemblage de combustible, b) croix de contrôle.	7
1.4	Les différentes phase de la zircone.	10
1.5	Diagramme de phase du système ZrO ₂ /O	11
1.6	Cinétique d'oxydation de l'alliage Zircaloy-2 en eau déminéralisée et désaérée à différentes températures.	13
1.7	Illustration des deux régimes de cinétique d'oxydation. Le deux régimes sont séparés par une phase de transition.	14
1.8	Modèles de couche de zircone sur les phases intermétalliques de l'alliage Zircaloy-2.	17
1.9	Représentation schématique de la couche de zircone se formant sur l'alliage Zircaloy-2 et des différents processus se déroulant lors de l'oxydation.	18
1.10	Courbe d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone.	19
1.11	Effet de l'irradiation avec des électrons (1 MeV avec un flux de $1.4 \times 10^{18} \text{ em}^{-2}\text{s}^{-1}$) sur la conductivité électronique de la couche de zircone sur l'alliage : a) Zircaloy-2, b) Zircaloy-2 modifié et c) Zircaloy-4.	20
1.12	Profil de concentration calculé des produits de radiolyse le long des gaines.	21
1.13	Effet de l'irradiation γ : a) perte de masse de la zircone stabilisée à l'yttrium dans l'eau à 25 °C sous irradiation, b) prise de masse de alliage Zircaloy-2 dans de l'eau pure à 288 °C sous irradiation γ	22
1.14	Effets hypothétiques de l'irradiation sur le transport ionique et électronique.	23
1.15	Schéma du phénomène de Shadow Corrosion	25
1.16	Photographie illustrant la rupture d'une gaine de confinement dans le réacteur KKL	26
1.17	Evolution de l'épaisseur de la couche de zircone formée sur les gaines en fonction du temps d'exposition en réacteur dans le cas d'une corrosion classique et dans le cas de Shadow Corrosion.	26
1.18	Densité de courant équivalentes calculées selon l'équation 1.3 à partir des données numérisées de la figure 1.17.	27
1.19	Photographies des modules testés dans le réacteur MITR-II.	29
1.20	Représentation schématique des modules testés dans le réacteur MITR-II.	29
1.21	Représentation schématique du réacteur test MITR-II.	30
1.22	Epaisseurs de zircone mesurées sur le module sans contact en fonction des quatre types matériaux de contre-electrode pour une distance gaine-contre-electrode de 0.5 mm.	31
1.23	Epaisseurs de zircone mesurées en fonction de la distance pour le couple Zircaloy-2/X750.	31

1.24	Représentation schématique du mécanisme couplage galvanique : a) représentation schématique du système réel au niveau du contact entre le ressort de la grille de maintien et la gaine de confinement, b) représentation schématique sous forme de circuit électrique équivalent du système de couplage.	33
1.25	Représentation schématique du mécanisme de radiolyse locale.	34
1.26	Représentation schématique de l'autoclave équipé d'un hublot.	35
1.27	Evolution des potentiels électrochimiques de l'alliage Zircaloy-2, de l'acier inoxydable 304, de l'alliage de nickel X750 et du Pt dans l'eau à 300 °C contenant 0.15 ppm de H ₂ ou 1.1 ppm d'O ₂	36
1.28	Potentiels électrochimiques mesurés sur les alliages Zircaloy-2 et X750 dans l'eau à 300 °C contenant 1.1 ppm d'oxygène avec ou sans illumination UV–Visible.	37
1.29	Courants de couplage mesurés pour les couples Zircaloy-2/X750, Zircaloy-2/Pt et Zircaloy-2/304SS dans l'eau à 300 °C contenant 1.1 ppm d'oxygène avec ou sans illumination UV–Visible.	37
1.30	Représentation schématique des structures de bandes électroniques : a) conducteur, b) semiconducteur, c) isolant.	39
1.31	Représentation schématique des mécanismes de génération des porteurs de charge dans des semiconducteurs ou des isolants : a) excitation thermique, b) photoexcitation, c) dopage.	40
1.32	Représentation schématique de la position du niveau de Fermi en fonction du type de semiconducteur : a) intrinsèque, b) type <i>n</i> , c) type <i>p</i>	41
1.33	Gradient de potentiel à l'interface semiconducteur/électrolyte.	42
1.34	Représentation schématique d'une région de charge d'espace en situation d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires pour un semiconducteur en contact avec un électrolyte : a) type <i>n</i> , b) type <i>p</i>	42
1.35	Représentation schématique des courbures de bandes pour des semiconducteurs de type <i>n</i> et <i>p</i> en contact avec un électrolyte en fonction de la polarisation appliquée : a) U = U _{fb} , b) U > U _{fb} , c) U < U _{fb}	43
1.36	Représentation schématique du mécanisme de génération du photocourant.	44
1.37	Densité de photocourant i _{ph} et densité de courant à l'obscurité i _d en fonction du potentiel dans le cas du semiconducteur GaAs : a) type <i>n</i> , b) type <i>p</i>	45
1.38	Spectres en énergie de photocourants mesurés sur des couches de zircone, sur un alliage Zircaloy-4 et sur zirconium pur, formées à 470 °C dans une atmosphère d'oxygène pendant 1 h : a) spectre complet de 2 à 5 eV, b) zoom sur les contributions des oxydes mineurs.	48
1.39	Photocaractéristique en potentiel de l'alliage 600 poli diamant et oxydé en milieu primaire REP simulé pendant 500 h : a) P _{H₂} = 6.5 bar, b) P _{H₂} = 0.05 bar.	49
1.40	a) Spectres en énergie de photocourants à différentes températures mesurés sur des oxydes de fer (<200 °C, 100 bar), b) aperçu de la cellule de caractérisation photoélectrochimique.	50
1.41	Principaux facteurs d'influence de la Shadow Corrosion et les paramètres d'intérêt pour son étude expérimentale.	51
2.1	Microstructure de l'alliage Zy2	61
2.2	Traitement thermique appliqué aux échantillon de Inc718 pour simuler le procédé de conditionnement des grilles de maintien avant leur mise en réacteur.	61

2.3	Représentation schématique de la géométrie des échantillons : a) coupon rectangulaire, b) disque, c) anneau.	62
2.4	Représentation schématique du micro-autoclave instrumenté.	64
2.5	Représentation schématique des différences entre un système de contrôle/mesure non flottant et un système de contrôle/mesure flottant.	66
2.6	Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique à trois électrodes pour la mesure du potentiel électrochimique.	67
2.7	Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique à trois électrodes pour la mesure des courbes de polarisation.	67
2.8	Représentation de Tafel des branches anodiques et cathodiques du courant en fonction de la surtension η	68
2.9	Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique avec deux électrodes de travail pour la mesure du potentiel mixte et du courant de couplage.	70
3.1	Représentation schématique des intérêts de l'illumination.	74
3.2	Spectres des lampes Xe et Hg normalisés au flux de photon maximum. . . .	75
3.3	Représentation schématique du mécanisme de génération du photocourant. .	76
3.4	Représentation schématique d'un montage typique de photoélectrochimie. .	77
3.5	Illustration de la méthode classique de décomposition d'une photocaractéristique en énergie avec un échantillon multi-constituant : a) valeurs expérimentales du module du photocourant I_{ph}^* , b) transformée linéaire de la courbe a).	79
3.6	Résultats de l'ajustement de la photocaractéristique en énergie présentée en figure 3.5a).	81
3.7	Photocaractéristiques en énergie (I_{ph}^*) mesurées à plusieurs potentiels sur l'alliage A600 oxydé thermiquement.	82
3.8	Photocaractéristiques en énergie générées avec différents facteurs d'amplification du bruit (f_a) : a) 0.001, b) 1, c) 2, d) 5, e) 10.	87
3.9	Spectres en énergie de photocourants mesurés sur un alliage de nickel A690 oxydé à 900 °C sous oxygène pendant 2 h pour différents potentiels appliqués : a) 0 mV _{MSE} , b) -300 mV _{MSE} , c) -600 mV _{MSE} . "Re" et "Im" symbolisent les parties réelle et imaginaire du photocourant J_{ph}	90
3.10	Vue en perspective de la cellule HTP avec un aperçu de l'intérieur de la cellule.	92
3.11	Spectres de transmission entre 1.2 eV et 6.5 eV des hublots de saphir des fournisseurs Neyco et Roditi avant et après vieillissement.	94
3.12	Plan en coupe de la cellule HTP.	95
3.13	Vue en perspective de la cellule double hublot.	96
3.14	Chemins optiques du faisceau lumineux incident dans le cas de : a) la cellule HTP, b) la cellule double hublot.	97
3.15	"Spectres de lampe" mesurés avec la photodiode placée : a) directement à la sortie latérale du monochromateur, b) derrière la cellule double hublot positionnée face à cette sortie latérale.	98
3.16	Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental incluant la boucle PIERE, la cellule HTP et la cellule double hublot.	99
3.17	Positionnement et alignement des deux sources d'illumination.	100
3.18	Profils de température en amont des deux cellules et dans les deux cellules. .	101

3.19 Profil de la teneur en oxygène dissous mesuré à température ambiante dans la partie basse pression de la boucle. Les flèches rouges correspondent à des défaillances de la communication entre l'ordinateur d'acquisition des données et l'orbisphère.	102
3.20 Passage étanche pour l'injection de peroxyde d'hydrogène à l'entrée de la cellule HTP.	102
3.21 Evolution du potentiel à l'abandon avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg) pour les alliages Zy2 et Inc718 mesurés avec le nouveau dispositif expérimental.	103
3.22 Evolution de la densité de courant avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg) lorsque les alliages Zy2 et Inc718 sont en situation de couplage.	103
3.23 Courbes de polarisation obtenues sur du Zy2 avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg).	104
3.24 Photocaractéristique en énergie sous illumination modulée (lampe Xe) obtenue sur l'alliage Zy2 avec le nouveau dispositif expérimental. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.94 eV.	105
3.25 Transformées linéaires ($IPCE^{1/2}$) des photocaractéristiques en énergie obtenues par M. BOJINOV sur du fer pur dans 0.05 M de $Na_2B_4O_7$	105
4.1 Représentation schématique du protocole des mesures de courant de couplage en micro-autoclave.	112
4.2 Evolution dans le temps des densités de courant de couplage pour les cinq électrolytes choisis.	113
4.3 Epaisseurs de zircone mesurées par pesée sur les disques non couplés et par microscopie électronique à balayage sur les coupons rectangulaires (côtés intérieur et extérieur).	115
4.4 Spectres en énergie du module des photocourants complexes mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires d'Inc718 exposés à 280 °C dans les différents électrolytes. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.	118
4.5 Spectres en énergie des parties réelle et imaginaire des photocourants complexes mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires d'Inc718 exposés à 280 °C dans les différents électrolytes. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.	118
4.6 Représentation graphique des valeurs de largeur de bande interdite rassemblées au tableau 4.2.	120
4.7 Spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels sur les échantillons d'Inc718 exposés dans les différents électrolytes : a) Fe^{2+} , b) $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) > 2$, c) $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) < 2$, d) H_2O	121
4.8 Spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels sur les échantillons d'Inc718 exposés dans les différents électrolytes : a) Fe^{2+} , b) $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) > 2$, c) $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) < 2$, d) H_2O . Pour chaque spectre, les photocourants ont été normalisés à 1 pour une énergie de 4 eV.	122
4.9 Photovoltammogrammes à 4 eV des échantillons d'Inc718 oxydés dans les quatre électrolytes sélectionnés.	124
4.10 Photovoltammogrammes à 4 eV des échantillons d'Inc718 oxydés dans les quatre électrolytes sélectionnés de la figure 4.9 normalisé à 1 pour un potentiel de -300 mV.	124

4.11 Spectres en énergie de photocourants mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires de Zy2 (couplés) exposés à 280 °C dans les quatre électrolytes sélectionnés. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.	125
4.12 Spectres en énergie de photocourants de la figure 4.11 normalisés à 1 pour une énergie de 3.9 eV. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.	126
4.13 Représentation graphique des valeurs de largeur de bande interdite rassemblées au tableau 4.4.	127
4.14 Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon de l'échantillon Zy2 avec et sans illumination UV–Visible, pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.	131
4.15 Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon de l'échantillon Inc718 avec et sans illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.	131
4.16 Evolution de la différence de potentiel entre les échantillons Inc718 et Zy2, déterminée à partir des données expérimentales de la figure 4.14 et de la figure 4.15. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.	132
4.17 Potentiels électrochimiques mesurés sur les alliages Zircaloys-2 et X750 dans l'eau à 300 °C contenant 1 ppm d'oxygène dissous avec ou sans illumination UV–Visible.	133
4.18 Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon des échantillons en alliage de nickel 718 et X750 avec et sans illumination UV–Visible à 280 °C en eau ultra-pure contenant 200 ppb d'oxygène dissous. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.	134
4.19 Evolution de la densité de courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.	135
4.20 Evolution du potentiel mixte en fonction de la densité de courant pendant la première illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés.	136
4.21 Evolution de la charge électrique (obtenue par intégration du courant de couplage de la figure 4.19) pendant la première illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés.	137
4.22 Evolution du rapport entre les densités de courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible et la puissance d'illumination UV–Visible, pour le cas de l'électrolyte présentant une teneur en oxygène dissous de 200 ppb.	138
4.23 Evolution des densités de courant anodique de l'échantillon Zy2, avec et sans illumination UV–Visible, en fonction de la surtension, pour les trois électrolytes considérés : a) Désaéré, b) 200 ppb d'oxygène, c) 200 ppb d'oxygène + 400 ppb de peroxyde d'hydrogène.	141
4.24 Evolution des densités de courant cathodique de l'échantillon Inc718, avec et sans illumination UV–Visible, en fonction de la surtension, pour les trois électrolytes considérés. a) Désaéré, b) 200 ppb d'oxygène, c) 200 ppb d'oxygène + 400 ppb de peroxyde d'hydrogène.	142

4.25 Exemple de transfert électronique isoénergétique entre un couple redox et le niveau d'énergie de surface de la bande de conduction pour un semiconducteur de type <i>n</i>	145
4.26 Positionnements relatifs des niveaux d'énergie E_{vs} et E_{cs} et des probabilités d'existence de niveaux électroniques localisés sur les espèces RED et OX pour les semiconducteurs et couples redox considérés.	148
4.27 Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage Zy2 oxydé (280°C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail.	150
4.28 Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage de nickel X750 oxydé ((280°C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail.	150
4.29 Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage Zy2 oxydé (280°C et 80 bar en eau ultra pure) dissous avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.9 eV.	151
4.30 Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage de nickel X750 oxydé (280°C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.9 eV.	152

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des paramètres de fonctionnement des technologies REB et REP	6
1.2	Propriétés physique du zirconium.	8
1.3	Composition chimique (ASTM) de l'alliage Zircaloy-2.	9
1.4	Domaine d'existence et paramètre de maille des variétés polymorphiques de la zircone.	10
2.1	Composition chimique de l'alliage Zy2.	60
2.2	Composition chimique de l'alliage Inc718.	60
3.1	Valeurs des paramètres ajustés pour les photocaractéristiques (figure 3.7).	82
3.2	Valeurs de paramètres obtenus par ajustement numérique de la figure 3.5a).	86
3.3	Valeurs des paramètres obtenus par ajustement des photocaractéristiques en énergie avec différents facteurs d'amplification du bruit (f_a).	86
3.4	Valeurs des paramètres ajustés pour les photocaractéristiques en énergie de la figure 3.7, et des intervalles de confiance correspondantes.	88
3.5	Valeurs des gaps issues de l'ajustement au modèle du spectre présenté en figure 3.5a), entre 1.8 eV et 4.0 eV, et les intervalles de confiance associés.	89
3.6	Valeurs de gaps obtenues par ajustement des spectres en énergie de la figure 3.9, et les intervalles de confiance associés	91
4.1	Compositions des cinq électrolytes utilisés lors de l'étude en micro-autoclave.	111
4.2	Valeurs de largeur de bande interdite ($E_{g,i}$ en eV) déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants de la figure 4.4 (la valeur marquée "TL" a été estimée par transformée linéaire) pour les couches formées dans les quatre électrolytes considérés.	119
4.3	Valeurs des largeurs de bande interdite déduites de l'ajustement numérique du spectre en énergie de photocourants mesuré au potentiel d'abandon et de celui du spectre "somme", pour l'échantillon Inc718 oxydé en eau pure.	123
4.4	Valeurs de largeur de bande interdite ($E_{g,i}$ en eV) déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants de la figure 4.11 pour les couches formées dans les quatre électrolytes considérés.	127
4.5	Valeurs des coefficients de transfert et densités de courant d'échange calculées par régression linéaire à partir des courbes de polarisation des figures 4.23 et 4.24.	140
4.6	Valeurs estimées de la probabilité, $P_{RED}(E = E_{vs})$, d'injecter un électron de l'état RED vers la bande de valence à l'énergie E_{vs} pour les différents couples redox et semiconducteurs considérés.	146
4.7	Valeurs estimées de la probabilité, $P_{OX}(E = E_{cs})$, d'injecter un électron de la bande de conduction à l'énergie E_{cs} vers l'état OX pour les différents couples redox et semiconducteurs considérés.	146

Liste des principaux sigles et notations utilisés dans le manuscrit

Sigles

- BWR Boiling Water Reactor
PWR Pressurized Water Reactor
CRUD Chalk River Unidentified Deposits
ESSC Enhanced Spacer Shadow Corrosion
IAEA International Atomic Energy Agency
PEC PhotoElectroChimie
SHE Standard Hydrogen Electrode
SCE Saturated Calomel Electrode
MSE Mercury Sulphate Electrode
OCV Open Circuit Voltage
ZRA Zero Resistance Ammeter
PEEK PolyEtherEtherKetone
PTFE PolyTetraFluoroEthylene
ppm Parts Per Million (rapport massique)
ppb Parts Per Billion (rapport massique)

Constantes Physiques

- h Constante de Planck
c Vitesse de la lumière dans le vide
F Constante de Faraday
R Constante universelle des gaz parfaits
k Constante de Boltzmann
 ϵ_0 Permittivité du vide
e Charge élémentaire

Electrochimie

α_a	Coefficient de transfert anodique
α_c	Coefficient de transfert cathodique
b_a	Pente de Tafel pour la branche anodique
b_c	Pente de Tafel pour la branche cathodique
z	Nombre d'électrons échangés
j	Densité de courant
j_0	Densité de courant d'échange
U	Potentiel électrochimique, mesuré ou appliqué, par rapport à une référence
U_{eq}	Potentiel électrochimique à l'équilibre mesuré par rapport à une référence
U_{fb}	Potentiel de bande plate par rapport à une référence
η	Surtension ($U - U_{eq}$)

Photoélectrochimie

Φ_{sc}	Potentiel électrique dans le semiconducteur
Φ_{el}	Potentiel électrique dans l'électrolyte
ϵ	Permittivité diélectrique relative
w_{sc}	Epaisseur de la charge d'espace
w_H	Epaisseur de la double couche électrochimique
L_{cc}	Longueur de diffusion moyenne des porteurs de charge minoritaires
λ	Longueur d'onde de la lumière
ν	Fréquence de la lumière
$h\nu$ ou E	Energie de la lumière
α_{sc}	Coefficient d'absorption du semiconducteur
ϕ	Flux de photon
I_{ph}	Photocourant tel que mesuré (valeur complexe)
I_{ph}^*	Photocourant rapporté à un flux de photons normalisé (valeur complexe)
θ	Phase entre le signal mesuré et le signal de référence correspondant au retard de l'établissement du photocourant par rapport à l'illumination
K	facteur d'amplitude du photocourant correspondant à la pente de la transformée linéaire ($ I_{ph}^* \cdot h\nu ^{1/2} = f(h\nu - E_g)$) (loi de Gärtner-Butler)
E_g	Largeur de bande interdite (gap)
E_F	Niveau de Fermi
E_c	Niveau d'énergie correspondant au bas de la bande de conduction
E_{cs}	Niveau d'énergie correspondant au bas de la bande de conduction en surface
E_v	Niveau d'énergie correspondant au haut de la bande de valence

E_{vs}	Niveau d'énergie correspondant au haut de la bande de valence en surface
E_d	Niveau d'énergie donneur dans le cas d'un dopage de type n
E_a	Niveau d'énergie accepteur dans le cas d'un dopage de type p
E_{fb}	Niveau de Fermi en situation de bandes plates

Introduction

Dans les réacteurs nucléaires, la première barrière de confinement du combustible est assurée par la gaine en alliage de zirconium. La gaine représente donc un enjeu capital en termes de durabilité face à l'environnement agressif d'un cœur de réacteur. Le vieillissement, et plus précisément l'oxydation des gaines, est un facteur de limitation de la durée de vie des assemblages de combustible.

Ce travail de thèse, réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMaP (UMR CNRS 5266/Grenoble INP/UGA) et le groupe AREVA, porte sur l'étude expérimentale d'un phénomène de corrosion local sur la gaine communément appelé *Shadow Corrosion*. Le phénomène de *Shadow Corrosion* est observé dans les réacteurs à eau bouillante et se traduit par une augmentation de l'épaisseur d'oxyde sur des zones de la gaine qui sont à proximité d'autres éléments de l'assemblage constitués de matériaux différents tels que des aciers inoxydables et des alliages à base de nickel (Inconel).

Ce phénomène n'a jamais pu être reproduit en laboratoire. Cependant, des études en réacteur test, réalisées dans les années 2000, ont permis de mettre en évidence les principaux facteurs susceptibles d'influencer le mécanisme du phénomène de *Shadow Corrosion*. Plus récemment, un travail de thèse portant sur la modélisation de ce phénomène a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMaP et le groupe AREVA. L'objectif principal en était de développer des modèles numériques de couplage galvanique entre alliages de zirconium et différents matériaux, et de l'oxydation du zirconium, ces modèles nécessitant bien sûr des données d'entrée expérimentales pour être validés et calibrés.

Le présent travail de thèse fait suite à ce travail de modélisation et avait pour objectif principal de contribuer à comprendre le mécanisme de *Shadow Corrosion* en tentant de le reproduire au laboratoire et en l'étudiant par des techniques (photo-)électrochimiques. Pour ce faire, il était nécessaire de développer une nouvelle cellule électrochimique couplable avec une boucle de contrôle de la chimie d'un réacteur à eau bouillante, et pourvue de fenêtres optiques. L'étude expérimentale présentée dans ce mémoire se décline selon deux axes majeurs : *conception, développement et validation du dispositif expérimental* et *approche expérimentale par (photo-)électrochimie du phénomène de Shadow Corrosion*.

Le premier chapitre est une analyse bibliographique des points clés de l'oxydation du zirconium, complétée par celle de résultats d'études expérimentales menées en réacteur de recherche, en particulier autour de la *Shadow Corrosion*. Ces analyses ont permis d'orienter

notre étude sur des points jugés comme des points clés.

Les principales caractéristiques des matériaux étudiés et les techniques expérimentales mises en oeuvre sont décrites dans un second chapitre, en particulier les méthodes électrochimiques classiques ainsi que les protocoles d'oxydation.

Le troisième chapitre aborde le premier axe majeur de notre travail en présentant les aspects particuliers de la photoélectrochimie. Ce chapitre est complété par la description des différentes étapes de conception et de développement du dispositif expérimental, par la présentation des premiers résultats obtenus, et de l'amélioration que nous proposons en termes d'analyses des spectres en énergie de photocourant.

Les résultats expérimentaux obtenus avec la cellule développée pour ce travail sont rassemblés et discutés dans un quatrième et dernier chapitre, en lien avec le phénomène de *Shadow Corrosion*.

Chapitre 1

Etat de l'art

Sommaire

1.1	Introduction	3
1.2	Technologies REP et REB	4
1.3	Assemblage de combustible dans un REB	6
1.4	Oxydation des alliages de zirconium	11
1.5	Phénomène de Shadow Corrosion	24
1.6	Etudes expérimentales de la Shadow Corrosion en réacteur test	27
1.7	Mécanismes proposés pour le phénomène de Shadow Corrosion	33
1.8	Etude expérimentale de la Shadow Corrosion hors réacteur	35
1.9	Caractérisations photoélectrochimiques	38
1.10	Conclusions	50
	Références	52

1.1 Introduction

Ce premier chapitre présente le contexte de notre étude et les bases théoriques nécessaires à la compréhension des travaux présentés ainsi que l'état de l'art sur le sujet. Le phénomène de Shadow Corrosion est encore mal connu et reste difficile à étudier puisque ce dernier a seulement été observé en réacteur à eau bouillante et n'a jamais été reproduit hors réacteur. Par conséquent, aucun consensus n'a pu être dégagé sur les paramètres prépondérants contrôlant à l'apparition de ce phénomène.

Sont d'abord décrites de manière succincte les différences entre les deux principaux types de réacteur nucléaire : réacteur à eau bouillante (REB) et réacteur à eau pressurisée (REP). Une description des assemblages de combustible des réacteurs à eau bouillante permet ensuite d'illustrer la nature des alliages qui sont utilisés.

Le paragraphe suivant aborde les éléments clés, hors et sous irradiation, de l'oxydation du zirconium pour permettre de mieux appréhender le phénomène de Shadow Corrosion,

sur la base des excellents rapports techniques de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique [1, 2].

Les paragraphes suivants présentent de manière plus détaillée le phénomène de Shadow Corrosion ainsi que les résultats expérimentaux obtenus lors d'études réalisées en réacteur test. Les mécanismes proposés à la suite de ces études sont illustrés dans la partie suivante.

Le paragraphe 1.8 est dédiée à une étude du phénomène de Shadow Corrosion sous illumination UV polychromatique réalisée dans un milieu REB simulé (hors irradiation).

Enfin la dernière partie est consacrée à l'apport des caractérisations photoélectrochimiques en termes d'identification des différents constituants semiconducteurs de couche d'oxydes.

En raison d'un nombre important de données et de graphiques provenant de publications en langue anglaise et du besoin de réutiliser les résultats expérimentaux dans des communications en langue anglaise, nous utiliserons le point comme séparateur décimal dans la suite du manuscrit.

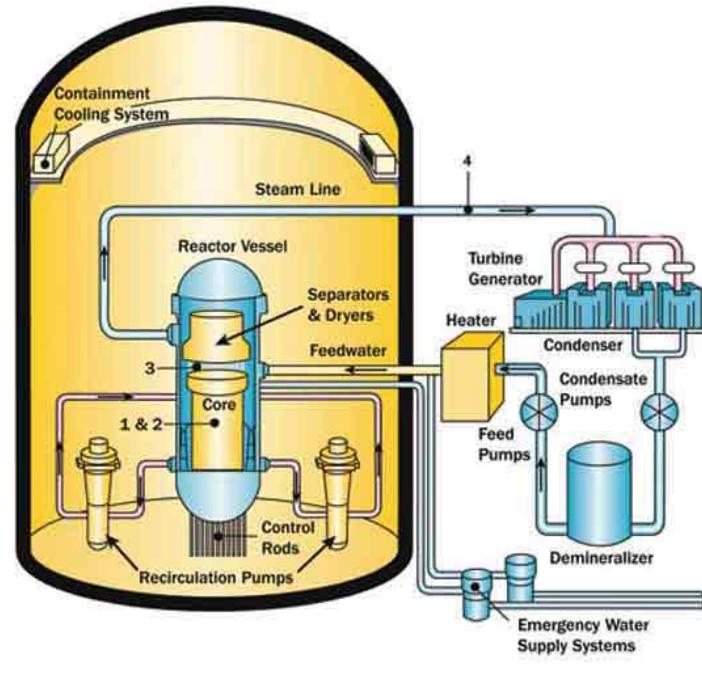
1.2 Technologies REP et REB

Les technologies REB et REP sont les principales technologies utilisées dans les réacteurs commerciaux utilisés à l'échelle mondiale. Les figures 1.1a et 1.1b schématisent les deux types de réacteurs nucléaires. La technologie REB présente un seul circuit de circulation de la vapeur générée directement dans le cœur du réacteur au niveau des assemblages de combustibles. La technologie REP utilise deux circuits, c'est-à-dire que l'eau du circuit primaire est maintenue liquide au niveau des assemblages de combustible et la vapeur est produite dans le générateur de vapeur du circuit secondaire.

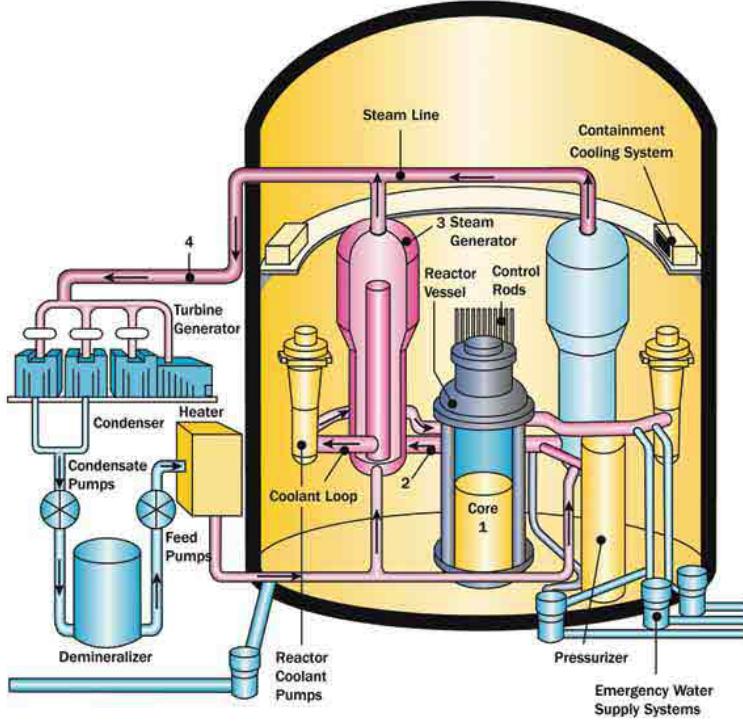
La technologie REB n'est pas utilisée en France, en revanche elle est encore très répandue dans d'autres pays européens ainsi qu'aux Etats-Unis et au Japon [3]. Elle continue à être largement utilisée car elle est plus simple et moins coûteuse. Cependant, elle est considérée comme moins sûre car utilisant un circuit unique.

Le tableau 1.1 illustre les principales différences entre ces deux technologies de réacteurs. La pression est à peu près deux fois moins élevée dans les REB que dans les REP. Le fluide caloporteur des REB est sous forme diphasique ce qui implique que sa densité varie fortement axialement et radialement dans le cœur [3]. La température est constante dans un REB alors qu'elle peut être contrôlée dans un REP. La différence majeure en termes de chimie du fluide caloporteur réside dans ses teneurs en oxygène et en hydrogène. En effet, le fluide caloporteur dans un REB contient de 200 à 400 ppb d'oxygène et 20 ppb d'hydrogène alors que dans la technologie REP, il y a moins de 50 ppb d'oxygène pour 2 à 4 ppm d'hydrogène. La teneur en oxygène plus élevée dans un REB rend l'environnement des alliages métalliques plus oxydant. On notera également que la teneur en peroxyde

d'hydrogène peut atteindre 400 ppb dans un réacteur REB à cause de la radiolyse de l'eau.



(a)



(b)

FIGURE 1.1 – Représentation schématique des technologies : a) réacteur à eau bouillante, b) réacteur à eau pressurisée [4].

Paramètres	REP	REB
Fluide caloporteur	Eau pressurisée	Eau bouillante
Matériaux des assemblages	Zy-4, Zirlo, Duplex, M5 Inconel, SS	Zy-2, Zy-4 Inconel, SS
Flux de neutrons rapides ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$6\text{--}9 \times 10^{13}$	$4\text{--}7 \times 10^{13}$
Température ($^{\circ}\text{C}$)		
Entrée	279–294	272–278
Sortie	313–350	280–300
Pression (bar)	155–158	70–80
Vitesse du fluide caloporteur (m s^{-1})	3–6	2–5
Chimie du fluide caloporteur		
Oxygène (ppb)	<0.05	200–400
Hydrogène (ppm)	2–4	0.02
Acide borique (ppm)	0–2200	–
LiOH (ppm)	0.5–3.5	–

TABLEAU 1.1 – Comparaison des paramètres de fonctionnement des technologies REB et REP [5].

1.3 Assemblage de combustible dans un REB

Les pastilles d'uranium sont empilées dans un crayon fermé hermétiquement qui les isole du fluide caloporteur comme illustré sur la figure 1.2. L'alliage de zirconium Zircaloy-2 est le matériau utilisé pour la fabrication des gaines de confinement.

Ces crayons sont regroupés pour former un assemblage combustible dans lequel ils sont arrangés en réseau à maille carrée dans une structure assurant notamment leur maintien mécanique. Cet arrangement géométrique permet la circulation de l'eau entre les crayons et donc la dissipation de la chaleur engendrée dans le cœur du réacteur. L'assemblage de combustible est安排é différemment par rapport à un REP à cause des variations de densité du fluide caloporteur. Les crayons sont regroupés dans des boîtiers carrés placés aux quatre coins de la croix de contrôle comme illustré sur la figure 1.3.

Les grilles de maintien permettent d'assurer la cohésion des crayons. Les matériaux généralement utilisés pour la fabrication des grilles de maintien sont des alliages de nickel 718 et X750. La croix de contrôle, généralement faite en acier inoxydable 316L, peut coulisser le long des assemblages de combustible afin d'assurer le contrôle de la fission de l'uranium en absorbant les neutrons.

Ces deux éléments, grilles de maintien et croix de contrôle, sont susceptibles d'induire le phénomène de Shadow Corrosion sur la gaine de confinement en Zircaloy-2. Les paragraphes 1.3.1 à 1.3.3 qui suivent donnent quelques informations sur les matériaux de gaine et l'oxyde qui se développe à leur surface.

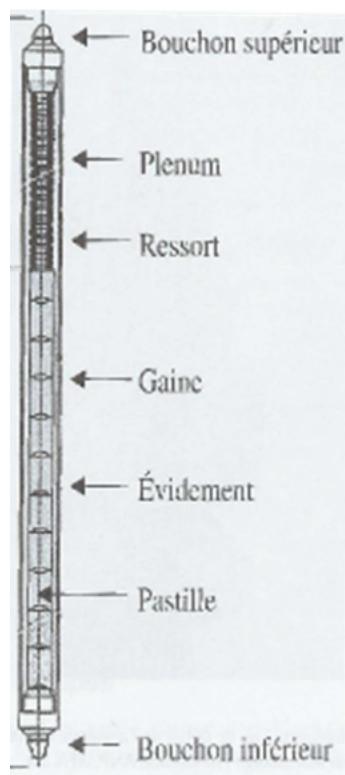


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une gaine de confinement du combustible[6].

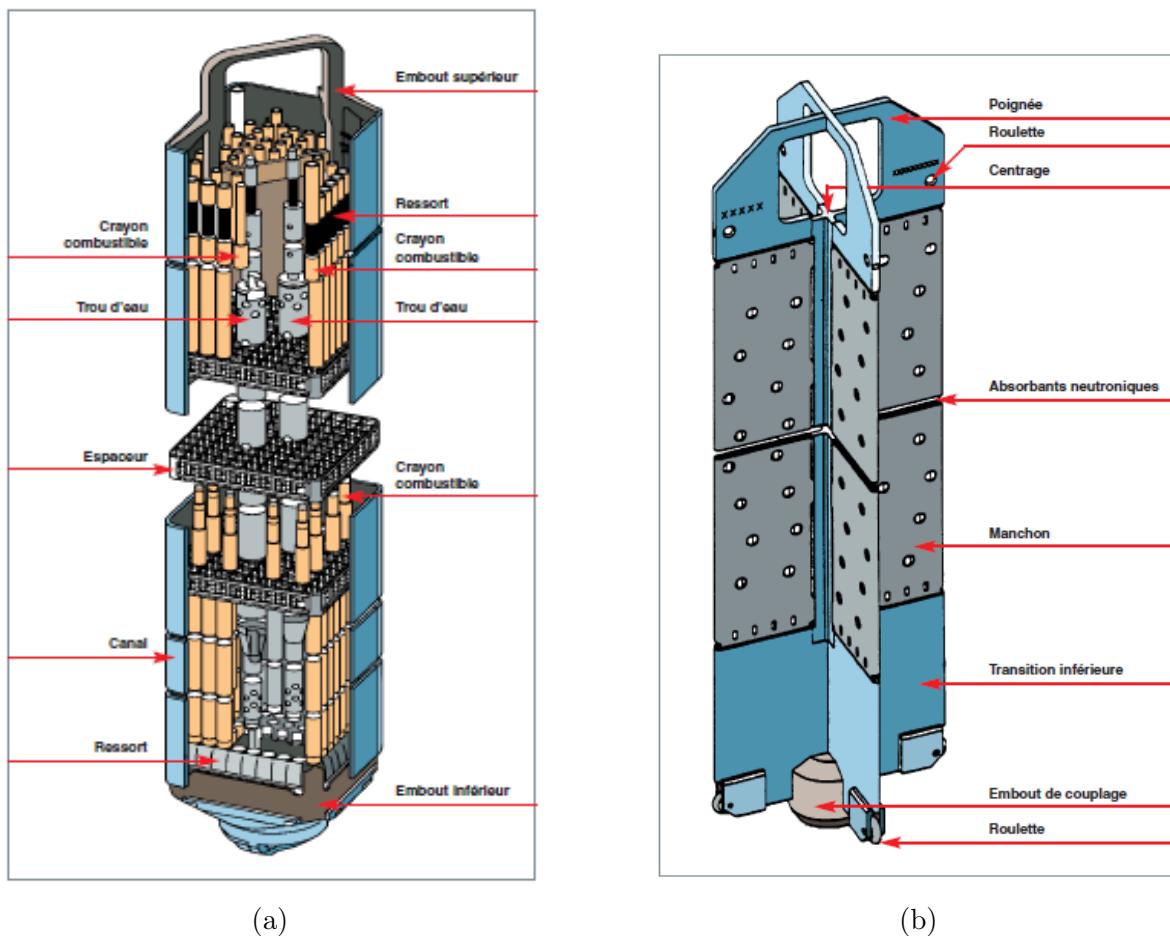


FIGURE 1.3 – Le combustible dans un réacteur à eau bouillante : a) assemblage de combustible, b) croix de contrôle [3].

1.3.1 Zirconium pur

Le zirconium répond au cahier des charges des gaines de confinement. En effet, ses propriétés physico-chimiques lui confèrent une bonne transparence aux neutrons, une bonne conductivité thermique, une bonne résistance mécanique, même à haute température et une bonne étanchéité entre les pastilles d'uranium et le fluide caloporteur. Les principales propriétés physiques du zirconium sont résumées dans le tableau 1.2.

Il faut noter que la principale raison du choix du zirconium réside dans sa faible section de capture des neutrons qui est environ 30 fois inférieure à celle des aciers inoxydables. Les caractéristiques métallurgiques du zirconium sont liées à sa forte réactivité avec l'oxygène, aux différentes interactions chimiques avec les éléments d'alliages (solubilité totale ou formation de phases intermétalliques) et à sa structure anisotropique hexagonale compacte qui conduit au développement d'un matériau texturé après traitement thermomécanique.

	Moyenne	Direction [1120]	Direction [0001]
Masse volumique (kg m^{-3})	6500	—	—
Dilatation thermique (K^{-1})	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-6}	10.4×10^{-6}
Module de Young (GPa)	—	99	125
Paramètre de réseau (nm)	—	a=0.323	c=0.515
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	22	—	—
Chaleur spécifique ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	276	—	—
Section de capture de neutron (1 barn= 10^{-28}m^2)	0.185	—	—

TABLEAU 1.2 – Propriétés physiques du zirconium [2].

A température ambiante, la forme allotropique stable du zirconium est hexagonale compacte avec un ratio c/a égale à 1.593. Les paramètres du réseau cristallin a et c ont pour valeur 0.323 nm et 0.515 nm, respectivement [7]. Les différences de dilatation thermique entre les directions a et c impliquent que le ratio c/a tend vers le ratio idéal (1.633) à plus haute température. Le zirconium fond à 1860 °C, et par conséquent, il peut être considéré comme un métal modérément réfractaire.

Lors des refroidissements après traitement thermique, le zirconium subit une transformation allotropique de la structure cubique centrée β vers la structure hexagonale compacte α . En fonction de la vitesse de refroidissement, la transformation peut être martensitique ou bainitique. L'épitaxie des plaquettes de la phase α sur les anciens grains de la phase β conduit à une microstructure avec un ensemble d'orientations cristallographiques identiques à celles de la phase β formant ainsi une microstructure à plaques parallèles.

1.3.2 Alliage Zircaloy-2

La solubilité relative des différents éléments d'alliage dans les phases α et β est un critère de premier ordre pour le choix des quantités à dissoudre et des traitements thermiques à effectuer. Le tableau 1.3 liste les spécifications ASTM en termes de composition chimique des alliages Zircaloy-2. Les différentes nuances ont été développées pour s'adapter aux différents REB mis en service.

L'étain stabilise la phase α dans laquelle il se retrouve en solution solide. Il fut, originellement, ajouté afin de contrer les effets néfastes de l'azote en termes de résistance à la corrosion. Avec les améliorations des procédés de fabrication, il est maintenant possible de diminuer la teneur en étain, dont on notera qu'il a également un impact sur les propriétés mécaniques.

Le fer, le chrome et le nickel ont une solubilité très limitée dans la phase α et se retrouvent sous formes de précipités dans la matrice métallique. Deux types de précipités se forment : les phases de laves $Zr(Fe, Cr)_2$ et les phases de Zintl $Zr_2(Fe, Ni)$. La présence et la taille de ces précipités sont deux paramètres importants pour la résistance à la corrosion [8].

ASTM Ref.	Sn (%wt.)	Fe (%wt.)	Cr (%wt.)	Ni (%wt.)	O (ppm)
R 60802 Zircaloy-2	1.2–1.7	0.07–0.20	0.05–0.15	0.03–0.08	1000–1400

TABLEAU 1.3 – Composition chimique de l'alliage Zircaloy-2 [2].

1.3.3 Zircone

Lors de l'exposition des gaines de confinement dans l'environnement d'un REB en fonctionnement, une couche d'oxyde de zirconium (ZrO_2) se développe rapidement en surface [9]. La zircone existe sous trois variétés polymorphiques : *monoclinique*, *quadratique* et *cubique*. Les mailles élémentaires sont illustrées sur la figure 1.4 alors que les domaines d'existence ainsi que les paramètres de maille sont résumés dans le tableau 1.4.

Dans les conditions de pression et de température d'un REB, la phase stable de la zircone est donc la forme monoclinique. La différence de volume entre la maille de zircone monoclinique et la maille hexagonale compacte du zirconium métallique sous-jacent conduit à un ratio de Pilling-Bedworth de 1.56 dont la conséquence est la présence de contraintes de compression à l'interface métal/oxyde. Ces contraintes mécaniques ainsi que l'irradiation ou la présence des précipités peuvent favoriser la stabilisation de la phase quadratique à l'interface métal/oxyde [2].

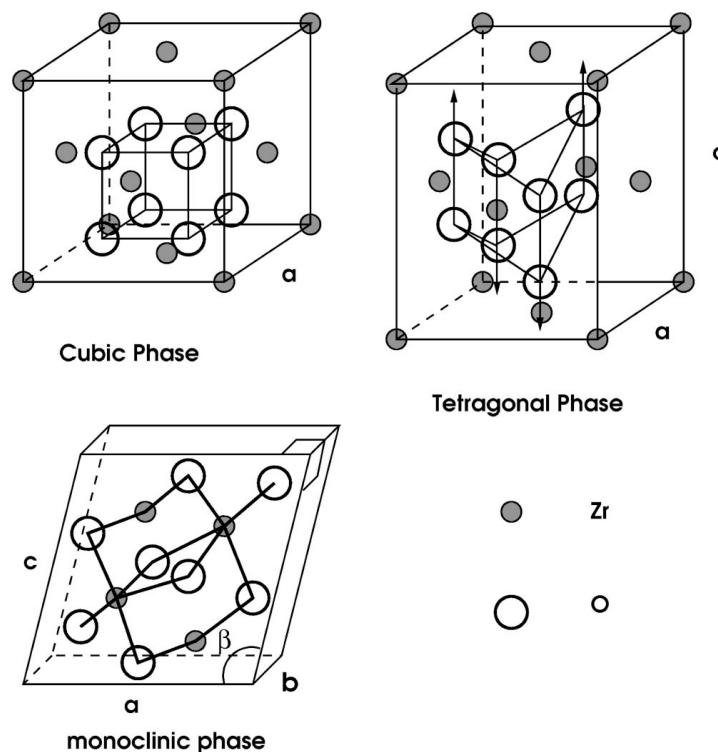


FIGURE 1.4 – Les différentes phases de la zircone [10]. Pour la phase quadratique (tetragonal en anglais), les flèches indiquent les distorsions du réseau par rapport à la phase cubique.

Variété polymorphe	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Paramètre de maille (nm)
Monoclinique ($\text{m} - \text{ZrO}_2$)	$T < 1127$	$a = 0.510$; $b = 0.516$; $c = 0.527$; $\beta = 99^{\circ}21'$
Quadratique ($\text{t} - \text{ZrO}_2$)	$1127 < T < 2297$	$a = 0.502$; $b = 0.509$
Cubique ($\text{c} - \text{ZrO}_2$)	$2297 < T < 2707$	$a = 0.503$

TABLEAU 1.4 – Domaine d'existence et paramètre de maille des variétés polymorphiques de la zircone [10].

Les propriétés d'isolant électrique de la zircone sont liées à la valeur de bande interdite élevée soit 5 eV [11, 12], mais sa résistivité varie sensiblement en présence d'impuretés. On considère généralement que la conductivité électrique et la conductivité ionique des couches d'oxydation du Zircaloy-2 sont séparées c'est-à-dire que la conductivité électrique est liée aux précipités alors que la conductivité ionique est liée aux défauts de la couche [2].

Dans la suite du manuscrit, sauf indication contraire, les couches d'oxydation des alliages de zirconium seront dénommés *couches de zircone*.

1.4 Oxydation des alliages de zirconium

Dans un premier temps, la quantification de l'oxydation des alliages de zirconium est abordée en présentant la conversion des prises de masse en épaisseur de couche de zircone équivalente et en densité de courant d'oxydation équivalente. Ensuite, l'analyse de l'oxydation hors irradiation permet de présenter les points clés en termes de cinétique, de porteurs de charge dans la couche de zircone et de processus limitant, complétée par une analyse de l'oxydation sous irradiation.

1.4.1 Quantifications de l'oxydation

Le diagramme de phase du système Zr/O est illustré en figure 1.5. Il indique que tout l'oxygène n'est pas sous forme d'oxyde. Une partie de l'oxygène est dissoute dans la matrice α de zirconium. La proportion d'oxygène dissous est encore mal connue et elle dépend de l'équilibre entre les cinétiques d'oxydation et de dissolution. Tout changement de cinétique d'oxydation aura un impact sur l'extension spatiale de la zone de diffusion de l'oxygène dissous. Cependant, la quantité d'oxygène dissous est faible au regard de celle engagée dans les oxydes formés aux températures de fonctionnement d'un réacteur à eau bouillante.

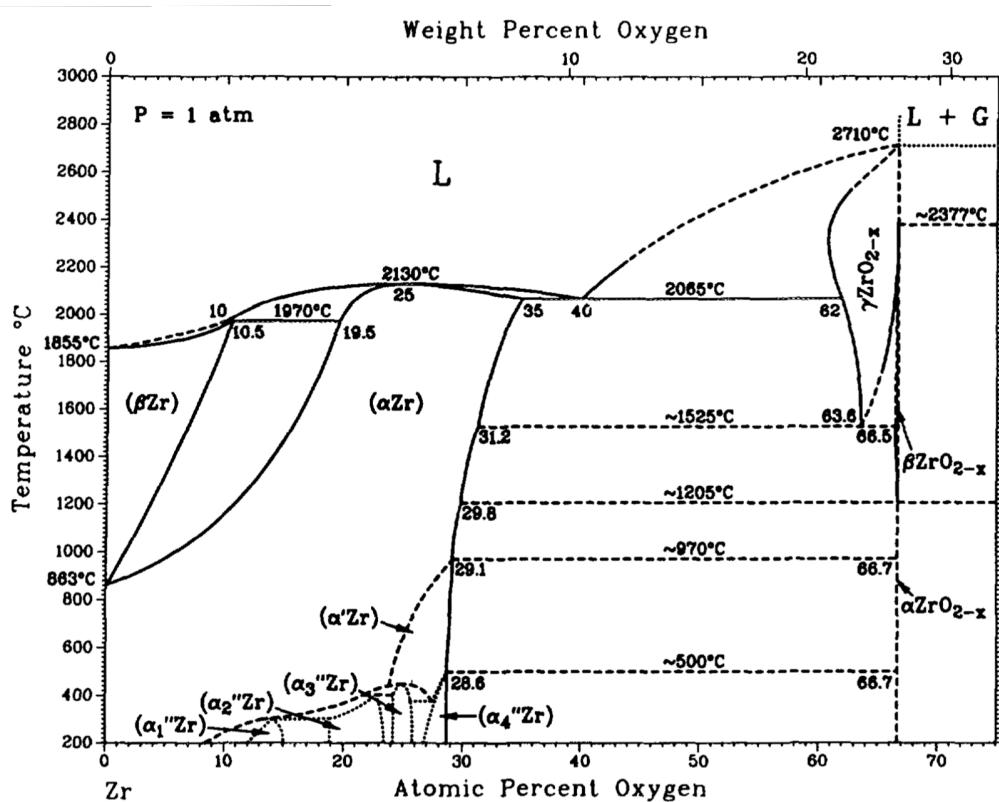
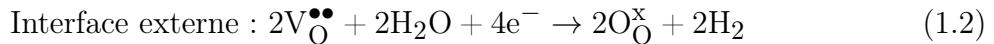
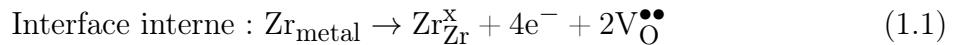


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase du système Zr/O [2].

Les cinétiques de croissance de l'oxyde sont donc généralement obtenues à partir des cinétiques expérimentales de prise de masse. L'hypothèse sous-jacente est que l'intégralité

de la couche de zircone formée reste sur l'échantillon et que cette dernière est homogène sur l'ensemble de la surface exposée. Les cinétiques de prise de masse sont converties en épaisseurs d'oxyde en utilisant la masse volumique théorique de ZrO_2 soit 5.68 g cm^{-3} [13]. Le rapport de conversion de 15 mg dm^{-2} par micron d'épaisseur d'oxyde obtenue avec cette valeur de masse volumique reste une approximation, mais une utilisation standardisée permet une première comparaison des cinétiques d'oxydation de différents alliages.

Etant donné que le présent travail de thèse comporte une étude électrochimique de l'oxydation des alliages de zirconium, il est nécessaire de pouvoir convertir les cinétiques de croissance d'oxyde en densités de courant d'oxydation équivalentes. Sur la base des hypothèses formulées pour la conversion des prises de masse en épaisseur équivalente, il est possible de convertir une épaisseur d'oxyde en densité de courant d'oxydation en effectuant une approximation au premier ordre selon la loi de Faraday [14]. Cette conversion est intéressante car la densité de courant, j , est une image de la vitesse d'oxydation. A partir des demi-réactions anodiques et cathodiques associées [15] à la corrosion du zirconium (éq. 1.1 et 1.2), il est possible d'exprimer la densité de courant, j , en fonction de l'épaisseur de la couche de zircone, d_{ZrO_2} , par l'équation 1.3.



$$j = \frac{4F\rho_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{ZrO}_2}} \frac{d}{dt} d_{\text{ZrO}_2} \quad (1.3)$$

$$j [\mu\text{A cm}^{-2}] \approx 1.78 \times 10^6 \frac{d}{dt} d_{\text{ZrO}_2} \frac{[\mu\text{m}]}{[\text{s}]}$$

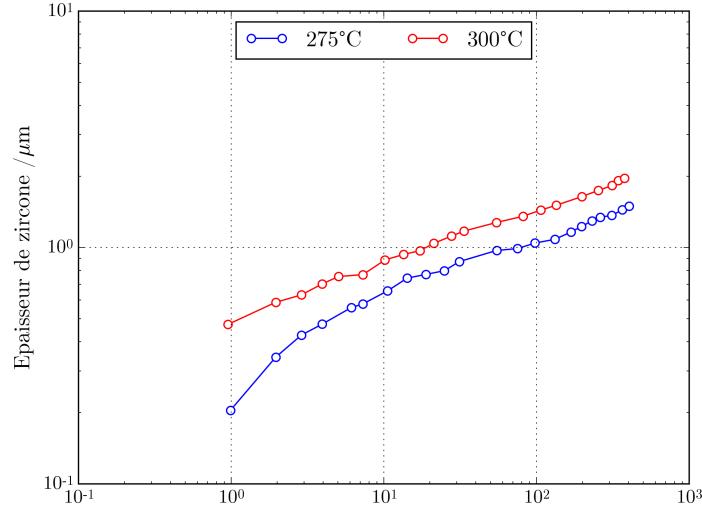
1.4.2 Oxydation hors irradiation

1.4.2.1 Cinétiques d'oxydation

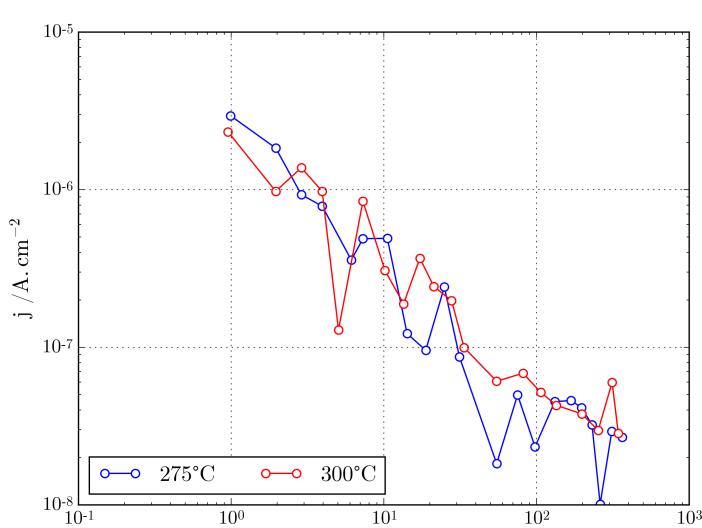
Les expositions de Zircaloy-2 en milieu aqueux à différentes températures montrent que la cinétique d'oxydation du Zircaloy-2 est relativement lente en autoclave comme illustré sur la figure 1.6a, où les courbes à 275°C et 300°C sont représentatives des températures d'entrée et de sortie d'un réacteur à eau bouillante. Après un an d'oxydation en autoclave, la couche de zircone présente une épaisseur de seulement quelques microns.

La figure 1.6b montre en fonction du temps la densité de courant anodique obtenue par numérisation des données de la figure 1.6a et application de l'équation 1.3. Dans les premiers instants de l'oxydation, la densité de courant est comprise entre 2 et $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, elle passe rapidement sous le seuil de $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, ainsi après 10 jours d'oxydation, la

densité de courant vaut environ $0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$, et après 50 jours, elle devient inférieure à $0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ pour atteindre environ $0.05 \mu\text{A cm}^{-2}$ après un an d'oxydation. Cette première analyse est certes simpliste mais elle fournit des ordres de grandeur pour les valeurs de densité de courant typiques qui seront mesurables en autoclave hors irradiation.



(a)



(b)

FIGURE 1.6 – Cinétique d'oxydation de l'alliage Zircaloy-2 en eau déminéralisée et désaérée à différentes températures : a) évolution de la croissance de la couche de zircone [16], b) évolution de la densité de courant équivalente.

La cinétique d'oxydation comporte deux régimes distincts (dits *pré-transition* et *post-transition*) séparés par une phase de *transition*, comme illustré en figure 1.7. La couche de zirconium formée lors du régime de pré-transition est plus dense que la couche formée lors du régime de post-transition [2]. Généralement, la phase de *transition* débute lorsque la couche de zirconium atteint environ $2 \mu\text{m}$.

Lors du régime de pré-transition, le profil cinétique d’oxydation est sub-parabolique, et non parabolique comme attendu pour une diffusion volumique de l’oxygène dans l’approximation de WAGNER [17]. DALI [18] résume l’ensemble des lois cinétiques proposées pour le régime pré-transitoire avec des descriptions mécanistiques particulières, qui ont été testées par ajustement aux données expérimentales. Par exemple, SMELTZER et al. [19] proposent une loi cinétique basée sur la diffusion de l’oxygène aux joints de grain alors que ELOFF et al. [20] proposent un modèle où la cinétique est contrôlée par un champ électrique dans la couche de zircone en s’appuyant sur la théorie de FROMHOLD [21]. Par ailleurs, COX [16] a montré par des expériences de marquage isotopique que la diffusion aux joints grains est nettement plus rapide que celle en volume. Il estime par conséquent que la vitesse est contrôlée par le transport de l’oxygène aux joints de grains. Comme la taille des grains augmente au cours de l’oxydation, cette croissance se traduit, d’après l’auteur, par une réduction sensible de la surface efficace de diffusion aux joints de grains et donc par une diminution de la vitesse par rapport à celle déduite de la loi parabolique.

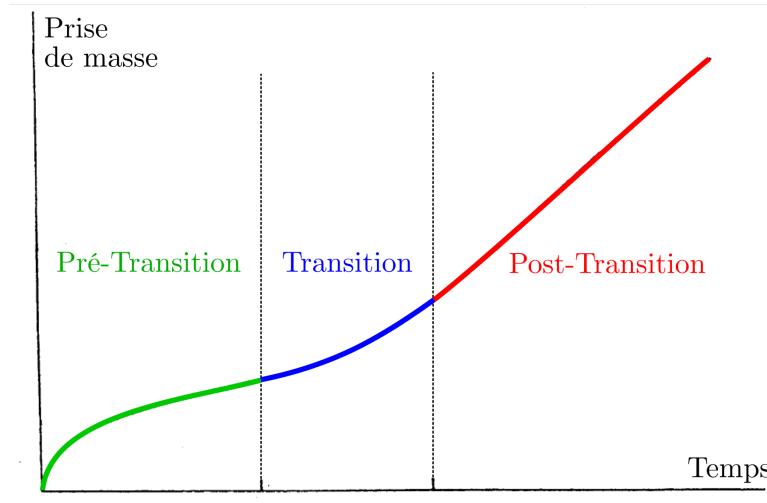


FIGURE 1.7 – Illustration des deux régimes de cinétique d’oxydation. Le deux régimes sont séparés par une phase de transition [22].

Comme déjà mentionné précédemment, la phase de transition apparaît lorsque l’épaisseur de la couche de zircone atteint environ $2 \mu\text{m}$ [2]. Elle se traduit par l’apparition d’un changement de cinétique d’oxydation. La relaxation des contraintes dans la couche de zircone serait la première explication de la transition cinétique, en raison d’une fissuration (parallèle à l’interface) de la couche de zircone liée à des différences de contraintes dans l’épaisseur de l’oxyde. La présence de fissures, perpendiculaires à l’interface, pénétrant jusqu’à l’interface métal/oxyde a été évoquée mais est encore débattue. La transition peut présenter différents mode de développement dans différentes conditions expérimentales [16]. Par exemple, en solutions aqueuses entre 300°C et 360°C , la transition peut être très soudaine, impliquant une forte augmentation de la cinétique d’oxydation. Pour des températures plus élevées, en présence de vapeur d’eau et d’oxygène, la transition est plus

douce.

Le profil cinétique d’oxydation du régime post-transition est, suivant les auteurs, soit un profil ressemblant à une succession de régimes de pré-transition dont l’amplitude diminue avec le temps [23], soit un profil cinétique linéaire [24]. La différence entre ces deux profils dépend des conditions d’oxydation et des nuances d’alliage considérées.

1.4.2.2 Porteurs de charge dans la couche de zircone

En l’absence de potentiel appliqué à l’échantillon, le courant d’oxydation correspondant à la demi-réaction anodique et le courant de réduction correspondant à la demi-réaction cathodique qui sont égaux et de signe opposé. Si cette condition d’électroneutralité n’est pas respectée dans les premiers instants de la formation de la couche de zircone, une différence de potentiel apparaît dans la couche de zircone entre l’interface métal/oxyde et l’interface oxyde/environnement dont l’effet est d’égualiser ces deux courants [25]. La diffusion cationique (ions Zr^{4+}) est quasi inexiste dans la couche de zircone et seule la diffusion anionique (ions O^{2-}) a lieu au niveau des joints de grain possédant une concentration élevée de lacunes [16, 26]. Le transport dans la couche de zircone est de type lacunaire c'est-à-dire que des lacunes sont créées à l’interface métal/oxyde et diffusent vers l’interface oxyde/environnement.

Par conséquent, si les ions oxygène sont les seules espèces ioniques mobiles, l’électro-neutralité dans la couche d’oxyde peut seulement être respectée avec un flux d’électrons dans le sens opposé. Le transport des électrons a probablement lieu par saut entre les atomes immobiles de Zr de la couche de zircone. Les phases intermétalliques, $Zr(Fe, Cr)_2$ et $Zr_2(Fe, Ni)$ dans la couche de zircone, sont potentiellement des sites de conduction électronique pour les électrons [2]. SUNDELL et al. [27] ont récemment montré que le transport des électrons peut être favorisé par la ségrégation de Fe et de Ni aux joints de grain de la couche de zircone. Sur la base des ces résultats, la présence des phases intermétalliques peut paraître néfaste en termes de résistance à la corrosion. Cependant, la relation entre la présence des phases intermétalliques et la résistance à la corrosion n’est pas aussi tranchée. En effet, BARBERIS et al. [8] ont montré qu’un zirconium sans les précipités (dans le métal) avait une très faible résistance à la corrosion sous eau, par rapport à un zirconium contenant des précipités.

SHIRVINGTON et al. [28] a étudié l’effet sur la conductivité de la couche de zircone des conditions oxydantes lors de sa formation. Il propose trois modèles de structure de couche de zircone en surface de phases intermétalliques dans l’alliage Zircaloy-2 comme illustré sur la figure 1.8. Les modèles proposés ici sont basés sur l’analyse de courbes de polarisation mesurés en milieu sel fondu.

Le modèle (i) correspond à la situation où le métal est à un potentiel très cathodique. Dans ce cas, les éléments plus nobles tels que Fe, Cr et Ni ne s’oxydent pas ou peu, avec pour conséquence la formation d’une couche de zircone non dopée. Les oxydes formés en

milieu aqueux désaéré sont susceptibles de développer ce genre de structure.

Le modèle (ia) est une structure supplémentaire pouvant apparaître dans les premiers instants de l'oxydation dans un environnement favorisant la cristallisation de magnétite Fe_3O_4 présentant une semi-conduction de type p . L'augmentation de conductivité électronique peut être liée à l'injection de trou provenant de la bande de valence de la magnétite dont la conséquence sur les courbes de polarisation est de faciliter la demi-réaction cathodique

Le modèle (ii) correspond à la situation où le métal est à un potentiel élevé, soit en raison d'un couplage, soit que la différence de potentiel dans la couche de zircone soit faible. Les éléments Fe, Ni, Cr peuvent alors se dissoudre dans la matrice de zircone et doper cette dernière. La présence d'hématite, présentant une semi-conduction de type n , en surface n'est pas à exclure. Les oxydes formés en milieu aqueux oxygéné peu conducteur sont susceptibles de développer ce type de structure. Cependant, les courbes de polarisation mesurées montrent un faible impact sur la conductivité électronique. L'ensemble de la structure peut être considéré comme un oxyde ayant une semi-conduction de type n .

Le modèle (iii) correspond à une situation intermédiaire entre le modèle (ia) et (ii). Ce modèle est envisageable lorsque le potentiel du métal se trouve à une valeur intermédiaire en milieu aqueux oxygéné. L'élément Fe (éventuellement Cr et Ni) peut se dissoudre dans la matrice de zircone, dopant cette dernière comme dans le modèle (ii). La diffusion jusqu'à l'interface externe pour former de la magnétite est éventuellement possible (modèle (ia)). Une partie de la magnétite est convertie en hématite. La conductivité électronique de la couche de zircone peut être liée à l'injection de trous provenant de la bande de valence de la magnétite. Il faut noter qu'un alignement adéquat des bandes de valence et de conduction, selon que les oxydes sont en appauvrissement ou en accumulation de porteurs de charge majoritaires, ainsi que des largeurs de bande interdite particulières sont nécessaires pour qu'un tel agencement de couches semi-conductrices puissent générer un effet fort sur la conductivité électronique [29].

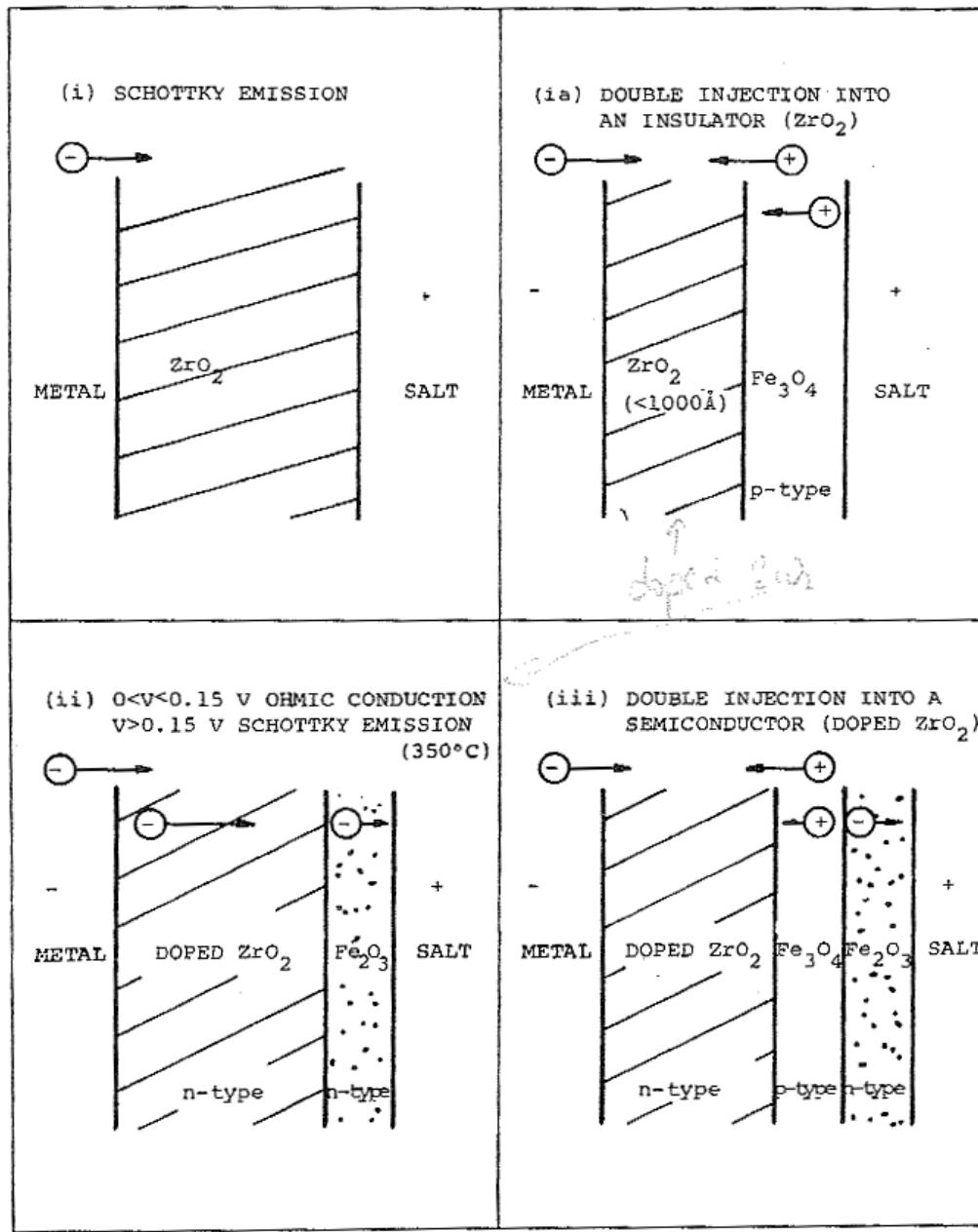


FIGURE 1.8 – Modèles de couche d’oxyde sur les intermétalliques de l’alliage Zircaloy-2 [28].

L'auteur insiste sur le fait que la présence de l'oxygène ainsi que le potentiel du métal ont un effet fort sur la conductivité de la zircone lorsque de la magnétite peut cristalliser en surface. En effet, le fluide caloporeur d'un REB contient très souvent du fer sous forme ionique provenant des pièces de structure de la cuve [1, 2, 30]. Cependant, les dépôts de couleur rouge/orange (appelés CRUD) habituellement observés en réacteur sont majoritairement composés d'hématite [31].

Enfin, l'auteur rappelle que l'accélération de la cinétique d'oxydation ne dépend pas seulement de la conduction électronique mais également du transport de matière dans la couche de zircone.

1.4.2.3 Processus limitant

La détermination du processus limitant sur la base de mesures séparées des coefficients de diffusion de l'oxygène et de la conductivité électronique de la couche de zircone n'est pas simple à réaliser. Comme mentionné précédemment, les deux processus sont en balance. Dans le cas où les deux processus n'évoluent pas à la même vitesse dans les premiers instants de l'oxydation, une différence de potentiel apparaît entre l'interface interne et l'interface externe. Cette dernière accélère le processus le plus lent et ralentit le plus rapide. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques permettent d'avoir une estimation du processus limitant dans des conditions expérimentales données.

Il est fort probable que la conduction électronique pilote la cinétique d'oxydation dans les premiers instants de la croissance de la couche de zircone. Cette dernière semble devenir plus conductrice à cause de la contribution des phases intermétalliques. Lorsqu'une certaine épaisseur d'oxyde est atteinte, les résistivités électronique et ionique semblent plus équilibrées. La figure 1.9 schématise les différents processus intervenants dans l'oxydation de l'alliage Zircaloy-2 au niveau de la couche de zircone lors du régime de pré-transition. Cette figure met en lumière la dualité du transport ionique et du transport électronique qui doivent être en équilibre afin de maintenir l'électroneutralité dans la couche de zircone.

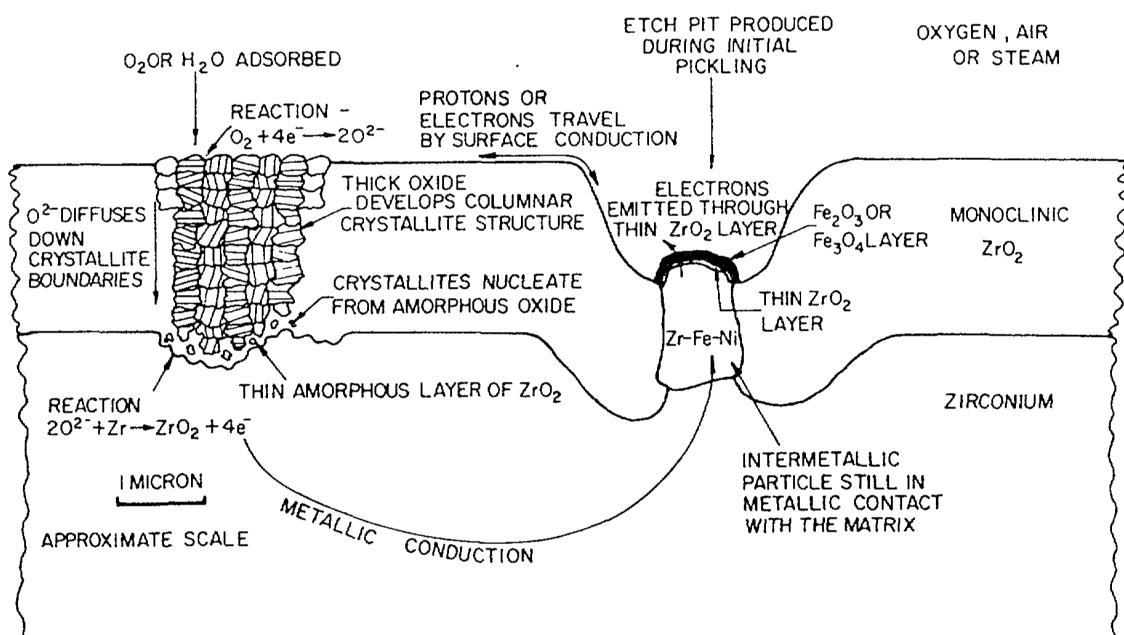


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de la couche de zircone se formant sur l'alliage Zircaloy-2 et des différents processus se déroulant lors de l'oxydation [2].

1.4.3 Oxydation sous irradiation

L'impact de l'irradiation sur la cinétique d'oxydation du zirconium n'est pas encore parfaitement connu [2]. Cependant, un certain nombre de résultats expérimentaux sont disponibles et permettent d'avoir un aperçu de l'effet de l'irradiation.

En première approximation, l'irradiation des matériaux présente dans un cœur de réacteur est due à deux types de rayonnements : un rayonnement *neutronique* et un rayonnement électromagnétique γ , s'y ajoute le rayonnement *Cherenkov*, un rayonnement électromagnétique secondaire dans le domaine des UV. Ce rayonnement est lié aux électrons produits par la diffusion de *Compton* des rayonnements γ sur les matériaux de structure.

L'irradiation par des neutrons rapides favorise la dissolution des phases intermétalliques et ainsi redistribue les éléments d'alliage dans la matrice α [32, 33]. Cette dissolution est susceptible de doper la couche de zircone qui va se former autour des phases intermétalliques, ce qui peut induire une augmentation de la conduction électronique comme suggéré dans le paragraphe 1.4.2.2.

Travailler en laboratoire avec des rayonnements neutroniques nécessitent des moyens lourds et coûteux. On simule quelquefois l'effet d'une irradiation neutronique en la remplaçant par des atomes lourds tels que le xénon. BÉRERD et al. [34] ont irradié une couche de zircone avec des atomes de Xe ayant une énergie de 64.5 MeV et un flux de $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. La figure 1.10 montre que l'irradiation peut engendrer une augmentation du coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeur à 300 °C. Cependant, il ne semble pas y avoir peu de preuves définitives d'un lien direct entre l'accélération de la cinétique de corrosion et l'augmentation des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la couche de zircone [1, 2]. SIMEONE et al. [35, 36] ont mis en évidence des changements de phase locaux dans la couche de zircone lorsque celle-ci est irradiée avec des atomes de Xe. L'irradiation avec des particules lourdes crée des défauts dans la couche favorisant la stabilisation de la phase quadratique. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation des contraintes dans la couche de zircone.

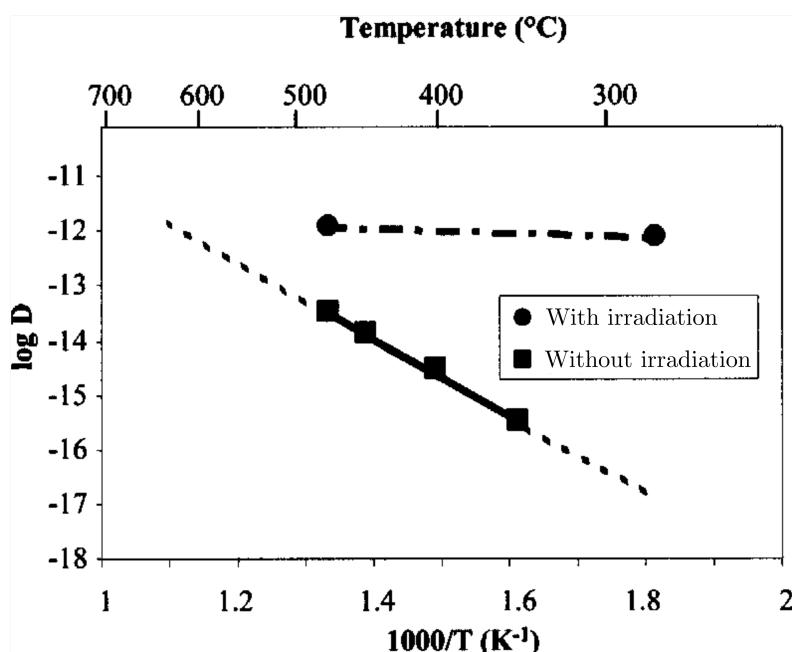


FIGURE 1.10 – Courbe d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone [34].

L'irradiation par des rayonnements γ peut augmenter de quelques ordres de grandeur la conductivité électronique de céramiques considérées isolantes telle que l'alumine [37]. HOWLADER et al. [38] se sont intéressés à la conductivité de la zircone sous irradiation d'électrons de 1 MeV. L'auteur note une forte augmentation de la conductivité comme illustré sur la figure 1.11, et que l'impact de l'irradiation d'électrons diffère selon la nuance considérée.

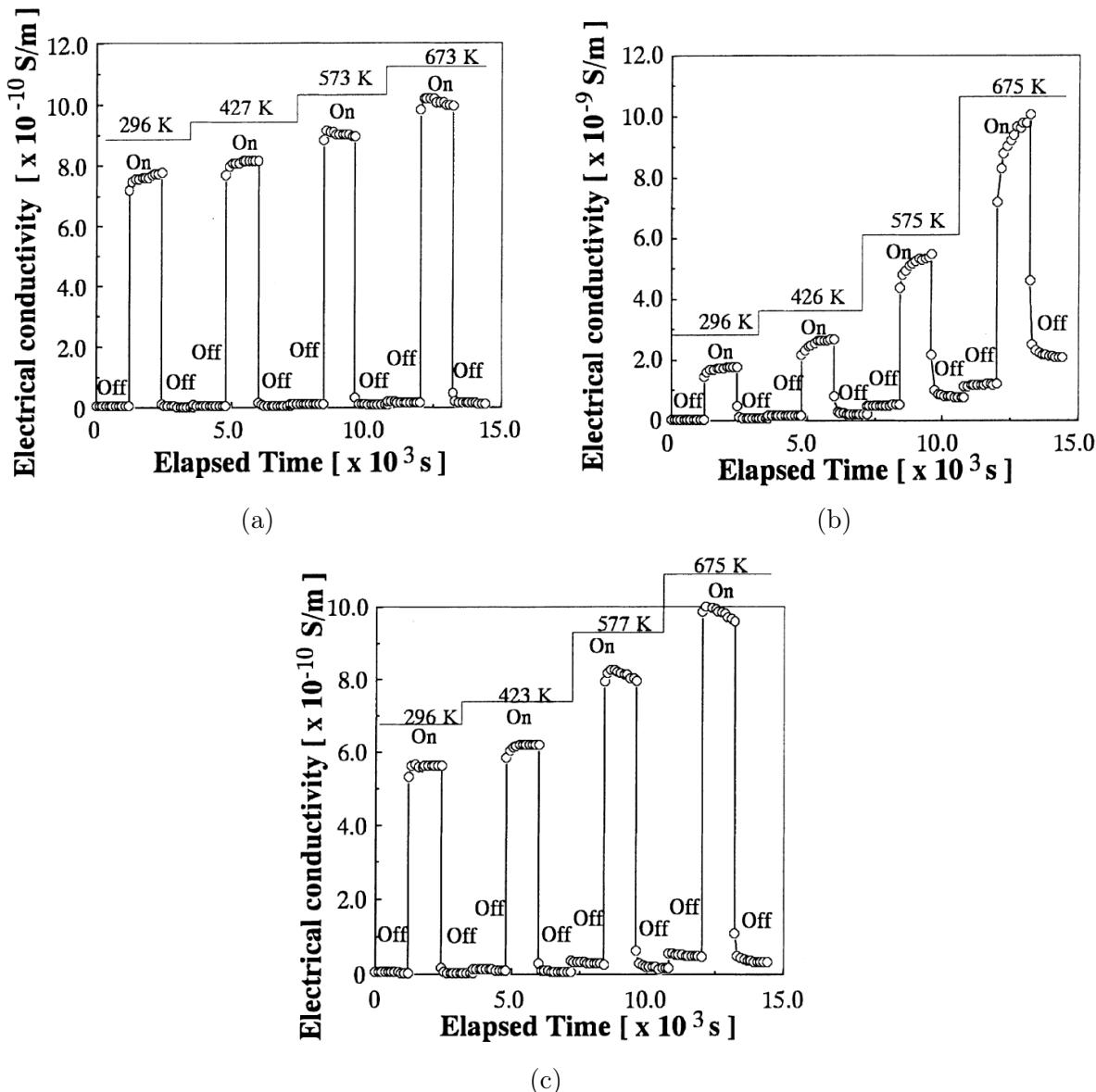


FIGURE 1.11 – Effet de l'irradiation avec des électrons (1 MeV avec un flux de $1.4 \times 10^{18} \text{ em}^{-2}\text{s}^{-1}$) sur la conductivité électronique de la couche de zircone sur l'alliage : a) Zircaloy-2, b) Zircaloy-2 modifié et c) Zircaloy-4 [38].

Le rayonnement neutronique ainsi que le rayonnement γ sont également responsables de la radiolyse de l'eau [39]. Les réactions chimiques pouvant se produire entre les différents produits de radiolyse sont nombreuses [40, 41]. Parmi les produits de radiolyse primaire, c'est-à-dire ceux qui ont une durée de vie assez longue pour réagir chimiquement (de quelques nanosecondes à la milliseconde [40]), on trouve les espèces e_{aq}^- , HO^\bullet , H^\bullet , HO_2^\bullet

et H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène possède la plus longue durée de vie et reste par conséquent le produit majoritaire de la radiolyse de l'eau. Néanmoins, sa concentration n'est pas identique sur toute la longueur de la gaine comme illustré sur la figure 1.12 et les concentrations locales peuvent différer des valeurs en volume notamment au niveau des grilles de maintien. A cette hétérogénéité de concentration de peroxyde d'hydrogène correspond une hétérogénéité de pouvoir oxydant de l'environnement le long de la gaine.

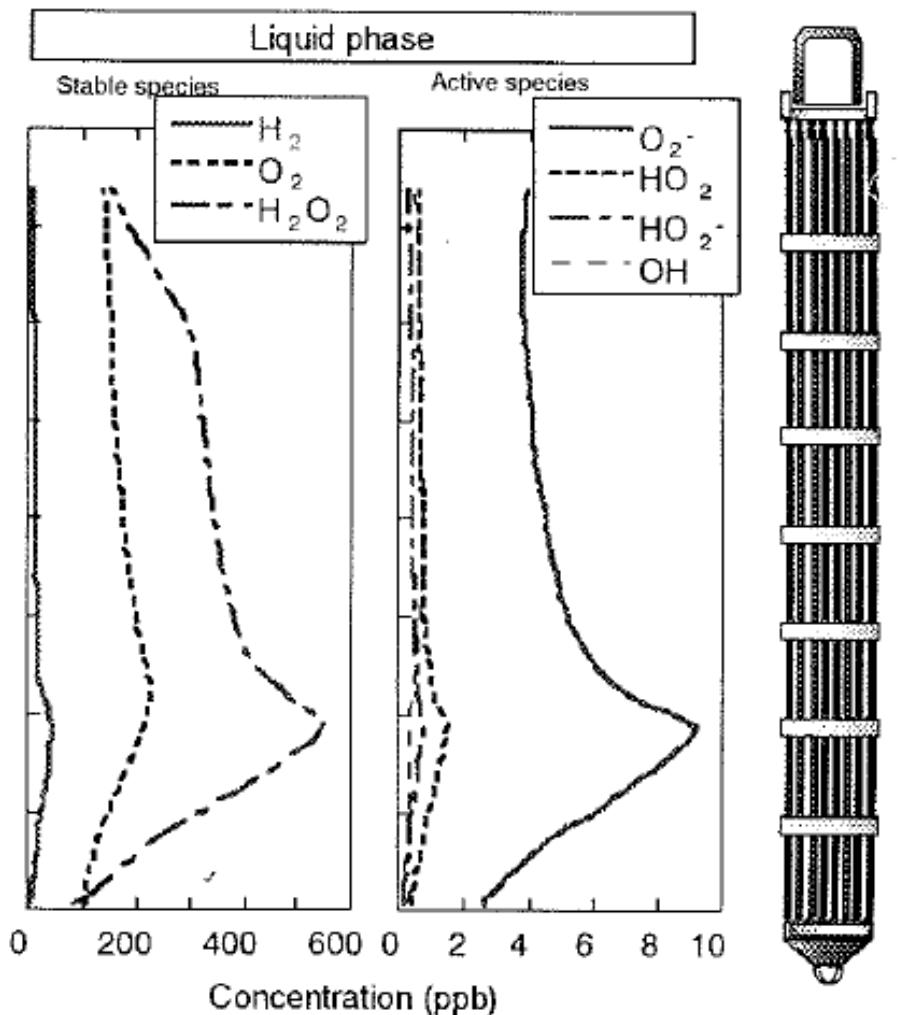


FIGURE 1.12 – Profil de concentration calculé des produits de radiolyse le long des gaines [5].

Il a été proposé que la présence de peroxyde d'hydrogène peut engendrer une dissolution locale de la couche de zircone [42]. NISHINO et al. [43] montrent que de la zircone massive stabilisée à l'yttrium est susceptible d'être dissoute lorsque cette dernière est irradiée par un rayonnement γ à 25 °C comme illustré par la figure 1.13a. La figure 1.13b, qui montre les prises de masse mesurées sur un alliage de Zircaloy-2 sous irradiation γ à 288 °C, semble confirmer cette observation.

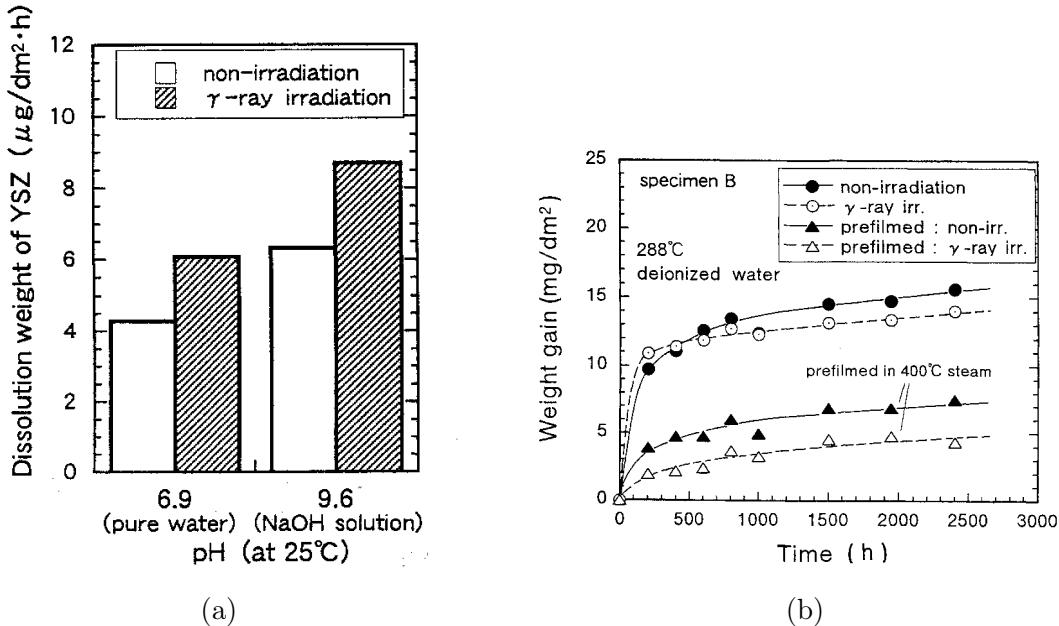


FIGURE 1.13 – Effet de l'irradiation γ : a) perte de masse de la zircone massive stabilisée à l'yttrium dans l'eau à 25 °C sous irradiation, b) prise de masse de alliage Zircaloy-2 dans de l'eau pure à 288 °C sous irradiation γ [43].

Par ailleurs, COX et al. [44] se sont intéressés à l'impact de l'illumination UV avec une lampe Xe 150W sur l'oxydation de l'alliage Zircaloy-2 à température ambiante. Ces auteurs montrent que l'illumination UV peut engendrer une légère augmentation de l'épaisseur de la couche de zircone sous une forte polarisation anodique.

L'étude de l'effet de l'irradiation n'est pas simple car elle peut agir simultanément sur le transport ionique et le transport électronique de la couche de zircone. Les effets sur le transport ionique et électronique peuvent être quantifiés sur les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation, respectivement. COX [45] a proposé une synthèse des modifications hypothétiques subies par les branches anodiques et cathodiques sous irradiation en fonction de l'environnement comme illustré sur la figure 1.14. Les courbes de polarisations anodiques et cathodiques classiquement mesurées en autoclave sur les alliages de zirconium sont présentées en figure 1.14a). La présence de l'irradiation seule, illustrée par la figure 1.14b), impacterait seulement la branche anodique et induirait une faible augmentation du courant de corrosion, alors que la présence supplémentaire d'oxygène, illustrée par la figure 1.14c), impacte les deux branches induisant ainsi une forte augmentation du courant de corrosion. La figure 1.14d) illustre que la pré-oxydation permet de diminuer le courant de corrosion.

En prenant en compte la possibilité d'avoir des branches anodiques et cathodiques qui diffèrent à l'échelle locale par rapport à l'échelle de la gaine entière, différents types de corrosion sous irradiation peuvent être observés. En effet, trois types majeurs de corrosion ont été définis : *corrosion uniforme*, *corrosion nodulaire* et la *Shadow Corrosion*.

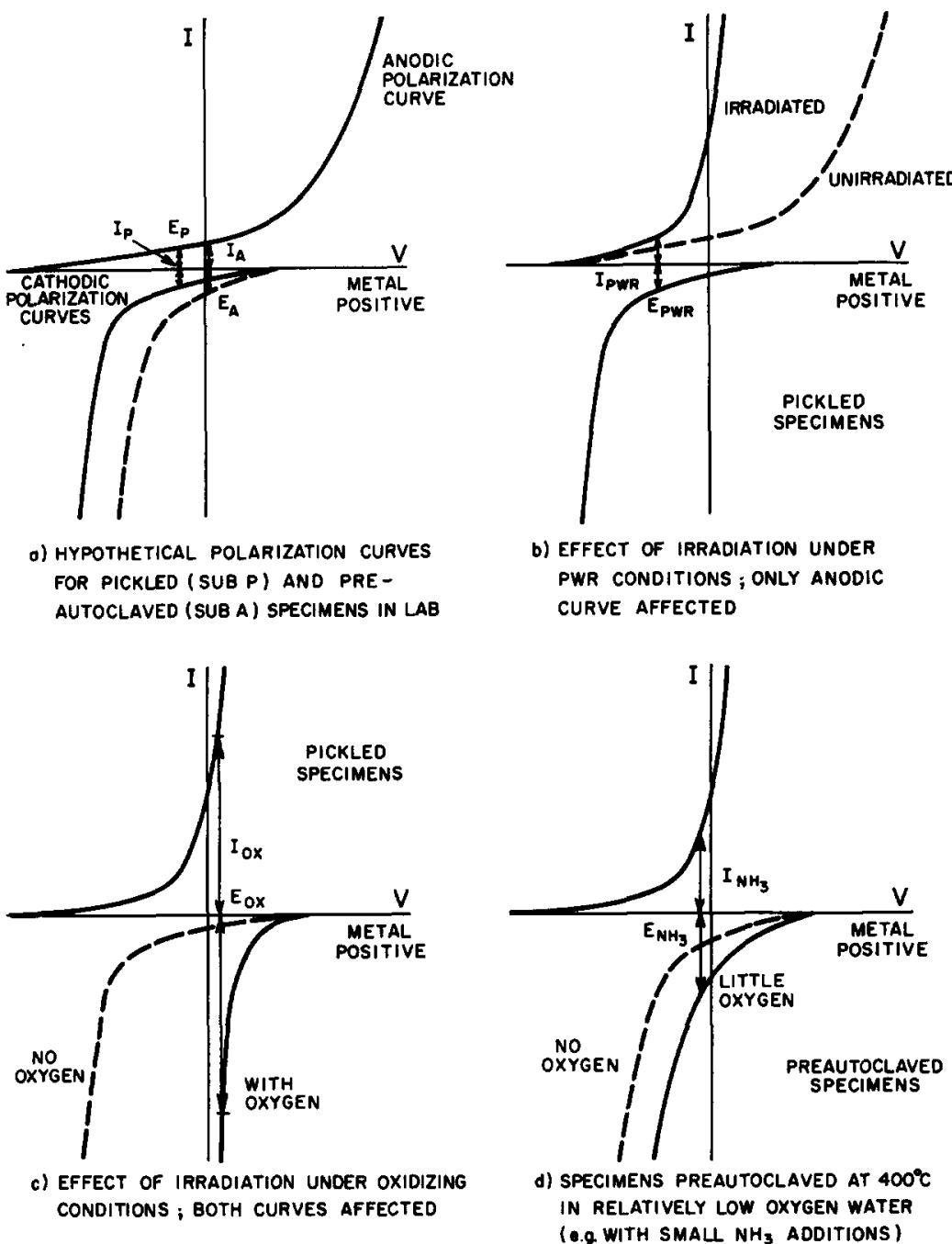


FIGURE 1.14 – Effets hypothétiques de l'irradiation sur le transport ionique (branche anodique) et électronique (branche cathodique) [16].

1.4.4 Points clés de l'oxydation des alliages de zirconium

Moyennant quelques approximations, les mesures expérimentales de cinétique de prise de masse peuvent être converties en épaisseur de couche de zircone équivalente et en densité de courant d'oxydation équivalente.

La cinétique d'oxydation du Zircaloy-2 est relativement lente en autoclave. En effet, après un an d'oxydation en autoclave, la couche de zircone présente une épaisseur de seulement quelques microns. Cela correspond à une densité de courant entre 2 et $5 \mu\text{A cm}^{-2}$

au début de l'oxydation et elle atteint environ $0.05 \mu\text{A cm}^{-2}$ après un an d'oxydation.

La cinétique d'oxydation comporte deux régimes distincts (dits *pré-transition* et *post-transition*) séparés par une phase de *transition*. La couche de zircone formée lors du régime de pré-transition est plus dense alors que la couche formée lors du régime de post-transition [2]. Généralement, la phase de *transition* débute lorsque la couche de zircone atteint environ $2 \mu\text{m}$. Le profil cinétique d'oxydation du régime de *pré-transition* est sub-parabolique alors qu'il est linéaire dans le régime de *post-transition*.

Les conditions oxydantes lors de la formation de la couche de zircone sont susceptible d'impacter sa conductivité en favorisant plus ou moins la dissolution d'éléments plus nobles tels que Fe, Cr et Ni pouvant doper la couche de zircone. En effet, la ségrégation de Fe et de Ni aux joints de grain de la couche de zircone peuvent favoriser le transport électronique.

L'accélération de la cinétique d'oxydation ne dépend pas seulement de la conductivité électronique mais également de la conductivité ionique car les deux processus sont en équilibre. Dans le cas où les deux processus n'évoluent pas à la même vitesse dans les premiers instants de l'oxydation, une différence de potentiel apparaît entre l'interface interne et l'interface externe. Cette dernière accélère le processus le plus lent et ralentit le plus rapide.

L'irradiation que subissent les matériaux englobe des rayonnements électromagnétiques allant des UV profonds aux rayonnements γ ainsi que le rayonnement neutronique. Ces rayonnements peuvent impacter le transport ionique ainsi que le transport électronique des oxydes formés sur les gaines de confinement et les grilles de maintien. La principale conséquence de l'irradiation est la perturbation de l'équilibre qui s'établit entre le transport ionique et le transport électronique afin d'assurer l'électroneutralité dans la couche de zircone. Toutefois, il semble y avoir peu de preuves avérées sur le lien direct entre l'accélération de la cinétique de corrosion et l'augmentation des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la couche de zircone.

1.5 Phénomène de Shadow Corrosion

La Shadow Corrosion est communément définie comme un phénomène localisé de corrosion aggravée des alliages de zirconium lorsque ces derniers se trouvent à proximité d'alliages plus *nobles* tels que les alliages de nickel ou les aciers inoxydables [46]. Ce phénomène est uniquement observé dans les REB, dont l'environnement est plus oxydant que dans les REP en raison de teneurs plus élevées en oxygène et peroxyde d'hydrogène dissous dans l'eau [5].

Pour mémoire, les assemblages de combustibles des REB sont constitués de gaines en alliage de zirconium de type Zircaloy-2 lesquelles sont maintenues par des grilles de maintien faites en alliage base nickel [47] comme illustré sur la figure 1.15a. L'accroissement

accéléré de la couche de zircone sur la gaine se situe dans la zone en vis-à-vis de la grille de maintien. La surépaisseur de la couche de zircone peut atteindre dix fois la valeur attendue pour une durée d'exposition donnée. Elle se manifeste par un oxyde de couleur blanche qui reproduit la forme de la pièce en vis-à-vis comme on peut s'en rendre compte sur la figure 1.15b [48]. Les grilles de maintien maintiennent les gaines de confinement à l'aide de ressorts qui sont en contact avec la surface de ces dernières. Une représentation schématique de la zone de contact est présentée en figure 1.15c.

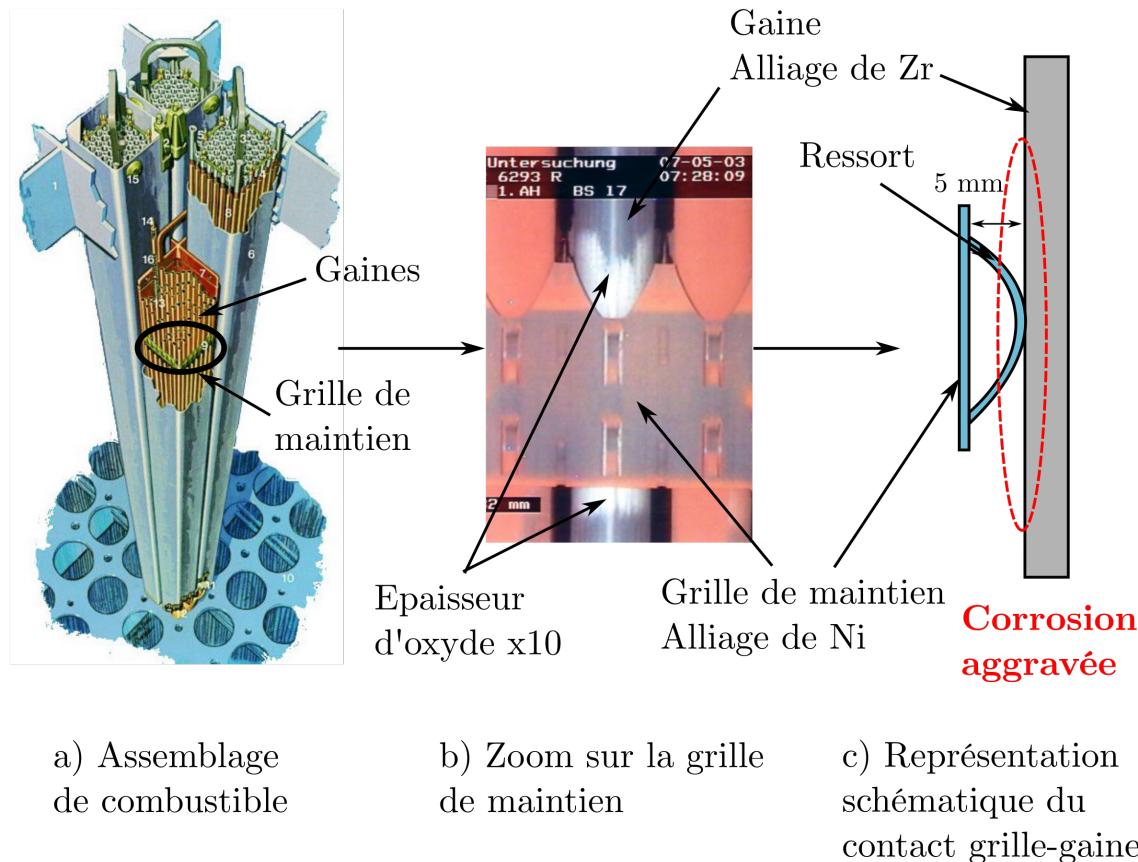


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de la localisation du phénomène de Shadow Corrosion sur les assemblages de combustible dans un REB.

Le phénomène de Shadow Corrosion est connu depuis les années 1970. JOHNSON et al. [49] ont signalé l'apparition de corrosion accélérée sur des coupons de zirconium à proximité de pièces en platine dans un réacteur test. TROWSE et al. [50] ont également observé la présence de corrosion aggravée des gaines de confinement sous les grilles de maintien dans un réacteur à eau lourde. Cependant, ce phénomène n'a été étudié qu'à partir des années 2000 lorsqu'une rupture de gaine de confinement s'est produite dans un REB en Suisse (réacteur KKL, Westinghouse, figure 1.16). Le mécanisme de rupture a été attribué à une forme aggravée de Shadow Corrosion au niveau des grilles de maintien [31], dénommée par la suite ESCC (Enhanced Spacer Shadow Corrosion). Le problème a été partiellement résolu en s'appuyant sur les données de fonctionnement du réacteur antérieures à l'incident, dont l'analyse a conduit au réajustement du ratio de $\frac{[Fe_{aq}]}{[Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]}$ dans l'eau afin qu'il soit supérieur à 2, à l'augmentation de la teneur en fer dans l'alliage de zirconium et au

changement d'un paramètre de recuit de l'alliage de zirconium [31].

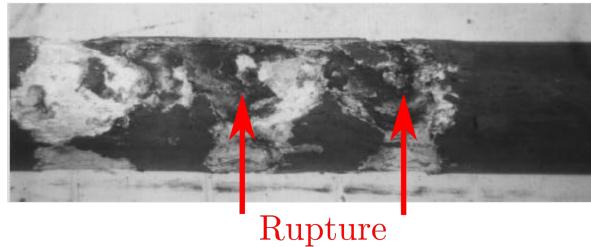


FIGURE 1.16 – Photographie illustrant la rupture d'une gaine de confinement dans le réacteur KKL [31].

Des suivis de l'évolution de l'épaisseur de zircone sur les gaines sont effectués pendant la durée de mise en service de ces dernières. Dans le cas de l'incident du réacteur KKL, les valeurs d'épaisseur de zircone ont été mesurées et celles-ci ont été confrontées aux valeurs d'épaisseur de zircone obtenus lorsque le phénomène de Shadow Corrosion est absent comme illustré sur la figure 1.17. Il semble que le phénomène de Shadow Corrosion est apparu dès la première année de mise en service avec une augmentation très rapide de l'épaisseur suivie par une période de stabilisation. Une nouvelle augmentation forte de l'épaisseur de zircone, après trois ans de service, a mené à l'oxydation totale de la gaine.

La figure 1.18 a été obtenue à partir des données numérisées de la figure 1.17, en calculant les densités de courant équivalentes à partir de l'équation 1.3. Il est clair que le peu de points disponibles rend cette estimation de la densité de courant très approximative. Cependant, elle permet de comparer les ordres de grandeur mis en jeu dans le cas d'une cinétique d'oxydation classique et d'une cinétique d'oxydation de type Shadow Corrosion.

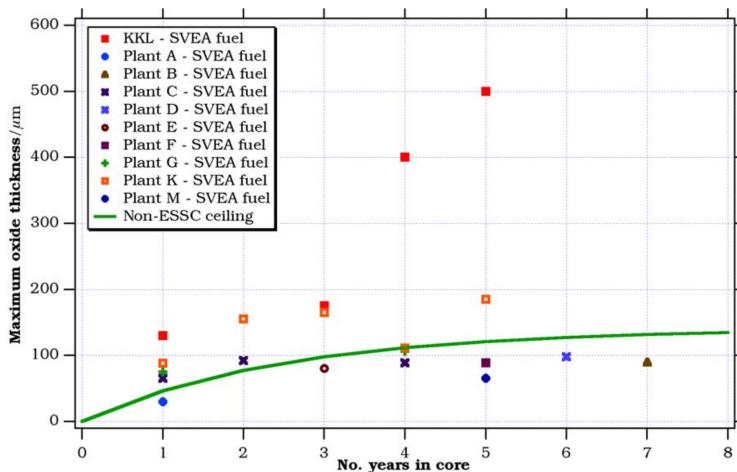


FIGURE 1.17 – Evolution de l'épaisseur de zircone formée sur les gaines en fonction du temps d'exposition en réacteur dans le cas d'une corrosion classique et dans le cas de Shadow Corrosion [31].

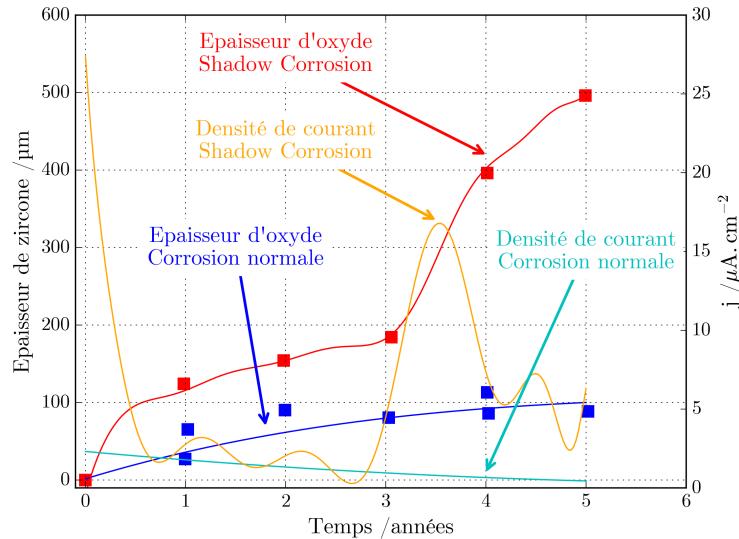


FIGURE 1.18 – Densité de courant équivalentes calculées selon l'équation 1.3 à partir des données numérisées de la figure 1.17.

Dans le cas d'une corrosion classique, la densité de courant diminue constamment à partir de valeurs initiales de quelques $\mu\text{A cm}^{-2}$ jusqu'à des valeurs finales de quelques dizaines de nA cm^{-2} . En Shadow Corrosion on mesure une densité de courant initiale de quelques dizaines de $\mu\text{A cm}^{-2}$. Pendant la période de stabilisation, celle-ci reprend à des valeurs proches des valeurs observées dans le cas d'une corrosion classique. Après trois ans de fonctionnement, la densité de courant augmente à nouveau pour atteindre des valeurs voisines de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Cette analyse, certes très approximative, permet à minima de constater que la densité de courant liée à la Shadow Corrosion est environ dix fois plus élevée que dans le cas d'une corrosion classique.

1.6 Etudes expérimentales de la Shadow Corrosion en réacteur test

A la suite de l'incident du réacteur KKL, Westinghouse a lancé trois séries de tests expérimentaux dans des réacteurs de recherche afin d'étudier le phénomène de Shadow Corrosion. Ces réacteurs de recherche permettent de simuler les conditions de fonctionnement d'un REB en termes de pression, de température, de flux de neutron et de chimie de l'eau. Les résultats issus de ces expériences ont permis de lister les paramètres qui semblaient avoir un impact fort sur le phénomène de Shadow Corrosion.

Les études expérimentales ont été menées dans trois réacteurs de recherche différents : le réacteur de Studsvik R2 en Suède [51], le réacteur MITR-II aux Etats-Unis [52] et le réacteur de Halden en Norvège [53]. La principale donnée de sortie était l'épaisseur de la couche de zirconium qui s'est formée sur la gaine en Zircaloy-2 mesurée par observation

métallographique ou par mesure des courants de Foucault.

1.6.1 Essais effectués dans le réacteur de Studvik (Suède)

1.6.1.1 Conditions expérimentales des essais

L'objectif de ce premier test était de vérifier si le phénomène de Shadow Corrosion peut être observé sur des gaines de confinement en Zircaloy-2 placés dans une grille de maintien en alliage de nickel X750 après une courte période d'exposition dans le cœur du réacteur test. Les gaines de Zircaloy-2, en contact avec les grilles de maintien, étaient placées en parallèle dans le cœur et hors du cœur du réacteur pendant 5 semaines avec une chimie déficiente en fer comme dans le cas de l'incident du réacteur KKL. Différents traitement de surface ont été testés sur les gaines de Zircaloy-2 dont quatre ont été pré-oxydés jusqu'à une épaisseur de zircone de 1 µm et deux jusqu'à une épaisseur de 2 µm.

1.6.1.2 Résultats des essais

Le même phénomène que dans les réacteurs commerciaux a été observé c'est-à-dire que les échantillons placés dans le cœur du réacteur présentaient une couche de zircone de 10 µm alors que les échantillons placés hors du cœur présentaient une couche de zircone de 1 µm. L'augmentation d'épaisseur de la couche de zircone n'a été observée qu'au point de contact et aucune surépaisseur n'a été observée dans la zone autour du point de contact grille-gaine. Il n'y a pas d'effet notable du traitement de surface.

La présence d'irradiation semble donc être une condition nécessaire pour reproduire le phénomène de Shadow Corrosion. Cependant, l'absence de couplage entre la gaine et la grille est une condition expérimentale qui n'a pas été étudiée.

1.6.2 Essais effectués dans le réacteur du MIT (USA)

1.6.2.1 Conditions expérimentales des essais

L'objectif premier de ce test était d'étudier l'impact des matériaux de contre électrode, c'est-à-dire les matériaux des grilles de maintien, sur le phénomène de la Shadow Corrosion. La durée de l'exposition était d'environ 7 semaines. Quatre matériaux ont été testés : l'alliage de nickel X750, le platine, l'alliage Nitronic 32 et l'alliage Zircaloy-2 qui est également le matériau de la gaine. L'alliage Nitronic 32 est alliage austénitique de fer contenant 12 % en masse de manganèse qui est un émetteur de radiation β lorsqu'il est activé. Les échantillons étaient placés dans deux types de modules : module *sans contact* et module *avec contact*, représentés en figures 1.19 et 1.20.

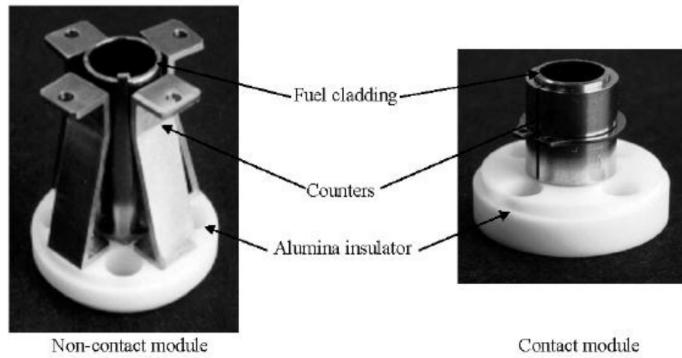


FIGURE 1.19 – Photographies des modules testés dans le réacteur MITR-II [52].

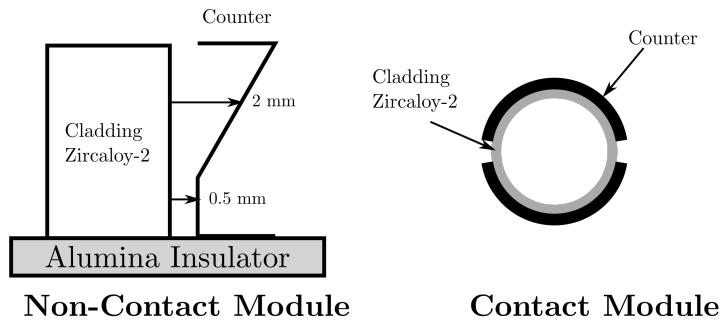


FIGURE 1.20 – Représentation schématique des modules testés dans le réacteur MITR-II [52].

Les modules avec contact étaient constitués d'une gaine de Zircaloy-2 avec deux moitiés de tube en guise de contre-électrodes, ces dernières étant mises en contact avec la gaine et maintenues par un anneau en acier inoxydable. L'ensemble était placé sur un isolant en alumine. Les modules sans contact sont réalisés en isolant une gaine de Zircaloy-2 avec de l'alumine par rapport aux quatre contre-électrodes qui font face à la gaine. La forme des contre-électrodes permettait de contrôler leur distance (entre 0.5 mm et 2 mm) à la gaine en Zircaloy-2.

La chimie d'un REB était reproduite dans le réacteur et le flux d'eau formait une boucle dans le réacteur comme illustré sur la figure 1.21. Des échantillons étaient placés dans le cœur, et hors du cœur du réacteur à environ 60 mm en aval. Les échantillons ont été exposés pendant une période de 7 semaines, la dose de rayonnement gamma était environ deux ordres de grandeur inférieure hors du cœur par rapport au cœur alors que la dose de rayonnement neutronique était environ inférieure de cinq ordres de grandeurs.

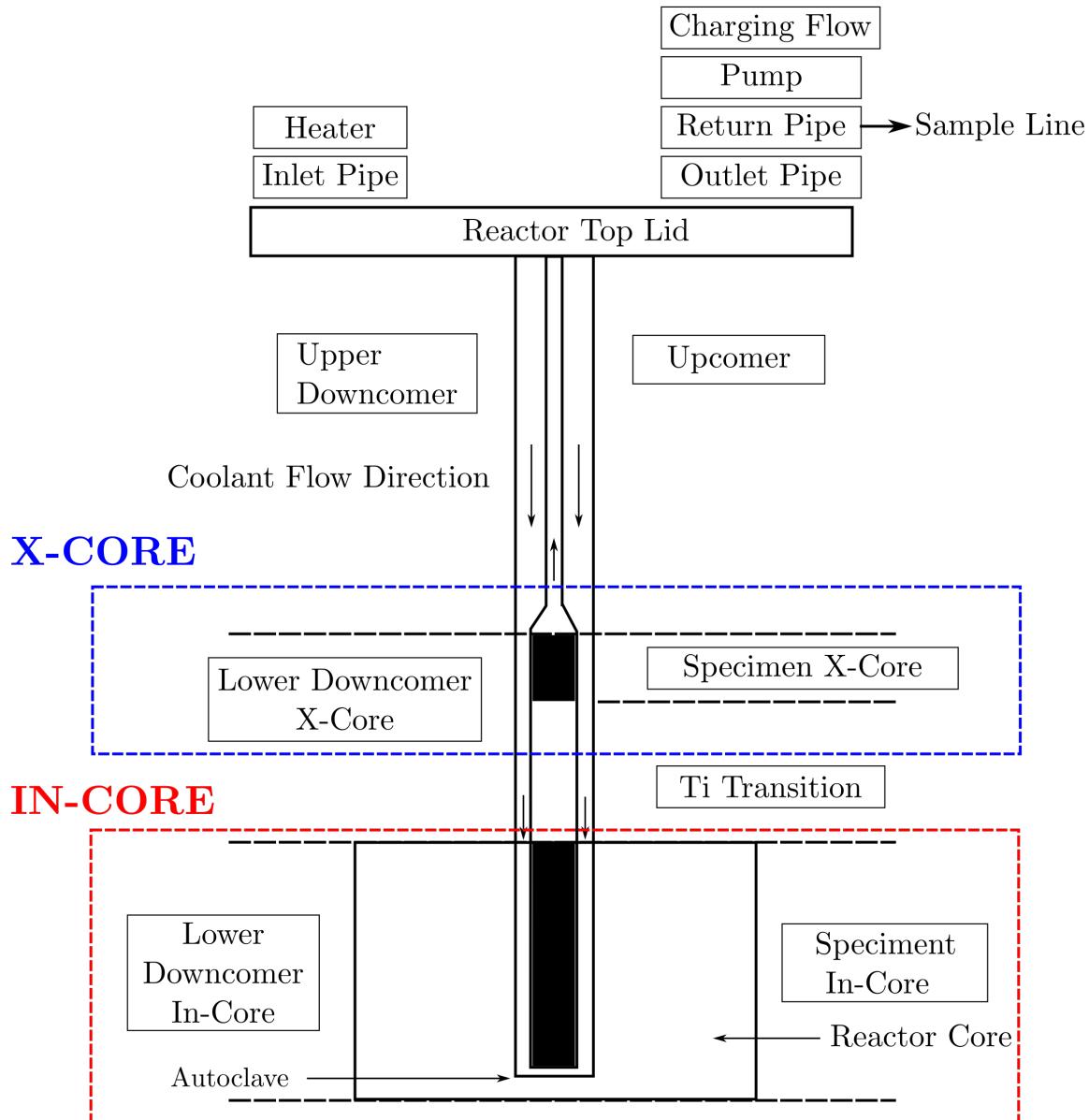


FIGURE 1.21 – Représentation schématique du réacteur test MITR-II [52].

1.6.2.2 Résultats des essais

Dans le cas des modules sans contact, le phénomène de Shadow Corrosion n'a été observé qu'avec l'alliage de nickel X750 et le platine, quelles que soient les configurations expérimentales comme illustré en figure 1.22. Le phénomène de Shadow Corrosion apparaissant deux fois moins prononcé sur les échantillons hors du cœur. Par ailleurs, l'épaisseur de zircone était inversement proportionnelle à la distance entre la gaine et la contre-électrode (1.23), l'ampleur du phénomène de Shadow Corrosion était rapidement atténué au-delà de 1 mm. Il faut cependant souligner que l'alumine n'est pas un isolant parfait lorsqu'elle est irradiée [37] et que les modules dits sans contact ne peuvent donc probablement pas être réellement considérés en tant que tels.

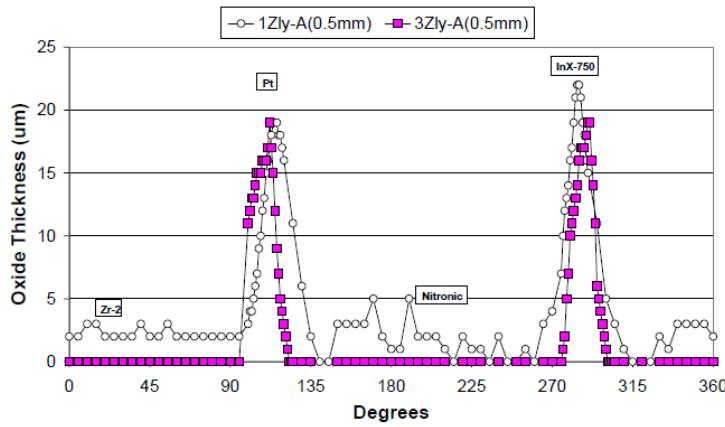


FIGURE 1.22 – Epaisseurs de zircone mesurées sur le module sans contact en fonction des quatre types matériaux de contre-électrode pour une distance de 0.5 mm [52].

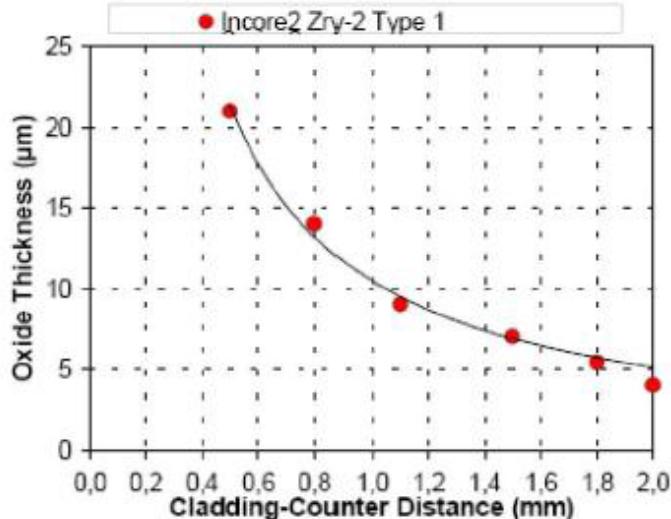


FIGURE 1.23 – Epaisseurs de zircone mesurées en fonction de la distance gaine–contre-électrode pour le couple Zircaloy-2/X750 [52].

Sur les gaines des modules avec contact, il n'a pas été observé de corrosion aggravée sur la surface située sous la contre-électrode. Cependant, une surépaisseur d'oxyde est apparue au voisinage de l'espacement entre les deux demi-tubes formant la contre-électrode, probablement en raison que l'électrolyte peut y accéder plus facilement à la surface de la gaine, favorisant ainsi le renouvellement de la chimie locale. Malgré une surface de contact élevée entre la gaine et les contre-électrodes, les modules avec contact présentent une surépaisseur d'oxyde plus faible que les modules sans contact quelle que soit leur position dans le réacteur. Tout comme pour les modules sans contact, seuls l'alliage de nickel X750 et le platine ont donné lieu au phénomène de Shadow Corrosion.

Le phénomène de Shadow Corrosion apparaît donc avec des matériaux de contre-électrode plus nobles que l'alliage Zircaloy-2 tels que l'alliage de nickel X750 et le platine. La présence d'une irradiation et les doses de radiations sont des paramètres importants pour l'apparition de la Shadow Corrosion. La distance grille-gaine est également un paramètre

important mais l'accès de l'électrolyte à la surface de la gaine et de la contre-électrode est tout aussi important. La circulation du fluide caloporeur, c'est-à-dire l'électrolyte, permet probablement de renouveler la chimie locale et ainsi de favoriser l'apparition de la Shadow Corrosion.

1.6.3 Essais effectués dans le réacteur de Halden (Norvège)

1.6.3.1 Conditions expérimentales des essais

Les objectifs de ce test étaient d'évaluer l'impact du flux neutronique, du flux de rayonnement gamma, des traitements thermiques, de la composition chimique des gaines de confinement et des matériaux de contre-électrode sur le phénomène de Shadow Corrosion dans le cas d'une exposition de longue durée. Un test complémentaire était axé sur l'impact de traitements de surfaces des gaines.

Le matériau de la gaine était toujours l'alliage de Zircaloy-2. Plusieurs matériaux de contre-électrodes ont été testés : l'alliage de nickel X750, un alliage de zirconium ZrSnCrNi et un alliage de zirconium ZrSnFe dépourvu d'éléments d'alliage plus nobles tels que le Cr et le Ni. Les gaines et les contre-électrodes, en contact, ont été exposées dans le cœur du réacteur pendant une durée de 289 jours.

1.6.3.2 Résultats des essais

Les résultats de ces essais ont montré que le phénomène de Shadow Corrosion est plus prononcé dans les régions où les flux de neutrons et de rayonnement gamma sont plus importants. Tout comme lors des tests dans le réacteur de Studvik, le phénomène de Shadow Corrosion a été observée au point de contact mais il a, ici également, été observé dans la zone autour du point de contact. Il a été noté qu'une taille des précipités importante semblait diminuer la résistance à la Shadow Corrosion. Cependant, une augmentation plus modérée de la taille des précipités, obtenue en modifiant le traitement thermique ou la quantité d'éléments d'alliage, ne semblait avoir aucun effet.

Le phénomène de Shadow Corrosion a été observé sur les gaines de Zircaloy-2 situées en face des contre-électrodes en alliage de nickel X750 et en alliage de zirconium ZrSnFeCrNi, avec une épaisseur de zircone mesurée deux fois moins importante avec l'alliage ZrSnFeCrNi. Dans le cas du couple Zy2/ZrSnFe, le phénomène de Shadow Corrosion est apparu sur l'alliage ZrSnFe et non pas sur l'alliage Zy2.

Enfin, les gaines décapées puis pré-oxydées ainsi que les gaines simplement pré-oxydées ont montré une meilleure résistance à la Shadow Corrosion.

1.7 Mécanismes proposés pour le phénomène de Shadow Corrosion

1.7.1 Couplage galvanique

A partir des résultats obtenus dans le réacteur MITR-II (§1.6.2), LYSELL et al. [54] proposent un mécanisme de couplage galvanique pour la Shadow Corrosion dont une représentation schématique est présentée sur figure 1.24. La force motrice du couplage galvanique est la différence de potentiel entre la gaine en Zircaloy-2 et la contre-électrode en platine ou en alliage de nickel X750. Le couplage nécessite que les deux matériaux soient en contact électrique ce qui est très certainement le cas puisque l'alumine ne peut être considérée comme un isolant lorsqu'elle irradiée [37].

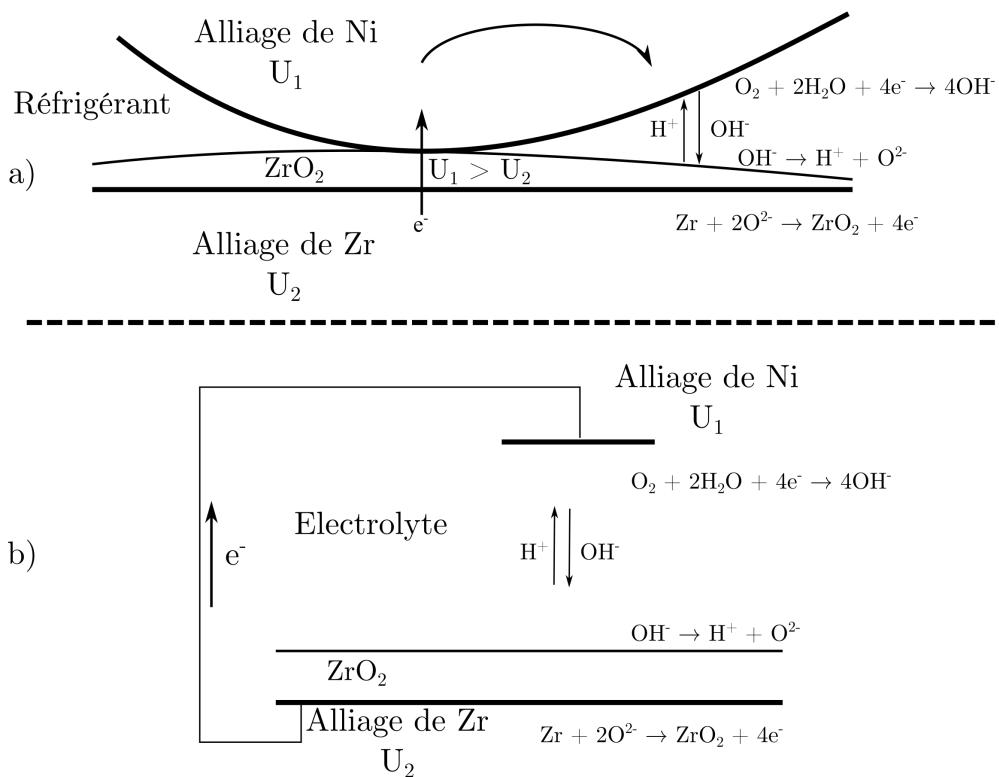


FIGURE 1.24 – Représentation schématique du mécanisme de couplage galvanique (d'après LYSELL et al. [54]) : a) représentation schématique du système réel au niveau du contact entre le ressort de la grille de maintien et la gaine de confinement, b) représentation schématique sous forme de circuit électrique équivalent du système de couplage.

Le mécanisme de couplage galvanique proposé par Lysell permet d'expliquer la diminution d'épaisseur de l'oxyde en fonction de la distance entre les électrodes car la chute de potentiel dans l'électrolyte augmente avec la distance. Les radiations ont pour effet d'accélérer le processus en augmentant la conductivité électronique des oxydes qui se forment sur la gaine de confinement et sur les grilles de maintien et elles accélèrent le passage du courant dans l'alumine. Mais les effets de la radiolyse de l'eau ne sont pas pris en compte dans ce mécanisme.

Ce mécanisme est aujourd’hui assez largement admis dans la communauté scientifique du nucléaire. Il faut tout de même noter que le transport ionique dans la couche de zircone est certainement un élément à prendre en compte, car le courant galvanique global sera fixé par le transport ionique dans la couche de zircone si ce dernier est limitant par rapport au transport électronique.

1.7.2 Radiolyse locale

RAMASUBRAMANIAN [55] a proposé un mécanisme basé sur la radiolyse locale en postulant que le contact électrique, nécessaire dans le mécanisme de couplage galvanique, n'est pas assuré. Ramasubramanian base son mécanisme sur l'alignement des niveaux d'énergies de la zircone et du platine avec ceux des couples redox issues de la radiolyse de l'eau. Le peroxyde d'hydrogène est un élément clé de son mécanisme puisque c'est un des produits principaux de la radiolyse de l'eau [56]. Selon l'auteur, le même raisonnement peut être appliqué à l'alliage de nickel en lieu et place du platine.

Le peroxyde d'hydrogène peut s'oxyder à la surface du platine, et les produits de l'oxydation vont être réduits sur la zircone à la surface de la gaine comme schématisé en figure 1.25. La réduction à la surface de la gaine crée un "appel d'électrons" accélérant ainsi l'oxydation de la gaine. La force motrice de ce mécanisme est la différence de potentiel entre la gaine et la contre-électrode qui provoque la migration des ions H^+ soumis au champ électrique.

La remarque faite à la fin du paragraphe 1.7.1 peut être à nouveau formulée concernant les travaux de Ramasubramanian.

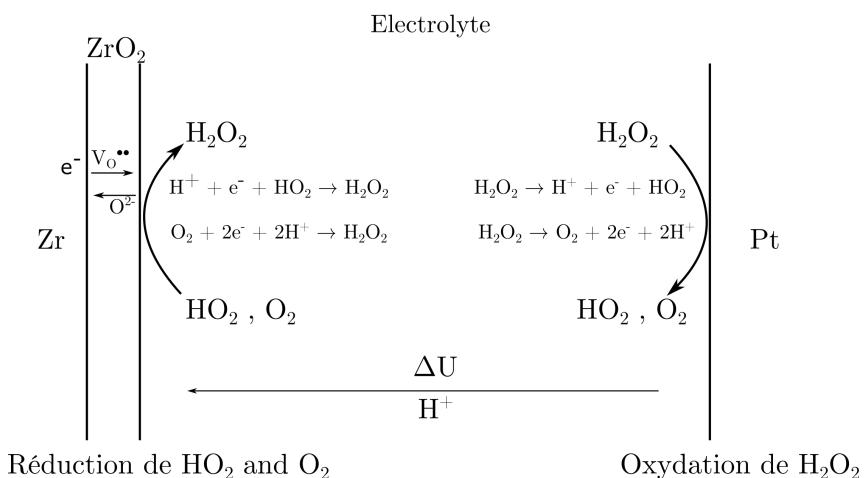


FIGURE 1.25 – Représentation schématique du mécanisme de radiolyse locale (d'après RAMASUBRAMANIAN [55]).

1.8 Etude expérimentale de la Shadow Corrosion hors réacteur

Plus récemment, une étude expérimentale hors réacteur a été réalisée par KIM et al. [57]. Les auteurs postulent que la lumière UV est responsable de modifications de comportement électrochimique des matériaux alors que les rayonnements plus intenses, par exemple les rayonnements γ , impactent principalement les propriétés physiques des matériaux. Effectivement, des rayonnements UV sont présents dans le cœur du réacteur à cause du rayonnement de Cherenkov, et, comme mentionné dans le paragraphe §1.4.3. Cox et al. [44] a suggéré que l'effet de l'irradiation dans le cœur pouvait éventuellement être simulé avec de la lumière UV à condition que son énergie soit supérieure à la largeur de bande interdite de la zirconium, soit 5 eV ($\lambda < 248 \text{ nm}$).

1.8.1 Conditions expérimentales des essais

Les principaux alliages testés dans cette étude sont l'alliage Zircaloy-2, l'alliage de nickel X750 et l'acier inoxydable 304. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans un autoclave équipé d'une fenêtre en saphir monocristallin pour permettre le passage de la lumière et connecté à une boucle de contrôle de la chimie comme illustré en figure 1.26. La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure dont le faisceau lumineux est guidé jusqu'à la fenêtre de saphir par une fibre optique. La lumière émise par cette lampe est intense, et polychromatique avec un spectre allant d'environ 200 nm à l'infrarouge. Dans la suite, l'éclairage avec cette lampe sera désignée par éclairage UV-Visible.

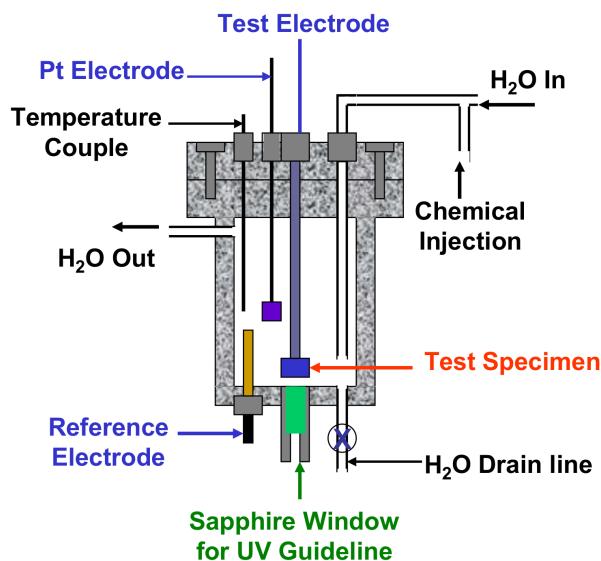


FIGURE 1.26 – Représentation schématique de l'autoclave équipé d'un hublot [57].

1.8.2 Résultats

La figure 1.27 montre l'évolution des potentiels électrochimiques des différents matériaux selon que l'électrolyte contient 0.15 ppm de H₂ ou 1.1 ppm d'O₂. Dans un environnement peu oxydant, soit 0.15 ppm de H₂, tous les matériaux présentent des potentiels électrochimiques similaires. Lorsque l'environnement est plus oxydant, soit 1.1 ppm d'O₂, des différences notables apparaissent en termes de valeurs de potentiel électrochimique : le potentiel du Zircaloy-2 est plus cathodique que celui des autres matériaux. Ce premier résultat suggère que le phénomène de Shadow Corrosion peut être potentiellement une conséquence de la séparation des potentiels en milieu oxygéné caractéristique des REB. Cox [22] suggère que l'ajout de H₂ à hauteur de 10 cc kg⁻¹ pourrait éliminer l'apparition de la Shadow Corrosion en fixant le potentiel électrochimique des matériaux au potentiel de l'hydrogène.

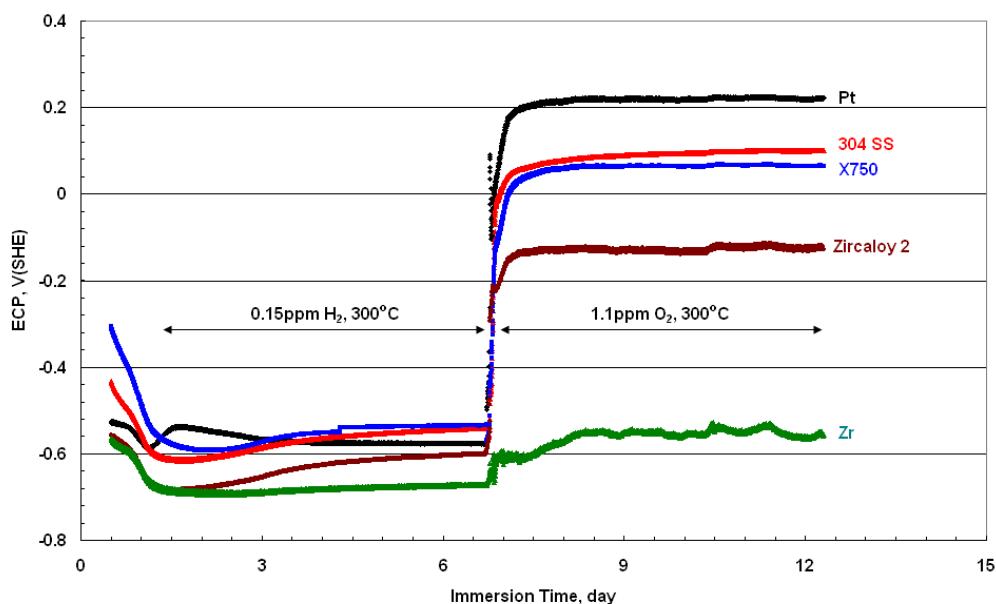


FIGURE 1.27 – Evolution des potentiels électrochimiques de l'alliage Zircaloy-2, de l'acier inoxydable 304, de l'alliage de nickel X750 et du Pt dans l'eau à 300 °C contenant 0.15 ppm de H₂ ou 1.1 ppm d'O₂[57].

La figure 1.28 présente l'évolution des potentiels électrochimiques de l'alliage Zircaloy-2 et de l'alliage de nickel X750 sous illumination UV–Visible intermittente. Le potentiel du Zircaloy-2 diminue vers des valeurs plus cathodiques alors que le potentiel de l'alliage X750 augmente vers des valeurs plus anodiques. Cette variation des potentiels électrochimiques augmente ainsi la différence de potentiel entre les matériaux et par conséquent l'intensité d'un éventuel couplage galvanique comme illustré en figure 1.29. Le sens de variation des potentiels électrochimiques sous illumination UV–Visible indique que la couche zircone présente une semiconduction de type *n* alors que l'oxyde formé sur l'alliage X750 présente une semiconduction de type *p* [58]. Cependant, la normalisation par rapport à la surface de l'échantillon de Zircaloy-2 ($\sim 1.6 \text{ cm}^2$) des courants de couplage mesurés sur la figure

1.29, fait apparaître des densités de courants ne dépassant pas la barre des $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ dans le cas du couple Zircaloy-2/X750 et donc la densité de courant de couplage sous illumination UV–Visible n'est pas supérieure aux valeurs typiques qui sont mesurables en autoclave (§1.4.2.1, figure 1.6b).

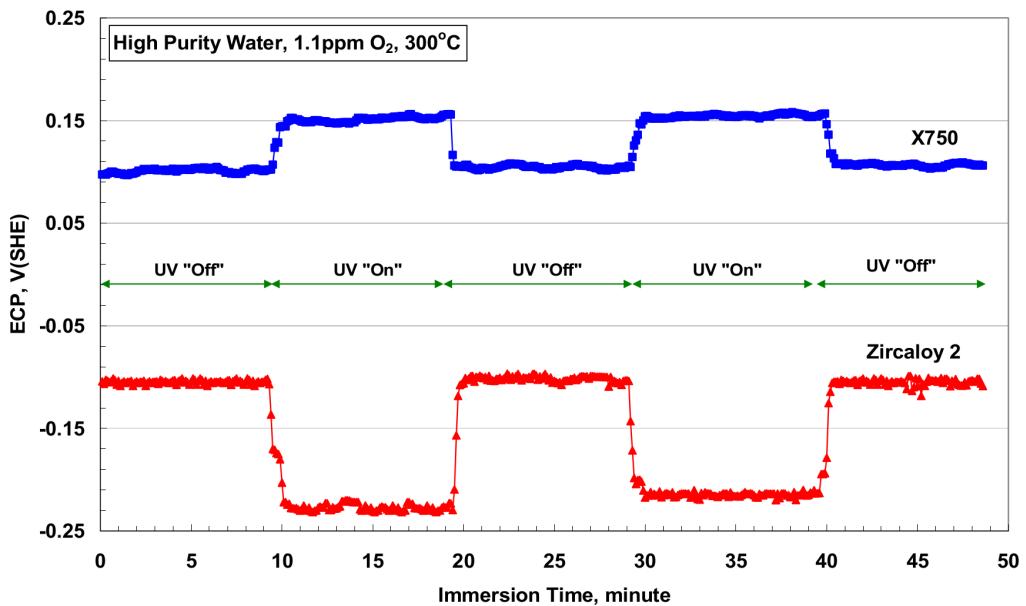


FIGURE 1.28 – Potentiels électrochimiques mesurés sur les alliages Zircaloy-2 et X750 dans l'eau à 300 °C contenant 1.1 ppm d'oxygène avec ou sans illumination UV–Visible [57].

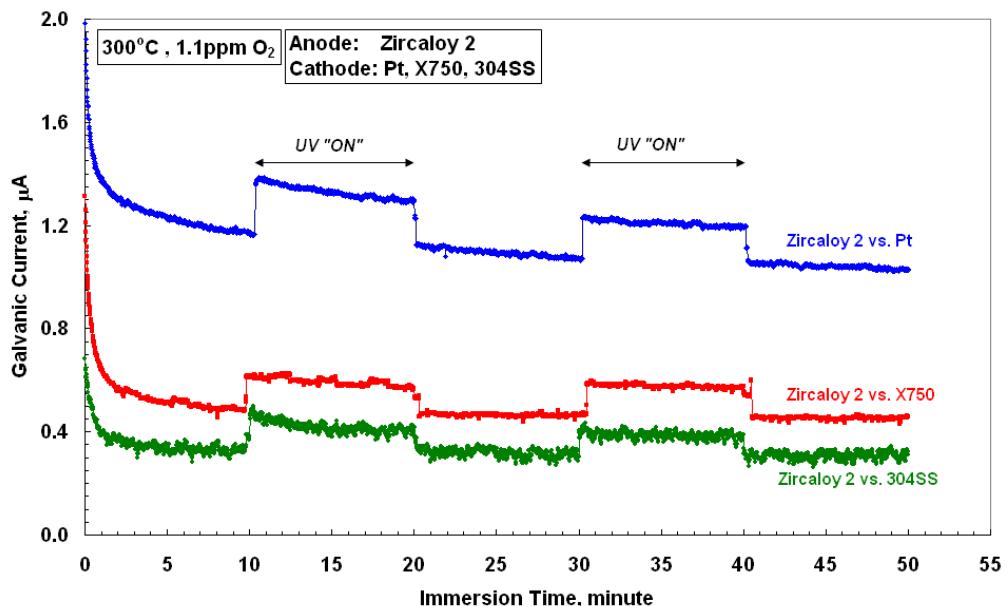


FIGURE 1.29 – Courants de couplage mesurés pour les couples Zircaloy-2/X750, Zircaloy-2/Pt et Zircaloy-2/304SS dans l'eau à 300 °C contenant 1.1 ppm d'oxygène avec ou sans illumination UV–Visible [57].

L'auteur n'étudie pas l'influence de la longueur d'onde (l'énergie) de la lumière incidente sur la réponse en termes de potentiel et de courant. La zircone est l'oxyde majoritaire qui

se forme sur la surface de l'alliage Zircaloy-2. Néanmoins, des oxydes minoritaires y sont également présents tels que des oxydes de fer, de chrome et/ou spinelles dont les largeurs de bande interdite sont inférieures à celle de la zircone [59, 60]. Dans le cas des alliages de nickel, la couche d'oxyde est duplex avec une couche interne riche en chrome et une couche externe formée de spinelle de nickel, fer et chrome [61]. Par conséquent, l'illumination UV–Visible modifie également le comportement électrochimique de ces oxydes "mineurs". En d'autres termes, la modification de comportement électrochimique, sous illumination UV–Visible, observée dans cette étude est la résultante de la contribution de l'oxyde majoritaire mais également de la contribution de tous les oxydes minoritaires. Une manière de séparer ces différentes contributions est de réaliser des caractérisations par photoélectrochimie (communément désignée par PEC) au photopotentiel ou au photocourant.

Le paragraphe 1.9 qui suit donne les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ce type de caractérisations, ainsi que quelques exemples d'applications à la caractérisation de couches d'oxydation thermiques. Nous y reviendrons plus en détail au chapitre 3.

1.9 Caractérisations photoélectrochimiques

La photoélectrochimie utilise l'effet photovoltaïque à l'interface entre un semiconducteur et un électrolyte découvert par BECQUEREL [62] en 1839. La première expérience a été réalisée avec une électrode d'argent sur laquelle une couche d'oxyde s'était développée. Cette dernière a été mise dans une solution acide et connectée à une électrode de platine. Lors de l'illumination, un photopotentiel et un photocourant ont été observés. Les premières études de compréhension des processus physico-chimiques se produisant à l'interface semiconducteur/électrolyte et à l'origine de photopotentiel ou de ce photocourant ont été réalisées bien plus tardivement [63-65].

La photoélectrochimie est, aujourd'hui entre autres, un outil de caractérisations *in-situ* [66, 67], ou *ex-situ* [68-70] de matériaux semiconducteurs tels que les oxydes formés sur les alliages métalliques, les sulfures et les carbures. Cette technique permet de déterminer des propriétés optiques et électroniques des semiconducteurs tels que leur largeur de bande interdite ainsi que leur type de semiconduction. Elle permet également de déterminer des paramètres de l'interface semiconducteur/électrolyte tels que les positions des bords de bande au contact de l'électrolyte.

Les notions de base de la photoélectrochimie sont présentées dans la suite avec des exemples d'application de la photoélectrochimie sur des alliages de zirconium et de nickel. Le détail du développement théorique est très largement décrit dans la littérature [12, 29, 58, 71-73]. On notera que, l'ensemble des notions qui vont être introduites dans la suite font les hypothèses suivantes :

- le semiconducteur est considéré comme idéal c'est-à-dire cristallin, homogène, semi-infini

- la constante diélectrique du semi-conducteur (ϵ) est indépendante de la fréquence
- l'interface du semiconducteur est plane
- la capacité de la couche de Helmholtz (C_H) est très grande devant celle de la région de la charge d'espace du semiconducteur
- la variation de la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz en fonction du potentiel imposé ou du dopage du semi-conducteur est négligeable.

Les oxydes ou les films passifs formés sur les alliages, lors du vieillissement de ces derniers, respectent très rarement l'ensemble des conditions énoncées ci-dessus, mais la littérature montre que les modèles développés ci-après restent souvent applicables approximativement, mais avec profit.

1.9.1 Notions de base sur les semiconducteurs

1.9.1.1 Structure de bandes électroniques

Les solides sont généralement classés en trois catégories : *conducteurs*, *semiconducteurs* et *isolants*. Chacune de ces catégories peut être représentée par une structure de bande d'énergie électronique illustrée en figure 1.30. Les bandes de *valence* et de *conduction* sont des bandes d'énergie permises pour les électrons. Elles sont séparées par une bande d'énergie nommée *gap* ou *bande interdite* qui ne comprend aucun état d'énergie électronique permise : sa largeur est notée E_g . La répartition des électrons dans ces bandes est décrite par la position du niveau de Fermi noté E_F . Ce dernier représente l'énergie la plus haute que peut occuper un électron à 0 K, il est l'équivalent du potentiel électrochimique des électrons dans la phase solide. La plus basse énergie de la bande de conduction est notée E_c alors que l'énergie la plus élevée de la bande de valence est notée E_v .

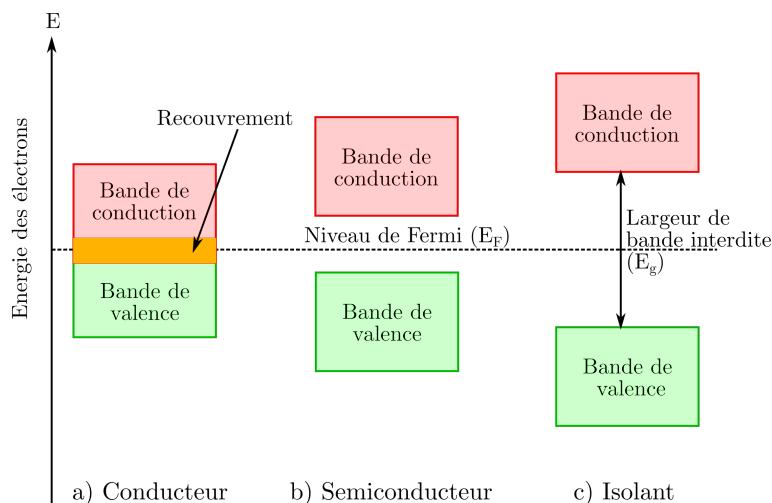


FIGURE 1.30 – Représentation schématique des structures de bandes électroniques (d'après MARUCCO [74]) : a) conducteur, b) semiconducteur, c) isolant.

La conduction électronique est due soit aux mouvements, dans la bande de conduction, des électrons chargés négativement soit aux mouvements, dans la bande de valence, des trous chargés positivement ou bien aux deux simultanément. La conduction électronique dépend donc du nombre de porteurs de charge disponibles dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Dans le cas d'un conducteur, la bande permise occupée d'énergie la plus élevée est partiellement remplie, on dit quelquefois que les bandes de valence et de conduction se trouvent en position de recouvrement. La distinction, en termes de conduction électronique, entre un semiconducteur et un isolant est plus floue puisqu'elle dépend de la largeur du gap et de l'énergie apportée par l'environnement aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction.

Dans les semiconducteurs, les porteurs de charge peuvent être générés de trois manières différentes : *excitation thermique*, *photoexcitation* et *dopage*. La figure 1.31 illustre de manière schématique les trois mécanismes de générations des porteurs de charge dans les bandes de valence ou de conduction. Pour des gaps faibles, l'excitation thermique peut expulser un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le cas de la photoexcitation, un électron peut être expulsé de la bande de valence vers la bande de conduction lorsqu'un photon incident absorbé possède une énergie supérieure au gap. Le dopage, quant à lui, consiste à introduire des niveaux d'énergie supplémentaires situés entre la bande de valence et la bande de conduction.

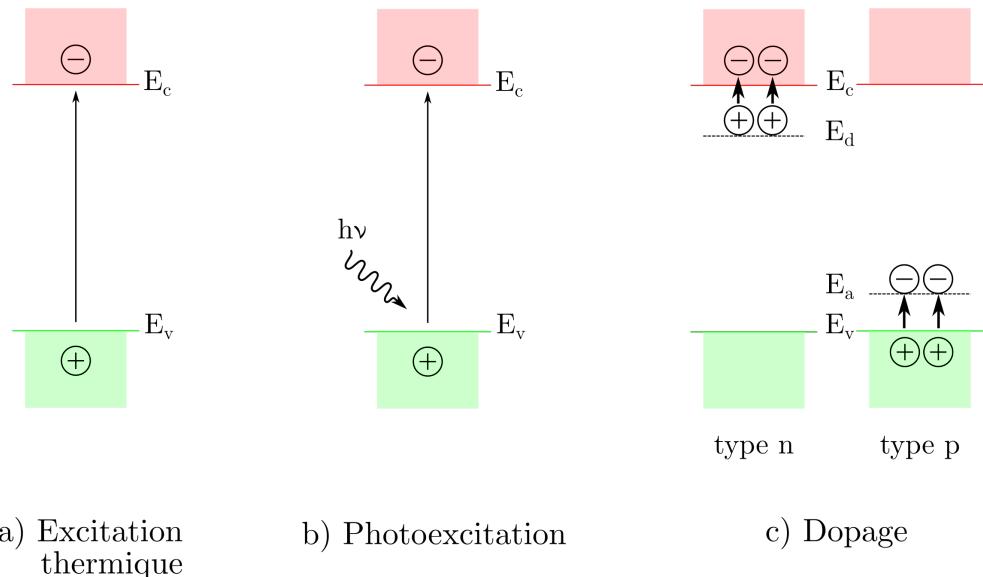


FIGURE 1.31 – Représentation schématique des mécanismes de génération des porteurs de charge dans des semiconducteurs ou des isolants (d'après FINKLEA [75]) : a) excitation thermique, b) photoexcitation, c) dopage.

Le dopage peut être dû à une modification de la stoechiométrie du semiconducteur, ou l'introduction d'impuretés dans le réseau du semiconducteur. Dans le cas des semiconducteurs de type *n*, les niveaux d'énergie donneurs d'électrons E_d se situent près de la

bande de conduction. Les électrons des niveaux d'énergie donneurs rejoignent la bande de conduction par excitation thermique. Par conséquent, les porteurs de charge majoritaires sont des électrons chargés négativement mobiles dans la bande de conduction. De manière similaire, les niveaux d'énergie accepteur d'électrons E_a des semiconducteurs de type p se situent près de la bande de valence. Ces derniers capturent les électrons de la bande de valence créant ainsi des trous. Dans ce cas de figure, les porteurs de charge majoritaires sont des trous chargés positivement mobiles dans la bande de valence. La classification des semiconducteurs, type p ou type n , indique donc le signe des porteurs de charges mobiles majoritaires. Les semiconducteurs non dopés sont appelés semiconducteurs intrinsèques.

Le niveau de Fermi (E_F) dans les semiconducteurs intrinsèques est situé au milieu du gap. Le dopage de type n et p déplace le niveau de Fermi vers les bords des bandes de conduction E_c et de valence E_v , respectivement. La figure 1.32 illustre la position du niveau de Fermi en fonction du type de semiconducteur.

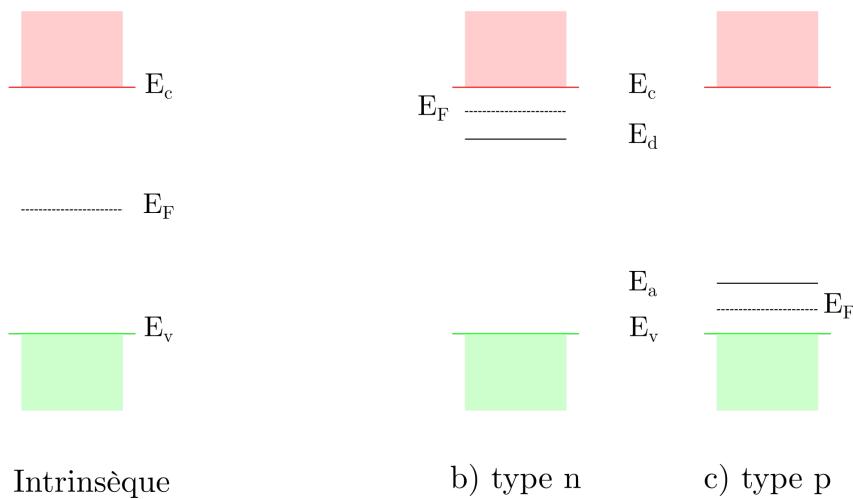


FIGURE 1.32 – Représentation schématique de la position du niveau de Fermi en fonction du type de semiconducteur (d'après FINKLEA [75]) : a) intrinsèque, b) type n , c) type p .

1.9.1.2 Interface semiconducteur/électrolyte à l'obscurité

Lorsqu'un semiconducteur est mis en contact avec un électrolyte, un gradient de potentiel s'établit à l'interface. Le profil du potentiel à l'interface est illustré par la figure 1.33.

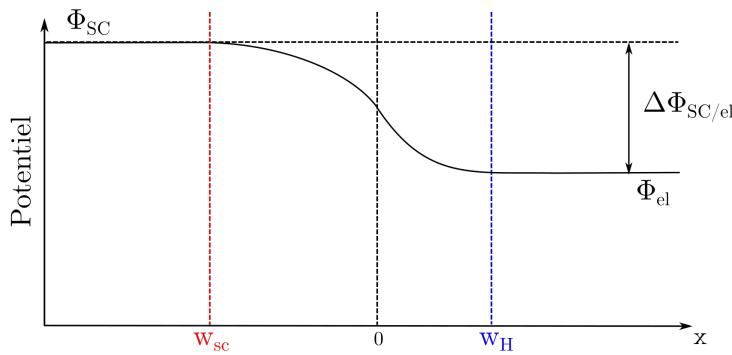


FIGURE 1.33 – Gradient de potentiel à l'interface semiconducteur/électrolyte (d'après MARCUS et al. [71]). Φ_{sc} et Φ_{el} correspondent aux potentiels dans le semiconducteur et l'électrolyte, respectivement. $\Delta\Phi_{sc/el}$ correspond à la différence de potentiel entre le semiconducteur et l'électrolyte. w_{sc} et w_H correspondent aux épaisseurs de la charge d'espace et de la double couche électrochimique, respectivement.

En fonction du niveau de Fermi de l'électrolyte par rapport aux bords des bandes de valence et de conduction du semiconducteur, le transfert de charge transitoire peut mener à trois situations principales. La situation de bande plate est obtenue lorsque le niveau de Fermi dans l'électrolyte correspond à celui du semiconducteur. Dans cette situation, il n'y pas de gradient de potentiel dans le semiconducteur, on parle de situation de bandes plates. Si les deux niveaux de Fermi ne sont pas alignés, une courbure des bandes dans le semiconducteur apparaît au voisinage de l'interface semiconducteur/électrolyte. Cette courbure des bandes entraîne soit un appauvrissement soit une accumulation des porteurs de charge majoritaires au voisinage de l'interface. L'extension spatiale de la zone d'appauvrissement ou d'accumulation est appelée région de charge d'espace (figure 1.34).

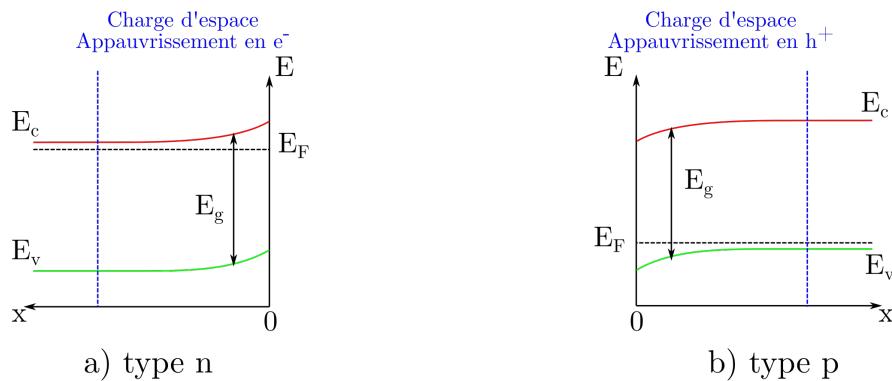


FIGURE 1.34 – Représentation schématique d'une région de charge d'espace en situation d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires pour un semiconducteur en contact avec un électrolyte (d'après MEMMING [58] et BARD et al. [72]) : a) type *n*, b) type *p*.

Les situations d'accumulation et d'appauvrissement et de bandes plates dans la région de charge d'espace peuvent être obtenues par polarisation du semiconducteur par rapport à une référence dans l'électrolyte. Si les hypothèses listées au début de ce paragraphe sont respectées, la polarisation ne modifie pas la position en énergie des bords de bande en

surface, E_{cs} et E_{vs} . La polarisation appliquée ne modifiera donc que les courbures de bande dans la région de charge d'espace. En fonction du potentiel appliqué (U) par rapport au potentiel correspondant à la situation de bandes plates (U_{fb}), trois situations différentes sont possibles (figure 1.35) :

- $U = U_{fb}$: situation de bandes plates quel que soit le type de semiconducteur.
- $U > U_{fb}$: situation d'appauvrissement (accumulation) pour un semiconducteur de type n (p).
- $U < U_{fb}$: situation d'accumulation (appauvrissement) pour un semiconducteur de type n (p).

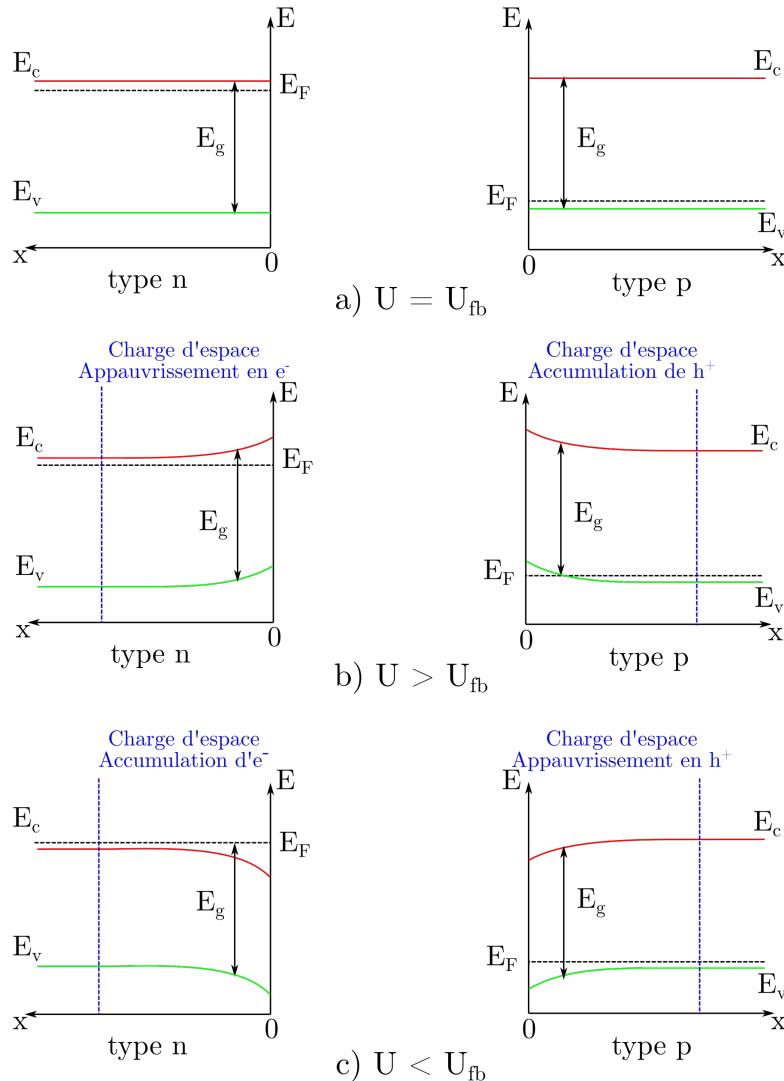


FIGURE 1.35 – Représentation schématique des courbures de bandes pour des semiconducteurs de type n et p en contact avec un électrolyte en fonction de la polarisation appliquée (d'après MEMMING [58] et BARD et al. [72]) : a) $U = U_{fb}$, b) $U > U_{fb}$, c) $U < U_{fb}$.

Sans illumination, des courants cathodiques (anodiques) vont être favorisés en situation d'accumulation d'électrons (trous) dans le cas d'un semiconducteur de type n (p). En effet, les porteurs de charge majoritaires d'un semiconducteur de type n (p) sont les électrons (trous). De manière réciproque, les courants anodiques (cathodiques) seront

peu favorisés en situation d'appauvrissement dans le cas d'un semiconducteur de type *n* (*p*) puisque les trous (électrons) sont les porteurs de charge minoritaires. La jonction semiconducteur/électrolyte fonctionne comme une diode de Schottky.

1.9.1.3 Interface semiconducteur/électrolyte sous illumination

L'illumination d'une interface semiconducteur/électrolyte par des photons d'une énergie E ($h\nu$) supérieure au gap E_g génère des paires électron-trou dans le semiconducteur. En appliquant un potentiel adéquat, on peut séparer ces paires électron-trou de sorte que les porteurs de charge majoritaires soient évacués vers l'intérieur du semiconducteur alors que les porteurs de charge minoritaires rejoindront l'interface semiconducteur/électrolyte où ils pourront être transférés à une espèce redox présente dans l'électrolyte, générant un courant supplémentaire appelé *photocourant*.

La figure 1.36 illustre de manière schématique le mécanisme de génération du photocourant. Pour un semiconducteur de type *n* (*p*), le photocourant est anodique (cathodique) puisque les électrons (trous) se dirigent vers le circuit externe alors que les trous (électrons) se dirigent vers l'interface externe. Le photocourant devient donc significatif lorsque la jonction semiconducteur/électrolyte est en situation d'appauvrissement. Cela implique que le potentiel appliqué est supérieur (inférieur) au potentiel de bande plate dans le cas d'un semiconducteur de type *n* (*p*). La figure 1.37a (1.37b) illustre le photocourant anodique (cathodique) dans le cas d'un semiconducteur GaAs de type *n* (*p*).

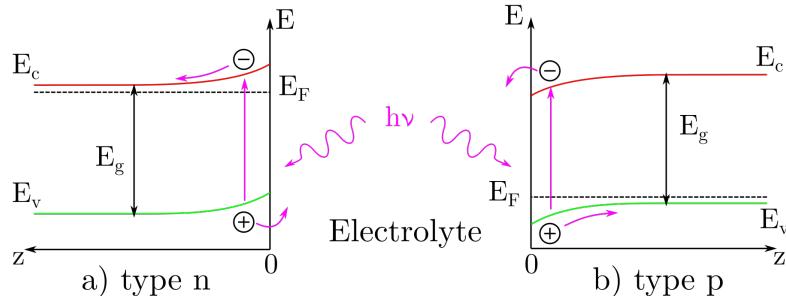


FIGURE 1.36 – Représentation schématique du mécanisme de génération du photocourant (d'après MEMMING [58] et BARD et al. [72]).

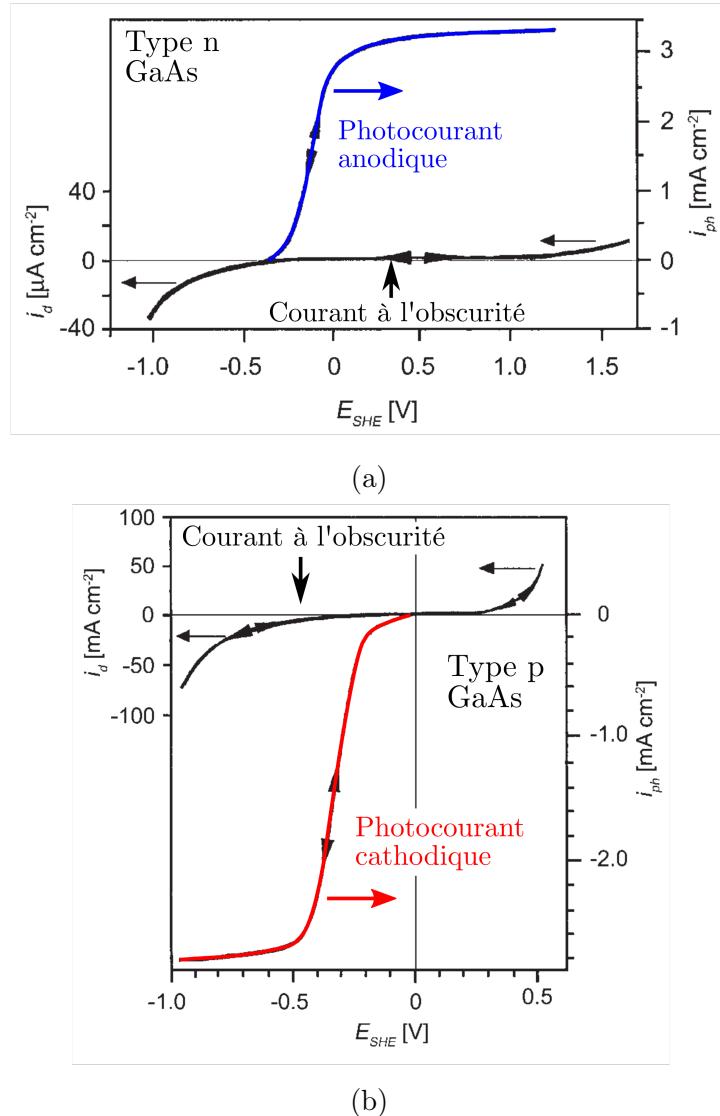


FIGURE 1.37 – Densité de photocourant i_{ph} et densité de courant à l'obscurité i_d en fonction du potentiel dans le cas du semi-conducteur GaAs (d'après PLIETH [76]) : a) type n , b) type p .

GÄRTNER [77] et BUTLER [78] ont proposé un modèle, simple mais robuste, pour décrire le photocourant en faisant l'hypothèse que les paires électron-trou photogénérées dans la charge d'espace ne se recombinent pas. Le photocourant I_{ph} est alors proportionnel au flux de photons incidents ϕ_0 . De plus, le photocourant dépend également du rapport relatif entre l'épaisseur de la charge d'espace w_{sc} , la profondeur de pénétration des photons donnée par l'inverse du coefficient d'absorption α_{sc} et de la longueur de diffusion moyenne des porteurs de charge minoritaires L_{cc} . En d'autres termes, tous les photons absorbés dans une épaisseur égale à $w_{sc} + L_{cc}$ génèrent des paires électron-trou dont les porteurs de charge minoritaires sont transférés à l'électrolyte et par conséquent, participent au photocourant qui obéit donc à l'équation 1.4. Lorsque $\alpha_{sc} \cdot w_{sc} \ll 1$ et $\alpha_{sc} \cdot L_{cc} \ll 1$, le photocourant peut être approximé par l'équation 1.5.

$$I_{ph} = \phi_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha_{sc} \cdot w_{sc})}{1 + \alpha_{sc} \cdot L_{cc}} \right] \quad (1.4)$$

$$I_{ph} = \phi_0 \cdot \alpha_{sc} \cdot w_{sc} \quad (1.5)$$

L'expression de l'épaisseur de la charge d'espace w_{sc} , en situation d'appauvrissement, est donnée par l'équation 1.6 dans le cadre de la théorie de Mott-Schottky. N_{cc} représente la concentration des porteurs de charge majoritaires, supposée égale au taux de dopage, e correspond à la charge élémentaire de l'électron, U représente le potentiel appliqué à l'électrode, U_{fb} représente le potentiel de bande plate, ϵ et ϵ_0 représentent la permittivité relative du semiconducteur et la permittivité du vide, respectivement.

$$w_{sc} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_{cc}}(U - U_{fb} - \frac{kT}{e})} \quad (1.6)$$

L'expression la plus utilisée du coefficient d'absorption α_{sc} en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents est donnée par l'équation 1.7. La valeur de n dépend du type de transition bande–bande. Lorsque les transitions permises sont *directes*, n vaut 0.5 alors que dans le cas des transitions *indirectes*, n vaut 2.

$$\alpha_{sc} = \text{const} \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1.7)$$

La dépendance en potentiel et en énergie du photocourant I_{ph} est donnée par l'équation 1.8. Cette dernière est obtenue en substituant l'épaisseur de la charge d'espace w_{sc} et le coefficient d'absorption α_{sc} de l'équation 1.5 par les équations 1.6 et 1.7, respectivement.

$$I_{ph} = \phi_0 \cdot \text{const} \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \cdot \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_{cc}}(U - U_{fb} - \frac{kT}{e})} \quad (1.8)$$

A potentiel constant, la *transformée linéaire* en énergie de l'équation 1.8 est donnée par l'équation 1.9. A énergie constante, la *transformée linéaire* en potentiel de l'équation 1.8 est donnée par l'équation 1.10. La transformée linéaire en énergie est utilisée pour déterminer des gaps (nous y reviendrons plus tard) alors que la transformée linéaire en potentiel est utilisée pour déterminer le type de semiconduction ainsi que les potentiels de bande plate.

$$\left[\frac{I_{ph} \cdot h\nu}{\phi_0} \right]^{1/n} = \text{const} \cdot (h\nu - E_g) \quad (1.9)$$

$$I_{ph}^2 = \text{const} \cdot \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.10)$$

1.9.2 Exemples d'application de la photoélectrochimie aux alliages de zirconium et aux alliages de nickel

1.9.2.1 Identification des oxydes minoritaires

Les travaux de BENABOUD et al. [11] illustrent bien que la caractérisation photoélectrochimique se révèle être un outil performant pour mettre en évidence la présence d'oxydes mineurs dans la couche de zircone formée sur des échantillons de Zircaloy-4 par rapport à de la zircone formée sur du zirconium "pur". Les deux échantillons ont été oxydés en micro-thermobalance à 470 °C avec une pression d'oxygène de 150 mbar pendant 1 h.

Tout comme l'alliage Zircaloy-2, l'alliage Zircaloy-4 contient des éléments d'alliage (étain, fer, chrome) se trouvant sous forme de précipités dans le métal. Lors de l'oxydation, ces éléments d'alliage se retrouvent dans la couche de zircone qui se forme à la surface et peuvent potentiellement être oxydés. Ces précipités oxydés sont des phases d'oxyde minoritaires dans la couche de zircone. En revanche la zircone qui se forme sur le zirconium "pur" ne devrait pas contenir de phases minoritaires. En pratique, le zirconium "pur" contient des traces impuretés (fer et chrome) mais dont les concentrations sont bien plus faibles (environ dix fois moins de fer et environ cinq fois moins de chrome) que dans le cas de l'alliage Zircaloy-4.

La figure 1.38a présente les spectres en énergie de photocourants mesurés sur l'alliage Zircaloy-4 et le zirconium "pur" où le fort photocourant observé à 5 eV, pour le Zircaloy-4 et le zirconium "pur", est une signature de l'oxyde majoritaire en l'occurrence la zircone monoclinique. Les photocourants mesurés sur les deux échantillons ne sont pas nuls aux basses énergies (<5 eV) mais leurs amplitudes ne sont pas identiques, comme on peut l'observer en figure 1.38b. Ces photocourants mesurés à basse énergie sont des signatures des oxydes mineurs provenant des précipités oxydés. Malgré des concentrations en fer et chrome moins élevées dans l'échantillon de zirconium "pur", la caractérisation photoélectrochimique est suffisamment sensible pour détecter la présence de ces oxydes mineurs.

Les ruptures de pentes observées sur les spectres en énergie de photocourants permettent d'avoir une estimation des gaps des oxydes mineurs et de les identifier en s'appuyant sur les données de la littérature. Ainsi, l'auteur identifie de l'hématite Fe_2O_3 , de la chromine Cr_2O_3 et une solution solide $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$.

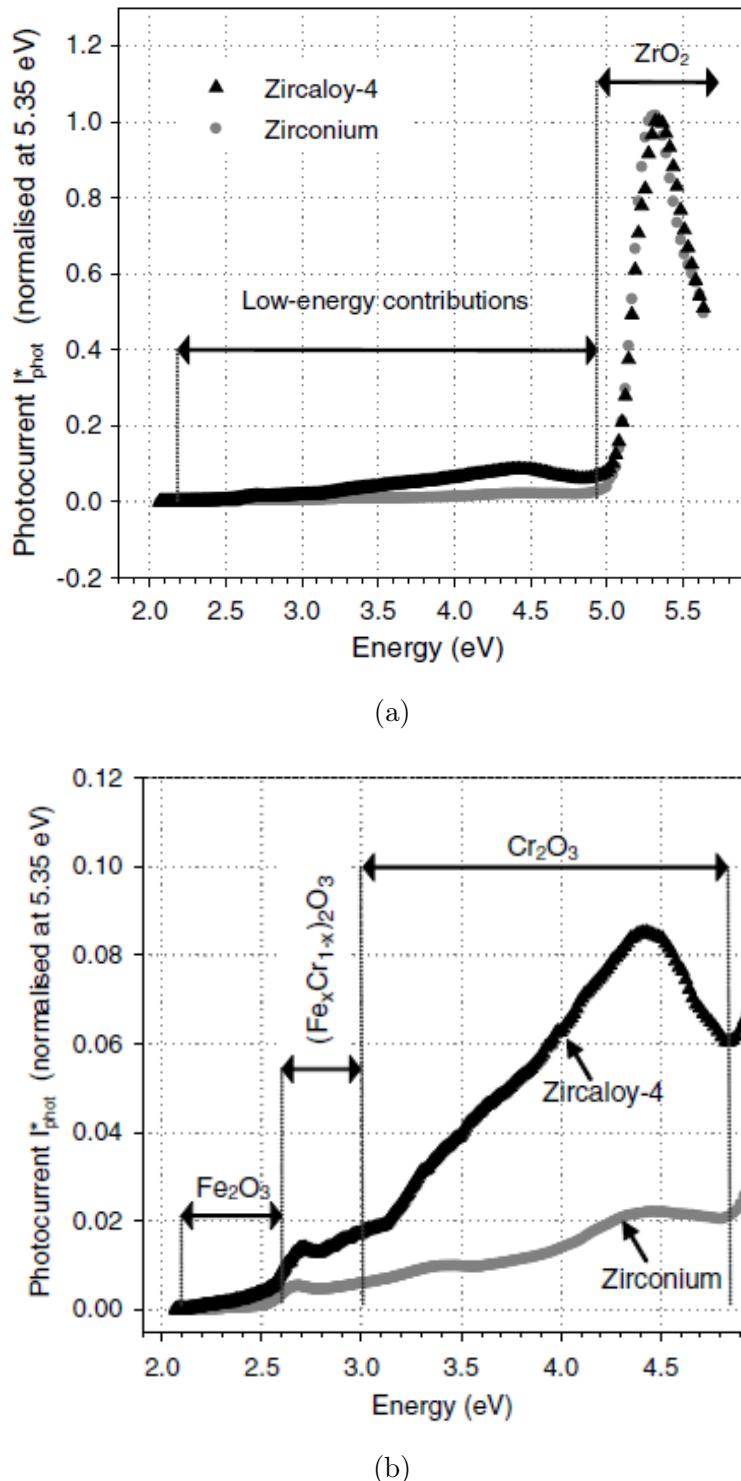


FIGURE 1.38 – Spectres en énergie de photocourants mesurés sur des couches de zircone, sur un alliage Zircaloy-4 et sur zirconium pur, formées à 470 °C dans une atmosphère d'oxygène pendant 1 h [11] : a) spectre complet de 2 à 5 eV, b) zoom sur les contributions des oxydes mineurs.

1.9.2.2 Identification du type de semiconduction

Les travaux de LOUCIF et al. [60] illustrent le changement de type de semiconduction des couches d'oxyde formées sur des alliages de nickel oxydés en milieu primaire REP

simulé pendant 500 h en fonction de la pression d'hydrogène (6.5 et 0.05 bar). La figure 1.39 présente les photocaractéristiques en potentiel mesurées pour différentes énergies dont les photocourants ont été normalisés à 1 à leur valeur maximale.

A forte pression partielle d'hydrogène, la photocourant normalisé de la figure 1.39a présente une forme en "V" suggérant un comportement isolant de la couche d'oxyde. En revanche, lorsque la pression partielle d'hydrogène est très faible, le photocourant normalisé de la figure 1.39b augmente fortement lorsque le potentiel appliqué est de plus en plus anodique indiquant que la couche d'oxyde présente une semiconduction de type *n*.

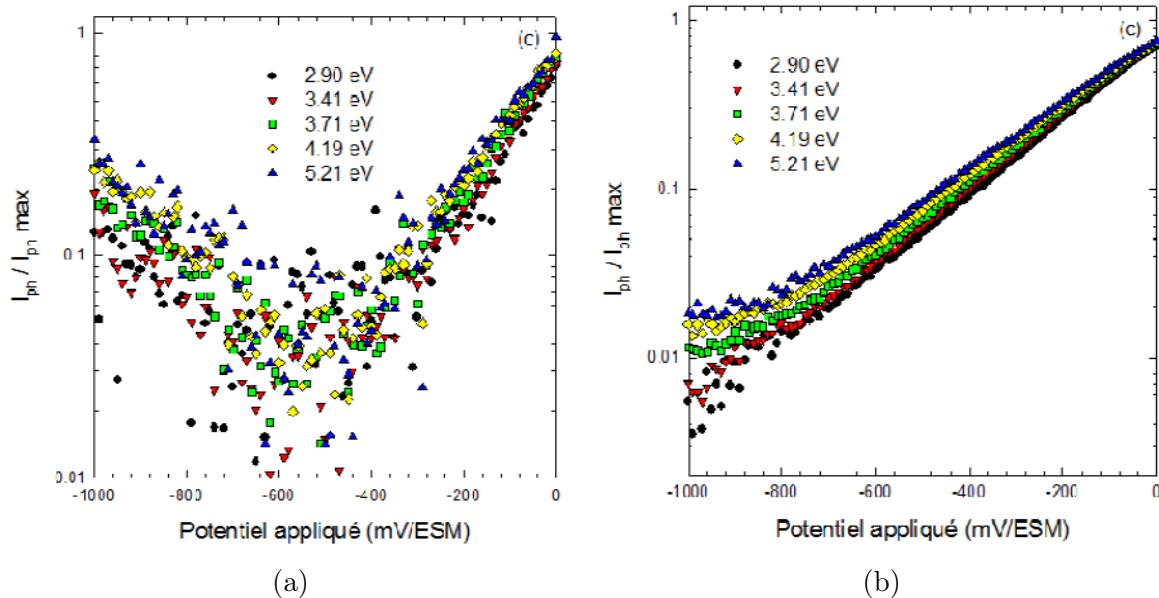


FIGURE 1.39 – Photocaractéristique en potentiel de l'alliage 600 poli diamant et oxydé en milieu primaire REP simulé pendant 500 h [60] : a) $P_{H_2} = 6.5 \text{ bar}$, b) $P_{H_2} = 0.05 \text{ bar}$.

Comme la majorité des caractérisations photoélectrochimiques, les deux exemples cités ci-dessus sont des caractérisations réalisées à température ambiante dans des cellules électrochimiques en verre. Réaliser des caractérisations photoélectrochimiques à haute température nécessite l'utilisation de cellules électrochimiques métalliques possédant un hublot pouvant laisser passer la lumière. BOJINOV et al. [79] ont montré la faisabilité à haute température sur des couches d'oxyde formées sur du fer pur. La figure 1.40a illustre la cellule conçue pour travailler à haute température qui a permis d'obtenir des photocaractéristiques en énergie de la figure 1.40b. Toutefois, la température a été limitée à 200 °C et l'intervalle de travail en énergie a été limitée entre 1.8 et 4 eV. A notre connaissance, cette étude est la seule dans le domaine de la photoélectrochimie à haute température.

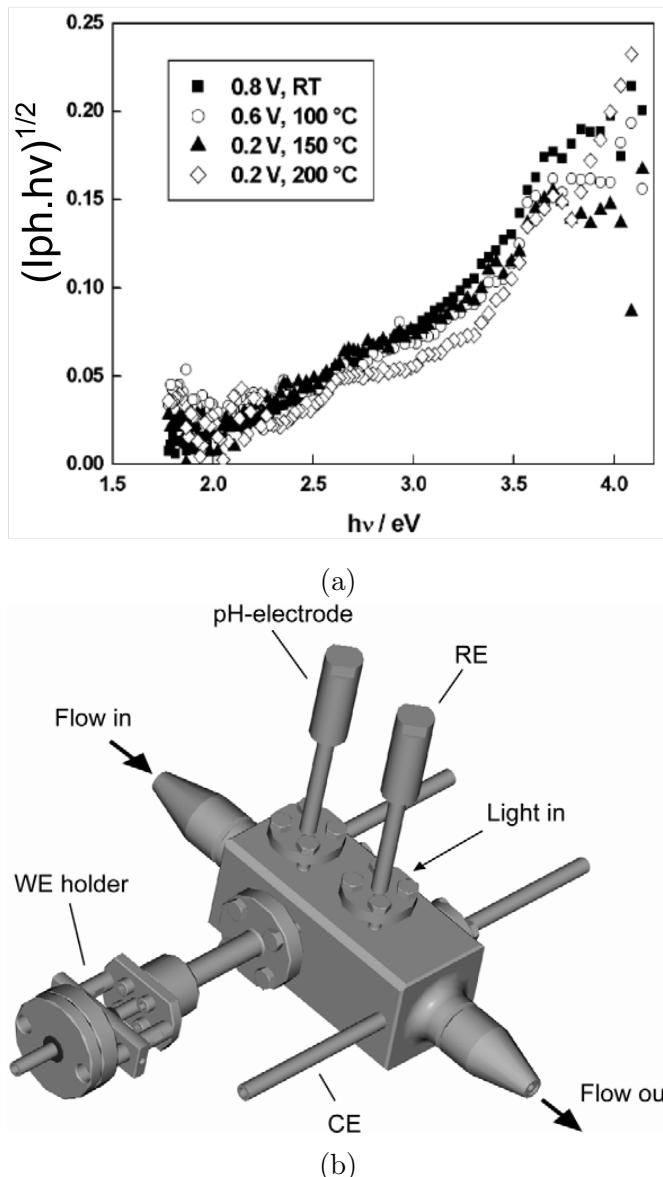


FIGURE 1.40 – a) Spectres en énergie de photocourants à différentes températures mesurés sur des oxydes de fer (<200 °C, 100 bar), b) aperçu de la cellule de caractérisation photoélectrochimique [79].

1.10 Conclusions

L'état de l'art exposé dans ce chapitre suggère que le phénomène de Shadow Corrosion résulte très probablement de la combinaison de quatre facteurs liés au fonctionnement des REB : *irradiation, chimie de l'eau, nature des matériaux* et la *couplage galvanique* avec d'autres matériaux comme nous tentons de le schématiser en figure 1.41 où les principaux facteurs sont symbolisés par des cercles et les paramètres d'intérêt pour l'étude expérimentale sont symbolisés par des rectangles.

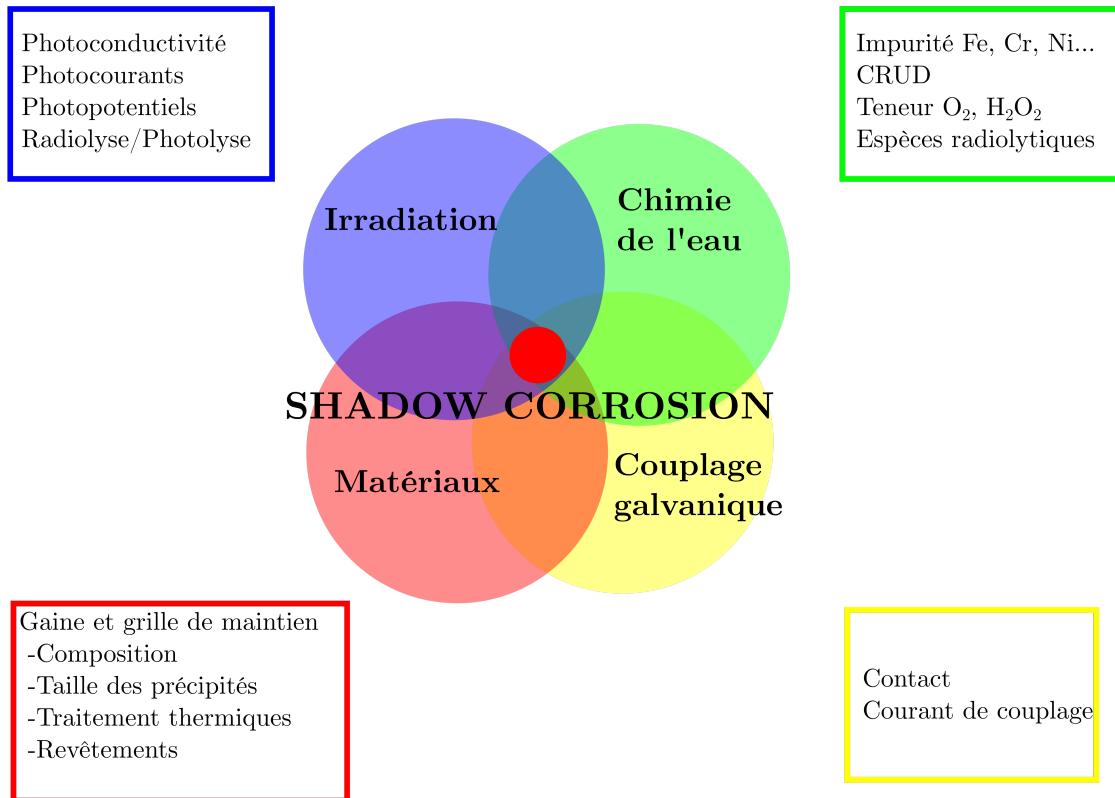


FIGURE 1.41 – Principaux facteurs d'influence de la Shadow Corrosion et les paramètres d'intérêt pour son étude expérimentale.

Comme vu plus haut, l'irradiation que subissent les matériaux englobe des rayonnements électromagnétiques allant des UV aux rayonnements γ ainsi que le rayonnement neutronique. Ces rayonnements peuvent impacter le transport ionique ainsi que le transport électronique dans les oxydes formés sur les gaines de confinement et les grilles de maintien. La principale conséquence de l'irradiation est selon nous la perturbation de l'équilibre qui s'établit entre le transport ionique et le transport électronique afin d'assurer l'électroneutralité dans la couche de zirconium.

Etudier l'impact du rayonnement neutronique et du rayonnement γ nécessite des moyens expérimentaux conséquents. En revanche, l'illumination avec de la lumière UV semble être un moyen plus accessible permettant de tenter de simuler une partie de l'effet de l'irradiation, à condition de disposer d'un flux non négligeable de photons y compris pour ceux ayant une énergie supérieure au gap de la zirconium monoclinique soit 5 eV.

Nous avons également vu que la radiolyse de l'eau crée des espèces radicalaires ayant un pouvoir oxydant élevé. La recombinaison de ces espèces produit principalement du peroxyde d'hydrogène, qui augmente le pouvoir oxydant de l'électrolyte et peut potentiellement entraîner une dissolution partielle de la zirconium. Des injections en continu de peroxyde d'hydrogène dans l'électrolyte pourront permettre de simuler l'effet chimique de la radiolyse.

Les éléments fer, nickel et chrome, provenant de la dissolution des phases intermétal-

liques peuvent doper la couche de zircone et ainsi modifier le comportement électrochimique global des alliages Zy2. De plus, ces mêmes éléments peuvent être présents dans l'électrolyte et sont susceptibles de modifier le comportement électrochimique global du Zy2 et de l'Inconel 718. Même si le lien entre la présence de cations dans l'électrolyte et l'accélération de la corrosion des alliages de zirconium n'est pas clairement établi, il sera possible de modifier la chimie de l'électrolyte pour examiner l'influence de ces cations sur le comportement électrochimique des alliages.

Les méthodes électrochimiques classiques semblent bien être adaptées à l'étude des comportements électrochimiques des matériaux dans le cadre du mécanisme de couplage galvanique proposé par LYSELL et al. [54] et également modélisé par BUTTIN [80]. Nous nous axerons sur trois techniques : suivi du potentiels électrochimiques, suivi de courants de couplages et tracés de courbes de polarisation. Ces techniques seront présentées dans le chapitre 2.

La technique de caractérisation photoélectrochimique (PEC) est moins communément utilisée mais est performante pour suivre les modifications subies par la couche d'oxydation en fonction des conditions expérimentales. Afin de pouvoir réaliser des photocaractéristiques en énergie et/ou en potentiel à la température d'un réacteur à eau bouillante, soit 280 °C, il a été nécessaire de développer une cellule électrochimique spécifique. Les étapes de conception, développement et de validation de l'installation développée seront décrites au chapitre 3. Le chapitre 4 sera axé sur la présentations et la discussion des résultats de notre étude.

Références

- [1] IAEA, *Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 1993.
- [2] IAEA, *Water side corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*. Vienna : IAEA, 1998.
- [3] P. PRADEL, *Les combustible nucléaire*. Paris : CEA Saclay et Groupe Moniteur, 2008.
- [4] USNRC. « Power Reactors. »adresse : <http://www.nrc.gov>.
- [5] R. ADAMSON, B. COX, F. GARZAROLLI, A. STRASSER, P. RUDLING et G. WIKMARK, « Corrosion of Zirconium Alloys, » in *ZIRAT-7 SPECIAL TOPICS REPORT*, Advanced Nuclear Technology International, 2002.
- [6] P. COPPOLANI, *La Chaudière des réacteurs à eau sous pression*, P. COPPOLANI, éd. EDP Sciences, 2004.
- [7] D. L. DOUGLASS, *The Metallurgy of Zirconium*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 1971.
- [8] P. BARBERIS, N. DUPIN, A. PASTUREL et J. M. GRANGE, « Microstructure and Phase Control in Zr-Fe-Cr-Ni Alloys : Thermodynamic and Kinetic Aspects, » *Journal of AS*, t. 2, n° 5, p. 129-156, 2005.

- [9] B. COX, *Zirconium Alloy Corrosion*. John Wiley and Sons, 2011, 893 p.
- [10] X. ZHAO et D. VANDERBILT, « Phonons and lattice dielectric properties of zirconia, » *Physical Review B*, t. 65, n° 7, p. 75 105, 2002.
- [11] R. BENABOUD, P. BOUVIER, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS et A. GALERIE, « Comparative study and imaging by PhotoElectroChemical techniques of oxide films thermally grown on zirconium and Zircaloy-4, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 360, n° 2, p. 151-158, 2007.
- [12] S. R. MORRISON, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York : Plenum Press, 1980.
- [13] D. R. LIDE, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, D. R. LIDE, éd. Boca Raton, FL : CRC Press, 2003.
- [14] A. J. BARD et L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2^e éd. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [15] R. ADAMSON, F. GARZAROLLI, B. COX, A. STRASSER et P. RUDLING, « Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, » in *ZIRAT-12 SPECIAL TOPIC REPORT*, Advanced Nuclear Technology International, 2007.
- [16] B. COX, « Effects of irradiation on the oxidation of zirconium alloys in high temperature aqueous environments, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 28, n° 1, p. 1-47, 1968.
- [17] C. WAGNER, « Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, » *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. B21, p. 25, 1933.
- [18] Y. DALI, « Etude expérimentale de l'oxydation des alliages de zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes, » Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2007.
- [19] W. SMELTZER, R. HAERING et J. KIRKALDY, « Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen, » *Acta Metallurgica*, t. 9, n° 9, p. 880-885, 1961.
- [20] G. A. ELOFF, C. J. GREYLING et P. E. VILJOEN, « The role of space charge in the oxidation of Zircaloy-4 between 350 and 450°C in air, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 199, n° 3, p. 285-288, 1991.
- [21] A. FROMHOLD, *Theory of metal oxidation, Vol.2. Space charge*. Amsterdam : North-Holland Publishing Co, 1980.
- [22] B. COX, « Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 336, p. 331-368, 2005.
- [23] E. GARCIA et G. BÉRANGER, « Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in steam. The influence of metallurgical structure, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 273, n° 2, p. 221-227, 1999.
- [24] J. VERMOYAL, A. HAMMOU, L. DESSEMOND et A. FRICHET, « Electrical characterization of waterside corrosion films formed on ZrNb(1%)O(0.13%), » *Electrochimica Acta*, t. 47, n° 17, p. 2679-2695, 2002.
- [25] B. COX, « Rate controlling processes during the pre-transition oxidation of zirconium alloys, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 31, n° 1, p. 48-66, 1969.
- [26] U. BROSSMANN, R. WÜRSCHUM, U. SÖDERVALL et H.-E. SCHAEFER, « Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO₂, » *Journal of Applied Physics*, t. 85, n° 11, p. 7646, 1999.

- [27] G. SUNDELL, M. THUVANDER et H.-O. ANDRÉN, « Enrichment of Fe and Ni at metal and oxide grain boundaries in corroded Zircaloy-2, » *Corrosion Science*, t. 65, p. 10-12, 2012.
- [28] P. J. SHIRVINGTON et B. COX, « A study of charge transport processes during the oxidation of zirconium alloys, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 35, n° 2, p. 211-222, 1970.
- [29] H. GERISCHER, « Semiconductor electrodes and their interaction with light, » in *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactor*, M. SCHIAVELLO, éd., Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1985, p. 39-106.
- [30] IAEA, *Optimization of Water Chemistry to Ensure Reliable Water Reactor Fuel Performance at High Burnup and in Ageing Plant*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2011.
- [31] K. EDSINGER, « Enhanced Spacer Shadow Corrosion (ESSC) of BWR Fuel at Kernkraftwerk Leibstadt (KKL), » EPRI, Palo Alto, CA and Kernkraftwerk Leibstadt AG, Leibstadt Switzerland, 2004.
- [32] P. VIZCAINO, A. BANCHIK et J. ABRIATA, « Synchrotron X-ray diffraction evidences of the amorphization/dissolution of the second phase particles (SPPs) in neutron irradiated Zircaloy-4, » *Materials Letters*, t. 62, n° 3, p. 491-493, 2008.
- [33] F. GARZAROLLI, H. RUHMANN et L. VAN SWAM, « Alternative Zr Alloys with Irradiation Resistant Precipitates for High Burnup BWR Application, » in *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium*, 2002.
- [34] N. BÉRARD, A. CHEVARIER, N. MONCOFFRE, H. JAFFREÉZIC, E. BALANZAT et H. CATALETTE, « Zirconium oxidation under high-energy heavy-ion irradiation, » *Journal of Applied Physics*, t. 97, n° 8, p. 083528, 2005.
- [35] D. SIMEONE, J. L. BECHADE, D. GOSSET, A. CHEVARIER, P. DANIEL, H. PILLIAIRE et G. BALDINOZZI, « Investigation on the zirconia phase transition under irradiation, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 281, n° 2-3, p. 171-181, 2000.
- [36] D. SIMEONE, D. GOSSET, J. L. BECHADE et A. CHEVARIER, « Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 300, n° 1, p. 27-38, 2002.
- [37] T. SHIKAMA et G. P. PELLS, « A comparison of the effects of neutron and other irradiation sources on the dynamic property changes of ceramic insulators, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 212-215, p. 80-89, 1994.
- [38] M. M. R. HOWLADER, C. KINOSHITA, K. SHIIYAMA, M. KUTSUWADA et M. INAGAKI, « In situ measurement of electrical conductivity of Zircaloy oxides and their formation mechanism under electron irradiation, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 265, n° 1-2, p. 100-107, 1999.
- [39] R. COWAN, W. RÜHLE et S. HETTIARACHCHI, « Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry, » in *LCC7 SPECIAL TOPIC REPORT*, Advanced Nuclear Technology International, 2011.
- [40] V. TRUPIN-WASSELIN, « Processus primaires en chimie sous rayonnement Influence du Transfert d'Energie Linéique sur la radiolyse de l'eau, » Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2000.
- [41] G. AUCLAIR, « Détermination des rendements radiolytiques primaires alpha en milieu alcalin, » Thèse de doctorat, Université PARIS 6, 2001.

- [42] IAEA, *Influence of water chemistry on fuel cladding behaviour*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 1997.
- [43] Y. NISHINO, M. ENDO, E. IBE et T. YASUDA, « Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloys in 288°C pure water under gamma-ray irradiation, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 248, p. 292-298, 1997.
- [44] B. COX et V. FIDLERIS, « Enhanced Low-Temperature Oxidation of Zirconium Alloys Under Irradiation, » in *Zirconium in the Nuclear Industry : Eighth International Symposium*, ASTM International, 1989.
- [45] B. COX, « Low temperature oxidation of Zircaloy-2 in water, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 25, n° 3, p. 310-321, 1968.
- [46] J. S. F. CHEN et R. B. ADAMSON, « Observations of Shadow Phenomena on Zirconium Alloys, » in *International Topical Meeting LWR Fuel Perform*, West Palm Beach, Florida, 1994, p. 309-317.
- [47] F. GARZAROLLI, R. ADAMSON, P. RUDLING et A. STRASSER, « BWR Fuel Channel Distortion, » in *IZNA-11 SPECIAL TOPIC REPORT*, Advanced Nuclear Technology International, 2011.
- [48] J. BISCHOFF, « Shadow Corrosion and ESSC Review, » Areva, FD1200866, 2012.
- [49] A. B. JOHNSON, J. E. L. SURF et R. A. PROEBSTLE, « Study of the Zr Alloy Corrosion Parameters in the ATR, » in *Zirconium in Nuclear Application*, ASTM International, 1974.
- [50] F. W. TROWSE, R. SUMERLING et A. GARLICK, « Nodular Corrosion of Zircaloy-2 and Some Other Zirconium Alloys in Steam Generating Heavy Water Reactors and Related Environments, » in *Zirconium in Nuclear Industry*, ASTM International, 1977.
- [51] A. C. NYSTRAND et A. LASSING, « Shadow corrosion testing in the INCA facility in the Studsvik R2 reactor, » IAEA, IAEA-TECDOC-1128, 1999.
- [52] A. R. CHÂTELAIN, « Enhanced Corrosion of Zirconium-Base Alloys in proximity to Other Metals : The Shadow Effect, » Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [53] B. ANDERSSON, M. LIMBÄCK, G. WIKMARK, E. HAUSO, T. JOHNSEN, R. G. BALLINGER et A. C. NYSTRAND, « Test Reactor Studies of the Shadow Corrosion Phenomenon, » in *Zirconium in the Nuclear Industry : Thirteenth International Symposium*, ASTM International, 2002.
- [54] G. LYSELL, A.-C. NYSTRAND et M. ULLBERG, « Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy, » in *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourteenth International Symposium*, ASTM International, 2004.
- [55] N. RAMASUBRAMANIAN, « Shadow Corrosion, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 328, n° 2-3, p. 249-252, 2004.
- [56] D. SAFFRÉ, « Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température et de TEL. Capture de HO• par les ions Br-, » Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2011.
- [57] Y.-J. KIM, R. REBAK, Y.-P. LIN, D. LUTZ, D. CRAWFORD, A. KUCUK et B. CHENG, « Photoelectrochemical Investigation of Radiation-Enhanced Shadow Corrosion Phenomenon, » *Journal of ASTM International*, t. 7, p. 18, 2010.

- [58] R. MEMMING, *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [59] F. ATMANI, Y. WOUTERS, A. GALERIE, J.-P. PETIT, Y. DALI, M. TUPIN et P. BOSSIS, « Imaging by Photoelectrochemical Techniques of Laves-Phases gamma-Zr(Fe,Cr)2 Thermally Oxidized on Zircaloy-4, » *Materials Science Forum*, t. 595-598, p. 571-579, 2008.
- [60] A. LOUCIF, J.-P. PETIT et Y. WOUTERS, « Semiconducting behavior and bandgap energies of oxide films grown on alloy 600 under PWR simulated primary water conditions with different dissolved hydrogen contents, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 443, n° 1-3, p. 222-229, 2013.
- [61] L. MARCHETTI, « Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu acqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes., » Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [62] E. BECQUEREL, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, » *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, t. 9, p. 561-567, 1839.
- [63] H. GERISCHER, « Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 113, n° 11, p. 1174-1182, 1966.
- [64] A. W. COPELAND, O. D. BLACK et A. B. GARRETT, « The Photovoltaic Effect., » *Chemical Reviews*, t. 31, n° 1, p. 177-226, 1942.
- [65] U. STIMMING, « Photoelectrochemical studies of passive films, » *Electrochimica Acta*, t. 31, n° 4, p. 415-429, 1986.
- [66] A. FUJISHIMA et K. HONDA, « Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, » *Nature*, t. 238, n° 5358, p. 37-38, 1972.
- [67] M. GRÄTZEL, « Photoelectrochemical cell, » *Nature*, t. 414, n° 6861, p. 338-344, 2001.
- [68] M. K. CARPENTER, « Photoelectrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 136, n° 4, p. 1022, 1989.
- [69] C. SUNSERI, S. PIAZZA et F. DI QUARTO, « A Photoelectrochemical Study of Passivating Layers on Nickel, » *Materials Science Forum*, t. 185-188, p. 435-446, 1995.
- [70] G. BOSCHLOO et A. HAGFELDT, « Spectroelectrochemistry of Nanostructured NiO, » *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 105, n° 15, p. 3039-3044, 2001.
- [71] P. MARCUS et F. MANSFIELD, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2006.
- [72] A. J. BARD et M. STRATMANN, *Fundamentals of Semiconductors Electrochemistry and Photoelectrochemistry*. Wiley-VCH, 2002.
- [73] N. SATO, *Electrochemistry at Metal and Semiconductors Electrodes*. Amsterdam : Elsevier Science, 1998.
- [74] J.-F. MARUCCO, *Chimie des solides*. Paris : EDP Sciences, 2006.
- [75] H. FINKLEA, « Photoelectrochemistry : Introductory concepts, » *Journal of Chemical Education*, t. 60, n° 4, p. 325, 1983.
- [76] W. PLIETH, *Electrochemistry for Materials Science*. Amsterdam : Elsevier, 2008.
- [77] W. W. GÄRTNER, « Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors, » *Physical Review*, t. 116, n° 1, p. 84-87, 1959.

- [78] M. BUTLER, « Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃, » *Journal of Applied Physics*, t. 48, n° 5, p. 1914, 1977.
- [79] M. BOJINOV, P. KINNUNEN, T. LAITINEN, K. MÄKELÄ, T. SAARIO et P. SIRKIÄ, « Photocurrent response of the passive film on iron in a high-temperature aqueous electrolyte, » *Electrochemistry Communications*, t. 4, p. 222-226, 2002.
- [80] P. BUTTIN, « Modélisation de la corrosion des alliages de zirconium par l'eau : application aux éléments de combustible nucléaire, » Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire

2.1	Introduction	59
2.2	Matériaux étudiés	60
2.3	Simulation de l'environnement REB	62
2.4	Oxydation des matériaux en micro-autoclave statique	63
2.5	Mesures des prises de masse	64
2.6	Méthodes électrochimiques	65
2.7	Remarques de conclusion	71
	Références	71

2.1 Introduction

Les principales caractéristiques des matériaux, sélectionnés pour l'étude du phénomène de Shadow Corrosion, sont décrites dans un premier temps. Dans un second temps, les conditions d'oxydation en micro-autoclave sont détaillées avec au préalable une description de la manière dont a été simulé l'environnement REB en termes de température, pression et chimie. Les limitations liées à l'utilisation des micro-autoclaves sont également abordées. Enfin, les méthodes électrochimiques classiques utilisées dans ce travail sont présentées avec quelques précisions sur les difficultés de mesure liées à l'utilisation de cellules électrochimiques métalliques. La technique de mesure en photoélectrochimie sera abordée au chapitre 3.

2.2 Matériaux étudiés

Le chapitre 1 a montré que le principal alliage utilisé pour les gaines de confinement est l'alliage *Zircaloy-2* alors que le principal alliage utilisé pour les grilles de maintien est l'alliage *Inconel 718*. L'ensemble de nos travaux expérimentaux a été réalisé avec ces alliages fournis par Cezus pour le *Zircaloy-2* et Goodfellow pour l'*Inconel 718*, respectivement. Dans la suite, ces deux alliages sont dénommés *Zy2* et *Inc718*.

Les deux alliages sont fournis sous forme de tôle industrielle ayant une épaisseur de 2.96 mm et de 1 mm pour *Zy2* et *Inc718*, respectivement. Les compositions chimiques nominales de ces deux alliages sont données dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Ref.	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	O (ppm)	Si (ppm)	C (ppm)
Cezus								
810393	Bal.	1.32	0.169	0.108	0.055	1170	107	157

TABLEAU 2.1 – Composition chimique de l'alliage *Zy2* exprimée en pourcentage massique sauf indication contraire.

Ref.	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti
Goodfellow						
LS412242MKS	53	19	19	5	3	1

TABLEAU 2.2 – Composition chimique de l'alliage *Inc718* exprimée en pourcentage massique.

Les différents échantillons de l'étude ont été prélevés sur ces tôles industrielles par une découpe fil. L'état de surface initial des échantillons a consisté en un polissage au papier abrasif de grade P1200.

La figure 2.1a montre la microstructure de l'alliage *Zy2* observée au microscope optique en lumière polarisée. La taille de grain est d'environ une dizaine de microns. Les précipités sont distribués de manière homogène aux joints de grains et dans les grains comme on peut le constater sur le cliché MET de la figure 2.1b. La taille moyenne des précipités est de 150 nm.

Les échantillons *Inc718* ont été traités thermiquement sous air afin de simuler le procédé de conditionnement des grilles de maintien avant leur mise en réacteur. Le traitement thermique effectué est schématisé en figure 2.2. L'oxyde formé lors du traitement thermique est ensuite éliminé par polissage au papier abrasif de grade P1200.

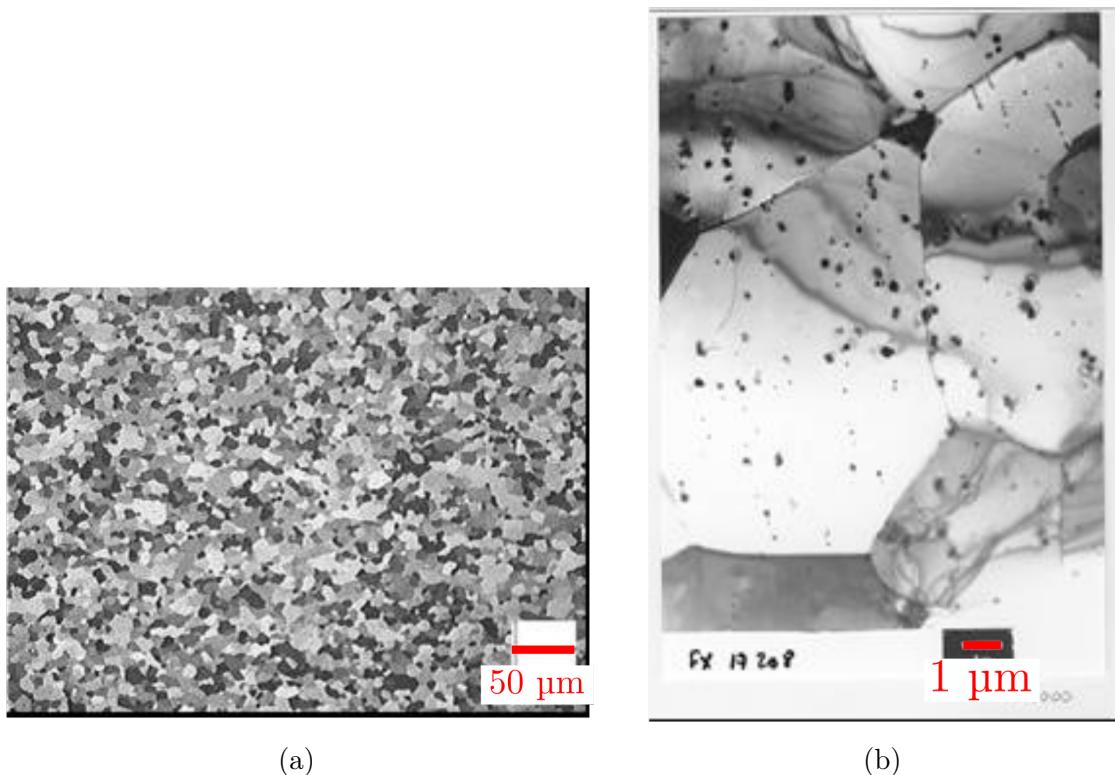


FIGURE 2.1 – Microstructure de l'alliage Zy2 : a) cliché optique en lumière polarisée (X200), b) cliché MET [1].

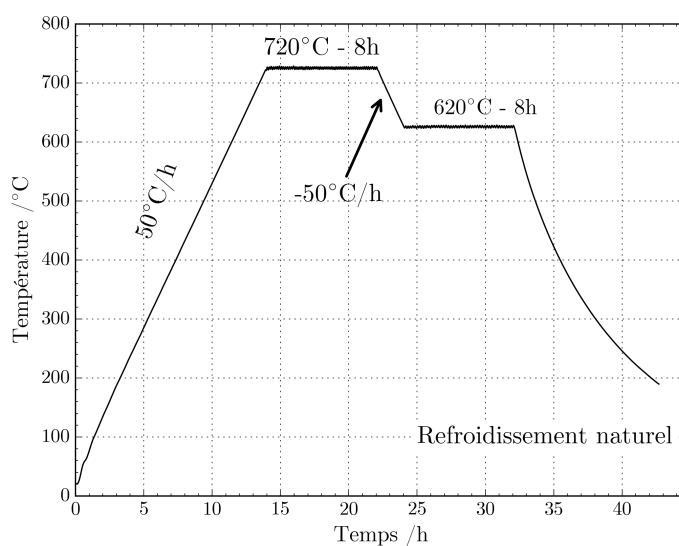


FIGURE 2.2 – Traitement thermique appliqué aux échantillon de Inc718 pour simuler le procédé de conditionnement des grilles de maintien avant leur mise en réacteur.

Trois géométries d'échantillons ont été utilisées, *coupon rectangulaire*, *disque* et *anneau*, dont les représentations schématiques sont fournies en figure 2.3. Les coupons rectangulaires ont seulement été utilisés en micro-autoclaves. En effet, cette géométrie est adaptée à la géométrie longiligne des micro-autoclave (§2.4) et facilite la prise de contact pour les mesures électrochimiques (§2.6) grâce à la queue de contact en extrémité. Les géométries disque

et anneau ont été utilisées dans la cellule électrochimique haute température développée dans le cadre du présent travail de thèse. Le détail lié au choix de ces géométries seront abordés au chapitre 3.

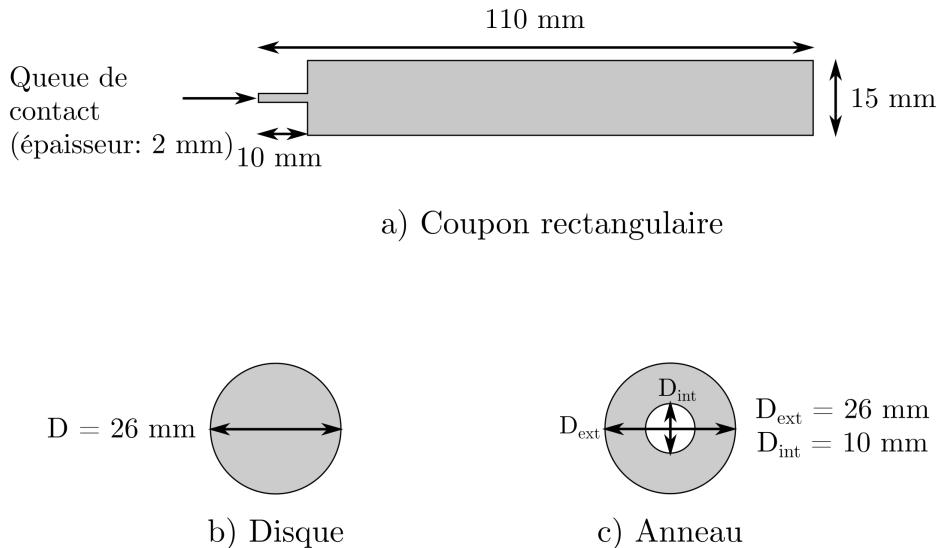


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la géométrie des échantillons : a) coupon rectangulaire, b) disque, c) anneau.

2.3 Simulation de l'environnement REB

Le tableau 1.1 du chapitre 1 montre que la température d'un réacteur à eau bouillante varie entre 272 et 278 °C à l'entrée et entre 280 et 300 °C à la sortie pour une pression comprise entre 70 et 80 bars. De plus, les réacteurs à eau bouillante sont des réacteurs diphasiques avec la présence de vapeur d'eau générée directement au niveau des gaines de confinement du combustible.

Le contrôle de l'ébullition au niveau des échantillons lors d'essais de corrosion en laboratoire n'est pas simple à obtenir. De plus, la présence d'ébullition ne facilite pas les mesures électrochimiques puisque les bulles de vapeur masquent une partie de la surface de l'échantillon et rendent difficile la normalisation des courants mesurés par rapport à la surface exposée.

Afin de s'affranchir de ces potentiels problèmes expérimentaux liés à la présence de phase vapeur, il a été décidé de travailler en milieu monophasique. Par conséquent, le milieu REB a été simulé en fixant la température à sa valeur basse de sortie, soit 280 °C, sous une pression de 80 bar.

L'électrolyte utilisé ici pour simuler le milieu REB est de l'eau ultra-pure dans laquelle on peut faire varier la teneur en oxygène dissous ainsi que la concentration en autres composés chimiques. La manière dont la teneur en oxygène dissous a été contrôlée finement

sera abordée au chapitre 3. Le détail des compositions chimiques des électrolytes utilisées pour nos expériences sera donné au cours de l'exposé des résultats au chapitre 4.

Il convient de rappeler ici que l'eau ultra-pure présente une faible conductivité de l'ordre de $0.06 \mu\text{S cm}^{-1}$ à température ambiante et de $3 \mu\text{S cm}^{-1}$ à 280°C [2]. Cette conductivité limitée aura pour conséquence une chute ohmique élevée entre l'échantillon et la référence de potentiel dans la cellule électrochimique haute température.

2.4 Oxydation des matériaux en micro-autoclave statique

Les micro-autoclaves, en alliage de nickel A600, sont sous forme de tube avec un diamètre interne de 40 mm et une hauteur d'environ 230 mm. Ils sont préalablement aux expériences, passivés en eau ultra pure à 280°C afin de limiter par la suite la pollution de l'électrolyte par relâchement issus du contenant. Une représentation schématique d'un tel micro-autoclave est présentée en figure 2.4.

Ces micro-autoclaves sont équipés de passages étanches pour les fils assurant le contact électrique avec les coupons rectangulaires. Ils sont maintenus parallèles avec un support en PEEK, fourni par l'usineur *Micro2000*, spécifiquement conçu pour cette géométrie. La distance entre les deux coupons rectangulaires a été fixée à 10 mm. L'isolation électrique entre les différents fils de contact est assurée par des gaines thermo-rétractables en PTFE fourni par *REA*. Le contact entre les fils et la queue des coupons rectangulaires est assuré par une bague équipée d'une vis de serrage. La nature des matériaux des fils et des bagues est identique à celle des coupons rectangulaires pour lesquels ils assurent le contact électrique.

Le volume d'électrolyte à injecter a été calculé en tenant compte du changement de masse volumique de l'eau à 280°C . La hauteur d'immersion visée pour les coupons rectangulaires était d'environ 90 mm, a été systématiquement vérifiée après exposition. Cette hauteur d'immersion permet de garder les points de contact électrique dans un ciel d'argon. La pression initiale d'argon, avant la mise en chauffe, a été fixée à 10 bar permettant d'atteindre environ 80 bar lorsque la température atteint 280°C .

L'homogénéité thermique du four permettant de chauffer les micro-autoclaves n'étant pas parfaite, les micro-autoclaves n'étaient pas tous strictement à la même température. Typiquement, le micro-autoclave le plus froid est à environ 275°C alors que le plus chaud est à environ 285°C lorsque la température visée est de 280°C

Le contrôle fin de la concentration en oxygène dissous en micro-autoclave statique n'est pas possible à obtenir. Par conséquent, les électrolytes ont été systématiquement désaérés pendant 1 h avant d'être chargés dans les micro-autoclaves, il a été estimé que cette procédure conduisant à une teneur en oxygène dissous de moins de 10 ppb. De plus,

ce milieu désaéré permet d'utiliser le platine comme pseudo-référence de potentiel.

Des échantillons de géométrie disque et anneau ont également été placés au fond des micro-autoclaves sur des supports spécifiques en PEEK, pour servir d'échantillons de référence, c'est-à-dire n'ayant pas été galvaniquement couplé. Les disques ainsi que les anneaux ont par ailleurs une géométrie adaptée à la cellule électrochimique haute température, ce qui permettra leur caractérisation (photo-)électrochimique.

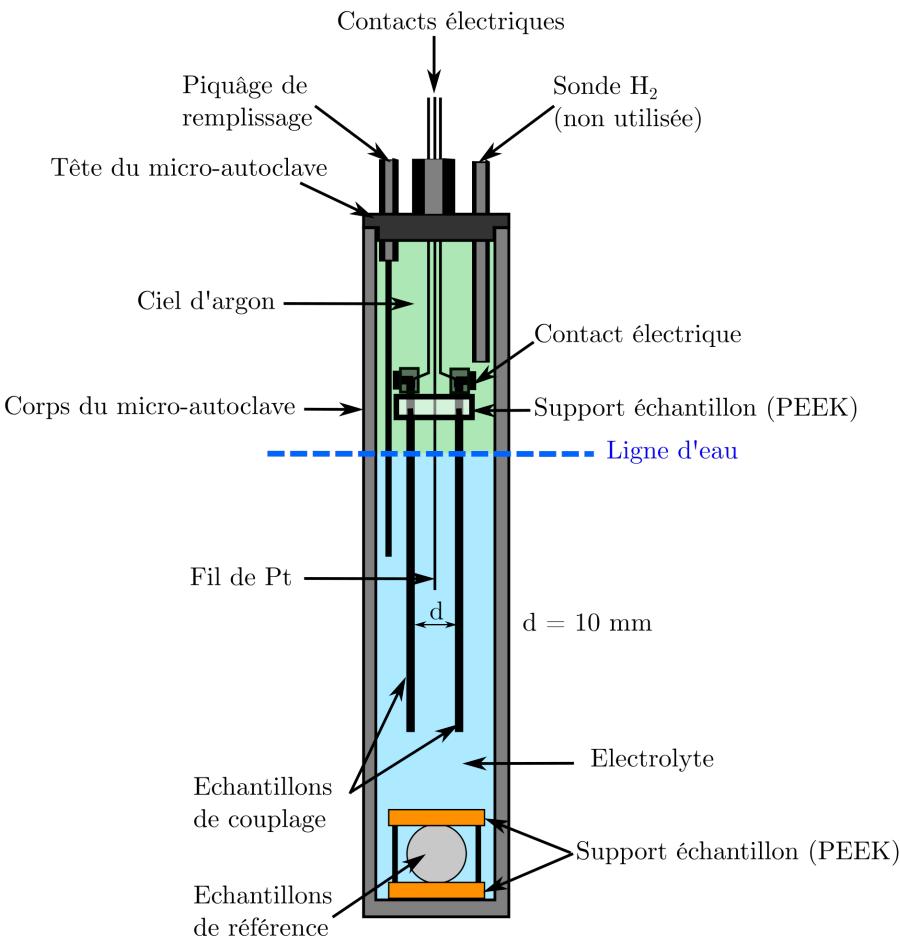


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du micro-autoclave instrumenté.

2.5 Mesures des prises de masse

Les variations de masses, Δm , liées à l'oxydation ont été déterminées par pesée des échantillons avant et après exposition en micro-autoclave avec une balance *Sartorius Cubis* ou une balance *Sartorius Secura*, ayant une résolution de 0.01 mg, en suivant le protocole de pesée en vigueur au Centre Technique du Creusot [3] : les échantillons sont pesés trois

fois de manière non consécutive. Si l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale est inférieure à 0.05 mg, les pesées sont considérées comme valides.

Les surfaces exposées ont été obtenues en mesurant trois fois les dimensions caractéristiques : hauteur, largeur, épaisseur dans le cas des coupons rectangulaires et diamètre, épaisseur dans le cas des disques et des anneaux. Les mesures sont effectuées avec un pied à coulisse numérique *Mitutoyo CD20MAX* ayant une résolution de 0.01 mm.

Les incertitudes sur les mesures de gains de masse par unité d'aire, $\Delta m/A$, ont été calculées en utilisant la méthode de propagation des erreurs [4, 5]. Pour les géométries d'échantillon et les conditions expérimentales choisies, les incertitudes typiquement obtenues variaient entre 0.2 et 1 mg dm⁻².

2.6 Méthodes électrochimiques

La mesure et le contrôle du couple potentiel/courant ont été effectués à l'aide de potentiostats du commerce branché sur une cellule à trois électrodes : *électrode de travail (WE)*, *électrode de référence (Ref)*, *contre-électrode (CE)*.

L'ensemble des mesures électrochimiques a été réalisé avec deux types de potentiostats : *Solartron 1287* et *Ametek PAR 4000*. Les deux appareils peuvent fonctionner en mode flottant, ce qui était absolument nécessaire, le corps métallique de la cellule électrochimique développée étant mis à la terre pour des raisons de sécurité des personnes.

2.6.1 Mode flottant d'un potentiostat

Les micro-autoclaves instrumentés ainsi que la cellule électrochimique haute température, développée ici, peuvent être considérés comme des cellules électrochimiques à corps métallique, ce dernier permettant de chauffer la cellule à 280 °C par le biais de colliers ou résistances chauffants. Par conséquent, les cellules de ce type doivent être mises à la terre pour des raisons de sécurité. Afin de pouvoir réaliser des mesures électrochimiques correctes dans ces conditions difficiles, il est nécessaire que le potentiostat soit équipé d'un mode flottant, dans lequel le circuit de mesure et de contrôle utilisent une masse interne dont le potentiel peut "flotter" par rapport à la terre du réseau électrique.

Ainsi en mode flottant, la borne contre-électrode du potentiostat peut être, si besoin est, connectée directement sur le corps de la cellule alors que l'électrode de travail est autorisée à "flotter" au potentiel contrôlé par le potentiostat par rapport à la référence de potentiel.

La figure 2.5 illustre les différences entre les modes de fonctionnement, flottant et non flottant, d'un potentiostat.

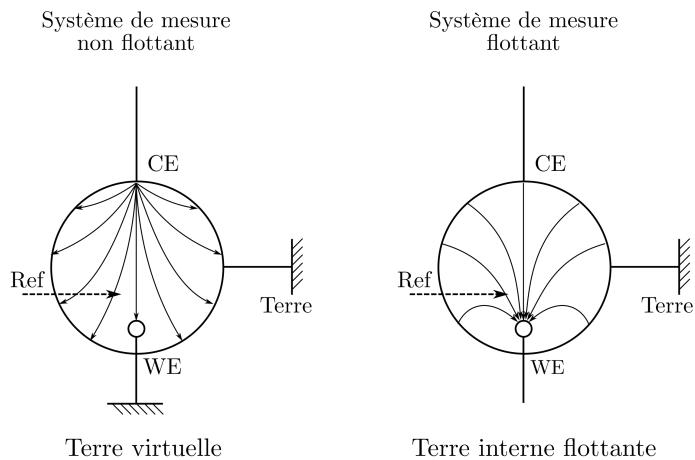


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des différences entre un système de contrôle/mesure non flottant et un système de contrôle/mesure flottant (d'après BARSOUKOV et al. [6]).

2.6.2 Suivis de potentiel électrochimique en circuit ouvert

La mesure du potentiel électrochimique en circuit ouvert, également appelé couramment potentiel d'abandon, potentiel à l'équilibre (U_{eq}) ou OCV, a été réalisée via un potentiostat par rapport à une électrode de référence comme illustré en figure 2.6.

Deux types d'électrode de référence ont été utilisés : fil de Pt et Ag/AgCl (KCl 0.05 mol L⁻¹) [7]. Le fil de Pt est une pseudo-référence et a été seulement utilisé dans les milieux désaérés des micro-autoclaves alors que l'électrode de référence Ag/AgCl [7] a été principalement utilisée dans la cellule électrochimique haute température (voir chapitre 3).

Il apparaît clairement que le potentiostat doit être équipé d'un mode flottant afin de mesurer correctement le potentiel électrochimique de l'électrode de travail (WE). Dans le cas où le potentiostat ne "flotte" pas, le potentiel mesuré est un potentiel mixte lié au couplage de l'électrode de travail (WE), virtuellement à la terre sur le potentiostat, avec le matériau métallique formant le corps de la cellule mis à la terre comme évoqué plus haut.

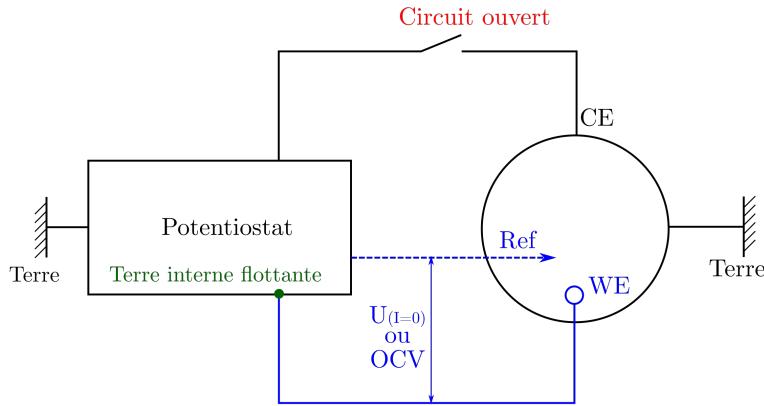


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique à trois électrodes pour la mesure du potentiel électrochimique.

2.6.3 Mesures des courbes de polarisation

La figure 2.7 présente le branchement d'un potentiostat sur une cellule électrochimique avec un montage classique à trois électrodes. Les courbes de polarisations ont été enregistrées en imposant un balayage en potentiel de -10 mV (+10 mV) vs OCV à +200 mV (-200 mV) vs OCV pour une polarisation anodique (cathodique). La vitesse de balayage a été fixée à 10 mV min^{-1} . Cette vitesse de balayage faible permet de limiter la contribution de la décharge de la double couche électrochimique à chaque incrément de potentiel [8-11]. De plus, elle est préconisée par le standard ASTM G5.

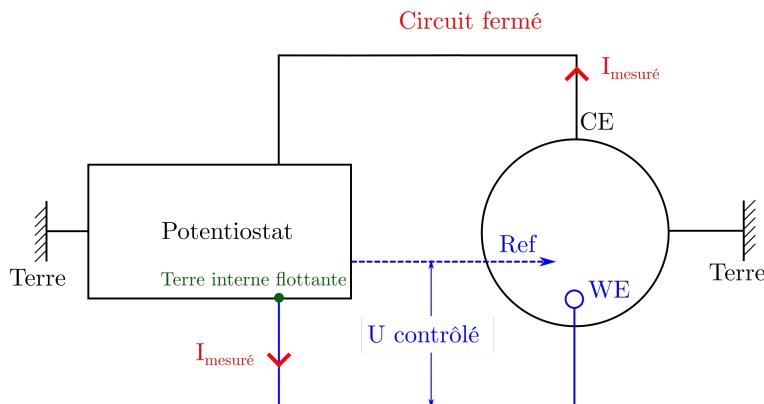


FIGURE 2.7 – Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique à trois électrodes pour la mesure des courbes de polarisation.

La relation entre le courant électrochimique et le potentiel appliqué à l'électrode est décrite par l'équation de *Butler-Volmer* pour une électrode métallique dont l'expression est donnée par l'équation 2.1 dans l'hypothèse d'un processus limitant de transfert de charge. j représente la densité de courant, j_0 représente la densité de courant d'échange, U représente le potentiel électrochimique appliqué par rapport à une référence, U_{eq} représente le potentiel électrochimique à l'équilibre mesuré par rapport à une référence, η représente la surtension, α_a et α_c représentent les coefficients de transfert anodique et cathodique, z représente le nombre d'électrons échangés, R est la constante universelle des gaz parfaits et F est la constante de Faraday.

L'équation 2.1 est valide si le système étudié est un système lent c'est-à-dire que la limitation par le transport de matière n'apparaît que pour des surtensions importantes [12, 13]. Les couches d'oxydes formées sur les alliages Zy2 et Inc718 sont des couches passives dont la principale fonction est de ralentir la réaction d'oxydation et par conséquent la condition de validité de l'équation 2.1 peut être considérée comme respectée.

$$\begin{aligned} j &= j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z(U - U_{eq})}{RT/F}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z(U - U_{eq})}{RT/F}\right) \right] \\ j &= j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z}{RT/F}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z}{RT/F}\eta\right) \right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

L'équation de *Butler-Volmer* est la plus souvent utilisées en représentation de Tafel où l'on porte le logarithme de la valeur absolue de la densité de courant en fonction de la surtension η comme illustré en figure 2.8.

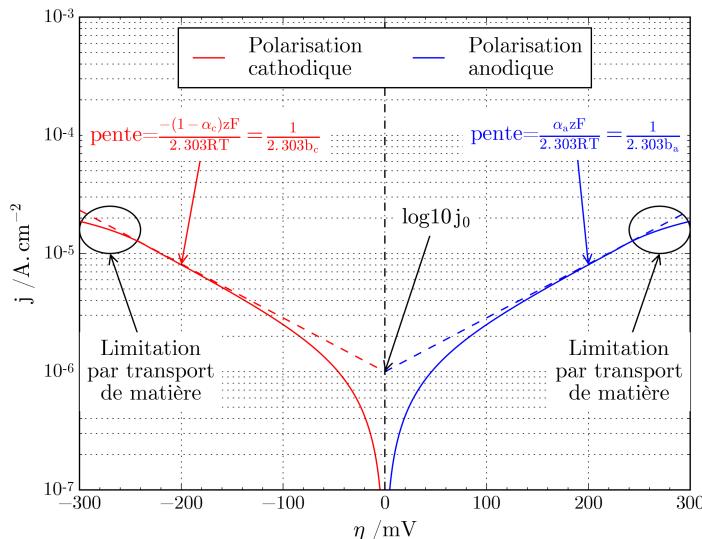


FIGURE 2.8 – Représentation de Tafel des branches anodiques et cathodiques du courant en fonction de la surtension η .

Dans ces conditions aux potentiels plus anodiques que le potentiel d'équilibre (ce qu'on

appelle la branche anodique) comme aux potentiels plus cathodiques (ce qu'on appelle la branche cathodique) on obtient deux droites de pentes b_a et b_c également appelées pentes de Tafel. Les pentes de Tafel sont liées aux coefficients de transfert par l'équation 2.2 avec $RT/F (=kT/e)$ valant 47.7 mV et 25.7 mV à 280 °C et 25 °C, respectivement.

$$b = \frac{kT}{e\alpha z} = \frac{RT}{F\alpha z} \quad (2.2)$$

En introduisant les pentes de Tafel, l'équation 2.1 peut être exprimée sous la forme de l'équation 2.3 :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \right] \quad (2.3)$$

Comme mentionné précédemment, la zone linéaire dans la représentation de Tafel n'apparaît seulement que si le système est lent. Dans la plupart des cas, la zone de linéarité est observée lorsque la surtension en unité de kT/e ($\left|\frac{\eta}{kT/e}\right|$) est comprise entre 1 et 5. A 280 °C, cela correspond à une surtension, $|\eta|$, comprise entre environ 48 mV et environ 240 mV.

Les mesures brutes des courbes de polarisation sont corrigées de la résistance d'électrolyte et normalisées à la surface géométrie exposée dans l'électrolyte. La densité de courant d'échange, j_0 , et la pente de Tafel, b , seront déterminés par régression linéaire avec la méthode des moindres carrés. Le coefficient de transfert de charge, α , en sera déduit avec l'équation 2.2. Il faut tout de même mentionner que l'obtention par régression linéaire de ces paramètres reste une approximation car les courbes réelles sont toujours plus bruitées et les limites de la zone de linéarité ne sont pas toujours aisées à déterminer.

Les courbes de polarisation permettent également de déterminer la densité de courant de couplage entre deux matériaux tels que Zy2 et Inc718. En effet, l'intersection de la branche anodique, du matériau en situation d'oxydation, et de la branche cathodique, du matériau en situation de réduction, définit la densité de courant de couplage. Cette dernière peut être également mesurée directement.

2.6.4 Mesures directes des courants de couplage

Ces mesures directes du courant de couplage ont été obtenues avec dispositif de résistance nulle plus communément appelé ZRA [14]. D'un point vue électronique, c'est un montage suiveur de courant [12]. La plupart des potentiostats modernes sont équipés d'un mode ZRA permettant ainsi de mesurer un courant de couplage entre deux matériaux considérés comme deux électrodes de travail (WE1 et WE2) dont une électrode devient l'anode et l'autre la cathode. De plus, il est possible de mesurer le potentiel mixte par rapport à une référence de potentiel.

La figure 2.9 présente le branchement d'un potentiostat sur une cellule électrochimique

avec deux électrodes de travail. Ces dernières sont branchées sur la masse interne flottante avec un ZRA disposé entre les deux points de branchement. Il faut noter que dans ce cas de figure, la contre-électrode n'est pas utilisée. Ce type de branchement est également utilisé pour mesurer le bruit electrochimique.

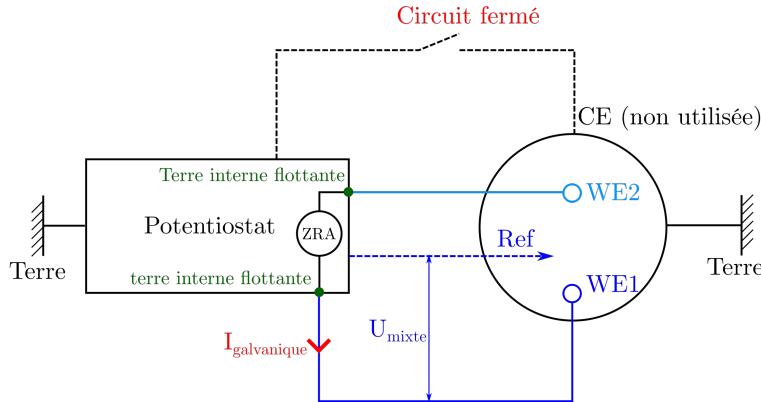


FIGURE 2.9 – Représentation schématique d'un potentiostat flottant branché sur une cellule électrochimique avec deux électrodes de travail pour la mesure du potentiel mixte et du courant de couplage.

L'équation 2.4 montre que la densité de courant de couplage, j_{gal} , a été obtenue en normalisant le courant de couplage, I_{gal} , à la surface géométrique de l'anode, S_a .

$$j_{gal} = \frac{I_{gal}}{S_a} \quad (2.4)$$

Cette densité de courant est une mesure directe pour un certain rapport de surface géométrique exposée dans l'électrolyte, r_s , entre la cathode (S_c) et l'anode (S_a). La densité de courant ainsi calculée ne peut pas être comparée directement à la valeur obtenue sur les courbes de polarisation. Comme déjà mentionné précédemment (§2.6.3), la densité de courant de couplage, obtenue à l'intersection des branches anodiques et cathodiques, correspond à un rapport de surface de 1. Par conséquent, il est nécessaire de corriger la mesure directe afin de se replacer dans la situation d'un rapport de surface de 1. La correction à appliquer consiste à diviser la mesure directe, j_{gal} , par le rapport de surface r_s comme illustré par l'équation 2.5.

$$j'_{gal} = \frac{j_{gal}}{r_s} \text{ avec } r_s = \frac{S_c}{S_a} \quad (2.5)$$

2.7 Remarques de conclusion

Les micro-autoclaves statiques instrumentés permettent de tester les alliages Zy2 et Inc718 dans un milieu REB simulé monophasique (sans ébullition), mais le contrôle fin de l'oxygène dissous n'est pas possible, ce qui impose de travailler avec des électrolytes désaérés.

Les méthodes electrochimiques permettent d'obtenir des paramètres liés au comportement electrochimique des alliages Zy2 et Inc718, et sont parfaitement adaptées pour l'étude du mécanisme de couplage galvanique, proposé entre autres par LYSELL et al. [15] (ch.1, §1.7.1), dans les conditions expérimentales des micro-autoclaves.

Néanmoins, l'impact de l'illumination UV ne peut être testé en micro-autoclave. Afin de s'affranchir de cette limitation, une nouvelle cellule electrochimique haute température a été développée permettant d'illuminer les échantillons. En plus de permettre d'appliquer les méthodes electrochimiques, évoquées dans ce chapitre, cette nouvelle cellule offrira la possibilité de réaliser des tests ou caractérisations photoélectrochimiques en lumière poly ou monochromatique.

Enfin, l'utilisation d'une boucle de contrôle de la chimie reliée à la cellule lèvera la limitation sur le contrôle fin de l'oxygène dissous dans le milieu REB simulé. La conception et développement et la validation de ce dispositif expérimental original font l'objet du prochain chapitre.

Références

- [1] P. GUERIN, « Out of pile characterization of current and future BWR materials, » Cezus Ugine, 2007.
- [2] IAEA, *Influence of water chemistry on fuel cladding behaviour*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 1997.
- [3] D. PERCHE, « Protocole de pesée, » Areva Centre Technique Le Creusot, 2015.
- [4] K. PROTASSOV, *Analyse statistique de données expérimentales*. Paris : EDP Sciences, 2002.
- [5] P. R. BEVINGTON et D. K. ROBINSON, *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*, 3^e éd. New York : McGraw Hill, 2003.
- [6] E. BARSOUKOV et J. R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*, 2^e éd. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [7] F. KING, M. G. BAILEY, C. F. CLARKE, B. M. IKEDA, C. D. LITKE et S. R. RYAN, « A high-temperature, high-pressure, silver-silver chloride reference electrode : a user's guide, » Energie Atomique du Canada, Pinawa, Manitoba, 1989.
- [8] D. TALBOT et T. JAMES, *Corrosion Science and Technology*. Boca Raton, FL : CRC Press, Inc., 1998.
- [9] P. ROBERGE, *Handbook of Corrosion Engineering*. Hightstown, N.J : McGraw Hill, 1999.

- [10] R. G. KELLY, J. R. SCULLY, D. W. SHOESMITH et R. G. BUCHHEIT, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 2003.
- [11] N. PEREZ, *Electrochemistry and Corrosion Science*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [12] A. J. BARD et L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2^e éd. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [13] J.-P. DIARD, B. LE GORREC et C. MONTELLA, *Cinétique électrochimique*. Paris : Hermann, 1996, 1–373.
- [14] C. GABRIELLI et H. TAKENOUTI, « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques dynamiques, » *Techniques de l'ingénieur Essais et expertise à la corrosion Techniques dynamiques*, t. TIB499DUO, cor811 2015.
- [15] G. LYSELL, A.-C. NYSTRAND et M. ULLBERG, « Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy, » in *Zirconium in the Nuclear Industry : Fourteenth International Symposium*, ASTM International, 2004.

Chapitre 3

(Photo-)électrochimie *in-situ* à haute température : conception, développement, validation de l'installation

Sommaire

3.1	Introduction	73
3.2	Source d'illumination	74
3.3	Caractérisations photoélectrochimiques	76
3.4	Cellule électrochimique	91
3.5	Cellule double hublot	96
3.6	Dispositif expérimental complet	98
3.7	Conclusions	102
	Références	106

3.1 Introduction

Ce troisième chapitre est consacré au premier axe de notre travail portant sur la conception et le développement d'une nouvelle cellule électrochimique permettant de réaliser des mesures (photo-)électrochimiques *in-situ* en environnement REB.

Le choix des sources d'illumination est présenté dans un premier temps ainsi que les deux manières d'illuminer les échantillons : *illumination continue* et *illumination modulée*.

Ensuite la technique de caractérisation photoélectrochimique est abordée après un bref rappel des principes de cette technique avec une présentation détaillée du montage expéri-

mental et des méthodes d'analyses des résultats. Dans cette partie, nous présenterons un travail original que nous avons mené pour estimer les incertitudes sur les largeurs de bande interdite déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants au modèle développé par J.P. Petit [1] au SIMaP pour des échantillons complexes.

Les différents éléments de la cellule électrochimique développée sont décrits dans un troisième temps ainsi que ceux d'une cellule complémentaire permettant de mesurer le flux de photons arrivant à la surface des échantillons.

La partie suivante de ce chapitre est dédiée à l'intégration des sources d'illumination ainsi que des deux cellules dans la boucle de contrôle de la chimie de l'électrolyte. Cette partie apporte une vision d'ensemble du dispositif expérimental en termes d'alignement des cellules et des sources, de gestion de la température et de contrôle de la teneur en oxygène dissous.

3.2 Source d'illumination

Il a été suggéré au chapitre 1 qu'une illumination UV pouvait être un moyen de simuler partiellement l'effet des irradiations en réacteur REB en s'affranchissant des contraintes de sécurité liées aux rayonnements plus intenses tels que les rayonnements γ ou les rayonnements neutroniques. De plus, les caractérisations photoélectrochimiques permettent d'étudier les couches d'oxydation en tirant parti des propriétés semiconductrices des oxydes. L'illumination peut donc être utilisée pour exciter fortement la couche d'oxyde mais également pour caractériser cette dernière. La figure 3.1 schématise les deux manières envisagées pour utiliser l'illumination : 1) illumination intense et continue, 2) illumination modulée.

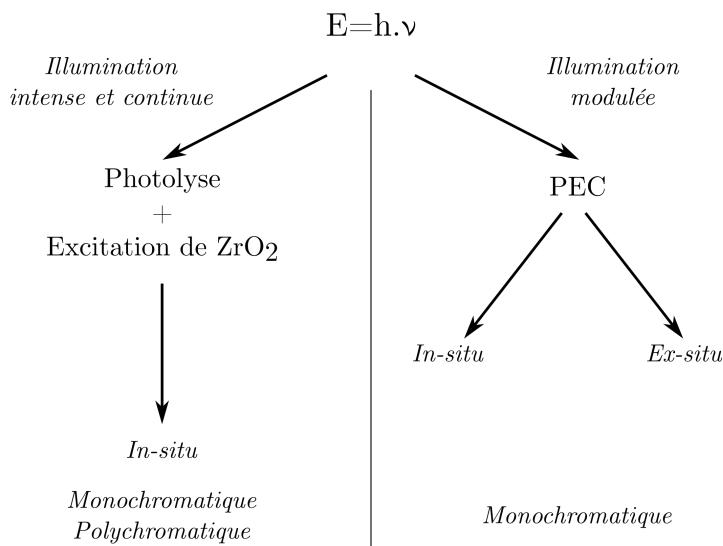


FIGURE 3.1 – Représentation schématique des intérêts de l'illumination.

L'illumination intense permet de quantifier les modifications du comportement électrochimique des oxydes formés sur les alliages Zy2 et Inc718 avec les méthodes électrochimiques classiques décrites au chapitre 2. Initialement, cette illumination intense dans le domaine des UV devait être assurée par un laser gaz pulsé (HeAg) fourni par *Laser2000* ayant une longueur d'onde de travail de 224 nm avec une puissance de pulse de 10 mW et un diamètre de faisceau de 3 mm pour une puissance moyenne d'environ $85 \mu\text{W cm}^{-2}$. L'énergie associée à cette longueur d'onde, soit 5.5 eV, est supérieure à la largeur de bande interdite de la zircone (5 eV). La photolyse de l'eau dans le volume est difficilement réalisable à cette longueur d'onde [2] mais une photolyse assistée en surface de l'oxyde de zirconium, par l'intermédiaire de trous photogénérés dans sa bande de valence, est envisageable [3, 4].

Cependant, les premiers essais d'illumination à 280°C ont montré que le laser pulsé n'était pas assez puissant pour engendrer de fortes modifications en termes de potentiel électrochimique, courant de couplage et courbes de polarisation. Ce laser pulsé a donc été remplacé par une lampe à vapeur de mercure 200W, *S2000*, équipée d'une fibre optique fournie par *OmniCure*. Cette lampe fournit une illumination polychromatique et la puissance annoncée, sur l'ensemble du spectre, est de 40 W cm^{-2} avec un diamètre de faisceau lumineux de 5 mm. La majeur partie du flux de photons correspond à quatre pics très intenses ayant des énergie de 2.8, 3.1, 3.4 et 3.9 eV comme le montre le spectre d'émission de la figure 3.2, c'est-à-dire à des énergies inférieures au gap de la zircone, mais supérieures aux gaps des oxydes minoritaires potentiellement présents dans la couche d'oxydation de Zy2 ou Inc718 [5].

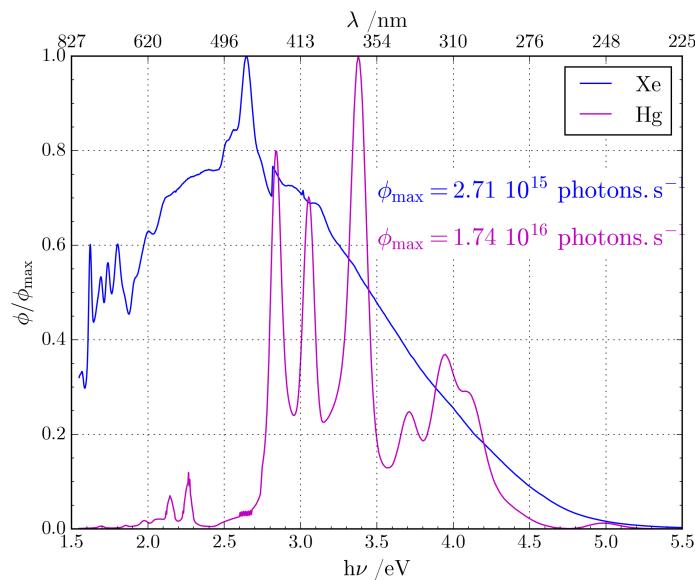


FIGURE 3.2 – Spectres des lampes Xe et Hg normalisés au flux de photon maximum.

Les caractérisations photoélectrochimiques ont été effectuées avec une source constituée d'une lampe xénon 150W, *Newport 6255*, couplée avec un monochromateur à réseaux, *Newport 74125*. Si le flux de photons moyen est environ 10 fois plus faible que celui fourni par la lampe à vapeur de mercure (figure 3.2), le spectre d'émission de la lampe xénon est

relativement "plat et continu" ce qui permet de minimiser l'erreur sur la monochromatique réelle lors de son passage à travers le monochromateur.

Dans la suite, la lampe xénon et la lampe à vapeur de mercure seront dénommées *lampe Xe* et *lampe Hg*, respectivement.

3.3 Caractérisations photoélectrochimiques

3.3.1 Principe

La méthode de caractérisation photoélectrochimique, appelée PEC, utilise les propriétés semiconductrices des couches d'oxyde (chapitre 1, §1.9). Elle consiste à étudier l'interaction des photons avec le matériau testé. L'illumination d'un semiconducteur de type *n* (*p*) en situation d'appauvrissement provoque l'apparition d'un photocourant anodique (cathodique). Pour mémoire, la génération du photocourant peut être schématisée par la figure 3.3.

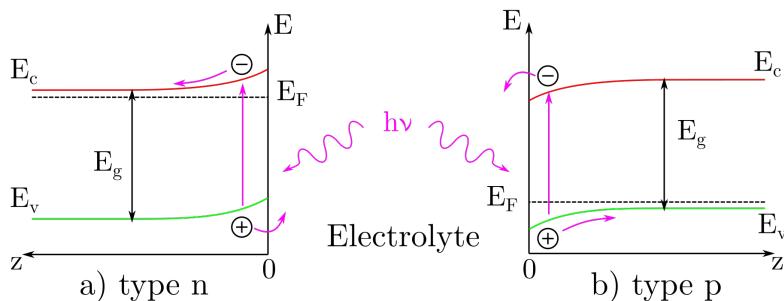


FIGURE 3.3 – Représentation schématique du mécanisme de génération du photocourant.

Le modèle simplifié de Gärtner-Butler montre que ce photocourant, pour un matériau donné, dépend principalement de deux paramètres : le potentiel appliqué et l'énergie des photons incidents. Les deux relations donnant la dépendance du photocourant en fonction de l'énergie des photons incidents et du potentiel sont rappelées en équations 3.1 et 3.2.

$$\left[\frac{I_{ph} \cdot h\nu}{\phi_0} \right]^{1/n} = K \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

$$I_{ph}^2 = C \cdot \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.2)$$

où K est une constante pour un matériau et un potentiel (U) donnés, C une constante pour un matériau et une énergie ($h\nu$) donnés, I_{ph} le photocourant mesuré (corrigé du flux de photons ϕ_0 c'est-à-dire proportionnel au rendement quantique), $h\nu$ est l'énergie des

photons incidents, E_g le gap du semiconducteur, U_{fb} le potentiel de bandes plates, U le potentiel appliqué, ϕ_0 le flux de photons incidents d'énergie $h\nu$.

3.3.2 Montage et protocole expérimental

Le montage utilisé pour les mesures photoélectrochimiques est un montage classique utilisant la technique de détection synchrone ou Lock-in [6]. Le dispositif expérimental est présenté de manière schématique sur la figure 3.4. La technique consiste à moduler le faisceau lumineux arrivant sur l'électrode de travail à l'aide d'un modulateur, dans notre cas un hacheur mécanique *modèle 197* fourni par Ametek, dont la fréquence de modulation a été fixée à 15 Hz. Le couplage de la lampe xénon 150W au monochromateur permet d'obtenir une fenêtre d'énergie de photons de largeur d'environ 3 nm autour d'une valeur moyenne ajustable au nanomètre près. Il est possible de réduire la largeur de cette fenêtre en réduisant la largeur des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur, mais au détriment de l'intensité du flux de photons en sortie du monochromateur.

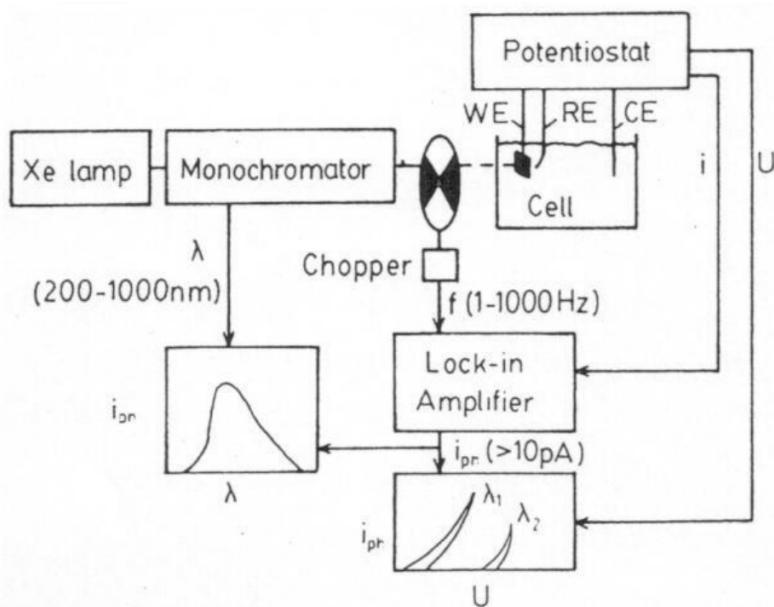


FIGURE 3.4 – Représentation schématique du montage de photoélectrochimie (d'après STIMMING [6]).

La modulation de l'intensité du faisceau lumineux illuminant l'échantillon provoque des variations de photocourant à la même fréquence. La mesure de l'amplitude de ces variations et de leur déphasage par rapport au signal de référence de modulation délivré par le hacheur, est réalisée par le biais d'une détection synchrone *Stanford Research SR830*, dont le signal d'entrée est relié à la sortie courant non filtrée du potentiostat *PAR 4000*. Cette procédure permet de séparer le photocourant du bruit et du courant électrochimique global même si ces derniers sont très importants et le photocourant faible.

L'ensemble de l'installation est piloté depuis un ordinateur par le biais d'un programme spécifique développé au laboratoire SIMaP. Un "spectre de lampe" est réalisé avant

chaque série de mesures afin de connaître le flux de photons à chaque énergie arrivant sur l'échantillon. Une photodiode silicium calibrée associée à un mesureur de puissance, *Newport 918D-UV-OD3R* est utilisé pour cela.

Afin d'obtenir un photocourant proportionnel au rendement quantique, I_{ph}^* , le photocourant brut tel que mesuré, I_{ph} , est corrigé du flux de photons normalisé à sa valeur maximale, ϕ_N (équation 3.3). Le photocourant corrigé, I_{ph}^* , est proportionnel au rendement quantique.

$$I_{ph}^*(h\nu) = \frac{I_{ph}(h\nu)}{\phi_N(h\nu)} \quad (3.3)$$

3.3.3 Analyse des photocourants

Dans le but de perturber le moins possible les échantillons testés, la majorité des caractérisations photoélectrochimique ont été réalisées au potentiel d'abandon. L'analyse des résultats a donc été centrée sur des photocaractéristiques en énergie ou spectres en énergie de photocourant. Deux méthodes d'analyse des résultats étaient disponibles : *analyse classique par transformée linéaire* et *analyse avec l'approche recemment développée au SIMaP* [1].

3.3.3.1 Analyse par transformée linéaire

Les photocaractéristiques en énergie peuvent être exploitées en utilisant le modèle simplifié de Gärtner-Butler (§3.3.1). Cependant, dans le cas où la réponse en photocourant regroupe les contributions de plusieurs phases semiconductrices, ce mode d'analyse ne permet pas d'obtenir de manière précise les paramètres K et E_g des différentes phases.

En effet, la technique employée jusqu'à présent pour décomposer une photocaractéristique en énergie obtenue sur un échantillon, constitué de plusieurs phases semiconductrices, consiste à utiliser la transformée linéaire et à linéariser la partie basse énergie. L'abscisse à l'origine de cette linéarisation fournit ainsi le gap de la première composante. La même procédure de linéarisation est effectuée sur la prochaine partie linéaire à plus haute énergie. L'intersection entre la première partie linéaire et la seconde est supposée correspondre au gap de la seconde composante. La même procédure de linéarisation est répétée jusqu'à ce que toute la plage d'énergie testée ait été traitée [1]. La figure 3.5 illustre une décomposition de la transformée linéaire du photocourant par cette méthode [1].

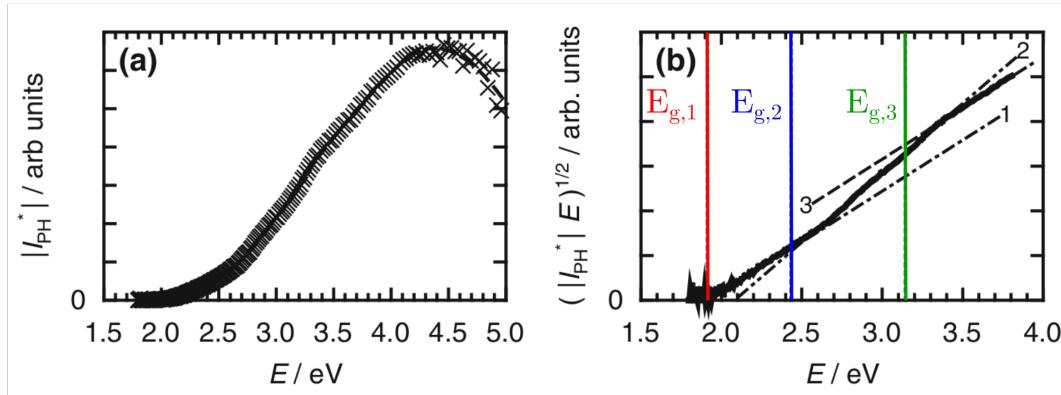


FIGURE 3.5 – Illustration de la méthode classique de décomposition d’une photocaractéristique en énergie pour un échantillon multi-constituant (d’après PETIT et al. [1]) : a) valeurs expérimentales du module du photocourant I_{ph}^* , b) transformée linéaire de la courbe a).

Cette méthode d’analyse devient rapidement laborieuse et imprécise lorsque le nombre de phases semiconductrices présentes dans l’échantillon augmente. Jusqu’à présent, cette méthode d’exploitation des photocaractéristiques en énergie fournissait de bons résultats mais ne pouvait pas rendre compte de parties linéaires de pentes négatives correspondant à des décroissances de photocourant comme par exemple, au-delà de 4.5 eV, sur la figure 3.5a). Un modèle élaboré au laboratoire SIMaP par PETIT et al. [1] permet d’expliquer l’allure des photocaractéristiques en énergie, et de déterminer les paramètres spécifiques à chaque constituant, d’un échantillon complexe.

3.3.3.2 Analyse avec la nouvelle approche développée au SIMaP

Dans ce modèle, le photocourant I_{ph}^* est considéré comme un nombre complexe comme l’est l’impédance électrochimique. En effet, la modulation de l’illumination implique que le photocourant complexe possède une partie réelle $\text{Re } I_{\text{ph}}^*$ et une partie imaginaire $\text{Im } I_{\text{ph}}^*$. Le photocourant complexe total, I_{ph}^* , pour un échantillon contenant m constituants peut alors s’écrire comme la somme des m photocourants complexes, $I_{\text{ph},i}^*$ selon l’équation 3.4.

$$I_{\text{ph}}^* = \sum_{i=1}^m I_{\text{ph},i}^* = \sum_{i=1}^m |I_{\text{ph},i}^*| \exp(j\theta_i) \quad (3.4)$$

En considérant que la zone de la charge d’espace est petite devant la profondeur de pénétration de la lumière incidente on peut raisonnablement considérer que le taux de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées ne dépend pas de la longueur d’onde, et donc que le module du photocourant corrigé, $|I_{\text{ph},i}^*|$, du i^{eme} constituant suit la forme simplifiée du modèle de Gärtner-Butler :

$$(|I_{ph,i}^*| \cdot h\nu)^{1/n} = K_i(h\nu - E_{g,i}) \quad (3.5)$$

En combinant les équations 3.4 et 3.5, le photocourant complexe total pour m constituants représentés par m triplets (K_i , θ_i , $E_{g,i}$) (intensité relative, phase et gap) s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{ph}^* &= \sum_{i=1}^m K_i^n \frac{(h\nu - E_{g,i})^n}{h\nu} \exp(j\theta_i) \\ I_{ph} &= \phi_N \cdot \sum_{i=1}^m K_i^n \frac{(h\nu - E_{g,i})^n}{h\nu} \exp(j\theta_i) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Sur la base de ce modèle, il devient possible de déterminer les valeurs des m triplets associés aux m constituants d'un échantillon à partir d'une photocaractéristique en énergie. Pour cela, un programme d'ajustement numérique des courbes expérimentales a été mis au point au laboratoire SIMaP dans l'environnement Matlab®. Ce programme utilise la procédure fminsearch, basée sur la méthode du simplex de LAGARIAS et al. [7], pour trouver le minimum d'une fonction scalaire de plusieurs variables non contraintes en partant d'une estimation initiale de ces variables, aléatoires ou non.

Dans cette procédure d'ajustement, un nombre m de triplets ($E_{g,i}$, K_i , θ_i) représente le nombre supposé de contributions semiconductrices. La fonction scalaire à minimiser, appelée fonction *distance*, est composée du produit de la racine carrée de deux paramètres D_{Re}^2 et D_{Im}^2 . L'équation 3.7 donne l'expression de la fonction *distance* notée D . L'ajustement est réalisé sur les valeurs du photocourant complexe I_{ph}^* en considérant seulement des transitions indirectes (c'est-à-dire que n est égal à 2). La littérature montre en effet que pour des matériaux non parfaits cristallographiquement les transitions sont toujours vues indirectes [6].

$$\begin{aligned} D &= \sqrt{D_{Re}^2 \cdot D_{Im}^2} \\ D &= \sqrt{\sum_{h\nu} \left(\text{Re } I_{ph,calc}^* - \text{Re } I_{ph,exp}^* \right)^2 \cdot \left(\text{Im } I_{ph,calc}^* - \text{Im } I_{ph,exp}^* \right)^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

La valeur de m est fixée par l'utilisateur. Ce dernier est libre de choisir, pour les $3m$ paramètres, si le paramètre est fixé à une valeur définie par l'utilisateur ou si elle est libre d'évoluer lors de la minimisation. L'utilisateur doit aussi fournir un jeu de valeurs initiales ou permettre un tirage aléatoire de celles-ci. La détermination d'un jeu de valeurs finales stables n'est possible que par l'utilisation de plusieurs appels successifs de la procédure de minimisation. Dans ce cas, les valeurs finales d'une procédure de minimisation sont utilisées comme valeurs initiales de la suivante.

Pour illustrer ceci, la figure 3.6 reprend les valeurs finales de gaps trouvés, grâce à l'ajustement du spectre de la figure 3.5, fonction de la valeur de m . Sur la plage d'énergie de 1.8 eV à 4.0 eV, le spectre semble être parfaitement décrit avec trois composantes. En effet, le meilleur résultat obtenu avec quatre composantes montre un dédoublement de la composante dont le gap est 1.92 eV et celui obtenu pour un ajustement à cinq composantes montre un dédoublement de la composante à 3.11 eV accompagné par une séparation de la composante à 1.92 eV en deux composantes ayant des gaps très proches (1.88 eV et 2.06 eV). De même, sur la plage 1.8 à 4.9 eV, le spectre est décrit par quatre composantes, les trois identifiées entre 1.8 et 4.0 eV, plus une supplémentaire à 4.07 eV.

Table 2 Fitted bandgap values of the photocurrent energy spectrum in Fig. 1a

Fitted energy range/eV	[1.8–4.0]			[1.8–4.9]	
	3	4	5	4	5
Value fixed for m					
$E_{G,1}/\text{eV}$	1.91	1.92	1.88	1.90	1.93
$E_{G,2}/\text{eV}$	2.43	2.46	2.47	2.42	2.45
$E_{G,3}/\text{eV}$	3.14	3.14	3.11	3.11	3.11
$E_{G,4}/\text{eV}$		1.92	2.06	4.07	4.07
$E_{G,5}/\text{eV}$			3.11		1.95

FIGURE 3.6 – Résultats de l'ajustement numérique au modèle du spectre présentée en figure 3.5a) [1].

Ce modèle a été utilisé avec succès pour analyser des photocaractéristiques en énergie mesurées sur des couches d'oxydes formées sur différents alliages [8-10]. Il a permis de montrer qu'une modification de l'allure du spectre en photocourant avec le potentiel n'était pas obligatoirement due à l'apparition ou la disparition de phases dans la couche d'oxyde, mais pouvait s'expliquer par la modification des réponses de chaque phase semiconductrice liée à la modification de leur courbure de bandes.

La figure 3.7 montre l'évolution des photocaractéristiques en énergies sur un alliage A600 à différents potentiels et le tableau 3.1 présente les valeurs des paramètres obtenus par ajustement des courbes expérimentales. Ces résultats montrent qu'à chacun des potentiels, les valeurs de gaps trouvées sont quasi identiques pour les quatre composantes. Chaque photocaractéristique en énergie est donc issue de la réponse de ces quatre constituants uniques.

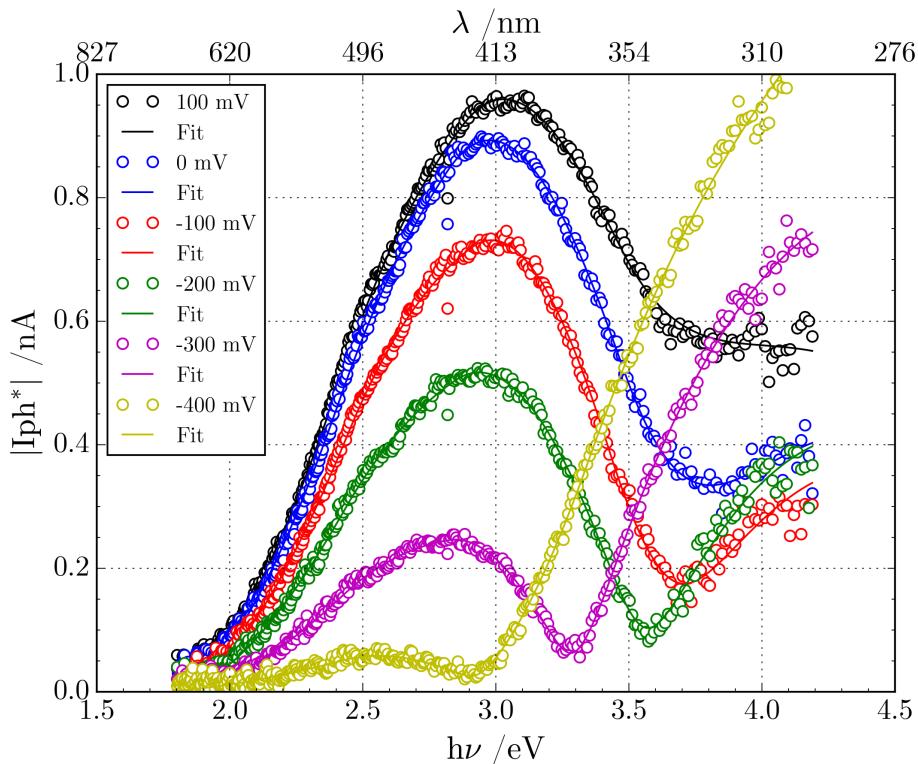


FIGURE 3.7 – Photocaractéristiques en énergie (I_{ph}^*) mesurées à plusieurs potentiels sur l'alliage A600 oxydé thermiquement (d'après PETIT et al. [1]).

$U_{mV_{MSE}}$	$E_{g,1}$ eV	θ_1 $^\circ$	$10^5 K_1$	$E_{g,2}$ eV	θ_2 $^\circ$	$10^5 K_2$	$E_{g,3}$ eV	θ_3 $^\circ$	$10^5 K_3$	$E_{g,4}$ eV	θ_4 $^\circ$	$10^5 K_4$
100	1.75	-42.8	5.2	2.43	121	6.7	2.89	140	6.3	3.50	-60.3	9.3
0	1.77	-49.3	5.2	2.42	119	6.3	2.82	134	6.7	3.49	-56.9	9.4
-100	1.79	-52.4	4.8	2.43	120	6.1	2.88	130	6.7	3.47	-59.6	9.7
-200	1.80	-53.8	4.2	2.41	120	5.3	2.84	129	5.8	3.50	-57.5	8.7
-300	1.84	-52.1	3.3	2.38	124	4.3	2.79	121	5.4	3.47	-63.8	7.4
-400	1.85	-48.5	1.8	2.41	121	3.7	2.85	123	5.3	3.36	-62.5	7.0

TABLEAU 3.1 – Valeurs des paramètres ajustés pour les photocaractéristiques en énergie de la figure 3.7 d'après PETIT et al. [1] (K en $A^{1/2}eV^{-1/2}$).

Néanmoins, l'estimation des intervalles de confiance des paramètres obtenus par ajustement n'est pas implémentée dans la procédure décrite précédemment. Dans le cadre de cette thèse, la procédure d'ajustement a été complétée afin de pouvoir estimer l'incertitude sur les 3m paramètres et notamment sur celles des gaps.

3.3.3.3 Estimation des intervalles de confiance

a) Principes

Afin de faciliter le développement de la procédure d'ajustement développée par J.P. PETIT, cette dernière a été réécrite en Python. Python est un langage de programmation interprété et open source très largement utilisé dans la communauté scientifique [11-14]. Ce langage

possède des librairies optimisées pour le calcul numérique [15, 16] avec une excellente librairie de visualisation des données [17].

La fonction distance (eq.3.7), utilisée pour l'ajustement des photocaractéristiques en énergie, assure une convergence rapide vers les valeurs optimales des 3m paramètres définissant les différentes contributions semiconductrices. Cependant, elle ne permet pas d'estimer les intervalles de confiance lorsque l'optimum est atteint. Pour aller plus loin, nous avons défini une fonction distance alternative calculée pour les valeurs optimales des paramètres afin d'estimer les intervalles de confiance. Le traitement statistique des ajustements de courbes montre qu'il est possible d'estimer les intervalles de confiance en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode peut être appliquée à des systèmes non linéaires [18-20].

En effet, la méthode des moindres carrés utilise les propriétés de la distribution du χ^2 . Par conséquent, cela implique que les mesures expérimentales du photocourant à chaque énergie suivent la loi normale. De plus, la méthode des moindres carrés peut être strictement appliquée à condition que les variances expérimentales soient connues pour chaque énergie du spectre de photocourant. Cependant, les variances expérimentales ne sont pas toujours connues ce qui est le cas pour la caractérisation photoélectrochimique. Dans ce cas de figure, il a été nécessaire d'effectuer quelques modifications sur les relations définies dans le cas idéal.

Cas idéal Lorsque les variances σ_{exp}^2 sont connues, χ^2 est la fonction distance définie dans la méthode des moindres carrés, l'expression en est donnée par l'équation 3.8. Les résidus, ϵ , pondérés par l'inverse des variances, sont donnée par l'équation 3.9. χ^2 peut donc être exprimé comme étant la somme des résidus pondérés comme illustré par l'équation 3.10. Pour rappel, la variance d'un nombre complexe est un nombre réel positif.

$$\chi^2 = \sum_{h\nu} \frac{|I_{\text{ph,calc}} - I_{\text{ph,exp}}|^2}{\sigma_{\text{exp}}^2} \quad (3.8)$$

$$\epsilon = \frac{|I_{\text{ph,calc}} - I_{\text{ph,exp}}|}{\sigma_{\text{exp}}} \quad (3.9)$$

$$\chi^2 = \sum_{h\nu} \epsilon^2 \quad (3.10)$$

Lorsque les valeurs optimales des paramètres sont atteintes, $\nabla\chi^2$ tend vers 0. La matrice des covariances des paramètres, σ_p^2 , peut être estimée avec le jacobien des résidus pondérés, J_ϵ . L'expression de la matrice des covariances est donnée par l'équation 3.11. Pour des systèmes non linéaires, ce qui est le cas pour le photocourant, l'équation 3.11 est une approximation au premier ordre. En effet, cette approximation est valable car autour de l'optimum les termes du second ordre sont très proches de 0 [20]. De plus, cette

approximation permet de s'affranchir du calcul de l'hessien.

$$\sigma_p^2 = (J_\epsilon^T \cdot J_\epsilon)^{-1} \quad (3.11)$$

Les termes diagonaux de la matrice des covariance représentent les variances des paramètres. L'intervalle de confiance à \mathcal{P} % des paramètres, notée $CI_{\mathcal{P}}$, est obtenu en multipliant les écarts types par le coefficient de student $t_{df,\mathcal{P}}$ avec df étant le nombre de degrés de liberté et \mathcal{P} la probabilité de confiance. Le nombre de degrés de liberté correspond au nombre de points en énergie du spectre de photocourant, N , moins le nombre de paramètres, $3m$. La probabilité \mathcal{P} a été fixée à 95 %. L'expression des intervalles de confiance des paramètres est donnée par l'équation 3.12.

$$CI_{\mathcal{P}} = \sqrt{\text{diag}(\sigma_p^2)} \cdot t_{df,\mathcal{P}} \\ df = N - 3m \\ \mathcal{P} = 95\% \quad (3.12)$$

Cas réel Lorsque les variances expérimentales, σ_{exp}^2 ne sont pas connues, il est également possible d'estimer les intervalles de confiance. Cependant, il est nécessaire d'effectuer quelques modifications sur les relations présentées ci-dessus. L'objectif est de définir une fonction distance, S , qui se comporte comme χ^2 avec un facteur constant de mise à l'échelle noté g . La fonction S est définie avec des termes de pondération réels et positifs, w , comme illustré par l'équation 3.13. De manière similaire à l'équation 3.10, la fonction S est définie comme étant la somme résidus pondérés ϵ' .

$$S = \sum_{h\nu} |I_{\text{ph,calc}} - I_{\text{ph,exp}}|^2 \cdot w \\ \epsilon' = |I_{\text{ph,calc}} - I_{\text{ph,exp}}| \cdot \sqrt{w} \\ S = \sum_{h\nu} \epsilon'^2 \quad (3.13)$$

Les termes de pondération sont définis de manière à faire apparaître le facteur constant de mise à l'échelle ainsi que les variances expérimentales dont l'expression est donnée par l'équation 3.14. Cela revient à considérer une relation de proportionnalité entre les termes de pondération et les variances.

$$w = g \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{exp}}^2} \quad (3.14)$$

En remplaçant w dans l'équation 3.13 par l'expression de l'équation 3.14, une relation

de proportionnalité apparaît entre S et χ^2 . De plus, χ^2/ν tend vers 1 lorsque les valeurs optimales des paramètres sont déterminées. Par conséquent, le facteur de mise à l'échelle, g, peut être facilement calculé avec la valeur optimale de S comme le montre l'équation 3.15.

$$\begin{aligned} S &= g \cdot \chi^2 \\ \frac{S}{\nu} &= g \cdot \frac{\chi^2}{\nu} \approx g \end{aligned} \quad (3.15)$$

Grâce au facteur de mise à l'échelle, g, la matrice des covariances des paramètres, σ_p , peut être estimée avec le jacobien des résidus pondérés, $J_{\epsilon'}$. L'expression de la matrice des covariances est donnée par l'équation 3.16. Les intervalles de confiance des paramètres sont calculées en reprenant l'expression de l'équation 3.12.

$$\begin{aligned} \sigma_p'^2 &= (J_{\epsilon'}^T \cdot J_{\epsilon'})^{-1} \\ \sigma_p^2 &= g \cdot \sigma_p'^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Le choix des termes de pondération a été fait en considérant que la variance σ_{exp}^2 est proportionnelle au bruit moyen, $\bar{\epsilon}_d$, sur le module du "photocourant" mesuré au noir c'est-à-dire sans illumination. De plus, il a été supposé que la variance est d'autant plus petite que le rendement quantique est grand. Ce dernier est représenté, à une constante près, par le module du photocourant corrigé du flux de photon et normalisé à sa valeur maximale noté $|I_{\text{phN}}^*|$. La normalisation assure que les termes de pondérations ont la même dimension que l'inverse des variances comme illustré par l'équation 3.17. De cette manière, S est adimensionnelle tout comme χ^2 . Le jacobien, $J_{\epsilon'}$, est estimé numériquement en fixant le pas de la différence finie à la racine carrée de la précision de la machine [19, 20].

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{exp}} &\propto \frac{\bar{\epsilon}_d}{|I_{\text{phN}}^*|} \\ w &= \frac{1}{\sigma_{\text{exp}}^2} = g \cdot \frac{|I_{\text{phN}}^*|^2}{\bar{\epsilon}_d^2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

b) Applications

Les termes de pondération tels qu'ils viennent d'être définis reflètent le ratio signal/bruit. Dans un premier temps, afin de tester la pertinence de notre choix des termes de pondération, des photocaractéristiques en énergie ont été recalculées (équations 3.6) à partir des valeurs de paramètres obtenus par PETIT et al. [1], indiquées dans le tableau 3.2.

	$10^5 K_i$ $A^{1/2} eV^{1/2}$	θ_i °	$E_{g,i}$ eV
Valeurs initiales des paramètres	4.6	7	1.91
	5.4	-33	2.44
	7	156	3.16

TABLEAU 3.2 – Valeurs de paramètres obtenus par PETIT et al. [1] par ajustement numérique de la figure 3.5a).

Aux valeurs calculées de I_{ph} a été ajouté un bruit de plus en plus élevé. Le bruit a été calculé en utilisant la loi normale centrée $\mathcal{N}(0, \sigma)$ où σ a été fixée à la valeur minimale du module du photocourant calculé, et qui a été amplifiée avec un facteur d'amplification f_a . Le bruit ainsi généré est ajouté aux parties réelle et imaginaire du photocourant I_{ph} . Les modules du photocourant I_{ph}^* pour différents facteurs d'amplification du bruit sont représentés sur la figure 3.8, et les valeurs de paramètres correspondantes issues des ajustements des courbes ainsi obtenues sont données dans le tableau 3.3. La largeur des intervalles de confiance pour ces paramètres augmente bien avec la diminution du ratio signal/bruit comme attendu.

Facteur d'amplification du bruit f_a	$10^5 K_i$ $A^{1/2} eV^{1/2}$	θ_i °	$E_{g,i}$ eV
0.001	4.6000 ± 0.0002	7.00 ± 0.02	1.9100 ± 0.0002
	5.4000 ± 0.0004	-33.00 ± 0.02	2.4400 ± 0.0003
	7.0005 ± 0.0009	156.00 ± 0.02	3.1600 ± 0.0009
1	4.6 ± 0.2	7 ± 4	1.91 ± 0.04
	5.5 ± 0.4	-33 ± 5	2.45 ± 0.08
	7.0 ± 0.3	156 ± 4	3.15 ± 0.04
2	4.6 ± 0.6	7 ± 7	1.91 ± 0.09
	5.5 ± 0.7	-32 ± 20	2.4 ± 0.2
	7.0 ± 0.5	160 ± 6	3.18 ± 0.07
5	5 ± 3	8 ± 30	1.9 ± 0.4
	5 ± 3	-38 ± 50	2.4 ± 0.5
	7 ± 3	154 ± 20	3.2 ± 0.2
10	5 ± 8	10 ± 80	1.9 ± 0.9
	5 ± 6	-43 ± 200	2 ± 2
	6 ± 4	155 ± 60	3.1 ± 0.7

TABLEAU 3.3 – Valeurs des paramètres obtenus par ajustement des photocaractéristiques en énergie avec différents facteurs d'amplification du bruit (f_a).

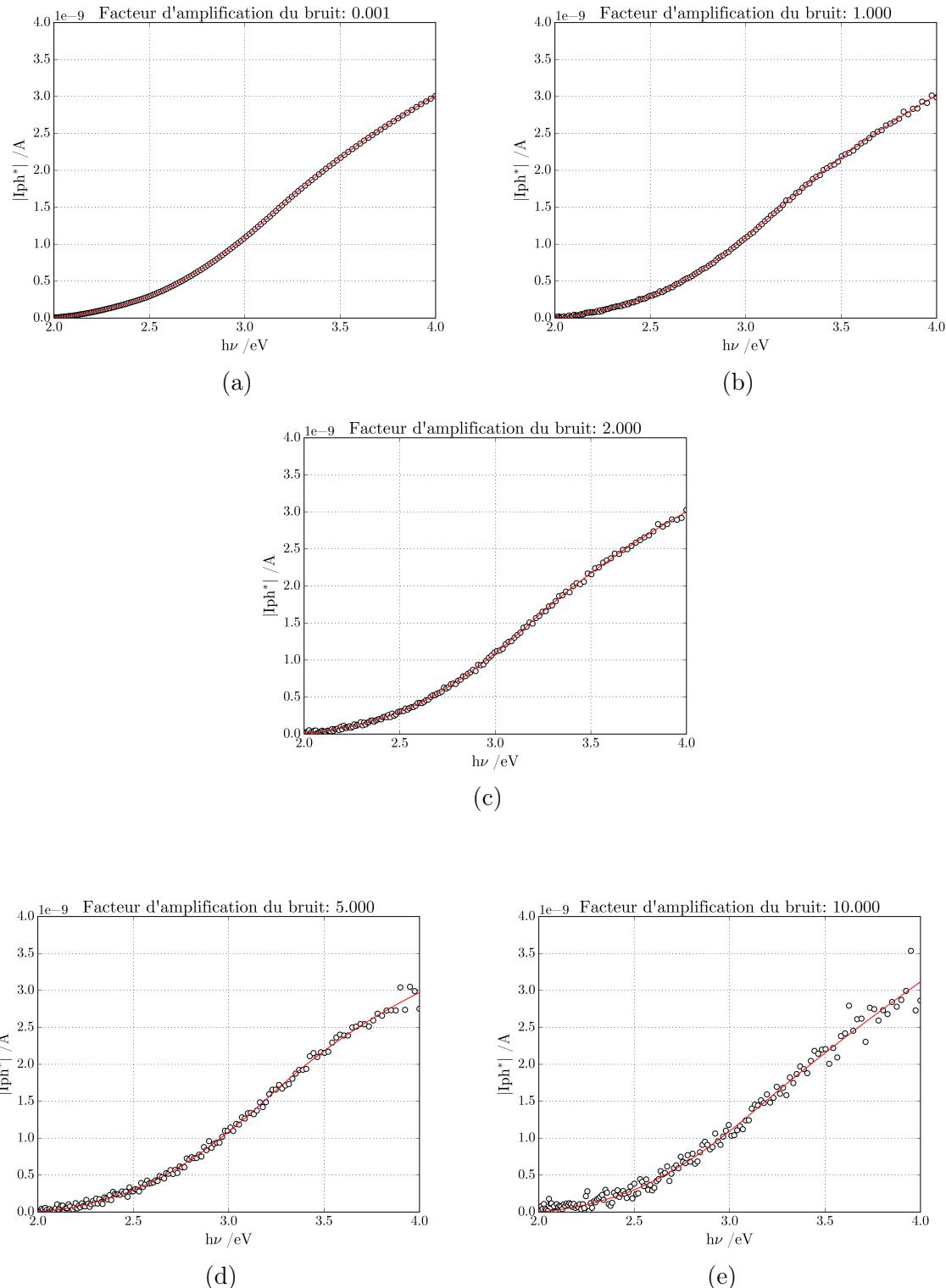


FIGURE 3.8 – Photocaractéristiques en énergie générées avec différents facteurs d'amplification du bruit (f_a) : a) 0.001, b) 1, c) 2, d) 5, e) 10.

Dans un second temps, les photocaractéristiques en énergie de la figure 3.7 ont été utilisées pour tester le choix des termes de pondération sur un cas réel où le ratio signal/bruit évolue. Afin de calculer les termes de pondération (équation 3.17) et notamment le bruit moyen $\bar{\epsilon}_d$, nous avons choisi de moyenner cinq valeurs du photocourant I_{ph} pour les énergies les plus élevées (6.19, 6.17, 6.14, 6.08 eV) où le spectre d'émission de la lampe Xe peut

être raisonnablement considéré proche de 0.

Sur les spectres de la figure 3.7, le module du photocourant présente une forte diminution pour des énergies inférieures à 3 eV lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique, dans ce domaine des basses énergies, le ratio signal/bruit diminue. Le tableau 3.4 reprend les valeurs de paramètres présentées dans le tableau 3.1 en y ajoutant les valeurs obtenues avec notre méthode pour les intervalles de confiance. Encore une fois, l'augmentation des intervalles de confiances des trois composantes ayant un gap inférieur à 3 eV reflète la diminution du ratio signal/bruit.

U mV	E _{g,1} eV	θ ₁ °	10 ⁵ K ₁	E _{g,2} eV	θ ₂ °	10 ⁵ K ₂	E _{g,3} eV	θ ₃ °	10 ⁵ K ₃	E _{g,4} eV	θ ₄ °	10 ⁵ K ₄
100	1.74 ±0.02	-42.6 ±0.5	5.2 ±0.1	2.42 ±0.04	122 ±2	6.4 ±0.4	2.88 ±0.05	134 ±4	6.54 ±0.4	3.47 ±0.06	-64 ±6	8.9 ±0.8
0	1.755 ±0.008	-49.2 ±0.5	5.1 ±0.1	2.41 ±0.04	120 ±2	6.1 ±0.4	2.82 ±0.05	131 ±4	6.8 ±0.4	3.48 ±0.06	-57 ±6	9.1 ±0.8
-100	1.76 ±0.02	-52.4 ±0.5	4.7 ±0.6	2.44 ±0.03	119 ±2	6.1 ±0.3	2.90 ±0.04	131 ±4	6.9 ±0.4	3.43 ±0.07	-56 ±6	9.2 ±0.9
-200	1.76 ±0.02	-53.5 ±0.6	4.01 ±0.06	2.43 ±0.04	121 ±3	5.07 ±0.4	2.85 ±0.04	124 ±4	6.1 ±0.4	3.46 ±0.06	-63 ±6	8.3 ±0.6
-300	1.76 ±0.05	-52 ±2	2.9 ±0.3	2.42 ±0.09	122 ±5	4.2 ±0.6	2.82 ±0.07	122 ±4	5.7 ±0.5	3.43 ±0.06	-64 ±3	7.6 ±0.3
-400	1.7 ±0.6	48 ±30	1 ±2	2.4 ±0.5	118 ±20	4 ±3	2.8 ±0.3	126 ±20	5 ±2	3.35 ±0.07	-61 ±6	6.7 ±0.7

TABLEAU 3.4 – Valeurs des paramètres ajustés pour les photocaractéristiques en énergie de la figure 3.7, et des intervalles de confiance correspondantes (K en A^{1/2}eV^{1/2}).

La procédure d'estimation des intervalles de confiance peut également apporter un critère supplémentaire dans la détermination du nombre de composantes pour une photocaractéristique en énergie. En effet, la détermination du nombre de composantes se fait de manière itérative en ajoutant des composantes jusqu'à ce que le spectre du photocourant soit parfaitement ajusté. La connaissance des intervalles de confiance permettront d'arrêter le processus itératif lorsque les intervalles de confiance de deux composantes se superposent c'est-à-dire qu'elles ne sont plus statiquement discernables, et plus seulement lorsque les composantes sont dupliquées.

A titre d'illustration, la photocaractéristique en énergie de la figure 3.5a) a été ajustée en considérant 3, 4 et 5 composantes semiconductrices entre 1.8 eV et 4.0 eV. Le tableau 3.5 présente les valeurs des gaps obtenus avec les intervalles de confiance associés. En considérant 3 composantes, les trois valeurs de gap obtenues sont toutes discernables. En ajoutant une quatrième contribution, la composante dont le gap est 1.91 eV se dédouble en deux composantes (1.9 eV et 2 eV) dont la seconde possède une intervalle de confiance du même ordre de grandeur que la valeur elle-même. Cela signifie que cette composante supplémentaire n'améliore pas l'ajustement. En ajoutant une cinquième contribution, le même dédoublement de la composante, dont le gap est 1.91 eV, est obtenu. De plus, la composante dont le gap est 2.4 eV se dédouble également en deux composantes (2.6 eV et

2.7 eV) dont les intervalles de confiances se recouvrent les rendant ainsi statistiquement indiscernables.

Nombre de composantes (m)	3	4	5
$E_{g,1}$ /eV	1.91 ± 0.07	1.9 ± 0.4	1.9 ± 0.1
$E_{g,2}$ /eV	2.4 ± 0.2	2 ± 5	2 ± 4
$E_{g,3}$ /eV	3.16 ± 0.06	2.5 ± 0.4	2.6 ± 0.2
$E_{g,4}$ /eV		3.14 ± 0.06	2.7 ± 0.2
$E_{g,5}$ /eV			3.2 ± 0.1

TABLEAU 3.5 – Valeurs des gaps issues de l’ajustement au modèle du spectre présenté en figure 3.5a), entre 1.8 eV et 4.0 eV, et les intervalles de confiance associés.

En conclusion, nous pouvons considérer que le choix des termes de pondération peut être considéré comme pertinent. L’estimation des intervalles de confiance que nous proposons permet d’avoir un critère pour décider si deux composantes de gaps voisins sont discernables ou non, ce qui est précieux lorsque les photocourants sont mesurés sur des couches d’oxydation très complexes, comme par exemple, celles obtenues par SRISRUAL [9] dans l’équipe SIR de SIMaP pour un alliage base nickel oxydé à 900 °C sous oxygène pendant 2 h.

La figure 3.9 montre les spectres en énergie obtenus pour cet échantillon à trois potentiels différents. Bien que l’allure des spectres soit très différente d’un potentiel à l’autre, il a été montré que chacun des spectres pouvait être représenté par m composantes avec un seul jeu de m gaps. Mais, pour rendre compte correctement des spectres, douze composantes ont été nécessaires. La réalité de la présence d’un si grand nombre de composantes a été prouvée par de l’imagerie Raman : l’examen des spectres Raman mesurés en plus de 50000 spots (diamètre 1 µm) de l’échantillon, traités par analyse en composante principale, puis ajustement multi-varié a montré que l’ensemble des spectres résultait de la présence de douze composantes, dont dix suffisaient à rendre compte de 99.5 % des spectres.

Nous avons eu accès aux données originales correspondantes à ces spectres, et nous les avons ajustés à notre tour au modèle. Clairement, nous avons trouvé à notre tour la nécessité d’utiliser douze composantes. Le tableau 3.6 montre les valeurs de gaps obtenus à chaque potentiel. L’analyse combinée des intervalles de confiance déterminés à chacun des potentiels permet de conclure que, même si certains gaps sont voisins, toutes les composantes sont discernables.

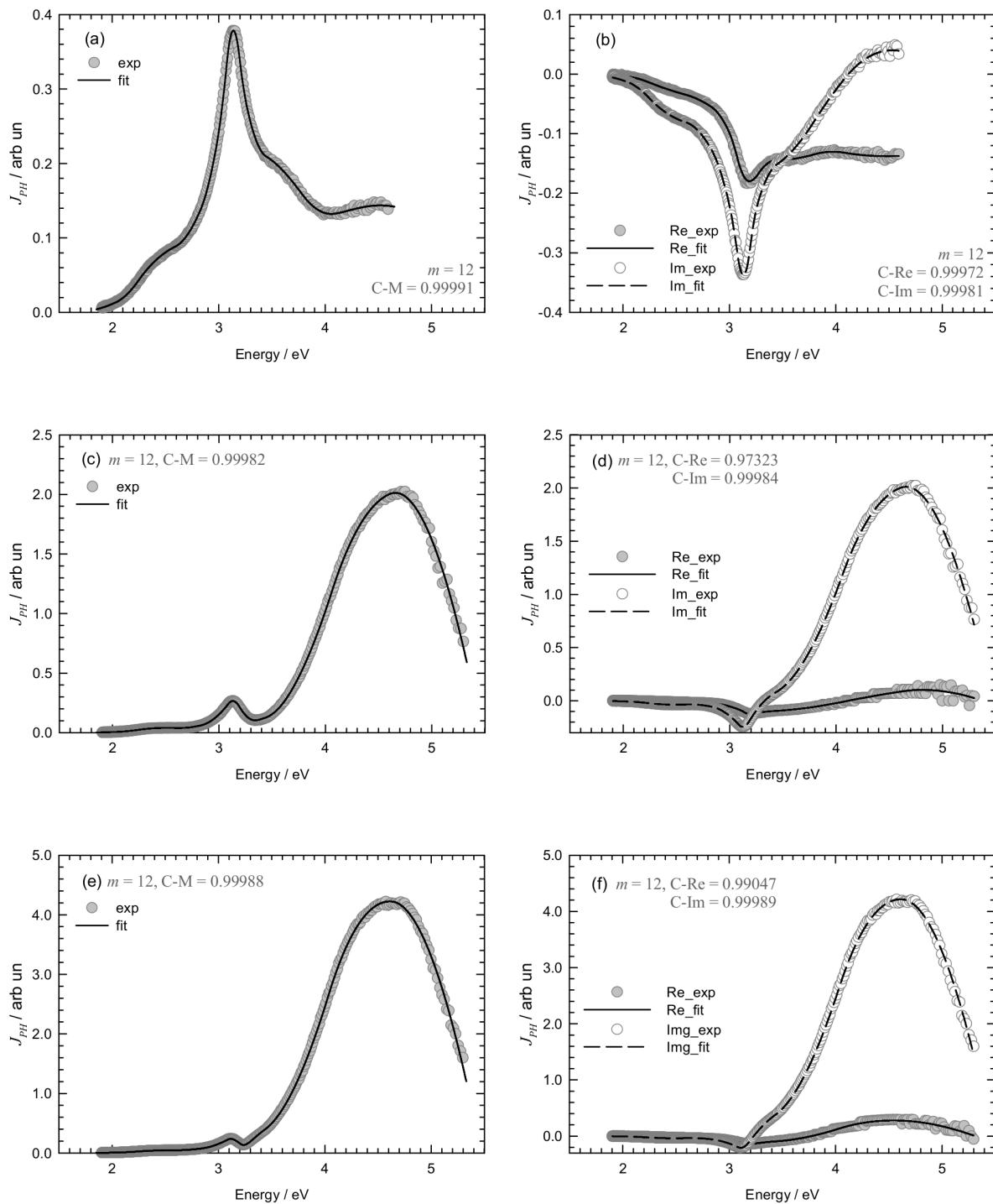


FIGURE 3.9 – Spectres en énergie de photocourants mesurés sur un alliage de nickel A690 oxydé à 900 °C sous oxygène pendant 2 h pour différents potentiels appliqués (d'après SRISRUAL [9]) : a) 0 mV_{MSE}, b) -300 mV_{MSE}, c) -600 mV_{MSE}. "Re" et "Im" symbolisent les parties réelle et imaginaire du photocourant J_{ph} .

	0 mV _{MSE}	-300 mV _{MSE}	-600 mV _{MSE}
E _{g,1} /eV	1.7±0.2	2±3	2±20
E _{g,2} /eV	2.0±0.2	2±3	2±8
E _{g,3} /eV	2.25±0.07	2±1	2±4
E _{g,4} /eV	2.58±0.03	2.6±0.3	2±2
E _{g,5} /eV	2.80±0.04	2.9±0.2	2.8±0.9
E _{g,6} /eV	2.96±0.02	3.08±0.01	3.09±0.05
E _{g,7} /eV	3.080±0.002	3.16±0.03	3.2±0.2
E _{g,8} /eV	3.200±0.003	3.19±0.02	3.20±0.05
E _{g,9} /eV	3.27±0.02	3.42±0.03	3.42±0.04
E _{g,10} /eV	3.44±0.03	4.070±0.009	4.050±0.008
E _{g,11} /eV	3.8±0.3	4.7±0.1	4.8±0.2
E _{g,12} /eV	4.1±0.5	—	—

TABLEAU 3.6 – Valeurs de gaps obtenues par ajustement des spectres en énergie de la figure 3.9, et les intervalles de confiance associés

3.4 Cellule électrochimique

3.4.1 Description générale

La cellule électrochimique haute température équipée d'un hublot optiquement transparent a été développée au Centre Technique du Creusot afin de répondre aux exigences en termes de sécurité liées au travail à haute température et haute pression c'est-à-dire 280 °C et 80 bar. Dans la suite, cette cellule électrochimique sera dénommée *cellule HTP*.

La figure 3.10 présente une vue en perspective de la cellule HTP. Elle est constituée de trois pièces maîtresses : *le corps de cellule*, *le hublot en saphir*, et *le porte-échantillon*. L'étude préalable pour le choix du matériau du hublot ainsi que la description détaillée du porte-échantillon sont abordées dans les paragraphes 3.4.2 et 3.4.3, respectivement. L'ensemble des pièces métalliques a été réalisé en acier inoxydable 304L.

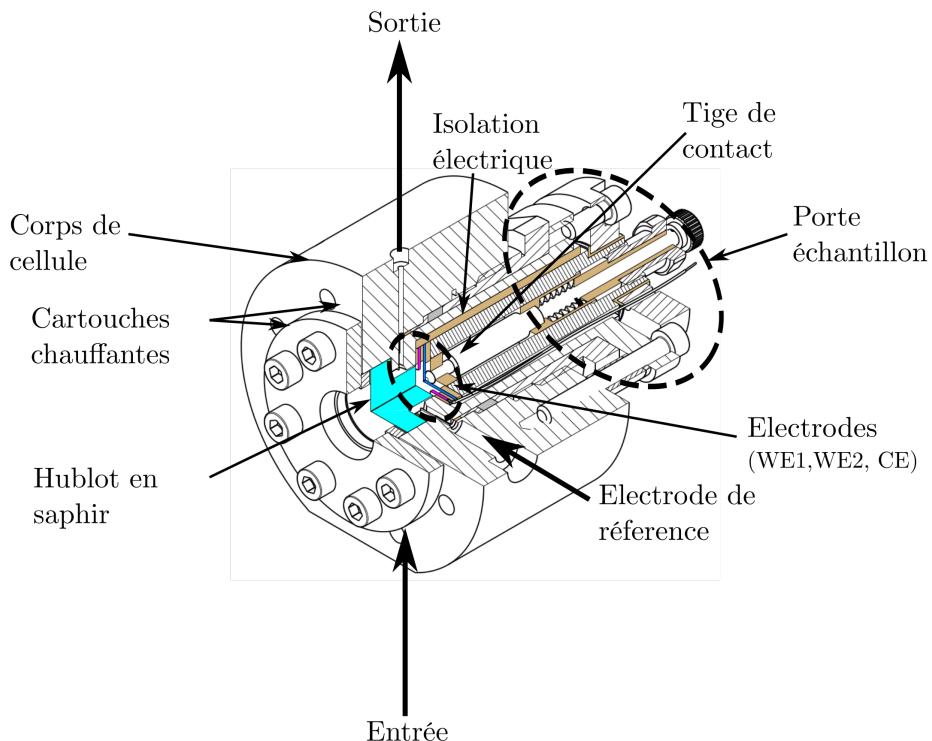


FIGURE 3.10 – Vue en perspective de la cellule HTP avec un aperçu de l'intérieur de la cellule.

Le corps de la cellule HTP est équipé d'une entrée et d'une sortie permettant de faire circuler l'électrolyte. Un passage étanche positionné perpendiculairement au flux d'électrolyte permet d'insérer une électrode de référence Ag/AgCl. Des emplacements pour les cartouches chauffantes sont positionnés sur la périphérie du corps de la cellule. La profondeur des emplacements permet aux cartouches chauffantes de traverser tout le corps de la cellule.

Le hublot assure le passage du flux lumineux provenant de la source jusqu'à la surface de l'échantillon. La forme en "T" du hublot permet de minimiser la distance d'eau à traverser et ainsi de minimiser l'absorption du flux de photons par l'électrolyte. Le faisceau traverse ainsi une distance de 16 mm de saphir puis une distance de 3 mm d'eau seulement avant d'atteindre la surface de l'échantillon.

Le porte-échantillon permet de positionner les électrodes en face du hublot tout en assurant l'étanchéité des contacts ainsi que l'isolation électrique de ces derniers par rapport au corps de la cellule HTP. L'isolation électrique et l'étanchéité sont assurées par des pièces en (PEEK) dont les propriétés physico-chimiques sont adaptées aux conditions d'utilisation de la cellule HTP.

3.4.2 Choix du matériau du hublot

Afin de pouvoir illuminer les échantillons dans la cellule HTP, il est nécessaire d'utiliser un matériau résistant aux contraintes mécaniques imposées par le milieu pressurisé à 80 bar,

résistant à la chimie du milieu et ainsi transparent dans le domaine des ultraviolets. Le saphir est composé d'alumine stable α appelée *corundum* et est doté d'excellentes propriétés de transparence optique dans le domaine des UV. De plus, les propriétés mécaniques du saphir monocristallin en font un matériau de choix. En effet, celui-ci possède une valeur minimale de résistance à la flexion σ_f de 480 MPa [21]. Cependant, lorsque ce dernier est immergé en solution aqueuse, des hydroxydes d'aluminium peuvent se former en surface : *gibbsite*, *bayerite*. Il peut également y avoir formation de hydroxyde d'aluminium tel que la *boehmite* et la *diaspore* entraînant l'opacification de la surface [21, 22].

Les propriétés de l'alumine qui vont conditionner la formation ou non d'hydroxydes sont sa pureté, ses défauts cristallins et son état de surface. Pour minimiser la probabilité de formation d'hydroxydes, des saphirs monocristallins orientés 0001 (plan C, aussi appelé axe optique), sont utilisés. Deux fournisseurs de saphir ont été sélectionnés : Neyco et Roditi, avec une pureté annoncée de l'alumine de 96 % et 99.995 %, respectivement et les mêmes dimensions c'est-à-dire un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 5 mm. Les impuretés peuvent créer des défauts dans le monocristal qui vont ensuite migrer jusqu'à la surface avec d'autant plus de facilité que la température augmente. Ces défauts ont une énergie plus importante et sont susceptibles de réagir avec l'eau favorisant ainsi la formation de groupes hydroxyles en surface [22].

Des hublots de saphir pré-sélectionnés ont été vieillis dans un environnement REB désaéré c'est-à-dire dans de l'eau ultra pure désaérée (par bullage d'argon) à 280 °C et sous une pression de 80 bar. Ces vieillissements ont été réalisés de manière séquentielle dans les capsules c'est-à-dire qu'un premier vieillissement d'environ 1100 h est réalisé suivi d'un deuxième vieillissement d'environ 330 h et enfin d'un dernier vieillissement d'environ 310 h. La solution de vieillissement a été prélevée pour analyse après chaque vieillissement et de l'eau-ultra pure désaérée a été utilisée pour le vieillissement suivant. La figure 3.11 montre les spectres de transmission des hublots de saphir testés dans le domaine d'énergie allant de 1.2 eV à 6.5 eV.

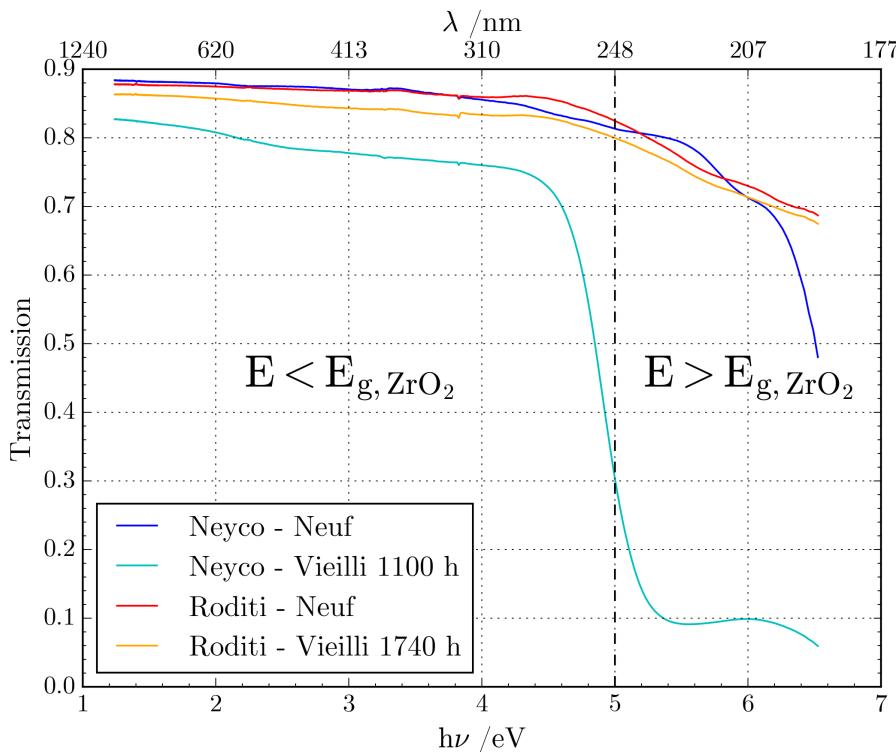


FIGURE 3.11 – Spectres de transmission entre 1.2 eV et 6.5 eV des hublots de saphir des fournisseurs Neyco et Roditi avant et après vieillissement.

A l'état neuf, les spectres de transmission des deux saphirs testés sont similaires entre 1.2 eV et 5.6 eV. Le saphir Roditi présente une meilleure transmission pour des énergies supérieures à 5.6 eV. Cette différence est probablement liée à la différence de pureté des deux saphirs. Le saphir Neyco présente une forte dégradation de la transmission après 1100 h de vieillissement pour des énergies supérieures à 4.1 eV. En revanche, la transmission du saphir Roditi est quasiment inchangée même après un vieillissement de 1740 h. La cellule HTP a en conséquence été équipée d'un hublot de saphir fourni par Roditi. Contrairement à ce qui a été pratiqué par d'autres auteurs [23], aucun revêtement protecteur supplémentaire n'a été nécessaire ici.

3.4.3 Porte-échantillon et électrodes

La figure 3.12 illustre les éléments évoqués précédemment dans une vue en profil de la cellule HTP afin de mieux visualiser les éléments du porte-échantillon. Le plan de la coupe est le plan perpendiculaire à l'axe de passage de l'électrolyte. Le dispositif complet se présente comme une cellule électrochimique à 4 électrodes dont 2 électrodes de travail, une contre-électrode et une électrode de référence.

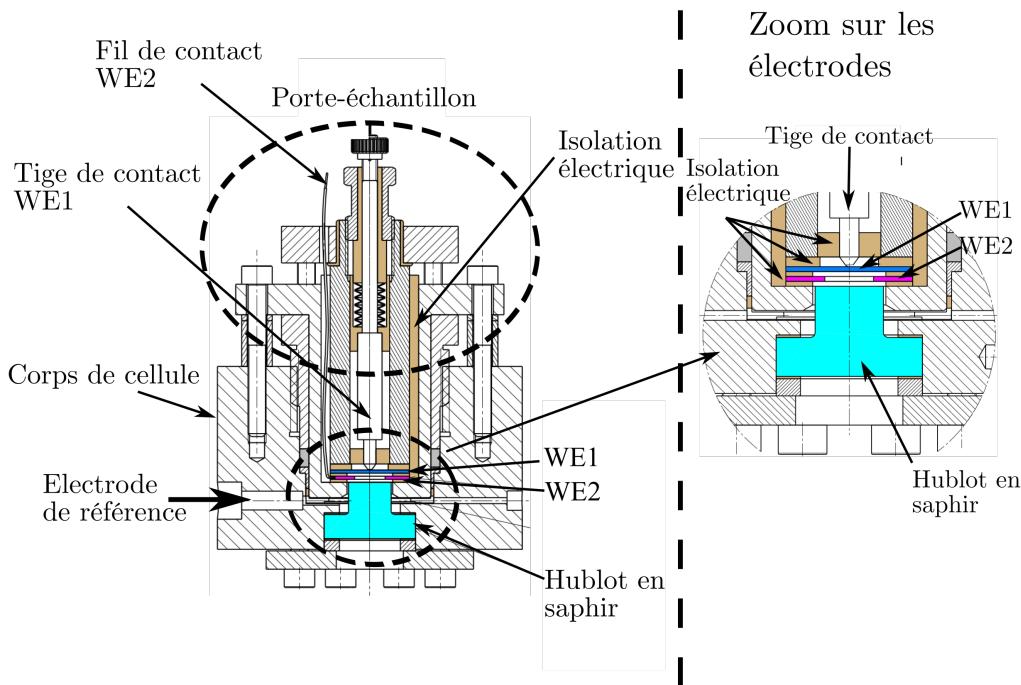


FIGURE 3.12 – Plan en coupe de la cellule HTP.

L'électrode de travail n°1 (WE1) est disque plein ayant un diamètre de 26 mm dont le contact électrique avec l'extérieur est assuré par une tige métallique en appui physique sur l'arrière de l'électrode. Cette tige peut être tournée sur elle-même afin de renouveler la surface du contact arrière de l'échantillon. En effet, la face arrière de l'électrode est exposée à l'atmosphère ambiante et s'oxyde au cours du temps lorsque la cellule HTP est à température de fonctionnement nominal. Cette électrode de travail assure le contrôle de la surface exposée sans effet de bord et elle reçoit le maximum de flux lumineux à travers le hublot en saphir. L'alliage Zy2 a majoritairement été utilisé en tant qu'électrode de travail n°1, mais pas uniquement.

L'électrode de travail n°2 (WE2) est un anneau avec des diamètres extérieur et intérieur de 26 mm et 10 mm, respectivement. Le contact électrique est assuré par un fil soudé par point sur l'extérieur de l'anneau. Le matériau utilisé pour le contact électrique est de même nature que le matériau de l'électrode, le plus souvent un Inc718. La distance entre les électrodes de travail 1 et 2 est fixée par la taille de l'anneau en PEEK assurant l'étanchéité et l'isolation électrique. L'épaisseur de ce dernier est de 1 mm. A la différence de l'électrode de travail n°1, cette électrode reçoit beaucoup moins de flux lumineux. De plus, les effets de bords, liés à la géométrie, ne sont pas négligeables.

Le choix initial de doter la cellule de deux électrodes de travail a été fait pour permettre de polariser Zy2 et Inc718 à des potentiels choisis par l'utilisateur pour favoriser ou défavoriser le couplage galvanique. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver dans le commerce un bipotentielstat capable de fonctionner en mode flottant.

La contre-électrode (CE) est également un anneau avec des diamètres extérieur et

intérieur de 30 mm et 13 mm, respectivement. Comme pour l'électrode de travail n°2, le contact électrique est assuré par un fil soudé par point. A la différence de l'électrode de travail n°2, le contact se trouve exposé à l'électrolyte et par conséquent, la nature du matériau du fil de contact doit absolument être identique à celle de l'électrode. Le platine a été choisi comme matériau de la contre-électrode, de manière à disposer si nécessaire d'une (pseudo-)référence supplémentaire en milieu désaéré. On notera également que le corps de cellule HTP peut être utilisé comme contre-électrode.

3.5 Cellule double hublot

La mesure de spectres en énergie de photocourants nécessite de réaliser des "spectres de lampes" afin de pouvoir "corriger" le photocourant brut du flux de photons incident à chaque énergie (voir §3.3.3). Nous avons donc voulu reproduire à la même température les milieux traversés (air-saphir-eau) par le faisceau lumineux avant d'atteindre la surface de l'échantillon tout en ayant la possibilité de positionner la photodiode permettant de mesurer les flux. Nous avons donc développé une cellule symétrique permettant de placer deux hublots l'un en face de l'autre avec une circulation d'électrolyte entre les deux.

Tout comme la cellule HTP, la cellule double hublot possède une entrée et une sortie pour la circulation de l'électrolyte et le chauffage est également assuré par des cartouches chauffantes. La figure 3.13 présente une vue en perspective de la géométrie de cette cellule qui sera nommée dans la suite *cellule double hublot*. Chaque hublot a une épaisseur de 8 mm et la distance entre les deux hublots a été fixée à 3 mm c'est-à-dire la distance saphir-échantillon dans la cellule HTP.

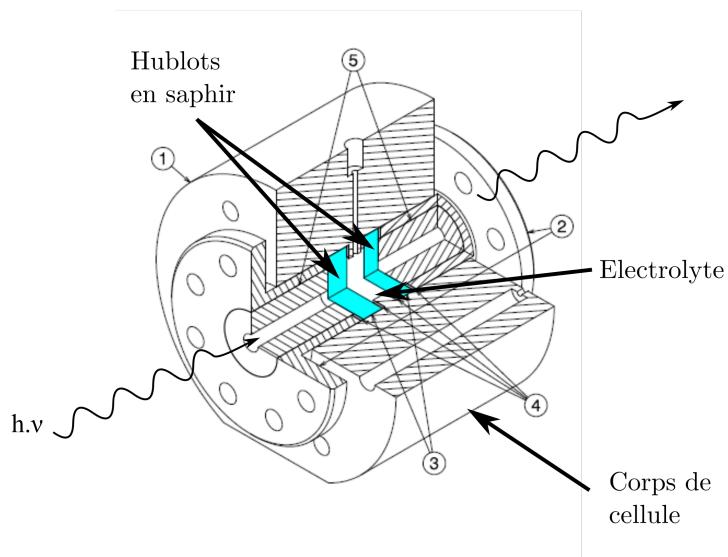
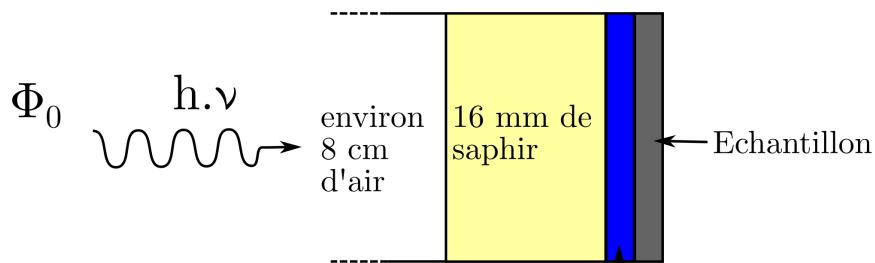


FIGURE 3.13 – Vue en perspective de la cellule double hublot.

Avec ce choix de design, le faisceau lumineux traverse une épaisseur identique de saphir

que pour la cellule HTP comme illustré en figure 3.14.

a) Cellule HTP



b) Cellule double hublot

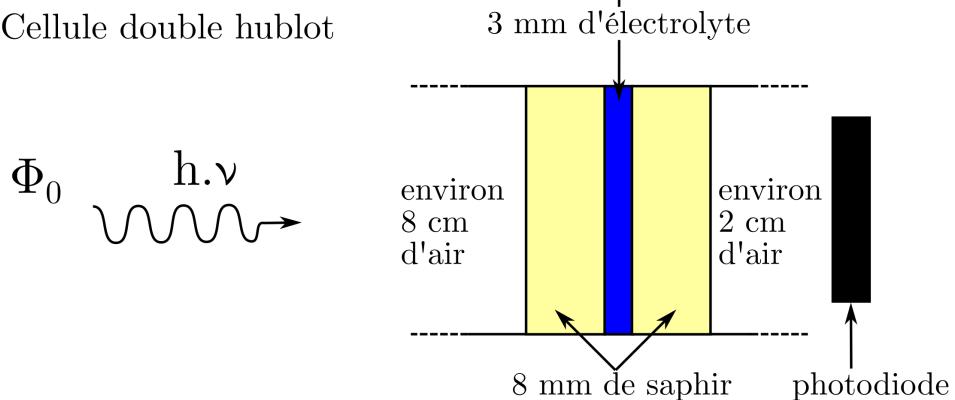


FIGURE 3.14 – Chemins optiques du faisceau lumineux incident dans le cas de : a) la cellule HTP, b) la cellule double hublot.

L'illumination à travers la cellule double hublot se fait avec la sortie latérale du monochromateur alors que l'illumination des échantillons est faite avec la sortie axiale. En toute rigueur, il faudrait utiliser la sortie axiale du monochromateur pour mesurer le flux de photons à travers la cellule double hublot, mais l'utilisation de la sortie latérale facilite grandement l'alignement du monochromateur avec les cellules (voir §3.6). Par conséquent, les flux de photons mesurés avec la cellule double hublot sont différents des flux de photons arrivant à la surface de l'échantillon dans la cellule HTP, mais les flux relatifs aux diverses longueurs d'onde restent les mêmes.

La figure 3.15 présente l'allure du spectre de lampe (Xe) mesuré avec la cellule double hublot. A titre de comparaison, le spectre mesuré directement sur la sortie latérale du monochromateur est également représenté. On constate bien qu'il ne suffit pas de mesurer les flux en sortie de monochromateur pour connaître ceux qui atteignent l'échantillon.

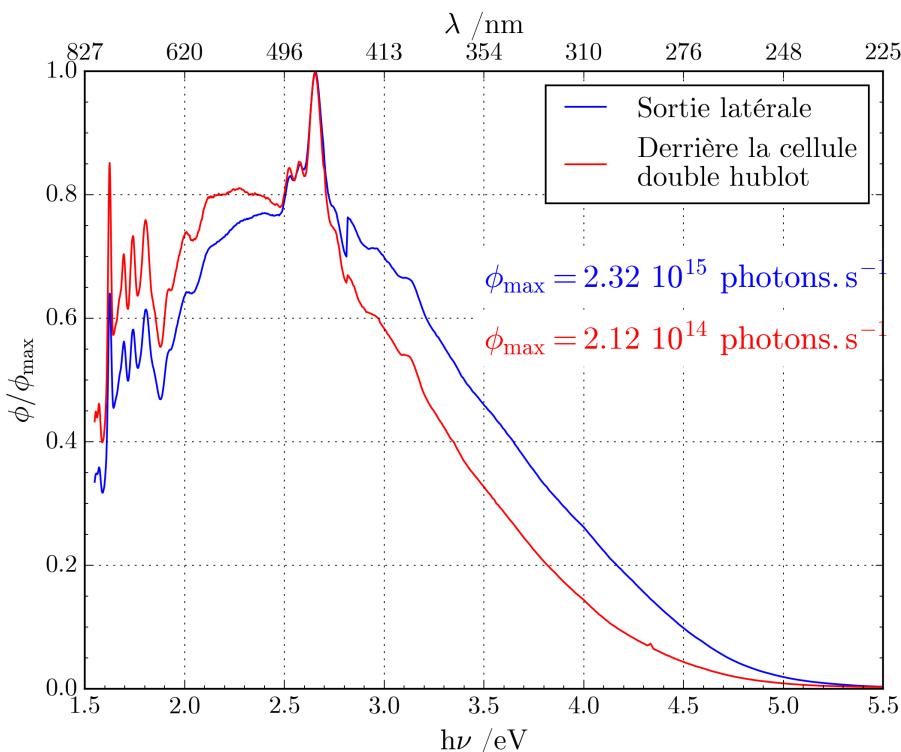


FIGURE 3.15 – "Spectres de lampe" mesurés avec la photodiode placée : a) directement à la sortie latérale du monochromateur, b) derrière la cellule double hublot positionnée face à cette sortie latérale.

3.6 Dispositif expérimental complet

La cellule HTP ainsi que la cellule double hublot ont été intégrées sur la boucle de contrôle de la chimie PIERE (Plateforme Intégrée pour l’Etude du Relâchement et de l’oxydation en milieu primaire) mise à notre disposition par le Centre Technique d’Areva au Creusot mais qui a dû être rénovée pour l’occasion. La figure 3.16 présente de manière schématique le dispositif expérimental complet. Le logiciel de pilotage de la boucle est un logiciel développé en interne au Centre Technique du Creusot, également remis à jour dans le cadre de notre travail. L’ensemble des capteurs disponibles sur la boucle ont également été étalonnés.

Les connections entre les différents éléments sont réalisées avec du tube *Swagelock 6.35* en inox 316L. La mise en pression de tout le circuit est assurée par une pompe fourni par *Lewa*. La circulation se fait en *one-through* c'est-à-dire que l'électrolyte n'est pas recyclé.

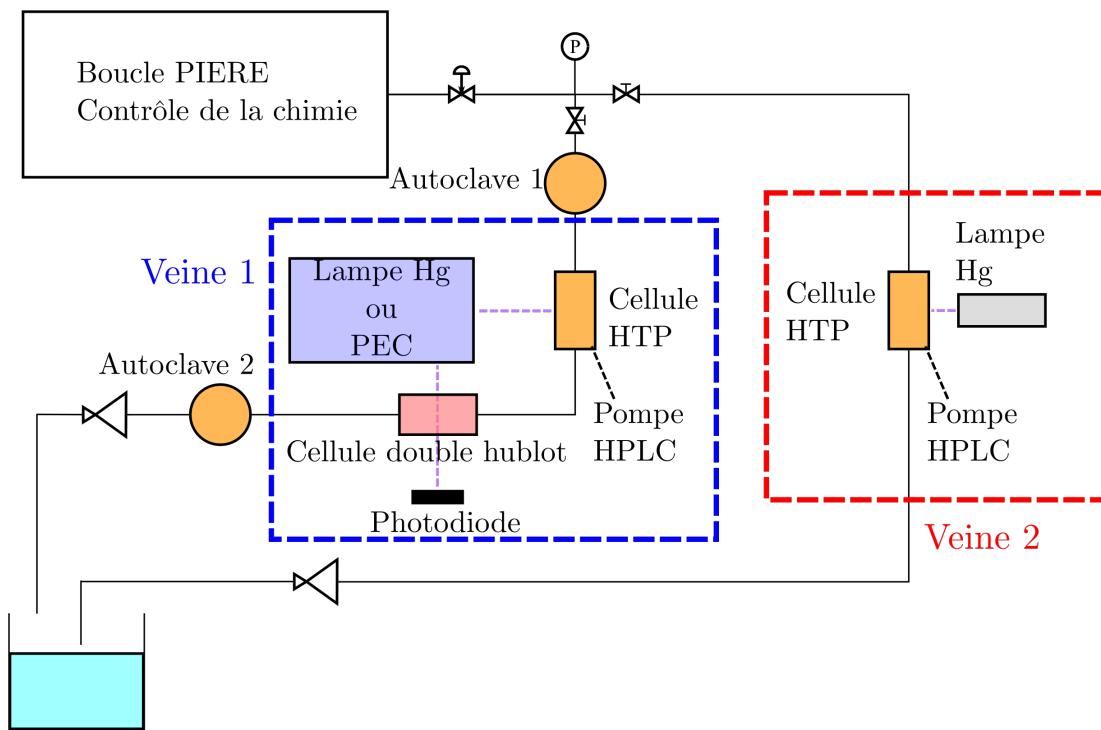


FIGURE 3.16 – Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental incluant la boucle PIERE, la cellule HTP et la cellule double hublot.

Initialement deux veines de circulation ont été prévues afin de pouvoir réaliser des caractérisations PEC (veine 1) et des illuminations intenses de longue durée (veine 2). Cependant, la gestion de la température sur les deux veines, fonctionnant simultanément, s'est révélée être plus difficile que prévu. Afin de ne pas ralentir la réalisation des premiers essais, la deuxième veine n'a pas été utilisée et l'ensemble des résultats présentés au chapitre 4 a été obtenu sur la veine 1. Pour les mêmes raisons de gestion de la thermique, les autoclaves de la veine 1, placés en amont et en aval de la cellule HTP, n'ont pas été utilisés. La régulation du débit dans la veine est assuré par un débitmètre massique *Liquid-Flow* fourni par *Bronkhorst*. Pour minimiser les difficultés de gestion de la température, le débit a été fixé à 1 mL min^{-1} . Cela correspond à une vitesse d'écoulement moyenne d'environ 1.5 mm s^{-1} dans du tube *Saweglock 6.35* et cette vitesse est encore plus faible dans la cellule HTP car la section de passage est plus importante. Mais l'imposition d'un débit était simplement destinée à rafraîchir l'électrolyte au niveau de l'échantillon, et non pour étudier l'impact du transport d'électrolyte.

Comme déjà mentionné au paragraphe 3.5, la sortie axiale du monochromateur est utilisée pour illuminer les échantillons alors que la sortie latérale est utilisée pour estimer le flux de photons. Le basculement entre les deux sorties se fait à l'aide d'un miroir motorisé situé dans le monochromateur. En faisant le choix de travailler avec les deux sorties, cela permet de fixer la position du monochromateur de manière à ce que la cellule HTP ainsi que la cellule double hublot soient alignées avec les sorties axiale et latérale, respectivement,

sans qu'il soit nécessaire de déplacer l'ensemble lampe+monochromateur. L'alignement de la lampe Hg était plus simple puisque celle-ci est équipée d'une fibre optique de longueur 1 m, alignée manuellement avec un support en téflon et placée au plus près du hublot de saphir. La figure 3.17 illustre le positionnement des deux sources d'illumination.

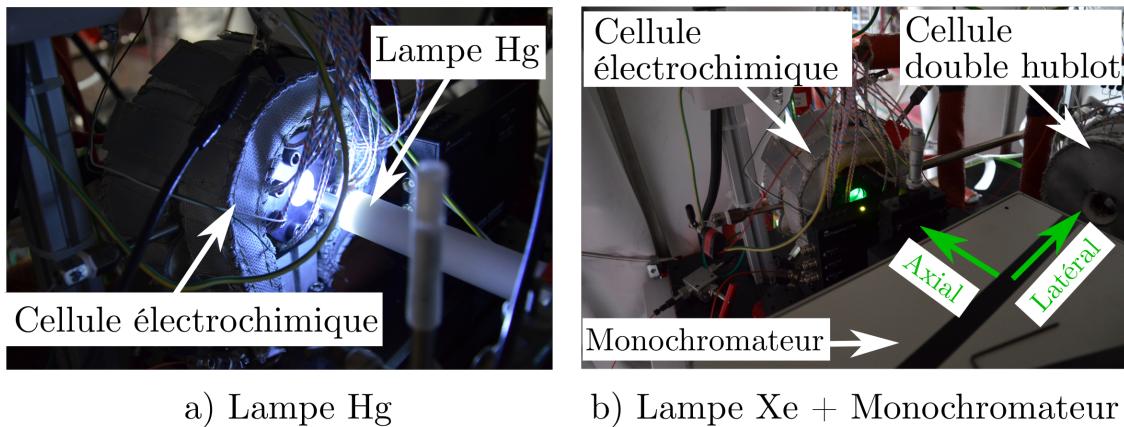


FIGURE 3.17 – Positionnement et alignement des deux sources d'illumination.

Le maintien de la température des deux cellules est assuré par des cartouches chauffantes directement positionnées dans les corps de cellule (voir §3.4 et §3.5). La préchauffe de l'électrolyte en amont des deux cellules est assurée par des tresses chauffantes. Tous les éléments chauffants sont pilotés par des régulateurs *Eurotherm 2208e*. La régulation est effectuée avec des thermocouples K en contact avec l'électrolyte dans les deux cellules ainsi que dans la veine en amont des cellules (environ 5 cm). Le réglage du PID des cartouches chauffantes est relativement simple grâce à l'inertie thermique du corps de cellule. Ce n'est pas le cas pour les tresses chauffantes qui sont enroulées autour des tubes de circulation qui ont peu d'inertie thermique. Une solution temporaire a été de fixer sur les régulateur PID le paramètre proportionnel et de désactiver les paramètres intégrale et dérivée.

La figure 3.18 présente les profils de température mesurés dans les deux cellules et en amont de celle-ci. La température est maintenue à $281 \pm 2^\circ\text{C}$ dans la cellule HTP alors que la température en amont de celle-ci oscille fortement autour de 260°C . Les mêmes oscillations ont été observées en amont de la cellule double hublot. De plus, la température maximale atteinte dans la cellule double hublot est seulement de $235 \pm 1^\circ\text{C}$ très probablement en raison de la présence des deux hublots qui entraînent une forte déperdition thermique.

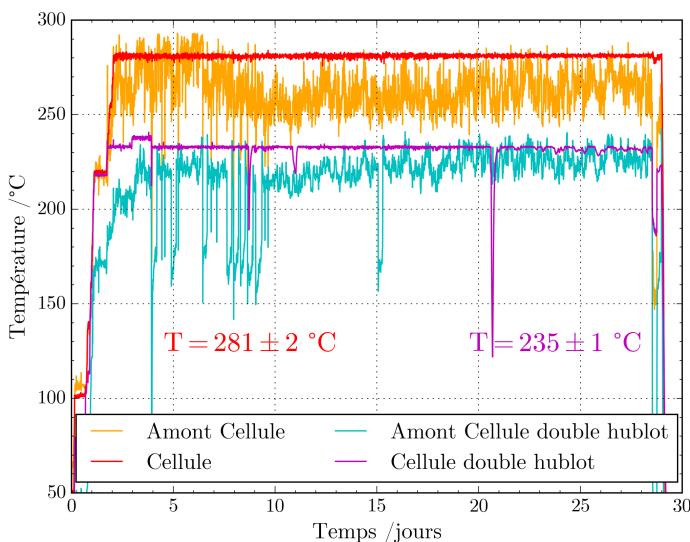


FIGURE 3.18 – Profils de température en amont des deux cellules et dans les deux cellules.

La teneur en oxygène dissous dans l'électrolyte (eau ultra-pure) a été ajustée par bullage d'un mélange d'argon et d'oxygène dans une bâche de 50 L dans la partie basse pression de la boucle qui se trouve à température ambiante. D'un point de vue expérimental, le mélange est réalisé avec une bouteille d'argon pur et une bouteille d'un mélange argon/oxygène à 1 % d'oxygène fournies par *Westfallen*. Le taux de dissolution théorique est d'abord calculé en tenant compte de la surpression dans la bâche et de la constante de dissolution de l'oxygène [24]. Ce taux de dissolution est ensuite utilisé pour régler des débitmètres gaz *Smart Mass Flow* fourni par *Brooks*. La teneur réelle en oxygène dissous est mesurée avec un orbisphère *HACH 410* équipé d'une membrane 2956A, étalonné à chaque changement de membrane. Les débits sont éventuellement réajustés par rapport aux valeurs théoriques afin d'atteindre la valeur désirée en oxygène dissous. La figure 3.19 montre l'évolution de la teneur en oxygène en condition désaérée et pour une teneur visée de 200 ppb. Cette teneur en oxygène a pu généralement être contrôlée à ± 10 ppb pour des valeurs visées supérieures à 50 ppb.

La teneur en peroxyde d'hydrogène a été ajustée par injection directe à l'entrée de la cellule HTP. L'injection se fait avec une pompe HPLC *Eldex* à travers un capillaire en PEEK. La figure 3.20 montre la position du passage étanche utilisé pour l'injection. Le contrôle de la teneur obtenue est réalisé en faisant varier le débit d'injection fixant ainsi le taux de dissolution. Cependant, le débit d'injection ne doit pas dépasser environ 20 % du débit de circulation pour ne pas perturber la température dans la cellule HTP. En fonction, des teneurs désirées, une solution mère de peroxyde d'hydrogène est préparée avec une concentration adéquate. Les débits d'injection utilisés se trouvent dans la partie basse de la gamme de travail de la pompe HPLC dont l'erreur sur le débit peut atteindre 10 %. Par conséquent, les teneurs en peroxyde d'hydrogène injectées seront données avec une précision de 10 %.

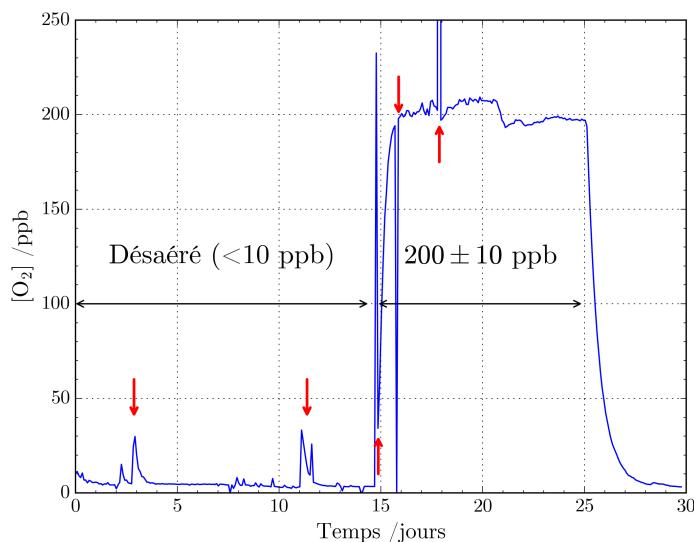


FIGURE 3.19 – Profil de la teneur en oxygène dissous mesuré à température ambiante dans la partie basse pression de la boucle. Les flèches rouges correspondant à des défaillances de la communication entre l'ordinateur d'acquisition des données et l'orbisphère.

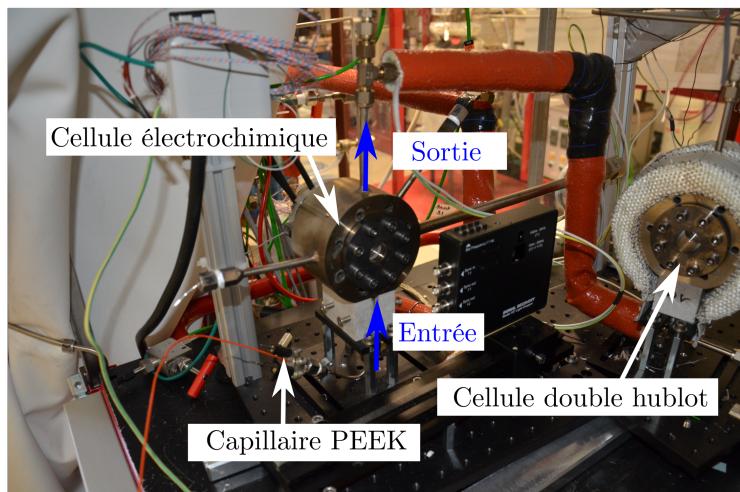


FIGURE 3.20 – Passage étanche pour l'injection de peroxyde d'hydrogène à l'entrée de la cellule HTP.

3.7 Conclusions

Malgré de très nombreux aléas et difficultés techniques rencontrés, le développement du dispositif expérimental a pu être mené à bien. Avant de présenter et discuter nos résultats, nous donnons ci-dessous quelques exemples d'expériences que nous avons pu réaliser avec notre dispositif. Ainsi la cellule HTP permet de suivre l'évolution du potentiel libre et du courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible intense par la lampe Hg

comme dans les travaux de KIM et al. [23] (ch.1 §1.8). La figure 3.21 présente la diminution du potentiel libre des alliages Zy2 et Inc718 sous illumination UV–Visible, traduisant un comportement semiconducteur de type *n* pour les deux échantillons. L'augmentation de la différence de potentiel sous illumination UV–Visible intense se traduit par courant supplémentaire lorsque ces deux alliages sont en situation de couplage comme illustré par la figure 3.22 qui présentent des résultats de mesure par ZRA dans notre cellule HTP.

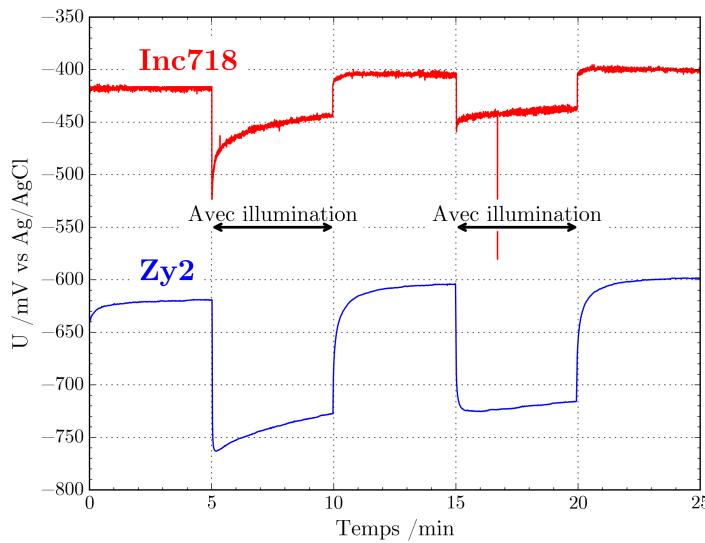


FIGURE 3.21 – Evolution du potentiel à l'abandon avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg) pour les alliages Zy2 et Inc718 mesurés avec le nouveau dispositif expérimental.

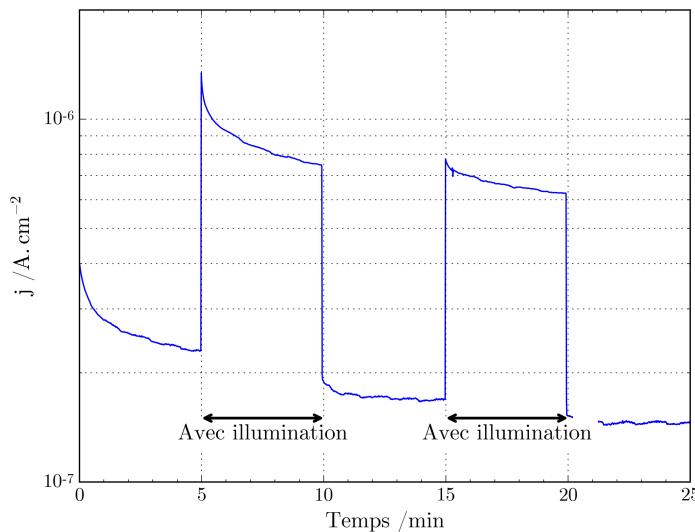


FIGURE 3.22 – Evolution de la densité de courant avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg) lorsque les alliages Zy2 et Inc718 sont en situation de couplage.

La nouvelle cellule HTP offre aussi la possibilité de mesurer des courbes de polarisation avec et sans illumination UV–Visible intense comme illustré en figure 3.23. Les courbes de

polarisation présentée (corrigées de la résistance d'électrolyte) et normalisées à la surface de l'échantillon, présentent un niveau de bruit suffisamment bas pour permettre d'estimer la pente de Tafel et la densité de courant d'échange.

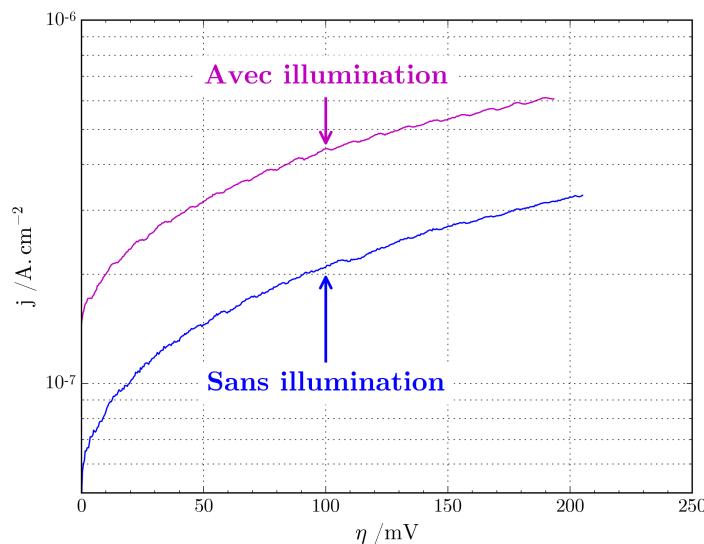


FIGURE 3.23 – Courbes de polarisation obtenues sur du Zy2 avec et sans illumination UV–Visible intense (lampe Hg).

Enfin nous présentons en figure 3.24 une photocaractéristique en énergie obtenue avec notre dispositif sur l'alliage Zy2 à 280 °C et 80 bars. La photocaractéristique en énergie, mesurée à température ambiante sur le dispositif PEC du laboratoire SIMaP, pour le même échantillon est présentée également, pour mettre en évidence le niveau de bruit plus élevé sur le spectre de photocourant mesuré à 280 °C. Les deux photocaractéristiques sont normalisées à 3.94 eV afin de faciliter la comparaison car les photocourants mesurés ne sont pas du même ordre de grandeur. L'offset artificiel utilisé pour présenter la photocaractéristique obtenue à 280 °C permet de mieux visualiser l'allure des deux photocaractéristiques.

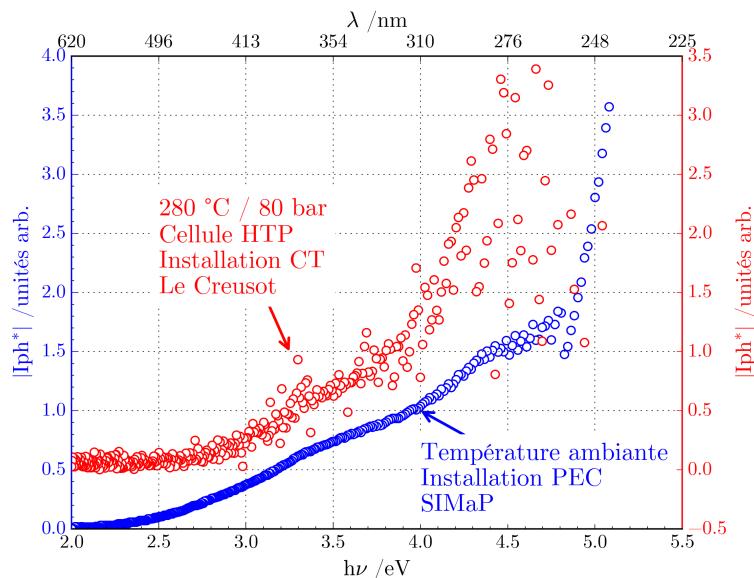


FIGURE 3.24 – Photocaractéristique en énergie sous illumination modulée (lampe Xe) obtenue sur l'alliage Zy2 avec le nouveau dispositif expérimental. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.94 eV.

Comme vu au chapitre 1 (§1.9.2), BOJINOV et al. [25] ont montré la faisabilité de la caractérisation photoélectrochimique à haute température sur des couches d'oxyde formées sur du fer pur (figure 3.25). Notre cellule HTP permet de réaliser des caractérisations photoélectrochimiques à une température supérieure à 200 °C et de mesurer des photocourants à des énergies allant jusqu'à un peu plus de 5 eV selon les échantillons.

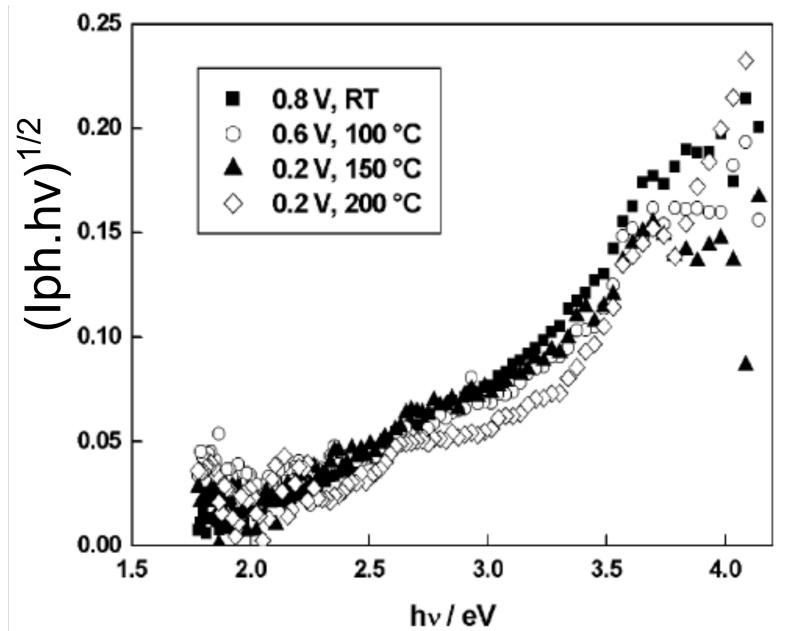


FIGURE 3.25 – Transformées linéaires des photocaractéristiques en énergie obtenues par BOJINOV et al. [25] sur du fer pur dans 0.05 M de Na₂B₄O₇.

Les principaux résultats expérimentaux obtenus dans notre dispositif expérimental seront discutés dans le chapitre suivant.

Références

- [1] J.-P. PETIT, R. BOICHOT, A. LOUCIF, A. SRISRUAL et Y. WOUTERS, « Photoelectrochemistry of Oxidation Layers : a Novel Approach to Analyze Photocurrent Energy Spectra, » *Oxidation of Metals*, t. 1, p. 1-11, 2013.
- [2] A. MOZUMDER, « Ionization and excitation yields in liquid water due to the primary irradiation : Relationship of radiolysis with far UV-photolysis, » *Physical Chemistry Chemical Physics*, t. 4, p. 1451-1456, 2002.
- [3] K. TAKAHASHI, M. UNO, M. OKUI et S. YAMANAKA, « Photoelectrochemical properties and band structure of oxide films on zirconium–transition metal alloys, » *Journal of Alloys and Compounds*, t. 421, n° 1-2, p. 303-308, 2006.
- [4] N. PETRIK, A. ALEXANDROV et A. VALL, « Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO₂ and Some Other Oxides, » *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 105, n° 25, p. 5935-5944, 2001.
- [5] R. BENABOUD, P. BOUVIER, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS et A. GALERIE, « Comparative study and imaging by PhotoElectroChemical techniques of oxide films thermally grown on zirconium and Zircaloy-4, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 360, n° 2, p. 151-158, 2007.
- [6] U. STIMMING, « Photoelectrochemical studies of passive films, » *Electrochimica Acta*, t. 31, n° 4, p. 415-429, 1986.
- [7] J. C. LAGARIAS, J. a. REEDS, M. H. WRIGHT et P. E. WRIGHT, « Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions, » *SIAM Journal on Optimization*, t. 9, n° 1, p. 112-147, 1998.
- [8] A. LOUCIF, « Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, » Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [9] A. SRISRUAL, « Caractérisation photoélectrochimique d’oxydes thermiques développés sur métaux et alliages modèles, » Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [10] I. GUILLOTTE, « Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physico-chimiques et électroniques et résistance à la corrosion localisée, » Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [11] H.-P. LANGTANGEN, *A Primer on Scientific Programming with Python*, 3^e éd. Berlin Heidelberg : Springer, 2012.
- [12] K. J. MILLMAN et M. AIVAZIS, « Python for Scientists and Engineers, » *Computing in Science & Engineering*, t. 13, n° 2, p. 9-12, 2011.
- [13] J. KIUSALAAS, *Numerical Methods in Engineering with Python*, 2^e éd. Cambridge : Cambridge University Press, 2010, 422 p.
- [14] T. E. OLIPHANT, « Python for Scientific Computing, » *Computing in Science & Engineering*, t. 9, n° 3, p. 10-20, 2007.
- [15] S. VAN DER WALT, S. C. COLBERT et G. VAROQUAUX, « The NumPy Array : A Structure for Efficient Numerical Computation, » *Computing in Science & Engineering*, t. 13, n° 2, p. 22-30, 2011.
- [16] E. JONES, T. OLIPHANT, P. PETERSON et al. « SciPy : Open source scientific tools for Python, » SciPy. adresse : <http://www.scipy.org/>.

- [17] J. D. HUNTER, « Matplotlib : A 2D graphics environment, » *Computing In Science and Engineering*, t. 9, n° 3, p. 90-95, 2007.
- [18] P. R. BEVINGTON et D. K. ROBINSON, *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*, 3^e éd. New York : McGraw Hill, 2003.
- [19] J. NOCEDAL et S. J. WRIGHT, *Numerical Optimization*, 2^e éd. New York : Springer, 2006.
- [20] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY, *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*, 3^e éd. Cambridge : Cambridge University Press, 2007.
- [21] V. PISHCHIK, L. A. LYTVYNOV et E. R. DOBROVINSKAYA, *Sapphire : Material, Manufacturing, Applications*. New York : Springer US, 2009.
- [22] G. V. FRANKS et Y. GAN, « Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing, » *Journal of the American Ceramic Society*, t. 90, p. 3373-3388, 2007.
- [23] Y.-J. KIM, R. REBAK, Y.-P. LIN, D. LUTZ, D. CRAWFORD, A. KUCUK et B. CHENG, « Photoelectrochemical Investigation of Radiation-Enhanced Shadow Corrosion Phenomenon, » *Journal of ASTM International*, t. 7, p. 18, 2010.
- [24] D. TROMANS, « Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water : a thermodynamic analysis, » *Hydrometallurgy*, t. 48, n° 3, p. 327-342, 1998.
- [25] M. BOJINOV, P. KINNUNEN, T. LAITINEN, K. MÄKELÄ, T. SAARIO et P. SIRKIÄ, « Photocurrent response of the passive film on iron in a high-temperature aqueous electrolyte, » *Electrochemistry Communications*, t. 4, p. 222-226, 2002.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Sommaire

4.1	Introduction	109
4.2	Effet des impuretés dans l'électrolyte : étude en micro-autoclaves	110
4.3	Effets des teneurs en O ₂ et H ₂ O ₂ de l'électrolyte : étude en cellule HTP	128
4.4	Caractérisation photo-électrochimique <i>in-situ</i> en cellule HTP	149
4.5	Conclusions	152
	Références	154

4.1 Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des premiers résultats relatifs au deuxième axe de travail de cette thèse. Ils concernent essentiellement l'effet de la chimie de l'eau, c'est-à-dire l'effet de la présence d'impuretés et l'effet de la teneur en O₂/H₂O₂ dans l'eau sur des alliages Zy2 et Inc718, en présence ou en l'absence d'illumination UV–Visible. Ces résultats ont été obtenus en deux temps :

1. étude en micro-autoclave de l'effet des impuretés dans l'électrolyte, sans illumination UV–Visible, sur le courant de couplage entre échantillons de Zy2 et d'Inc718
2. étude dans la cellule HTP de l'effet de la teneur en oxygène et peroxyde d'hydrogène dissout, avec et sans illumination UV–Visible, sur le comportement électrochimique des alliages

Le choix des chimies, dans l'étude de l'effet des impuretés, a été fait sur la base du retour d'expérience de l'incident du réacteur KKL (chapitre 1, §1.5), qui suggère que le phénomène de Shadow Corrosion est susceptible d'apparaître quand le ratio [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}]+[Zn_{aq}]) dans le REB est inférieur à 2. Afin de tester l'effet de ce ratio, cinq électrolytes contenant ou non différents éléments jouant le rôle d'impuretés ont été définis : un électrolyte constitué d'eau

pure, à titre de référence, un électrolyte plus conducteur contenant uniquement du sulfate de sodium, un électrolyte dans lequel ont été ajoutés des ions Fe^{2+} et deux électrolytes dans lesquels ont été introduits à la fois des ions Fe^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} mais dans des proportions différentes, de telle sorte que dans l'un le rapport molaire $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}])$ soit supérieur à 2, et inférieur à 2 dans l'autre. Nous reviendrons plus loin sur la composition de ces électrolytes.

L'étude en micro-autoclave a été réalisée à 280 °C avec des échantillons de Zy2 et Inc718 sous forme de coupons rectangulaires, dont le courant de couplage a été suivi dans le temps. De plus, des échantillons non couplés, sous forme de disque et d'anneau, ont été exposés dans ces mêmes micro-autoclaves, pour fournir des échantillons préoxydés pouvant être caractérisés dans la cellule HTP.

Des mesures au microscope électronique à balayage des épaisseurs d'oxydes obtenues sur les coupons rectangulaires couplés, ainsi que des caractérisations photoélectrochimiques post-mortem à froid de ces coupons ont été effectuées de manière complémentaire. L'analyse de l'ensemble des résultats issus de cette étude en micro-autoclaves de l'effet des impuretés a permis de sélectionner des échantillons pertinents pour des caractérisations ultérieures dans la nouvelle cellule HTP sous illumination UV–Visible et dans différentes conditions de teneurs en $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

L'étude en cellule HTP de l'effet de l'oxygène dissous a été réalisée en définissant trois conditions expérimentales : électrolyte désaéré, électrolyte avec une teneur de 200 ppb d'oxygène dissous, et électrolyte avec une teneur de 400 ppb de peroxyde d'hydrogène et une teneur de 200 ppb d'oxygène dissous, c'est-à-dire des teneurs typiques d'un réacteur à eau bouillante (chapitre 1, tableau 1.1 et figure 1.12).

L'impact de l'illumination UV–Visible sur le comportement électrochimique a été étudié en suivant l'évolution des potentiels à l'abandon, des courants de couplage et des courbes de polarisation avec et sans une illumination UV–Visible continue issue de la lampe Hg. Des photocaractéristiques en énergie ont aussi été réalisées sous illumination modulée en utilisant la lampe Xe couplée au monochromateur.

4.2 Effet des impuretés dans l'électrolyte : étude en micro-autoclaves

4.2.1 Conditions expérimentales

Une représentation schématique des micro-autoclaves et du support permettant de positionner les échantillons de Zy2 et Inc718 a été fournie au chapitre 2 (figure 2.4). Une vue schématique des différentes géométries d'échantillons a également été donnée au chapitre 2 (figure 2.3). Les coupons rectangulaires sont positionnés parallèlement, face à face, à

une distance de 10 mm l'un de l'autre. Ils sont instrumentés de telle sorte qu'ils puissent être couplés via un ZRA qui permet de mesurer leur courant de couplage. La hauteur d'immersion des coupons rectangulaires est fixée à environ 90 mm pour garder les contacts électriques vers l'extérieur du micro-autoclave dans le ciel d'argon de ce micro-autoclave. Les disques et les anneaux sont eux placés au fond des micro-autoclaves sur des supports en PEEK ; ils ne sont pas instrumentés.

Les concentrations des différentes impuretés introduites dans l'eau initialement ultra pure, pour les quatre électrolytes concernés, ont été calculées de manière à avoir des conductivités, mesurées à 25 °C, du même ordre de grandeur soit environ $1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Les cations métalliques (divalents) de fer, nickel et zinc ont été mis en solution sous forme d'acétate de qualité analytique. Le sulfate de sodium utilisé est également de qualité analytique. L'eau ultra pure est fournie par une centrale *Elga PureLab Ultra-Ionic*. Tous les électrolytes ont été préalablement désaérés à l'argon (99.9996%, *Westfallen 4.6*) avant chargement dans les micro-autoclaves. Le tableau 4.1 présente les concentrations des différents éléments d'impuretés, mesurées par ICP–MS (*Horiba-Jobin Ultima 2 OQOR/975*) après préparation des électrolytes.

Éléments	Unités	1	2	3	4	5
Na ₂ SO ₄	ppb $\mu\text{mol L}^{-1}$	21.7 0.153	— —	— —	— —	— —
Fe ²⁺	ppb $\mu\text{mol L}^{-1}$	— —	11.57 0.207	9.52 0.171	4.57 0.082	— —
Ni ²⁺	ppb $\mu\text{mol L}^{-1}$	— —	— —	1.17 0.020	4.77 0.081	— —
Zn ²⁺	ppb $\mu\text{mol L}^{-1}$	— —	— —	1.36 0.021	5.93 0.091	— —
$\frac{[\text{Fe}_{\text{aq}}]}{[\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]}$	—	—	—	4.2	0.48	—
pH	—	5.47	5.51	5.65	5.74	6.90
Conductivité	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1.04	1.21	1.00	0.97	0.95

TABLEAU 4.1 – Compositions des cinq électrolytes utilisés lors de l'étude en micro-autoclave.

Dans un premier temps, les coupons rectangulaires sont maintenus découpés pendant environ 4 jours, la durée typique de montée et de stabilisation en température. Ces échantillons sont ensuite couplés en permanence pendant 36 jours, puis maintenus découpés pendant 2 jours, avant retour à la température ambiante. Au cours de la phase où les échantillons sont couplés, les courants de couplage sont mesurés 3 à 4 fois par semaine pendant 1 heure à l'aide d'un ampèremètre à résistance nulle (ZRA) comme illustré sur la figure 4.1. La première demi-heure de mesure permet d'atteindre la stabilisation du courant de couplage alors que la deuxième demi-heure est utilisée pour déterminer le courant de couplage moyen. Les courants de couplage moyens ainsi obtenus sont normalisés à la

surface géométrique immergée des coupons rectangulaires de Zy2. Le rapport de surface entre les coupons rectangulaires d'Inc718 et de Zy2 vaut 0.84 en considérant la totalité de surface géométrique immergée.

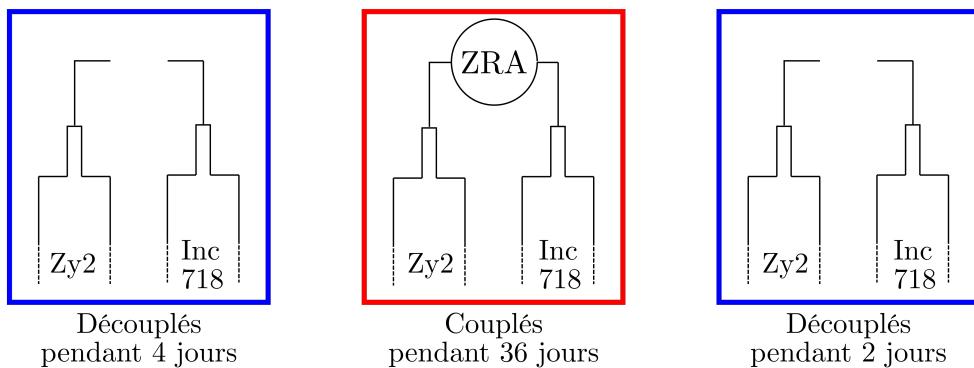


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du protocole des mesures de courant de couplage en micro-autoclave.

Dans la suite et pour des raisons de simplicité, nous ferons référence aux différents électrolytes selon la nomenclature suivante :

- électrolyte H₂O : électrolyte contenant seulement de l'eau ultra pure
- électrolyte Na₂SO₄ : électrolyte contenant de l'eau ultra pure et du sulfate de sodium
- électrolyte Fe²⁺ : électrolyte contenant de l'eau ultra pure et des cations de fer (Fe²⁺)
- électrolyte [Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) > 2 : électrolyte contenant de l'eau ultra pure et un mélange de cations (Fe²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺) dont le rapport molaire [Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) est supérieur à 2
- électrolyte [Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) < 2 : électrolyte contenant de l'eau ultra pure et un mélange de cations (Fe²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺), dont le rapport molaire [Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) est inférieur à 2

4.2.2 Evolution des densités de courant de couplage

La figure 4.2 montre l'évolution des densités de courant de couplage, j, des coupons rectangulaires de Zy2 dans les cinq électrolytes choisis.

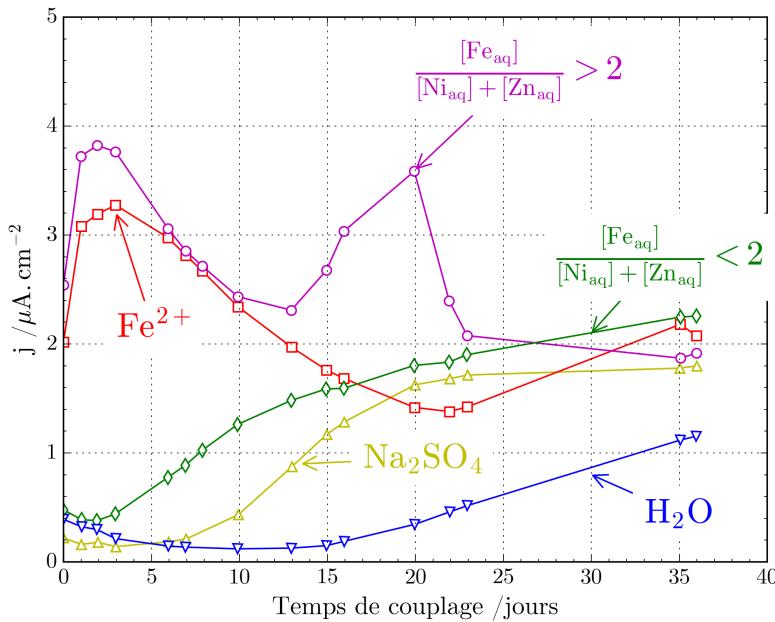


FIGURE 4.2 – Evolution dans le temps des densités de courant de couplage pour les cinq électrolytes choisis.

Entre 0 et 10 jours de couplage, les densités de courant de couplage et leur évolution dans le temps apparaît dépendre significativement de l'électrolyte considéré. En effet, les électrolytes les plus chargés en cations de fer, c'est-à-dire l'électrolyte Fe^{2+} et l'électrolyte $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) > 2$, présentent les densités de courant les plus élevées avec un maximum à 3.3 et $3.8 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivement. Ces densités de courant sont environ 10 fois plus élevées que pour les trois autres. La présence de cations de fer en solution apparaît donc avoir un impact fort sur les densités de courant de couplage, et l'effet semble plus marqué lorsque les cations de fer sont associés aux cations de nickel et de zinc tout ayant une concentration plus élevée que celles de ces derniers. L'électrolyte $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) > 2$ présente même un second maximum de densité de courant de couplage à 20 jours de couplage.

Au-delà d'environ 20 jours de couplage, pour tous les électrolytes excepté H_2O , les densités de courant de couplage semblent atteindre une valeur stable autour de $2 \mu\text{A cm}^{-2}$. Il faut mentionner que les micro-autoclaves sont fabriqués en alliage de nickel A600 et qu'ils sont donc susceptibles de relâcher des cations métalliques de fer et de nickel [1]. Il est donc plausible que les augmentations de densités de courant, observées pour les électrolytes $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) < 2$, Na_2SO_4 et H_2O , soient liées à l'augmentation des concentrations en cations de fer et de nickel provenant majoritairement du relâchement des micro-autoclaves car la surface exposée de ces derniers est bien plus grande que celle des échantillons rectangulaires en Inc718.

A l'issue des expériences de couplage en micro-autoclaves, les cinq électrolytes ont subi des prélèvements pour analyses par ICP–MS. Ces analyses ont montré que les

concentrations finales en cations de fer et de nickel étaient de fait plus élevées que les concentrations de départ. En fin d'expérience, les cinq électrolytes contiennent des teneurs similaires en cations de fer et de nickel, soit environ 1 ppm. Les cations de zinc n'ont été retrouvés que dans les électrolytes qui en contenaient initialement, à hauteur de 40 ppb pour l'électrolyte correspondant à un rapport initial $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) < 2$, et de 25 ppb pour l'autre. En considérant que le zinc peut également provenir du relâchement des micro-autoclaves, ce dernier aurait dû être retrouvé dans tous les électrolytes à l'issue de l'expérience. L'origine de l'augmentation de la concentration de zinc dans ces deux électrolytes n'a pas été déterminée.

Une pollution au fluor a également été détectée à hauteur de 10 ppm pour les cinq électrolytes. La source de cette pollution a pu être identifiée, elle provient des supports en PEEK qui peuvent, selon les grades industriels, être plus ou moins chargés en PTFE. Cependant, le passage en solution des ions fluorures du PEEK n'est pas instantané, et il nous paraît raisonnable de penser que les valeurs de densités de courant mesurées entre 0 et 10 jours peuvent être considérées comme représentatives des effets de la composition initiale chaque électrolyte.

En prenant en compte l'augmentation de la concentration en cations de fer et de nickel dans tous les électrolytes, on peut donc raisonnablement suggérer que les fortes densités de courant, mesurées entre 0 et 10 jours, pour les électrolytes contenant des cations de fer seulement, ou des cations de fer associés à des cations de nickel et de zinc, avec un rapport molaire initial $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) > 2$, sont majoritairement dues à un mécanisme impliquant les ions fer. De plus, la présence de cations de nickel et de zinc peut amplifier l'effet des cations de fer mais il n'est pas possible de discerner un effet du nickel et du zinc hors présence du fer. L'effet combiné des cations de fer, nickel et zinc, provenant du relâchement des micro-autoclaves, pourrait donc expliquer l'augmentation des densités de courant observées sur les électrolytes $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) < 2$, Na_2SO_4 et H_2O après 10 jours de couplage.

Ainsi, ces premiers résultats de mesures directes des courants de couplage suggèrent qu'un rapport molaire $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]) > 2$ est néfaste pour la corrosion du Zy2, contrairement à ce que laissait penser le retour d'expérience de l'incident du réacteur KKL. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ce retour d'expérience concernait des événements en réacteur sous irradiation.

4.2.3 Epaisseurs des couches d'oxydation des alliages Zy2

Afin de permettre d'apprécier l'influence du couplage galvanique sur l'épaisseur des couches d'oxydation formées sur l'alliage Zy2 lors des expériences en micro-autoclaves décrites en 4.2.1, ces épaisseurs ont été estimées à la fois sur les coupons rectangulaires (couplés) et sur les disques (non couplés, disposés au fond des micro-autoclaves).

Pour ces derniers, l'épaisseur a été évaluée à partir de pesées avant et après expérience. Les gains de masses mesurés ont été convertis en épaisseur de zircone en utilisant le rapport de conversion défini au chapitre 1 (§1.4.1), soit 15 mg dm^{-2} par micron d'épaisseur de zircone. Le choix pour ces échantillons de la méthode par pesée a été dicté par la nécessité de pouvoir les caractériser ultérieurement en cellule HTP, interdisant la découpe des disques nécessaire aux mesures en microscopie électronique.

En revanche, les épaisseurs de zircone formée sur les coupons rectangulaires couplés de Zy2 ont été mesurées par microscopie électronique à balayage (*MEB-FEG Zeiss Leo 1530*), à partir d'observations en coupe faites sur des découpes effectuées au milieu de la zone immergée des échantillons. Les épaisseurs ont été mesurées sur chacune des faces des coupons rectangulaires, c'est-à-dire le côté faisant face à l'Inc718 dénommé ici côté intérieur, et celui faisant face au corps du micro-autoclave, dénommé *côté extérieur*.

L'ensemble des épaisseurs de zircone ainsi obtenues est rassemblé en figure 4.3.

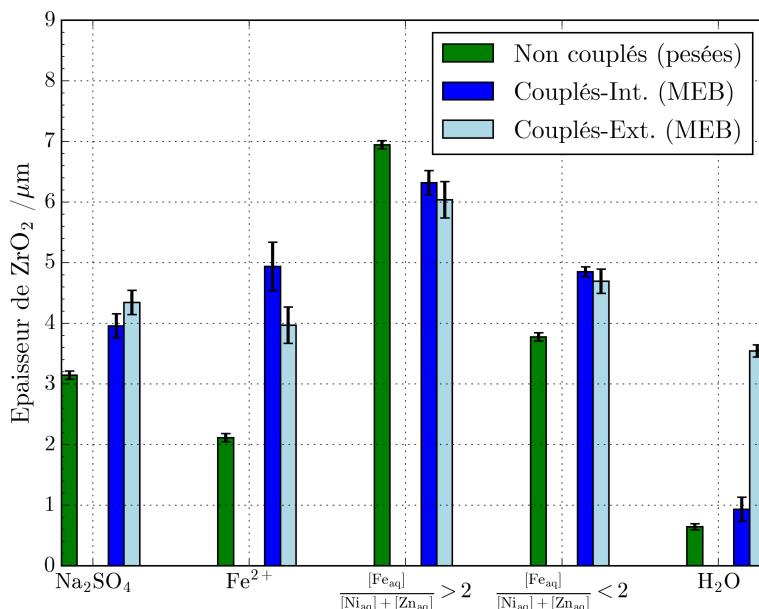


FIGURE 4.3 – Epaisseurs de zircone mesurées par pesée sur les disques non couplés et par microscopie électronique à balayage sur les coupons rectangulaires (côtés intérieur et extérieur).

Les épaisseurs mesurées sur les disques non couplés indiquent que les électrolytes contenant à la fois les cations de fer, nickel et zinc induisent les épaisseurs de zircone les plus importantes, soit $6.9 \mu\text{m}$ lorsque le rapport molaire initial $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}])$ est supérieur à 2 et $3.8 \mu\text{m}$ lorsque ce rapport est inférieur à 2. Ces valeurs sont très proches des épaisseurs mesurées sur les coupons rectangulaires couplés (côté intérieur : bâtonnets bleu foncé, côté extérieur : bâtonnets bleu clair). Il semble donc que pour ces deux électrolytes, le contact galvanique ait eu peu d'effet sur l'épaisseur de la couche d'oxydation. La même observation peut être faite pour l'électrolyte contenant Na₂SO₄ et

pour l'eau pure, même si dans ce dernier cas on relève une différence d'épaisseur entre les côtés intérieur et extérieur, différence dont l'origine n'a pu encore être expliquée.

En revanche, lorsque l'électrolyte ne contient initialement que des cations fer, l'épaisseur de zircone mesurée sur les disques non couplés est environ deux fois moins élevée que celle mesurée sur les coupons rectangulaires couplés.

Les résultats exposés ci-dessus suggèrent ainsi que l'existence d'un contact galvanique n'a un effet notable sur la corrosion du Zy2 que lorsque l'électrolyte contient des cations de fer, comme l'indiquaient déjà les mesures de densités de courant de couplage. Egalement, ces dernières indiquaient que le courant de couplage le plus élevé était obtenu pour l'électrolyte ayant le rapport molaire initial $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])$ supérieur à 2, et l'épaisseur de zircone mesurée dans ce cas est aussi la plus élevée.

Dans le but de mieux cerner l'effet des cations métalliques sur la nature des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons de Zy2 et d'Inc718, des caractérisations photoélectrochimiques post-mortem ont été réalisées à température ambiante avec le dispositif PEC du laboratoire SIMaP. Seuls les coupons rectangulaires (couplés) ont été caractérisés afin d'éviter de découper les disques (non couplés) destinés à être caractérisés en cellule HTP.

4.2.4 Caractérisation PEC post-mortem des alliages Zy2 et Inc718 couplés et oxydés en micro-autoclave

Comme exposé au chapitre 3 (§3.3.1 et 3.3.2), les caractérisations PEC consistent à illuminer l'échantillon, utilisé comme électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes et polarisé à un potentiel adéquat, avec une lumière monochromatique dont la longueur d'onde peut varier (généralement entre 800 nm et 200 nm), et à mesurer le photocourant induit par cette illumination dans l'échantillon. L'analyse des photocourants mesurés en fonction du potentiel appliqué (photovoltammogrammes) ou de l'énergie des photons (spectres en énergie de photocourants) permet d'obtenir des informations telles que la nature du dopage, le potentiel de bandes plates, et les énergies de bande interdite (gaps) des constituants semi-conducteurs de l'échantillon. Pour l'étude présentée dans ce paragraphe, nous nous sommes focalisés sur la mesure de spectres en énergie de photocourants, leur analyse permettant de détecter et d'identifier les phases d'oxydes présentes dans les couches d'oxydation. La méthode d'analyse des spectres en énergie de photocourants développée dans l'équipe SIR de SIMaP et les perfectionnements qui y ont été apportés au cours de ce travail ont été décrites en détail au chapitre 3 (§3.3.3).

Typiquement, pour chacun des échantillons considérés, des spectres en énergie de photocourants ont été mesurés. Chaque fois que cela a été possible, ces spectres ont été mesurés à plusieurs valeurs de potentiel appliqué, de manière à s'assurer que toutes les phases semi-conductrices constituant l'échantillon testé soient détectées, en tirant

bénéfice des modifications de la situation de la charge d'espace des phases induites par les changements de potentiel appliqué. On notera cependant que le faible rapport signal/bruit des photocourants mesurés sur les échantillons de Zy2 ont nécessité des temps d'acquisition tels qu'il n'était pas raisonnable de mesurer plusieurs spectres pour chaque échantillon ; seuls des spectres mesurés en polarisant l'échantillon au potentiel d'abandon ont donc été enregistrés pour les échantillons de Zy2.

Avant caractérisation photoélectrochimique, le côté extérieur des échantillons a été poli au papier P1200 afin d'assurer un bon contact électrique avec le circuit de mesure. Par conséquent, seule la couche d'oxydation formée sur le côté intérieur des coupons rectangulaires a été caractérisée. Les échantillons ont ensuite été rincés à l'éthanol puis à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes. Une solution de Na_2SO_4 à 0.1 M a été utilisée comme électrolyte de mesure, l'électrode de référence étant une électrode au sulfate mercureux (MSE) et la contre-électrode un coupon rectangulaire de platine.

Signalons pour clore ce paragraphe que, faute de temps, les échantillons d'Inc718 et de Zy2 exposés dans l'électrolyte Na_2SO_4 n'ont pas été testés, la priorité ayant été donnée à l'évaluation de l'effet sur l'oxydation des échantillons de la présence dans l'électrolyte de cations fer, nickel et zinc.

4.2.4.1 Echantillon d'Inc718

a) Spectre en énergie de photocourant au potentiel d'abandon

La figure 4.4 rassemble les spectres en énergie des modules de photocourants mesurés au potentiel d'abandon sur le côté intérieur des coupons rectangulaires ainsi que les courbes obtenues par ajustement numérique des points expérimentaux. Pour souligner la qualité des résultats des ajustements numériques obtenus, nous avons également, pour ce premier exemple, rassemblés en figure 4.5 les parties réelles et imaginaires du photocourant complexe ainsi que les courbes correspondantes issues de l'ajustement numérique des spectres.

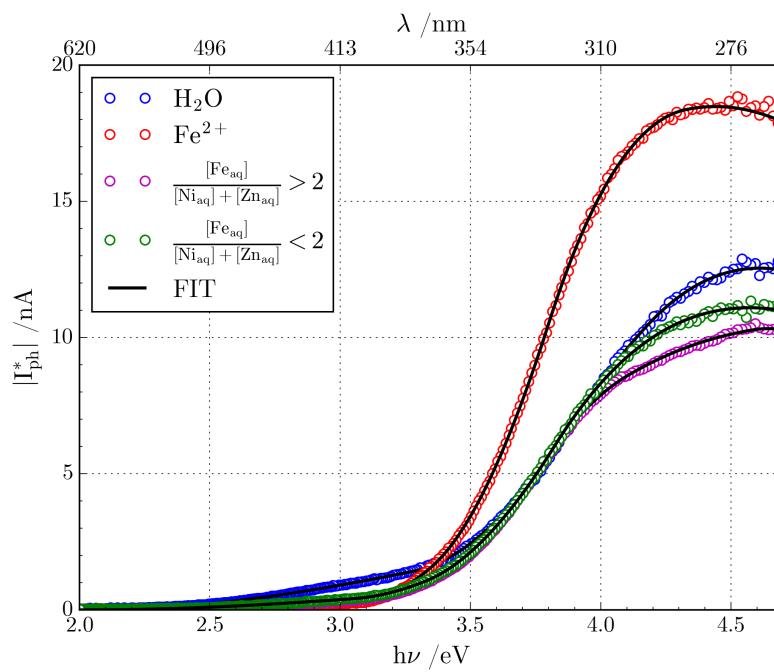


FIGURE 4.4 – Spectres en énergie du module des photocourants complexes mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires d'Inc718 exposés à 280 °C dans les différents électrolytes. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.

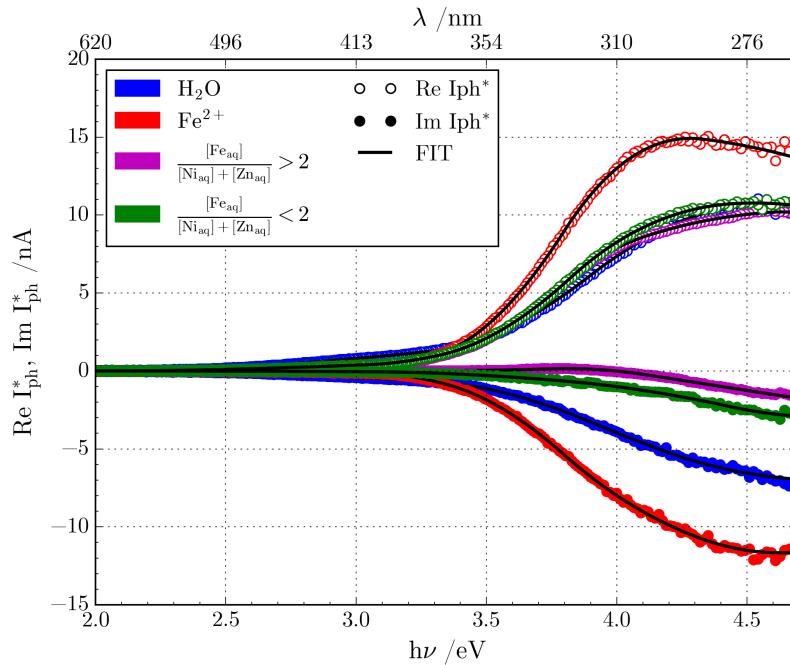


FIGURE 4.5 – Spectres en énergie des parties réelle et imaginaire des photocourants complexes mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires d'Inc718 exposés à 280 °C dans les différents électrolytes. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.

Les valeurs de gaps, et les incertitudes correspondantes, déduites de ces ajustements numériques, pour les échantillons oxydés dans les quatre électrolytes retenus pour les caractérisations photo-électrochimiques post mortem, sont listées dans le tableau 4.2, et

dans un souci de clarté, également représentées graphiquement en figure 4.6.

Quel que soit l'électrolyte, deux gaps sont systématiquement présents, à 2-2.1 eV et à 3.30-3.35 eV, signant très probablement la présence dans les couches d'hématite et de chromine, respectivement. Compte tenu de la littérature et de la concentration non négligeable de niobium dans l'Inc718 [2], le gap entre 3.76 eV et 3.90 eV pourrait raisonnablement être la signature de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 [3] provenant de l'oxydation des phases riches en niobium.

Une contribution supplémentaire au photocourant est détectée au-delà de 4 eV, mais sa valeur présente une plus grande dispersion d'un électrolyte à l'autre. Elle pourrait être attribuée à un spinelle de type $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ dont la largeur de bande interdite varierait avec ses teneurs en fer et nickel, elles-mêmes susceptibles de dépendre des teneurs initiales de l'électrolyte en fer et en nickel.

On notera également que pour les couches formées en présence de cations de fer dans les électrolytes, un gap supplémentaire est détecté (3.05 à 3.1 eV), qui ne l'est pas pour la couche formée en eau pure. Ce gap pourrait être attribué à un spinelle de type AB_2O_4 telle que FeCr_2O_4 .

	Fe^{2+}	$\frac{[\text{Fe}_{\text{aq}}]}{[\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]} > 2$	$\frac{[\text{Fe}_{\text{aq}}]}{[\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]} < 2$	H_2O	Attributions
$E_{g,1}$	2 (TL)	2.1 ± 0.4	2.1 ± 0.5	2.08 ± 0.08	Fe_2O_3 [4-6]
$E_{g,2}$	3.1 ± 0.2	3.06 ± 0.05	3.05 ± 0.06		FeCr_2O_4 [7]
$E_{g,3}$	3.35 ± 0.08	3.35 ± 0.04	3.33 ± 0.08	3.30 ± 0.02	Cr_2O_3 [4-6], [8-11]
$E_{g,4}$	3.80 ± 0.02	3.76 ± 0.02	3.82 ± 0.02	3.90 ± 0.04	Nb_2O_5 [3]
$E_{g,5}$	4.33 ± 0.08	4.11 ± 0.05	4.4 ± 0.1	4.2 ± 0.2	$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [9]
$E_{g,6}$		4.58 ± 0.08			$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [9]

TABLEAU 4.2 – Valeurs de largeur de bande interdite ($E_{g,i}$ en eV) déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants de la figure 4.4 (la valeur marquée "TL" a été estimée par transformée linéaire) pour les couches formées dans les quatre électrolytes considérés.

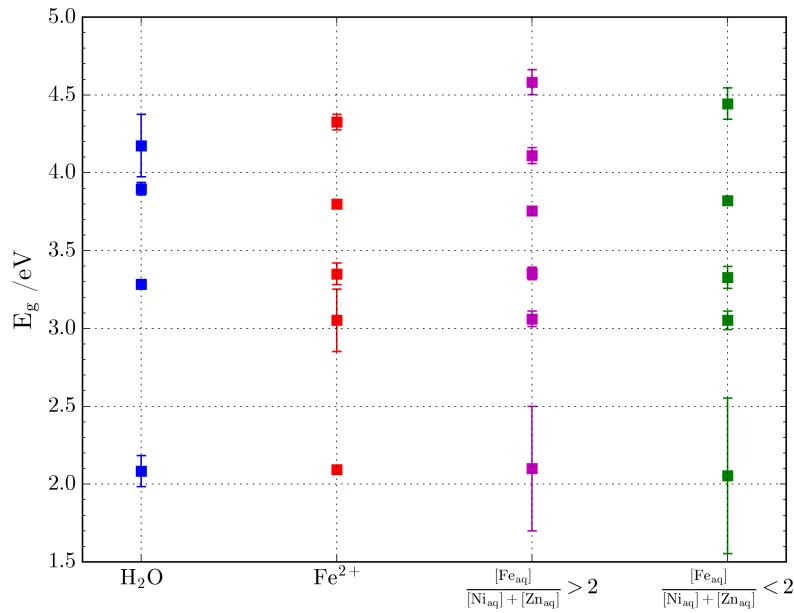


FIGURE 4.6 – Représentation graphique des valeurs de largeur de bande interdite rassemblées au tableau 4.2.

Afin de s'assurer que toutes les contributions au photocourant ont pu être détectées en polarisant les échantillons au potentiel d'abandon, nous avons également analysé les spectres en énergie de photocourants mesurés à d'autres potentiels appliqués. Les résultats correspondants sont présentés ci-après.

b) Spectres en énergie de photocourants à différents potentiels

La figure 4.7 rassemble les spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels pour chacun des échantillons d'Inc718 oxydé dans l'un des quatre électrolytes sélectionnés.

On peut constater que, quel que soit l'échantillon, les amplitudes de photocourants augmentent lorsque les potentiels appliqués deviennent plus anodiques (quelle que soit l'énergie de photons considérée), ce qui indique un comportement semiconducteur global de type *n* pour chacune des couches.

Par ailleurs, pour un échantillon donné, les allures des spectres en énergie sont visuellement les mêmes à tous les potentiels appliqués. Une normalisation des spectres, présentée en figure 4.8, permet de constater que l'allure des spectres est réellement identique à tous les potentiels, et par conséquent de s'assurer que toutes les contributions au photocourant ont pu être détectées sur les spectres mesurés au potentiel d'abandon (§4.2.4.1 a)).

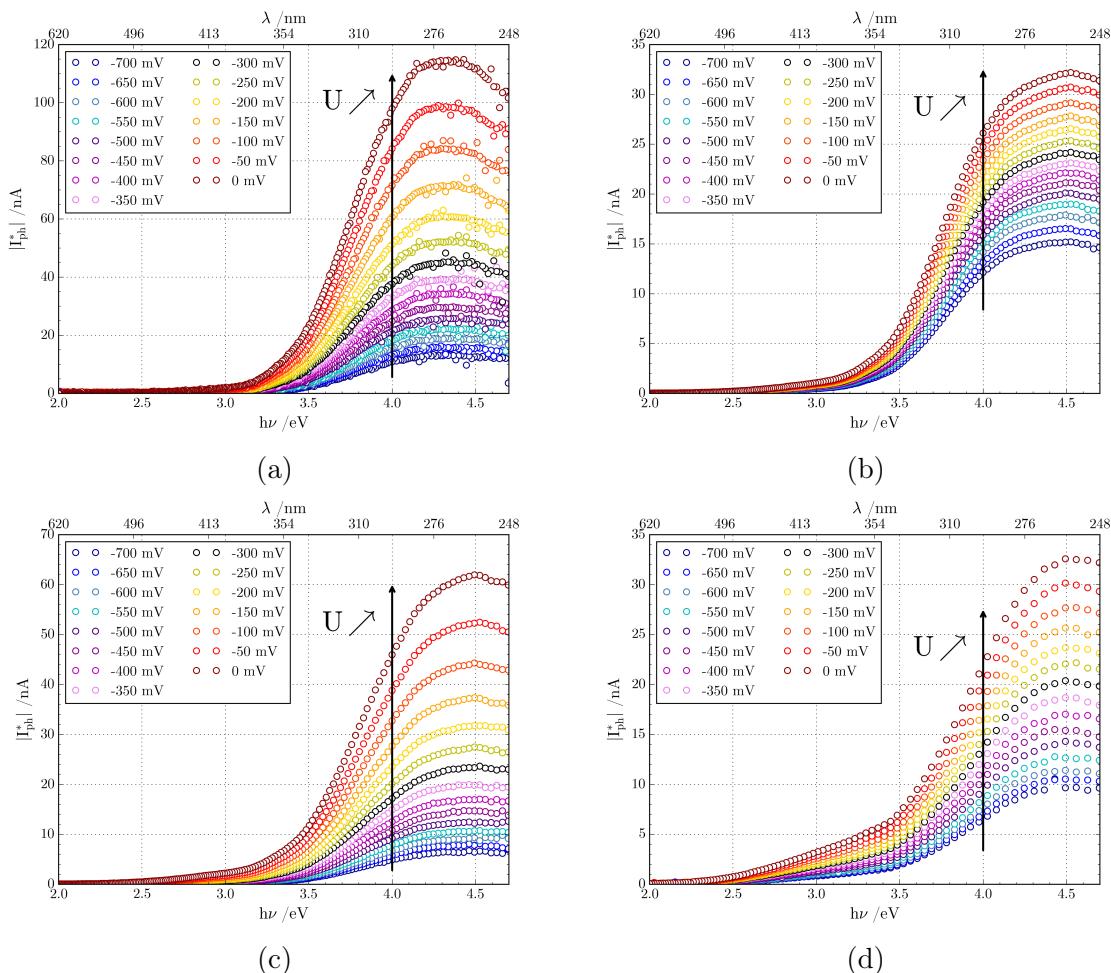


FIGURE 4.7 – Spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels sur les échantillons d’Inc718 exposés dans les différents électrolytes : a) Fe^{2+} , b) $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) > 2$, c) $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) < 2$, d) H_2O .

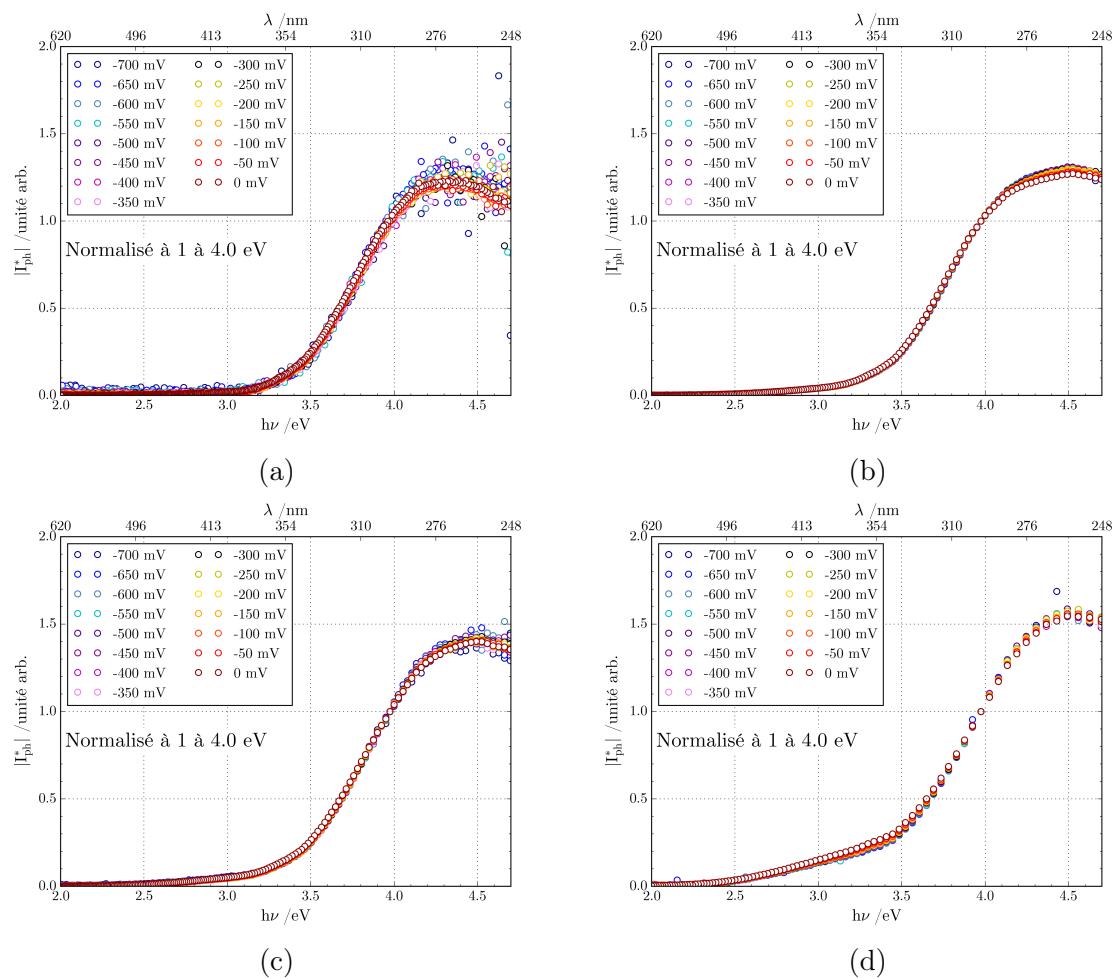


FIGURE 4.8 – Spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels sur les échantillons d'Inc718 exposés dans les différents électrolytes : a) Fe^{2+} , b) $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) > 2$, c) $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) < 2$, d) H_2O . Pour chaque spectre, les photocourants ont été normalisés à 1 pour une énergie de 4 eV.

Il est possible de s'en convaincre encore davantage en sommant les spectres en énergie mesurés à différents potentiels, c'est-à-dire en sommant à chaque énergie les photocourants complexes mesurés à chaque potentiel, de manière à obtenir un spectre "virtuel", ou "spectre somme" qui sera à son tour ajusté numériquement. Si l'ensemble des spectres en énergie mesurés à différents potentiels peuvent être décrits par les mêmes contributions déterminées au potentiel d'abandon, l'ajustement numérique du spectre "somme" doit fournir ces mêmes contributions et celles-là seulement.

La procédure décrite ci-dessus a effectivement été appliquée aux spectres en énergie de photocourants mesurés à différents potentiels, pour chaque échantillon. Par exemple, pour l'échantillon formé en eau pure (spectres de la figure 4.7d) , le tableau 4.3 compare les valeurs de gaps déduites de l'ajustement du spectre "somme" avec celles tirées de l'ajustement du spectre mesuré au potentiel d'abandon. Les deux ajustements fournissent le même nombre de gaps, ainsi que les mêmes valeurs de largeurs de bande interdite, à l'intervalle de confiance près.

	H ₂ O – OCV	H ₂ O – Somme
E _{g,1} /eV	2.08 ± 0.08	2.10 ± 0.03
E _{g,2} /eV	3.30 ± 0.02	3.28 ± 0.02
E _{g,3} /eV	3.90 ± 0.04	3.89 ± 0.03
E _{g,4} /eV	4.2 ± 0.2	4.30 ± 0.09

TABLEAU 4.3 – Valeurs des largeurs de bande interdite déduites de l'ajustement numérique du spectre en énergie de photocourants mesuré au potentiel d'abandon et de celui du spectre "somme", pour l'échantillon Inc718 oxydé en eau pure.

c) Photovoltammogrammes

Nous avons montré au paragraphe précédent que pour chaque échantillon, les spectres en énergie de photocourants normalisés mesurés aux différents potentiels appliqués se superposent quasi-parfaitement (figure 4.8). Il est donc possible d'étudier l'évolution des photocourants avec le potentiel en se limitant à l'analyse des photovoltammogrammes pour une seule énergie, par exemple 4 eV, comme illustré dans la figure 4.7, qui rassemble les photovoltammogrammes à 4 eV extraits des données de la figure 4.7.

Le photocourant des échantillons oxydés dans les électrolytes H₂O et [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])>2 augmente peu et à peu près linéairement avec le potentiel. L'allure du photovoltammogramme est proche de celle de la branche anodique d'un photovoltammogramme en "V" typique d'un matériau isolant, ou très peu dopé (chapitre 1, figure 1.39). En revanche, le photocourant des échantillons formés dans les électrolytes Fe²⁺ et [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])<2 augmente plus rapidement avec le potentiel et de manière non linéaire, suggérant un dopage plus important. La normalisation à 1 pour un potentiel appliqué de -300 mV illustre que le photocourant des échantillons exposés dans les électrolytes Fe²⁺ et [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])<2 présente une évolution similaire de photocourant comme illustré en figure 4.10. L'amplitude de photocourant plus importante dans le cas de l'électrolyte Fe²⁺ suggère un dopage plus important.

Ainsi, il semble que les électrolytes Fe²⁺ et [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])<2 favoriseraient la formation de couches d'oxyde plus dopées, et les électrolytes [Fe_{aq}]/([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])>2 et H₂O des couches d'oxyde à caractère plus isolant. La présence de cations de fer seuls dans l'électrolyte favoriserait une couche d'oxyde plus dopée et donc plus conductrice, ce qui paraît en accord avec les mesures de courant de couplage présentées plus haut qui indiquent que le contact galvanique a un effet important dans cet électrolyte.

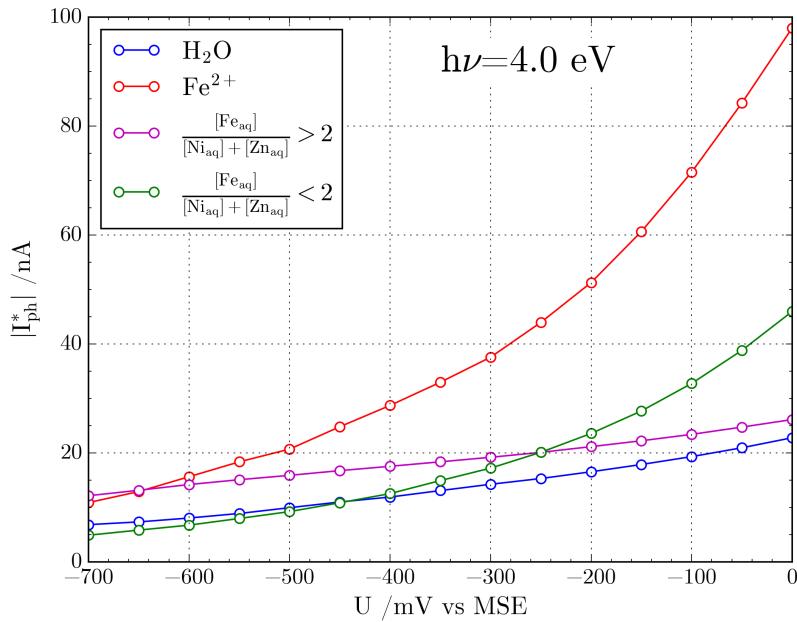


FIGURE 4.9 – Photovoltammogrammes à 4 eV des échantillons d'Inc718 oxydés dans les quatre électrolytes sélectionnés.

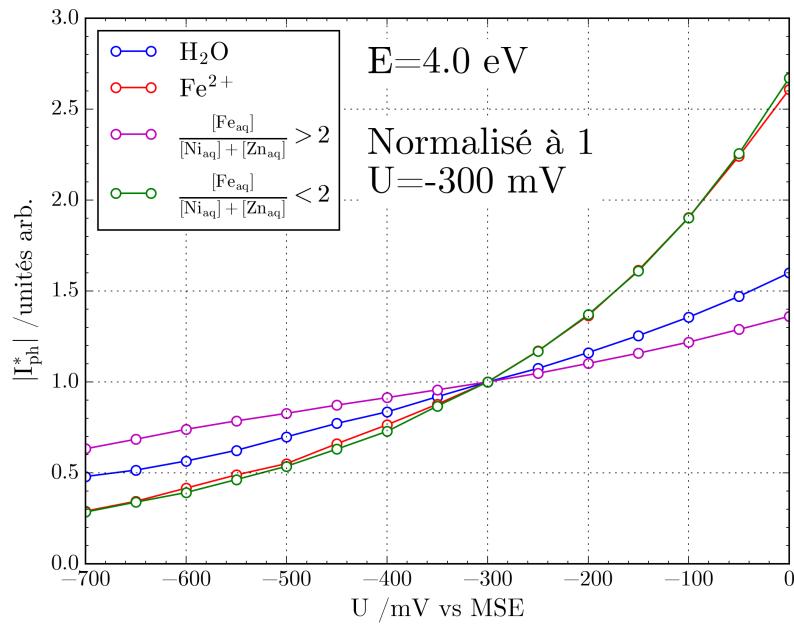


FIGURE 4.10 – Photovoltammogrammes à 4 eV des échantillons d'Inc718 oxydés dans les quatre électrolytes sélectionnés de la figure 4.9 normalisé à 1 pour un potentiel de -300 mV.

4.2.4.2 Echantillon de ZY2

La figure 4.11 présente les spectres en énergie de photocourants mesurés au potentiel d'abandon sur le côté intérieur des coupons rectangulaires ainsi que les courbes obtenues par ajustement numérique des points expérimentaux. Etant donné que l'amplitude des

photocourants est très différente d'un électrolyte de formation des couches d'oxydation à l'autre, les spectres de la figure 4.11 ont été retracés en figure 4.12 en normalisant l'amplitude des photocourants à 1 pour une énergie de 3.9 eV, dans le but de faciliter l'évaluation de l'effet de électrolyte sur les couches d'oxydation. Signalons par ailleurs que les importantes épaisseurs de zircone obtenues dans les électrolytes Fe^{2+} , $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) > 2$ et $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}]) < 2$ ont eu pour conséquence un trop faible rapport signal/bruit pour les mesures faites au-delà de 4.5 eV (c'est-à dire pour les énergies auxquelles le flux de photons délivré par la source Xenon est très faible), mesures qui ne sont donc pas présentées.

Dans le cas de l'échantillon oxydé dans l'électrolyte ne contenant que des cations de fer, le spectre en énergie de photocourants apparaît peu différent de celui oxydé dans l'eau pure. En revanche, on note que lorsque les concentrations en cations nickel et zinc augmentent par rapport à la concentration en cations de fer, l'amplitude des photocourants, pour des énergies inférieures à 3.5 eV, semble être exacerbée, suggérant que la présence de ces cations nickel et/ou zinc favorise la formation d'une phase semiconductrice dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3.5 eV.

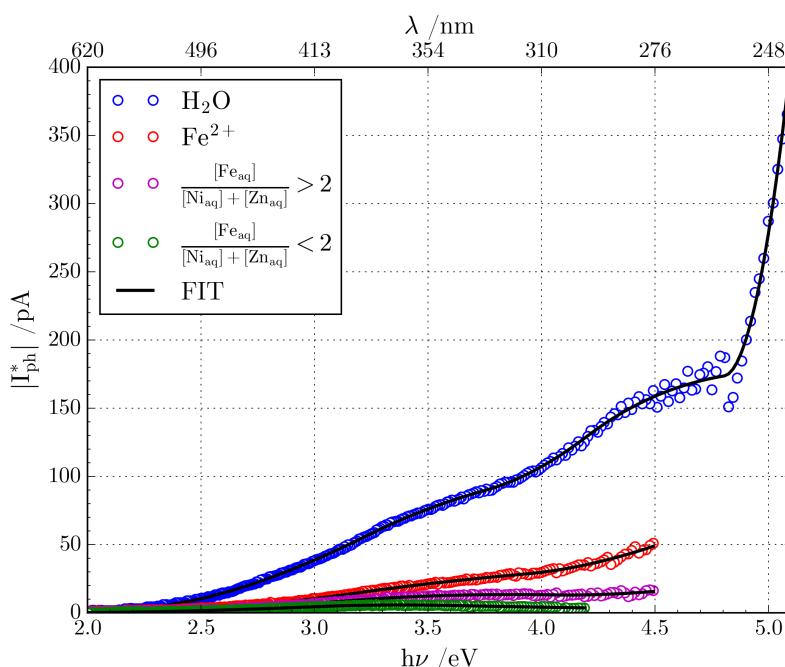


FIGURE 4.11 – Spectres en énergie de photocourants mesurés sur le côté intérieur des coupons rectangulaires de Zy2 (couplés) exposés à 280 °C dans les quatre électrolytes sélectionnés. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.

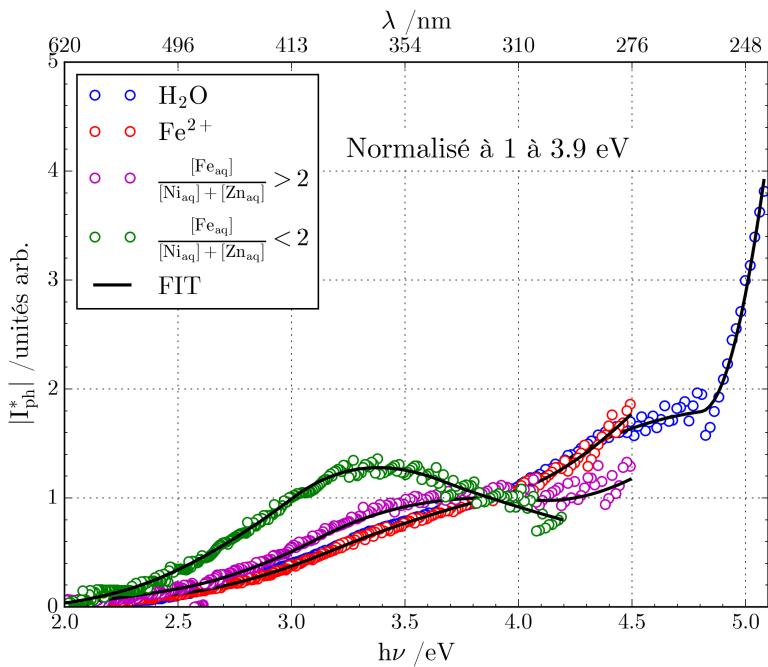


FIGURE 4.12 – Spectres en énergie de photocourants de la figure 4.11 normalisés à 1 pour une énergie de 3.9 eV. "FIT" indique les courbes obtenues par ajustement numérique.

Les valeurs de gaps, et les incertitudes correspondantes, déduites des ajustements numériques des spectres de la figure 4.11, pour les échantillons oxydés dans les quatre électrolytes retenus sont listées dans le tableau 4.4, et également représentées graphiquement en figure 4.13.

Pour l'échantillon formé en milieu H_2O le gap de la phase d'oxyde majoritaire, c'est-à-dire la zircone monoclinique, est bien détectée, avec une largeur de bande interdite de 4.81 eV. Comme dans le cas des échantillons d'Inc718, une valeur de gap d'environ 4.2 eV est obtenue, attribuée à un spinelle de type $Ni_{1-x}Fe_xCr_2O_4$.

Pour les échantillons formés dans les autres électrolytes, le niveau de bruit élevé n'a pas permis de signer la présence de la zircone monoclinique, mais il serait très surprenant qu'elle ne soit pas présente dans la couche. Nous proposons d'assigner la largeur de bande interdite allant de 3.7 à 3.9 eV à l'oxyde d'étain SnO_2 étant donné que l'alliage Zy2 contient 1.32% d'étain.

Les gaps allant de 3.01 à 3.24 eV signent certainement de la chromine et/ou un spinelle de type AB_2O_4 telle que $FeCr_2O_4$ [7], ceux allant de 1.7 à 1.8 eV correspondant à de l'hématite (plus ou moins hydratée) [4-6]. Les gaps intermédiaires (2.2 à 2.49 eV) sont raisonnablement attribuables à des solutions solides de type $(Fe, Cr)_2O_3$ [6].

Pour conclure ce paragraphe, notons qu'à la différence de ce qui a été observé pour les échantillons d'Inc718, la présence d'impuretés dans l'électrolyte d'oxydation ne semble pas favoriser l'apparition de composé en plus dans la couche par rapport à celles détectées sur la couche formée en H_2O pure.

	H ₂ O	Fe ²⁺	$\frac{[Fe_{aq}]}{[Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]} > 2$	$\frac{[Fe_{aq}]}{[Ni_{aq}] + [Zn_{aq}]} < 2$	Attributions
E _{g,1}	1.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.71 ± 0.06	1.8 ± 0.1	Fe ₂ O ₃ [4-6]
E _{g,2}	2.3 ± 0.2	2.49 ± 0.08	2.47 ± 0.09	2.2 ± 0.3	(Fe, Cr) ₂ O ₃ [4-6]
E _{g,3}	3.24 ± 0.09	3.2 ± 0.2	3.13 ± 0.05	3.01 ± 0.04	FeCr ₂ O ₄ [7] Cr ₂ O ₃ [4-6], [8-11]
E _{g,4}	3.8 ± 0.1	3.9 ± 0.2		3.70 ± 0.2	SnO ₂ [12]
E _{g,5}	4.2 ± 0.2		4.1 ± 0.2		Ni _{1-x} Fe _x Cr ₂ O ₄ [9]
E _{g,6}	4.81 ± 0.07				ZrO ₂ [4]

TABLEAU 4.4 – Valeurs de largeur de bande interdite (E_{g,i} en eV) déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants de la figure 4.11 pour les couches formées dans les quatre électrolytes considérés.

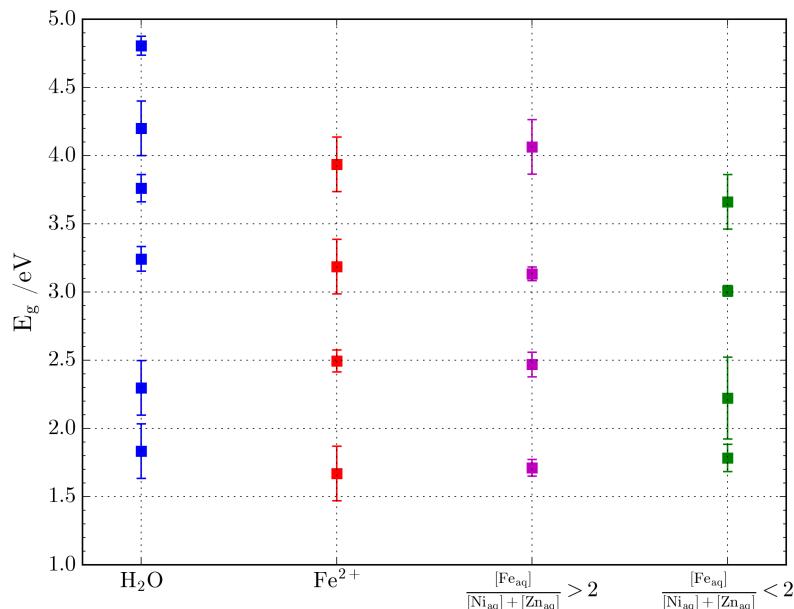


FIGURE 4.13 – Représentation graphique des valeurs de largeur de bande interdite rassemblées au tableau 4.4.

4.2.5 Synthèse des résultats

Les mesures de courant de couplage à 280°C ont montré que les densités de courant de couplage les plus élevées sont obtenues pour les électrolytes les plus chargés en cations de fer, l'effet de ces derniers semblant plus marqué lorsqu'ils sont associés à des cations nickel et zinc en plus faibles concentrations. Ces observations, en accord avec les résultats des mesures des épaisseurs de zircone atteintes en fin d'expérience, suggèrent que les impuretés en fer, nickel et zinc dans un rapport molaire initial de concentrations dans l'électrolyte tel que $[Fe_{aq}] / ([Ni_{aq}] + [Zn_{aq}])$ soit supérieur à 2 sont néfastes pour la résistance à la corrosion du Zy2. Ce dernier constat va à l'encontre des conclusions du retour d'expérience de l'incident du réacteur KKL [13], mais il faut rappeler que ce retour d'expérience concernait

des oxydations en réacteur sous irradiation.

Par ailleurs, il semble raisonnable de conclure des mesures des épaisseurs de zircone atteintes en fin d'expérience qu'un contact galvanique avec l'Inc718 accroît la corrosion du Zy2 dans un électrolyte chargé en cations fer.

La présence de cations fer dans l'électrolyte des micro-autoclaves a également une influence sur les propriétés des couches d'oxydation des échantillons déduites des caractérisations photoélectrochimiques post-mortem. Les photovoltammogrammes indiquent que la présence de cations de fer seuls dans l'électrolyte favorise une couche d'oxyde plus dopée, donc plus conductrice, sur les échantillons couplés d'Inc718. Pour ces mêmes échantillons, la présence de cations fer dans l'électrolyte induit également l'apparition d'une phase semiconductrice non détectée pour les couches d'oxydation formées en eau pure, phase dont le gap (3.05 à 3.1 eV) peut correspondre à celui d'une spinelle de type AB_2O_4 telle que $FeCr_2O_4$. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des échantillons couplés de Zy2, mais on note que la présence de nickel et/ou de zinc dans l'électrolyte favorise la formation de phases dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3.5 eV telles que l'hématite et un spinelle de type $FeCr_2O_4$.

Si les résultats résumés ci-dessus nous semblent très intéressants, il nous faut reconnaître à ce stade qu'ils ne permettent pas d'avoir une idée claire des effets individuels des cations de fer, nickel et zinc sur l'oxydation des alliages Zy2 et Inc718, couplés ou non, en milieu désaéré. Sur les bases de ce constat et de l'évaluation du temps dont nous disposions, il nous a semblé plus raisonnable de limiter le nombre de paramètres d'influence dans la suite de notre étude. Pour l'étude de l'effet des teneurs en oxygène et en peroxyde d'hydrogène, avec illumination UV–Visible ou non des échantillons, sur le comportement électrochimique des alliages Zy2 et Inc718 en cellule HTP, nous avons donc donné la priorité aux échantillons disques et anneaux (non couplés) de Zy2 et d'Inc718 exposés en micro-autoclaves dans l'électrolyte de référence c'est-à-dire l'eau (initialement) pure, des conditions expérimentales que nous désignerons par conditions de chimie "normales".

4.3 Effets des teneurs en O_2 et H_2O_2 de l'électrolyte : étude en cellule HTP

4.3.1 Conditions expérimentales

Pour mémoire, les schémas de la cellule HTP et du porte-échantillon correspondant sont présentés au chapitre 3 (figure 3.12), et une vue schématique des différentes géométries d'échantillon utilisées est disponible au chapitre 2 (figure 2.3). Les disques et les anneaux sont positionnés face à face à une distance de 2 mm l'un de l'autre, et sont instrumentés de manière à ce qu'ils puissent être étudiés par des méthodes électrochimiques.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées en deux campagnes sur les échantillons de Zy2 et d'Inc718 préoxydés en micro-autoclave dans l'électrolyte H₂O. Les deux campagnes d'essai ont été réalisées avec les deux configurations suivantes :

- première campagne d'essai : 718 (disque) / Zy2 (anneau)
- deuxième campagne d'essai : Zy2 (disque) / 718 (anneau)

Les mesures de potentiel à l'abandon des échantillons de Zy2 et Inc718, sous illumination UV–Visible continue ou non, présentées au paragraphe 4.3.2 concernent des géométries de type disque. Les courbes de polarisation présentées au paragraphe 4.3.4 ont également été obtenues avec des géométries d'échantillon de type disque ; pour ces dernières mesures, la contre électrode était le corps de la cellule HTP.

Comme déjà mentionné au chapitre 3 (§4.3.3), la géométrie de type disque a l'avantage de limiter les effets de bord dans l'évaluation de la surface exposée à l'électrolyte, et également de maximiser le flux lumineux arrivant sur l'échantillon à travers le hublot de saphir. Les illuminations UV–Visible intenses et continues ont été réalisées avec la lampe Hg dont le flux lumineux émis couvre un domaine de longueurs d'onde allant du visible aux UV.

Pour réaliser les mesures de courant de couplage sous illumination UV–Visible, l'utilisation d'une géométrie de type anneau pour le second échantillon était indispensable. Mais le flux lumineux reçu par l'anneau est plus faible que celui reçu par le disque, et cette géométrie induit des effets de bord. Par conséquent, l'anneau n'a été utilisé que pour les mesures de courant de couplage lors des deux campagnes d'essai. Les résultats présentés au paragraphe 4.3.3 ont été obtenus lors de la deuxième campagne d'essais.

L'ensemble des mesures électrochimiques mentionnées ci-dessus a été réalisé en suivant les protocoles expérimentaux décrits au chapitre 2 (§2.6). L'électrolyte était constitué d'eau ultra-pure désaérée à l'argon, ou d'eau ultra-pure contenant soit 200 ppb d'oxygène dissous, soit 200 ppb d'oxygène et 400 ppb de peroxyde d'hydrogène dissous. Ce dernier cas correspond aux conditions dites « standards » de fonctionnement d'un réacteur à eau bouillante (chapitre 1, tableau 1.1 et figure 1.12).

4.3.2 Potentiels électrochimiques à l'abandon

La figure 4.14 ainsi que la figure 4.15 illustrent l'évolution avec le temps des potentiels électrochimiques à l'abandon pour les échantillons de Zy2 et Inc718, respectivement, au cours d'alternances obscurité/illumination UV–Visible. La figure 4.16 représente l'évolution avec le temps de la différence de potentiel entre les deux matériaux, déterminée à partir des données expérimentales des figures 4.14 et 4.15.

L'examen de ces figures montre tout d'abord que le potentiel électrochimique initial (à l'obscurité) de l'échantillon d'Inc718 est systématiquement supérieur à celui de l'échantillon de Zy2. Dans les conditions de l'expérience, l'Inc718 peut donc être qualifié de matériau plus

"noble" que le Zy2. Le couplage galvanique des deux matériaux se traduira globalement par une réaction d'oxydation sur l'échantillon de Zy2 et une réaction de réduction l'échantillon d'Inc718.

Par ailleurs, on note qu'en présence d'oxygène dissous, le potentiel électrochimique initial (à l'obscurité) de l'Inc718 prend des valeurs plus anodiques, et encore plus anodiques lorsque du peroxyde d'hydrogène est également dissous. Cet effet est nettement moins prononcé dans le cas de l'échantillon de Zy2.

On peut également observer que, lors des transitions obscurité/illumination UV–Visible, le potentiel électrochimique des deux matériaux prend des valeurs plus cathodiques, quelle que soit la composition d'électrolyte. Ces observations indiquent que les couches d'oxydes formées sur les deux matériaux présentent globalement une semiconduction de type *n*, en accord avec les résultats issus des caractérisations photoélectrochimiques exposées au paragraphe 4.2.4.

Même si l'évolution du potentiel avec le temps, au cours de l'alternance obscurité puis illumination UV–Visible, diffère selon les conditions expérimentales (échantillon, électrolyte), le photopotentiel (défini comme l'écart entre le potentiel sous illumination et le potentiel à l'obscurité) est en valeur absolue plus grand en présence qu'en absence d'oxygène dissous, et encore plus grand lorsque le peroxyde d'hydrogène est également présent dans l'électrolyte.

Il ressort des observations précédentes que la différence de potentiel entre les deux matériaux placés dans les mêmes conditions d'électrolyte augmente en présence d'oxygène dissous, et ce davantage encore sous illumination UV–Visible. Cela suggère que le courant de couplage galvanique des échantillons augmentera en présence d'oxygène dissous et davantage encore sous illumination UV–Visible.

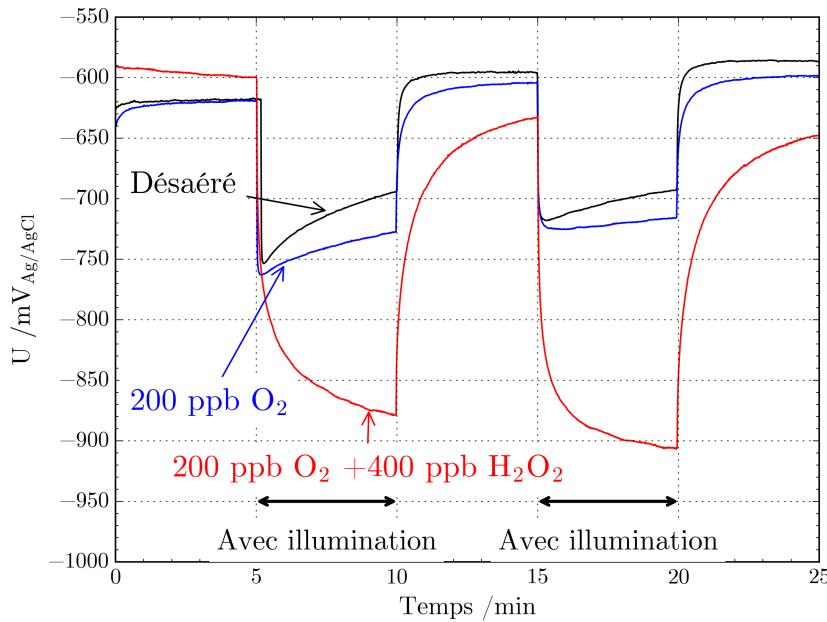


FIGURE 4.14 – Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon de l'échantillon Zy2 avec et sans illumination UV–Visible, pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.

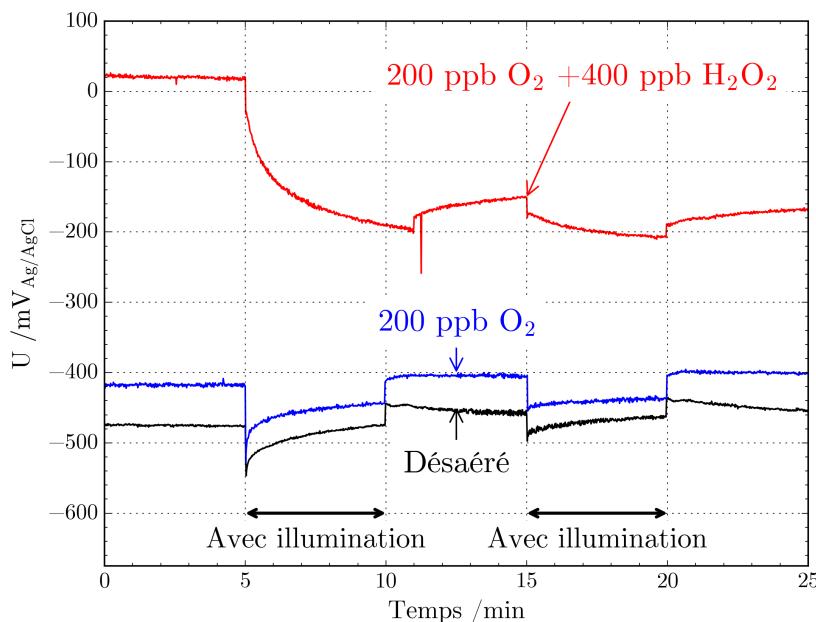


FIGURE 4.15 – Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon de l'échantillon Inc718 avec et sans illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.

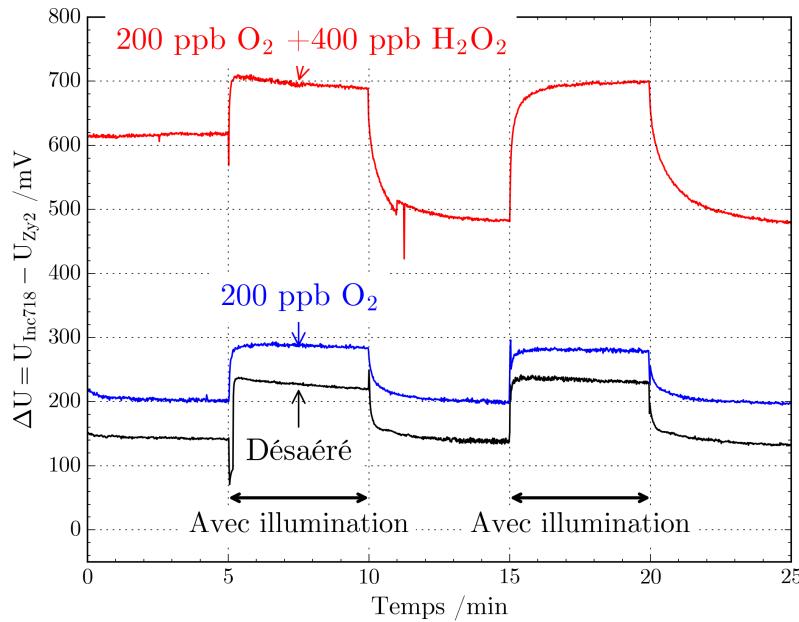


FIGURE 4.16 – Evolution de la différence de potentiel entre les échantillons Inc718 et Zy2, déterminée à partir des données expérimentales de la figure 4.14 et de la figure 4.15. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.

Comme indiqué plus haut, la différence de potentiel à l'abandon avec et sans illumination UV–Visible est appelée photopotentiel, U_{ph} . En valeur absolue, ce dernier peut être relié à la densité de photocourant, j_{ph} , et à la densité de courant d'échange à l'obscurité, j_0 , selon l'Équation 4.1 [14] :

$$|U_{ph}| = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{|j_{ph}|}{j_0} + 1 \right) \quad (4.1)$$

Cette relation suggère que plus le photopotentiel est élevé, plus le photocourant sera élevé. Il convient cependant de souligner que l'établissement de cette relation fait appel à un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, par exemple illumination monochromatique, pas de limitation au transfert et pas de recombinaisons des paires électron-trou photogénérées, hypothèses peu plausibles ici, ne serait-ce que parce que l'illumination mise en oeuvre est polychromatique. Néanmoins, avec toutes les précautions d'usage, la relation 4.1 pourrait nous être utile dans l'analyse des photocourants au paragraphe 4.3.3, qui exposent les résultats des mesures de courant de couplage à l'obscurité ou sous illumination UV–Visible.

Avant de passer à l'analyse des courants de couplage, il nous paraît intéressant de mentionner les mesures de potentiel électrochimique avec et sans illuminations UV–Visible réalisées par KIM et al. [15] sur un alliage de nickel X750 qui ont été présentées dans le chapitre 1 et dont les résultats sont rappelés en figure 4.17. Les auteurs avaient observé une augmentation du potentiel électrochimique de l'alliage X750 vers des valeurs plus

anodiques sous illumination UV–Visible traduisant une semiconduction de type *p* alors que nos mesures de potentiel électrochimique sous illumination UV–Visible sur l'échantillon en alliage 718 (préoxydé à 280 °C en eau ultra-pure désaérée à l'argon) ont révélé une semiconduction de type *n*.

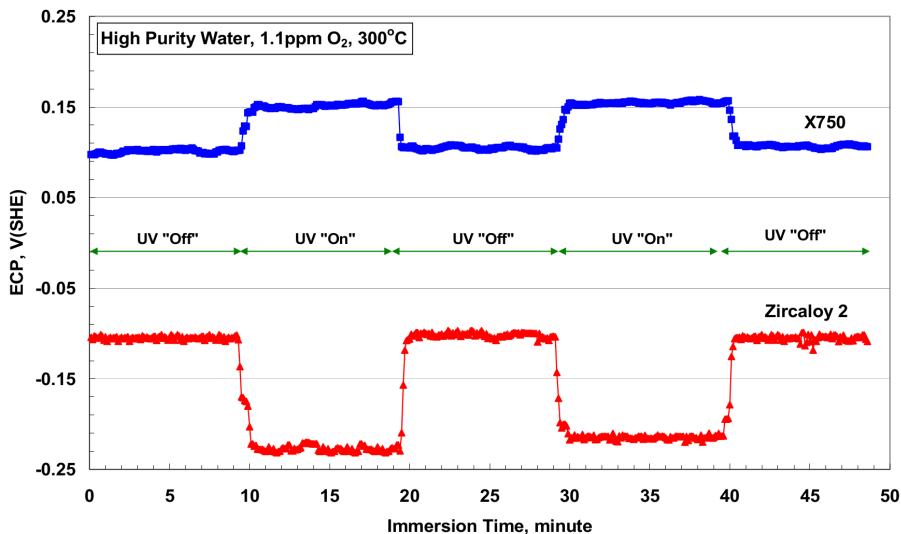


FIGURE 4.17 – Potentiels électrochimiques mesurés sur les alliages Zircaloys-2 et X750 dans l'eau à 300 °C contenant 1 ppm d'oxygène dissous avec ou sans illumination UV–Visible [15].

Nous avons donc voulu vérifier l'évolution de potentiel électrochimique d'un échantillon en alliage de nickel X750 avec et sans illumination UV–Visible préoxydé dans les mêmes conditions que notre échantillon en alliage de nickel 718. La comparaison des mesures de potentiel électrochimique obtenues dans la cellule HTP à 280 °C en eau ultra-pure contenant 200 ppb d'oxygène dissous est présentée en figure 4.18.

On observe que l'alliage X750 présente un potentiel électrochimique plus anodique d'environ 150 mV par rapport à l'alliage 718. Les deux alliages, préoxydés dans les mêmes conditions, présentent une diminution des potentiels électrochimiques vers des valeurs plus cathodiques lors des transitions obscurité/illumination UV–Visible traduisant une semiconduction de type *n*. Il faut cependant noter que les transitoires obscurité/illumination UV–Visible semblent être plus lents dans le cas de l'alliage de nickel X750.

Malgré une teneur en nickel plus importante impliquant des couches d'oxyde de nature légèrement différente, l'alliage X750 semble présenter un comportement très similaire à celui de l'alliage 718 sous illumination UV–Visible c'est-à-dire une semiconduction de type *n*. A ce stade, le manque d'information sur le traitement de préoxydation utilisé par KIM et al. [15] ne permet pas d'expliquer cette différence de comportement sous illumination UV–Visible.

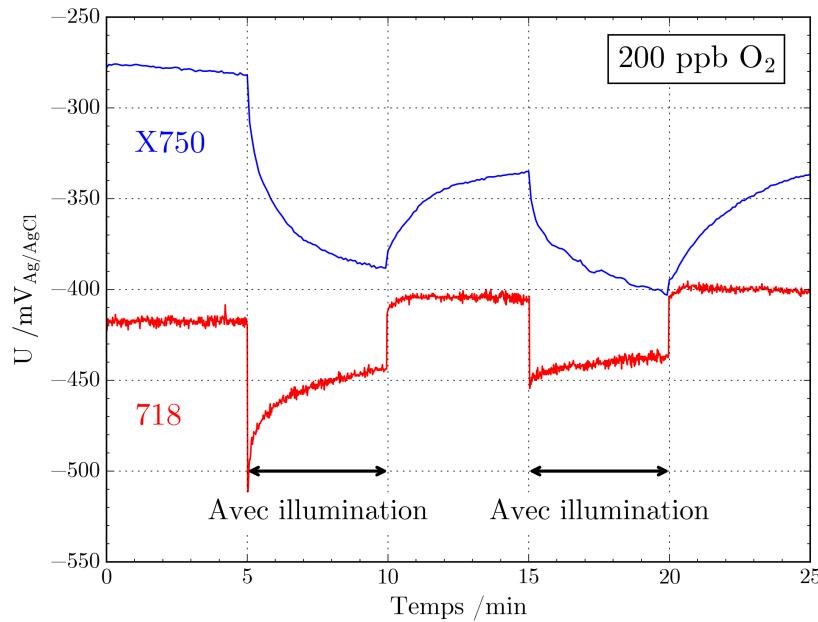


FIGURE 4.18 – Evolution du potentiel électrochimique à l'abandon des échantillons en alliage de nickel 718 et X750 avec et sans illumination UV–Visible à 280 °C en eau ultrapure contenant 200 ppb d'oxygène dissous. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.

4.3.3 Courants de couplage

La figure 4.19 illustre l'évolution avec le temps, au cours d'alternances obscurité puis illumination UV–Visible, des densités de courant de couplage, lorsque les deux échantillons Zy2 et Inc718 sont mis en contact via un ZRA.

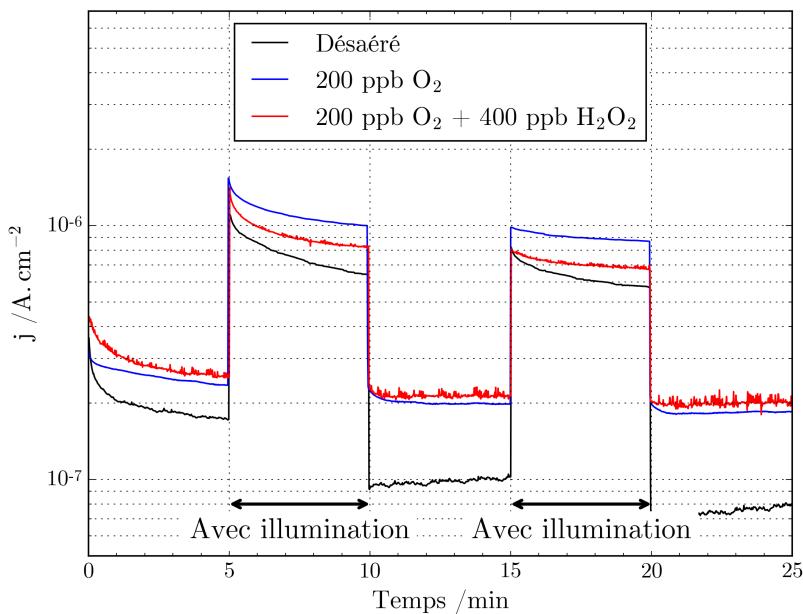


FIGURE 4.19 – Evolution de la densité de courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés. "Avec illumination" indique les périodes où l'échantillon est illuminé de manière continue avec la lampe Hg.

Notons tout d'abord que le courant de couplage est positif, ce qui, compte tenu de l'arrangement des connections électriques des échantillons au ZRA, signifie que l'échantillon de Zy2 (resp. Inc718) est globalement le siège d'une oxydation (resp. réduction), comme prévu au paragraphe 4.3.2.

Par contre, contrairement à ce qui a été observé au paragraphe 4.3.2 pour les potentiels d'abandon, la nature de l'électrolyte ne semble pas avoir un impact majeur sur les courants de couplage sous illumination. Quel que soit l'électrolyte considéré, une augmentation d'environ un facteur 5 de la densité de courant de couplage est observée lors de la première illumination. En cours d'illumination, le courant de couplage diminue plus ou moins rapidement avec le temps. Les conditions de temps utilisées pour l'alternance obscurité/illuminations UV–Visible ne permettent pas de dire si le courant de couplage sous illumination finit ou non par se stabiliser, comme cela est généralement observé pour le photocourant généré à une interface semiconducteur/électrolyte. En effet, le photocourant à une interface semiconducteur/électrolyte se stabilise après une phase transitoire de réorganisation des équilibres entre génération de paires électron-trou, recombinaisons diverses de ces paires et transfert de charge aux espèces redox de l'électrolyte.

Nous avons voulu vérifier si l'évolution du potentiel mixte en fonction de la densité de courant sous illumination UV–Visible présenterait une évolution logarithmique comme ce qui a été proposé au paragraphe 4.3.2 par l'équation 4.1. Nous constatons sur la figure 4.20 que ce n'est pas le cas mais que l'évolution est plutôt linéaire. Cet écart de comportement par rapport à celui prédit par l'équation 4.1 est très certainement lié, au moins partiellement, à l'utilisation d'une illumination polychromatique qui ne permet plus

d'appliquer l'équation 4.1 définie pour une illumination monochromatique.

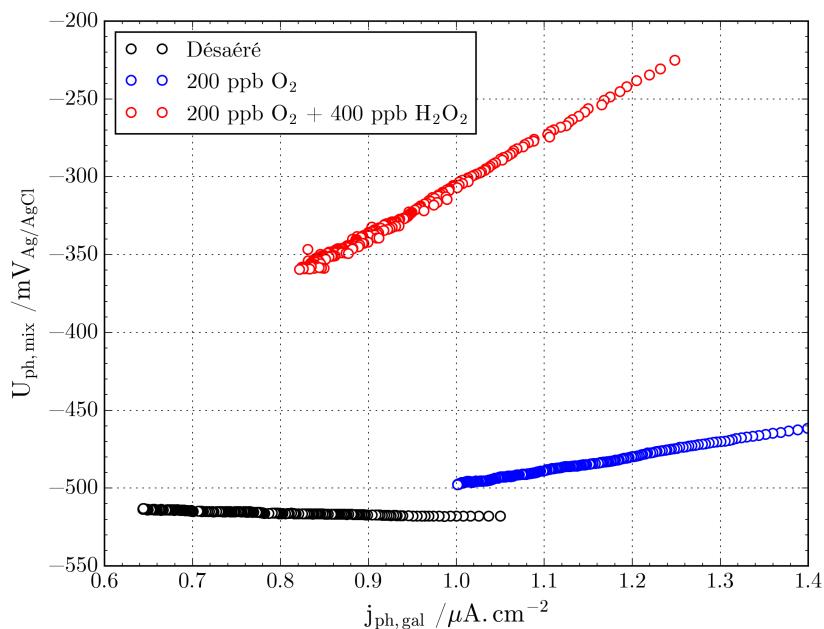


FIGURE 4.20 – Evolution du potentiel mixte en fonction de la densité de courant pendant la première illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés.

Bien que nous ne sachions pas encore expliquer l'origine de cette linéarité, cette dernière nous a incité à considérer la décroissance concomitante du courant et du potentiel avec le temps, lors de l'illumination, comme pouvant être une conséquence liée à la diffusion des espèces redox du volume de l'électrolyte vers la surface de l'échantillon, régie par l'équation de Cottrell dont la forme intégrée est donnée par l'équation 4.2. Cette relation lie la charge échangée, Q, avec le nombre d'électrons échangés, n, la constante de Faraday, F, la surface exposée, S, la concentration de l'espèce oxydante, C, et le temps, t.

$$Q = 2nFSC \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4.2)$$

La figure 4.21 illustre l'évolution de la charge Q en fonction de \sqrt{t} pour les trois électrolytes considérés. La relation de linéarité observée semble indiquer que l'électrolyte contenant 200 ppb d'oxygène dissous, sans peroxyde d'hydrogène, permet d'échanger la plus grande charge électrique. Il apparaît également que la présence d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène induit une charge supplémentaire plus faible par rapport à l'électrolyte constitué d'eau ultra pure désaérée à l'argon. Ce résultat nous paraît intéressant car il semble indiquer un potentiel effet de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte dont la vitesse peut atteindre quelques mètres par seconde en réacteur alors que le débit d'écoulement dans la cellule HTP a été fixée à 1 mL min^{-1} (c'est-à-dire une vitesse d'écoulement moyenne de 1.5 mm s^{-1}) pour y minimiser les problèmes de gestion de la température (chapitre 3, §3.6).

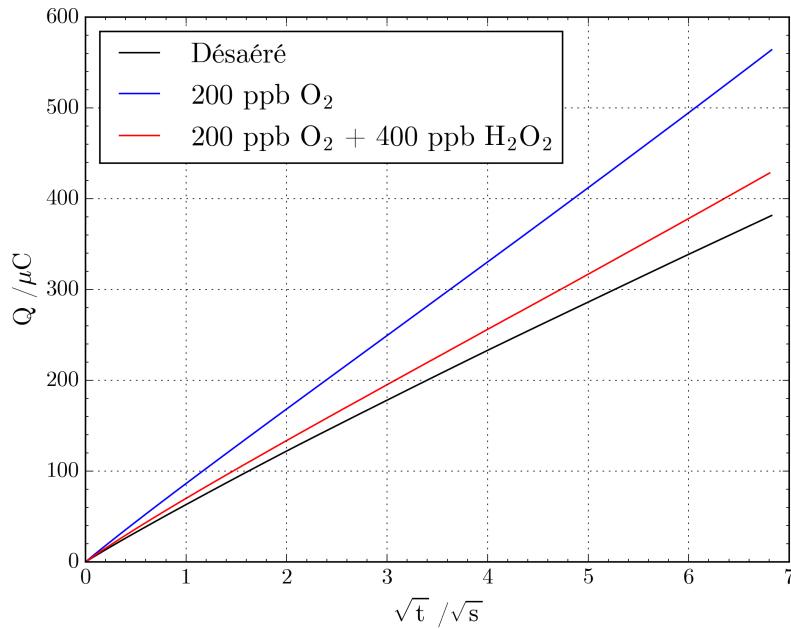


FIGURE 4.21 – Evolution de la charge électrique (obtenue par intégration du courant de couplage de la figure 4.19) pendant la première illumination UV–Visible pour les trois électrolytes considérés.

Par ailleurs, on peut également noter que les valeurs de densité de courant obtenues ici sont du même ordre de grandeur que celles classiquement observées lors d'essais d'oxydation en autoclave avec et sans illumination (chapitre 1, figure 1.6). Bien que les courants de couplages mesurés dans nos conditions n'atteignent pas les ordres de grandeur de densités de courant correspondant au phénomène de Shadow Corrosion (environ $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, chapitre 1, figure 1.18), nos résultats montrent tout de même que la seule illumination UV–Visible augmente les courants de couplage, et donc potentiellement la corrosion du Zy2. La différence entre les ordres de grandeur des courants de couplage dans nos conditions et dans les conditions réelles de la Shadow Corrosion est à notre avis liée à l'existence, en conditions réelles de REB, du rayonnement neutronique et/ou du rayonnement γ , absent dans nos conditions expérimentales, rayonnements qui très probablement impactent la conduction ionique dans la couche de zircone (chapitre 1, figures 1.10 et 1.14).

En outre, en réacteur réel, le flux de rayonnement UV (rayonnement de Cherenkov) induit par ces rayonnements neutroniques et γ est très certainement bien plus important que le flux lumineux disponible dans nos expériences. Nous avons tenté de déterminer quel flux lumineux UV–Visible aurait été nécessaire dans nos conditions expérimentales (avec la lampe Hg) pour obtenir les ordres de grandeur de courant de couplage observés en Shadow Corrosion. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de courant de couplage en modifiant le niveau de puissance à la sortie de la lampe Hg, donc en modifiant le flux lumineux arrivant sur l'échantillon.

La figure 4.22 illustre les résultats de ces expériences pour le cas de l'électrolyte contenant de l'oxygène dissous à une teneur de 200 ppb. La grandeur portée en ordonnée

est le rapport entre la densité de courant de couplage mesurée sous illumination et celle mesurée à l'obscurité (juste avant illumination). La grandeur portée en abscisse est la puissance lumineuse (polychromatique) totale en sortie de lampe, calculée en multipliant la puissance de sortie maximale de la lampe Hg sur l'ensemble du spectre d'émission (chapitre 3, figure 3.2), soit 40 W cm^{-2} , par le niveau de puissance (5%, 20%, 50% ou 100%). La puissance calculée de cette manière ne correspond pas réellement à celle reçue par l'échantillon en cellule HTP, mais nous pouvons la considérer comme une bonne homothétie de la réalité.

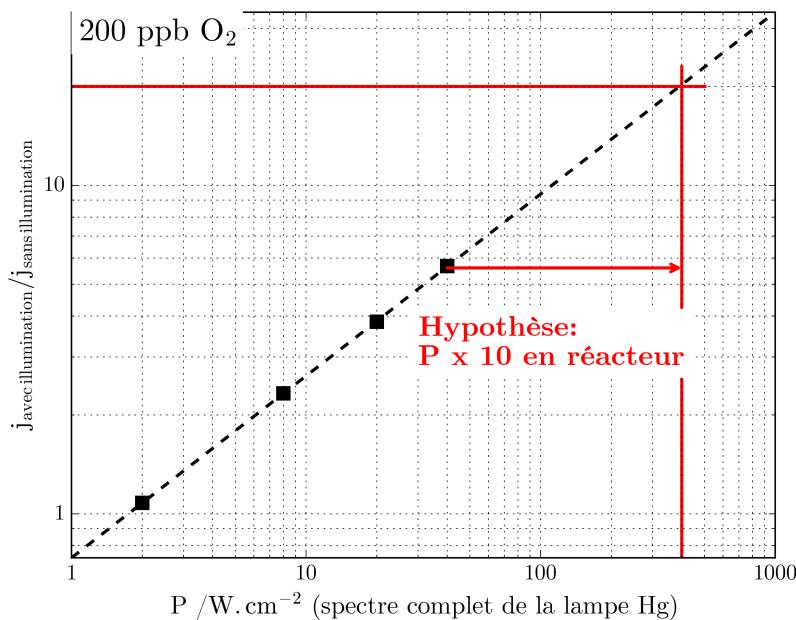


FIGURE 4.22 – Evolution du rapport entre les densités de courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible et la puissance d'illumination UV–Visible, pour le cas de l'électrolyte présentant une teneur en oxygène dissous de 200 ppb.

La figure 4.22 montre une proportionnalité dans l'échelle log–log avec une pente de 0.55 (très proche d'une évolution en racine carrée) entre le rapport des densités de courant de couplage avec et sans illumination et la puissance lumineuse utilisée. En faisant l'hypothèse que cette proportionnalité reste valide au moins jusqu'à $10 \times 40 \text{ W cm}^{-2}$, ce que nous ne pouvons cependant pas vérifier, la densité de courant de couplage serait multipliée par vingt et atteindrait des valeurs proches de celles observées en Shadow Corrosion.

Il nous semble que ce protocole de mesures de densités de courant de couplage en fonction de la puissance d'un flux lumineux UV–Visible pourrait être mis à profit pour tester de manière relativement rapide en laboratoire diverses solutions d'atténuation du phénomène de Shadow Corrosion. Cela permettrait par exemple de tester la susceptibilité au couplage galvanique sous illumination UV–Visible de différents couples de matériaux. Par exemple, cela permettrait de tester l'impact de revêtements sur les alliages Zy2 et/ou des alliages base nickel.

4.3.4 Courbes de polarisation

La figure 4.23 (resp. 4.24) rassemble les courbes de polarisation anodiques (resp. cathodiques) de l'échantillon Zy2 (resp. Inc718) mesurées à l'obscurité et sous illumination UV–Visible dans chacun des trois électrolytes considérés à différentes teneurs en oxygène. Le Tableau 4.5 compile les valeurs de coefficients de transfert et de densités de courant d'échange déterminées par régression linéaire sur les points expérimentaux de ces courbes de polarisation.

Il convient de préciser que les mesures correspondantes ont été réalisées de manière séquentielle, en démarrant avec l'électrolyte en condition désaérée, en y introduisant ensuite l'oxygène puis le peroxyde d'hydrogène. La mesure des courbes de polarisation étant loin d'être instantanée, les échantillons testés se passent d'une courbe de polarisation à la suivante, et les valeurs des densités de courant mesurées diminuent globalement entre les expériences menées en condition désaérée et celles correspondant à des teneurs de 200 ppb d'oxygène et de 400 ppb de peroxyde d'hydrogène dissous. Aussi nous ne nous intéresserons principalement qu'à la comparaison des valeurs de coefficients de transfert et de densités de courant d'échange obtenues avec ou sans illumination UV–Visible, pour chaque électrolyte.

Préalablement à la discussion des résultats de ces expériences, il nous paraît utile de rappeler quelques notions sur le transfert de charge à une interface entre un électrolyte et un semiconducteur idéal, en termes de coefficients de transfert et de densité de courant d'échange. Au chapitre 1 (§1.9.1.3, figure 1.37), nous avons vu qu'un photocourant anodique significatif apparaît sous illumination pour les semiconducteurs de type n , la densité de courant pouvant être fortement augmentée. A l'obscurité, les coefficients de transfert cathodique et anodique sont égaux à 1 et 0, respectivement. Sous illumination, les coefficients de transfert prennent des valeurs intermédiaires, plus ou moins proches de 0.5 comme ce qui a été montré par BERTAGNA et al. [16]. Cependant, la présence de conduction ionique dans le semiconducteur, va imposer les valeurs des coefficients de transfert cathodique entre 0.5 et 1 alors que les valeurs des coefficients de transfert anodique prendront des valeurs entre 0 et 0.5 avec ou sans illumination. Autrement dit, si l'oxyde étudié est un conducteur mixte, le comportement de type diode de l'interface semiconducteur/électrolyte sera "atténué" par l'existence de la conduction mixte [17]. Cela signifie que les défauts dans l'oxyde peuvent complètement contrôler les caractéristiques courant/potentiel [18].

	Inc718		Zy2	
	α_c	$j_0 / \text{nA cm}^{-2}$	α_a	$j_0 / \text{nA cm}^{-2}$
Désaéré	0.89 ± 0.05	30 ± 3	0.282 ± 0.006	154 ± 4
+ Illumination UV–Visible	0.78 ± 0.05	41 ± 4	0.273 ± 0.006	261 ± 7
200 ppb O ₂	0.52 ± 0.02	41 ± 2	0.243 ± 0.004	125 ± 3
+ Illumination UV–Visible	0.48 ± 0.02	50 ± 2	0.204 ± 0.004	289 ± 6
200 ppb O ₂ + 400 ppb H ₂ O ₂	0.58 ± 0.09	35 ± 5	0.189 ± 0.003	89 ± 2
+ Illumination UV–Visible	0.60 ± 0.08	27 ± 4	0.305 ± 0.004	138 ± 3

TABLEAU 4.5 – Valeurs des coefficients de transfert et densités de courant d'échange calculées par régression linéaire à partir des courbes de polarisation des figures 4.23 et 4.24.

Dans le cas de l'échantillon d'Inc718, les densités de courant d'échange sont systématiquement du même ordre de grandeur pour les trois conditions de chimie avec et sans illumination UV–Visible. Pour ce qui concerne les coefficients de transfert, et pour un électrolyte donné, les valeurs déterminées en présence et en l'absence d'illumination sont très proches, excepté peut-être pour le cas de l'électrolyte désaéré. Ces valeurs sont autour de 0.5 et 0.6 en présence respectivement d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène dans l'électrolyte, alors que pour l'électrolyte désaéré, les valeurs sont plus proches de 1, ce qui pourrait s'expliquer par le développement de réactions électrochimiques d'insertion/désinsertion à l'électrode Inc718 oxydée dans le cas des électrolytes chargés en oxygène. L'alliage de nickel X750, préoxydé dans les mêmes conditions que l'échantillon d'Inc718, présente des coefficients de transfert similaires en eau ultra-pure avec 200 ppb d'oxygène dissous : α_c vaut 0.47 sans illumination UV–Visible et 0.45 avec illumination UV–Visible.

Dans le cas de l'échantillon Zy2, les coefficients de transfert varient sur une gamme de valeurs restreinte de 0.20 à 0.28 en condition désaérée et avec 200 ppb d'oxygène, que ce soit à l'obscurité ou sans illumination. Une variation du coefficient de transfert entre obscurité et illumination plus nette est observée lorsque l'électrolyte contient 200 ppb d'oxygène en combinaison avec 400 ppb de peroxyde d'hydrogène. Cependant, les valeurs restent proches et intermédiaires entre 0 et 0.5 suggérant un effet plus important de la conduction ionique des échantillons. Par ailleurs, contrairement au cas de l'Inc718, les densités de courant d'échange sont augmentées sous lumière, d'un facteur 1.7, 2.3 et 1.6 respectivement pour les conditions sans oxygène, avec 200 ppb d'oxygène et avec 200 ppb d'oxygène en combinaison avec 400 ppb de peroxyde d'hydrogène.

Ainsi, l'illumination UV–Visible ne semble modifier de manière significative que la densité de courant d'échange de l'alliage Zy2, mais sans modifier les coefficients de transfert. Nous pouvons donc raisonnablement proposer que l'augmentation du courant de couplage sous illumination observée sur la figure 4.19 traduise l'augmentation de la densité de courant d'échange.

On notera que, récemment, KIM et al. [19] ont testé avec et sans illumination UV–Visible un échantillon de Zy2 préoxydé trois mois en eau-ultra pure. Les courbes de polarisation

mesurées à 290 °C avec 1 ppm d'oxygène puis avec 600 ppb de peroxyde d'hydrogène montrent des résultats similaires aux nôtres, c'est-à-dire que seule la densité de courant d'échange est affectée par la présence d'illumination UV–Visible.

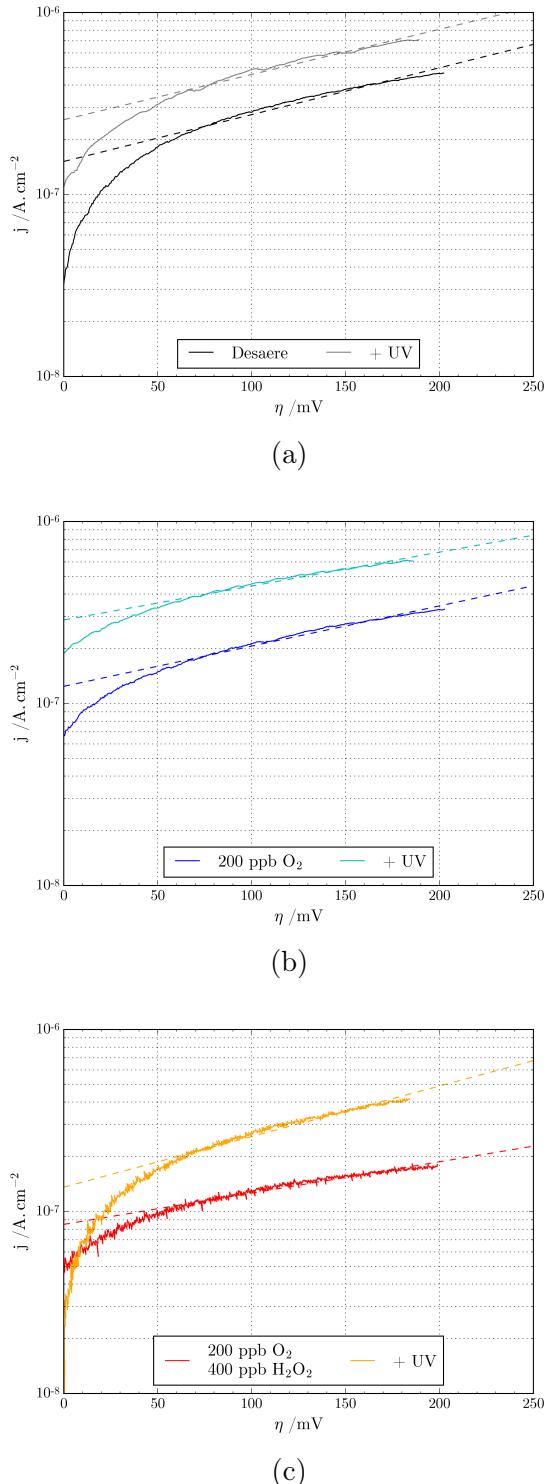
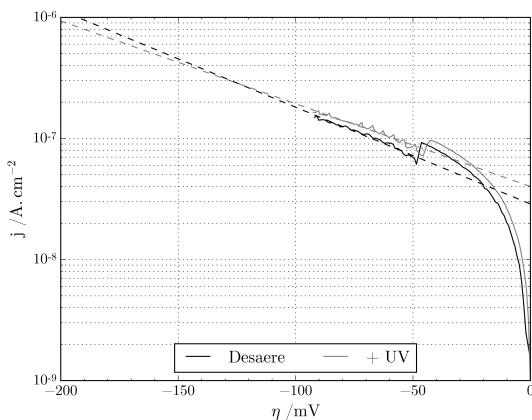
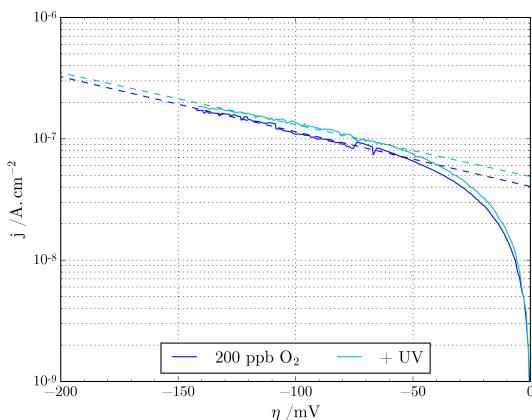


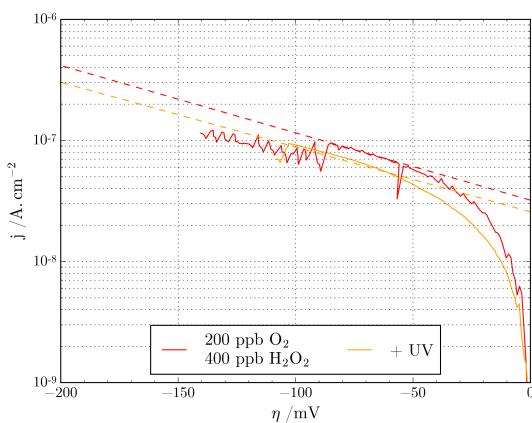
FIGURE 4.23 – Evolution des densités de courant anodique de l'échantillon Zy2, avec et sans illumination UV–Visible, en fonction de la surtension, pour les trois électrolytes considérés : a) Désaéré, b) 200 ppb d'oxygène, c) 200 ppb d'oxygène + 400 ppb de peroxyde d'hydrogène.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.24 – Evolution des densités de courant cathodique de l'échantillon Inc718, avec et sans illumination UV–Visible, en fonction de la surtension, pour les trois électrolytes considérés. a) Désaéré, b) 200 ppb d'oxygène, c) 200 ppb d'oxygène + 400 ppb de peroxyde d'hydrogène.

4.3.5 Synthèse des résultats

4.3.5.1 Principales observations

Dans les électrolytes considérés et pour les échantillons oxydés en micro-autoclave de notre étude, le potentiel electrochimique en circuit ouvert de l'échantillon d'Inc718 est toujours plus anodique que celui de l'échantillon de Zy2 : le couplage galvanique des deux matériaux se traduit globalement par une réaction d'oxydation sur l'échantillon de Zy2 et une réaction de réduction sur l'échantillon d'Inc718. A l'obscurité, le potentiel électrochimique à l'abandon de l'échantillon d'Inc718 évolue vers des valeurs plus anodiques en présence d'oxygène dissous ; c'est le cas aussi pour échantillon de Zy2, mais l'effet est moins prononcé. L'illumination UV–Visible entraîne, pour les deux matériaux, une diminution du potentiel électrochimique à l'abandon vers des valeurs plus cathodiques, diminution d'amplitude plus importante en présence de peroxyde d'hydrogène. Cette diminution photo-induite du potentiel en circuit ouvert signe un comportement semiconducteur global des couches d'oxydation de type *n*.

Quel que soit l'électrolyte considéré, le couplage des échantillons oxydés d'Inc718 et de Zy2 se traduit par un courant circulant dans le sens de l'oxydation sur l'échantillon de Zy2 et de la réduction sur l'échantillon d'Inc718. Également dans tous les électrolytes, la densité de courant de couplage d'Inc718 augmente lors de la première transition obscurité/illumination UV–Visible, d'un facteur égal à environ 5, impliquant une augmentation potentielle de la corrosion du Zy2, mais de manière peu différenciée selon les électrolytes, car, contrairement à ce qui a été observé pour les photopotentiels, la présence dans l'électrolyte de peroxyde d'hydrogène en plus de l'oxygène ne semble pas avoir un impact majeur sur la densité de courant de couplage avec et sans illumination UV–Visible. Par ailleurs, l'extrapolation des courants de couplage mesurés dans nos conditions d'illumination conduit à des valeurs de courants compatibles avec celles qu'impliquent la Shadow Corrosion en conditions réelles. De plus, l'évolution de la charge échangée en fonction du temps pendant les phases d'illumination semble indiquer un possible effet de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte sur l'apport des espèces redox à la surface des échantillons. La réalité de cet effet reste à vérifier expérimentalement.

Dans nos conditions expérimentales, l'illumination UV–Visible ne semble pas modifier, par rapport à la situation d'obscurité, les valeurs des coefficients de transfert telles que déterminées à partir des courbes de polarisation, mais semble seulement modifier les densités de courant d'échange de l'alliage Zy2.

Il apparaît donc que l'effet des conditions d'électrolyte sur le comportement électrochimique des échantillons n'est pas simple à appréhender. Pour tenter de clarifier cette question, dans le paragraphe suivant, nous nous proposons d'examiner quelles réactions électrochimiques peuvent être envisagées sur les deux échantillons de Zy2 et Inc718 en fonction des couples redox présents dans l'électrolyte, moyennant bien sûr quelques hypothèses

simplificatrices.

4.3.5.2 Réactions électrochimiques envisageables sur les échantillons de Zy2 et Inc718

Nous avons vu au paragraphe 4.2.4 que la caractérisation PEC post-mortem des échantillons de Zy2 et Inc718, couplés et exposés en eau ultra-pure, montre que les couches d'oxydes sont composées de différentes phases à propriétés semiconductrices (tableaux 4.2 et 4.4). Etant donné que nous n'avons pas pu caractériser par photoélectrochimie les échantillons non couplés, nous faisons ici l'hypothèse que les phases présentes dans les échantillons non couplés sont similaires à celles constituant les couches d'oxydation des échantillons couplés. Mais cette hypothèse reste à vérifier expérimentalement.

Lorsque l'on souhaite examiner les réactions électrochimiques susceptibles d'être favorisées ou défavorisées à une interface entre un semiconducteur donné et un électrolyte donné, il est nécessaire de s'intéresser aux positions relatives en énergie, d'une part des bords de bandes de valence et de conduction en surface du semiconducteur, E_{vs} et E_{cs} respectivement, et d'autre part des niveaux énergétiques électroniques les plus probables des états OX et RED, respectivement E_{OX}° et E_{RED}° , des couples redox présents dans l'électrolyte. En effet, selon une approximation communément acceptée dans la littérature et assez bien vérifiée expérimentalement dans des cas simples [14, 18, 20, 21], le transfert de charge à une interface semiconducteur/électrolyte s'effectue de manière isoénergétique, aux niveaux d'énergie électroniques E_{vs} et E_{cs} .

La figure 4.25 illustre le principe d'un tel transfert de charge, pour un couple redox en conditions standard dans l'électrolyte en contact avec un semiconducteur de type n . Dans cette figure, $N(E)$ représente la densité d'états disponibles à l'énergie E soit pour l'espèce RED, soit pour l'espèce OX. Cette densité d'états est le produit de la concentration de l'espèce RED ou OX par une probabilité d'existence d'un niveau d'énergie électronique localisé sur l'espèce RED ou OX à l'énergie E , notée $P(E)$. La courbe $P(E)$ est une gaussienne dont les paramètres caractéristiques sont, d'une part le niveau E_{RED}° (pour l'espèce RED) ou le niveau E_{OX}° (pour l'espèce OX), d'autre part une énergie dite de réorganisation de la sphère de solvatation, notée λ_{RED} ou λ_{OX} selon l'état considéré. Sauf solvatation très différente des espèces RED et OX et/ou adsorption en surface du semiconducteur de l'une et/ou l'autre des deux espèces, les valeurs de λ_{RED} ou λ_{OX} sont généralement considérées égales, à une valeur λ , typiquement 0.75 eV en milieu aqueux [21].

En bref, dans ce modèle de transfert de charge, et pour des semiconducteurs de gaps supérieurs à environ 2λ , on peut considérer pour un semiconducteur de type n que les courants de réduction obtenus seront proportionnels au produit de la densité d'électrons en surface du semiconducteur à l'énergie E_{cs} (fonction du type de semiconduction, du taux de dopage et du potentiel appliqué) et de la densité d'états OX à l'énergie considérée.

Et que les courants d'oxydation obtenus seront proportionnels au produit de la densité de trous en surface du semiconducteur à l'énergie E_{vs} (potentiellement importante sous illumination adéquate) et de la densité d'états RED à l'énergie considérée.

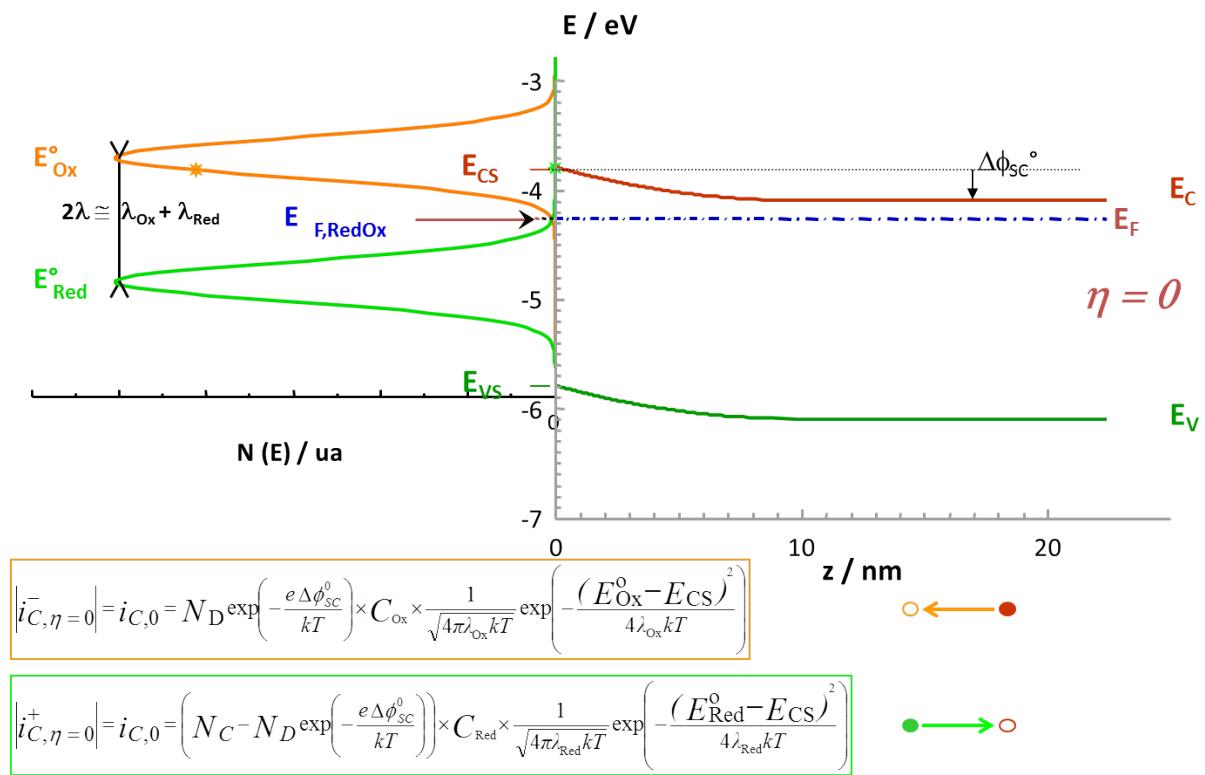


FIGURE 4.25 – Exemple de transfert électronique isoénergétique entre un couple redox et le niveau d'énergie de surface de la bande de conduction pour un semiconducteur de type *n* d'après [22].

Dans le travail effectué ici, nous nous sommes exclusivement intéressés au second terme de ces produits donné par l'équation 4.3. Nous avons évalué, aux énergies E_{cs} et E_{vs} des divers semiconducteurs rencontrés dans notre étude, la probabilité d'existence de niveaux énergétiques électroniques localisés sur les états RED et OX de divers couples redox. Autrement dit, nous avons calculé la probabilité, $P_{OX}(E = E_{cs})$, d'injecter un électron de la bande de conduction vers l'oxydant et la probabilité, $P_{RED}(E = E_{vs})$, d'injecter un électron du réducteur vers la bande de valence.

$$\begin{aligned} P_{\text{OX}}(E) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{\text{Ox}}kT}} \exp \left[-\frac{(E_{\text{OX}}^{\circ} - E_{\text{cs}})^2}{4\lambda_{\text{OX}}kT} \right] \\ P_{\text{RED}}(E) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{\text{Red}}kT}} \exp \left[-\frac{(E_{\text{RED}}^{\circ} - E_{\text{vs}})^2}{4\lambda_{\text{RED}}kT} \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Les niveaux énergétiques E_{cs} et E_{vs} ont été déterminés en utilisant l'approche thermodynamique de Butler et Ginley [23], basée sur la définition de Sanderson de l'électronégativité d'un solide, qui permet de calculer ces niveaux pour un pH égal au pzc. Mais nous avons

ensuite corrigé les valeurs ainsi obtenues de l'écart entre le pzc du matériau et le pH de notre électrolyte (estimé à 5.5) pour une température de 280 °C selon la relation 4.4 [18]. Il convient toutefois de mentionner que nous ne disposons que de valeurs de pzc à 20 °C [24].

$$E_{cs} = E_{cs}^{pH=pzc} + 2.3kT(pzc - pH) \quad (4.4)$$

Nous avons considéré d'une part, les phases semiconductrices ZrO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, et Nb₂O₅ (mentionnées dans les tableaux 4.2 et 4.4), d'autre part les couples redox H₂/H⁺, H₂O/O₂, H₂O/OH[•], H₂O₂/O₂, H₂O/H₂O₂. Le tableau 4.6 ainsi que le tableau 4.7 présentent les valeurs obtenues pour P_{OX}(E = E_{cs}) et P_{RED}(E = E_{vs}) pour les interfaces correspondantes ; la figure 4.26 illustre les positionnements relatifs des probabilités d'existence des états RED et OX des cinq couples redox par rapport aux énergies E_{vs} et E_{cs} des cinq semiconducteurs.

	H ₂ /H ⁺	H ₂ O/O ₂	H ₂ O/OH [•]	H ₂ O ₂ /O ₂	H ₂ O/H ₂ O ₂
ZrO ₂	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	0.96	0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0.71	0	0.01
SnO ₂	0	0	0.05	0	0
Nb ₂ O ₅	0	0	0.40	0	0

TABLEAU 4.6 – Valeurs estimées de la probabilité, P_{RED}(E = E_{vs}), d'injecter un électron de l'état RED vers la bande de valence à l'énergie E_{vs} pour les différents couples redox et semiconducteurs considérés.

	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	OH [•] /H ₂ O	O ₂ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /H ₂ O
ZrO ₂	0.29	0.01	0	0.61	0
Cr ₂ O ₃	0	1	0	0.13	0.11
Fe ₂ O ₃	0	0.01	0.03	0	0.53
SnO ₂	0	0.69	0	0.49	0.01
Nb ₂ O ₅	0	1	0	0.13	0.11

TABLEAU 4.7 – Valeurs estimées de la probabilité, P_{OX}(E = E_{cs}), d'injecter un électron de la bande de conduction à l'énergie E_{cs} vers l'état OX pour les différents couples redox et semiconducteurs considérés.

Le tableau 4.6 montre que la photo-oxydation de l'eau sur la zircone est très peu probable, car le niveau énergétique de la bande de valence de ZrO₂ est très éloigné du niveau E_{RED}^o du couple OH[•]/H₂O. Par contre, la photo-oxydation de l'eau en radical OH[•] est, toutes choses égales par ailleurs, très favorisée sur les phases semiconductrices chromine et hématite, et, à un degré moindre sur l'oxyde de niobium. Il en va sensiblement de même pour FeCr₂O₄ et des solutions solides de type Fe_xCr_{2-x}O₃ : ainsi, pour le

couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$, $P_{\text{OX}}(E = E_{\text{cs}})$ vaut 0.56 pour FeCr_2O_4 , et vaut 0.74 pour $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ avec $x=1$. Notons en outre que les radicaux OH^\bullet ainsi formés peuvent se recombiner en peroxyde d'hydrogène [25].

Le tableau 4.7 montre que la réduction du proton en hydrogène n'est très favorisée que sur la zircone, et que la réduction de l'oxygène en eau est favorisée sur la chromine et sur les oxydes de niobium et d'étain. La réduction du peroxyde d'hydrogène en H_2O est très probable sur l'hématite, un peu plus que sur la chromine et l'oxyde de niobium. On notera également que la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène n'est très défavorisée que sur l'hématite. On peut penser que l'ajout de peroxyde d'hydrogène à l'eau pure contenant déjà de l'oxygène dissous défavorisera cette réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, ce qui pourrait expliquer pourquoi le courant de couplage n'est pas significativement plus élevé lorsque l'oxygène dissous se trouve en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène.

L'information la plus importante apportée par les calculs présentés ci-dessus est que la photogénération de radicaux OH^\bullet est très favorisée sur l'hématite et la chromine. En effet, nous avons vu au chapitre 1 (§1.4.2.2) que les dépôts rouges sur les gaines et les grilles de maintien, appelés CRUD (voir figure 1.15), sont majoritairement composés d'hématite et présente une certaine porosité. Par conséquent, le CRUD apparaît comme un danger potentiel pour la résistance à la corrosion du Zy2, car il permettrait sous illumination la génération de radicaux très oxydants près de la surface de la gaine susceptibles d'entraîner la dissolution de la zircone selon un mécanisme tel que celui proposé par NISHINO et al. [26] dans le cas d' O_2^- . Ce phénomène qui pourrait être amplifié par un couplage avec l'inconel favorisant l'évacuation des électrons vers ce dernier.

Jusqu'à présent, dans ce chapitre, nous n'avons présenté, en termes de caractérisations photo-électrochimiques, que des essais post mortem menés à température ambiante, dont les résultats ont été utilisés dans ce paragraphe pour envisager les réactions électrochimiques favorisées ou défavorisées possibles sur les échantillons oxydés en micro-autoclave de Zy2 et Inc718. Dans le paragraphe suivant, nous présentons nos premiers résultats de caractérisations photoélectrochimiques en réacteur REB simulé, à 280°C.

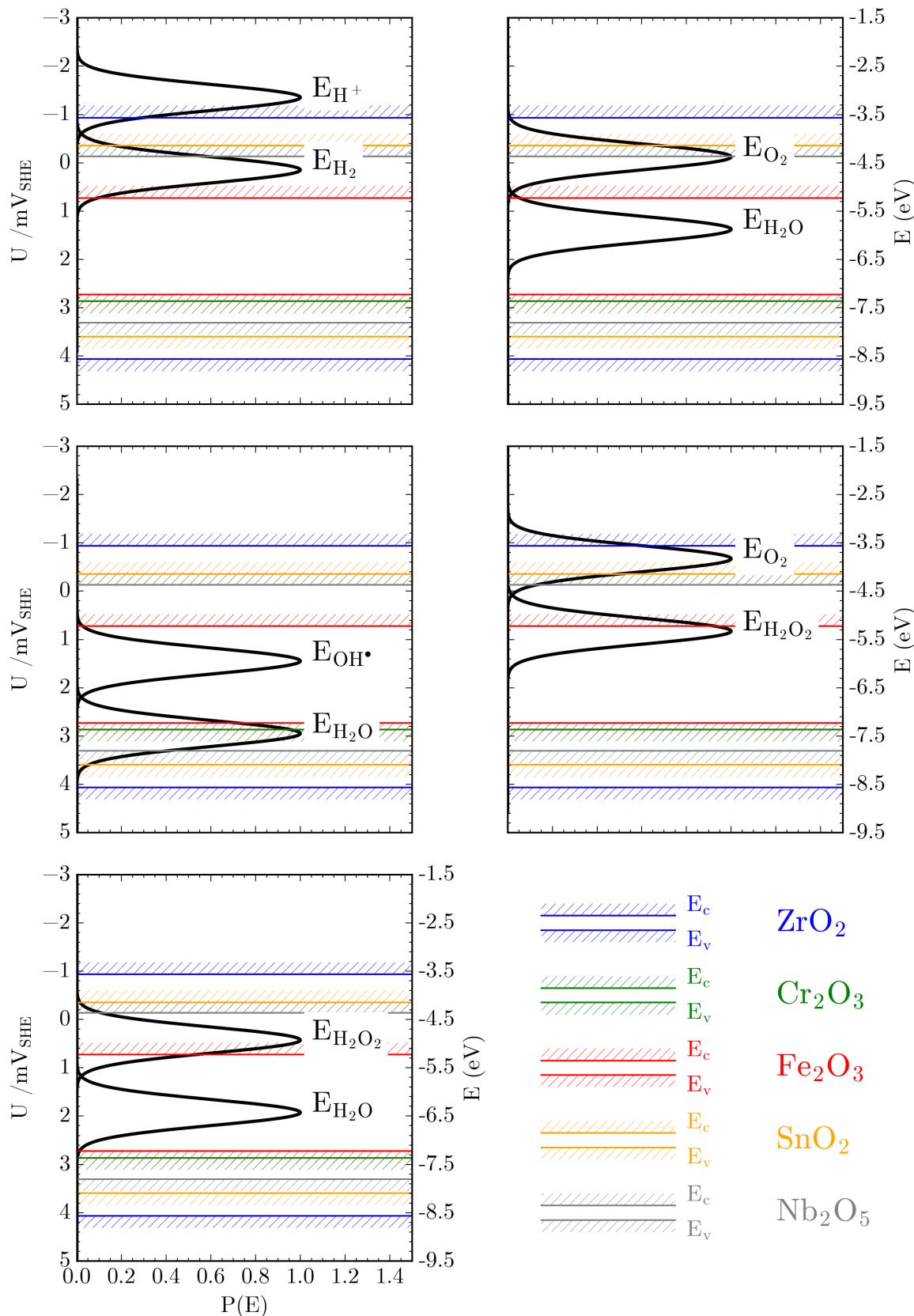


FIGURE 4.26 – Positionnements relatifs des niveaux d'énergie E_{vs} et E_{cs} et des probabilités d'existence de niveaux électroniques localisés sur les espèces RED et OX pour les semiconducteurs et couples redox considérés.

4.4 Caractérisation photo-électrochimique *in-situ* en cellule HTP

La figure 4.27 illustre le premier spectre en énergie de photocourants obtenu dans la cellule HTP à 280°C sur l'échantillon de Zy2 préoxydé en eau ultra-pure (280°C, 80 bars). En raison de difficultés techniques liées à l'instrumentation, nous n'avons pas pu réaliser un spectre en énergie de photocourants à 280°C sur l'échantillon d'Inc718. Néanmoins, nous avons réalisé un spectre en énergie de photocourants sur un échantillon en alliage de nickel X750 également préoxydé en eau ultra-pure (280°C, 80 bars), spectre présenté en figure 4.28. Les spectres en énergie de photocourants obtenus à 280°C dans la cellule HTP sont comparés à ceux obtenus sur les mêmes échantillons à température ambiante dans le dispositif de caractérisation photoélectrochimique disponible au laboratoire SIMaP. Etant donné que les surfaces exposées à l'électrolyte ne sont pas les mêmes dans les deux dispositifs expérimentaux, les spectres en énergie de photocourants ont été normalisés à la surface exposée afin de pouvoir comparer les amplitudes du signal.

Nous observons que l'amplitude du photocourant est plus importante à température ambiante par rapport aux amplitudes obtenues à 280°C notamment dans le cas de l'alliage de nickel X750. En effet, l'amplitude du photocourant est environ 2.5 et 50 fois plus élevée à température ambiante dans le cas de l'échantillon de Zy2 et X750, respectivement. Cette diminution de l'amplitude du photocourant à 280°C est très certainement liée à l'existence d'une conduction mixte dans la couche d'oxyde dont la conséquence est une "atténuation" du comportement de type diode de l'interface semiconducteur/électrolyte, comme déjà évoqué au paragraphe 4.3.4 lors de l'analyse des courbes de polarisation. En outre, le niveau de bruit sur les spectres en énergie de photocourants obtenus à 280°C dans la cellule HTP est relativement élevé, et notamment sur l'échantillon de Zy2. Ce niveau de bruit élevé n'a pas permis d'appliquer la procédure d'ajustement numérique abordée au chapitre 3 car les incertitudes associées aux paramètres ajustés étaient trop élevées.

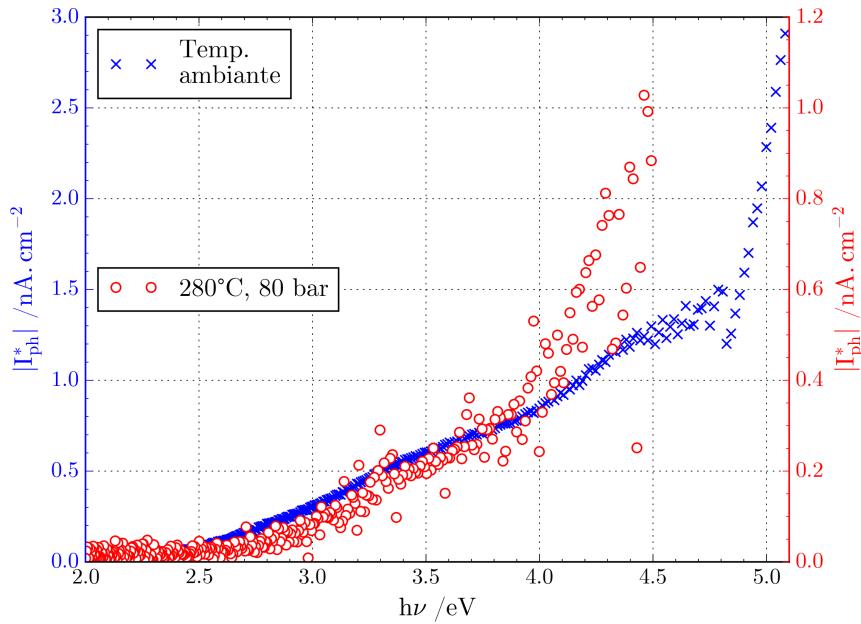


FIGURE 4.27 – Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage Zy2 oxydé (280 °C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail.

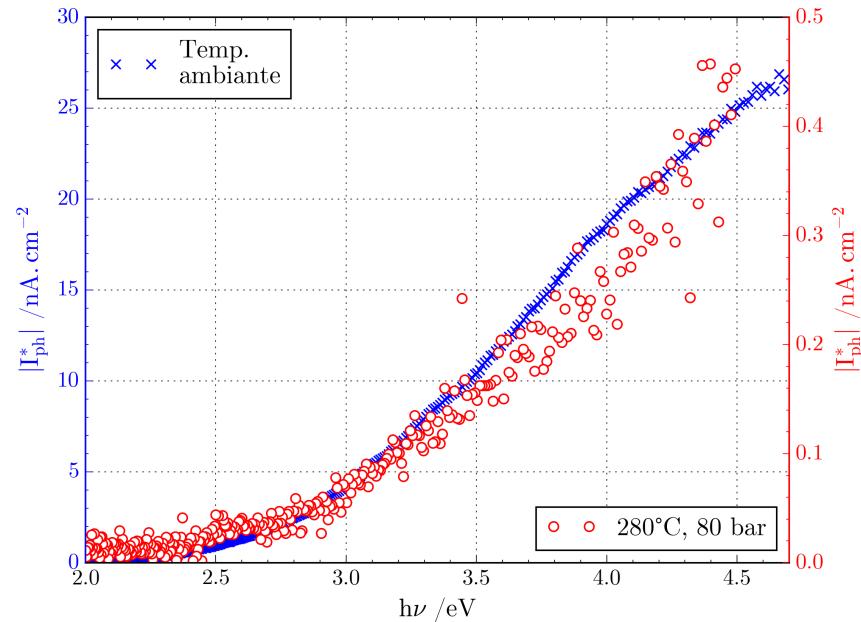


FIGURE 4.28 – Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage de nickel X750 oxydé ((280 °C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail.

Afin de mieux pouvoir comparer les allures des spectres en énergie de photocourants obtenus à température ambiante dans le dispositif du laboratoire SIMaP et à 280 °C dans la cellule HTP, les spectres en énergie des figures 4.27 et 4.28 ont été normalisés à 1 pour une énergie de 3.9 eV, et sont présentés ainsi en figures 4.29 et 4.30.

Nous pouvons observer que les spectres en énergie de photocourants à 280°C ressemblent fortement à ceux obtenus à température ambiante : les spectres en énergie de photocourants mesurés à température ambiante semblent passer par les points centraux du nuage des points mesurés à 280°C.

Notons en passant que la faiblesse relative du rapport signal/bruit s'explique en partie par le fait que, par rapport aux conditions des mesures PEC post-mortem, la plus grande surface d'échantillon exposée à l'électrolyte, et la température plus élevée de ce dernier dans la cellule HTP, impliquent des courants électrochimiques globaux plus élevés. Cela nous a contraint à réaliser nos mesures de photocourants HTP sur le calibre 1 μ A du potentiostat, alors que le calibre 100 nA aurait permis d'amplifier 10 fois le signal.

Néanmoins, bien que les premiers spectres obtenus soient bruités, leur existence nous semble montrer que la caractérisation PEC *in-situ* peut offrir la possibilité de suivre l'évolution des couches d'oxyde *in-situ* et en "temps réel" durant l'exposition de différents alliages à 280°C dans la cellule HTP. Cependant, il sera nécessaire de travailler à l'optimisation de la focalisation du faisceau lumineux à la sortie du monochromateur et à minimiser le bruit parasite provenant de toute l'électronique autour de la cellule HTP, notamment celle des cartouches chauffantes.

Enfin, il faut rappeler que des caractérisations photoélectrochimiques à 280°C dans un électrolyte aussi peu conducteur que l'eau ultra-pure, telles que celles que nous avons pu obtenir, n'avait jamais été réalisées jusqu'à présent.

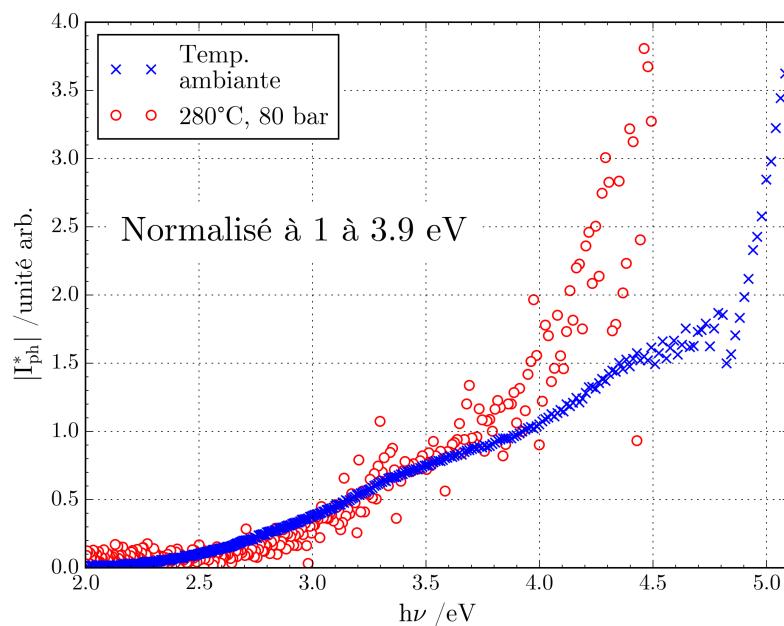


FIGURE 4.29 – Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage Zy2 oxydé (280 °C et 80 bar en eau ultra pure) dissous avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.9 eV.

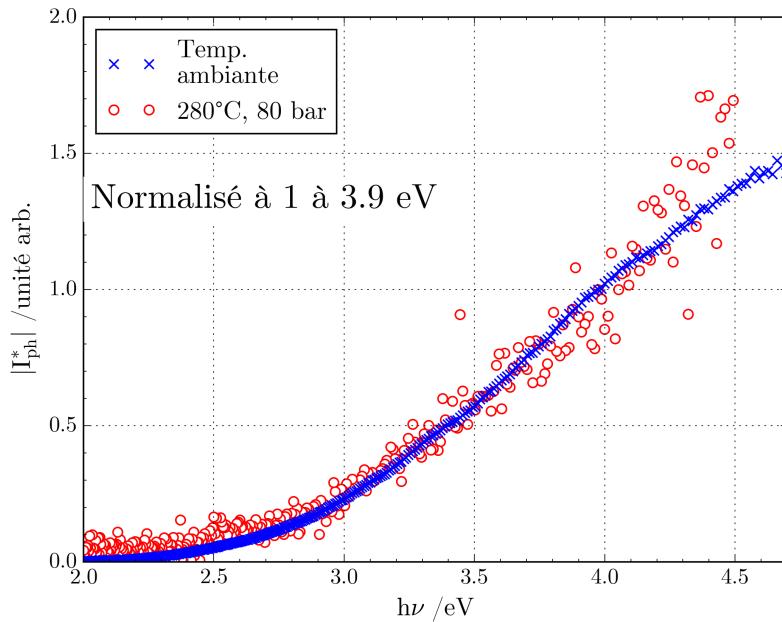


FIGURE 4.30 – Spectres en énergie de photocourants obtenus sur l'alliage de nickel X750 oxydé (280°C et 80 bar en eau ultra pure) avec le dispositif expérimental HTP développé dans ce travail. Les photocourants ont été normalisés à 1 à 3.9 eV.

4.5 Conclusions

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié dans un premiers temps, en l'absence d'illumination UV–Visible des échantillons, l'effet de la présence d'impuretés dans l'eau ultra-pure sur la corrosion d'échantillons de Zy2 en situation de couplage avec des échantillons d'Inc718, aucun de ces échantillons n'ayant subi une préoxydation préalable. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet, sur le comportement d'échantillons de Zy2 et Inc718 ayant subi une préoxydation préalable, des teneurs en oxygène et peroxyde d'hydrogène dissous dans l'eau ultra-pure, en présence et en l'absence d'illumination UV–Visible.

En absence d'illumination UV–Visible, nous pouvons affirmer que la présence d'un couplage galvanique n'a pas d'effet notable sur la corrosion de l'alliage Zy2 en eau ultra-pure en l'absence d'impureté. Par contre, la présence de cations de fer dans l'électrolyte peut être néfaste pour la corrosion de l'alliage Zy2. De plus, un effet de synergie négative entre cations de fer et cations de nickel et de zinc est envisageable, aggravant la corrosion du Zy2 notamment quand le rapport molaire $[\text{Fe}_{\text{aq}}]/([\text{Ni}_{\text{aq}}] + [\text{Zn}_{\text{aq}}])$ est supérieur à 2. Ce résultat expérimental va tout de même à l'encontre des conclusions du retour d'expérience de l'incident du réacteur KKL mais ce dernier est basé sur des oxydations en réacteur sous irradiation neutronique dont nous ne reproduisons pas les conditions.

Toujours en absence d'illumination UV–Visible, le comportement de l'alliage de nickel 718 est plus sensible à la présence d'impuretés dans l'électrolyte, et notamment de cations

de fer, car ces derniers favorisent la formation d'une spinelle supplémentaire de type AB_2O_4 telle que $FeCr_2O_4$, dans la couche d'oxydes, par rapport à une couche d'oxydes formée en eau ultra-pure. De plus, la couche d'oxydes formée en présence de cations de fer semble être plus dopée, donc plus conductrice, favorisant ainsi le couplage galvanique. Dans le cas de l'alliage Zy2, la présence d'impuretés ne fait pas apparaître de phase semiconductrice supplémentaire dans la couche d'oxydes mais la présence de nickel et/ou de zinc favorise la formation de phases dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3.5 eV et potentiellement plus conductrices.

L'ensemble des résultats des mesures de courants de couplage en présence d'impuretés dans l'électrolyte, et en l'absence d'illumination UV–Visible, suggère que les cations de fer joueraient un rôle important dans la corrosion de l'alliage Zy2 en situation de couplage. Ce résultat est intéressant car les cations de fer, provenant de l'oxydation des pièces de structure d'un réacteur nucléaire, sont présents dans l'eau et peuvent se retrouver sous forme de dépôt de couleur rouge (appelés CRUD) sur les gaines de Zy2 ainsi que les grilles de maintien en alliage de nickel 718. Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes avec des mélanges de cations de fer, nickel et zinc rend très difficile la séparation des effets de chaque cation à partir de nos résultats expérimentaux.

En présence d'illumination UV–Visible, les deux alliages Zy2 et Inc718 voient leur potentiel électrochimique évoluer vers des valeurs plus cathodiques que celles mesurées à l'obscurité, signant une semiconduction de type n , que l'électrolyte contienne ou non de l'oxygène et/ou du peroxyde d'hydrogène. De plus, l'illumination UV–Visible des échantillons entraîne une augmentation du courant de couplage d'un facteur égal à environ 5, impliquant une augmentation potentielle de la corrosion du Zy2, mais de manière peu différenciée selon que l'électrolyte contient ou non de l'oxygène et/ou du peroxyde d'hydrogène. Notons que, par extrapolation des courants de couplage à des flux lumineux UV–Visible plus représentatifs des conditions de flux en situation de Shadow Corrosion en réacteur réel, nous obtenons des ordres de grandeur de courant de couplage compatibles avec les valeurs qu'implique le phénomène de Shadow Corrosion. Notre protocole expérimental pour ces mesures pourrait être mis à profit pour tester de manière relativement rapide en laboratoire diverses solutions d'atténuation du phénomène de Shadow Corrosion.

L'illumination UV–Visible ne semble pas modifier, par rapport à la situation d'obscurité, les valeurs des coefficients de transfert telles que déterminées à partir des courbes de polarisation, mais semble seulement modifier les densités de courant d'échange de l'alliage Zy2. Le faible impact de l'illumination UV–Visible sur les coefficients de transfert est très certainement lié à la présence d'une conduction mixte dans les couches d'oxyde impliquant que le comportement de type diode de l'interface semiconducteur/électrolyte est "atténué".

La caractérisation PEC *in-situ* offre la possibilité de suivre l'évolution des couches d'oxyde en "temps réel" durant l'exposition de différents alliages à 280°C dans la cellule HTP, et ce malgré le bruit observable sur les premiers spectres mesurés. Ces derniers, qui montrent des amplitudes de photocourant plus faibles à 280°C qu'à l'ambiente, semblent

également confirmer l'hypothèse de l'effet de la conduction mixte sur "l'atténuation" du comportement de type diode à l'interface semiconducteur/électrolyte très certainement liée à une augmentation des pièges de recombinaisons. Enfin, il faut mentionner que des caractérisations photoélectrochimiques à 280°C dans un électrolyte aussi peu conducteur que l'eau ultra-pure n'avait jamais été réalisées jusqu'à présent. Néanmoins, un travail d'optimisation du rapport signal/bruit est encore nécessaire afin de pouvoir appliquer la procédure d'ajustement numérique des spectres en énergie de photocourants.

A l'examen des résultats en termes d'effet des impuretés (effet important des cations de fer) et d'effet de l'illumination UV–Visible (augmentation des courants de couplage), obtenus de manière indépendante respectivement en micro-autoclaves et en cellule HTP, il nous semble qu'il serait intéressant d'étudier l'effet de ces deux paramètres en cellule HTP , par exemple par injection de cations de fer (éventuellement de nickel et de zinc) directement dans la cellule HTP. En effet, les calculs du paragraphe 4.3.5.2, avec lesquels nous avons examiné les réactions électrochimiques envisageables sur différentes phases semiconductrices, ont montré que la présence d'hématite peut favoriser fortement la formation de radicaux OH[•] en présence d'illumination, par photo-oxydation de l'eau. De plus, la formation éventuelle d'un dépôt sur l'alliage Zy2 et/ou de nickel 718 pourrait être suivie en temps réel avec la technique de caractérisation photoélectrochimique.

Enfin, il nous semble nécessaire de noter que l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail repose principalement sur des mesures électrochimiques. Il conviendra bien sûr de les ré-examiner à la lumière des résultats d'autres techniques de caractérisations *ex-situ*, telles que l'XPS, ou la spectroscopie Raman (lorsque les couches d'oxydation formées sont suffisamment épaisse).

Références

- [1] M. SENNOUR, L. MARCHETTI, F. MARTIN, S. PERRIN, R. MOLINS et M. PIJOLAT, « A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 402, n° 2-3, p. 147-156, 2010.
- [2] W. LIU, Z. CHEN et M. YAO, « Effect of Cold Rolling on the Precipitation Behavior of delta phase in INCONEL 718, » *Metallurgical and Materials Transformation*, t. 30A, p. 31-40, 1999.
- [3] F. LA MANTIA, M. SANTAMARIA, F. DI QUARTO et H. HABAZAKI, « Physicochemical Characterization of Thermally Aged Anodic Films on Magnetron-Sputtered Niobium, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 157, n° 7, p. C258, 2010.
- [4] R. BENABOUD, P. BOUVIER, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS et A. GALERIE, « Comparative study and imaging by PhotoElectroChemical techniques of oxide films thermally grown on zirconium and Zircaloy-4, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 360, n° 2, p. 151-158, 2007.

- [5] Y. WOUTERS, G. BAMBA, A. GALERIE, M. MERMOUX et J.-P. PETIT, « Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents, » *Materials Science Forum*, t. 461, p. 839-846, 2004.
- [6] A. SRISRUAL, S. COINDEAU, A. GALERIE, J.-P. PETIT et Y. WOUTERS, « Identification by photoelectrochemistry of oxide phases grown during the initial stages of thermal oxidation of AISI 441 ferritic stainless steel in air or in water vapour, » *Corrosion Science*, t. 51, n° 3, p. 562-568, 2009.
- [7] F. DI QUARTO, M. C. ROMANO, M. SANTAMARIA, S. PIAZZA et C. SUNSERI, « A semiempirical correlation between the optical band gap of hydroxides and the electronegativity of their constituents, » *Russian Journal of Electrochemistry*, t. 36, n° 11, p. 1203-1208, nov. 2000.
- [8] Y. WOUTERS, A. GALERIE et J.-P. PETIT, « Photoelectrochemical characterisation of chromia scales thermally grown on various metal substrates, » *Materials Science Forum*, t. 595-598, p. 1181-1188, 2008.
- [9] L. MARCHETTI, S. PERRIN, Y. WOUTERS, F. MARTIN et M. PIJOLAT, « Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water, » *Electrochimica Acta*, t. 55, n° 19, p. 5384-5392, 2010.
- [10] A. GALERIE, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS, J. MOUGIN, A. SRISRUAL et P. HOU, « Water vapour effects on the oxidation of chromia forming alloys, » *Materials Science Forum*, t. 696, p. 200-205, 2011.
- [11] J. HENRY, J. MOUGIN, Y. WOUTERS, J.-P. PETIT et A. GALERIE, « Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidising atmospheres, » *Microscopy Oxidation*, p. 231-234, 2000.
- [12] Y. WANG, I. RAMOS et J. SANTIAGO-AVILES, « Optical Bandgap and Photoconductance of Electrospun Tin Oxide Nanofibers, » *Journal of Applied Physics*, t. 102, p. 093517, 2007.
- [13] K. EDSINGER, « Enhanced Spacer Shadow Corrosion (ESSC) of BWR Fuel at Kernkraftwerk Leibstadt (KKL), » EPRI, Palo Alto, CA and Kernkraftwerk Leibstadt AG, Leibstadt Switzerland, 2004.
- [14] R. MEMMING, *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [15] Y.-J. KIM, R. REBAK, Y.-P. LIN, D. LUTZ, D. CRAWFORD, A. KUCUK et B. CHENG, « Photoelectrochemical Investigation of Radiation-Enhanced Shadow Corrosion Phenomenon, » *Journal of ASTM International*, t. 7, p. 18, 2010.
- [16] V. BERTAGNA, C. PLOUGONVEN, F. ROUELLE et M. CHEMLA, « P- and n-Type Silicon Electrochemical Properties in Dilute Hydrofluoric Acid Solutions, » *Journal of Electrochemical Society*, t. 143, n° 11, p. 3532-3538, 1996.
- [17] H. GERISCHER, « Semiconductor electrodes and their interaction with light, » in *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactor*, M. SCHIAVELLO, éd., Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1985, p. 39-106.
- [18] S. R. MORRISON, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York : Plenum Press, 1980.
- [19] Y.-J. KIM, A. KUCUK, E. MADER, B. CHENG, J. KATSOURAS, D. OLIVE et J. TERRY, « Electrochemical Corrosion of Zircaloys Under Irradiation and Different Water Chemistry Conditions, » in *Proceedings of WRFPM*, Sendai, Japan, 2014.

- [20] H. GERISCHER, « Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals, » *Corrosion Science*, t. 29, n° 2/3, p. 257-266, 1989.
- [21] W. GOMES et F. CARDON, « On the Electrochemical Behaviour of the Hexacyanoferate RedOx System at Different Semiconductor Electrodes, » *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, t. 86, p. 330-334, 1973.
- [22] J.-P. PETIT, « Semiconductor (Photo-)ElectroChemistry as a characterization tool in corrosion studies, » in *École Thématique Corrosion et Protection des Matériaux à Haute Température*, Porquerolles, 2010.
- [23] M. BUTLER et D. GINLEY, « Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, » *Journal of Electrochemical Society*, t. 125, n° 2, p. 228-231, 1978.
- [24] M. KOSMULSKI, « Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature., » *Advances in colloid and interface science*, t. 152, n° 1-2, p. 14-25, 2009.
- [25] V. TRUPIN-WASSELIN, « Processus primaires en chimie sous rayonnement Influence du Transfert d'Energie Linéique sur la radiolyse de l'eau, » Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2000.
- [26] Y. NISHINO, M. ENDO, E. IBE et T. YASUDA, « Formation and dissolution of oxide film on zirconium alloys in 288°C pure water under gamma-ray irradiation, » *Journal of Nuclear Materials*, t. 248, p. 292-298, 1997.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons réalisé l'étude expérimentale du phénomène de Shadow Corrosion qui est une forme de corrosion localisée et aggravée des alliages de zirconium lorsque ces derniers se trouvent à proximité d'alliages plus nobles tels que les alliages de nickel. Ce phénomène est uniquement observé dans les REB et peut mener à une rupture de la gaine de combustible. Le mécanisme de couplage galvanique est aujourd'hui assez largement admis dans la communauté scientifique du nucléaire, de même que l'importance des effets de la chimie de l'eau et de l'irradiation. Nous avons fait le choix de simuler une partie de l'effet de l'irradiation en réalisant des illuminations avec de la lumière UV–Visible. Des méthodes électrochimiques classiques ainsi que des caractérisations photoélectrochimiques (PEC) nous ont permis d'étudier le comportement électrochimique des alliages Zy2 et Inc718 en milieu REB simulé.

Notre travail a consisté, dans un premier temps, à concevoir, développer et valider un dispositif expérimental innovant permettant de réaliser des mesures photoélectrochimiques *in-situ* en environnement REB simulé. Pour cela, nous avons sélectionné les sources d'illuminations adéquates, conçu et développé une cellule électrochimique avec un porte-échantillon original permettant d'illuminer simultanément un échantillon en forme disque et un échantillon en forme d'anneau. L'illumination se fait à travers un hublot en saphir ayant une géométrie spécifique permettant de minimiser la distance d'électrolyte que doit traverser la lumière. De plus, nous avons également réalisé un travail original visant à établir une procédure d'estimation des incertitudes sur les largeurs de bande interdites déduites des ajustements numériques des spectres en énergie de photocourants. La cellule électrochimique a été couplée avec une boucle de contrôle de la chimie.

Ce travail de développement nous a conduit à choisir une lampe Hg pour les illuminations UV–Visible continues et une lampe Xe pour les illuminations UV–Visible modulées. Les deux sources d'illumination nous ont permis de mesurer l'évolution des potentiels électrochimiques, des courants de couplage et des courbes de polarisation avec et sans illuminations UV–Visible en contrôlant la chimie de l'électrolyte et enfin de réaliser des premiers spectres en énergie de photocourants.

A la suite du travail de conception et de développement, nous avons étudié dans un premier temps, en l'absence d'illumination UV–Visible des échantillons testés, l'effet de la présence d'impuretés dans l'eau ultra-pure sur la corrosion d'échantillons de Zy2 en

situation de couplage avec des échantillons d'Inc718, aucun de ces échantillons n'ayant subi une préoxydation préalable. La présence de cations de fer dans l'électrolyte se révèle être néfaste en favorisant le couplage galvanique alors que ce dernier n'a pas d'effet notable en eau ultra-pure. En effet, les caractérisations photoélectrochimiques *ex-situ* (post-mortem) indiquent que les cations de fer favorisent la formation d'une couche d'oxydation plus conductrice dans le cas de l'alliage Inc718. De plus, une synergie des cations de fer avec les cations de nickel et de zinc semble impacter la couche de zircone formée sur l'alliage de Zy2 en favorisant des phases semiconductrices dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3.5 eV et donc potentiellement plus conductrice par rapport à la zircone ayant une largeur de bande interdite de 5 eV.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet, sur le comportement d'échantillons de Zy2 et Inc718 ayant subi une préoxydation préalable, des teneurs en oxygène et peroxyde d'hydrogène dissous dans l'eau ultra-pure, en présence et en l'absence d'illumination continue UV–Visible. Les couches d'oxyde des deux alliages Zy2 et Inc718 présentent une semiconduction de type *n* à 280°C avec une augmentation du courant de couplage d'un facteur d'environ 5 sous illumination UV–Visible mais de manière peu différenciée selon que l'électrolyte contient ou non de l'oxygène et/ou du peroxyde d'hydrogène. L'extrapolation des courants de couplage à des flux lumineux plus représentatifs des conditions de flux en situation de Shadow Corrosion en réacteur réel, nous a permis d'obtenir des ordres de grandeur de courant de couplage compatibles avec les valeurs qu'implique le phénomène de Shadow Corrosion. L'illumination UV–Visible semble seulement modifier les densités de courant d'échange de l'alliage Zy2 avec un faible impact sur les coefficients de transfert dont l'origine est très certainement lié à la présence d'une conduction mixte dans les couches d'oxyde impliquant que le comportement de type diode de l'interface semiconducteur/électrolyte est "atténué". Les amplitudes de photocourant plus faibles à 280°C qu'à l'ambiante, semblent également confirmer l'hypothèse de l'effet de la conduction mixte sur "l'atténuation" du comportement de type diode à l'interface semiconducteur/électrolyte.

A la lumière de ces premiers résultats, nous pensons que les impuretés en cations métalliques, notamment les cations de fer, jouent un rôle de premier ordre dans le mécanisme d'activation du couplage galvanique donc potentiellement dans le mécanisme d'activation du phénomène de Shadow Corrosion alors que la présence d'oxygène et de peroxyde d'hydrogène n'induit pas de différence significatives de comportement électrochimique des alliages Zy2 et Inc718. La présence d'irradiation UV–Visible joue un rôle tout aussi important que les impuretés car elle est un facteur amplificateur des courants de couplage et donc de la corrosion des alliages de Zy2 en situation de couplage.

Nous pouvons proposer l'hypothèse que les différents degrés d'oxydation des cations de fer peuvent favoriser les échanges électroniques à l'interface oxyde/électrolyte sur les alliages Zy2 et Inc718. Ces échanges peuvent être facilités par la présence d'illumination UV–Visible apportant des porteurs de chargeurs supplémentaires et autorisant ainsi des transferts électroniques supplémentaires avec la bande de valence étant donné que les

couches d'oxyde formées sur les échantillons de Zy2 et Inc718 présentent systématiquement une semiconduction de type *n*. Il n'est pas exclu que les cations de fer peuvent être insérés en substitution dans le réseau de la zircone en extrême surface générant ainsi des lacunes supplémentaires à cause de la différence de degré d'oxydation du zirconium (+IV) et du fer (+II ou +III). Ces lacunes supplémentaires peuvent favoriser le transport de l'oxygène et par conséquent favoriser la croissance de la couche de zircone.

A l'issue de ce travail, nous sommes conscients que les hypothèses formulées demeurent fragiles et nécessitent, pour être validées, des expériences complémentaires. Il nous semble par ailleurs potentiellement intéressant d'orienter les travaux expérimentaux vers l'étude simultanée de l'effet des impuretés et de l'illumination UV–Visible dans la cellule HTP sur des échantillons n'ayant subi aucune préoxydation. Enfin, il nous semble nécessaire de noter que l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail repose principalement sur des mesures électrochimiques. Il conviendra bien sûr de les ré-examiner à la lumière des résultats d'autres techniques de caractérisations *ex-situ*, telles que l'XPS, ou la spectroscopie Raman.

Ce travail a permis de mettre en avant la faisabilité de la technique de caractérisation PEC *in-situ* offrant la possibilité de suivre l'évolution des couches d'oxyde en "temps réel" durant l'exposition de différents alliages à 280°C dans la cellule HTP. Il faut mentionner que des caractérisations photoélectrochimiques à 280°C dans un électrolyte aussi peu conducteur que l'eau ultra-pure n'avait jamais été réalisées jusqu'à présent.

Résumé

Des méthodes électrochimiques classiques, et des caractérisations photoélectrochimiques (PEC), utilisées *ex-situ* et *in-situ*, ont permis d'étudier le phénomène de Shadow Corrosion, considéré ici comme une corrosion galvanique entre des alliages de zirconium et de nickel, corrosion influencée par l'environnement chimique et l'irradiation de ces alliages. Une cellule électrochimique simulant les conditions d'un réacteur à eau bouillante (REB), permettant l'illumination UV–Visible des échantillons et le contrôle de la chimie de l'eau, a été conçue, développée et validée. Cette cellule a permis de mesurer pour la première fois des spectres en énergie de photocourant d'un alliage de zirconium, *in-situ* en milieu REB simulé. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus tendent à montrer que les impuretés de type cations métalliques jouent un rôle important dans le mécanisme d'activation du couplage galvanique, donc potentiellement dans le mécanisme d'activation du phénomène de Shadow Corrosion, alors que la présence d'oxygène et/ou de peroxyde d'hydrogène n'induit pas de différences significatives du comportement électrochimique des échantillons. Il est montré également que l'illumination UV–Visible des échantillons, qui amplifie notablement les courants de couplage, est un paramètre important du phénomène de Shadow Corrosion.

Mots clés : Photoélectrochimie *in-situ*, Zircaloy, Alliage de nickel, Conditions REB simulées, Corrosion galvanique

Abstract

Conventional electrochemical methods as well as photoelectrochemical characterizations (PEC), performed *ex-situ* et *in-situ*, were used to study the Shadow corrosion phenomenon, considered as a galvanic corrosion between Zr-based and Ni-based alloys. The Shadow corrosion is influenced by the chemical environment and the irradiation of these alloys. An electrochemical cell , simulating the conditions of a boiling water reactor (BWR), allowing the illumination of the samples with UV–Visible as well as monitoring the water chemistry was designed, developed and validated. The cell allowed, for the first time, recording of *in-situ* photocurrent energy spectra on a Zr-based alloy in simulated BWR environment. Furthermore, the obtained experimental results pointed out that the metallic cation impurities played an important role in the activation mechanism of the galvanic coupling, thus potentially in the activation mechanism of the Shadow corrosion phenomenon, whereas the presence oxygen and/or hydrogen peroxide did not induce significant differences in terms of electrochemical behavior of the samples. It was also shown that the illumination of the sample with UV–visible light, which significantly amplified the galvanic current, is an important parameter of the Shadow corrosion phenomenon.

Keywords : *In-situ* Photoelectrochemistry, Zircaloy, Ni-based Alloys, Simulated BWR Conditions, Galvanic Corrosion