THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. JORDAN BAUX

le vendredi 7 décembre 2018

Titre :

Utilisation d'une amine filmante pour la protection des aciers au carbone dans l'industrie nucléaire: apport de la spectroscopie d'impédance électrochimique

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME NADINE PEBERE

Rapporteurs :

M. GREGORY LEFEVRE, CNRS PARIS

M. MARTIN BOJINOV, UNIV. CHEMICAL TECHNOLOGY METALL. SOFIA

Membre(s) du jury :

Mme REGINE BASSEGUY, CNRS TOULOUSE, Président

M. JONATHAN TIREAU, EDF ECUELLES, Membre

Mme ANNICK HUBIN, VRIJE UNIVERSITEIT BRUXELLES, Membre

Mme NADINE PEBERE, CNRS TOULOUSE, Membre

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés en partie au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse au sein de l'équipe SURF, et au département Matériaux et Mécaniques des Composants (MMC) au centre de recherche et de développement d'EDF Les Renardières.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse, Nadine Pébère, pour m'avoir fait confiance et m'avoir apporté enseignement et soutien tout au long de ces trois années de thèse. Ses qualités humaines et sa rigueur au travail sont pour moi une grande source d'admiration.

Je tiens aussi à remercier mes encadrants à EDF, Sophie Delaunay et Jonathan Tireau pour la confiance qu'ils m'ont témoignée, leur patience, leur implication dans ce travail et leurs remarques avisées.

Je remercie également mes encadrants côté CEA, Marion Roy et Dominique You pour leur contribution. Leurs qualités humaines et leur expertise ont participé à l'aboutissement de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Nicolas Caussé, maître de conférence au CIRIMAT, pour m'avoir apporté son aide lors de la réalisation d'expériences, pendant la rédaction de mon premier article, pour la préparation du congrès Eurocorr, et pour m'avoir accompagné le jour de la soutenance pour gérer tous les petits couacs. Ses qualités humaines, son enthousiasme et son soutien spontané ont participé à la réalisation de ce travail.

Je voudrais aussi remercier mes collègues et amis de l'équipe SURF, Ahn Son Nguyen, Samuel Leleu et Laura Villareal pour m'avoir appris tant de choses, pour les bons moments partagés et ceux que nous partagerons encore et pour vous être déplacés pour assister à ma soutenance, surtout Son qui est venu du Vietnam !

Je remercie, également, tous mes amis à EDF et au CIRIMAT : Colette, Laury-hann, Marion, Tatiana, Alexis, Nico, Seb, Baptiste, Flo, Benjamin, Tanguy, Alexandre B., Adeline, Simon et Pierre qui ont rendu cette expérience beaucoup plus plaisante à vivre. Un mot de remerciement en particulier, pour Julie Flambard, avec qui j'ai partagé un bureau, de longues discussions toujours très pertinentes et surtout d'agréables moments.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du CIRIMAT : Alexandre F., Cédric, Jérôme E. et Olivier et d'EDF : Cécile, Laurence, Eva, Delphine, Jérôme D. et Aurélien que j'ai pu cotoyer au cours de ma thèse et qui m'ont apporté aide et formation.

Je voudrais remercier, bien sûr, ma famille, pour leur sagesse et celle qu'ils tentent de me transmettre à travers les années, pour leur soutien sans faille et le bonheur que je ressent quand je lis la fierté dans leur regard.

Je remercie également mon ami Ricardo, pour toutes ces années passées à rire, à réfléchir sur le monde et les choses de la vie, pour sa vivacité d'esprit à même de remettre en cause, dans le bon sens du terme, ma façon de juger les choses et les gens. Puisse-tu garder à jamais cet esprit si singulier qui est le tien. Merci également de ta présence et de ton soutien jusqu'à la toute fin de cette très particulière épreuve.

Enfin, je voudrais remercier Julie Lin, pour avoir éclairé mon quotidien de la plus douce des lueurs pendant toutes ces années. Hélas, parfois, des nuages menaçant viennent à obscurcir le ciel et on peut se perdre dans la tempête. Mais sache qu'une évidence, aussi vraie qu'après la nuit vient le jour, éloigne alors la pluie et mes doutes : mon amour pour Toi.

Table des Matières

Page

Introduction **1**

I Contexte industriel et objectif de l'étude **5**
I.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau sous pression . . 6
I.2 Le circuit secondaire 8
I.2.1 Le poste d'eau 8
I.2.2 Le générateur de vapeur 9
I.2.3 Le circuit vapeur vive principale (VVP) 10
I.2.4 Les matériaux présents dans le circuit secondaire 10
I.2.5 La chimie de l'eau du circuit secondaire 11
I.3 La corrosion des aciers au carbone dans le circuit secondaire 13
I.3.1 La corrosion généralisée 14
I.3.2 La corrosion-érosion 14
I.3.3 La corrosion lors de l'arrêt du circuit 16
I.3.4 Les méthodes de conservation à l'arrêt 17
I.3.5 Conséquences des phénomènes de corrosion 19
I.4 Résumé de la problématique et objectifs de l'étude 21

II Synthèse bibliographique **23**
II.1 Les inhibiteurs de corrosion des aciers au carbone 24
II.1.1 Bref historique de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans l'industrie 24
II.1.2 Les classes d'inhibiteurs 26
II.1.2.1 La nature des molécules inhibitrices 26
II.1.2.2 Le mécanisme d'action électrochimique 27
II.1.2.3 Le principe d'action 27
II.1.3 Les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion 27
II.1.3.1 La physisorption 28
II.1.3.2 La chimisorption 28
II.1.3.3 Efficacité inhibitrice 28
II.2 Les amines filmantes (AF) 30
II.2.1 L'octadécylamine (ODA) 34

II.2.2 Distribution de l'ODA entre la phase liquide et la phase vapeur . . 38
II.2.3 Propriétés inhibitrices de corrosion de l'ODA 39
II.2.4 Morphologie des films inhibiteurs 44
II.2.5 Retours d'expériences sur l'utilisation de l'ODA dans l'industrie nucléaire 45
II.3 Techniques électrochimiques pour la caractérisation des inhibiteurs de corrosion 47
II.3.1 Courbes courant-tension 47
II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 48
II.3.2.1 Analyse des diagrammes d'impédance 48
II.3.2.4 Diagrammes de capacité complexe 53
II.3.2.2 Modèle de Brug 53
II.3.2.3 Modèle en loi de puissance (*power-law*) 54
II.4 Résumé du chapitre 55

III Matériaux, techniques de caractérisation et conditions expérimentales 59
III.1 Matériaux 60
III.1.1 Acier 100C6 60
III.1.2 Acier P275 61
III.1.3 Magnétite électrodéposée 61
III.2 Moyens expérimentaux 62
III.2.1 Formation des films d'ODA sur électrode tournante en cellule thermostatée 62
III.2.2 Reproduction des conditions thermo-chimiques du circuit secondaire 64
III.3 Milieux d'étude 66
III.4 Coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA 69
III.5 Techniques d'analyse de surface 70
III.5.1 Observations de surface 71
III.5.1.1 Microscopie optique 71
III.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 71
III.5.2 Mesures d'angle de contact 71
III.5.3 Microscopie confocale Raman 72
III.5.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 72
III.6 Techniques électrochimiques 73
III.6.1 Dispositifs expérimentaux 73
III.6.2 Courbes courant-tension 74
III.6.3 SIE 75

IV Caractérisation des films d'ODA **77**
IV.1 Caractérisation des films d'ODA par les techniques d'analyse de surface . . 79
IV.1.1 Morphologie et hydrophobie des surfaces filmées 79
IV.1.2 Caractérisation chimique et détermination de l'épaisseur du film d'ODA 81
IV.1.2.1 Microscopie confocale Raman 81
IV.1.2.2 XPS 82
IV.2 Caractérisation du film d'ODA par l'analyse des données d'impédance . . . 87
IV.2.1 Analyse graphique des diagrammes d'impédance avant et après traitement à l'ODA 87
IV.2.2 Ajustement par le modèle en loi de puissance 92
IV.2.3 Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion 94
IV.3 Conclusions 96

V Influence des conditions de dépôt sur l'efficacité de l'ODA - Étude paramétrique **97**
V.1 Températures inférieures à 100 °C 98
V.1.1 Influence de la température 99
V.1.2 Influence du pH 100
V.1.3 Influence de la concentration en ODA 103
V.1.4 Influence des conditions hydrodynamiques 104
V.1.5 Influence du substrat 104
V.1.5.1 Acier au carbone et acier faiblement allié 105
V.1.5.2 Magnétite électrodéposée 106
V.2 Dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire : températures supérieures à 100 °C 109
V.2.1 Morphologie de surface et hydrophobie en fonction de la température de traitement 110
V.2.2 Influence de la température de traitement sur l'efficacité de l'ODA . 112
V.2.2.1 Traitement à 120 °C 112
V.2.2.2 Traitement à 220 °C 115
V.2.2.3 Traitement à 275 °C 120
V.3 Discussion 122
V.4 Conclusions 123

VI Tenue en conservation des films d'ODA **125**
VI.1 Conditions de conservation 126
VI.2 Étude de la tenue et de l'efficacité d'un film formé à 80 °C 127
VI.2.1 Film formé sur l'acier au carbone 127
VI.2.2 Film formé sur la magnétite électrodéposée 129

VI.3 Étude du comportement en conservation de l'acier au carbone traité à l'ODA à 120 °C et 220 °C . . . 131
VI.3.1 Traitement à 120 °C . . . 132
VI.3.2 Traitement à 220 °C . . . 134
VI.3.2.1 Traitement avec une faible concentration en ODA . . . 134
VI.3.2.2 Traitement avec une forte concentration en ODA . . . 136
VI.4 Discussion . . . 137
VI.5 Conclusions . . . 138

Conclusions générales **139**

Annexes **143**
A1 Formation du film d'ODA au cours du temps à 80 °C . . . 144
A2 Résultats de l'ajustement par le circuit électrique équivalent . . . 145
A3 Diffractogrammes de l'acier au carbone après les traitements en conditions secondaires simulées . . . 151

Références **155**

Introduction

En France, la production d'électricité repose, à hauteur de 72 %, sur l'utilisation de centrales nucléaires (d'après les données du Réseau de Transport d'Électricité (RTE) en 2017 [1]). Cette production est assurée par le parc nucléaire d'EDF. Celui-ci est composé de cinquante-huit réacteurs à eau sous pression (REP) répartis sur dix-neuf sites de production.

Pour le parc nucléaire français, les principaux enjeux d'EDF concernent la durée d'exploitation, la performance, la disponibilité ainsi que la sûreté des installations. Lors des phases d'arrêt, le circuit secondaire est "conservé" en suivant des spécifications strictes établies au regard de l'analyse de données issues de retour d'expériences et de plusieurs campagnes de recherche dans une optique d'amélioration continue des pratiques. À ce jour, les méthodes de conservation utilisées sur le parc français sont :

— La conservation dite "sèche" : le circuit secondaire doit être purgé entièrement dans un temps limité et le taux d'humidité doit rester inférieur à 40 % pendant toute la durée de la conservation. Cette méthode est utilisée dans la plupart des cas.

— La conservation dite "humide" : le circuit secondaire est rempli d'eau conditionnée chimiquement à un $pH_{25\ ^\circ C}$ proche de 10 par des amines alcalinisantes (ammoniaque (NH_4OH), morpholine (C_4H_9NO) ou éthanolamine (C_2H_7NO)). De l'hydrazine (N_2H_4) est également ajoutée en quantité suffisante pour maintenir un potentiel d'oxydo-réduction réducteur au sein du circuit et limiter la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. Ce type de conservation est utilisé ponctuellement.

Le respect de ces paramètres de conservation est impératif pour garantir la protection des composants du circuit secondaire, majoritairement constitués d'aciers au carbone faiblement alliés, de la corrosion généralisée et de la corrosion localisée. Cependant, les retours des sites révèlent que ces méthodes de conservation s'avèrent chronophages et contraignantes à mettre en œuvre. Dans le cas de la conservation sèche il est possible, qu'à l'issue de la purge du circuit, de l'eau demeure dans les parties basses des tubes. Par ailleurs, l'ouverture du circuit pour la réalisation de maintenances et autres opérations de contrôle entraîne l'entrée d'oxygène ce qui augmente les risques de corrosion. L'une des principales conséquences de la corrosion généralisée est la formation de produits de corrosion sous forme soluble et particulaire. Ceux-ci, majoritairement constitués d'oxydes

de fer, devront être purgés avant le redémarrage de la centrale pour satisfaire aux exigences de qualité de l'eau, ce qui peut retarder le redémarrage et engendrer des coûts financiers supplémentaires. La corrosion localisée aura, quant à elle, un impact sur l'intégrité des composants en formant des points faibles pour l'amorce de fissures [2].

Dans une optique de simplification de ces méthodes de conservation mais aussi de réduction de l'utilisation de produits CMR, tel que l'hydrazine, une voie prometteuse identifiée serait l'utilisation d'amines filmantes (AF). Les AF sont des molécules à chaînes hydrocarbonées possédant, à leur extrémité, un ou plusieurs groupements polaires aminés capables de s'adsorber à la surface des métaux et oxydes. Cette affinité avec les surfaces favoriserait la formation d'un film isolant sur les composants internes du circuit secondaire ; ces derniers seraient alors séparés de leur milieu et protégés contre les phénomènes de corrosion pendant l'arrêt. L'AF serait injectée dans le circuit secondaire en fonctionnement, en amont de l'arrêt de la tranche.

Toutefois, plusieurs interrogations subsistent autour de leur comportement dans les conditions du circuit secondaire, que ce soit en fonctionnement au moment de leur injection ou à l'arrêt une fois déposée : quels sont les impacts des paramètres chimiques et thermodynamiques (pH, température, débit, changement de phase, etc.), rencontrés tout au long du circuit secondaire, sur la formation des films d'AF ? quels sont les impacts des paramètres d'injection (concentration, durée, etc.) sur l'efficacité anti-corrosion à l'arrêt ? Parmi les questions les plus récurrentes, celle de l'évaluation de la protection contre la corrosion apportée par les films d'AF en fonction des conditions de dépôt et celle de la caractérisation des films en lien avec leurs propriétés protectrices sont particulièrement débattues. La réponse à ces questions permettrait de mieux ajuster le protocole d'injection afin d'augmenter les chances d'obtention d'un film protecteur contre la corrosion sur toute la période d'arrêt.

Dans le cadre de cette thèse, le choix de l'amine filmante s'est porté sur l'octadécylamine (ODA), amine ayant fait, à ce jour, l'objet du plus grand nombre de publications et qui bénéficie du retour d'expériences le plus riche, que ce soit en centrales thermique ou nucléaire. La première partie du travail de thèse a été consacrée à la mise au point d'une méthode de caractérisation des films d'ODA formés à la surface d'un acier au carbone. Pour ce faire, des mesures électrochimiques, et, en particulier, de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ont été réalisées, conjointement à des méthodes d'analyse de surface. Puis, une étude paramétrique a permis de mieux comprendre le comportement de l'ODA en testant différentes conditions de dépôts et en évaluant leur influence sur les propriétés protectrices des films formés. Enfin, la tenue des films au cours du temps en conservation a été étudiée.

Ce manuscrit de thèse se compose de six chapitres.

Le premier chapitre présentera le contexte industriel dans lequel s'inscrit cette thèse. Les phénomènes de corrosion rencontrés dans le circuit secondaire en fonctionnement et à l'arrêt ainsi que leurs conséquences seront décrits. D'autre part, les méthodes de conservation à l'arrêt et leurs spécifications seront détaillées.

Le deuxième chapitre constitue une synthèse bibliographique. La notion d'inhibiteur de corrosion sera introduite. Une attention particulière sera portée à l'état des connaissances sur les AF puis, un focus sera fait sur l'ODA. Enfin, la dernière partie du chapitre sera consacrée à la présentation des techniques électrochimiques utilisées pour étudier les produits filmants.

Les matériaux, les conditions expérimentales et les techniques de caractérisation employées durant ce travail de recherche seront détaillés dans un troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, un film d'ODA formé dans des conditions particulières sera tout d'abord caractérisé par des techniques d'analyses *ex situ* (observations de surface, spectroscopie Raman, spectroscopie de photoélectrons X) puis, *in situ* par SIE. Les résultats, notamment du point de vue de l'épaisseur du film, seront comparés et discutés afin de statuer sur la validité d'une méthode de caractérisation des films par SIE.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur le comportement de l'ODA et ses propriétés protectrices contre la corrosion pour l'acier au carbone et l'acier recouvert de magnétite. Tout d'abord, pour des températures inférieures à 100 °C, puis en conditions thermo-chimiques représentatives du circuit secondaire à des températures supérieures à 100 °C.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'évaluation de la tenue du film au cours du temps dans des conditions de conservation humides.

Une conclusion générale qui rappelle les points importants des différents chapitres et les perspectives figure à la fin du manuscrit.

Chapitre I

Contexte industriel et objectif de l'étude

Sommaire

I.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau sous pression . **6**
I.2 Le circuit secondaire **8**
I.2.1 Le poste d'eau 8
I.2.2 Le générateur de vapeur 9
I.2.3 Le circuit vapeur vive principale (VVP) 10
I.2.4 Les matériaux présents dans le circuit secondaire 10
I.2.5 La chimie de l'eau du circuit secondaire 11
I.3 La corrosion des aciers au carbone dans le circuit secondaire **13**
I.3.1 La corrosion généralisée 14
I.3.2 La corrosion-érosion 14
I.3.3 La corrosion lors de l'arrêt du circuit 16
I.3.4 Les méthodes de conservation à l'arrêt 17
I.3.5 Conséquences des phénomènes de corrosion 19
I.4 Résumé de la problématique et objectifs de l'étude **21**

Ce chapitre présente le contexte industriel de cette étude. Tout d'abord, une description succincte du fonctionnement général d'une centrale nucléaire à réacteur à eau sous pression sera proposée. Dans une deuxième partie, un focus sur le circuit secondaire, et plus particulièrement sur les éléments d'intérêt pour cette étude, à savoir le poste d'eau et le générateur de vapeur, sera donné. Cette partie sera complétée par une description des matériaux constituant ces éléments et des différents conditionnements chimiques utilisés côté secondaire pour le parc français. Une troisième partie s'attachera à décrire les phénomènes de corrosion qui peuvent affecter l'acier au carbone, matériau prédominant dans le circuit secondaire, et les méthodes de conservation à l'arrêt actuellement mises en œuvre afin de se prémunir des dégradations et autres conséquences liées à ces phénomènes. Enfin, la dernière partie de ce chapitre visera à résumer les points importants et à introduire les objectifs de ce travail portant sur l'étude d'une méthode alternative de conservation basée sur l'utilisation d'amines filmantes.

I.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau sous pression

Le parc nucléaire français totalise 19 centrales actuellement en fonctionnement, qui regroupent 58 réacteurs, tous fonctionnant selon la technologie des réacteurs à eau sous pression. Parmi ces réacteurs, 34 ont une puissance de 900 MWe, 20 de 1300 MWe et les quatre derniers délivrent une puissance de 1450 MWe. Un autre réacteur, de type EPR (*Evolutionary Pressurised water Reactor*), en construction à Flamanville, pourra fournir à terme 1600 MWe.

Une tranche nucléaire peut être divisée en trois circuits distincts illustrés sur la Figure I.1 : le circuit primaire, le circuit secondaire, et le circuit de refroidissement.

Le circuit primaire, installé dans une enceinte de confinement appelée bâtiment réacteur, est la source chaude de l'installation. Il contient le cœur du réacteur dans lequel se situe le combustible. Ce dernier est constitué d'oxyde d'uranium UO_2 enrichi à hauteur de 3 à 5 % en isotope fissile ^{235}U. Il est conditionné sous forme de pastilles de 8,2 mm de diamètre et 13,3 mm de hauteur empilées dans des gaines en Zircaloy (alliage de Zr) d'environ 4 mètres de haut. Le tout forme un crayon combustible. Pour un réacteur d'une puissance de 900 MWe, 157 assemblages sont nécessaires, un assemblage étant constitué de 17×17 crayons combustibles. Au passage dans le réacteur, l'eau du circuit est chauffée à environ 320 °C. Cette eau est maintenue à l'état liquide par l'intermédiaire d'un pressuriseur qui impose une pression de 155 bar, d'où le nom de réacteur à eau sous pression. L'eau primaire ainsi chauffée circule dans le circuit jusqu'aux générateurs de

vapeur (GVs) puis, est redirigée dans le réacteur à l'aide d'un groupe de motopompes primaires (GMPP).

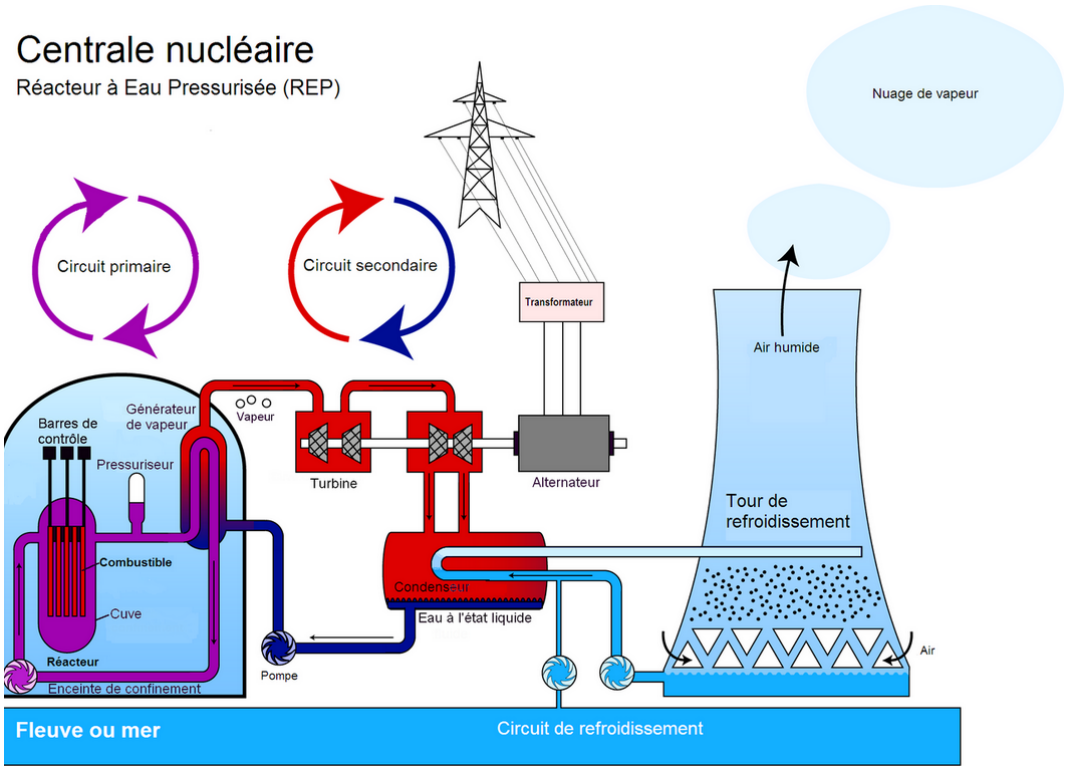


Figure I.1 – Schéma de fonctionnement d'une centrale nucléaire REP [3].

L'énergie calorifique est transférée du **circuit primaire** au **circuit secondaire** (Figure I.1) afin de porter l'eau secondaire à ébullition à travers les tubes de GVs. La vapeur générée est dans un premier temps détendue dans un corps haute pression (HP) (de 55 bar à 11 bar), puis elle est séchée et surchauffée avant d'être une seconde fois détendue dans trois corps basse pression (BP) (de 11 bar à 0,05 bar). La vapeur acquiert une grande vitesse lors des détentes qui permettent d'entraîner les roues à aubage d'un turbo-alternateur dans le but de produire l'électricité. En sortie de turbine, la vapeur est recueillie dans le condenseur pour y être refroidie et condensée. L'eau est récupérée par le poste d'eau dont la fonction est d'élever la température et la pression de l'eau tout en la dirigeant vers les GVs afin de les réalimenter.

Enfin, le circuit de refroidissement assure la condensation de la vapeur en sortie de turbine. Un condenseur, formé de milliers de tubes, constitue l'interface entre le circuit secondaire et le circuit de refroidissement. L'eau froide circulant dans ce dernier est prélevée à une source extérieure (mer ou rivière). Au contact de ces tubes froids, la vapeur d'eau se condense. L'eau du condenseur est alors rejetée à sa source légèrement réchauffée.

I.2 Le circuit secondaire

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une action globale qui vise à trouver des méthodes alternatives pour simplifier la conservation à l'arrêt du circuit secondaire. Aborder des notions propres au fonctionnement du circuit secondaire, à sa chimie et aux phénomènes qui peuvent affecter son intégrité pendant les phases d'arrêt de tranche apparaît donc nécessaire pour la compréhension de la suite de ce manuscrit.

Le circuit secondaire, constitue la partie conventionnelle de l'unité de production d'électricité, par opposition à la partie nucléaire qu'incarne le circuit primaire. Il est composé de deux parties principales comme indiqué sur la Figure I.2, le poste d'eau et le circuit vapeur vive principale (VVP).

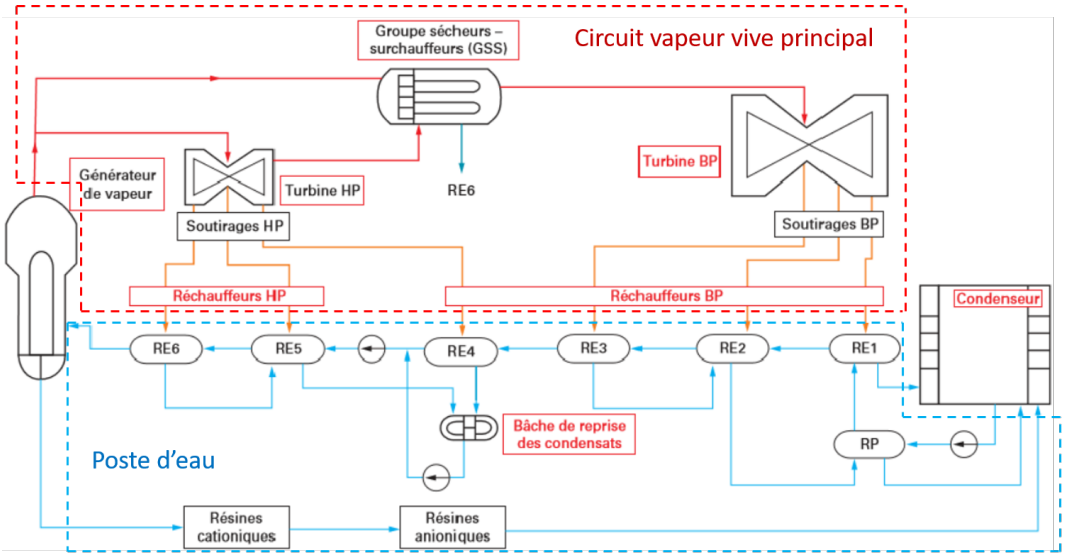


Figure I.2 – Schéma simplifié du fonctionnement du circuit secondaire [4].

I.2.1 Le poste d'eau

Le poste d'eau est un circuit hydraulique et thermique qui permet d'extraire l'eau du puits du condenseur, et de l'amener réchauffée jusqu'aux GVs. L'eau extraite du condenseur est progressivement réchauffée de 30 °C jusqu'à 220 °C pour les tranches 900 MWe et 232 °C pour les tranches 1300 MWe. Pour cela, des réchauffeurs haute pression (R4, R5, R6) et basse pression (R1, R2, R3) sont utilisés afin d'améliorer le rendement de l'installation et diminuer les chocs thermiques dans les tuyauteries d'alimentation des GVs en imposant une élévation progressive et par palier de la température de l'eau. Les réchauffeurs du poste d'eau sont alimentés par de la vapeur soutirée à la turbine. Les soutirages vapeur sont localisés à différents endroits du circuit vapeur afin d'alimenter les réchauffeurs avec de la vapeur de plus en plus chaude de R1 à R6. En parallèle,

des pompes d'extraction et des turbopompes alimentaires sont utilisées afin d'élever la pression de l'eau et d'alimenter les GVs. Le circuit secondaire comporte trois pompes d'extraction en sortie de condenseur, une bâche alimentaire dégazante (ADG), et deux turbopompes alimentaires situées entre la sortie de la bâche ADG et l'entrée des GVs. Cette bâche ADG a pour but de garantir la qualité nécessaire de l'eau avant son entrée dans les GVs.

I.2.2 Le générateur de vapeur

Il y a trois GVs dans une tranche 900 MWe et quatre dans une tranche 1300 MWe ou 1450 MWe, tous situés dans le bâtiment réacteur. Les fonctions du GV sont :

- d'évacuer la chaleur produite dans le cœur du réacteur et transportée par le fluide primaire ;
- de produire la vapeur destinée à alimenter la turbine ;
- d'assurer la deuxième barrière de confinement (la première étant assurée par la gaine de combustible et la troisième par l'enceinte du bâtiment réacteur).

Le GV mesure près de 22 m de haut et 4,5 m de diamètre. Il est constitué de 3500 à 5600 tubes coudés de 30 m de long en alliage base nickel rassemblés sous forme de faisceaux en U inversé.

Côté primaire, le GV est séparé en deux branches, une chaude et une dite froide. La branche chaude correspond à la première moitié du générateur de vapeur par laquelle entre l'eau primaire à 322 °C. L'eau sort de la branche froide à 282 °C. Les tubes de GV sont fixés à leur extrémité inférieure par une plaque à tubes. Leur diamètre (19 mm) et leur épaisseur (1,09 mm) étant faibles, ils sont maintenus en hauteur par huit plaques entretoises (Figure I.3).

Côté secondaire, l'eau alimentaire est guidée, dès son entrée, vers les parties externes du GV à l'aide d'une chemise cylindrique à jupe qui assure le sens de circulation du fluide. Au contact des tubes en U, l'eau secondaire se réchauffe jusqu'à sa température de saturation puis se vaporise. En haut du GV, le séchage de la vapeur est assuré par des cyclones qui éliminent l'eau par centrifugation et des sécheurs équipés de chicanes de condensation.

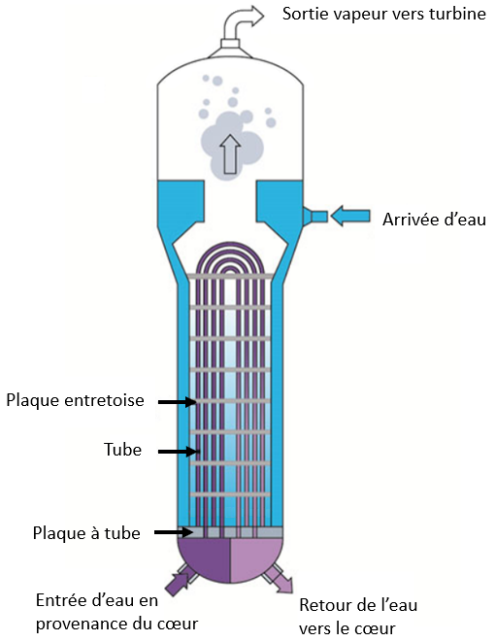


Figure I.3 – Schéma d'un générateur de vapeur [5].

I.2.3 Le circuit vapeur vive principale (VVP)

La vapeur en sortie des GVs est directement envoyée vers le corps HP de la turbine pour être détendue une première fois. À la sortie du corps HP, la vapeur contient environ 10 % d'humidité. Elle est donc séchée, puis surchauffée avant d'être envoyée vers le corps BP de la turbine. Celle-ci est composée de plusieurs étages séparés et comportant chacun de nombreuses roues de diamètres différents. La sortie du dernier étage de la turbine donne directement sur le condenseur. Le rôle du circuit VVP est d'équilibrer les pressions de la vapeur avant d'alimenter la turbine et les surchauffeurs. Il a aussi un rôle de protection contre les surpressions du GV.

I.2.4 Les matériaux présents dans le circuit secondaire

Les composants du poste d'eau (le condenseur, les pompes d'extraction, les réchauffeurs BP et HP, les turbo-pompes alimentaires) et du circuit VVP (les sécheurs-surchauffeurs, les turbines HP et BP) et la plaque à tubes au niveau du GV sont principalement constitués en acier au carbone ou en aciers faiblement alliés. Les tuyauteries de circulation du fluide sont, quant à elles, uniquement en acier au carbone.

Les tubes de GVs sont constitués en alliage inoxydable base nickel. L'alliage 600, proposé dans les années 1960 par les entreprises Westinghouse, Combustion-Engineering

et Babcock and Wilcox à l'état *mill-annealed* (traitement thermique de 15 min à 980 °C) a rapidement montré des signes de dégradation (usure, corrosion sous contrainte) [6–8]. Pour limiter ces phénomènes, le conditionnement du circuit secondaire a continuellement été optimisé. Par la suite, Westinghouse Electric, Framatome, EDF et le CEA ont proposé un traitement thermique supplémentaire de 16 h à 700 °C pour l'alliage 600 [9]. Ce traitement permet de relaxer les contraintes résiduelles de fabrication des tubes et d'améliorer la résistance de l'alliage à la corrosion sous contrainte. Les GVs les plus récents sont équipés de tubes en alliage 690, contenant près de 30 % de chrome, ce qui lui confère de meilleures propriétés de résistance à la corrosion sous contrainte. Le traitement thermique supplémentaire appliqué à l'alliage 600 est conservé pour l'alliage 690TT.

Enfin, les plaques entretoises des GVs sont, pour les plus récentes, en acier inoxydable. Elles sont percées de trous brochés trifoliés ou quadrifoliés permettant le passage de l'eau le long des tubes.

I.2.5 La chimie de l'eau du circuit secondaire

La chimie de l'eau du circuit secondaire doit être parfaitement contrôlée afin de limiter la corrosion en exploitation, d'assurer la longévité du matériel et d'optimiser la disponibilité des tranches. Le fluide secondaire est constitué d'eau déminéralisée conditionnée chimiquement par des amines alcalinisantes volatiles (ammoniaque (NH_3), morpholine (C_4H_9NO) ou éthanolamine (C_2H_7NO)).

Ces composés sont choisis d'une part, dans l'objectif d'imposer un milieu alcalin, limitant ainsi la corrosion des aciers au carbone et aciers faiblement alliés du circuit secondaire, et d'autre part, pour leur volatilité ce qui permet d'optimiser la répartition entre la phase liquide et la phase vapeur. Ajouté à cela, de l'hydrazine est injectée afin de maintenir chimiquement la désaération du circuit (Eq. (I.1)) et d'imposer un potentiel d'oxydo-réduction réducteur.

$$N_2H_{4(aq)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2H_2O_{(aq)} \tag{I.1}$$

Deux types de conditionnement sont déployés dans les centrales françaises [4, 10–12] :

- le conditionnement dit "bas pH" ($pH_{25°C} \approx 9{,}2$) assuré par le couple ammoniaque/morpholine. Ce conditionnement, utilisé en présence d'alliages cuivreux, est appliqué dans moins d'un quart des tranches françaises.
- le conditionnement dit "haut pH" ($pH_{25°C} = 9{,}6$ - $9{,}8$) assuré majoritairement par le couple ammoniaque/éthanolamine. Ce conditionnement est de plus en plus appliqué, suite au remplacement des composants contenant du cuivre (principalement les tubes du condenseur) pour lesquels l'augmentation du pH a un effet néfaste sur la corrosion.

L'éthanolamine (ETA) est choisie car son coefficient de partage vapeur/eau (0,59 à 300 °C) permet, couplé à l'ammoniaque, une meilleure protection de l'ensemble du circuit. De plus, l'ETA a un pouvoir alcalinisant plus fort, ce qui permet une hausse du pH sans augmentation des rejets de la centrale [4, 10, 13]. Le Tableau I.1 détaille les différents types de conditionnements et les spécifications chimiques associées [4].

En absence d'alliage cuivreux dans le circuit, la quantité d'hydrazine est maintenue inférieure à 100 µg.kg^{-1}, alors qu'en présence d'alliage cuivreux cette quantité est dosée pour être de l'ordre de 5 µg.kg^{-1}. En effet, les alliages cuivreux sont sensibles à la corrosion ammoniacale qui survient en milieu aqueux en présence d'ammoniaque et d'oxygène. Ils subissent une dissolution généralisée entraînant la formation de complexes solubles de cuivre (réaction (I.2)) [4]. Or, l'hydrazine se dégrade thermiquement en ammoniaque au-delà de 120 °C, c'est pourquoi son utilisation est limitée dans ce cas [4].

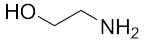
Réaction cathodique : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ (I.2.a)

Réaction anodique : $Cu + 2NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_2^+ + e^-$ (I.2.b)

Réaction globale : (a) + 4×(b)

$$4Cu + 8NH_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Cu(NH_3)_2^+ + 4OH^- \quad \text{(I.2)}$$

Tableau I.1 – Conditionnements et spécifications chimiques dans le milieu secondaire [4].

	Morpholine bas pH	Morpholine haut pH	Éthanolamine haut pH	Formule
$pH_{25\ °C}$	9,2	9,6 - 9,8	9,6 - 9,8	-
[Hydrazine]	> 5,0 µg.kg^{-1}	> 50 µg.kg^{-1}	> 50 µg.kg^{-1}	$H_2N—NH_2$
[Ammoniaque]	< 0,5 mg.kg^{-1}	< 5,0 mg.kg^{-1}	< 5,0 mg.kg^{-1}	NH_4^+, OH^-
[Morpholine]	4,0 - 8,0 mg.kg^{-1}	4,0 - 8,0 mg.kg^{-1}	-	
[Éthanolamine]	-	-	2,0 - 4,0 mg.kg^{-1}	

I.3 La corrosion des aciers au carbone dans le circuit secondaire

Le fer qui constitue l'acier au carbone n'est pas stable thermodynamiquement dans les conditions du circuit secondaire entre 30 °C et 275 °C (cf. Figure I.4), il est donc soumis au phénomène de corrosion [7, 14–17].

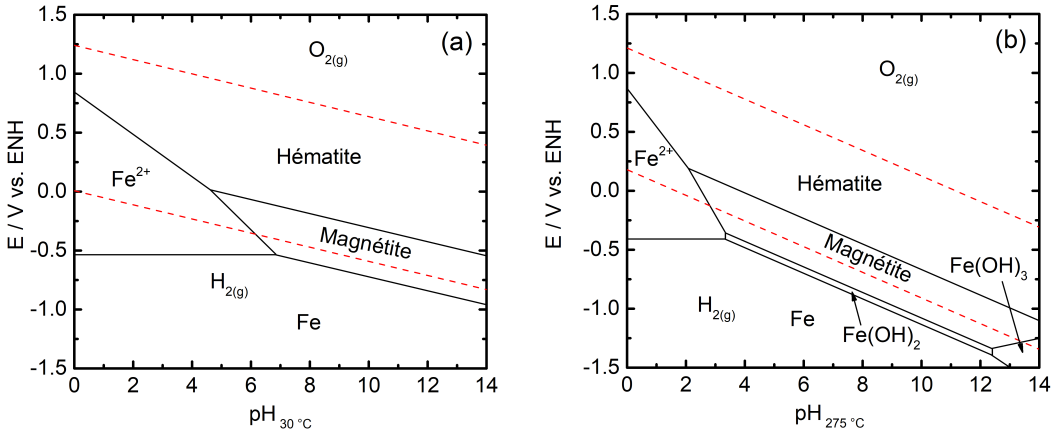


Figure I.4 – Diagrammes potentiel-pH du système Fe-H_2O à (a) 30 °C et à (b) 275 °C en milieu désaéré [12].(- - -) : le domaine de stabilité de l'eau.

Les matériaux subissent différents types de dégradation, parmi elles, la corrosion généralisée qui intervient en fonctionnement et à l'arrêt, et la corrosion-érosion qui est un cas particulier de la corrosion généralisée, accélérée par un écoulement à grande vitesse présent au sein du poste d'eau notamment. Le risque direct de la corrosion généralisée et de la corrosion-érosion est une fragilisation des tuyauteries sous pression due à une diminution de leur épaisseur par perte de métal. Des ruptures de tuyauterie liées aux phénomènes de corrosion ont été recensées par le passé [15]. Afin de prévenir ce type d'accident, EDF a mis en place des programmes d'inspection et de prédiction de ces phénomènes. D'autre part, la corrosion des aciers au carbone, et plus particulièrement la corrosion-érosion, conduit au relâchement de particules d'oxydes de fer et de fer soluble dans le milieu secondaire qui participent en grande majorité à l'encrassement et au colmatage des GVs. Les oxydes de fer issus de la corrosion-érosion des surfaces internes du poste d'eau constituent en moyenne 95 % de la masse des dépôts présents dans les GVs [18].

I.3.1 La corrosion généralisée

La corrosion généralisée est la forme de corrosion la plus répandue. Elle apparaît comme une dégradation plus ou moins uniforme de la surface d'un matériau et s'accompagne d'une perte généralisée de métal due à un processus d'oxydation. Comme indiqué sur les diagrammes de Pourbaix (Figure I.4), le fer s'oxyde naturellement en magnétite (Fe_3O_4) dans les conditions thermochimiques du circuit secondaire (milieu réducteur, pH alcalin) [19]. En l'absence d'oxygène (teneur inférieure à $9{,}7{\cdot}10^{-7}$ mol.L^{-1} soit 30 µg.kg^{-1}) ou d'autres espèces oxydantes, la seule réaction cathodique possible du système fer/eau est la réduction de l'eau. Dans les conditions du circuit secondaire, le potentiel de corrosion de l'acier est proche de celui de l'électrode à hydrogène réversible. Le fer s'oxyde donc en magnétite selon la réaction (I.3) [19].

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(l)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \tag{I.3}$$

Cette réaction résulte en réalité de deux processus simultanés :

— l'oxydation du fer en Fe(II) soluble (réaction I.4) :

$$Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow Fe(OH)_{2_{(s)}} + H_{2(g)} \tag{I.4}$$

— la formation de magnétite à partir de l'hydroxyde ferreux par la réaction de Schikorr (réaction I.5) :

$$3Fe(OH)_{2_{(s)}} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \tag{I.5}$$

Les aciers au carbone se recouvrent d'une couche duplex de magnétite [19, 20] constituée :

— d'une couche interne à grains fins (0,05 - 0,2 µm) compacte, adhérente et continue ;

— d'une couche externe constituée de gros cristaux (0,5 µm à 5 µm) tétraédriques ou octaédriques. Elle se forme par redéposition des ions ferreux en solution et n'est donc pas nécessairement continue ni uniforme et peu adhérente.

I.3.2 La corrosion-érosion

Le phénomène de corrosion-érosion est une dégradation qui correspond à un cas particulier de la corrosion généralisée. La couche de magnétite, normalement protectrice, est mise en solution par l'eau en circulation. Dans les centrales nucléaires, ce type de corrosion affecte notamment les composants en acier non ou faiblement allié, soumis à un flux d'eau monophasique liquide ou diphasique liquide/vapeur [15, 16].

Le processus de corrosion-érosion se déroule en quatre étapes d'après Mansour *et al.* [15] et Chexal *et al.* [16] (Figure. I.5) :

1 — L'oxydation du fer en ions Fe(II) ou en magnétite (Fe_3O_4) à l'interface métal/oxyde (réactions (I.3) et (I.4)).

2 — La diffusion des espèces solubles (fer ferreux en solution et hydrogène dans le métal) à travers la couche d'oxyde externe poreuse et la perméation de l'hydrogène dans le métal.

3 — La dissolution-réduction de la couche de magnétite à l'interface externe oxyde/eau qui abouti à la formation d'hydroxydes solubles (Fe^{2+}, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^-$, $Fe(OH)_4^{2-}$).
La réaction de Sweeton et Baes traduit les équilibres capables de rendre compte de la formation de ces différents hydroxydes (réaction I.6) [19] :

$$\frac{1}{3}Fe_3O_4 + (2-b)H^+ + \frac{1}{3}H_2 \quad \leftrightarrows \quad Fe(OH)_b^{(2-b)+} + (\frac{4}{3} - b)H_2O \qquad (I.6)$$

Avec $0 \leqslant b \leqslant 4$. Pour $b = 2$ on trouve l'inverse de la réaction de Schikorr (réaction (I.5)).

4 — Le transfert des espèces solubles de fer dans l'eau en circulation, contrôlé par le gradient de concentration en fer soluble dans la couche limite de diffusion à l'interface oxyde/solution. Il est admis que le fer diffuse très rapidement à travers la couche limite de diffusion vers la solution [16]. La concentration en ions ferreux au cœur de l'écoulement C_∞ est très inférieure devant celle à l'interface oxyde-solution C_s ($C_s \gg C_\infty$). Dans ces conditions, la vitesse de dissolution du fer croît avec l'augmentation de la vitesse de circulation de l'eau [16].

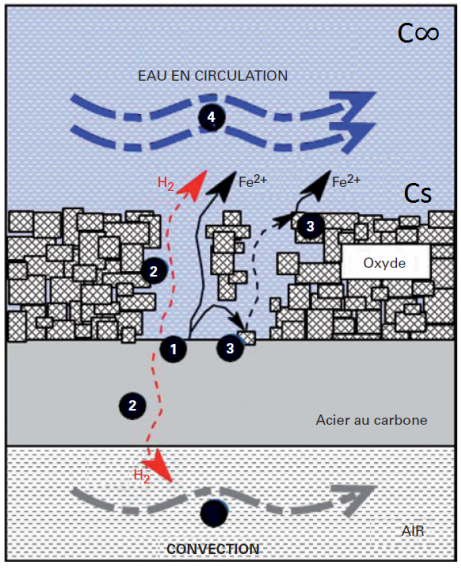


Figure I.5 – Représentation schématique du processus de corrosion-érosion [15].

I.3.3 La corrosion lors de l'arrêt du circuit

La corrosion pendant les arrêts de tranche concerne principalement les conduites en acier au carbone et en acier faiblement allié. Elle se rencontre dans le cas d'un écart trop important entre les conditions de conservation des différentes parties du circuit secondaire et les préconisations établies [2, 21] pour limiter ces phénomènes. Les spécifications pour la conservation à l'arrêt seront traitées dans le paragraphe suivant.

Les principaux phénomènes de corrosion rencontrés à l'arrêt dans le cas d'un manquement aux préconisations sont :

— La **corrosion généralisée** est provoquée par les entrées d'air et de dioxyde de carbone dans les parties humides lors des maintenances [22]. En effet, l'oxygène réagit avec les surfaces si l'humidité relative est supérieure à 30-40 % d'après la courbe de Vernon, donnée sur la Figure I.6 [23]. En outre, l'accumulation de dioxyde de carbone dans les parties immergées entraîne une diminution du pH par carbonatation [24] ce qui peut favoriser la dissolution du fer d'après la Figure I.4. Les conditions de stabilité de la couche d'oxyde protectrice formée en fonctionnement peuvent ne pas être maintenues. Il en résulte une augmentation des risques de corrosion.

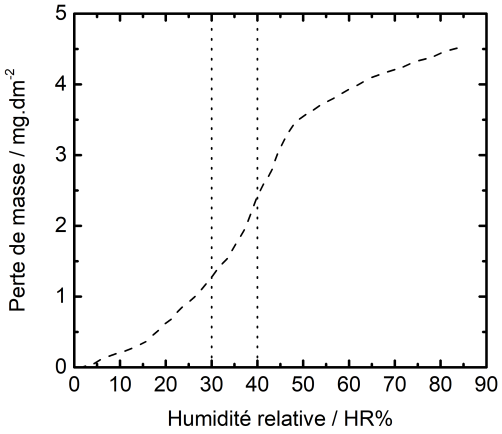


Figure I.6 – Corrosion du fer dans l'air purifié à 25 °C en fonction du taux d'humidité. Perte de masse mesuré sur 36 jours par incrément de 5 HR% tous les deux jours [23]

— La **corrosion localisée** ou par piqûre est initiée principalement par des différences locales de concentration en oxygène situées entre les zones immergées et les zones à l'air [2]. Le gradient de concentration en oxygène entraîne la mise en place d'une pile électrochimique. Les zones aérées agissent comme une cathode tandis que les zones désaérées agissent comme une anode. Ces dernières subissent donc une corrosion accélérée. La corrosion par piqûre est un phénomène particulièrement sensible aux conditions de conservation [2]. Les différentes méthodes de conservation du circuit secondaire à l'arrêt sont détaillées dans la section suivante.

I.3.4 Les méthodes de conservation à l'arrêt

Depuis des dizaines d'années, EDF collecte et analyse les données concernant la conservation à l'arrêt de ses réacteurs. Ceci afin d'identifier les causes et les conséquences d'une mauvaise conservation à l'arrêt et d'optimiser les pratiques en vigueur [2]. Le Tableau I.2 donne les spécifications requises pour la conservation à l'arrêt du circuit secondaire et des générateurs de vapeur selon EDF. Ces spécifications ne sont valables que pour les arrêts prévus d'une durée supérieure ou égale à 7 jours. Les spécifications pour les arrêts imprévus ou forcés, qui sont des cas très particuliers, ne seront pas présentés ici.

On rencontre deux principaux types de conservation pour les composants du circuit secondaire, bien que des variations soient possibles et appliquées au cas par cas selon les besoins [2, 10, 21]. De plus, il est possible que certaines parties du circuit secondaire soient conservées en eau tandis que d'autres sont conservées à sec.

Tableau I.2 – Spécifications pour la conservation à l'arrêt du circuit secondaire [2].

Système	Méthode de conservation	Paramètre	Valeur attendue	Valeur limite	Fréquence
Poste d'eau, système de réchauffage vapeur, condenseur	Drainé et séché à l'air sec	Humidité relative	30 %	40 %	Une fois par jour jusqu'à stabilité puis 3 fois par semaine
Générateurs de vapeur	Drainé et séché à l'air sec	Humidité relative	30 %	40 %	Une fois par jour jusqu'à stabilité puis 3 fois par semaine
	Humide	Hydrazine (N_2H_4) ($mg.kg^{-1}$)	$\geq 75 + (7xj)$ j : nombre de jours de conservation humide	75	Une fois par semaine
		$pH_{25\ ^\circ C}$ obtenu avec un agent alcalinisant (ammoniaque, éthanolamine, ou morpholine)	9,8 - 10,1	9,7 - 10,3	Une fois par semaine

— La conservation sèche, la plus répandue (90 % des cas environ), qui consiste à vidanger complètement l'eau des composants qui devront rester en condition sèche, soit un taux d'humidité inférieur à 40 % (Figure I.6). Le séchage s'effectue en soufflant de l'air sec, dépourvu d'huile et de poussière. Il est recommandé de vidanger le circuit rapidement après l'arrêt de la centrale, lorsque les composants sont à une température aussi élevée que possible afin qu'ils sèchent rapidement.
— L'autre option est la conservation humide (10 % des cas). Il s'agit cette fois de remplir les composants (principalement les GVs) avec de l'eau conditionnée chimiquement. La protection est assurée par l'ajout d'amines alcalinisantes et d'hydrazine en quantité suffisante pour maintenir un milieu alcalin et réducteur. La valeur visée de concentration en hydrazine dépend de la durée de conservation. Elle est égale à $75 + 7 \times j$ en $mg.kg^{-1}$ où j est le nombre de jours de conservation [2, 10]. Cette quantité substantielle d'hydrazine à l'arrêt est nécessaire pour maintenir un milieu réducteur car la cinétique de la réaction entre l'hydrazine et le dioxygène dissous dans l'eau (réaction (I.1)) à température ambiante est lente.

Le choix des conditions de conservation à l'arrêt dépendent de plusieurs critères [10, 21] :

— les matériaux en présence (acier au carbone, alliages cuivreux, etc) ;
— la durée de conservation à l'arrêt ;
— les activités de maintenance qui peuvent être mises en œuvre ;
— les méthodes autorisées (par exemple l'utilisation de l'azote, interdite en France pour éviter les risques d'anoxie) ;
— les circuits de composants disponibles (deshydrateur, air sec etc).

Le respect strict des spécifications de conservation permet de limiter les risques de corrosion lors des phases d'arrêt (phénomènes présentés au paragraphe I.3.3). Toutefois, la mise en œuvre de ces méthodes de conservation est couteuse et contraignante. Ce constat est le même pour les centrales thermiques fossiles, arrêtées de plus en plus souvent pour des périodes indéterminées à cause d'excès de production saisonnière ou pour effectuer des maintenances [25]. De plus, la méthode de conservation dite humide nécessite l'utilisation d'hydrazine, un produit classé CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique). Dans l'optique de simplifier les pratiques tout en limitant les rejets et en contribuant à protéger davantage le personnel des risques chimiques, des méthodes alternatives sont actuellement à l'étude à EDF.

I.3.5 Conséquences des phénomènes de corrosion

Le rendement des centrales nucléaires REP repose en grande partie sur l'efficacité du transfert thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire. Cet échange de chaleur ne se produit que par l'intermédiaire des GVs, ce sont donc des composants clés. Or, les performances et l'intégrité du GV peuvent être remises en cause au cours du temps par l'accumulation de produits de corrosion. En effet, en fonctionnement, la corrosion généralisée et la corrosion-érosion des composants du circuit secondaire situés en amont des GVs, conduisent à la formation de particules d'oxydes métalliques, principalement de la magnétite (Fe_3O_4), et du fer soluble. Ces particules ainsi que des impuretés issues de l'entrée d'eau de refroidissement au niveau du condenseur sont transportées et viennent se concentrer dans les GVs. Ceci conduit à trois phénomènes distincts selon la nature des particules et leur localisation [11, 18] :

- le dépôt de particules le long des parois externes des faisceaux tubulaires des GVs, aussi appelé encrassement des GVs, entraîne une diminution du transfert thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire ;
- l'obstruction totale ou partielle des passages foliés des plaques entretoises, phénomène appelé colmatage, gêne le passage du fluide entraînant des perturbations vibratoires qui augmentent les risques de fissuration des tubes de GVs ;
- le dépôt sur la plaque à tubes de produits de corrosion et d'espèces comme le cuivre, le silicium et l'aluminium aboutit à la formation de dépôts consolidés appelés "boues dures". Ces dernières peuvent conduire à la déformation des tubes en pied de tube, pouvant accroître les risques de fissuration des tubes de GVs.

Lorsqu'un tube de GV est affecté par un défaut important, il est bouché volontairement par la pose d'un bouchon mécanique pour éviter tout risque de fissuration. Il ne participe donc plus au transfert thermique entre le circuit primaire et le circuit secondaire. Par conséquent, le rendement de la centrale diminue au fur et à mesure que des tubes sont bouchés. La mise en place d'opérations de maintenance importantes (nettoyages chimiques, lançage) est nécessaire pour maintenir un niveau de rendement satisfaisant et lutter contre les phénomènes d'encrassement et de colmatage. À terme, le remplacement du GV peut être nécessaire, cela entraîne l'arrêt total de la tranche pendant plusieurs mois et génère des coûts financiers considérables.

De nombreuses stratégies sont mises en place pour limiter les conséquences des phénomènes d'encrassement et de colmatage. L'élimination des dépôts par des nettoyages chimiques préventifs ou curatifs semble être une stratégie efficace et de plus en plus appliquée, mais onéreuse [18, 26]. La recherche continuelle de nouveaux moyens de conditionnements, par le biais de nouvelles amines alcalinisantes (méthylamine associée au 5-aminopentanol ou au 4-aminobutanol) ou via l'utilisation de dispersants (acide polyacrylique), a pour but de limiter le terme source issu principalement de la corrosion-érosion et de lutter contre l'accumulation de matière dans les GVs [4, 14].

Dans le cas de la corrosion à l'arrêt, les conséquences sont principalement l'endommagement des composants par la corrosion par piqûre et la diminution de leur durée de vie [2]. Les piqûres de corrosion peuvent causer la perforation des conduites ou agir comme point faible pour l'amorce de fissures. D'autre part, le relâchement de produits de corrosion sous forme soluble et particulaire aura pour conséquence de rallongée la phase de purge avant redémarrage pour satisfaire aux exigences de qualité de l'eau, entraînant des coûts financiers supplémentaires.

Une méthode alternative de protection des matériaux face à la corrosion à l'arrêt serait l'utilisation de produits filmants. Le principe d'une telle méthode repose sur l'ajout d'un agent filmogène dans le fluide secondaire en fonctionnement avant l'arrêt de tranche. Cet agent, de par son affinité avec les surfaces métalliques ou d'oxydes, se fixerait sur les parois et formerait un film protecteur dont le but est d'isoler les composants du circuit secondaire de leur milieu. Ainsi, le film formé serait capable de ralentir, voire de stopper, les phénomènes de corrosion. L'injection de l'agent filmant ne se ferait alors que pendant une courte période de une à deux semaines avant l'arrêt de tranche prévu. L'objectif est de faciliter la mise en œuvre de la conservation du circuit secondaire pour le personnel sur site. Le produit filmant pourrait alors être utilisé en appui ou en remplacement des méthodes de conservation actuelles. Aujourd'hui, cette méthode alternative est incarnée par les amines filmantes (AF). Les AF ont déjà été utilisées pour la conservation à l'arrêt de centrales nucléaires, le cas le plus connu étant la centrale d'Almaraz en Espagne depuis 2011 [26] (voir Chapitre 2). Cependant, de nombreuses inconnues subsistent autour de leur comportement, notamment dans les conditions de fonctionnement du circuit secondaire. Ce travail de thèse tente de répondre à plusieurs de ces interrogations.

I.4 Résumé de la problématique et objectifs de l'étude

Les aciers au carbone et faiblement alliés sont largement présents dans tout le circuit secondaire. Ces matériaux sont intrinsèquement sensibles à la corrosion en milieu aqueux et sont, par conséquent sujet à des dégradations si la chimie de l'eau du circuit secondaire n'est pas strictement contrôlée, notamment pendant les phases d'arrêt. Ces dégradations peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'intégrité du circuit et la disponibilité des centrales et doivent, par conséquent, être évitées ou limitées.

Les méthodes actuelles de conservation à l'arrêt apparaissent contraignantes et nécessitent, dans certains cas, l'utilisation d'hydrazine, un produit CMR. Dans un souci de simplification des pratiques de conservation, de protection des agents sur site et de conformité avec des normes de rejet de plus en plus strictes, EDF cherche des solutions alternatives aux pratiques actuelles. Les amines filmantes pourraient être des candidates intéressantes pour venir en appui ou en remplacement des méthodes de conservation aujourd'hui mises en œuvre par EDF. Cette étude s'intéresse à une AF en particulier, l'octadécylamine (ODA), qui est la plus documentée de toutes les AF. Cependant, de nombreuses questions demeurent concernant le comportement des AF dans les conditions opérantes du circuit secondaire et leurs propriétés, que ce soit pendant la phase de formation des films et une fois les films formés. Parmi les questions les plus récurrentes, celle de l'évaluation de la protection contre la corrosion apportée par les films d'AF en fonction des conditions de dépôt et celle de la caractérisation des films en lien avec leurs propriétés anti-corrosion sont particulièrement débattues. Des éléments de réponse aux questions posées sont apportés dans le cadre de cette thèse.

Chapitre II

Synthèse bibliographique

Sommaire

II.1 Les inhibiteurs de corrosion des aciers au carbone **24**
II.1.1 Bref historique de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans l'industrie 24
II.1.2 Les classes d'inhibiteurs 26
II.1.3 Les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion 27
II.2 Les amines filmantes (AF) **30**
II.2.1 L'octadécylamine (ODA) 34
II.2.2 Distribution de l'ODA entre la phase liquide et la phase vapeur . 38
II.2.3 Propriétés inhibitrices de corrosion de l'ODA 39
II.2.4 Morphologie des films inhibiteurs 44
II.2.5 Retours d'expériences sur l'utilisation de l'ODA dans l'industrie nucléaire 45
II.3 Techniques électrochimiques pour la caractérisation des inhibiteurs de corrosion **47**
II.3.1 Courbes courant-tension 47
II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 48
II.4 Résumé du chapitre **55**

Ce second chapitre propose une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion des aciers au carbone. Le mode d'action des inhibiteurs et leur classification seront présentés. Une attention particulière sera portée à la présentation des amines filmantes et de leurs propriétés. Puis un focus sera fait sur l'ODA, molécule filmante utilisée au cours de ce travail. Enfin, les techniques de caractérisation des inhibiteurs de corrosion, utilisées cours de cette thèse, seront décrites.

II.1 Les inhibiteurs de corrosion des aciers au carbone

II.1.1 Bref historique de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans l'industrie

L'origine de la définition d'inhibiteur de corrosion remonte à environ 1950, bien qu'il soit difficile de fixer une date précise de la considération de l'inhibition comme une technologie à part entière. À cette époque, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant des eaux naturelles les protégeait. Plutôt que de jouer sur la résistance à la corrosion de ces conduites en optimisant la composition des matériaux choisis, les opérateurs ayant découvert ce phénomène ont jugé plus pratique d'ajuster les concentrations en minéraux des solutions transportées afin de favoriser la formation d'un dépôt calcaire protecteur [27–29].

Avant 1960, la prévention de la corrosion et de l'entartrage des circuits de refroidissement était assurée par l'addition de composés tels que les chromates, les nitrites, les sels de zinc et les phosphates. Le critère principal de sélection était l'efficacité et les problèmes liés à la santé ou l'environnement n'étaient pas ou peu considérés. Les chromates (CrO_4^{2-}) ont été les premiers à faire leur apparition. Ces inhibiteurs de type anodique protègent de nombreux métaux contre la corrosion en milieu aqueux et ce, dans un large domaine de pH compris entre 5 et 10 [28, 30]. Ils réagissent avec la surface métallique pour former une couche passive composée de chromine (Cr_2O_3). Cependant l'ion chromium Cr^{III} peut s'oxyder en chrome hexavalent Cr^{VI}, une espèce soluble et cancérigène. Cette toxicité a largement contribué à freiner l'emploi des chromates (CrO_4^{2-}) pour la protection contre la corrosion mais ne l'a pas banni totalement du fait du manque d'alternatives pour certaines industries stratégiques. Ainsi, de nombreux systèmes sont encore aujourd'hui protégés par le biais de chromates (on en retrouve notamment dans les peintures pour la protection des avions). À ce jour, de nombreux travaux visent à trouver des alternatives non toxiques et tout aussi efficaces pour la protection contre la corrosion [27, 28, 30–36].

Les nitrites (NO_2^-) possèdent une efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier comparable à celle des chromates. L'anion NO_2^- agit par adsorption initiale et s'incorpore dans la couche d'oxyde Fe_2O_3 en la stabilisant et en améliorant son caractère isolant. Ce sont de bons inhibiteurs pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 9, mais présentent l'inconvénient de s'oxyder en nitrate NO_3^-, substance éco-toxique, lorsque des bactéries oxydantes sont présentes dans le système. Actuellement, l'utilisation des nitrites est largement interdite.

Les sels de zinc, quant à eux, fonctionnent par précipitation de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) sur les zones cathodiques. Ceci est la conséquence de la production d'ions OH^- par la réaction de réduction de l'oxygène. Les sels fonctionnent en combinaison avec d'autres inhibiteurs de corrosion et d'entartrage comme les polyphosphates, l'hexaméthaphosphate, les phosphonates et les acides polycarboxyliques. Ils ont aussi la particularité de retarder la précipitation de dépôts de carbonate de calcium en présence d'eau très calcaire [28].

Dans les années 1980, les molybdates ont été très utilisés dans les systèmes de refroidissement en acier au carbone. Ces composés sont des inhibiteurs de type anodique. Ils sont non toxiques, contrairement aux chromates, mais aussi beaucoup moins réactifs et relativement onéreux, ce qui limite leur utilisation [29].

À partir des années 90, l'utilisation de polymères de type polyacrylate, polyméthacrylate et polyacrylamide en combinaison avec des composés à faible teneur en phosphore s'est développée. Les phosphonates sont moins sensibles à l'hydrolyse que les phosphates et agissent comme inhibiteurs de corrosion en empêchant les dépôts de calcaire sur les surfaces métalliques [28, 29].

Ces dernières années, la recherche s'est concentrée autour de composés "écologiques". Les tannins, les protéines, les surfactants, les mélanges organo-phosphorés, les polymères naturels, les amino-acides et les vitamines ont fait l'objet de travaux de recherche [27, 37–41]. Le principal inconvénient des produits naturels est leur pouvoir inhibiteur, généralement bien inférieur à celui des produits de synthèse. D'autres études plus récentes s'intéressent aux sels de terres rares pour la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium et des aciers, toujours dans l'optique de trouver des alternatives au chrome hexavalent [42].

Si les ressources bibliographiques sont riches en ce qui concerne l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu acide par des substances organiques [32, 43–49], le nombre d'études dans les milieux neutres ou alcalins est plus limité [27, 48]. Par ailleurs, les substances efficaces pour la protection des métaux en milieu acide par adsorption sur des surfaces libres d'oxydes, ne sont généralement pas efficaces en milieu neutre ou alcalin.

Il y a toutefois quelques exceptions à cette règle. Parmi elles, des composés organiques à haut poids moléculaire (gélatine, dextrine, agar-agar...) et des amines qui comportent des radicaux alkyles à longue chaîne (C_{16}-C_{18} le plus fréquemment) : les amines filmantes (AF) [13, 27, 31, 50, 51]. Les AF ont fait leur apparition très tôt dans l'histoire des inhibiteurs de corrosion. Les travaux de Fujii et Aramaki [52] ont, dès 1960, montré que les AF inhibent la corrosion d'un acier au carbone dans l'eau de mer, avec une concentration optimale de 200 mg.L^{-1}. La toute première utilisation d'une amine filmante dans un système bouilleur aurait eu lieu plus tôt, en ex-URSS, aux alentours de 1954 [53].

II.1.2 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion, en fonction notamment [30] :

- de la nature des molécules (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- du mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes) ;
- du principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

II.1.2.1 La nature des molécules inhibitrices

Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont le plus souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin. Ces inhibiteurs (par exemple : Na_2CrO_4, K_2CrO_4) se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui assurent l'inhibition. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve essentiellement des oxo-anions de type MO_4^{n-} (chromates, molybdates, phosphates, silicates...), ils agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Les cations inhibiteurs sont ceux qui forment des sels insolubles : l'ion calcium Ca^{2+} avec l'ion hydroxyde OH^- par exemple [30].

Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont, quant à eux, de plus en plus plébiscités en raison de leur plus faible éco-toxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux. Ils sont constitués d'au moins un centre actif permettant leur fixation sur le métal et d'une partie non polaire constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées. Les groupes fonctionnels usuels sont les suivants :

- la groupement amine (-NH_2) ;

— la groupement mercapto (-SH) ;
— la groupement hydroxyde (-OH) ;
— la groupement carboxyle (-COOH).

Une des limitations à l'utilisation de ces produits réside principalement dans l'élévation de la température puisque les molécules organiques sont souvent instables à chaud.

II.1.2.2 Le mécanisme d'action électrochimique

Une autre manière de classer les inhibiteurs de corrosion tient compte de leur mode d'action vis-à-vis des réactions électrochimiques en phase liquide. En effet, le rôle d'un inhibiteur sera nécessairement de diminuer la cinétique d'une des réactions électrochimiques comme dans le cas de l'oxydation du Fe en Fe^{II} (réaction (II.1)), on parlera alors d'inhibiteur anodique. L'inhibiteur cathodique ralentit la réduction d'un oxydant en solution (réaction (II.2)).

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{II.1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-} \tag{II.2}$$

L'inhibiteur peut agir à la fois sur la vitesse de la réaction anodique et cathodique, il s'agira alors d'un inhibiteur mixte.

II.1.2.3 Le principe d'action

Les inhibiteurs d'adsorption forment sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle d'un film isolant entre les espèces corrosives du milieu et la surface métallique [30–33]. Les inhibiteurs formant un film tridimensionnel agissent par renforcement des couches d'oxydes protectrices ou par formation de films de sels précipités en surface.

II.1.3 Les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion

Une surface métallique est constituée d'atomes dont la sous-couche électronique externe n'est pas totalement remplie, ce qui confère à cette surface une certaine réactivité. Cette dernière va chercher à combler ce manque en captant des espèces chimiques de son environnement proche. Deux types d'interactions sont possibles [27, 30] : la physisorption et la chimisorption.

II.1.3.1 La physisorption

La physisorption conserve l'identité des molécules adsorbées en formant des liaisons dites faibles ($E_{liaison}$ = 0,01 - 0,1 eV) [27, 30]. Trois forces sont à la base du phénomène de physisorption : les forces de Van Der Walls, les forces électrostatiques et les liaisons hydrogènes. Les forces de Van Der Walls ne sont pas assez énergétiques pour assurer à elles seules une fixation suffisamment forte de l'inhibiteur à la surface du métal. Seules des liaisons de type électrostatique peuvent expliquer le caractère protecteur de l'inhibiteur. Il n'y a pas à proprement parler de contact entre la molécule inhibitrice et le métal dans le cas de la physisorption, car une couche intermédiaire de molécules d'eau demeure présente. De plus, l'énergie d'activation du phénomène de physisorption étant faible, ce dernier est donc généralement spontané et réversible [30].

II.1.3.2 La chimisorption

La chimisorption aboutit à des liaisons beaucoup plus fortes ($E_{liaison}$ = 1 - 10 eV) par la formation d'une liaison covalente entre le substrat et l'adsorbat. Dans ce cas, la modification de l'état électronique de la molécule adsorbée donne à cette interaction un caractère irréversible. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des centres actifs des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P et la mise en commun des électrons s'effectue par l'intermédiaire des sous-couches "d" non remplies s'il s'agit d'un métal de transition. L'énergie d'activation de ce processus est élevée et il est généralement favorisé par une élévation de la température. Dans ce cas il y a contact direct entre l'inhibiteur et la surface à protéger [30]. Les inhibiteurs qui fonctionnent par adsorption chimique (chimisorption) sont plus efficaces que ceux fonctionnant par adsorption physique (physisorption) car le partage d'électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur [30, 31]. Le Tableau II.1 récapitule les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

II.1.3.3 Efficacité inhibitrice

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, l'efficacité de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion et par extension, de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice (IE%) d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (II.3) :

$$IE\% = \frac{i^0_{corr} - i^{inh}_{corr}}{i^0_{corr}} \times 100 \qquad \text{(II.3)}$$

Avec i_{corr}^{inh} et i_{corr}^{0}, les courants de corrosion en présence et en l'absence d'inhibiteur, respectivement.

Tableau II.1 – Comparaison de la physisorption et de la chimisorption.

Physisorption	Chimisorption
Forces électrostatiques	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule)
Pas de contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente	Contact direct inhibiteur-surface métallique
Énergie d'activation faible. Processus pratiquement indépendant de la température	L'énergie d'activation est élevée. Processus thermiquement activé
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie

De manière générale, le courant de corrosion, i_{corr}, est accessible par l'extrapolation des droites de Tafel sur les courbes courant-tension. Il est aussi inversement proportionnel à la résistance de polarisation, R_p, mesurée à basse fréquence sur les diagrammes d'impédance, d'après la relation de Stern-Geary (Eq. (II.4)) :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \qquad \text{avec} \qquad B = \frac{1}{ln(10)} \times \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \tag{II.4}$$

Avec β_a, β_c les coefficients anodique et cathodique de Tafel, respectivement. Le coefficient B dépend du mécanisme de corrosion, il faut donc le déterminer pour chaque cas particulier lorsque cela est possible à l'aide des pentes de Tafel sur les courbes courant-tension. La compilation de données de la littérature donne, dans la majorité des cas, des valeurs pour le coefficient B proches de 20 mV [54]. L'utilisation de la relation de Stern-Geary ne s'applique que lorsque les processus de corrosion sont contrôlés par le transfert de charge, ce qui est généralement le cas en milieu acide. En milieu neutre ou alcalin, le calcul de i_{corr} est plus délicat.

Le courant de corrosion est relié à la vitesse de corrosion du métal par la relation de Faraday (équation (II.5)) :

$$m = \frac{M}{z}\,\frac{1}{F}\,i_{corr}t \tag{II.5}$$

avec :

- m, la masse en g ;
- M, la masse molaire en g.mol^{-1} (55,8 g.mol^{-1} pour le fer pur) ;
- z, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de dissolution (2 dans le cas du fer) ;
- i_{corr}, le courant de corrosion en A ;
- t, le temps en s ;
- F, la constante de Faraday (96 500 C.mol^{-1}).

Si on considère ρ, la densité du métal en g.cm^{-3}, S la surface corrodée en cm^2 et h, la hauteur de la section corrodée de l'échantillon en cm, l'équation (II.5) devient :

$$\frac{h}{t} = \frac{M}{z}\,\frac{1}{S.\rho_{Fer}}\,\frac{1}{F}\,i_{corr} \tag{II.6}$$

Pour obtenir v_{corr} en mm.an^{-1}, l'équation II.6 devient :

$$v_{corr} = \frac{h}{t} = 3,154.10^8\,\frac{M}{z}\,\frac{1}{S.\rho}\,\frac{1}{F}\,i_{corr} = 3,154.10^8\,\frac{55,8}{2}\,\frac{1}{S\,.\,7,9}\,\frac{1}{96500}\,i_{corr} \tag{II.7}$$

Soit :

$$v_{corr} \approx 1,15.10^4\,\frac{i_{corr}}{S} \tag{II.8}$$

II.2 Les amines filmantes (AF)

Les amines filmantes (AF), aussi appelées "amines grasses", sont caractérisées par leur tête polaire azotée (hydrophile) contenant un ou plusieurs atomes d'azote et une longue chaîne apolaire hydrocarbonée (hydrophobe) [13, 31, 33, 53, 55, 56]. Leur formule générale s'écrit :

$$R1 - [-NH - (R2)-]_n - NH_2 \tag{II.9}$$

Avec R1, une chaîne hydrocarbonée aliphatique comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone. R2, une courte chaîne alkyle contenant entre 1 et 4 atomes de carbone et n, un entier compris entre 0 et 7.

Les AF sont utilisées depuis plusieurs décennies pour la protection contre la corrosion de systèmes de refroidissement industriels, majoritairement constitués d'acier au carbone, et fonctionnant en circuit fermé. Ces substances sont peu solubles dans l'eau et sont par conséquent injectées sous forme de sel ou d'émulsion, ou alors préalablement chauffées ce qui peut rendre dans certains cas leur utilisation plus délicate.

La particularité des AF est attribuée à l'affinité entre les groupements amines et les surfaces métalliques et d'oxydes, bien qu'elles aient une affinité avec tous types de surfaces (verre, plastique...). Elles s'adsorbent donc par le biais de leur groupement polaire de type amine (-NH_2) (Figure II.1) et recouvrent progressivement la surface du métal en formant une couche protectrice hydrophobe qui sépare la surface métallique de l'environnement corrosif (Figure II.2). Il serait donc aisé, dans certains cas, de mettre en évidence la présence d'un film par un simple test de la goutte d'eau. Le mécanisme de sorption (physisorption ou chimisorption) n'est pas clairement identifié. L'excès d'AF formerait soit des couches supplémentaires faiblement liées à la surface, soit des micelles en solution compte-tenu du caractère tensioactif cationique de ce type de molécules [31, 33, 57, 58].

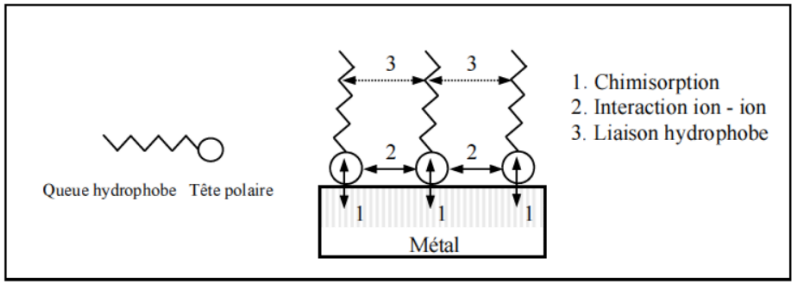


Figure II.1 – Mode d'adsorption des amines filmantes [58].

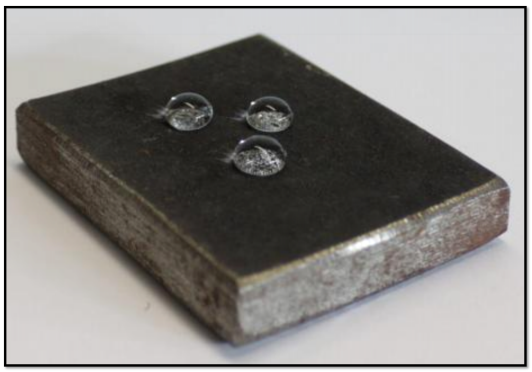


Figure II.2 – Surface hydrophobe après traitement à l'octadécylamine [59].

Le mécanisme d'adsorption des AF ne fait pas l'objet, à ce jour, d'un consensus. Selon plusieurs auteurs [13, 14, 30, 32, 33, 55, 60], il s'agirait de la mise en commun des électrons du doublet non liant de l'azote avec les sous-couches "d" non remplies des métaux de transition. Pour Khodyrev *et al.* [61], ce mécanisme est incomplet et ne permet pas d'expliquer l'évolution du comportement observée en fonction de la température, notamment la fixation des amines filmantes et la différence d'adhérence mesurée lorsque la température dépasse les 100 °C. Ces auteurs [61] proposent un mécanisme faisant intervenir les valences libres à la surface des métaux ainsi qu'une réaction en chaîne de type radicalaire pour expliquer ce phénomène. Enfin, d'autres auteurs ont suggéré la

formation de chélates entre l'amine et les atomes de fer présents dans les couches d'oxydes pour expliquer l'adhérence des AF [27, 31, 34, 50].

Par ailleurs, un lien existerait entre la densité électronique sur le groupement amine et l'efficacité inhibitrice de la molécule. Celui-ci a été mis en évidence par Trabanelli et Carassiti [32] et Braun *et al.* [62] par des mesures croisées de perte de masse, de résistances de polarisation et de courbes courant-tension obtenues pour un acier au carbone immergé pendant 12 jours à 30 °C dans une solution saline de pH égal à 5,1 contenant 2.10^{-3} M d'une amine filmante. Les essais ont été réalisés avec des amines de différentes longueurs de la chaîne aliphatique. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'effet inductif (donneur d'électrons) des groupements méthyles qui augmente la densité électronique sur le groupement amine. Par conséquent, une meilleure efficacité inhibitrice est observée lorsque le nombre de carbones de la chaîne aliphatique augmente, la concentration molaire en inhibiteur restant identique (Figure II.3) [32, 62]. Au-delà d'un nombre limite de carbones, le contact entre l'azote et la surface métallique est rendu moins favorable à cause de l'encombrement stérique généré par les longues chaînes hydrocarbonées. L'efficacité inhibitrice décroîtrait aussi car la solubilité de la molécule diminue.

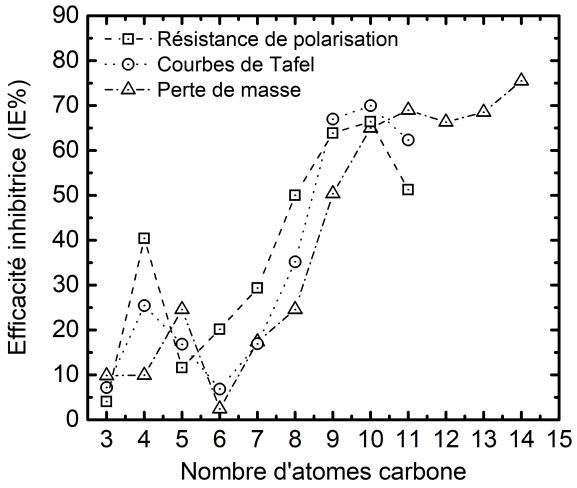


Figure II.3 – Efficacité inhibitrice calculée à partir de mesures de perte de masse, de mesures de résistance de polarisation et l'interprétation de courbes courant-tension pour un acier au carbone 1010 après 12 jours d'immersion en solution saline à 30 °C, $pH_{25\ ^\circ C} = 5{,}1$ et 2.10^{-3} M d'une amine filmante pour un nombre croissant de carbones constituant la chaîne aliphatique de cette amine filmante [62].

D'autre part, le pouvoir hydrophobe des AF jouerait un rôle important dans le processus d'inhibition [62, 63]. Forêt *et al.* [63] ont ainsi montré, en étudiant l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par différentes AF, que le nombre de groupements azotés intervient de manière prépondérante concernant l'efficacité inhibitrice avec un pouvoir inhibiteur qui diminue significativement au-delà de 3 atomes d'azote. Ceci pour deux

raisons majeures : la première est que multiplier les groupements polaires diminue le pouvoir hydrophobe de la molécule une fois fixée sur une surface métallique. La deuxième est que lorsqu'il y a plusieurs groupements azotés, la fixation de la molécule s'effectue en plusieurs points sur la surface et la longue chaîne hydrocarbonée a un angle d'inclinaison avec la surface plus faible (cf. Figure II.4) [13, 53].

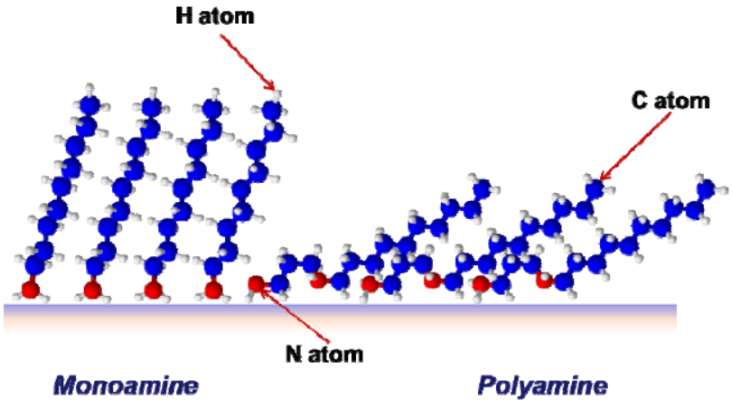


Figure II.4 – Schéma de la formation d'un film dans le cas de monoamines (à gauche) et polyamines (à droite) [53].

Le mécanisme d'inhibition des aciers au carbone par la formation d'un film d'amines grasses a été étudié par plusieurs auteurs [34, 50, 64]. Ces auteurs concluent que les produits de corrosion participeraient à l'élaboration du film, ce qui suggère la formation de chélates de type magnétite-amine. La réaction de Schikorr (oxydation directe du fer par l'eau pour donner de l'hydrogène et de la magnétite) serait inhibée, ce qui entraînerait une stabilisation de la magnétite et une amélioration de son caractère protecteur. Par ailleurs, la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous à travers le film serait réduite d'environ 90 % par rapport à la vitesse de diffusion dans l'eau à température ambiante. La vitesse de corrosion serait réduite dans les même proportions [33].

Parmi les AF disponibles sur le marché on peut citer l'oleyl propylènediamine (OPDA ou OLDA) ($C_{21}H_{44}N_2$) [53, 56, 60, 64, 65] et l'octadécylamine (ODA) ($C_{18}H_{39}N$) qui ont été les plus étudiées. Une attention particulière a été portée à l'ODA, et ce depuis plusieurs décennies pour le traitement des circuits de refroidissement des centrales thermiques classiques d'abord [22, 57, 59, 60, 66–72], et plus récemment des centrales nucléaires [13, 14, 26, 55, 73–75]. À noter qu'il est possible de trouver dans la littérature des articles faisant référence à des produits commerciaux à base d'AF ou de substances filmantes mais dont la composition n'est pas clairement connue (Anodamine™, Cetamine®...) ce qui rend difficile la comparaison des résultats des différentes études [22, 25, 27, 56, 59, 76–78]. Dans la suite de ce chapitre, un focus sera fait sur les propriétés de l'ODA. Les résultats de la littérature seront discutés et quelques retours d'expériences sur l'utilisation de l'ODA pour la conservation de centrales nucléaires seront présentés.

II.2.1 L'octadécylamine (ODA)

L'ODA est une amine filmante dont la structure chimique est une des plus simple. Constituée d'un unique groupement amine et d'une chaîne aliphatique de 18 carbones (cf. Figure II.5), elle se présente à l'état pur sous la forme d'une poudre blanche de température de fusion de 53 °C à P_{atm}, ce qui rend difficile son utilisation sous forme pure sur site. Sa masse molaire est de 269,5 $g.mol^{-1}$.

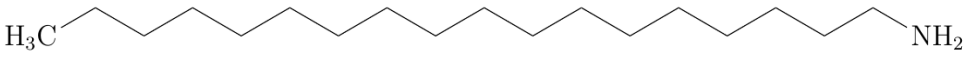


Figure II.5 – Structure chimique de l'ODA.

La stabilité thermique de cette molécule a été évaluée aux alentours de 450 °C par des analyses thermo-gravimétriques et par des essais en autoclave en phase aqueuse [56, 70]. Kreider *et al.* [56] parlent d'une dégradation dès 325 °C dans une solution neutre. Des mentions sont faites dans la littérature d'une utilisation de l'ODA dans des circuits fermés où la température peut excéder 450 °C en phase vapeur [14, 53, 56, 57, 70, 79], notamment dans les centrales thermiques. L'entreprise REICON® a mis au point une émulsion aqueuse, mélange composé d'ODA dispersée sous forme de petites gouttelettes dans de l'eau. Ce produit est soluble à faible concentration dans l'eau à température ambiante et est, par conséquent, beaucoup plus facile d'utilisation que l'ODA pure qui doit être chauffée sur site. De plus, il est qualifié pour l'industrie nucléaire d'où un regain d'intérêt pour l'ODA pour cette dernière décennie. Encore aujourd'hui, l'ODA pure est principalement utilisée en Russie ou en Chine, mais rarement en dehors de ces deux pays [13, 53].

Le pKa de l'ODA est de 10,6 à 25 °C [57]. En solution, et dans les conditions représentatives du circuit secondaire où le $pH_{25\,^\circ C}$ est maintenu inférieur à 10 (cf. Chapitre 1), il est attendu que l'ODA soit sous sa forme protonée ($C_{18}H_{37}NH_3^+$) ce qui confère à la molécule un caractère tensioactif cationique. Cette particularité conditionne le comportement de l'ODA en solution. En effet, les tensioactifs s'organisent de différentes manières en solution en fonction de leur concentration, mais aussi des paramètres thermo-chimiques (température, pH, force ionique, longueur de chaîne) [44]. L'hydrophobie des chaînes entraîne le regroupement des molécules à partir d'une certaine concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC) au-delà de laquelle les tensioactifs s'organisent sous forme de micelles (Fig. II.6). Cette organisation vise à limiter la surface de contact entre les chaînes apolaires et le solvant polaire (l'eau par exemple), les têtes polaires étant dirigées vers le solvant.

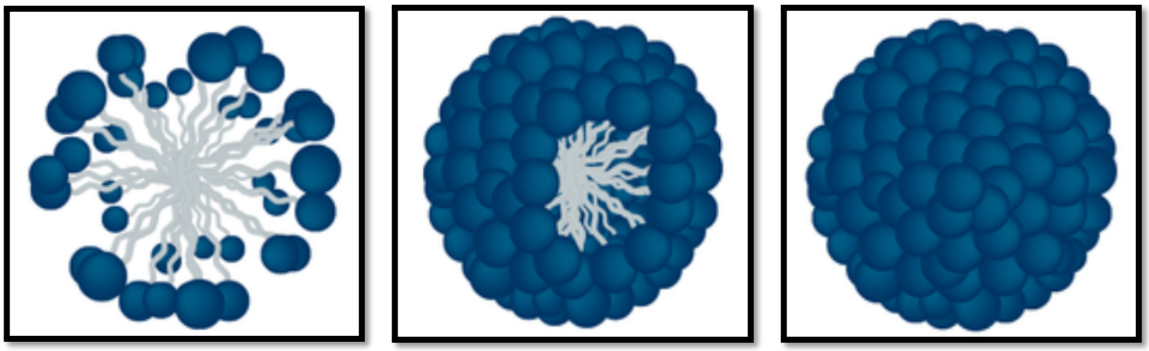


Figure II.6 – Schéma d'une micelle directe formée par des tensioactifs en solution aqueuse [80].

Il existe une température appelée température de Krafft pour laquelle la CMC est égale à la limite de solubilité du tensioactif considéré. Il est donc possible d'être dans des conditions où la formation de micelles ne sera pas possible et il y aura directement précipitation du tensioactif. Le diagramme de phase montré Figure II.7 donne schématiquement l'évolution du comportement des AF en solution en fonction de la concentration et de la température [13].

La CMC est une caractéristique importante à prendre en compte pour déterminer le dosage de l'ODA. En effet, lorsqu'il s'agit d'inhibiteurs de corrosion, la CMC est souvent assimilée à la dose fonctionnelle optimale [44, 45, 81]. La Figure II.8 explique les différences de comportement d'un tensioactif en solution, ici l'ODA, en fonction de la concentration. La concentration a donc un effet sur la formation d'un film d'ODA. De plus, une trop forte concentration peut avoir des conséquences néfastes dans un circuit fermé comme le circuit secondaire des centrales REP avec un risque de précipitation et la formation de dépôts épais qui pourront réduire la section des tubes ou boucher les filtres.

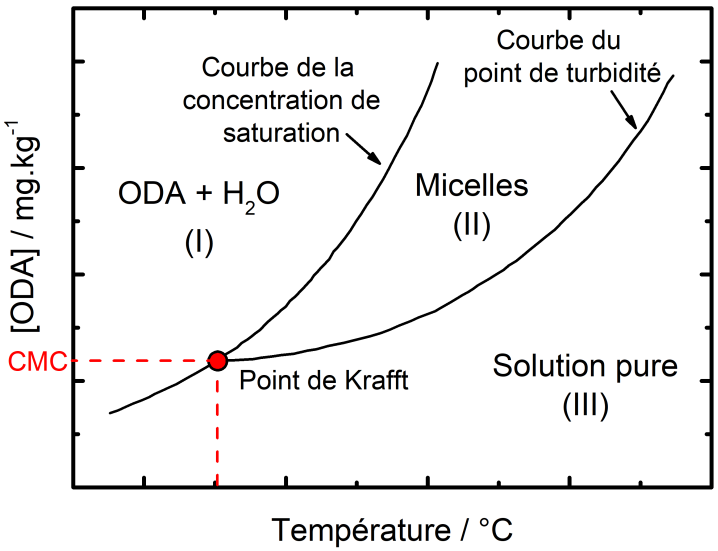


Figure II.7 – Diagramme de phase schématique du système ODA / eau [13].

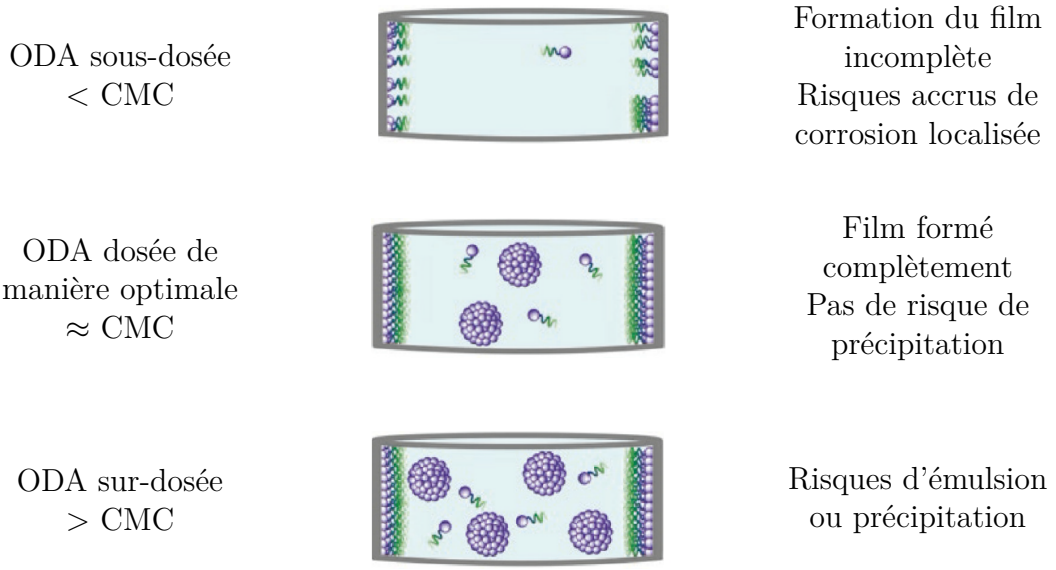


Figure II.8 – Évolution du comportement de l'ODA en solution en fonction de la concentration en solution.

La CMC d'un tensioactif varie en fonction de nombreux paramètres. Le seul article qui traite de la CMC de l'ODA est celui de Mao *et al.* [57]. Ils ont tenté d'estimer la CMC de l'ODA par des méthodes électrochimiques à 75 °C dans une solution tampon à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 4,2, préparée avec 0,2 M d'acide acétique et 0,2 M d'acétate de sodium. La CMC mesurée est de 0,005 M ce qui correspond à 1,35 $g.L^{-1}$, valeur classique dans un tampon acétate, d'après les auteurs. Cette concentration paraît très élevée devant les concentrations en ODA usuellement utilisées dans l'industrie allant de quelques $mg.kg^{-1}$ à quelques dizaines de $mg.kg^{-1}$. Cela montre que la composition du milieu aurait un impact important sur la valeur de la CMC de l'ODA.

Le caractère tensioactif de l'ODA et l'affinité de cette molécule avec les surfaces métalliques et les oxydes ont un autre avantage, celui de pouvoir désorber d'une surface des espèces préalablement adsorbées comme du calcium, de la magnétite faiblement adhérente ou des anions, un exemple est montré sur la Figure II.9. Plusieurs études mettent en avant cette particularité de l'ODA [13, 14, 59, 60, 79]. Dans le cadre de la protection d'aciers au carbone on pense naturellement aux chlorures qui sont la source des phénomènes de corrosion localisée comme la corrosion par piqûre, difficilement détectable et pouvant être néfaste pour le circuit. Des tests par radiographie, montrés sur la Figure II.10, mettent en évidence qu'un traitement à l'ODA pendant 24 h à 150 °C permet d'éliminer environ 60 % des ions chlorures adsorbés à la surface d'un acier austénitique [59]. Ces résultats signifient que les risques de corrosion induits par les ions chlorures pourraient être diminués de manière significative par l'utilisation d'ODA.

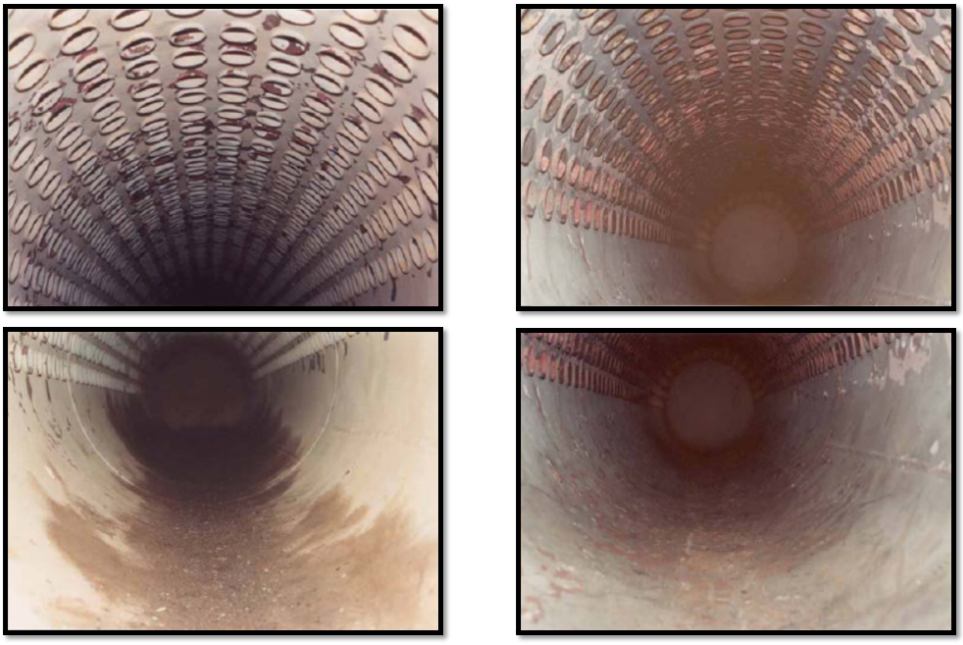


Figure II.9 – Nettoyage de la couche de calcium à la surface d'un générateur de vapeur de centrale thermique par des AF (à gauche : avant, à droite : après) [60].

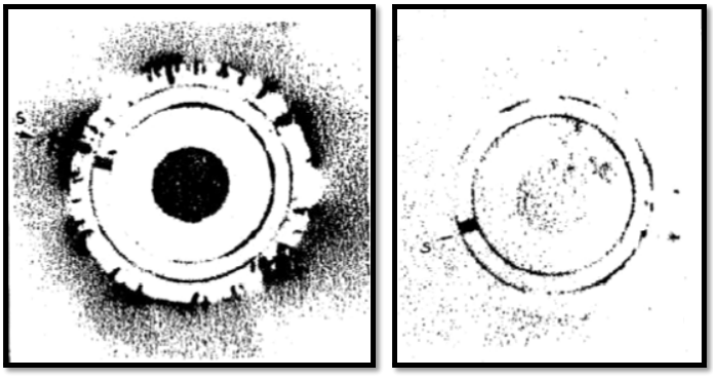


Figure II.10 – Autoradiographie de la section transverse d'un tube en acier austénitique avant traitement avec l'ODA, à gauche, et après traitement avec l'ODA, à droite. Le degré de noir représente la mesure de la quantité d'ions chlorure à la surface [59].

II.2.2 Distribution de l'ODA entre la phase liquide et la phase vapeur

La distribution de l'ODA dans le circuit secondaire est conditionnée par deux caractéristiques physiques : sa solubilité et sa volatilité. Très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant la solubilité de l'ODA. Celle-ci est considérée par certains auteurs [53, 56] comme étant très faible dans l'eau à température ambiante, sans qu'ils ne fournissent de valeur précise. D'autres auteurs [59] donnent une valeur de 1,1 $mg.kg^{-1}$. Ce résultat n'est cependant pas démontré. Étant données les concentrations envisagées (de l'ordre de 1 $mg.kg^{-1}$ d'ODA) et les températures de fonctionnement du circuit secondaire comprises entre 30 °C et 275 °C, l'ODA serait soluble dans la majeure partie du circuit secondaire. La volatilité est une propriété d'équilibre de phase qui définit la distribution d'une espèce chimique entre une phase liquide et une phase vapeur. C'est une propriété très importante lorsqu'il s'agit d'étudier des additifs du circuit vapeur/eau. Elle est mesurée par le coefficient de distribution (K_d).

Le K_d d'un composé est donné, pour une température et une pression constante, par le rapport entre l'activité de l'espèce chimique considérée dans la phase gazeuse et l'activité de cette même espèce dans la phase liquide. Dans le cas des AF, la nature de la molécule en phase liquide et en phase vapeur n'est pas la même, on parlera donc de coefficient de distribution apparent (K_d^*). Dans des solutions diluées, l'activité peut être assimilée à la concentration de l'espèce. Pour l'ODA faiblement concentrée, le coefficient de distribution apparent est donc égal à la concentration d'ODA dans la phase vapeur divisée par la concentration en phase liquide à température et pression constantes (équation (II.10)).

$$K^*_{d_{ODA}} = \frac{[ODA]_g}{[ODA]_l} \tag{II.10}$$

Un K_d^* supérieur à 1 indique une préférence de la substance chimique pour la phase vapeur dans les conditions considérées. Ce comportement est souhaité dans le cas des AF puisqu'un $K_d^* > 1$ assure un transport de la substance dans tout le circuit [82].

Ge *et al.* [66] ont estimé le K_d^* de l'ODA. Celui-ci est égal à 1 pour une température de 100 °C et une pression de 1 MPa. Il est donc supposé supérieur à 1 pour les températures de fonctionnement du circuit secondaire, notamment au niveau des GVs.

Des travaux plus récents de Drexler *et al.* [83] et Ramminger *et al.* [84] repris par Kreider et al. [56] donnent une vision plus précise du K_d^* de l'ODA sur une large gamme de températures. Les auteurs ont extrapolé le K_d^* de l'ODA en fonction de la température à partir de données publiées concernant l'ODA et la dodécylamine (DDA) [56], les résultats sont montrés sur la Figure II.11. Ces travaux confirmeraient que le K_d^* de l'ODA serait supérieur à 1 pour une température supérieure à 100 °C. Toutefois, peu d'informations sont disponibles concernant les conditions expérimentales ayant abouti à ces résultats.

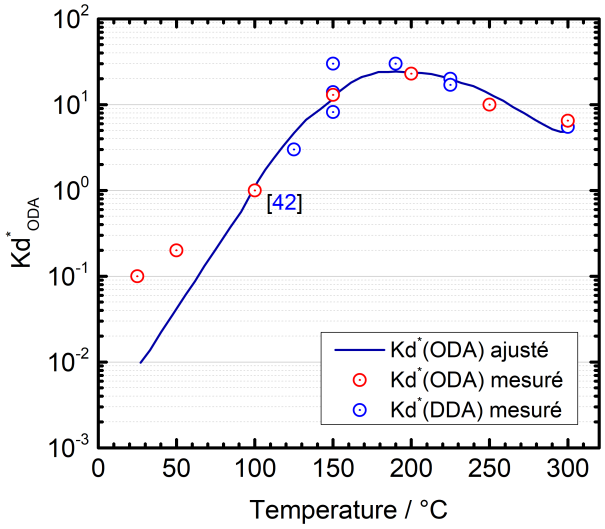


Figure II.11 – Coefficient de distribution de l'ODA en fonction de la température [56, 84].

II.2.3 Propriétés inhibitrices de corrosion de l'ODA

Les propriétés inhibitrices de corrosion de l'ODA dans les conditions représentatives des centrales thermiques et nucléaires ont été étudiées depuis plusieurs années par de nombreux auteurs [55, 66, 67, 69–73, 85]. Cette section se propose de faire un point sur les résultats obtenus en détaillant les protocoles de dépôt utilisés.

Dès 1999, Bäβler *et al.* [73] ont étudié l'effet de l'ODA (200 mg.kg^{-1}) sur la corrosion localisée induite par les chlorures sur un acier inoxydable à 150 °C et à 250 °C dans une solution désaérée de $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 5,6 contenant 10^{-2} mol.L^{-1} de NaCl. Les propriétés inhibitrices de corrosion ont été évaluées par des techniques électrochimiques (suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps et courbes de polarisation) et comparées avec des essais sans ODA. Les auteurs constatent que l'ajout d'ODA déplace E_{corr} vers des valeurs plus cathodiques. À partir des valeurs de E_{corr} et du $pH_{25\ ^\circ C}$ en absence et en présence d'ODA à 150 °C et à 250 °C, les auteurs prédisent le comportement du fer *via* des diagrammes de Pourbaix pour le système Fe-H_2O à 100 °C et 250 °C (cf. Figure II.12). Les données obtenues à 150 °C ont été introduites dans le diagramme de Pourbaix Fe-H_2O à 100 °C. En présence d'ODA, à 150 °C et à 250 °C, le point donné par la valeur du potentiel de corrosion et du pH est situé à la frontière entre le domaine de stabilité du fer et de la magnétite (Fe_3O_4) alors que sans ODA, ce point est localisé dans le domaine de dissolution du fer en Fe^{2+} (Figure II.12.a) à 150 °C et dans le domaine de stabilité de la magnétite à 250 °C. Ces résultats signifient que la formation d'une couche d'oxyde poreuse de fer sera défavorisée au profit de la formation d'une couche dense de magnétite en présence d'ODA pour les deux températures étudiées.

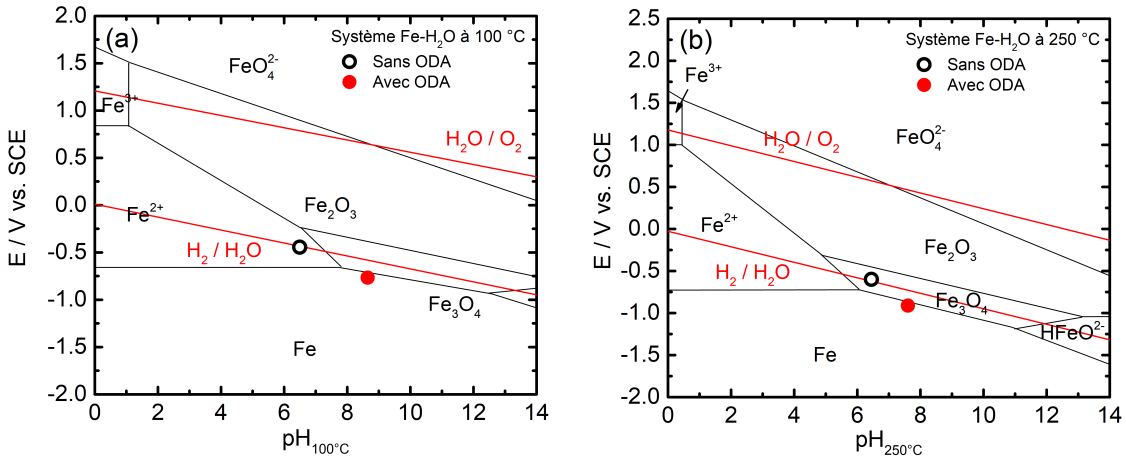


Figure II.12 – Diagrammes de Pourbaix du système Fe-H_2O à (a) 100 °C et (b) 250 °C. Évolution de la stabilité du fer en absence et en présence d'ODA [73]. Les points sont issus de données obtenues à 150 °C et 250 °C.

Un an plus tard, Ge *et al.* [66] ont déterminé les conditions optimales pour obtenir la meilleure protection d'un acier au carbone. Les échantillons ont été traités en autoclave sous une pression de 8 MPa dans une solution désaérée à $pH_{25\ ^\circ C}$ compris entre 9,0 et 9,5 ajusté avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les auteurs ont fait varier la concentration en ODA entre 0 et 60 mg.L^{-1}, la température entre 120 °C et 260 °C, et le temps de traitement entre 1 h et 16 h. Les échantillons traités sont ensuite étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique après un retour à température ambiante. L'électrolyte utilisé

pour les mesures était constitué d'eau et d'un mélange de trois sels (0,025 g.L^{-1} NaCl, 0,057 g.L^{-1} Na_2SO_4 et 0,164 g.L^{-1} Na_2CO_3).

Les conditions qui ont abouti aux valeurs de résistance de polarisation les plus élevées étaient 1 h de traitement à 220 °C avec une concentration de 25 mg.L^{-1} d'ODA. Ces résultats ont été complétés par Liao *et al.* [69] en 2007. Le Tableau II.2 compile les résultats des mesures de résistance de polarisation obtenus dans ces deux études.

Tableau II.2 – Valeurs des résistances R_p pour des échantillons d'acier traités pendant 1 h à 220 °C pour différentes concentrations en ODA [66, 69].

[ODA] (mg/L)		0	1	2	5	10	15	20	25	40	60
R_p (kΩ.cm^2)	[66]	22	55	-	142	-	246	456	2580	1179	875
	[69]	33	-	179	-	-	184	291	2793	2236	1277

En 2002, Banica *et al.* [71] ont étudié l'influence du conditionnement chimique (hydrazine, oxygène) sur les propriétés inhibitrices de l'ODA pour la protection d'un acier au carbone. Le Tableau II.3 récapitule les différents conditionnements chimiques appliqués pour les traitements et le Tableau II.4 donne les valeurs de résistance de polarisation (R_p) pour les différents traitements, ainsi que la quantité de fer dissous dans l'autoclave.

Tableau II.3 – Paramètres et conditionnements appliqués pour les traitements en autoclave [71].

	N_2H_4 (mg/kg)	O_2 (mg/kg)	ODA (mg/L)	$pH_{25\ °C}$	T (°C)	temps (h)
Conditionnement hydrazine	350	-	-	9	250	96
Conditionnement oxygène	-	43	-	8	250	96
Hydrazine + ODA	350	-	50	10	200	96
Oxygène + ODA	-	43	50	10	200	96

Les valeurs de résistance de polarisation montrent que l'ajout d'ODA est inefficace dans le cas du conditionnement avec de l'oxygène. Cette inefficacité du conditionnement à l'oxygène + ODA est attribuée par les auteurs à l'acidification du milieu due à la réaction de dissolution du fer en présence d'oxygène (pH mesuré de 6-7 au lieu de 10 initialement). Selon Banica *et al.* [71], ces conditions ne permettent pas la formation d'une couche d'oxydes protectrice à la surface de l'échantillon, laissant la surface du métal à nue. Ils en

Tableau II.4 – Résistances de polarisation et quantité de fer dissous en fonction du conditionnement appliqué dans l'autoclave [71].

Conditionnement	Aucun	O_2	N_2H_4	O_2 + ODA	N_2H_4 + ODA
R_p ($\Omega.cm^2$)	481	760	2179	659	4053
Quantité de fer dissous ($\mu g.cm^{-3}$)	NC	346	0,134	159	0,002

concluent que l'ODA ne se déposerait pas sur les surfaces nues de métal mais uniquement sur les surfaces oxydées ou hydroxydées. Ces résultats sont étayés par ceux obtenus par Bommersbach en 2005 [27]. L'auteure a étudié la formation d'un film d'amines filmantes (formulation commerciale) à la surface d'un acier XC38 en milieu aéré et désaéré. Le suivi de potentiel identique au cours du temps en milieu désaéré avec et sans inhibiteur indique qu'il n'y a pas de modification notable de la surface avec l'ajout d'amine filmante (cf. Figure II.13). De manière générale la fixation de l'ODA sur une surface d'acier au carbone nécessiterait donc la présence d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer.

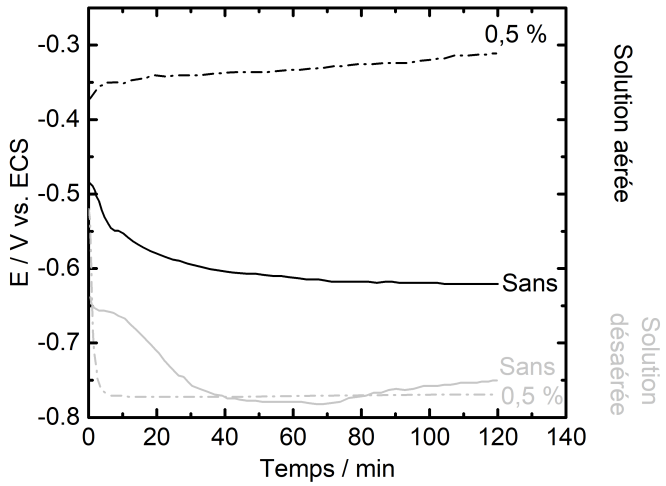


Figure II.13 – Suivi du potentiel en circuit ouvert d'un acier XC38 immergé dans une solution aérée ou désaérée, sans inhibiteur et avec 0,5 % de formulation inhibitrice à base d'amines filmantes, Ω = 1600 rpm [27].

En 2003, Rohani-Rad *et al.* [85] ont estimé les propriétés anti-corrosion de films d'ODA formés sur des aciers au carbone en phase vapeur au-dessus d'une solution aqueuse contenant de l'ODA à 130 °C sous une pression de 3 bar pour une durée de traitement de 8 h. Les vitesses de corrosion, obtenues par mesures de perte de masse et mesures potentiostatiques après 1100 h en solution aérée, chauffée à 80 °C et conditionnée à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 9, montrent que l'efficacité inhibitrice de l'ODA atteint 96 % pour une

concentration supérieure à 0,2 mg.kg^{-1}. Cette efficacité n'augmenterait pas de manière significative au-delà de cette concentration. Ces auteurs sont les seuls à avoir observé un effet aussi significatif de l'ODA pour une concentration aussi faible.

Récemment, Sipilä *et al.* et Jäppinen *et al.* [55, 74] ont analysé l'effet de l'ODA sur la corrosion des aciers au carbone dans des conditions représentatives du circuit secondaire des centrales nucléaires REP. Pour cela, ils ont réalisé des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique *in situ* dans un autoclave à la température de 228 °C, sous une pression de 80 bar, et un $pH_{25\ ^\circ C}$ ajusté à 9,8 avec de l'ammoniaque pendant 127 h en présence de 20-25 mg.kg^{-1} d'ODA. Ils ont obtenu une valeur de résistance de polarisation, R_p, multipliée par trois pour l'échantillon traité par rapport à l'essai sans inhibiteur, les résultats sont montrés sur la Figure II.14).

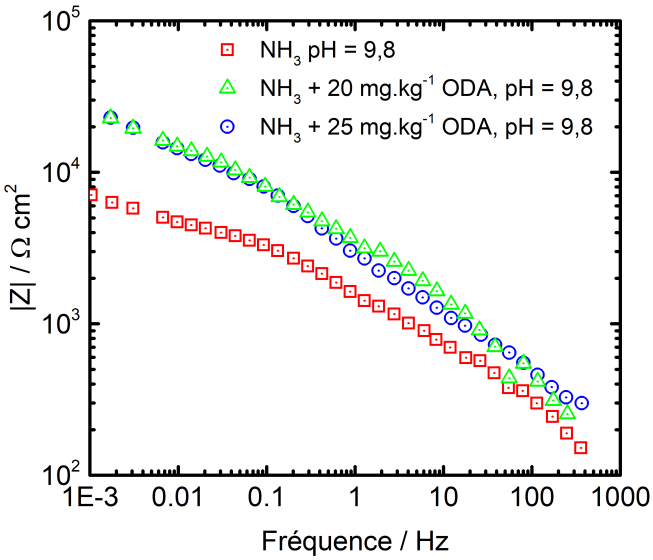


Figure II.14 – Modules de l'impédance obtenus pour l'acier au carbone après 127 heures d'essai en autoclave à 228 °C à $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,8 pour (en rouge) un échantillon non traité à l'ODA, (en vert) un échantillon traité avec 20 mg.kg^{-1} d'ODA et (en bleu) un échantillon traité avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA [55].

L'ensemble de ces résultats semblent s'accorder sur le caractère protecteur de l'ODA vis-à-vis des surfaces métalliques et d'oxydes dans les conditions de fonctionnement des circuits de refroidissement des centrales thermiques et nucléaires. La présence d'une couche d'oxydes pré-existante à la surface des matériaux semble favoriser l'adsorption et l'adhérence de l'ODA.

II.2.4 Morphologie des films inhibiteurs

Le film protecteur est souvent décrit dans la littérature comme un film d'une épaisseur monomoléculaire [14, 33, 57, 59, 61, 63], par conséquent l'efficacité de ce dernier n'augmenterait pas pour une quantité d'ODA supérieure à la quantité suffisante pour maintenir le revêtement monocouche sur les surfaces. Une fois le l'ajout d'ODA interrompu, le film adsorbé à la surface du métal est supposé rester intact. Il n'y aurait donc pas de risque immédiat en cas d'un arrêt momentané de l'ajout de l'ODA.

La morphologie des films inhibiteurs de corrosion obtenus lors des traitements avec l'ODA de plaquettes en acier au carbone a été étudiée par Ge *et al.* [66] et par Liao *et al.* [69]. Les auteurs proposent une caractérisation de la morphologie par spectroscopie Auger (AES) à l'aide de profils de composition en profondeur. Des échantillons traités pendant 1 heure à 220 °C avec 15 mg.kg^{-1} d'ODA, 25 mg.kg^{-1} d'ODA et 40 mg.kg^{-1} d'ODA ont été analysés. Le Tableau II.5 présente la synthèse des résultats obtenus et donne la composition de la surface en fonction de la profondeur (*i.e.* temps d'érosion). Les auteurs font l'approximation que la vitesse d'érosion est la même sur Ta_2O_5 (20 nm.min^{-1}) et sur le film organique d'ODA.

Tableau II.5 – Pourcentages atomiques des éléments majoritaires en fonction du temps d'érosion en analyse AES pour des échantillons d'acier au carbone traités en autoclave à 220 °C pendant 1 h avec (A) 15 mg.kg^{-1} d'ODA, (B) 25 mg.kg^{-1} d'ODA et (C) 40 mg.kg^{-1} d'ODA [66, 69].

Temps d'érosion (min)			0	9	18
Profondeur (nm)			0	180	360
A	at%	C	73,3	1,8	0
		O	16,0	48,6	49,1
		Fe	10,7	49,6	50,9
B	at%	C	100,0	17,6	16,0
		O	0	40,4	42
		Fe	0	42	45
C	at%	C	100,0	4,5	0,0
		O	0	46,4	50,6
		Fe	0	49,1	49,6

À partir de ces résultats, la morphologie de la couche protectrice qui se forme à la surface des aciers en autoclave en présence d'ODA a été proposée : une fine couche d'ODA

pure / un mélange ODA - oxyde de fer / une couche d'oxyde de fer / le métal. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, l'échantillon B (traité avec 25 $mg.kg^{-1}$ d'ODA), qui montre une présence d'ODA non négligeable même après 18 minutes d'érosion, donne aussi les valeurs de résistance de polarisation les plus élevées. Il est possible qu'une action de synergie ait lieu entre la formation de la couche d'oxyde de magnétite et l'adsorption de l'ODA. Cette hypothèse a été proposée par différents auteurs pour expliquer le caractère protecteur des AF [33, 50].

L'épaisseur des films a été estimée par Voges *et al.* [86] et Hater *et al.* [60] à environ 500 nm par un suivi de la diminution de la concentration de l'ODA au cours du temps après injection dans un circuit fermé. Patil *et al.* [87] ont, pour leur part, mesuré, par microscopie à force atomique (AFM), une épaisseur de films d'ODA formés sur mica dans une solution de chloroforme égale à environ 20 nm, ce qui correspondrait à un empilement d'environ 6 couches d'ODA. L'estimation de l'épaisseur du film est très délicate et ces résultats sont fondés sur des hypothèses ou des méthodes discutables. En effet, Ge *et al.* et Liao *et al.* [66, 69] font l'hypothèse que la vitesse d'érosion sur le film organique d'ODA est la même que sur Ta_2O_5. Voges *et al.* et Hater *et al.* [60, 86] ne prennent pas en compte la dégradation thermique de l'ODA ou des phénomènes de surconcentration locale pour estimer l'épaisseur moyenne des films, par exemple.

L'état de l'art sur les connaissances autour des amines filmantes et plus particulièrement de l'ODA a été présenté. On pourra noter l'absence de consensus de la littérature à propos de l'épaisseur des films d'ODA, de la concentration en ODA optimale pour la protection des matériaux, de la solubilité de l'ODA à température ambiante et de sa stabilité en température. Toutefois, le croisement des données de la littérature converge positivement concernant le caractère protecteur de l'ODA vis-à-vis des surfaces métalliques et d'oxydes dans les conditions de fonctionnement des circuits de refroidissement des centrales thermiques et nucléaires. Le paragraphe qui suit se propose de revenir sur des retours d'expériences concernant l'utilisation de l'ODA dans l'industrie nucléaire.

II.2.5 Retours d'expériences sur l'utilisation de l'ODA dans l'industrie nucléaire

Peu de données sont disponibles sur les retours d'expériences industriels au sujet de la protection de centrales nucléaires par des conditionnements à base d'amines filmantes. Quelques données intéressantes ont cependant été collectées et sont résumées ci-après. Le détail des conditions d'application ne peuvent pas être communiqué en raison de problématiques de secret industriel.

Les plus anciennes mentions de l'injection d'ODA dans des centrales REP remontent aux années 1980 et ont concerné la conservation d'une unité en Russie (Kola 2). Aucun retour d'expérience n'est disponible à ce sujet hormis que la conservation par l'ODA aurait montré des résultats positifs.

En Arménie (Armyanskaya), suite au tremblement de terre de décembre 1988, deux centrales WWER-440 ont été arrêtées en urgence avec un conditionnement à l'ODA pour assurer la conservation des matériaux [13, 88]. L'injection d'une émulsion aqueuse concentrée à 2 % en ODA (20 $g.kg^{-1}$) a été réalisée à quasi pleine puissance (entre 420 et 430 MWe). L'injection a duré 100 h pour l'unité 1 et 160 h pour l'unité 2. La concentration en ODA à la fin de l'injection était comprise entre 5 $mg.kg^{-1}$ et 8 $mg.kg^{-1}$. Lors de leur réouverture en 1995, 69 mois plus tard, la qualité de la chimie de l'eau du circuit a été jugée satisfaisante, indiquant une préservation de long terme réussie par l'ODA. La réduction de la vitesse de corrosion a été estimée de l'ordre de 80-85 % par des techniques électrochimiques et de pertes de masse dont les résultats ne sont pas disponibles.

En 2011, la centrale nucléaire d'Almaraz (Unité 1, 1040 MWe) en Espagne a fait l'objet d'un test de conservation à l'ODA [26]. Dans le but de réduire le transport de produits de corrosion du poste d'eau vers les GVs, il a été décidé de modifier le conditionnement chimique du circuit secondaire de la centrale. De l'éthanolamine a été ajoutée en complément de l'ammoniaque déjà utilisé et de l'ODA a été injectée en préparation de l'arrêt annuel prévu. Après s'être assuré de la compatibilité de l'application de l'ODA avec les matériaux, la chimie et les résines du circuit secondaire, AREVA GmbH a pour la première fois injecté de l'ODA dans une centrale nucléaire. L'injection d'ODA s'est déroulée en étapes sur 3 semaines et lorsque la centrale fonctionnait à plein régime. La substance a été ajoutée entre le condenseur et le poste d'eau. Aucune dégradation thermique de la molécule n'aurait été observée dans le système au cours de l'injection, même à une température de 280 °C. Les résultats positifs obtenus ont encouragé l'utilisation de l'amine filmante pour la conservation de la centrale d'Almaraz. Entre 2011 et 2016, 8 applications de l'ODA avant arrêt de tranche par AREVA GmbH ont été réalisées dans les deux unités (Almaraz 1 et 2).

Enfin, en 2015, la centrale PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) (600 MWe) d'Embalse en Argentine a été conditionnée à l'ODA par AREVA GmbH pour un arrêt de 3 ans après la conclusion de son premier cycle de vie de 30 ans [89].

La fréquence d'utilisation des amines filmantes pour la conservation à l'arrêt des centrales nucléaires tend à s'accélérer avec plus d'une dizaine d'applications recensées cette dernière décennie. Toutefois, le manque de données chiffrées exploitables empêche de quantifier précisément l'efficacité de cette méthode de conservation en conditions réelles.

Par ailleurs, des zones d'ombre persistent autour du comportement de l'ODA, la littérature n'étant pas unanime sur plusieurs points clés comme la stabilité thermique de l'ODA, l'épaisseur des films ou encore la concentration optimale à ajouter.

La partie suivante se propose de décrire les techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de la caractérisation et de l'évaluation des propriétés anti-corrosion des inhibiteurs de corrosion, et particulièrement des agents filmants. La spectroscopie d'impédance électrochimique sera développée puisque son utilisation a été systématique dans le cadre de ce travail de thèse.

II.3 Techniques électrochimiques pour la caractérisation des inhibiteurs de corrosion

La caractérisation des inhibiteurs de corrosion filmogènes et l'évaluation de leur efficacité se fait principalement par des études électrochimiques. En effet, les processus de corrosion se produisent à la surface des matériaux métalliques exposés à un environnement agressif et font entrer en jeu des échanges d'électrons. L'objectif est, le plus souvent à travers l'utilisation de ces techniques, de déterminer la vitesse de corrosion du métal. Le principe des deux principales techniques électrochimiques utilisées au cours de cette thèse sont présentés ci-après.

II.3.1 Courbes courant-tension

Les courbes courant-tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes de plusieurs manières :

- par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée (cf. Figure II.15) ;
- par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques dans le cas d'un inhibiteur cathodique, anodiques dans le cas d'un inhibiteur anodique, ou pas de déplacement (< 85 mV) dans le cas d'un inhibiteur mixte [90].

Ces techniques restent toutefois insuffisantes pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques propres. En effet, si le processus électrochimique se déroule en plusieurs étapes consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale du processus. En revanche, si les étapes se déroulent en parallèle, l'étape la plus rapide détermine le courant global. Les méthodes d'études basées sur le courant continu (*e.g.* les courbes courant-tension) ne permettent pas

d'accéder aux informations concernant les étapes intermédiaires. L'emploi de techniques transitoires comme la spectroscopie d'impédance électrochimique est alors nécessaire [91–93].

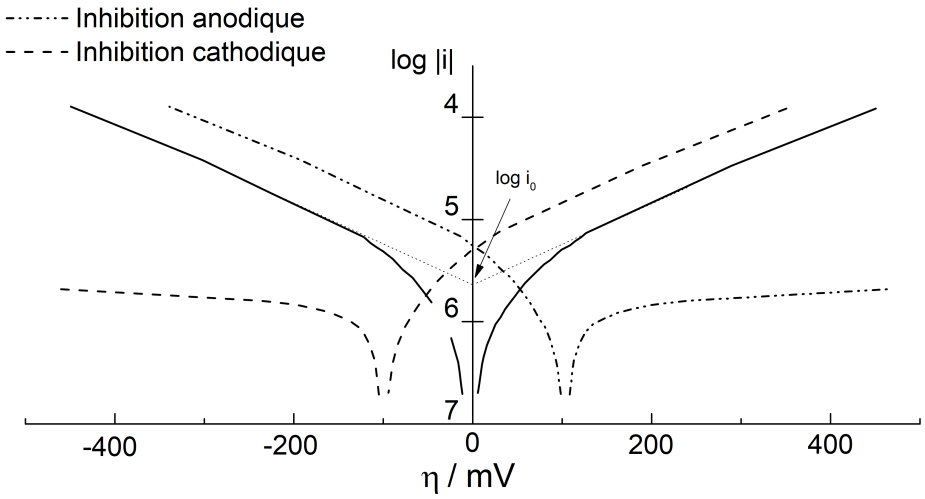


Figure II.15 – Comparaison de courbes courant-tension après l'application d'un inhibiteur cathodique ou anodique d'après [93].

II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance d'un système électrochimique consiste à étudier la réponse de ce système suite à une perturbation de fréquence variable, le plus souvent sinusoïdale et de faible amplitude.

Les avantages de cette technique sont de pouvoir différencier les phénomènes entrant en jeu dans les processus de corrosion par leur temps de relaxation. Ainsi, les phénomènes rapides sont caractérisés à haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (transport de matière, diffusion) apparaîtront à basse fréquence.

II.3.2.1 Analyse des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance sont le plus souvent représentés en coordonnées de Nyquist : partie réelle de l'impédance (Z_r) en fonction de la partie imaginaire ($-Z_{img}$), ou en coordonnées de Bode : logarithme du module de Z ($|Z|$) et phase (θ) en fonction du logarithme de la fréquence.

Les Figures II.16 et II.17 donnent, à titre d'exemple, les diagrammes d'impédance en coordonnées de Nyquist et de Bode obtenus à partir du circuit électrique (Fig. II.18). Ce circuit correspond à des modèles analogues souvent utilisés pour décrire les systèmes

électrochimiques [94]. Classiquement, la résistance R_1 est associée à la résistance d'électrolyte (R_e), la résistance R_2 à une résistance de transfert de charge (R_t) en parallèle avec une capacité de double bouche (C_{dl}).

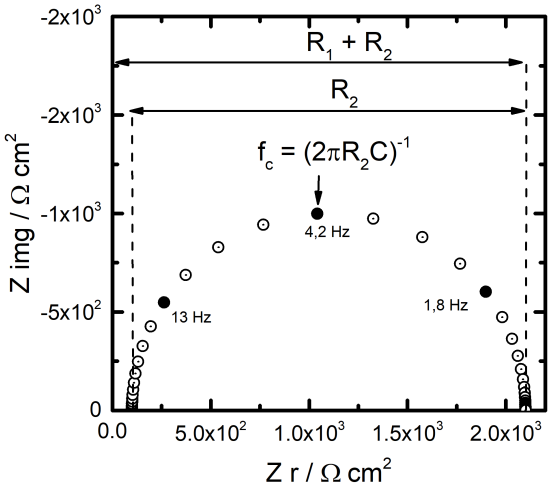


Figure II.16 – Diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist simulé à partir du circuit électrique donné à la Figure II.18.

La représentation de Nyquist met en exergue les constantes de temps liées aux phénomènes électrochimiques par le biais de boucles capacitives ou inductives. Les limites asymptotiques de la partie réelle de l'impédance donnent R_1 (ou R_e dans le cas d'un système réel) à haute fréquence et $R_1 + R_2$ à basse fréquence. La fréquence caractéristique (f_c) de la boucle capacitive se lit au maximum de la partie imaginaire.

Le principal inconvénient de la représentation de Nyquist est que la dépendance en fréquence des données n'est pas mise en évidence. De plus, la partie haute fréquence n'est pas correctement détaillée ce qui rend difficile son exploitation. Un écart plus ou moins important entre les données expérimentales et un modèle d'ajustement peut être masqué.

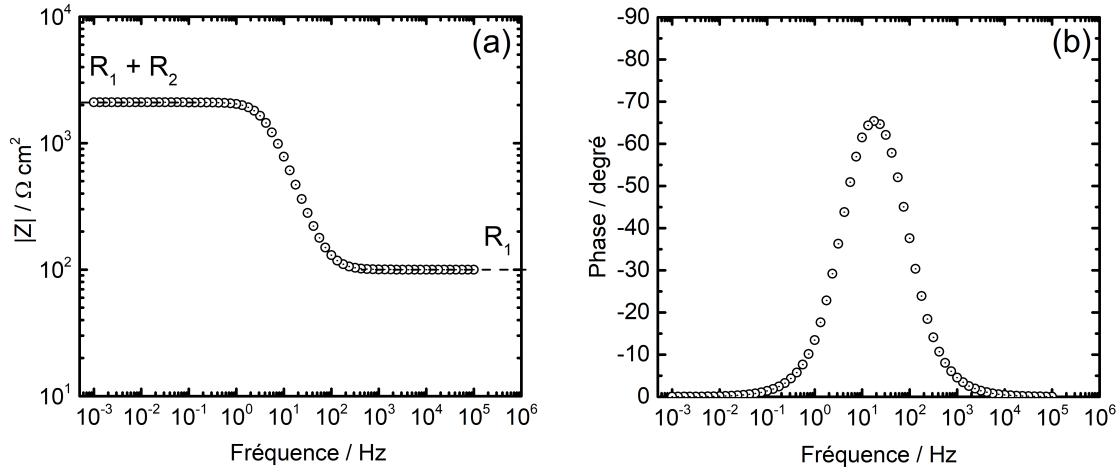


Figure II.17 – Diagramme d'impédance en coordonnées de Bode simulé à partir du circuit électrique donné à la Figure II.18. (a) module et (b) phase.

La représentation de Bode, montrée sur la Figure II.17, révèle la dépendance en fréquence du module (cf. Figure II.17.a) et de la phase (cf. Figure II.17.b). Les caractéristiques majeures du système sont visibles sur le module par des asymptotes horizontales à basse fréquence et à haute fréquence. La phase, quant à elle, est très sensible aux paramètres expérimentaux. Elle permet de révéler la présence d'une ou plusieurs constantes de temps et est utile pour vérifier la validité d'un modèle d'ajustement.

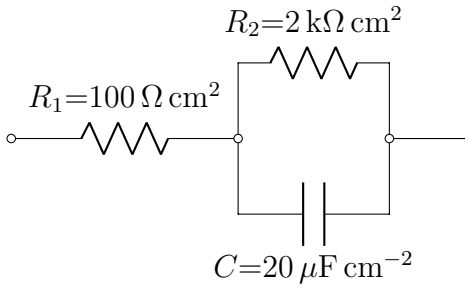


Figure II.18 – Circuit électrique utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance Figures II.16 et II.17.

À haute fréquence, la contribution de la résistance R_1 masque la réponse du condensateur. Il est, par conséquent, utile de corriger les diagrammes de la chute ohmique pour révéler la partie haute fréquence. Pour cela, une détermination précise de la résistance d'électrolyte est nécessaire. Cette dernière est accessible graphiquement par extrapolation à haute fréquence sur l'axe des réels des diagrammes de Nyquist, avec la partie imaginaire de l'impédance égale à 0. Dans le cas de la Figure II.18, la valeur de la résistance R_1 est connue (100 Ω cm^2). Le module corrigé ($|Z|_{aj}$) et la phase corrigée (θ_{aj}), calculés à partir des relations (II.11) et (II.12) respectivement, sont présentés sur la Figure II.19.

$$|Z|_{\mathrm{aj}} = \sqrt{(Z_{\mathrm{r}} - R_{\mathrm{e}})^2 + (Z_{\mathrm{j}})^2} \tag{II.11}$$

$$\theta_{\mathrm{aj}} = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{\mathrm{j}}}{Z_{\mathrm{r}} - R_{\mathrm{e}}}\right) \tag{II.12}$$

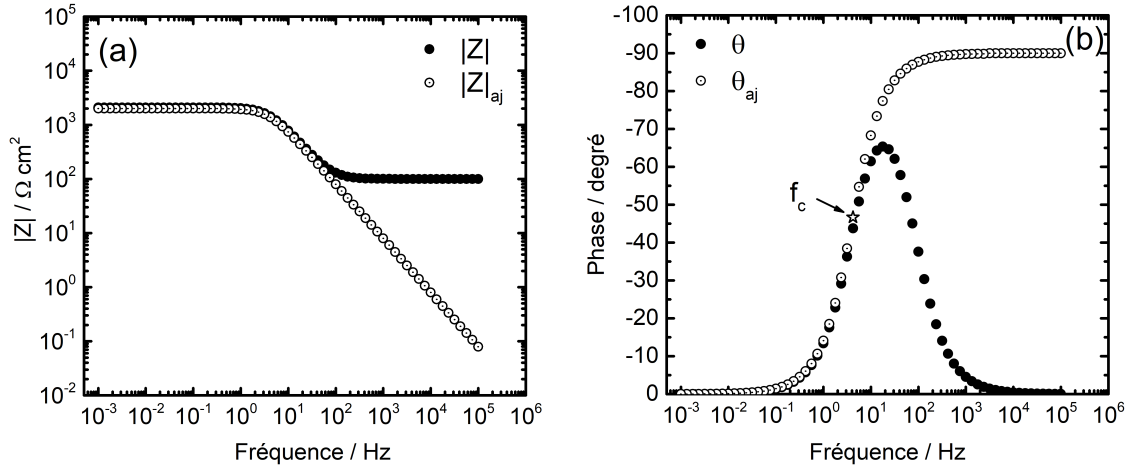


Figure II.19 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode simulés à partir du circuit électrique donné à la Figure II.18 et corrigés de la résistance R_1. (a) module et (b) phase.

Après correction de la résistance d'électrolyte, la phase à haute fréquence montre bien un plateau à 90° et le module tend vers zéro à haute fréquence, conformément au comportement attendu. De plus, la fréquence caractéristique est lisible après correction au point d'inflexion sur la phase.

Bien souvent, la réponse d'un système électrochimique à une perturbation en potentiel n'est pas idéale. Cela se traduit par des boucles plus ou moins aplaties sur les diagrammes de Nyquist et des déphasages à hautes fréquences différents de -90° sur les diagrammes de Bode corrigés. Un élément à phase constante (*Constant-Phase-Element* (CPE)) doit alors être introduit, en lieu et place des condensateurs, pour rendre compte de cet écart à l'idéalité.

L'impédance d'un CPE est définie par la relation suivante [95, 96] :

$$\mathrm{Z_{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Q} \tag{II.13}$$

Avec $\mathrm{j} = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi\mathrm{f}$ ($\mathrm{rad.s^{-1}}$), Q la pseudo-capacitance en $\mathrm{F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}}$ et α un facteur d'écart à l'idéalité compris entre -1 et 1. Lorsque $\alpha = 1$, le CPE a la dimension d'une capacité pure. Pour $\alpha = 0$, le CPE a la dimension d'une résistance pure et pour

α = -1, le CPE se comporte comme une inductance pure. Le CPE est un élément flexible facilitant l'ajustement des diagrammes.

Les représentations traditionnelles de Nyquist et de Bode ne sont guère adaptées pour déterminer les paramètres α et Q du CPE. Ces derniers sont accessibles par ajustement numérique via la définition d'un circuit équivalent ou par une méthode graphique décrite par Orazem *et al.* [97]. Le tracé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence permet de mettre en évidence une partie linéaire, de pente -α, s'étendant sur un domaine de fréquence associée au comportement CPE. Un exemple issu de diagrammes simulés avec des valeurs variables de α et Q fixé à 20 µF.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$ est donné sur la Figure II.20.a. Les valeurs des paramètres du CPE par l'analyse graphique sont bien retrouvées.

La valeur de Q peut alors être calculée à partir de l'équation (II.14) et tracée en fonction de la fréquence d'après la Figure II.20.b.

$$\mathrm{Q} = sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{\mathrm{Z}_j(2\pi f)^{\alpha}} \tag{II.14}$$

L'origine du comportement CPE peut être associée à des variations de courant et de

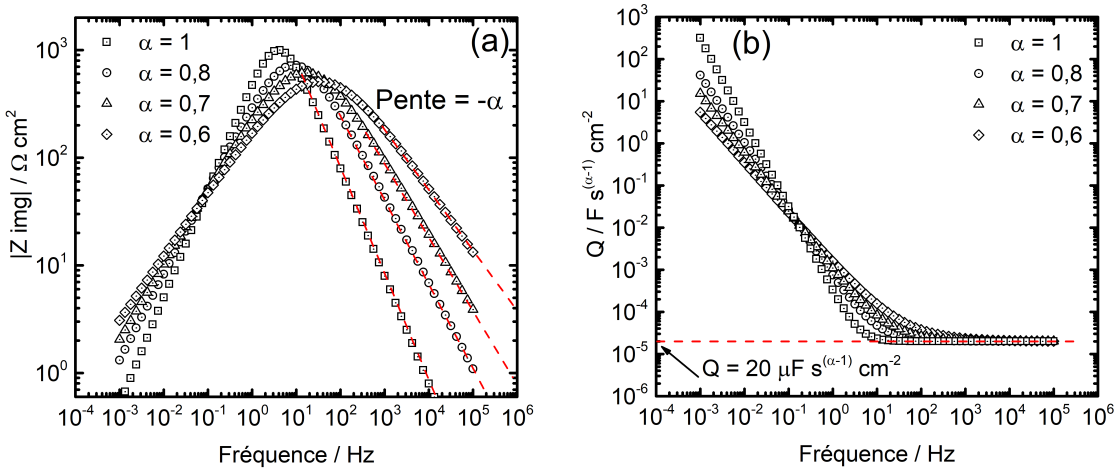


Figure II.20 – Détermination graphique des paramètres du CPE simulés à partir du circuit électrique équivalent donné Figure II.18. (a) α et (b) Q [97].

potentiel surfaciques (2D) [95] ou, dans le cas de systèmes revêtus par une couche diélectrique (oxyde, peinture ou inhibiteur de corrosion), normales à la surface (3D) [98–101]. L'utilisation des CPE est adaptée pour décrire mathématiquement l'impédance d'un système mais introduit un biais sur l'interprétation physique des résultats car la valeur de Q ne peut pas être interprétée comme une capacité (capacité de revêtement ou capacité de double-couche). Le calcul de la capacité effective à partir des paramètres du CPE nécessite de connaître l'origine du comportement CPE [96].

II.3.2.4 Diagrammes de capacité complexe

La représentation en coordonnées de capacité complexe peut être utilisée pour déterminer graphiquement à haute fréquence la capacité d'un film à partir des données d'impédance [101, 102]. En effet lorsque la fréquence tend vers l'infini, les capacités se placent en court-circuit des résistances ; il est alors possible d'extraire la capacité effective du film (C_{eff}). Les diagrammes de capacité complexe s'obtiennent par transformation des données d'impédance corrigées de la chute ohmique selon l'équation (II.15). La capacité complexe C"(ω) est représentée en fonction de la capacité réelle C'(ω) (Eq. (II.16)).

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega[Z(\omega) - R_e]} \tag{II.15}$$

$$C(\omega) = \underbrace{\frac{-Z_j}{\omega[(Z_r - R_e)^2 + (Z_j{}^2)]}}_{C'(\omega)} + j\underbrace{\frac{(Z_r - R_e)}{\omega[(Z_r - R_e)^2 + (Z_j{}^2)]}}_{C''(\omega)} \tag{II.16}$$

L'épaisseur du film peut alors être calculée selon l'équation du condensateur plan :

$$\delta_f = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_{eff}} \tag{II.17}$$

Avec ε la permittivité du film et ε_0 la permittivité du vide.

Benoit *et al.* [101] ont utilisé cette méthode afin de déterminer l'épaisseur d'une couche de zircone (ZrO_2). L'épaisseur obtenue (7 nm) est en bon accord avec celle déterminée par des mesures XPS (7,5 nm) sur le même échantillon. Chakri *et al.* [103] ont, quant à eux, utilisé cette méthode pour estimer une épaisseur de couche d'oxyde formée à la surface d'une électrode en acier au carbone en milieu alcalin pour une surtension anodique de -0,6 V/ESS égale à 2,1 nm, en conformité avec une épaisseur déterminée par XPS de 2,4 nm.

II.3.2.2 Modèle de Brug

Pour une distribution 2D de constantes de temps, la capacité effective du système peut être calculée d'après la relation de Brug [95, 96] (équation (II.18)). Cette dernière relie la capacité effective de l'interface aux paramètres du CPE (α et Q) et aux résistances de l'électrolyte, R_e et de transfert de charge, R_t.

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha}\left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_t}\right)^{(\alpha-1)/\alpha} \tag{II.18}$$

II.3.2.3 Modèle en loi de puissance (*power-law*)

Le modèle en loi de puissance, développé par Hirshorn *et al.* [98, 99], attribue l'origine du comportement CPE dans le cas de systèmes recouverts d'une couche diélectrique (oxyde, peinture, inhibiteur de corrosion) à une distribution de résistivité (ρ) dans l'épaisseur du revêtement (3D). L'équation (II.19) exprime le profil de résistivité en fonction des valeurs limites de résistivité aux interfaces métal/revêtement (ρ_0) et revêtement/électrolyte (ρ_δ), du paramètre $\gamma = 1/(1\text{-}\alpha)$ qui rend compte du degré de variation de la résistivité, et de la position dimensionnelle $\xi = \mathrm{x}/\delta$. Ce modèle repose sur deux hypothèses : (i) la distribution de résistivité suit une distribution perpendiculaire à la surface et (ii) la permittivité reste constante dans l'épaisseur du film.

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left[\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right)\xi^\gamma\right]^{-1} \tag{II.19}$$

Cette distribution de résistivité est associée à une distribution de constantes de temps, modélisée dans le schéma montré sur la Figure II.21 par une succession de circuits de Voigt. L'impédance du revêtement s'écrit alors :

$$\mathrm{Z}_f(\omega) = \int_0^\delta \frac{\rho(x)}{1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho(x)}dx \tag{II.20}$$

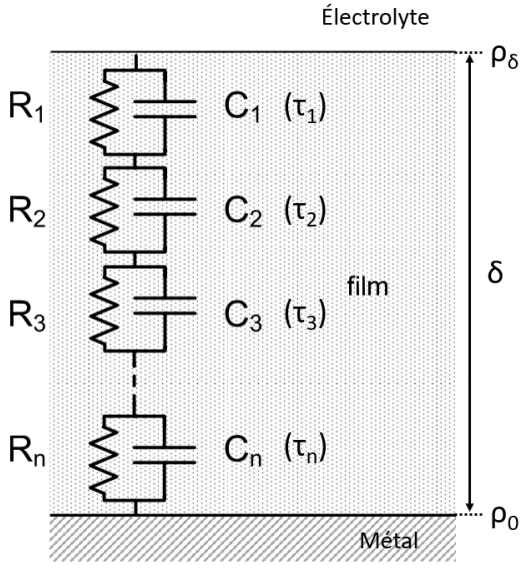


Figure II.21 – Représentation schématique d'une distribution normale de constantes de temps dans l'épaisseur d'un film [98].

En appliquant l'équation (II.19), l'équation (II.20) devient :

$$\mathrm{Z}_f(\omega) = \int_0^\delta \frac{1}{\rho_0^{-1} + (\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^\gamma + j\omega\varepsilon\varepsilon_0}d\xi \tag{II.21}$$

La détermination graphique de la fréquence caractéristique f_0 qui correspond au maximum de la partie imaginaire permet de calculer la valeur de ρ_0 par la relation suivante :

$$\rho_0 = \frac{1}{2\pi f_0 \varepsilon \varepsilon_0} \tag{II.22}$$

La valeur de ρ_δ peut être exprimée par l'équation (II.23) directement à partir des paramètres du CPE (α et Q) et de g, une fonction de γ ($g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375}$) :

$$\mathrm{Q} = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{(1-\alpha)}} \tag{II.23}$$

Ce modèle peut donc permettre, à partir des données d'impédance des films, d'extraire des propriétés physiques, notamment l'épaisseur d'un film (δ), sa permittivité (ε) et le profil de résistivité dans l'épaisseur.

Dans la littérature, le modèle en loi de puissance a été principalement utilisé pour déterminer l'épaisseur de films d'oxydes [101–108]. L'utilisation de ce modèle dans le cas de films fins organiques n'a pas, à notre connaissance, été reportée.

II.4 Résumé du chapitre

Bien que mises en œuvre depuis plusieurs décennies pour la protection de circuits de refroidissement industriels, et testées dès les années 80 pour la conservation de centrales WWER en Russie, les amines filmantes demeurent relativement peu utilisées dans l'industrie nucléaire. Parmi les AF qui existent, l'octadécylamine a été la plus étudiée [13, 22, 53, 56]. Cette molécule aurait la particularité de s'adsorber à la surface des métaux et oxydes dans certaines conditions et formerait un film hydrophobe qui protègerait les matériaux métalliques de la corrosion. La température de fusion de l'ODA sous sa forme pure (53 °C) impose de fortes contraintes car il faut chauffer suffisamment la solution pour pouvoir l'injecter. La mise au point d'une émulsion aqueuse soluble qualifiée pour l'industrie nucléaire a en partie résolu ce problème et a relancé l'intérêt industriel pour cette molécule.

Globalement, la littérature s'accorde sur l'adsorption préférentielle de l'ODA sur des surfaces pré-oxydées. Par ailleurs, une seule étude compile des données concernant le coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA en fonction de la température [84]. Les résultats ont été obtenus à partir d'études sur l'ODA et la DDA, ce qui peut être critiqué. Enfin, il y a un manque de consensus concernant plusieurs autres points :

— L'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de paramètres physico-chimiques (température, pH, concentration, conditions hydrodynamiques) [66, 69, 71, 73, 85].
— L'épaisseur des films, même si les auteurs sont principalement partagés entre une épaisseur de quelques nanomètres voire dizaine de nanomètres et une épaisseur de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres [60, 86, 87].
— Le mécanisme d'adsorption. Plusieurs auteurs ont proposé la formation de chélates entre l'amine et le fer contenu dans les couches d'oxydes [27, 31, 34, 50]. D'autres, plus récemment, imaginent une réaction en chaîne de type radicalaire [61]. Enfin, la majorité s'accordent sur une possible mise en commun des électrons du doublet non liant de l'azote avec les orbitales non remplies des métaux de transition [13, 14, 30, 32, 33, 55, 60].
— La stabilité de l'ODA en température, évaluée par certains auteurs [56, 70] à environ 450 °C par des analyses ATG et par des essais en autoclave en phase aqueuse, et par d'autres à 325 °C, n'est pas suffisamment discutée et détaillée dans la littérature.
— La concentration en ODA optimale pour favoriser la formation d'un film protecteur ne fait pas non plus l'unanimité [66, 69, 85].

Enfin, il y a une absence quasi-totale d'information concernant certains paramètres clefs :

— La solubilité de l'ODA dans l'eau à température ambiante, qui serait de l'ordre de 1 $mg.kg^{-1}$ d'après Wagner [59] mais aucun autre papier ne donne de valeur chiffrée.
— La CMC de l'ODA qui, même si elle est mentionnée [57], n'a pas été déterminée dans l'eau à température ambiante et son évolution en fonction d'autres paramètres physico-chimiques n'est pas connue.
— Les propriétés du film, notamment son épaisseur, et le lien avec son efficacité.

La caractérisation des films d'ODA et la mise en relation avec leur efficacité inhibitrice apparaît, à travers cette étude bibliographique, comme un point délicat mais essentiel. Les techniques électrochimiques évoquées permettent de caractériser la formation d'un film inhibiteur sur des surfaces métalliques, et sont appropriées pour évaluer ses propriétés anti-corrosion. Toutefois, l'acquisition des courbes courant-tension entraîne la destruction de l'échantillon analysé. La spectroscopie d'impédance électrochimique est, quant à elle, une technique non destructive adaptée pour suivre l'évolution d'un système au cours du temps dans un électrolyte, mais l'interprétation des résultats est délicate. Les spectres d'impédance, découplés en fréquence, mettent en évidence les différents phénomènes entrant en jeu dans le processus de corrosion. Ils peuvent ainsi caractériser la présence ou non d'un film. Récemment, plusieurs auteurs [101–108] ont évalué avec précision l'épaisseur de films d'oxydes par spectroscopie d'impédance couplée à l'utilisation de modèles théoriques. Dans ce travail, nous verrons qu'il est aussi possible d'appliquer cette

méthode pour évaluer l'épaisseur de films d'ODA.

Le manque de connaissances autour du comportement de l'ODA est une entrave majeure à son déploiement sur le parc EDF. Les objectifs de cette thèse sont de contribuer à une meilleure connaissance des propriétés de l'ODA. La démarche expérimentale suivie est détaillée ci-dessous. Dans un premier temps, une méthodologie permettant la caractérisation des films d'ODA *in situ* par SIE sera présentée ; les résultats seront comparés à ceux obtenus par des examens *ex situ*. Dans un second temps, les propriétés inhibitrices de corrosion de l'ODA seront évaluées par les outils électrochimiques présentés dans cette synthèse en fonction de plusieurs conditions de formation du film d'ODA (température, pH, concentration en ODA, conditions hydrodynamiques et nature du substrat). Enfin, nous étudierons dans un dernier chapitre l'efficacité dans le temps de films d'ODA formés dans des conditions variées.

Le prochain chapitre présente les matériaux choisis, les techniques de caractérisation utilisées et les conditions expérimentales fixées au cours de ce travail.

Chapitre III

Matériaux, techniques de caractérisation et conditions expérimentales

Sommaire

III.1 Matériaux **60**
III.1.1 Acier 100C6 60
III.1.2 Acier P275 61
III.1.3 Magnétite électrodéposée 61
III.2 Moyens expérimentaux **62**
III.2.1 Formation des films d'ODA sur électrode tournante en cellule thermostatée 62
III.2.2 Reproduction des conditions thermo-chimiques du circuit secondaire 64
III.3 Milieux d'étude **66**
III.4 Coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA **69**
III.5 Techniques d'analyse de surface **70**
III.5.1 Observations de surface 71
III.5.2 Mesures d'angle de contact 71
III.5.3 Microscopie confocale Raman 72
III.5.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 72
III.6 Techniques électrochimiques **73**
III.6.1 Dispositifs expérimentaux 73
III.6.2 Courbes courant-tension 74
III.6.3 SIE 75

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse afin de répondre à la problématique. Tout d'abord, les matériaux et leurs principales caractéristiques sont introduits. Puis, les protocoles de formation des films d'ODA ainsi que les dispositifs utilisés lors des traitements en conditions de laboratoire ou en conditions secondaires simulées seront présentés. Enfin, les techniques mises en œuvre pour l'étude des films d'ODA seront décrites. Une section sera dédiée à la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

III.1 Matériaux

Au cours de ce travail, plusieurs matériaux ont été étudiés. Le choix s'est tout d'abord porté sur une nuance d'acier faiblement allié (nuance 100C6) disponible immédiatement pour une étude préliminaire sur le comportement de l'ODA dans des conditions variées. Par la suite, la nuance d'acier au carbone (P275), couramment utilisée dans la fabrication de tuyauteries et d'appareils sous pression a été considérée en tant que matériau de référence. Enfin, la magnétite, électrodéposée en couche épaisse sur l'acier P275 a été choisie comme matériau oxydé modèle pour tester l'adsorption de l'ODA sur les oxydes susceptibles de se former en conditions secondaires. Les différentes nuances d'acier et le protocole de formation de la magnétite par électrodéposition sont présentés ci-après.

III.1.1 Acier 100C6

L'acier 100C6 est un acier faiblement allié utilisé pour la fabrication des outils pour le travail à froid, il est résistant à l'usure et à la fatigue mais sensible aux chocs. Sa composition est donnée dans le Tableau III.1. La microstructure, révélée après attaque au nital (eau + 4 % HNO_3) (cf. Figure III.1.a), met en évidence une phase martensitique et une population dense de carbures de chrome (points blancs).

Tableau III.1 – Composition chimique de l'acier 100C6 en % massique (ISO 683-17).

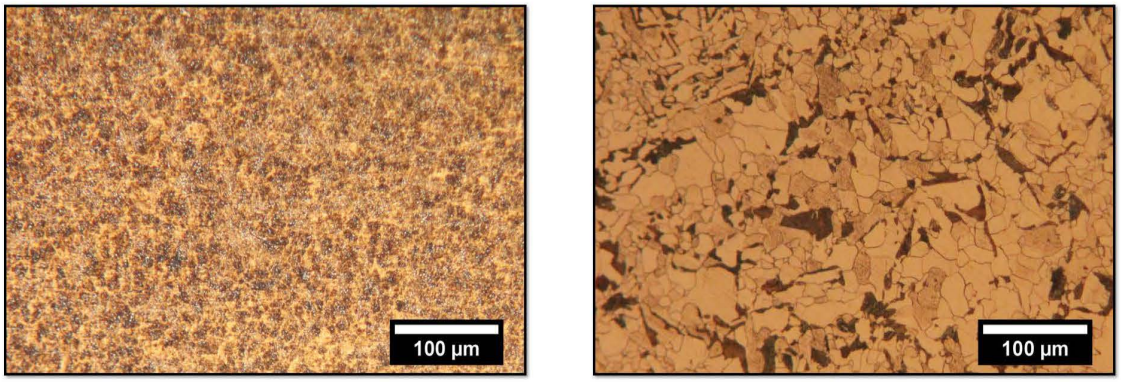
Élément	C	Cr	Mn	Si	Cu	P	S	Fe
Teneur (wt %)	1	1,6	0,45	0,35	0,30	0,025	0,015	Bal.

III.1.2 Acier P275

L'acier P275 est constitué d'une phase ferrito-perlitique, révélée par une attaque au nital et montrée sur la Figure III.1.b. Les zones claires correspondent à la phase α (ferrite) et les zones foncées correspondent à la perlite. La composition de l'acier est donnée dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 – Composition chimique de l'acier P275 en % massique (EN-10028-3).

Élément	C	Cr	Mn	Si	Cu	Ni	Mo	Fe
Teneur (wt %)	0,16	0,3	0,5-1,5	0,4	0,3	0,5	0,08	Bal.



(a) (b)

Figure III.1 – Micrographies optiques après attaque au nital de : (a) la surface de l'acier 100C6 et de : (b) la surface de l'acier P275.

III.1.3 Magnétite électrodéposée

Les couches de magnétite ont été formées par électrodéposition à la surface de l'acier au carbone P275 selon le protocole décrit par Goujon *et al.* dans le cas de superalliages base nickel [18].

Une solution basique de sulfate de fer(III) est préparée de la façon suivante : 1,3 g de sulfate de fer(III) sont dissous dans 7,5 mL d'une solution de triéthanolamine (TEA) concentrée à 1 mol.L^{-1}. Le mélange résultant est de couleur rouge foncée. Cette solution est ensuite diluée dans 25 mL d'eau distillée (18,2 MΩ.cm). Enfin, ce mélange est versé dans 42,5 mL d'eau distillée chauffée à 80 °C et contenant 6,0 g de NaOH ($pH_{25\ ^\circ C} = 12{,}5$). Les dépôts ont été réalisés à partir de solutions fraîchement préparées.

Des études précédentes réalisées par voltammétrie cyclique [109, 110] ont montrées que la réduction du complexe Fe(III)-TEA est un processus à un électron dans lequel le complexe Fe(III)-TEA est réduit en un complexe Fe(II)-TEA selon l'équation suivante [18] :

$$Fe(OH)_4TEA_2^- + e^- \rightleftharpoons Fe(TEA)_2^{2+} + 4OH^- \quad \text{(III.1)}$$

La réaction entre le complexe Fe(III)-TEA et le complexe Fe(II)-TEA produit de la magnétite d'après l'équation ci-dessous :

$$2Fe(OH)_4TEA_2^- + Fe(TEA)_2^{2+} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 6TEA + 4H_2O \quad \text{(III.2)}$$

L'acier au carbone P275 a d'abord été poli mécaniquement au grade 1200, puis nettoyé aux ultrasons dans l'éthanol, rincé à l'eau milli-Q et séché. Le dépôt de magnétite a été réalisé à 80 °C dans une cellule électrochimique à trois électrodes schématisée sur la Figure III.7. L'électrode de travail était un barreau cylindrique d'acier de diamètre 1 cm^2 entouré d'une gaine isolante (Figure III.3.a). L'électrode de référence était une électrode au calomel saturé de type Red Rod® (+0,141 V vs. ENH à 80 °C). La contre-électrode était une grille de platine de grande surface. Le dépôt a été réalisé en appliquant une surtension de
-1,1 V vs. ENH pendant 30 min (la surtension préconisée dans le protocole de Goujon *et al.* [18] de -1,05 V vs. ENH n'a pas permis de former la magnétite sur l'acier au carbone). Le milieu était homogénéisé à l'aide d'un barreau magnétique car le complexe Fe(III)-TEA avait tendance à décanter au fond de la cellule.

III.2 Moyens expérimentaux

III.2.1 Formation des films d'ODA sur électrode tournante en cellule thermostatée

La première étape de ce travail était de mettre au point un protocole de formation des films d'ODA à la surface d'échantillons en conditions de laboratoire. Les dépôts d'ODA ont été réalisés via une cellule en verre pyrex thermostatée à double paroi d'une contenance de 250 mL, schématisée sur la Figure III.2. Un barreau cylindrique d'acier au carbone, dont la section transverse est un disque de surface 1 cm^2 et entouré d'une gaine isolante (Figure III.3.a), est relié à un axe rotatif. Une telle géométrie prend communément le nom d'électrode à disque tournant (EDT). La vitesse de rotation (Ω) est réglable de 0 à 10 000 tr/min. L'électrode est immergée dans la solution aérée contenant l'inhibiteur. La vitesse de rotation de l'EDT expulse le fluide à la surface du disque vers l'extérieur, via la force

centrifuge en particulier. Le fluide à la surface du disque est alors renouvelé par un flux normal de la solution vers le disque, schématisé sur la Figure III.3.b [93]. Ce dispositif permet donc de maintenir un apport constant en inhibiteur à la surface de l'acier pendant l'étape de dépôt, ce qui facilite la formation de films d'ODA et la couverture homogène de la surface. Pour chaque essai, les électrodes ont été polies sous eau à l'aide de papier SiC jusqu'au grade 4000 (5 µm) puis rincées à l'éthanol et séchées sous air chaud. Le Tableau V.3 récapitule les conditions de formation des films d'ODA sur l'EDT.

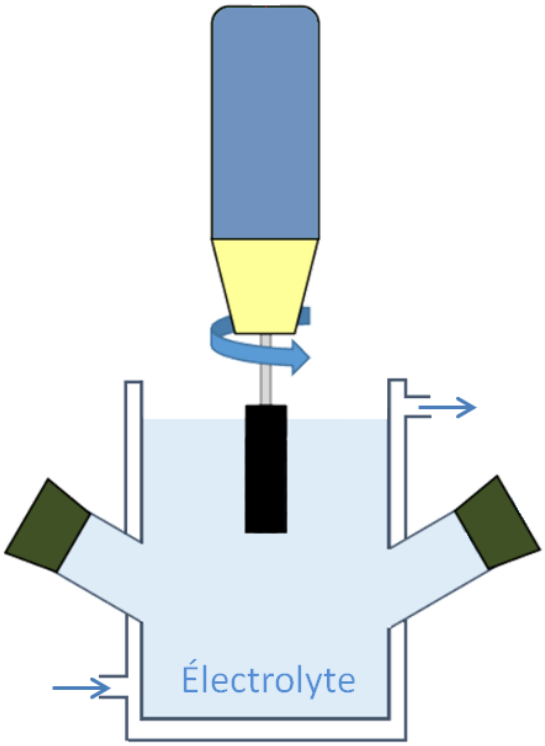
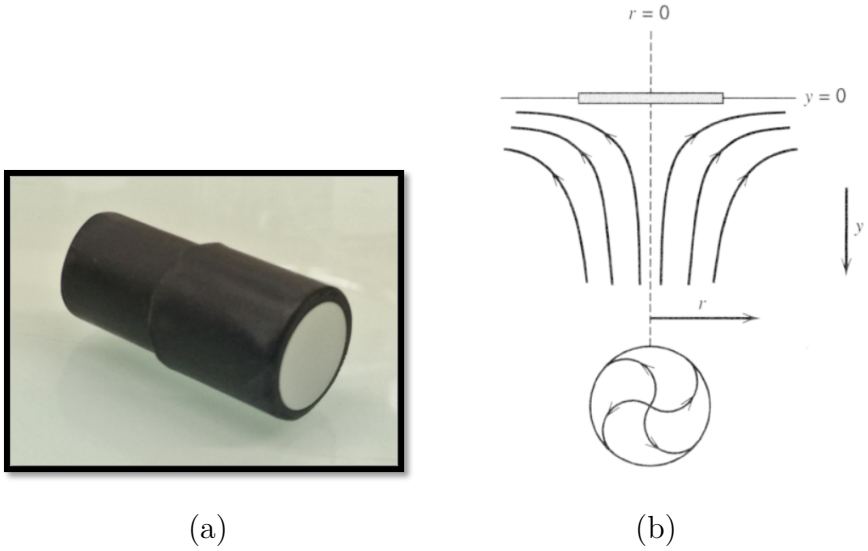


Figure III.2 – Schéma du montage utilisé pour réaliser les dépôts d'ODA sur une électrode à disque tournant (EDT).

L'utilisation d'une cellule thermostatée est adaptée du fait de son double emploi lors de l'étape de formation du film et pour sa caractérisation à l'aide des techniques électrochimiques. Toutefois, pour de longues durées d'essai, une température maximum de 80 °C n'a pas été dépassée. Par ailleurs, les conditions hydrodynamiques avec l'EDT ne peuvent être étudiées que dans des conditions laminaires et il est difficile de réaliser des expériences en milieu désaéré avec ce type de montage.



(a) (b)

Figure III.3 – (a) - Photographie d'une électrode à disque tournant (EDT) en acier au carbone. (b) - Schéma du flux hydrodynamique imposé par la rotation du disque en solution [93].

III.2.2 Reproduction des conditions thermo-chimiques du circuit secondaire

Les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire ont été reproduites via un autoclave de type Parr®, d'une contenance de 450 mL. L'ensemble des éléments constitutifs de l'autoclave est décrit sur la Figure III.4. Cet autoclave est en titane pur de grade 4 et supporte jusqu'à 100 bar de pression et une température de 300 °C. Pour des raisons de sécurité, la soupape d'éclatement est tarée à 80 bar et la température maximale d'essai limitée à 280 °C.

L'autoclave est muni d'un dispositif d'agitation magnétique. Ce dernier entraîne en rotation une tige en titane plongeant dans l'autoclave. Pour les besoins de cette étude, un panier en titane, servant à accueillir les échantillons en acier au carbone, est fixé sur la tige. Une vue schématisée de l'intérieur de l'autoclave est donnée sur la Figure III.5.a. Une ligne de prélèvement, en série avec un réfrigérant, permet de soutirer le liquide présent dans l'autoclave pendant un essai. Une ligne d'injection, en prise directe dans l'autoclave, permet de faire des ajouts de faibles volumes de solution dans l'autoclave par le biais d'une pompe HPLC. La mesure *in situ* de la température par un thermocouple relié à une console électronique permet un ajustement de ± 1 °C. Par mesure de sécurité, les essais n'ont pas été réalisés en autoclave plein. De ce fait, un ciel gazeux est toujours présent.

L'acier au carbone P275 a été utilisé pour ces essais. Des plaquettes percées (ø = 4 mm) de différentes géométries (20 x 20 x 2 mm, 30 x 20 x 2 mm, 50 x 20 x 2 mm) ont été usinées. Elles ont ensuite été polies sous eau à l'aide de papier SiC sur les deux faces et les quatre tranches jusqu'au grade 800 ($R_a \leq 0{,}4$ µm), rincées à l'éthanol et séchées sous air chaud. Cette gamme de polissage a été choisie de manière à reproduire une rugosité proche de celle des matériaux utilisés en centrale à l'état de réception. La géométrie des échantillons en acier au carbone pour les essais en autoclave est imposée par deux choses :

— Les contraintes liées au dispositif. En effet, il est nécessaire d'installer les échantillons dans le panier. Ce dernier, entraîné en rotation permet d'agiter le milieu et de renouveler la solution à la surface des échantillons pendant les traitements. Une vue de dessus du panier accueillant trois plaquettes est schématisée sur la Figure III.5.b.
— Les contraintes liées à l'analyse des échantillons après traitement par les techniques électrochimiques et la géométrie de la cellule utilisée représentée sur la Figure III.8.

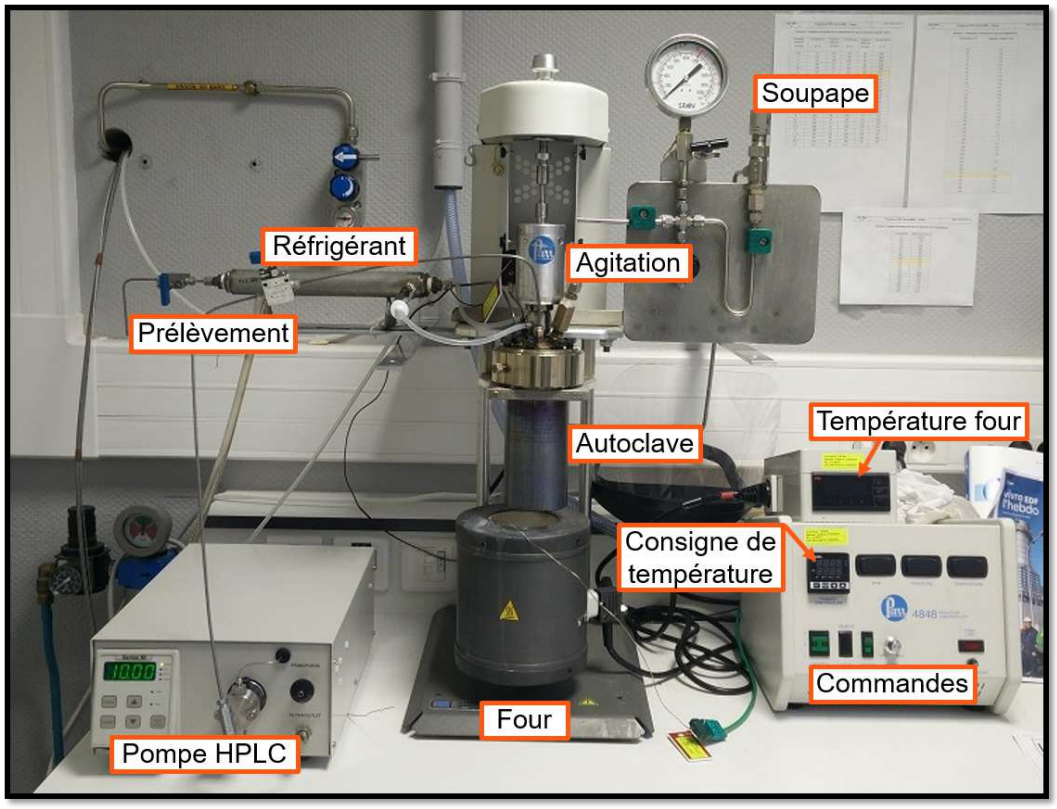
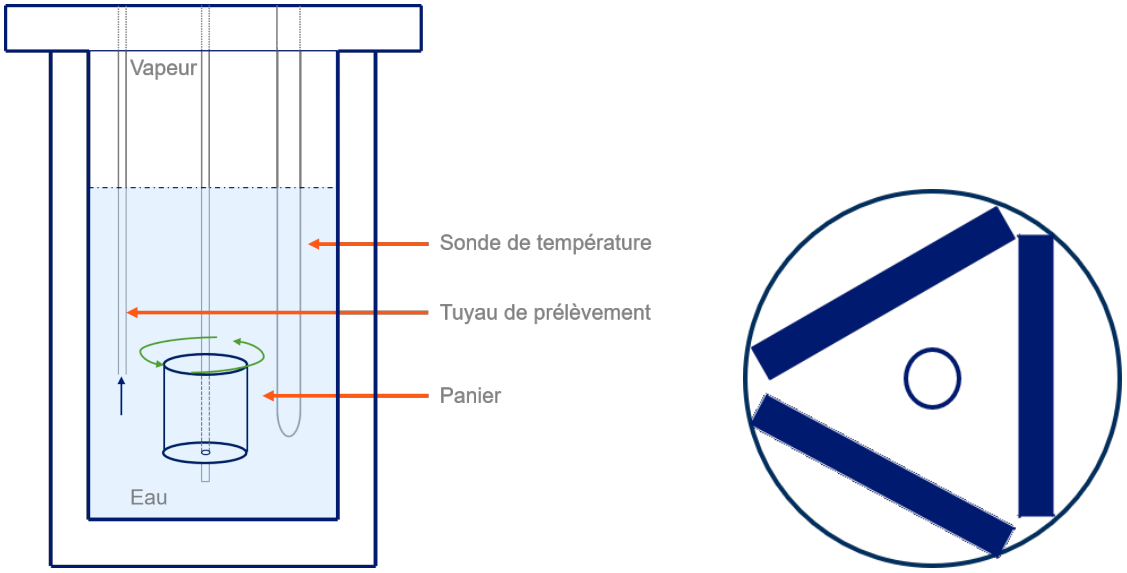


Figure III.4 – Photographie du dispositif expérimental de réalisation des dépôts d'ODA à chaud dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire.



(a) (b)

Figure III.5 – (a) Schéma de l'intérieur de l'autoclave. (b) Schéma de la vue de dessus du panier avec les échantillons en acier au carbone.

III.3 Milieux d'étude

Le comportement de l'ODA a été étudié dans des milieux variés, allant de la température ambiante et pression atmosphérique, à des conditions thermo-chimiques représentatives du circuit secondaire. L'ODA n'a pas été utilisée sous forme pure mais sous la forme d'une émulsion aqueuse d'amines filmantes : l'ODACON®. Cette émulsion commerciale, dont la composition est soumise au secret industriel contient une grande majorité d'ODA mais également de l'hexacécylamine (HDA) et de la tétradécylamine (TDA) en faible quantité.

En cellule thermostatée, la souplesse du dispositif expérimental a permis de multiplier les essais et d'étudier l'influence de la température, du $pH_{25\,^\circ C}$, des conditions hydrodynamiques par le biais de la vitesse de rotation de l'EDT, de la concentration en ODA et du temps sur l'efficacité des films. Tous les essais ont été réalisés en milieu aéré.

La caractérisation des films par les techniques électrochimiques a été effectuée dans la même solution que celle utilisée pour les dépôts (présence d'ODA dans la solution) pour limiter les phénomènes de désorption. Un électrolyte support a été ajouté (10^{-3} M de Na_2SO_4) afin de diminuer la chute ohmique et faciliter les mesures électrochimiques. Ce sel a été choisi pour sa faible agressivité vis-à-vis de l'acier au carbone. En effet, il ne

contient pas de chlorure donc ne favorise pas les phénomènes de corrosion par piqûre.

En autoclave, les essais ont été réalisés à 120 °C, 220 °C et 275 °C. Pour les essais à 120 °C et 220 °C, les coupons en acier au carbone ont été immergés en phase liquide. Pour les essais à 275 °C, les coupons ont été placés côté vapeur afin d'être représentatifs de l'environnement des matériaux du circuit secondaire à cette température situé dans la partie supérieure des GVs. Les solutions ont été préparées avec de l'eau milli-Q conditionnée à $pH_{25\,^\circ C}$ égal à 9,6 - 9,8 par de l'ammoniaque (1 $mg.kg^{-1}$) et de l'éthanolamine (3 $mg.kg^{-1}$). Avant chaque essai, les solutions ont été désaérées par bullage d'azote pendant 10 minutes. Pour finir, de l'hydrazine a été ajoutée en excès (1 $mg.kg^{-1}$) afin de consommer la totalité de l'oxygène restant. La concentration en hydrazine est volontairement ajoutée en excès par rapport aux 75 $\mu g.kg^{-1}$ prévues par les spécifications du milieu secondaire. En effet, le milieu n'étant pas renouvelé, la surconcentration en hydrazine n'est pas préjudiciable pour la représentativité du milieu car l'excès se décompose dès la montée en température [12]. La concentration en ODA pour les essais en autoclave a été fixée à environ 2 $mg.kg^{-1}$ dans le but de se rapprocher des concentrations visées sur site.

Les solutions ajoutées lors des essais via la pompe HPLC ont été conditionnées avec 8 $mg.kg^{-1}$ d'hydrazine (autant que d'oxygène dissous dans l'eau à température ambiante), ceci pour éviter de polluer les essais en cours avec de l'oxygène.

Enfin, le dosage des amines filmantes a été effectué via un protocole propriétaire par spectrophotométrie UV/Vis [111]. Les trois amines filmantes présentes dans l'ODACON® (ODA, HDA et TDA) sont dosées en même temps par ce protocole.

La matrice d'essai, présentée dans le Tableau V.3, récapitule les conditions de déposition de l'ODA en autoclave. Celles-ci ont été fixées selon les contraintes du dispositif utilisé.

Tableau III.3 – Récapitulatif des conditions de formation des films d'ODA testées en fonction du dispositif choisi.

Dispositif	Électrode à disque tournant (EDT)							Autoclave			
Milieu	**Aéré**							Désaéré			
Température (°C)	25	60	**80**					120	220		275
$pH_{25\ °C}$	10	10	7 8 9	**10**			11	9,6 - 9,8	9,6 - 9,8		9,6 - 9,8
[ODA] ($mg.kg^{-1}$)	100	100	100	0 10 25 50	**100**		100	0 2	0 2	25	0 2
Ω (rpm)	500	500	500	500	0 250 **500** 1000 2000 3000 4000		500	100	100	100	100
Temps (h)	**0,5**							168	2 24 168	2	2 24
Substrat	P275 100C6			P275 100C6 Magnétite électrodéposée				P275			

* **En gras :** les conditions optimisées pour la formation des films d'ODA sur électrode à disque tournant.

III.4 Coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA

Comme un ciel gazeux était présent dans l'autoclave pendant les traitements, il a été nécessaire de déterminer le coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA ($K_d^*(ODA)$), ceci afin de déterminer la quantité d'ODA à ajouter en fonction de la température d'essai pour fixer une concentration en ODA en phase liquide de l'ordre de 2 $mg.kg^{-1}$. Une série de tests préliminaires a été réalisée et les résultats ont été comparés à ceux de la littérature.

Le protocole suivi pour déterminer le $K_d^*(ODA)$ est le suivant :

— Préparation d'une solution concentrée d'ODA à 50 $mg.kg^{-1}$;

— Dosage de l'ODA dans la phase liquide dès la température d'essai atteinte (1 h de chauffe environ) ;

— Déduction de la concentration en ODA dans la phase vapeur et calcul du $K_d^*(ODA)$ par la relation (III.3).

$$K_d^*(ODA) = \frac{[ODA]_{vapeur}}{[ODA]_{liquide}} \tag{III.3}$$

L'hypothèse d'une déposition négligeable de l'ODA sur les parois de l'autoclave est admise pour le calcul du $K_d^*(ODA)$. En effet, en considérant l'espace occupé par une molécule d'ODA égal à 20 $Å^2$ [112], 0,72 µg d'ODA ont été déterminés suffisant pour couvrir, par une monocouche, la surface interne de l'autoclave (320 cm^2). Cette quantité est négligeable comparée à la masse d'ODA injectée pour fixer une concentration initiale dans la solution de 50 $mg.kg^{-1}$ (12,5 mg), même dans le cas de la formation de multicouches. On peut donc supposer que les variations de concentrations mesurées seront liées au passage de l'ODA en phase vapeur et non à l'adsorption de cette dernière sur les parois de l'autoclave. Par ailleurs, la dégradation thermique de l'ODA est minimisée car le prélèvement pour le dosage est effectué dès la température d'essai atteinte.

Les $K_d^*(ODA)$ déterminés expérimentalement sont visibles sur la Figure III.6 et comparés avec les données de la littérature. Comme on peut le voir, les valeurs expérimentales sont proches de celles issues de la littérature, particulièrement à 220 °C. Les coefficients déterminés à 120 °C et 275 °C, même s'ils suivent une tendance similaire, s'éloignent de la littérature. Il est donc préférable d'utiliser les valeurs des $K_d^*(ODA)$ déterminées au cas par cas pour chaque température afin de prédire la concentration en ODA dans les différentes phases.

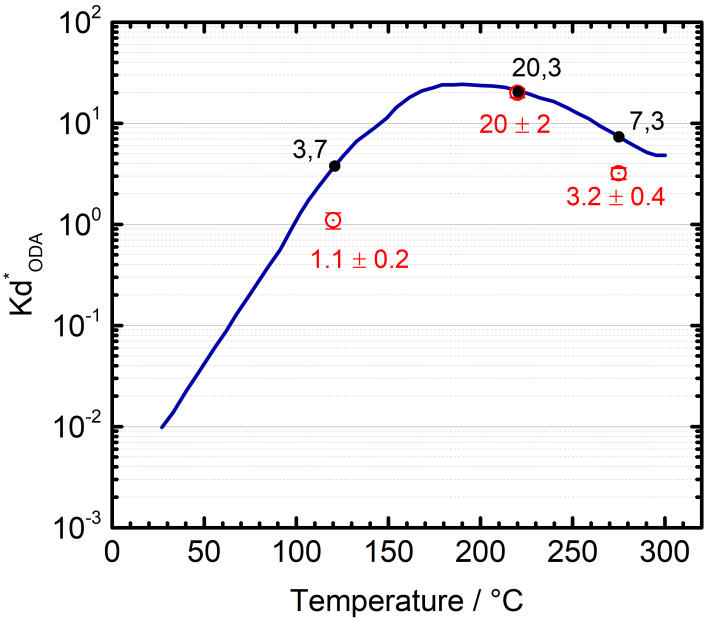


Figure III.6 – Coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA en fonction de la température (en rouge les résultats expérimentaux, en bleu Ramminger *et al.* [84]). L'incertitude sur les valeurs expérimentales est due au protocole de dosage de l'ODA.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la différence entre les valeurs compilés par Ramminger *et al.* [84] et les valeurs expérimentales. La première est que la courbe de Ramminger *et al.* [84] a été obtenue par une extrapolation approximative entre les données issues d'études concernant l'ODA et la dodécylamine (DDA) (voir Figure II.11). La deuxième est que le conditionnement chimique aurait une influence sur le coefficient de partage apparent de l'ODA (amines de conditionnement, hydrazine etc...). Une troisième hypothèse est que la formation de micelles en solution pour de fortes concentrations en ODA influerait sur la détermination du coefficient de partage en concentrant l'ODA en phase liquide, les micelles étant peu volatiles. D'autre part, un effet de la température sur la dégradation de l'ODA n'est pas exclu mais celui-ci a été minimisé en dosant l'ODA le plus tôt possible une fois la température d'essai atteinte. Enfin, la question de la sélectivité de la méthode de dosage de l'ODA par spectrophotométrie UV/Vis par rapport aux autres AF présentes (HDA et TDA) ainsi que d'éventuels produits de dégradation se pose.

III.5 Techniques d'analyse de surface

Les films d'ODA ont été caractérisés par des techniques d'analyse de surface. Ces dernières ont été choisies compte-tenu des contraintes liées au film (très faible épaisseur et

nature organique) et en fonction de l'information recherchée : épaisseur, nature chimique et conformation des chaînes. Le paragraphe qui suit décrit brièvement les techniques utilisées et les conditions d'analyses pour chacune des techniques.

III.5.1 Observations de surface

Les observations de surfaces ont été réalisées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage.

III.5.1.1 Microscopie optique

Deux types de dispositifs ont été utilisés pour les observations à faible grossissement :

— Une loupe binoculaire Zeiss Stemi 2000 C, couplée à un appareil photo numérique Canon EOS 500 D.

— Un microscope optique Nikon MA-200 a été utilisé pour les observations métallographiques sur les aciers nus ainsi que pour l'observation des surfaces après traitement avec l'ODA.

III.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un appareil ZEISS Sigma couplé à un détecteur EDS Oxford X-Max a été utilisé pour l'observation des échantillons avant et après traitement avec l'ODA avec une tension d'accélération de 10 kV.

III.5.2 Mesures d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact viennent en complément des observations de surface et des mesures électrochimiques. Elle permettent, dans certains cas, d'identifier la présence d'un film inhibiteur à travers l'évolution du caractère hydrophobe de la surface traitée. Les mesures ont été effectuées à température ambiante par le biais de deux dispositifs :

— Un appareil Digidrop Contact Angle Meter de la marque GBX Scientific instruments.

— Un appareil Mobile Surface Analyzer de la marque Krüss.

Des gouttes d'environ 2 µL ont été déposées à la surface des échantillons. La mesure de l'angle de contact a été effectuée 60 s après le dépôt de la goutte. Afin d'évaluer l'homogénéité des surfaces analysées, 20 mesures sont réalisées à différents endroits de la surface.

III.5.3 Microscopie confocale Raman

Les analyses par microscopie confocale Raman ont été effectuées via un microscope Horiba Yvon Jobin Labram HR-800. Le laser utilisé était un laser vert de type diode Argon 100 mW, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. La taille du faisceau laser était de 800 nm et son angle d'incidence égal à 90°. Avant chaque acquisition, le microscope a été calibré par un test de calibration du réseau, un test laser, un test de position sur wafer de silicium, un test de confocalité et enfin un test de sensibilité. Les conditions d'acquisition des spectres ont été optimisées en fonction du matériau analysé. Le traitement des données a été effectué via le logiciel Labspec 5.

III.5.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les échantillons analysés étaient des disques de 2 mm d'épaisseur prélevés sur le barreau cylindrique d'acier au carbone P275. Les disques ont été polis jusqu'au grade 4000, dégraissés aux ultrasons dans l'éthanol, rincés à l'eau milli-Q puis séchés sous air chaud. Ils ont ensuite été collés sur une tige support vissée à l'axe de rotation de l'électrode à disque tournant. Après 30 min de traitement dans les conditions de dépôt optimisées données dans le Tableau V.3, les disques ont été décollés et séchés pour être directement introduits dans la chambre d'analyse.

La composition chimique des films formés sur l'acier au carbone P275 a été déterminée par XPS en utilisant un spectromètre K Alpha Thermo Scientific™. Les signaux détectés se présentent sous la forme d'un spectre d'intensité des photoélectrons (en coups par seconde) en fonction de l'énergie cinétique correspondante sur un axe inversé. L'adsorption des composés organiques a été suivie à l'aide des signaux caractéristiques des éléments présents dans l'inhibiteur : N 1s et C 1s. Le signal du métal et son état d'oxydation ont été suivis à l'aide du signal du fer : Fe 2p3/2 et de l'oxygène O 1s. L'énergie de liaison des différents pics a été corrigée des effets de charge par rapport au signal du carbone : C 1s (284,9 ± 0,1 eV). Les échantillons ont été irradiés avec la raie K_α de l'aluminium dont l'énergie est $h\nu = 1486{,}6$ eV. La taille du faisceau est d'environ 0,25 mm^2 et son angle d'incidence est égal à 90° pour tous les échantillons analysés. L'acquisition des spectres et leur traitement ont été réalisés à l'aide du logiciel Avantage.

III.6 Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques, introduites au chapitre précédent, sont des outils de choix pour l'étude des inhibiteurs de corrosion.

III.6.1 Dispositifs expérimentaux

Deux types de cellules ont été utilisées :

— L'analyse des films formés sur électrode à disque tournant a été réalisée dans la cellule présentée sur la Figure III.2 et à laquelle ont été ajoutées une électrode de référence au sulfate mercureux saturé en K_2SO_4 (ESS) (E = +0,651 V/ENH), choisie conformément au milieu d'étude riche en sulfate de sodium et une contre-électrode, grille de platine de grande surface comme le montre la Figure III.7. L'électrode de travail était l'EDT.

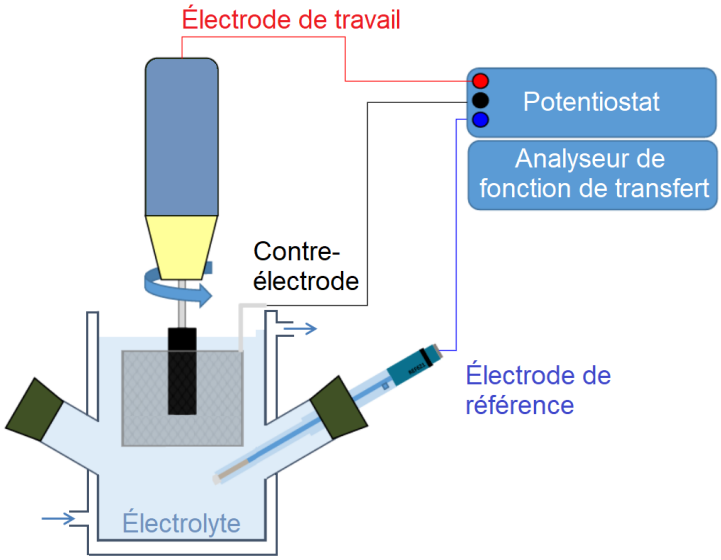


Figure III.7 – Schéma du montage utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques avec l'électrode à disque tournant (EDT).

— Dans le cas des traitements en autoclave sur les plaquettes en acier au carbone, une cellule électrochimique Bio-Logic®, représentée sur la Figure III.8, a été utilisée. La plaquette traitée a été positionnée contre un joint torique (ø = 1,13 cm, soit une surface de 1 cm^2) et un plot en cuivre. La face côté plot a été préalablement polie afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le plot en cuivre. L'installation d'un échantillon sur cette cellule implique donc la dégradation de

la face analysée (pression contre le joint torique) et la destruction de la face opposée. L'électrode de référence utilisée était au sulfate mercureux saturé et la contre-électrode était une grille de platine. Avec cette cellule, des dispersions étaient parfois observées sur les diagrammes d'impédance pour des fréquences inférieures à 10 mHz. Cela est probablement dû au fait que les mesures électrochimiques étaient réalisées en milieu statique.

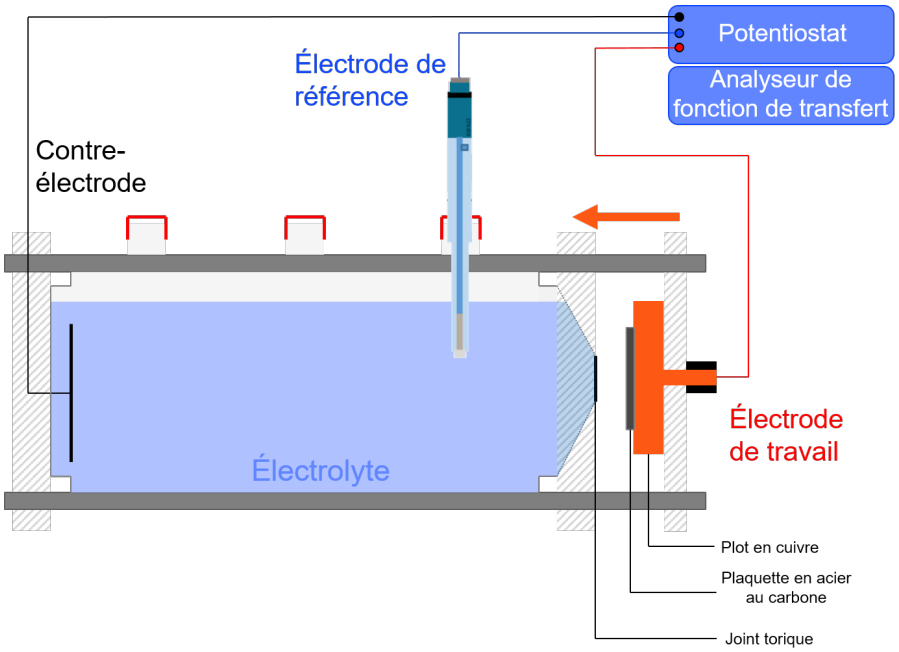


Figure III.8 – Schéma de la cellule Bio-Logic® utilisée pour réaliser les mesures électrochimiques sur les plaquettes en acier au carbone.

Dans les deux cas, les trois électrodes étaient connectées à un potentiostat/galvanostat Solartron 1287 relié à un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250.

III.6.2 Courbes courant-tension

Les courbes courant-tension ont été obtenues dans une gamme de potentiel comprise entre -0,3 V et +1 V par rapport à E_{corr}. Le balayage a été effectué du domaine cathodique vers le domaine anodique à une vitesse de 10 $mV.min^{-1}$. Des mesures préalables ont montré que le sens de balayage n'avait pas d'effet sur les résultats.

III.6.3 SIE

Les mesures d'impédance ont été réalisées à E_{corr} en régulation potentiostatique sur une gamme de fréquence comprise entre 65 kHz et 10 mHz (voire 1 mHz quand cela était possible) avec 8 points par décade. Une perturbation sinusoïdale de 15 mV_{RMS} a été appliquée. Les points à haute fréquence au-delà de 6,5 kHz étaient, dans la plupart des cas, entachés d'erreur à cause de la géométrie à disque de l'électrode et de l'impédance de l'électrode de référence [113]. Les conditions de linéarité, telles que définies par les relations de Kramers-Krönig, ont été vérifiées suivant la méthode proposée par Boukamp *et al.* [114] en utilisant le logiciel Lin-KK [115]. Pour chaque condition, au moins deux séries de mesures ont été réalisées afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats. L'ajustement des diagrammes expérimentaux a été réalisé avec le logiciel non commercial Simad fourni par le laboratoire LISE à Paris.

Chapitre IV

Caractérisation des films d'ODA

Sommaire

IV.1 Caractérisation des films d'ODA par les techniques d'analyse de surface . **79**
IV.1.1 Morphologie et hydrophobie des surfaces filmées 79
IV.1.2 Caractérisation chimique et détermination de l'épaisseur du film d'ODA 81
IV.2 Caractérisation du film d'ODA par l'analyse des données d'impédance . . **87**
IV.2.1 Analyse graphique des diagrammes d'impédance avant et après traitement à l'ODA 87
IV.2.2 Ajustement par le modèle en loi de puissance 92
IV.2.3 Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion 94
IV.3 Conclusions **96**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des films d'ODA. Il était indispensable pour ce travail de caractériser les films d'ODA formés à la surface des différents substrats étudiés. Ceci afin de faire le lien entre les caractéristiques physiques du film (son épaisseur notamment) et ses propriétés inhibitrices de corrosion.

Le film d'ODA a été formé sur un acier au carbone et sur un acier faiblement allié (nuance P275 et 100C6, respectivement) dans des conditions optimisées récapitulées dans le Tableau IV.1. Ces conditions de dépôt permettent de former un film d'ODA couvrant à la surface de l'acier au carbone en un temps limité et avec une bonne reproductibilité. Le film formé est dans un premier temps caractérisé par des techniques

Tableau IV.1 – Paramètres de déposition optimisés pour la formation des films d'ODA à basse température.

Temps (min)	30
Température (°C)	80
$pH_{25\ °C}$	10
vitesse de rotation (rpm)	500
[ODA] ($mg.kg^{-1}$)	100

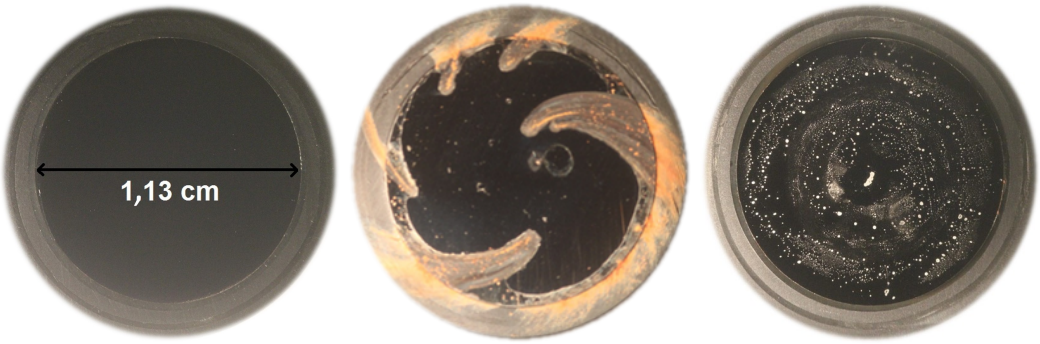
d'analyse de surface afin notamment de statuer sur son homogénéité et son épaisseur. Dans un second temps, les données issues des mesures de SIE sont exploitées et ajustées par le modèle en loi de puissance afin d'extraire les paramètres physiques du film (épaisseur et permittivité). Les résultats, obtenus conjointement par les techniques d'analyse de surface et la SIE sont comparés et discutés afin de conclure sur la validité de l'utilisation des méthodes électrochimiques pour la caractérisation des films d'ODA. Les résultats présentés dans ce chapitre ont donné lieu à une publication [116].

IV.1 Caractérisation des films d'ODA par les techniques d'analyse de surface

La caractérisation des films d'ODA formés dans les conditions optimisées est effectuée par des observations de surface et des mesures d'angle de contact. Ces dernières permettent de caractériser l'hydrophobie de la surface de l'acier, fortement influencée par l'adsorption du film organique. Puis, des analyses de surface sont réalisées pour confirmer, d'une part, la présence du film à une échelle locale, et d'autre part, pour déterminer son épaisseur.

IV.1.1 Morphologie et hydrophobie des surfaces filmées

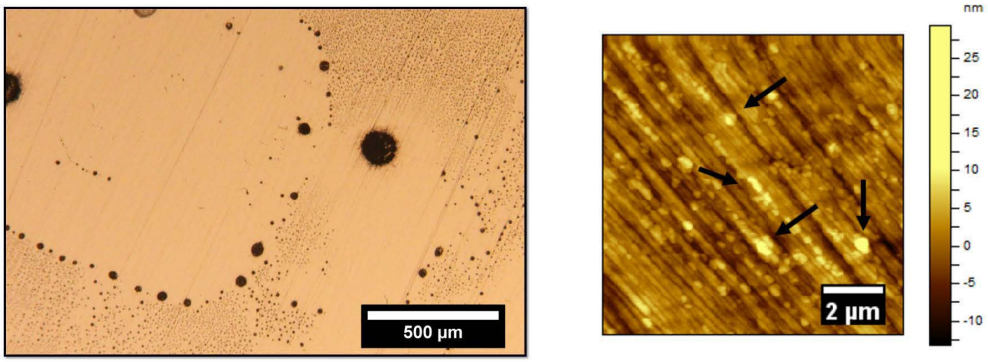
La Figure IV.1 présente, en vue de face, l'électrode de travail en acier au carbone avant traitement, après 30 min dans l'électrolyte conditionné à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, chauffé à 80 °C sans ODA et après 30 min dans les mêmes conditions avec 100 $mg.kg^{-1}$ d'ODA.



(a) (b) (c)

Figure IV.1 – Observations de la surface de l'électrode de travail : (a) avant traitement, (b) après traitement à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$ sans ODA et (c) après traitement à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le Tableau IV.1.

Sans ODA (Figure IV.1.b), le développement de produits de corrosion est visible sous forme de spirales hydrodynamiques due à la rotation de l'électrode dans la solution [117]. Après le même traitement effectué en présence d'ODA (Figure IV.1.c), l'acier au carbone n'est pas corrodé mais recouvert de petits amas. La répartition de ces amas, visible à plus fort grossissement (Figure IV.2), semble aléatoire. Leur taille peut aller de quelques dizaines de micromètres, comme l'illustre la micrographie Figure IV.2.a, à quelques centaines de nanomètres d'après les observations par AFM (Figure IV.2.b).



(a) (b)

Figure IV.2 – (a) Grossissement au microscope optique des amas visualisés sur la Figure IV.1.c. (b) Image AFM *ex situ* de la surface de l'acier au carbone après traitement l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1.

La Figure IV.3 visualise les mesures d'angle de contact effectuées sur la surface de l'acier au carbone nu (après polissage jusqu'au grade 4000) et après traitement à l'ODA. Les résultats révèlent un caractère hydrophile pour l'acier nu (Figure IV.3.a) de la surface avec un angle de contact de 39° ± 5° . L'écart-type est dû à l'étalement non uniforme de la goutte sur la surface. Après traitement à l'ODA (Figure IV.3.b), l'angle de contact est légèrement supérieur à 90° ce qui répond au critère d'une surface hydrophobe. La surface traitée, inhomogène du point de vue de sa morphologie avec la présence d'amas plus ou moins gros sur la surface, montre un caractère hydrophobe constant le long de la surface. Ces résultats indiqueraient la présence d'ODA à la surface de l'acier.

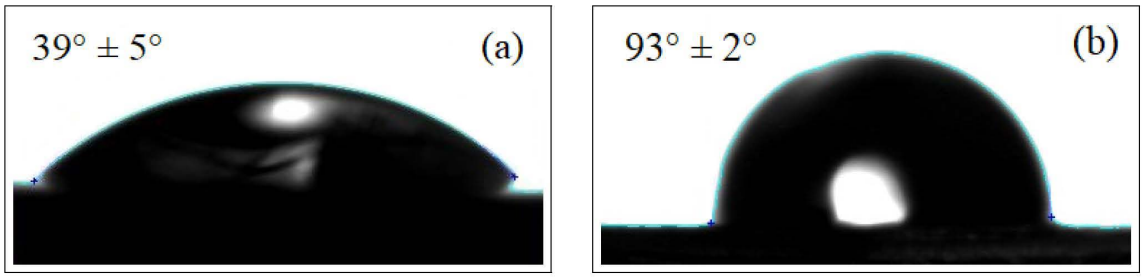


Figure IV.3 – Évaluation du caractère hydrophobe de la surface par des mesures d'angle de contact : (a) avant et (b) après traitement à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1.

Une surface est considérée hydrophobe lorsque l'angle de contact entre la surface et la goutte d'eau est supérieur à 90°, et super-hydrophobe lorsque l'angle dépasse 150°.

Cette première caractérisation permet de mettre en évidence rapidement la modification de la surface de l'acier au carbone après traitement à l'ODA dans des conditions de dépôt optimisées. La présence d'un film fin et protecteur à la surface de l'acier traité n'est pas confirmée à ce stade par ces techniques. L'invariance de l'hydrophobie après traitement à l'ODA suggère que de l'ODA recouvre uniformément la surface de l'acier au carbone. Toutefois, des analyses à une échelle plus locale sont nécessaires afin de confirmer la présence d'un film et de déterminer son homogénéité et son épaisseur.

IV.1.2 Caractérisation chimique et détermination de l'épaisseur du film d'ODA

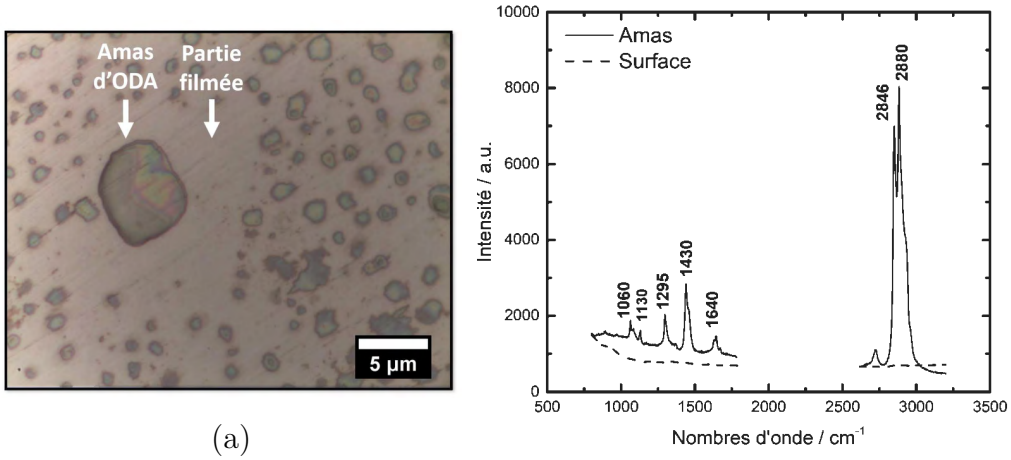
Les observations de surface et les mesures d'angle de contact ont mis en évidence la modification de la surface de l'acier au carbone après traitement à l'ODA dans des conditions de dépôt optimisées. Cette partie complète les connaissances sur le film par des analyses de surface plus poussées, ceci dans le but notamment de confirmer la nature chimique du film et des amas, de tester son homogénéité et de déterminer son épaisseur.

IV.1.2.1 Microscopie confocale Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées afin de confirmer la présence d'ODA sur toute la surface de l'acier au carbone traité dans les conditions de dépôt optimisées. La zone analysée, visible sur la Figure IV.4.a, montre la présence d'agglomérats et de parties plus homogènes supposées recouvertes d'un film mince d'ODA. L'absence d'amas autour des gros amas ($\geq$ 5 µm) pourrait être expliquée par un phénomène de coalescence des petits amas ($\leq$ 1 µm). La question est de savoir si ces zones entourant les amas sont recouvertes d'ODA. Pour répondre à cette question, des analyses des amas et des zones limitrophes ont été réalisées par spectroscopie Raman.

La Figure IV.4.b présente les spectres Raman obtenus en focalisant le laser sur un amas d'une part, et sur une "partie filmée" d'autre part. Le spectre Raman correspondant aux amas d'ODA est similaire à de précédents résultats de la littérature concernant des films d'ODA formés sur argent et analysés par spectroscopie Raman exaltée de surface [118] et conforme aux systèmes à longues chaînes alkyles [119]. Les bandes de vibration à 1060 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} sont caractéristiques de modes d'élongations symétriques et asymétriques de liaisons C-C en conformation *trans*. La bande de vibration à 1295 cm^{-1} est liée à la présence de modes de torsion des groupements méthylènes. La bande de vibration à 1430 cm^{-1} est due, quant à elle, aux modes de cisaillements des CH_2. La bande à

1640 cm^{-1} est caractéristique des liaisons N-H des amines primaires. Enfin, les deux bandes de vibration à 2846 cm^{-1} et 2880 cm^{-1} sont liées aux modes d'élongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2. Ces résultats suggèrent qu'à la température à laquelle ont été réalisées les analyses Raman (T = 25 °C) les molécules d'ODA formant les amas sont ordonnées et que le squelette carboné est, en grande majorité, en conformation *trans* (forme cristallisée de l'ODA).



(a) (b)

Figure IV.4 – (a) Zone analysée par microscopie confocale Raman (b) Spectre Raman de la surface de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1. (——) Réponse des amas, (- - -) réponse des parties filmées.

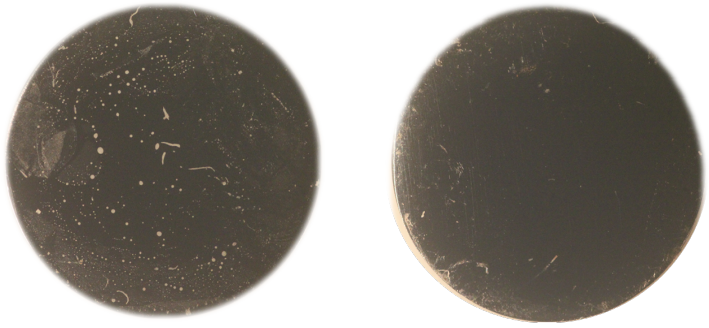
Le spectre Raman de la surface entre les amas ne permet pas de confirmer la présence d'un film mince d'ODA. Il n'y aurait pas de film entre les amas ou bien, l'épaisseur du film serait trop faible pour obtenir un signal détectable par l'appareil (limite de détection de l'ordre de la centaine de nanomètres).

IV.1.2.2 XPS

Les analyses par XPS ont deux objectifs. Le premier est de confirmer la présence d'un film fin d'ODA entre les amas, film qui n'a pu être mis en évidence par d'autres techniques d'analyse de surface. Seules des zones dépourvues d'amas ont été analysées. Le second objectif est de déterminer l'épaisseur du film afin de statuer sur la nature monocouche ou multicouche de ce dernier, la littérature n'étant pas unanime sur ce point.

Pour réaliser ces analyses, deux échantillons d'acier au carbone (disques de surface 1 cm^2, épais de 2 mm) ont été traités à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées (Figure IV.5). L'échantillon (1) a été immergé en premier dans la solution de traitement, peu de temps après l'ajout d'ODA, pendant 30 minutes. L'échantillon (2) a été immergé en

second, lui aussi pendant 30 minutes. Une différence de population d'amas est visible entre les deux échantillons, ces derniers sont quasiment absents de la surface de l'échantillon (2). Cela peut être dû à une diminution de la concentration en ODA dans la solution de traitement commune aux deux échantillons. Une forte concentration en ODA est propice à la formation de micelles en solution. Ces micelles pourraient être à l'origine de la formation d'amas d'ODA à la surface de l'acier. À ce stade des mesures de la teneur en ODA avant et après adsorption auraient été nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Les deux échantillons, dépourvus de produits de corrosion, ont été efficacement protégés lors de la phase de dépôt. La modification du caractère hydrophobe de la surface par des mesures d'angle de contact ($\theta \approx 90°$) a été mise en évidence dans les deux cas ce qui suggère l'adsorption des molécules d'ODA.



(1) (2)

Figure IV.5 – Surface des échantillons en acier au carbone observée à la loupe binoculaire : (1) après traitement à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1 et (2) après traitement dans la même solution que l'échantillon (1) pendant 30 min.

Les résultats des analyses XPS sont montrés sur les Figures IV.6.a et IV.6.b pour l'acier au carbone nu et l'acier au carbone traité à l'ODA, respectivement. Dans le cas de l'acier traité à l'ODA, les analyses ont été réalisées sur des zones dépourvues d'amas.

Les spectres XPS des échantillons traités mettent en évidence un pic lié à la présence d'azote et une augmentation significative de l'intensité du pic du carbone par rapport à celui obtenu pour l'acier nu. Ces résultats confirment la présence d'ODA sur la surface métallique. Les spectres XPS obtenus sur différentes zones réparties entre les deux échantillons traités se superposent parfaitement. Cela montre la présence d'un film couvrant et homogène à l'échelle de l'analyse (taille de spot de 0,25 mm^2). Le protocole de déposition du film d'ODA est par ailleurs reproductible. Ainsi, la présence du film d'ODA ne serait pas corrélée à la présence des amas, mais ces derniers seraient un indicateur de sa formation.

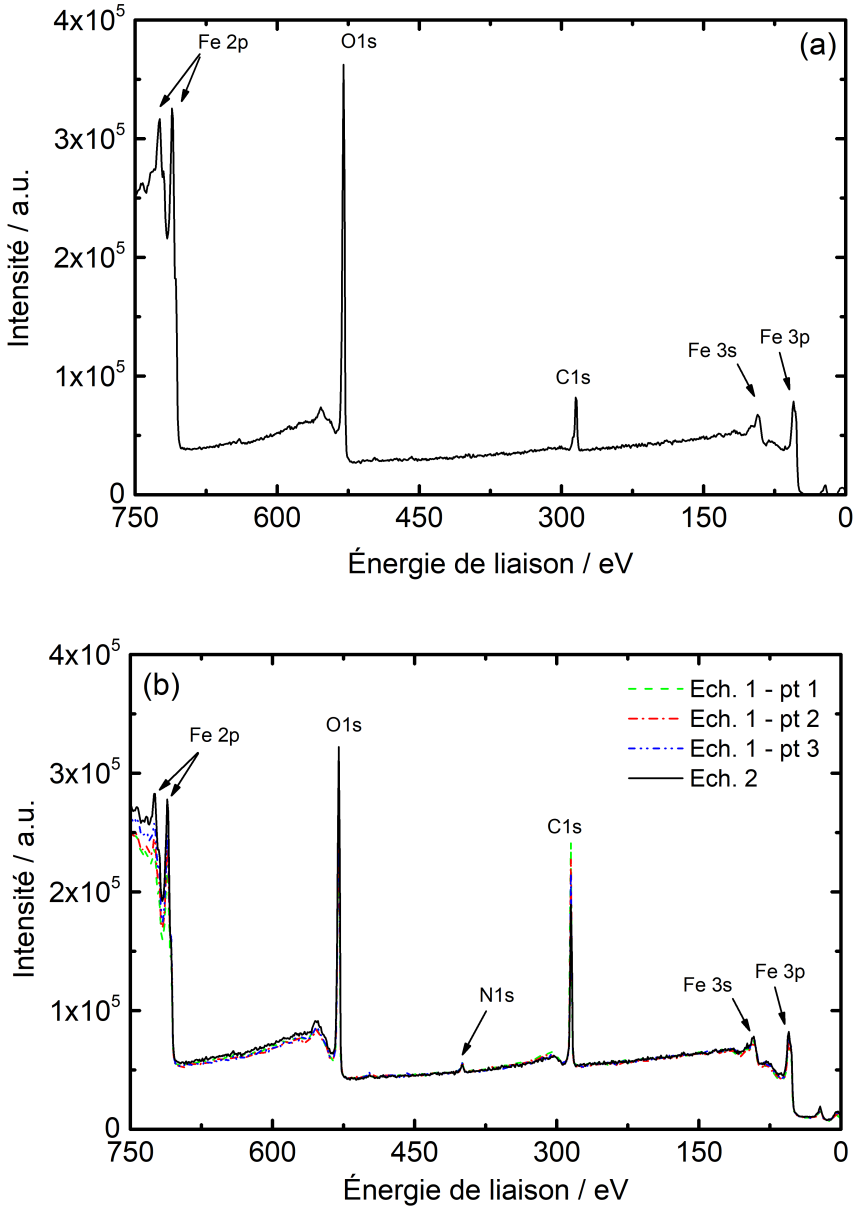


Figure IV.6 – Spectres XPS de : (a) l'acier au carbone nu et (b) l'acier au carbone après traitement à l'ODA pour deux échantillons et différentes zones.

La Figure IV.7 donne les spectres XPS haute résolution des pics N 1s, C 1s, Fe 2p3/2, O 1s. Les énergies de liaisons pour les différents signaux ainsi que la composition chimique de la surface (en % at.), calculée à partir de l'aire des pics, sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

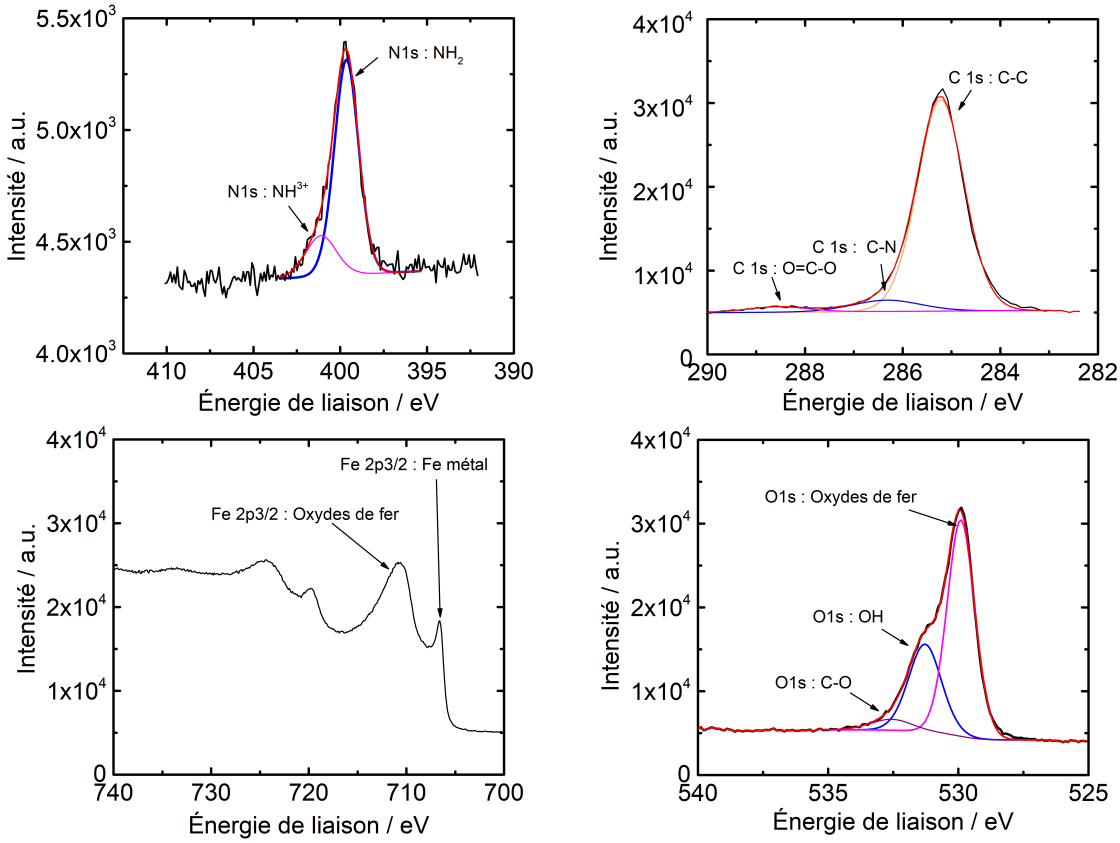


Figure IV.7 – Spectres XPS haute résolution des pics N 1s, C 1s, Fe 2p3/2 et O 1s.

Le spectre haute résolution N 1s a été déconvolué en deux pics correspondant aux groupements NH_2 (399,5 eV) [120–123] et NH_3^+ (401 eV) [112, 124, 125]. La différence d'énergie de liaison entre NH_2 et NH_3^+ (1,6 eV), est en accord avec de précédentes études [112]. Les mêmes valeurs d'énergie de liaison ont été reportées pour NH_2 dans le cas de substrats de type Ag et Pd : $CH_3CH_2NH_2$/Ag [121], $NH_2(C_6H_4)O(C_6H_4)NH_2$/Ag [122], CH_3NH_2/Pd [120] et sur oxyde de graphène (GO) : ODA/GO [123]. La présence de groupements NH_3^+ a été attribuée à un effet de "*ripening*" de l'ODA pendant une exposition à l'air et une protonation des groupements NH_2 libres par réaction avec les molécules d'eau résiduelles à la surface [87, 112, 125]. Cet effet entraînerait, en outre, une évolution de la conformation des chaînes qui s'organiseraient de manière plus ordonnée. En effet, en dessous de sa Température de fusion ($T_{f_{ODA}}$ = 53 °C), comme pour les polymères hydrocarbonés, la forme la plus stable de l'ODA est sa forme cristallisée.

Le spectre C 1s montre trois pics. Le premier à 285 eV, intense, correspond aux liaisons aliphatiques C-C des molécules d'ODA [123]. Un second pic à 286,1 eV, moins intense, est attribué à un mélange de liaisons C-N et C-O. Enfin, le pic à 288,3 eV est caractéristique des groupements O=C-O, probablement issus d'une pollution de surface.

Tableau IV.2 – Composition chimique de la surface de l'acier au carbone traité à l'ODA obtenue par analyse XPS.

Éléments	Énergie de liaison (eV)	FWHM[a]	At. %
C 1s C-C, C-H	285	1,1	47
C 1s C-N, C-O	286,1	1,6	3,7
C 1s O-C=O	288,3	1,5	1,6
O 1s (Oxydes de fer)	529,7	1,2	20,8
O 1s (pollution)	532,4	1,9	1,6
N 1s NH_2	399,5	1,6	1,6
N 1s NH_3^+	401,1	2	0,4
Fe 2p3/2 oxydes	708,0	-	7,6
Fe 2p3/2 métal	706,3	1,8	5,6
Total			100
Rapport N/C			0,042

[a] *Full Width at Half Maximum*

Le spectre haute résolution Fe 2p3/2 met en évidence la présence de fer à l'état métallique (706,3 eV) et à l'état oxydé (au-delà de 708 eV). Ces résultats suggèrent la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde de fer, probablement Fe_2O_3 ou FeOOH, très fine formée sans doute après l'étape de préparation de l'échantillon et/ou pendant la phase de dépôt dans la solution aérée. Les mêmes signaux ont été observés par plusieurs auteurs [31, 126, 127]. L'ODA ne serait donc pas directement adsorbée sur le métal nu mais totalement ou partiellement sur l'oxyde/hydroxyde de fer. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études sur la formation de films d'amines grasses à la surface d'un acier au carbone [27].

Enfin, le pic O 1s, localisé dans un intervalle d'énergie de liaison compris entre 529,7 eV et 532,4 eV, est attribué aux espèces O^{2-} présentent dans l'oxyde de fer [125], aux groupements OH dans l'hydroxyde de fer [128] et à la pollution de surface.

Le rapport $\frac{[NH_2+NH_3^+]}{[C-C]}$, calculé à partir des résultats du Tableau IV.2, est égal à 0,042. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur théorique attendue de 0,055 dans le cas d'un film composé à 100 % d'ODA. La présence de pollution carbonée à la surface augmenterait la contribution des liaisons C-C.

Les analyses XPS caractérisent à la fois le film d'ODA et le substrat, ce qui signifie que l'épaisseur du film d'ODA serait comprise entre 2 nm (épaisseur minimale correspondant à une monocouche d'ODA) et 10 nm. Cette épaisseur maximale de 10 nm est calculée à partir du libre parcours inélastique moyen des électrons, λ, à travers la matière condensée ($\approx$ 3 nm). La majeure partie du signal est comprise dans une épaisseur égale à 3λ [129], et ne peut par conséquent pas dépasser 10 nm. Il est important ici de noter que l'épaisseur déterminée par XPS concerne un film d'ODA à l'état sec et qu'une partie des couches d'ODA superficielles et faiblement adsorbées ont pu être endommagées lors du retrait de l'échantillon de la solution. Par ailleurs, la cristallisation des molécules d'ODA contribue à la diminution de l'épaisseur des dépôts.

Les analyses par XPS ont permis de mettre en évidence la présence d'un film fin d'ODA (entre 2 et 10 nm d'épaisseur) à la surface de l'acier au carbone après traitement dans des conditions de dépôt optimisées. Le film ne serait pas directement adsorbé sur la surface de l'acier mais sur une fine couche d'oxyde/hydroxyde de fer. La nature chimique des amas a été identifiée par spectroscopie Raman. Ces derniers sont constitués d'ODA formant un squelette carboné dont les chaînes seraient principalement en conformation *trans*. De plus, la formation des amas serait corrélée à la concentration en ODA et à la présence de micelles en solution.

IV.2 Caractérisation du film d'ODA par l'analyse des données d'impédance

Cette partie présente la méthode de caractérisation du film d'ODA par l'analyse des données de spectroscopie d'impédance électrochimique. Elle est organisée, d'une part, autour de l'analyse graphique des diagrammes d'impédance, par le biais, notamment, de l'exploitation de la partie haute fréquence. Puis, d'autre part, sur l'utilisation d'un modèle en loi de puissance de résistivité, utilisé pour décrire le comportement électrochimique de systèmes diélectriques de type couche de peinture, couche d'oxydes ou film d'inhibiteurs de corrosion (cf. chapitre II).

IV.2.1 Analyse graphique des diagrammes d'impédance avant et après traitement à l'ODA

Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel libre de corrosion (E_{corr}) de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées et non traité sont présentés en coordonnées de Nyquist et de Bode sur la Figure IV.8.

Le diagramme d'impédance de l'acier non traité à l'ODA est constitué d'une unique boucle capacitive aplatie, correspondant à la réponse de l'interface métal/électrolyte dont l'impédance peut être décrite par une résistance de transfert de charge en parallèle avec un CPE correspondant à la double-couche électrochimique.

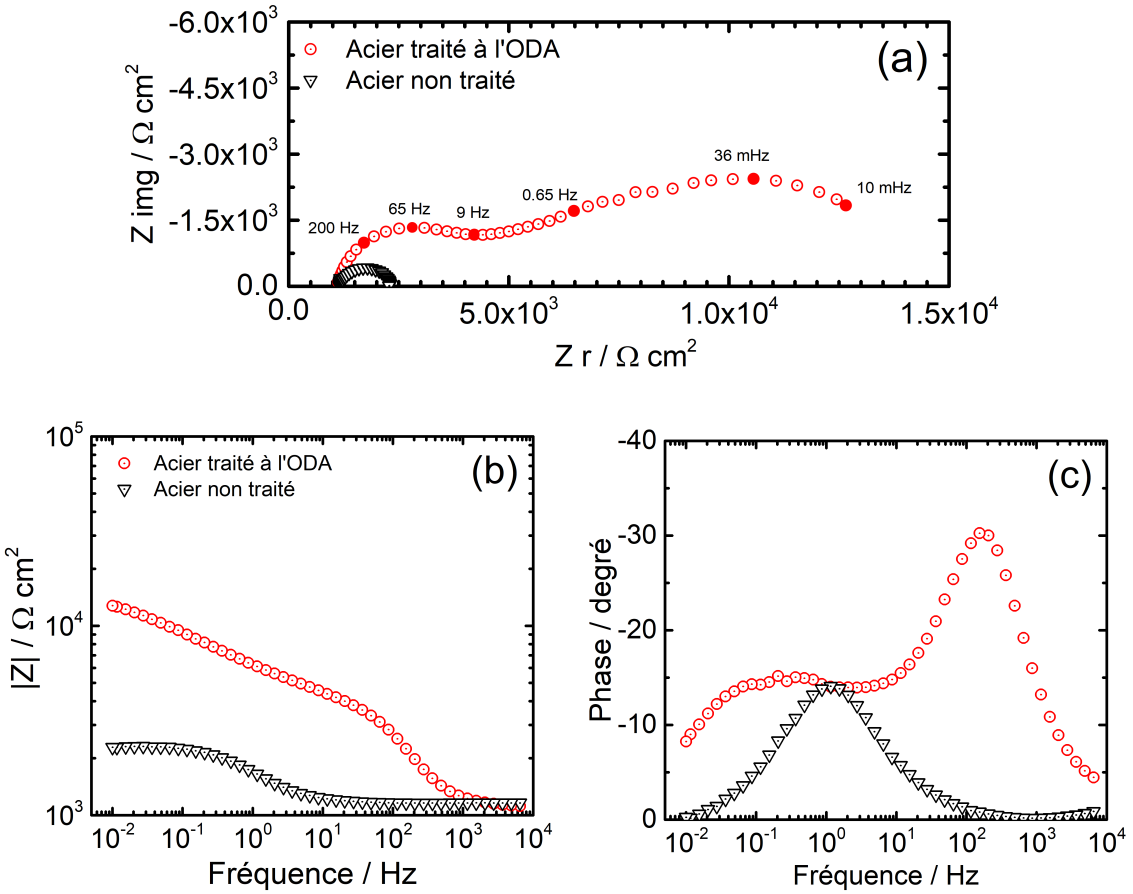


Figure IV.8 – Diagrammes d'impédance en coordonnées : (a) de Nyquist et en coordonnées de de Bode : (b) module et (c) phase de l'acier au carbone non traité et traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1.

Le spectre d'impédance de l'échantillon traité est constitué de deux boucles capacitives aplaties. La première boucle à haute fréquence, entre 10^1 Hz et 10^4 Hz, est liée à la formation d'un film inhibiteur de corrosion. Cette constante de temps est totalement absente sur le diagramme de l'acier non traité à l'ODA. La boucle basse fréquence correspond à la réponse de l'interface métal/électrolyte à travers les pores traversant du film inhibiteur. La partie basse fréquence du diagramme sera étudiée dans un second temps. La couche d'oxyde/hydroxyde mise en évidence par les analyses XPS, n'est pas détectée par les mesures d'impédance. Cela peut être dû à sa faible épaisseur et/ou à ses propriétés diélectriques. L'analyse graphique des diagrammes d'impédance est détaillé dans la suite de cette section.

Dans un premier temps, les données d'impédance ont été corrigées de la chute ohmique afin de révéler la partie haute fréquence des diagrammes. La détermination de la résistance d'électrolyte (R_e) se fait par extrapolation à haute fréquence sur le diagramme de Nyquist (Figure IV.9). La valeur obtenue est de 1080 $\Omega.cm^2$. La Figure IV.10 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode corrigés de la chute ohmique.

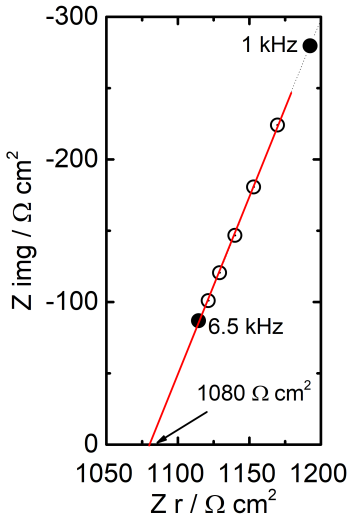


Figure IV.9 – Détermination de la valeur de la chute ohmique par extrapolation à haute fréquence sur l'axe des réels en coordonnées de Nyquist.

Sur le diagramme de phase, on observe la présence d'un plateau à haute fréquence avec un angle égal à -68° (soit $\alpha_f = 68/90 = 0{,}75$). Ce plateau est caractéristique d'un comportement purement CPE. L'origine de ce dernier peut être attribuée à une distribution 3D de constantes de temps et l'impédance peut être décrite par le modèle en loi de puissance décrit au chapitre II.

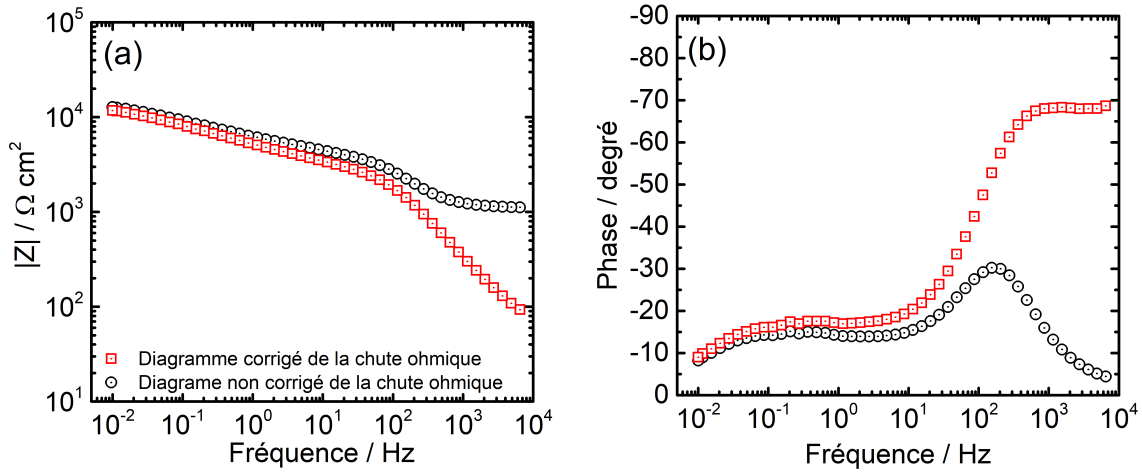


Figure IV.10 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode : (a) module et (b) phase corrigés et non corrigés de la chute ohmique de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées données dans le tableau IV.1.

Le diagramme de capacité complexe permet d'estimer *in situ* la capacité effective du film inhibiteur. La Figure IV.11 montre le tracé des données d'impédance corrigées de la chute ohmique dans le plan de capacité complexe.

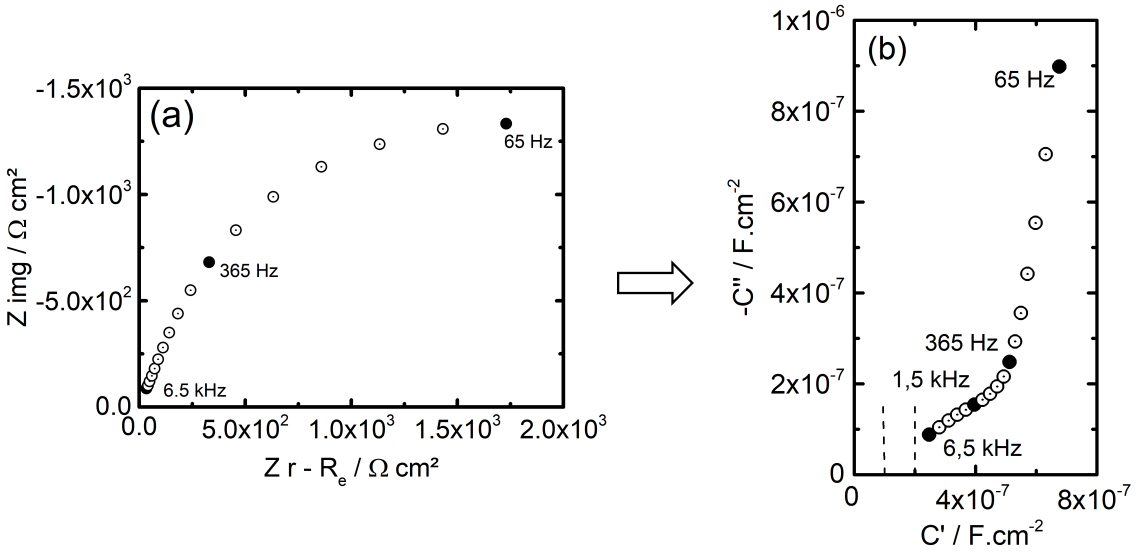


Figure IV.11 – Données d'impédance de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées : (a) en coordonnées d'impédance complexe (Nyquist) et (b) dans le plan de capacité complexe.

L'extrapolation à haute fréquence des données sur l'axe des réels ne permet pas de déterminer avec précision la capacité effective du film (C_f). Il est cependant possible d'estimer la valeur de C_f entre 0,1 µF.cm^{-2} et 0,2 µF.cm^{-2}. L'épaisseur du film peut alors être calculée à l'aide de la relation II.17. La permittivité du film d'ODA n'est pas connue. Toutefois, la permittivité de films fins organiques issus d'un assemblage de molécules tensioactives a été reportée dans la littérature [130–135]. Les valeurs reportées par les

différents auteurs sont comprises entre 2 et 3. La permittivité de l'ODA sous forme massive ($\varepsilon_{ODA} = 2{,}7$) qui figure dans le *handbook of chemistry* [135] a été choisie pour le calcul de l'épaisseur. À partir de ces hypothèses, l'épaisseur du film d'ODA serait comprise entre 12 nm et 22 nm. Cette épaisseur est considérée comme une valeur moyenne des zones protectrices du film d'ODA. Une telle épaisseur de film ne devrait pas permettre de voir le métal par XPS. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la faible épaisseur du film mesurée par XPS : (i) l'état sec du film lors des analyses XPS et une réduction spontanée de l'épaisseur du film, liée au phénomène de "*ripening*", constatée par plusieurs auteurs lorsque le film est maintenu au contact de l'air pendant une durée prolongée [87, 112, 125], (ii) une perte des couches d'ODA les plus superficielles lors du retrait de l'échantillon de la solution à l'issue du traitement.

La constante de temps à haute fréquence, liée au film d'ODA, présente un comportement CPE dont les paramètres α_f et Q_f peuvent être déterminés graphiquement (Figure IV.12). La valeur de $\alpha_f = 0{,}75$, qui correspond à la pente de la partie linéaire de $|Z_j|$ en fonction de la fréquence (Figure IV.12.a), est identique à celle estimée à partir du diagramme de Bode (Figure IV.10). Cette valeur est cohérente avec une distribution normale de constantes de temps, attendue dans le cas de la présence d'un film diélectrique [136]. La valeur de $Q_f = 4{,}14$ µF.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$ est déterminée, connaissant la valeur de α_f, à partir de l'asymptote horizontale (Figure IV.12.b).

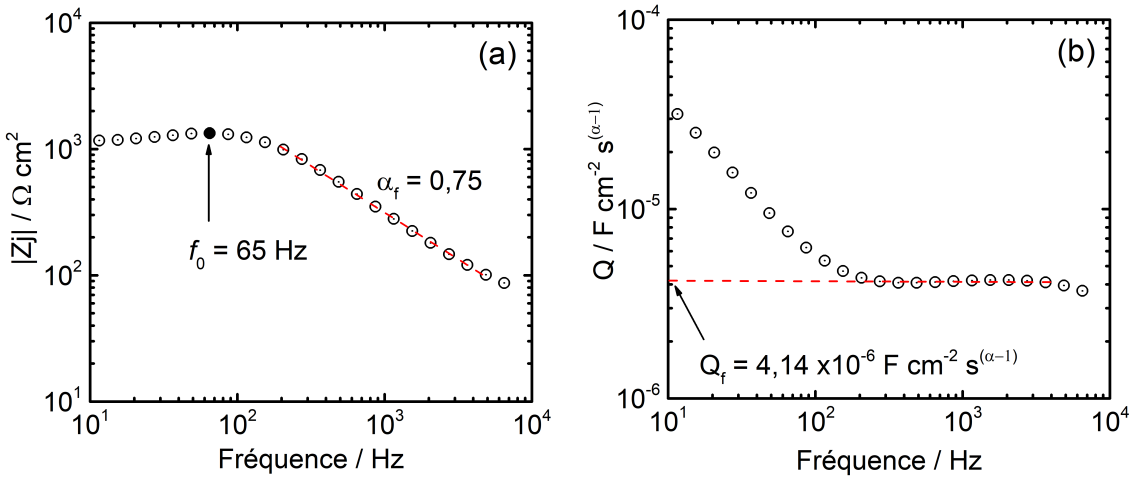


Figure IV.12 – (a) - Représentation du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. (b) - Représentation de Q en fonction de la fréquence pour $\alpha_f = 0{,}75$. Partie haute fréquence de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées.

IV.2.2 Ajustement par le modèle en loi de puissance

La partie haute fréquence du diagramme d'impédance de l'échantillon traité a été ajustée par le modèle en loi de puissance (Eq. II.21) entre 6,5 kHz (fréquence d'analyse maximale) et 65 Hz (limite du domaine de fréquence du CPE). La courbe ajustée a été comparée aux résultats expérimentaux (Figure IV.13). L'accord entre les données expérimentales et le modèle est très bon ($\chi^2 = 0{,}36$). L'ajustement permet d'extraire les valeurs de plusieurs paramètres liés au film ($\alpha_f, \varepsilon, \rho_\delta, \rho_0, \delta_f$). Les valeurs sont reportées dans le Tableau IV.3 et comparées aux valeurs déterminées graphiquement. Les valeurs obtenues par l'ajustement sont toutes en adéquation avec celles extraites par l'analyse graphique. Le modèle régresse sur une épaisseur de film de 16 nm pour une permittivité de 2,8, très proche de la valeur trouvée dans la littérature [135].

Les valeurs de résistivité aux interfaces (ρ_0 et ρ_δ) et de α_f ont été introduites dans l'équation (II.19) afin d'obtenir le profil de résistivité du système métal/film/électrolyte présenté sur la Figure IV.14. Un plateau de résistivité élevée ($\approx 1\ 10^{10}$ Ω.cm) est observé proche de l'interface métal/film, sur une épaisseur d'environ 2 nm. Cette épaisseur peut être associée à une monocouche d'ODA en prenant en compte un angle d'inclinaison des molécules à la surface d'environ 15°, comme cela a été montré par Benitez *et al.* à partir de l'exploitation d'analyses XPS de films d'ODA déposés sur du mica [112]. Au-delà de cette monocouche, la résistivité décroît rapidement jusqu'à atteindre une valeur d'environ $1{,}6\ 10^6$ Ω.cm à l'interface film/électrolyte.

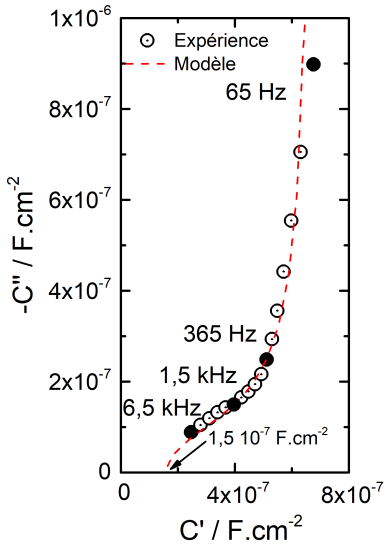


Figure IV.13 – Diagramme de capacité complexe de l'échantillon traité à l'ODA ajusté par le modèle en loi de puissance.

Ces résultats traduiraient une interaction forte entre la première monocouche d'ODA et la surface de l'acier. Les molécules seraient ensuite moins fortement adsorbées et moins compactes. Un profil de résistivité identique est obtenu pour la nuance d'acier 100C6, ce qui montre la reproductibilité du protocole de dépôt et la robustesse de la méthode d'analyse des films par SIE.

Tableau IV.3 – Paramètres déterminés graphiquement et paramètres obtenus par ajustement avec le modèle en loi de puissance.

	ε	ρ_0 Ω cm	ρ_δ Ω cm	α_f	δ nm	R_e Ω cm^2
Paramètres estimés graphiquement	*2,7 [135]*	1 10^{10}	[1,5 10^6 ; 2,4 10^7]	0,75	[12 ; 22]	1080
Paramètres du modèle en loi de puissance	2,8	1 10^{10}	1,6 10^6	0,78	16	1080

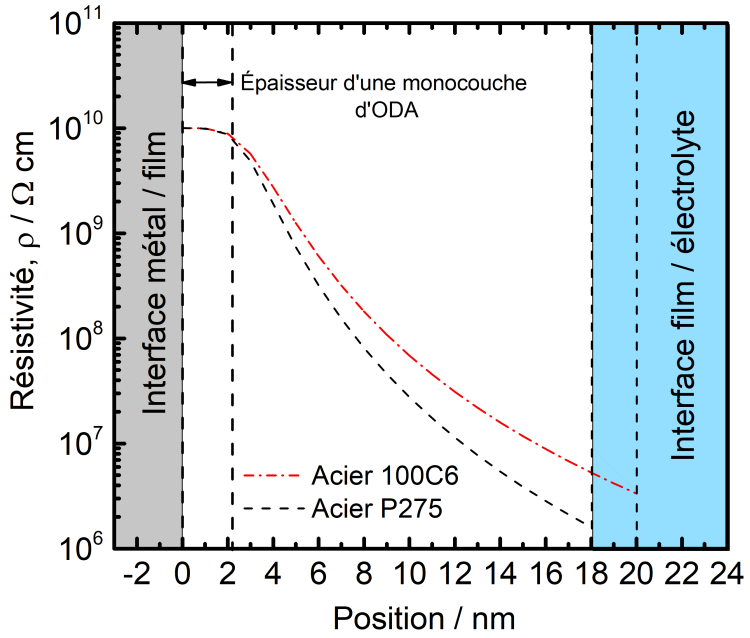


Figure IV.14 – Profil de résistivité dans l'épaisseur du film d'ODA formé à la surface de l'acier au carbone dans les conditions de dépôt optimisées.

IV.2.3 Analyse de la partie basse fréquence : efficacité inhibitrice de corrosion

La résistivité élevée à l'interface métal/film (Figure IV.14) serait liée à une interaction forte entre le film d'ODA et la surface de l'acier. Toutefois, la valeur relativement faible de l'impédance à basse fréquence obtenue après traitement à l'ODA indiquerait la présence de porosités "traversantes" dans le film organique qui atteignent le substrat. Le processus de corrosion se produirait alors sur une surface réduite. Par conséquent, la deuxième constante de temps peut être attribuée au transfert de charge au fond des pores. Les diagrammes d'impédance de l'acier au carbone nu et la partie basse fréquence de l'acier au carbone traité à l'ODA ont été analysés et discutés ci-dessous.

Les paramètres liés à la boucle capacitive Q_{dl} et α_{dl} de l'acier au carbone non traité ont été déterminés graphiquement. Pour la boucle basse fréquence de l'acier traité à l'ODA, la forme très aplatie de la boucle ne permet pas une détermination graphique précise des paramètres Q_{dl} et α_{dl}. C'est pourquoi, un circuit équivalent R//CPE a été utilisé pour ajuster la boucle et extraire ces paramètres. Les valeurs de R_e, R_t, Q_{dl} et α_{dl} pour l'acier nu et l'acier traité à l'ODA sont reportées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 – Paramètres extraits de la boucle capacitive de l'acier nu déterminés graphiquement et de la boucle basse fréquence de l'acier traité à l'ODA déterminés par ajustement.

	R_e	R_t	Q_{dl}	α_{dl}	C_{eff}	IE
	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$F.cm^{-2}.s^{(\alpha-1)}$		$\mu F.cm^{-2}$	%
Acier nu	1157	1175	$2{,}5.10^{-4}$	0,68	100	-
Acier traité à l'ODA	1080	11720	$1{,}30.10^{-4}$	0,44	12	90

À partir des paramètres du CPE et en considérant une distribution 2D des résistances de transfert de charge, la capacité (C_{eff}) a été déterminée par la formule de Brug (Eq. (II.18)). Des valeurs de C_{eff} égales à 100 $\mu F.cm^{-2}$ et 12 $\mu F.cm^{-2}$ ont été calculées pour l'acier nu et l'acier traité à l'ODA, respectivement. La valeur de C_{eff} pour l'acier nu est de l'ordre de grandeur d'une capacité de double-couche [103].

Le rapport des capacités de l'acier nu et de l'acier traité à l'ODA permet d'estimer la surface accessible au fond des pores du film d'ODA. Une valeur de 12 % a été obtenue. Parallèlement, l'efficacité inhibitrice instantanée (IE%) a été calculée selon l'équation

(II.3) en utilisant les valeurs des résistances de transfert de charge à la place des courants de corrosion [137] :

$$\text{IE } \% = \frac{R_t^{inh} - R_t^0}{R_t^{inh}} \times 100 \qquad \text{(IV.1)}$$

avec $R_t^{inh} = 11720\ \Omega.\text{cm}^2$, la résistance de transfert de charge de l'acier traité à l'ODA, et $R_t^0 = 1175\ \Omega.\text{cm}^2$, la résistance de transfert de charge de l'acier nu. L'efficacité inhibitrice instantanée calculée est égale à 90 %, en bon accord avec le rapport des capacités donnant un taux de porosité de 12 % de la surface de l'électrode.

En résumé, la partie haute fréquence est liée au comportement capacitif (bloquant) du film inhibiteur d'ODA vis-à-vis des charges électriques. La partie basse fréquence est, quant à elle, liée à la capacité de double-couche au fond des pores. L'impédance des pores débouchant est représentée classiquement par une résistance, R_{pore}, associée à la résistance d'électrolyte dans les pores. À partir de ces résultats, le circuit équivalent, communément utilisé pour les revêtements organiques (Figure IV.15.a), apparaît approprié pour décrire le comportement électrochimique de l'acier au carbone traité à l'ODA [138]. Les paramètres Q_f, α_f déterminés Figure IV.12 ainsi que les paramètres R_e, R_t, Q_{dl} et α_{dl} ont été utilisés dans le modèle. Les données expérimentales sont en bonne conformité avec les données ajustées ($\chi^2 = 0{,}32$) (Figure. IV.15.b).

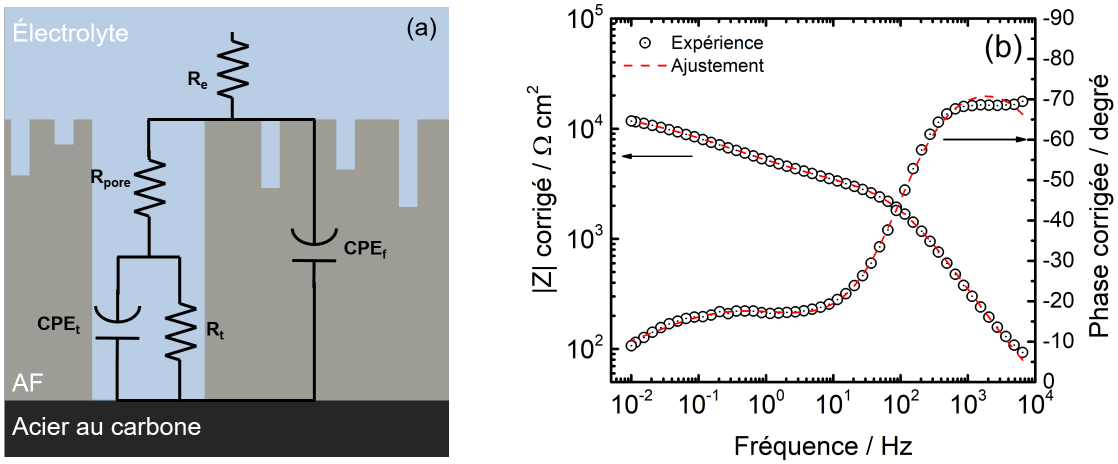


Figure IV.15 – (a) Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le comportement électrochimique de l'acier traité à l'ODA. (b) Résultat de l'ajustement avec les données expérimentales.

La SIE a permis de mettre en évidence la formation d'un film d'ODA à la surface de l'acier par la présence d'une constante de temps à haute fréquence, liée au comportement bloquant du film. L'analyse fine des données d'impédance de cette constante de temps donne des informations sur l'épaisseur du film alors que la partie basse fréquence est utile pour extraire un taux de porosité et une efficacité inhibitrice instantanée.

IV.3 Conclusions

Dans ce chapitre, la description physique du film d'ODA formé à la surface de l'acier au carbone dans des conditions de dépôt préalablement optimisées, a été réalisée par des techniques d'analyse de surface et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les objectifs étaient de caractériser le film d'ODA et de faire le lien avec ses propriétés inhibitrices de corrosion.

Les techniques d'analyse de surface ont permis de mettre en évidence le changement d'hydrophobie de la surface de l'acier après traitement à l'ODA. L'angle de contact est légèrement supérieur à 90° après traitement, contre environ 40° pour l'acier nu. Les observations de surface au microscope optique montrent la présence d'amas d'ODA de taille variable. La présence de ces amas serait liée à la forte concentration en ODA utilisée lors des dépôt. Les analyses XPS permettent de confirmer la présence d'un film fin d'ODA (2 - 10 nm d'épaisseur) entre les amas. L'ODA serait adsorbée sur un film d'oxyde/hydroxyde de fer.

Les mesures de SIE rendent compte de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier mis en évidence par l'apparition d'une constante de temps à haute fréquence sur les diagrammes d'impédance. L'efficacité inhibitrice instantanée de ce film est de l'ordre de 90 %. L'épaisseur du film, estimée à la fois par une analyse graphique des diagrammes en exploitant la partie haute fréquence et par le biais d'un ajustement par un modèle en loi de puissance, est du même ordre de grandeur que celle déterminée par XPS, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Les résultats obtenus au cours de ce travail proposent une approche rigoureuse pour la caractérisation, en condition humide, de films minces organiques déposés sur des surfaces conductrices. Celle-ci est basée sur une utilisation fine des données d'impédance ainsi que sur l'utilisation d'un modèle théorique. Dans les chapitres suivants, l'analyse des données d'impédance sera réalisée de manière analogue afin de caractériser les films d'ODA formés dans différentes conditions et sur différents substrats.

Chapitre V

Influence des conditions de dépôt sur l'efficacité de l'ODA - Étude paramétrique

Sommaire

V.1 Températures inférieures à 100 °C **98**
V.1.1 Influence de la température 99
V.1.2 Influence du pH 100
V.1.3 Influence de la concentration en ODA 103
V.1.4 Influence des conditions hydrodynamiques 104
V.1.5 Influence du substrat 104
V.2 Dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire : températures supérieures à 100 °C **109**
V.2.1 Morphologie de surface et hydrophobie en fonction de la température de traitement 110
V.2.2 Influence de la température de traitement sur l'efficacité de l'ODA 112
V.3 Discussion **122**
V.4 Conclusions **123**

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les paramètres qui ont une influence sur le comportement et l'efficacité de l'ODA dans les conditions de fonctionnement du circuit secondaire. L'influence des conditions de formation du film d'ODA sur ses propriétés inhibitrices de corrosion pour protéger un acier au carbone ou un acier faiblement allié est présentée. Le protocole expérimental est articulé autour d'une large matrice d'essais qui inclue :

- l'effet de la température entre 25 °C et 275 °C : cette gamme a été choisie conformément aux conditions du circuit secondaire en fonctionnement dans lequel la température varie de 30 °C au niveau du condenseur à 275 °C au niveau des GVs ;
- l'effet du $pH_{25\ ^\circ C}$ de la solution de traitement : celui-ci est fixé dans le circuit secondaire entre 9,2 et 9,8 selon les tranches et le type de conditionnement. Toutefois, il est susceptible de varier le long du circuit, notamment dans les condensats. Dans le cadre de cette étude, une large gamme de $pH_{25\ ^\circ C}$ comprise entre 7 et 11 a été étudiée dans le but de comprendre l'influence de ce paramètre au-delà des conditions représentatives ;
- l'effet de la concentration en ODA : la concentration en ODA visée sur site est de l'ordre du $mg.kg^{-1}$. Toutefois, cette concentration n'a pas toujours été suffisante pour observer un effet de l'ODA, notamment lors des traitements à basses températures. Des concentrations plus élevées (10, 25, 50 et 100 $mg.kg^{-1}$) ont été choisies dans ce cas ;
- l'effet des conditions hydrodynamiques : celles-ci ont été fixées par la vitesse de rotation imposée à une électrode à disque tournant (EDT) ;
- l'influence de la nature du substrat (nuances d'acier et acier recouvert de magnétite).

Une partie de l'étude a été réalisée sur une EDT pour des températures inférieures à 100 °C et une autre en autoclave dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à des températures supérieures à 100 °C. Les protocoles expérimentaux ont été détaillés au chapitre III.

V.1 Températures inférieures à 100 °C

Cette partie traite de l'influence des conditions de dépôt sur l'efficacité inhibitrice de l'ODA, évaluée à l'aide de la SIE, après traitement d'une électrode à disque tournant en acier au carbone (nuance P275) et en acier faiblement allié (100C6) à des températures inférieures à 100 °C. Les résultats sont détaillés pour la nuance P275 qui a été choisi comme matériau de référence. De plus, les résultats des ajustements par le circuit électrique équivalent présentés sur la Figure IV.15 sont montrés, pour la nuance d'acier P275, en Annexe 2.

V.1.1 Influence de la température

La Figure V.1 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité avec 100 mg.kg^{-1} d'ODA à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 10 à différentes températures comprises entre 25 °C et 80 °C. La vitesse de rotation de l'électrode tournante était fixée à 500 rpm et la durée de traitement à 30 min. Une étude préliminaire a permis de valider ce temps de traitement pour former des films d'ODA avec une concentration de 100 mg.kg^{-1} (résultats montrés en Annexe 1). Le spectre d'impédance obtenu à 80 °C est celui qui a été discuté et analysé au chapitre IV.

Avec l'élévation de la température, on observe l'apparition de plus en plus marquée d'une constante de temps à haute fréquence parallèlement à l'augmentation du module de l'impédance. Ces observations traduisent la formation d'un film d'ODA dont le caractère protecteur s'améliore avec la température. Le comportement à basse fréquence est comparable pour les trois températures et caractérise le transfert de charge au fond des pores traversants du film comme discuté au chapitre IV.

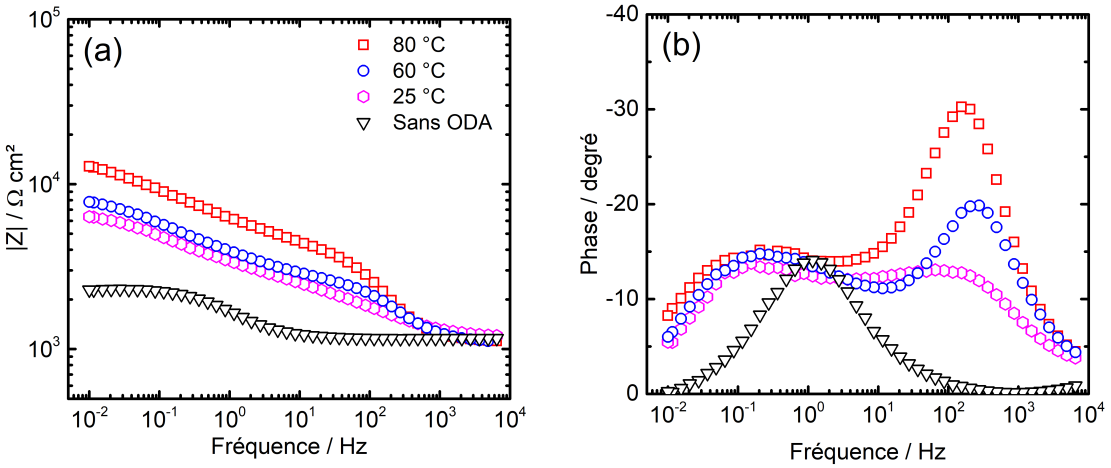


Figure V.1 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à différentes températures pendant 30 min, $pH_{25\ ^\circ C}$ = 10, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution aérée de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

L'amélioration du caractère protecteur des films formés à différentes températures vis-à-vis de la corrosion pourrait être liée à une augmentation de la solubilité de l'ODA ainsi qu'à une plus grande mobilité des chaînes qui favoriserait l'accès de l'ODA à la surface du métal.

V.1.2 Influence du pH

L'influence du pH de la solution de traitement sur l'efficacité de l'ODA a aussi été étudiée. La concentration en ODA a été fixée à 100 mg.kg^{-1} pour tous les essais, la température à 80 °C, la vitesse de rotation à 500 rpm, et le temps de déposition à 30 min. La Figure V.2 donne les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour les traitements à des valeurs de $pH_{25\ ^\circ C}$ comprises entre 7 et 11. On observe peu de différences entre les traitements effectués à $pH_{25\ ^\circ C}$ neutre et à un $pH_{25\ ^\circ C}$ de 9. En revanche, pour le traitement effectué à un $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 10 on note une augmentation du module de l'impédance à basse fréquence ainsi que de la phase à haute fréquence liée à l'effet de film. La stabilisation de la couche d'oxyde/hydroxyde à la surface de l'électrode en acier au carbone pourrait expliquer ce résultat. De plus, une couche d'oxyde/hydroxyde stable favoriserait l'adsorption de l'ODA. Un comportement différent est observé à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 11. En effet, la constante de temps à haute fréquence est très mal définie et est suivie sur le diagramme de phase par un large plateau de phase constante. D'autre part, le module de l'impédance à basse fréquence est plus faible pour l'acier au carbone traité à un $pH_{25\ ^\circ C}$ de 11 que pour celui traité à $pH_{25\ ^\circ C}$ de 10, alors même que la formation d'une couche passive d'oxyde/hydroxyde de fer à la surface de l'acier au carbone devrait être favorisée pour cette valeur de pH.

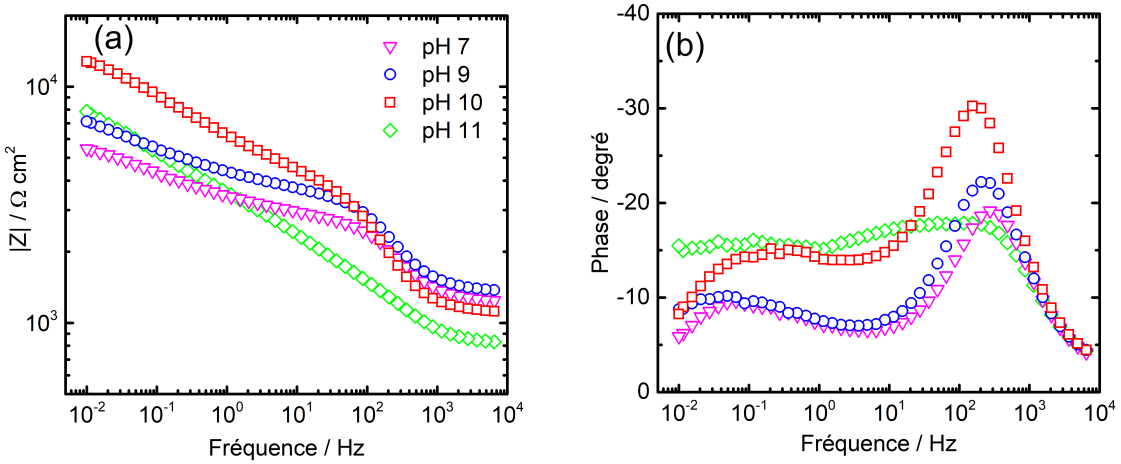


Figure V.2 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 80 °C pendant 30 min, $pH_{25\ ^\circ C}$ compris entre 7 et 11, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Afin de mieux comprendre l'effet du pH du milieu, les courbes de polarisation ont été tracées à différents $pH_{25\ ^\circ C}$ pour l'acier au carbone nu et pour l'acier au carbone traité avec l'ODA (Figure V.3). Pour l'acier au carbone nu (Figure V.3.a), les courbes de polarisation mettent en évidence l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des

valeurs plus anodiques avec l'augmentation du pH. Un court plateau de passivité est observé pour l'acier traité à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 10 entre -0,75 V/ESS et -0,5 V/ESS. Pour un $pH_{25\ ^\circ C}$ de 11, un large plateau de courant très faible est dévoilé dans tout le domaine anodique étudié, en cohérence avec la formation d'une couche passive d'oxyde/hydroxyde de fer. Les courbes cathodiques sont relativement identiques quel que soit le pH et seule la réaction anodique (dissolution du fer) est affectée ce qui explique le décalage de E_{corr} vers des valeurs plus anodiques. Les valeurs de E_{corr} et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues par extrapolation graphique pour l'acier nu à $pH_{25\ ^\circ C}$ entre 7 et 11 sont reportées dans le Tableau V.1.

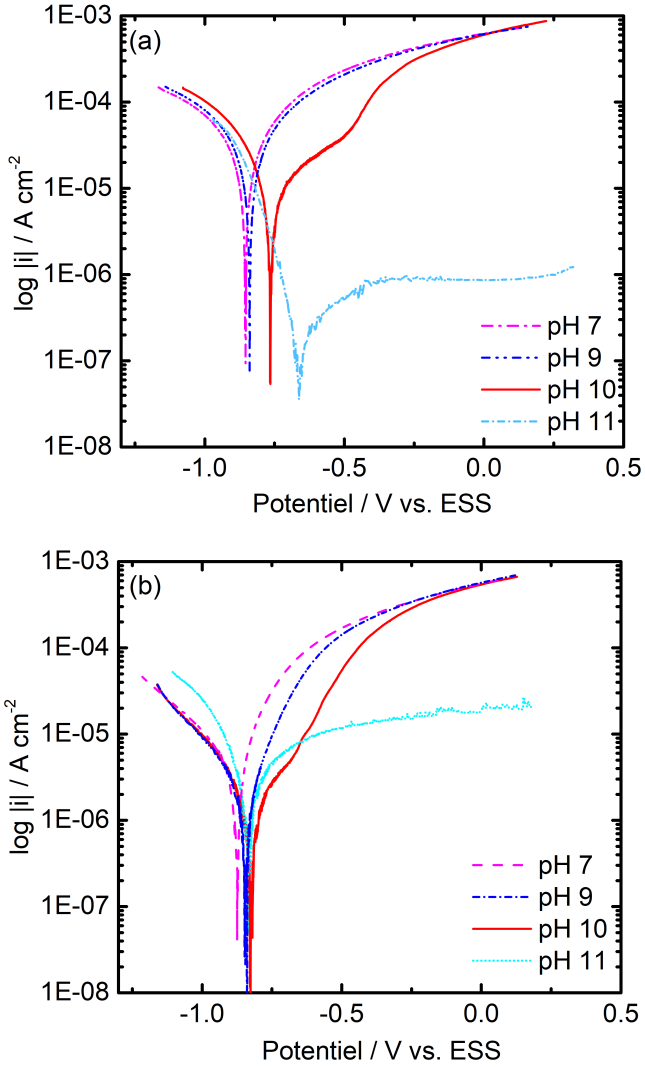


Figure V.3 – Courbes de polarisation obtenues à 25 °C après 2 h d'immersion à E_{corr} dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4 à différents $pH_{25\ ^\circ C}$ pour : (a) l'acier au carbone nu et (b) l'acier au carbone traité à l'ODA pendant 30 min à 80 °C avec 100 mg.kg^{-1} d'ODA à différents $pH_{25^\circ C}$, Ω = 500 rpm.

Les courbes de polarisation obtenues à différents $pH_{25\,°C}$ pour l'acier au carbone traité à l'ODA (Figure V.3.b) montrent que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'adsorption de l'ODA. Cela, en plus de l'invariance de E_{corr}, confirme la nature mixte de l'ODA en tant qu'inhibiteur de corrosion [90]. Les valeurs de E_{corr} et de i_{corr} pour l'acier au carbone traité à l'ODA à différents $pH_{25\,°C}$ sont reportées dans le Tableau V.1. À $pH_{25\,°C} = 10$, i_{corr} est réduit d'un facteur cinq en présence d'ODA tandis qu'à $pH_{25\,°C} = 11$, i_{corr} augmente après traitement avec l'ODA. Deux principales hypothèses pourraient expliquer ces résultats. Premièrement, un effet direct du pH sur la forme acido-basique de l'ODA dont le $pKa_{25\,°C}$ est égal à 10,6. L'ODA, sous sa forme déprotonée, s'adsorberait moins bien que l'ODA sous forme protonée, rencontrée à $pH_{25\,°C}$ inférieur à 10,6. Le comportement de l'ODA en solution a été étudié dans un intervalle de $pH_{25\,°C}$ compris entre 3,5 et 7 par certains auteurs [139], leurs conclusions mettent en évidence l'incapacité de l'ODA à former un film à pH acide, l'affinité du groupe polaire de la molécule avec l'eau étant trop forte. L'autre hypothèse reposerait sur une compétition entre l'adsorption de l'ODA et la formation de la couche d'oxyde/hydroxyde de fer à $pH_{25\,°C}$ égal à 11. Il en résulterait la formation d'une couche mixte et non protectrice d'oxyde/hydroxyde de fer et d'ODA.

Les résultats issus des courbes de polarisation sont en accord avec ceux obtenus par SIE. En effet, les efficacités inhibitrices calculées à partir des valeurs de i_{corr} extraites des courbes de polarisation (80-90 %) sont du même ordre de grandeur que celle obtenue par SIE (90 %) discutée au chapitre IV.

Tableau V.1 – Paramètres extraits des courbes de polarisation obtenues après 2 h d'immersion à E_{corr} à différents $pH_{25\,°C}$ pour l'acier au carbone nu (Fig.V.3.a) et pour l'acier au carbone traité avec l'ODA à différents $pH_{25\,°C}$ (Fig.V.3.b).

	Acier nu		Acier traité avec l'ODA		
$pH_{25\,°C}$	E_{corr} mV/ESS	i_{corr} $\mu A.cm^{-2}$	E_{corr} mV/ESS	i_{corr} $\mu A.cm^{-2}$	EI %
7	-853	25	-874	6	76
9	-839	25	-840	3	86
10	-766	10	-825	2	83
11	-663	0,2	-837	3	$\ll 0$

V.1.3 Influence de la concentration en ODA

L'effet de la concentration en ODA sur la formation et sur l'efficacité des films formés a été étudié. La Figure V.4 donne les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour des concentrations en ODA comprises entre 0 et 100 mg.kg^{-1}. On observe une évolution du caractère protecteur avec l'augmentation de la concentration. L'effet de l'ajout d'une faible concentration d'ODA (10 mg.kg^{-1}) est négligeable. La constante de temps à haute fréquence est mal définie et le module de l'impédance à basse fréquence est proche de celui obtenu pour l'échantillon de référence sans ODA. On peut en conclure que la formation du film n'est que partielle pour une faible concentration. Au-delà de 25 mg.kg^{-1} d'ODA, la concentration a moins d'impact sur le caractère protecteur du film d'ODA. On observe seulement une légère augmentation du module à basse fréquence lorsque la concentration augmente de 25 mg.kg^{-1} à 100 mg.kg^{-1}. Cao *et al.* ont constaté un effet similaire pour des films formés à haute température [70]. Ce comportement est dû au caractère tensioactif de l'ODA qui a tendance à former des micelles en solution pour de fortes concentrations [45]. La quantité d'ODA libre en solution n'augmente donc pas, ou peu, au-delà d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC).

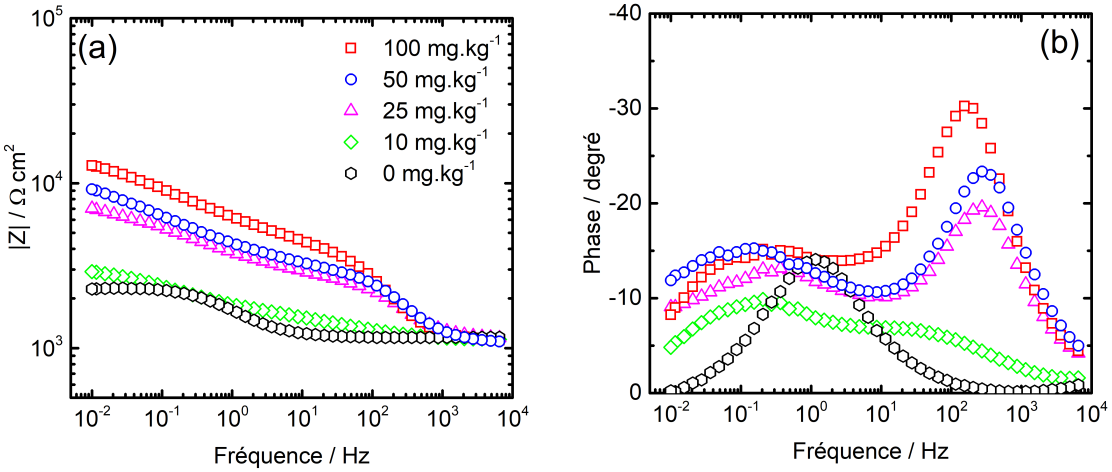


Figure V.4 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité avec différentes concentrations en ODA à 80 °C pendant 30 min, $pH_{25\ °C} = 10$, $\Omega = 500$ rpm. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

V.1.4 Influence des conditions hydrodynamiques

L'effet de la vitesse de rotation lors du dépôt a été analysé. La Figure V.5 montre les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone traité avec l'ODA pour différentes vitesses de rotation de l'électrode à disque tournant. La vitesse de rotation de l'EDT ne semble pas avoir d'influence nette sur l'efficacité du dépôt d'ODA dans la gamme étudiée. Il est important de noter que le flux induit par la rotation de l'EDT est laminaire. Dans les conditions de fonctionnement du circuit secondaire, le flux est turbulent. L'utilisation d'une EDT n'est donc pas adaptée pour simuler les conditions hydrodynamiques présentes dans le circuit secondaire en fonctionnement.

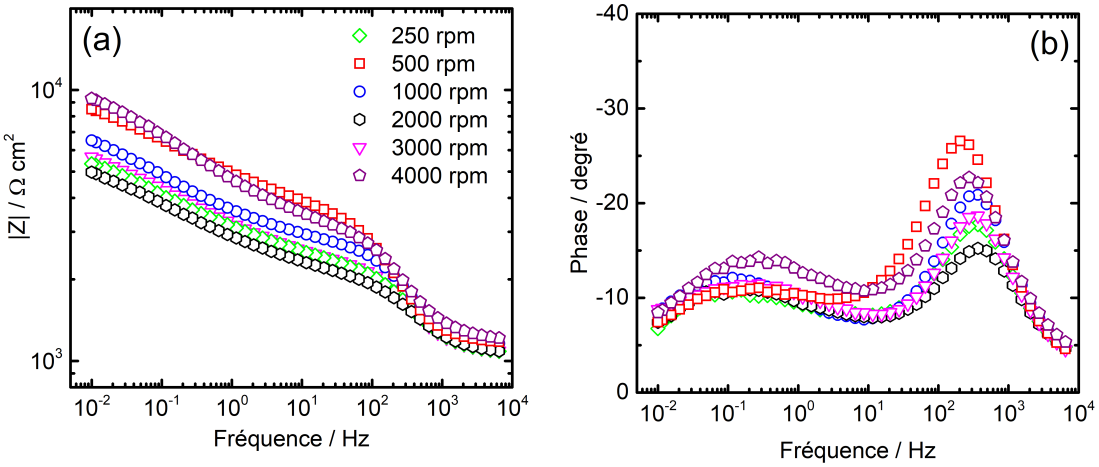


Figure V.5 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité pendant 30 min à 80 °C, $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1} et pour différentes vitesses de rotation de l'EDT. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

V.1.5 Influence du substrat

Un autre paramètre à prendre en compte est la nature du substrat sur lequel s'adsorbe l'ODA. L'influence de trois substrats a été analysée. Cette partie se propose de comparer dans un premier temps le comportement de l'ODA vis-à-vis de deux nuances d'acier : la nuance P275 et la nuance 100C6. Dans un second temps, un film d'ODA formé sur une couche de magnétite électrodéposée sur l'électrode tournante en acier au carbone P275 est étudié. Tous les essais ont été réalisés sur EDT.

V.1.5.1 Acier au carbone et acier faiblement allié

Pour tous les paramètres précédemment étudiés (pH, température, concentration en ODA et vitesse de rotation de l'EDT), le module de l'impédance à 10 mHz a été extrait des diagrammes d'impédance et est reporté sur la Figure V.6 pour les deux nuances d'acier. On remarque que pour les deux nuances d'acier, l'influence des paramètres de dépôt sur le comportement de l'ODA est reproductible. Une valeur optimale de $pH_{25\ ^\circ C}$ aux alentours de 10 aboutit à une meilleure protection. Par ailleurs, l'efficacité des films d'ODA augmenterait significativement avec la température entre 25 °C et 80 °C. L'effet seuil de concentration entre 10 $mg.kg^{-1}$ et 25 $mg.kg^{-1}$ d'ODA se retrouve pour les deux nuances d'acier. Enfin, l'influence de la vitesse de rotation suit la même tendance pour l'acier P275 et l'acier 100C6. Les résultats révèlent un léger effet de la vitesse de rotation sur la formation du film d'ODA mais cette variation non monotone du module de l'impédance à basse fréquence avec la vitesse de rotation n'est pas bien comprise. Le module de l'impédance à 10 mHz pour l'acier 100C6 est toujours légèrement plus élevé. Cela est probablement dû à la teneur en chrome non négligeable dans sa composition et à sa microsctructure.

Les conditions optimales de dépôt de l'ODA sur l'EDT sont donc les suivantes :
- un $pH_{25\ ^\circ C}$ proche de 10 ;
- une température aux alentours de 80 °C ;
- une concentration en ODA de 25 $mg.kg^{-1}$ au minimum, cela afin de garantir la formation d'un dépôt couvrant d'ODA en un temps réduit de 30 min ;
- une vitesse de rotation intermédiaire de 500 rpm.

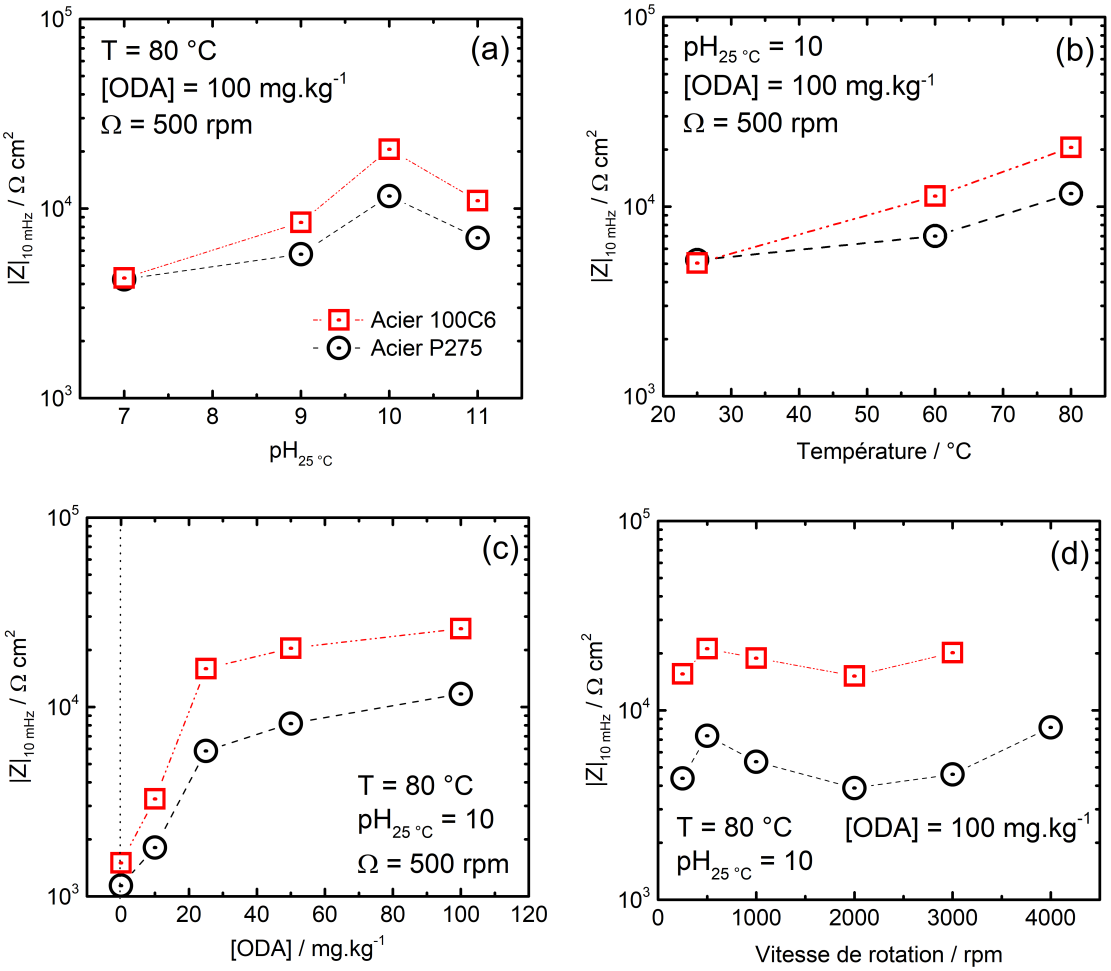


Figure V.6 – Module de l'impédance à 10 mHz en fonction : (a) du $pH_{25\ °C}$, (b) de la température, (c) de la concentration en ODA et (d) de la vitesse de rotation de l'EDT.

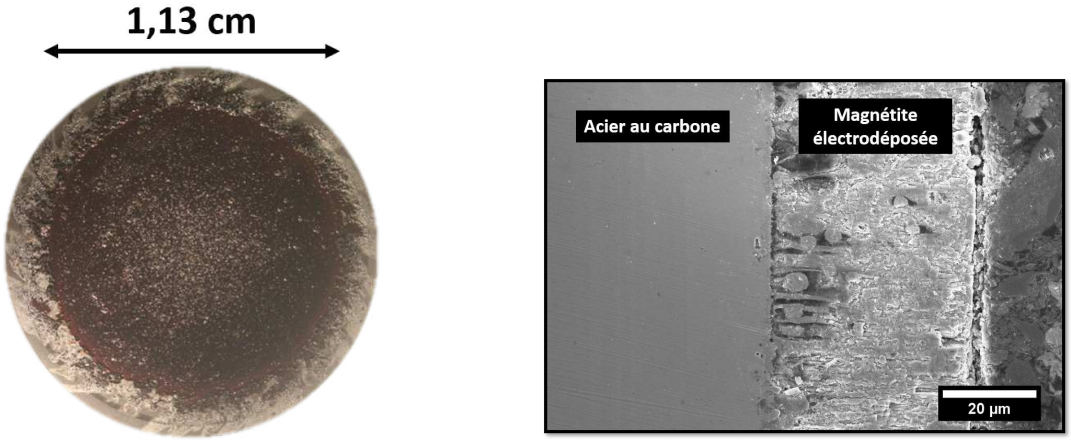
V.1.5.2 Magnétite électrodéposée

La formation d'un film d'ODA sur une couche de magnétite électrodéposée à la surface de l'acier au carbone P275 été étudiée. La couche de magnétite a été formée selon le protocole décrit au chapitre III. La Figure V.7 montre la couche de magnétite de face et en coupe transverse, vue au MEB. Cette dernière a une épaisseur d'environ 40 µm et présente des porosités traversantes.

La Figure V.8 donne les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus après 2 h d'immersion à E_{corr} après traitement avec l'ODA. Le dépôt d'ODA a été réalisé dans les conditions optimales décrites précédemment. On observe, de manière analogue à l'acier au carbone traité à l'ODA (Figure IV.8), une augmentation du module de l'impédance de près d'une décade et l'apparition d'une constante de temps à haute fréquence liée à la présence du film d'ODA.

Ces résultats indiquent qu'il est non seulement possible de former un film d'ODA sur une surface d'acier fraîchement polie mais aussi sur une couche épaisse pré-existante de magnétite. Il est intéressant de noter que la couche de magnétite n'est pas caractérisée par SIE, probablement à cause de sa forte porosité et/ou de sa conductivité. En effet, la magnétite est un isolant ionique mais un conducteur électronique.

Les données d'impédance, transformées dans le plan de capacité complexe et ajustées par le modèle en loi de puissance, sont montrées sur la Figure V.9.a. L'ajustement entre les valeurs expérimentales et le modèle est très bon ($\chi^2 = 0{,}24$). La capacité effective du film, déterminée par l'extrapolation sur l'axe des abscisses, est égale à 1,22 10^{-7} F.cm^{-2}.



(a) (b)

Figure V.7 – Magnétite électrodéposée à la surface de l'acier au carbone P275 : (a) vue de face à la loupe binoculaire et (b) en coupe transverse vue au MEB en mode électrons secondaires (SE).

L'épaisseur moyenne du film, calculée à partir de l'Eq. (II.17), est de 20 nm. Cette valeur est cohérente avec les résultats présentés au chapitre IV. Le Tableau V.2, donne les valeurs obtenues par l'ajustement avec le modèle en loi de puissance et par l'analyse graphique. La permittivité du film, ε, est encore une fois très proche de celle de la littérature pour l'ODA massive. Le profil de résistivité dans l'épaisseur du film a été calculé à partir de ces paramètres (Figure V.9.b). On observe un comportement quasiment identique à celui observé sur l'acier au carbone (Figure IV.14).

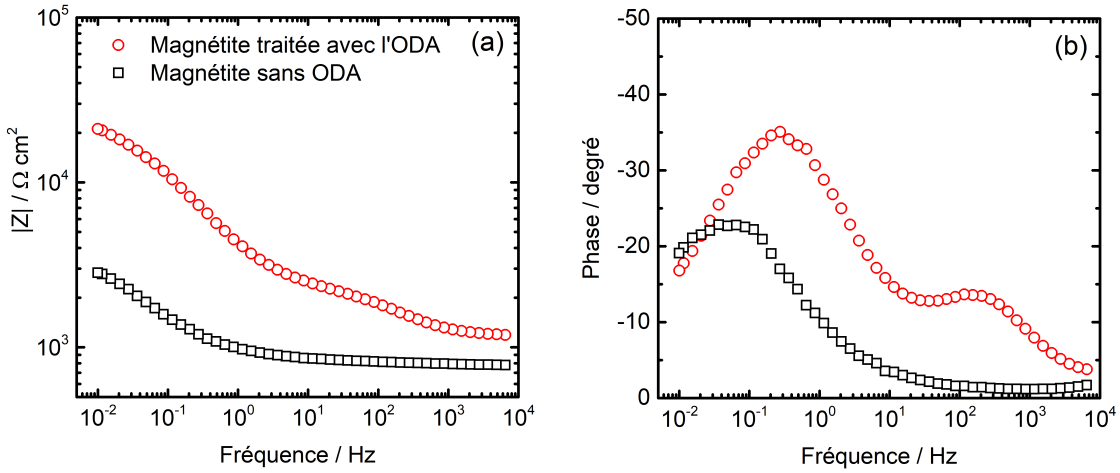


Figure V.8 – Diagrammes d'impédance en coordonnées en Bode obtenus pour l'acier au carbone recouvert de magnétite électrodéposée avant et après traitement avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées à 80 °C. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Tableau V.2 – Paramètres d'ajustement du modèle en loi de puissance obtenus dans le cas de l'acier au carbone recouvert d'une couche de magnétite électrodéposée traitée avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées. Comparaison avec les valeurs obtenues graphiquement et celles de la littérature.

Paramètres	Résultats de l'ajustement	Résultats de l'analyse graphique
δ (nm)	20	20 ± 2
γ	3	3 ± 0,5
ε	2,8	*Littérature : 2,7* [135]
ρ_0 (Ω cm)	10^{10}	9 10^9
ρ_δ (Ω cm)	10^7	8,5 10^6

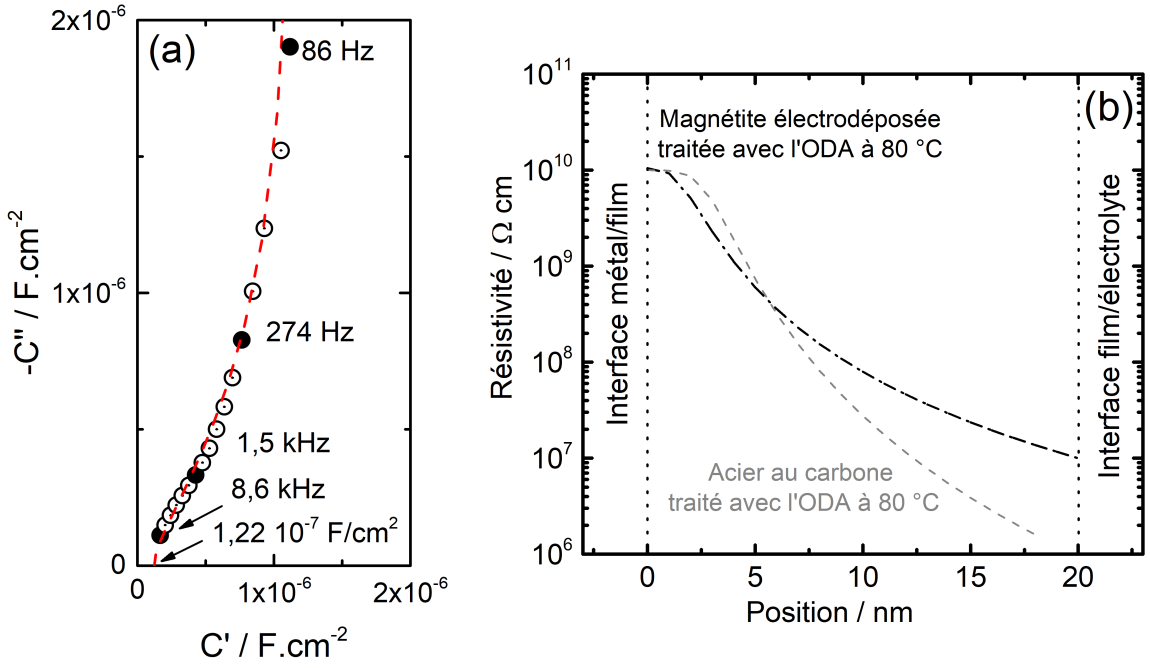


Figure V.9 – (a) Diagramme de capacité complexe obtenu pour l'acier au carbone recouvert de magnétite électrodéposée et traité avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées. En rouge : l'ajustement par le modèle en loi de puissance. (b) Profil de résistivité dans l'épaisseur du film d'ODA. Comparaison avec l'acier au carbone nu traité avec l'ODA.

L'étude paramétrique de l'influence des conditions de dépôt sur la formation du film d'ODA et son l'efficacité anti-corrosion, réalisée sur différents substrats et à des températures inférieures à 100 °C, met en évidence un effet prépondérant de la température, du $pH_{25\ ^\circ C}$ et de la concentration en ODA. En revanche la nature du substrat ne semble pas, à priori, jouer de rôle important sur la formation du film, ce dernier ayant les même caractéristiques sur l'acier fraichement poli et sur la magnétite électrodéposée.

V.2 Dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire : températures supérieures à 100 °C

Dans cette partie, les résultats des essais de traitement de l'acier au carbone par l'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire sont présentés. Les essais ont été réalisés par le biais d'un autoclave. Les caractéristiques ainsi que les différents éléments constitutifs de ce dernier ont été présentés au chapitre III. De même, le coefficient de partage vapeur/eau apparent de l'ODA (K_d^*(ODA)) a été déterminé pour les différentes

températures testées, ceci afin de pouvoir fixer la concentration en ODA désirée dans la phase liquide. Le protocole de détermination du K_d^*(ODA) ainsi que les résultats obtenus ont été détaillés au chapitre III.

V.2.1 Morphologie de surface et hydrophobie en fonction de la température de traitement

Les observations de surface des échantillons après traitement en autoclave à 120 °C, 220 °C et 275 °C avec et sans ODA sont montrées sur la Figure V.10. Les mesures d'angle de contact sont ajoutées aux clichés MEB afin de faire le lien entre la morphologie de surface et l'hydrophobie. La morphologie des échantillons montre dans tous les cas, la formation d'une couche d'oxyde de magnétite avec la présence de cristallites plus ou moins développés selon les conditions de traitement. La nature de la couche d'oxyde a été confirmée par diffraction des rayons X. Dans tous les cas, la signature d'une couche d'oxyde de magnétite est obtenue. Les résultats sont résumés en Annexe 3.

Des zones sombres sont apparentes sur les échantillons traités à 120 °C et 220 °C avec ODA (Figures V.10.b et V.10.d). La composition de la surface de l'échantillon traité à 120 °C avec ODA a été déterminée qualitativement par des analyses EDX (Figure V.11). La présence d'une forte concentration de carbone est mise en évidence sur les zones les plus sombres. Les zones grises et claires contiennent elles aussi du carbone mais en moindre quantité. Par conséquent, les zones noires ont été attribuées à la présence d'ODA. L'échantillon traité à 220 °C n'a pas été analysé par EDX. Toutefois, il est probable que les petites zones noires réparties sur la surface (Figure V.10.d) soit riches en carbone et donc en ODA. Ses zones sont semblables aux amas observés dans le cas de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôts optimisées (Figure IV.2).

La taille des cristallites de magnétite est visiblement plus importante pour l'échantillon traité à 275 °C (Figures V.10.e et V.10.f), même pour une courte période d'essai de 2 h. Aucune zone sombre qui pourrait être reliée à la présence d'ODA n'a pu être observée.

Les mesures d'angle de contact pour les échantillons traités à 120 °C (Figures V.10.a et V.10.b) et 220 °C (Figures V.10.c et V.10.d) mettent en évidence une évolution importante de l'hydrophobie de la surface. Celle-ci peut être attribuée à la présence d'ODA, confirmée par les analyses EDX. L'angle de contact augmente d'environ +22° et de +25° pour l'acier au carbone traité à l'ODA à 120 °C et 220 °C, respectivement, comparé aux échantillons de référence traités dans les mêmes conditions sans ODA. L'angle de contact pour l'échantillon traité en phase vapeur à 275 °C (Figure V.10.f) ne change pas de manière significative ($\approx 14°$) comparé à l'échantillon de référence (Figure V.10.e). Toutefois, un caractère hydrophobe plus marqué est observé de manière générale par rapport aux

échantillons traités à 120 °C et à 220 °C. Dans ce cas, le caractère hydrophobe serait dû majoritairement à la rugosité de la surface liée à la formation de magnétite et, sans certitude, pour une faible part à la présence éventuelle de molécules d'ODA à la surface de l'échantillon traité à l'ODA.

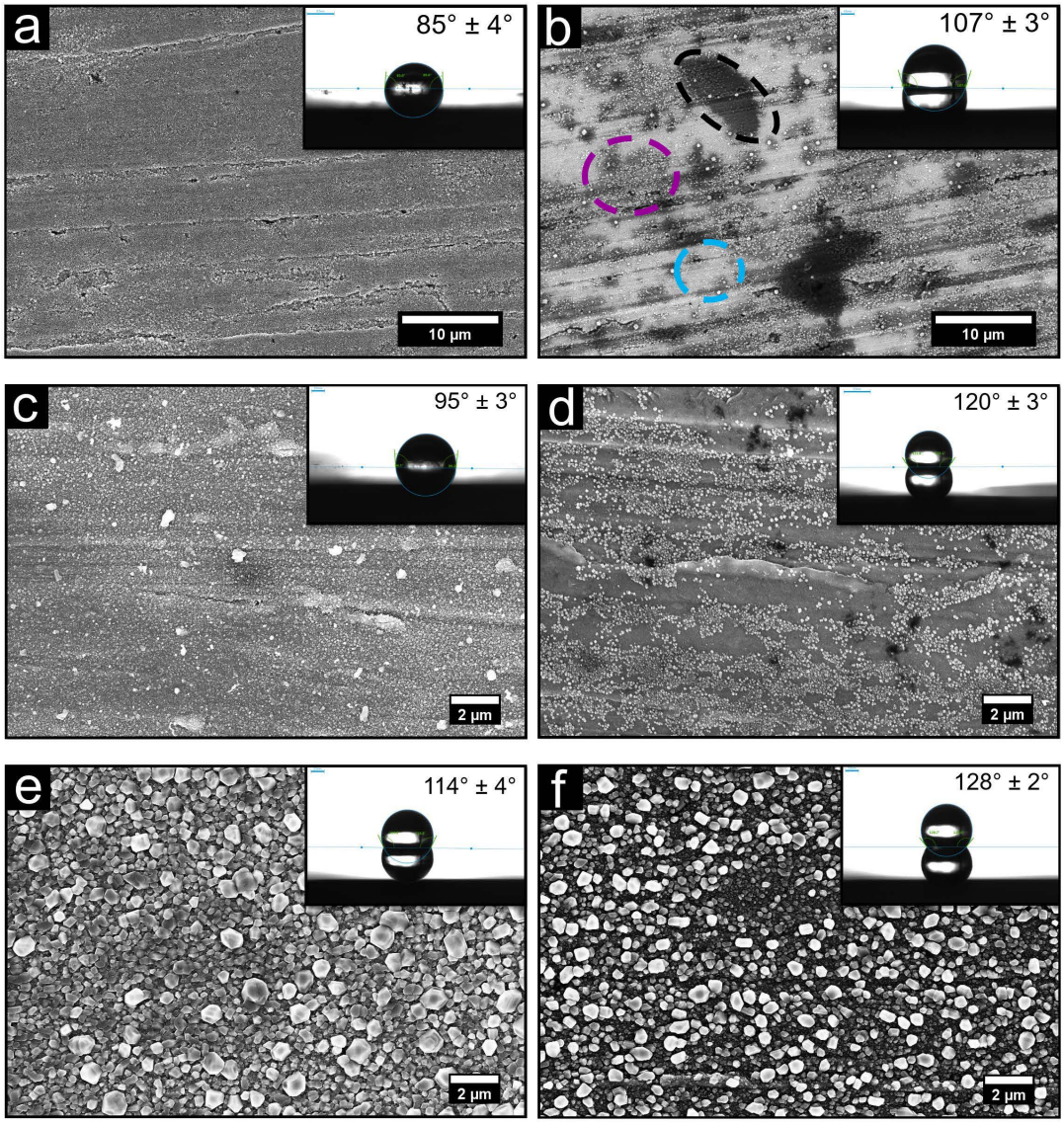


Figure V.10 – Morphologies de surface vues au MEB (SE) et mesures d'angle de contact des échantillons en acier au carbone P275 après traitement dans l'autoclave à (a) 120 °C pendant 168 h en phase liquide sans ODA, (b) 120 °C pendant 168 h en phase liquide avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA. (c) 220 °C pendant 168 h en phase liquide sans ODA, (d) 220 °C pendant 168 h en phase liquide avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA. (e) 275 °C pendant 2 h en phase vapeur sans ODA, (f) 275 °C pendant 2 h en phase vapeur avec 2 mg.kg^{-1} ODA (concentration dans la phase liquide).

Dans le cas d'échantillons traités dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à des températures supérieures à 100 °C, la formation d'une couche rugueuse de magnétite est systématique et contribue à conférer à la surface des propriétés hydrophobes. Les écarts d'angle de contact constatés en présence d'ODA confirme la formation d'un film hydrophobe pour des températures allant jusqu'à 220 °C. En revanche, cet écart se réduit pour l'acier au carbone traité à 275 °C en phase vapeur. Dans ce cas la rugosité induite par la couche de magnétite suffit à rendre la surface très hydrophobe, il est alors impossible de confirmer par une simple mesure d'angle de contact la présence d'un film d'ODA.

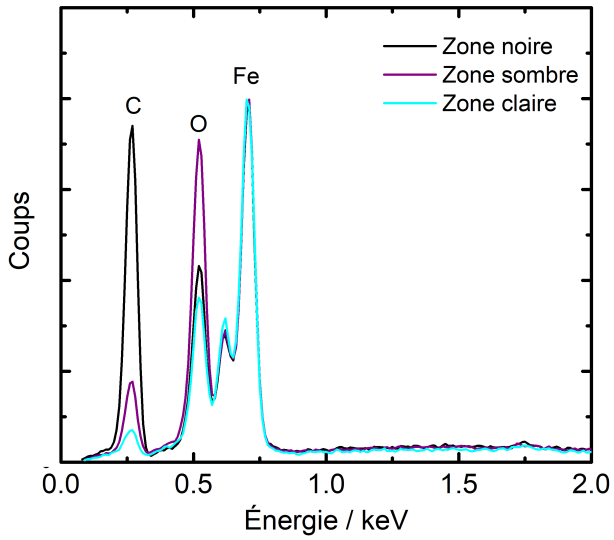


Figure V.11 – Spectres EDX, normalisés par rapport au pic du fer, correspondant aux différentes zones visibles sur l'échantillon traité à l'ODA à 120 °C pendant 168 h (Fig. V.10.b).

V.2.2 Influence de la température de traitement sur l'efficacité de l'ODA

V.2.2.1 Traitement à 120 °C

La Figure V.12 compare les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone traité en autoclave à 120 °C pendant 168 h sans ODA et avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA. Le module de l'impédance à basse fréquence (Fig. V.12) augmente de manière significative après traitement avec l'ODA. En effet, un gain de plus de deux

décades est constaté par rapport à l'échantillon de référence sans ODA. La différence de module obtenue entre l'acier au carbone traité à 120 °C avec l'ODA peut être attribuée en partie à la formation d'une couche de magnétite pendant le traitement en autoclave à 120 °C. On observe en outre sur le diagramme de phase, l'apparition d'une constante de temps à haute fréquence. Celle-ci confirme la présence d'un film d'ODA, corroborant les observations microscopiques et les analyses chimiques (Figures V.10.b et V.11). La présence d'oxyde sous-jacent, visible sur la Figure V.10.b ne semble pas influer sur la réponse du film caractérisée par SIE.

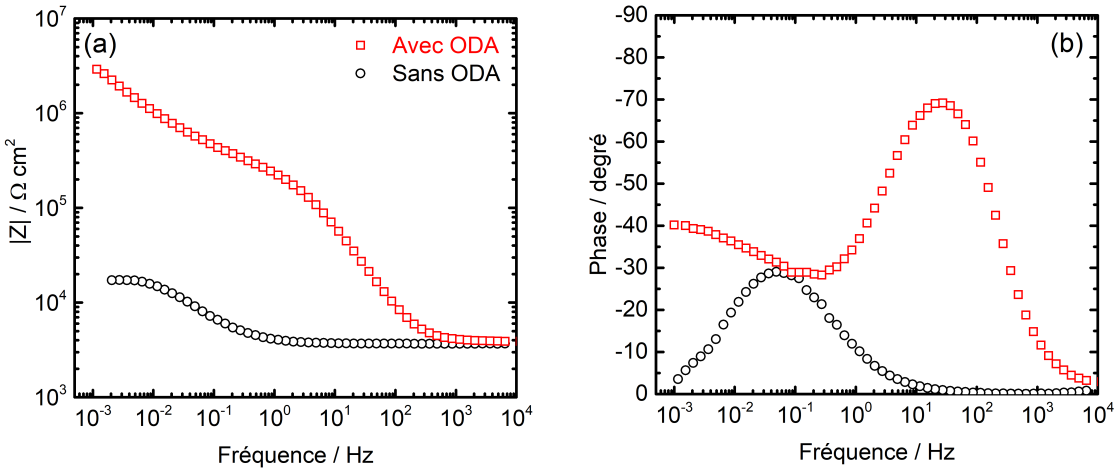


Figure V.12 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 120 °C pendant 168 h, $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8, $[ODA]_{liq}$ = 2 mg.kg^{-1}. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Les données d'impédance à haute fréquence ont été analysées afin d'extraire les paramètres physiques liés au film d'ODA. Le diagramme de capacité complexe (Figure V.13.a) a été ajusté par le modèle en loi de puissance en suivant la méthodologie présentée au chapitre IV [116]. L'accord entre les données expérimentales et le modèle est excellent (χ^2 = 0,18). La capacité effective du film converge vers une valeur de 1,4 10^{-7} F.cm^{-2}, valeur très proche de celle déterminée pour le film d'ODA formé sur l'EDT en acier au carbone à 80 °C dans les conditions de dépôt optimisées (1,5 10^{-7} F.cm^{-2}). Le Tableau V.3 compare les valeurs extraites par l'analyse graphique des données d'impédance à haute fréquence et par l'utilisation du modèle en loi de puissance pour l'acier traité avec l'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C et pour l'EDT en acier au carbone traité avec l'ODA à 80 °C dans les conditions de dépôt optimisées. L'épaisseur moyenne du film d'ODA formé dans les deux cas est identique (16-20 nm) au vu de l'échelle considérée. De même, la valeur de permittivité extraite par le modèle en loi de puissance (ε = 2,8) est identique à l'issue des deux traitements et est cohérente avec les données de la littérature pour l'ODA massive, ce

qui confirme la nature chimique du film. Par contre, le profil de résistivité dans l'épaisseur du film de l'acier au carbone traité avec l'ODA à 120 °C (Fig. V.13.b), met en évidence une partie constante de résistivité élevée (10^{12} Ω.cm) sur environ 9 nm qui pourrait être liée à une compacité importante du film sur plusieurs couches contrairement aux résultats obtenus sur l'EDT en acier au carbone traitée avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées où la résistivité (1,1 10^{10} Ω.cm) était constante sur l'épaisseur d'une monocouche d'ODA. Ce résultat expliquerait une meilleure protection du film d'ODA formé dans les conditions du circuit secondaire à 120 °C. L'efficacité inhibitrice calculée à partir des R_t dans le cas de l'acier au carbone traité avec l'ODA à 120 °C est égale à 99 %, contre 90 % pour l'acier au carbone traité avec l'ODA à 80 °C (cf. chapitre IV).

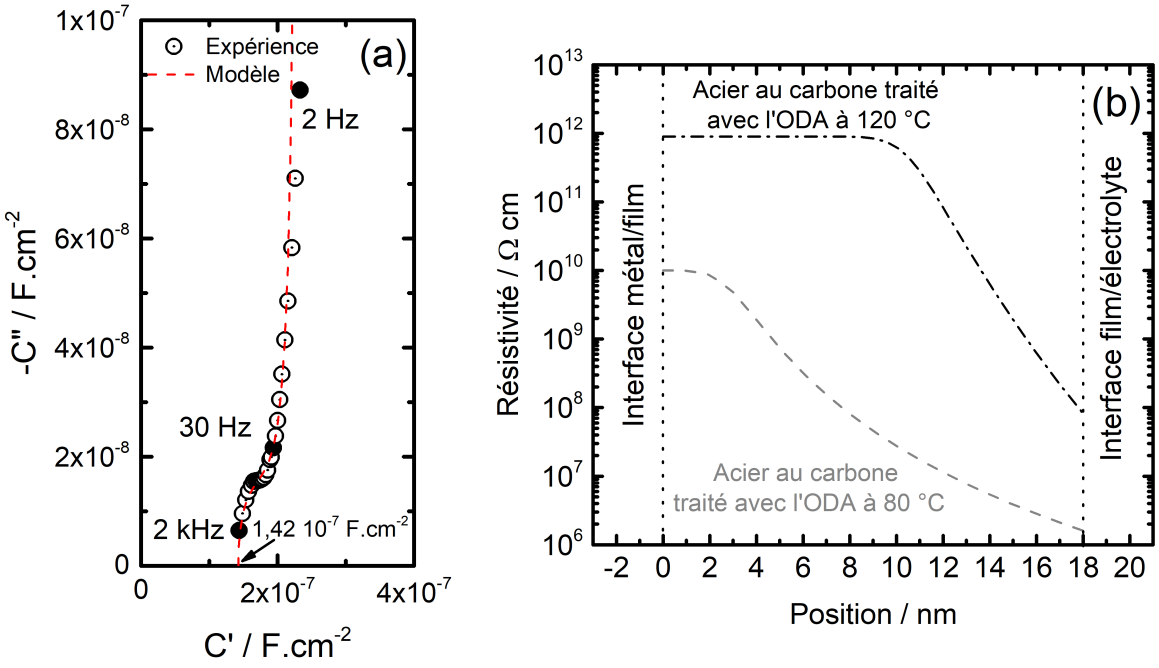


Figure V.13 – (a) Diagramme de capacité complexe obtenu pour l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C ajusté par le modèle en loi de puissance. (b) Profils de résistivité dans l'épaisseur du film d'ODA obtenus pour l'acier au carbone traité avec l'ODA dans les conditions du circuit secondaire à 120 °C et pour l'acier au carbone traité avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées.

Tableau V.3 – Paramètres déterminés graphiquement et paramètres extraits à l'aide du modèle en loi de puissance pour l'acier au carbone traité avec l'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C. Comparaison avec les paramètres d'ajustement obtenus avec le modèle en loi de puissance pour l'EDT en acier au carbone traité avec l'ODA à 80 °C dans les conditions de dépôt optimisées.

	Film d'ODA formé à 120 °C dans les conditions du circuit secondaire		Film d'ODA formé à 80 °C sur l'EDT en conditions optimisées
Paramètres	Modèle en loi de puissance	Analyse graphique	Modèle en loi de puissance
δ (nm)	18	18 ± 3	16
γ	19	17 ± 2	4,5
ε	2,8	*Littérature : 2,7* [135]	2,8
ρ_0 (Ω cm)	9 10^{11}	1 10^{12}	1 10^{10}
ρ_δ (Ω cm)	8,2 10^{7}	1,5 10^{8} ± 8 10^{7}	1,6 10^{6}

V.2.2.2 Traitement à 220 °C

Avec une faible concentration en ODA (2 mg.kg^{-1})

La Figure V.14 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour différentes durées de traitement pour l'acier au carbone traité en autoclave à 220 °C à un $pH_{25\,^\circ C}$ compris entre 9,6 et 9,8 sans ODA et avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA. Pour chaque durée d'essai, de nouveaux échantillons d'acier au carbone ont été préparés. Ces mesures permettent de suivre la formation d'un film au cours du temps à cette température. La comparaison avec un essai de référence de 168 h dans les mêmes conditions sans ODA permet de conclure sur l'effet de la présence de l'inhibiteur dans le milieu.

On observe sur la Figure V.14 que lorsque le temps de traitement augmente, le module de l'impédance augmente. Ceci pourrait être associé au développement de la couche d'oxyde de magnétite pendant le traitement dans l'autoclave. Après 168 h d'essai, une légère augmentation du module de l'impédance ainsi qu'une modification sur le diagramme de phase sont observés par rapport à l'essai de référence sans ODA. Ces résultats ne permettent pas d'affirmer qu'un film d'ODA est présent à la surface de l'acier au carbone, même après 168 h de traitement.

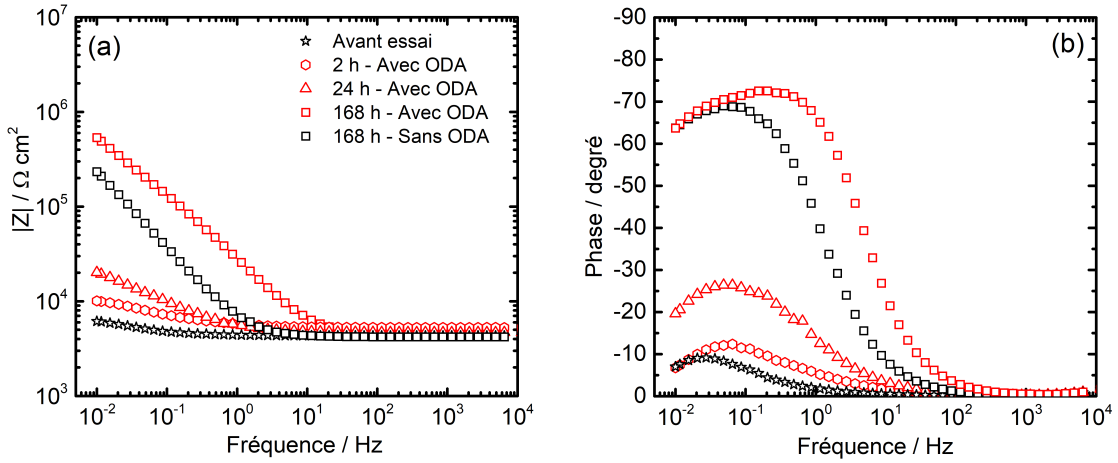


Figure V.14 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 220 °C pendant 168 h, $pH_{25\ ^\circ C} = 9{,}8$, $[ODA]_{liq} = 2\ mg.kg^{-1}$. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Toutefois, les mesures d'angle de contact et les observations au MEB (Figure V.10.d) ont mis en évidence une modification de la surface après traitement avec l'ODA qui pourrait être attribuée à la présence discontinue de la molécule à la surface. L'analyse des données d'impédance n'a pas été possible dans ce cas du fait de l'absence de constante de temps à haute fréquence. L'impédance à basse fréquence de l'acier au carbone traité avec l'ODA à 220 °C (5,3 10^5 $\Omega.cm^2$) est supérieure d'un facteur 2,2 par rapport à l'impédance de l'acier au carbone à l'issue du même traitement sans ODA (2 10^5 $\Omega.cm^2$).

Des analyses complémentaires de perte de masse par desquamation des oxydes ont été réalisées afin de confirmer un possible effet protecteur de la présence d'ODA lors du traitement en autoclave. Pour ce faire, 2 coupons (50 x 50 x 2 mm) ont été placés dans l'autoclave et traités pendant 168 h dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 220 °C. Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance haute précision Mettler Toledo avant essai, après essai et après desquamation. Trois mesures ont été effectuées à chaque étape et la moyenne a été calculée. L'épaisseur corrodée (δ_{corr}) et la vitesse de corrosion (v_{corr}) ont été calculées respectivement par les équations (V.1) et (V.2). Les valeurs sont reportées dans le Tableau V.4.

$$\delta_{corr} = \frac{\Delta m_{corr}}{S \times \rho} \times 10^6 \qquad \text{(V.1)}$$

Avec Δm_{corr} la perte de masse en g ($\Delta m_{corr} = <m_i> - <m_{desqua}>$), S la surface en m^2 et ρ la densité de la magnétite (5,17 10^6 g/m^3).

$$v_{corr} = \frac{\delta_{corr}}{t} \qquad \text{(V.2)}$$

Avec v_{corr} la vitesse de corrosion en µm/an et t, le temps en année.

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone traité à 220 °C avec l'ODA est ralentie d'un facteur d'environ 1,5 par rapport aux échantillons de référence sans ODA. Cette valeur est en accord avec les valeurs d'impédance à basse fréquence déterminées à l'aide de la Figure V.14 et égal à 2,2.

Tableau V.4 – Résultats de perte de masse par desquamation après traitement 168 h dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 220 °C avec et sans ODA.

Échantillon	Surface (mm^2)	$<m_i>$ (g)	$<m_f>$ (g)	$<m_{desqua}>$ (g)	Δm_{corr} (mg)	δ_{corr} **(µm)**	$\mathbf{v}_{corr}$ **(µm/an)**
Sans ODA-1	2280	15,0633	15,0613	15,0490	-14,3	**1,2**	**63**
Sans ODA-2	2280	15,0498	15,0488	15,0365	-13,3	**1,1**	**59**
Avec ODA-1	2280	15,0055	15,0033	14,9963	-9,3	**0,8**	**41**
Avec ODA-2	2280	15,0458	15,0446	15,0372	-8,6	**0,7**	**38**

Essai complémentaire avec une forte concentration en ODA (25 mg.kg^{-1})

Un essai complémentaire a été réalisé à 220 °C à $pH_{25\ ^\circ C}$ compris entre 9,6 et 9,8 avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA dans le but d'étudier l'effet d'une forte concentration en ODA pour un temps de traitement court de 2 h. Ces conditions d'essai s'éloignent des conditions visées sur site du fait de la plus forte concentration en ODA utilisée et ont été choisies de manière à se rapprocher de celles établies par Ge *et al.* [66] et Liao *et al.* [69] (voir Tableau II.2) pour favoriser la formation d'un film d'ODA à 220 °C.

Les observations au MEB, montrées sur la Figure V.15, mettent en évidence l'apparition d'îlots noirs, plus petits que ceux observés sur l'acier au carbone traité à 120 °C (Figure V.10.b), répartis sur un lit d'oxyde de magnétite.

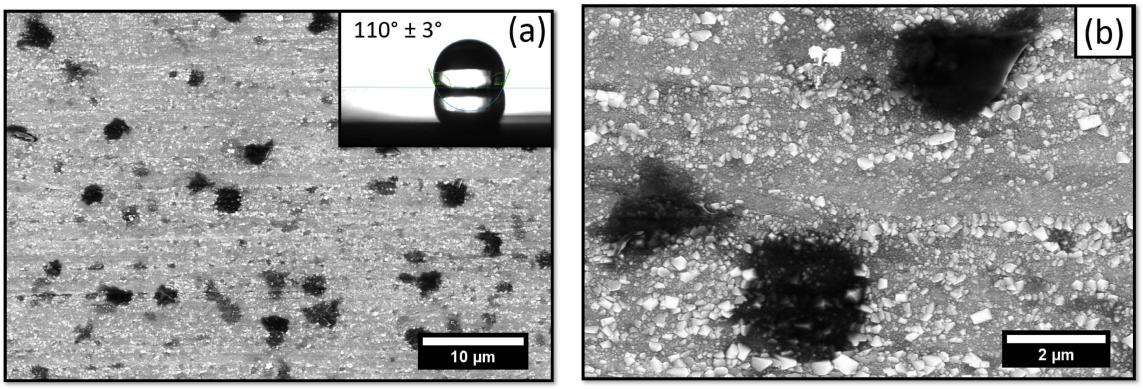


Figure V.15 – (a) Morphologie de surface vue au MEB et mesure d'angle de contact de l'acier au carbone après un traitement de 2 h à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA et (b) zoom sur des îlots d'ODA.

La Figure V.16 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus à l'issue du traitement de 2 h à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA et sans ODA. On observe bien dans ce cas la formation d'un film protecteur d'ODA avec une augmentation du module de l'impédance de deux décades (Fig. V.16.a) et une constante de temps à haute fréquence sur le diagramme de phase (Fig. V.16.b). Le module de l'impédance à basse fréquence est égal à 1,3 10^6 Ω.cm^2, et est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans des conditions similaires par Ge *et al.* [66] et par Liao *et al.* [69] (2,6 10^6 Ω.cm^2 et 2,8 10^6 Ω.cm^2, respectivement).

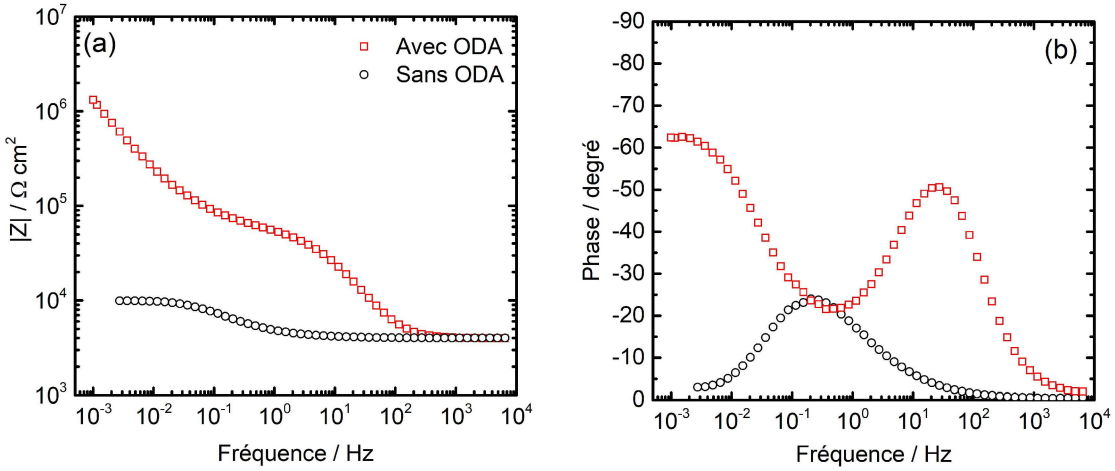


Figure V.16 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 220 °C pendant 2 h avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Les données d'impédance à haute fréquence ont pu être analysées pour extraire les paramètres physiques du film d'ODA. Le diagramme de capacité complexe a été ajusté

par le modèle en loi de puissance (Fig. V.17.a) conformément à la méthodologie présentée au chapitre IV. L'accord entre les valeurs expérimentales et le modèle est bon ($\chi^2 = 0{,}77$). La capacité effective du film tend vers une valeur de 1,7 10^{-7} F.cm^{-2}, valeur proche de celles déterminées pour un film d'ODA formé sur l'acier au carbone dans les conditions de dépôt optimisées à 80 °C et dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C (1,5 10^{-7} F.cm^{-2} et 1,4 10^{-7} F.cm^{-2}, respectivement).

Le Tableau V.5 donne les valeurs extraites par l'analyse graphique des données d'impédance et par le modèle en loi de puissance. L'épaisseur du film ainsi que la valeur de la permittivité sont cohérentes avec les résultats obtenus après traitement à 80 °C dans les conditions de dépôt optimisées et à 120 °C. Le profil de résistivité dans l'épaisseur du film (Fig. V.17.b) montre une partie constante de résistivité (10^{11} Ω cm) sur environ 4 nm. Cette épaisseur est plus faible que celle obtenue pour le film d'ODA formé sur l'acier au carbone traité à 120 °C. Cette différence pourrait être liée à l'effet du temps de traitement, court dans ce cas (2 h). Par conséquent, la formation d'un film d'ODA protecteur et compact sur plusieurs nanomètres d'épaisseur est influencée par la concentration en ODA mais aussi par le temps de traitement, comme cela a été montré pour les essais à 80 °C.

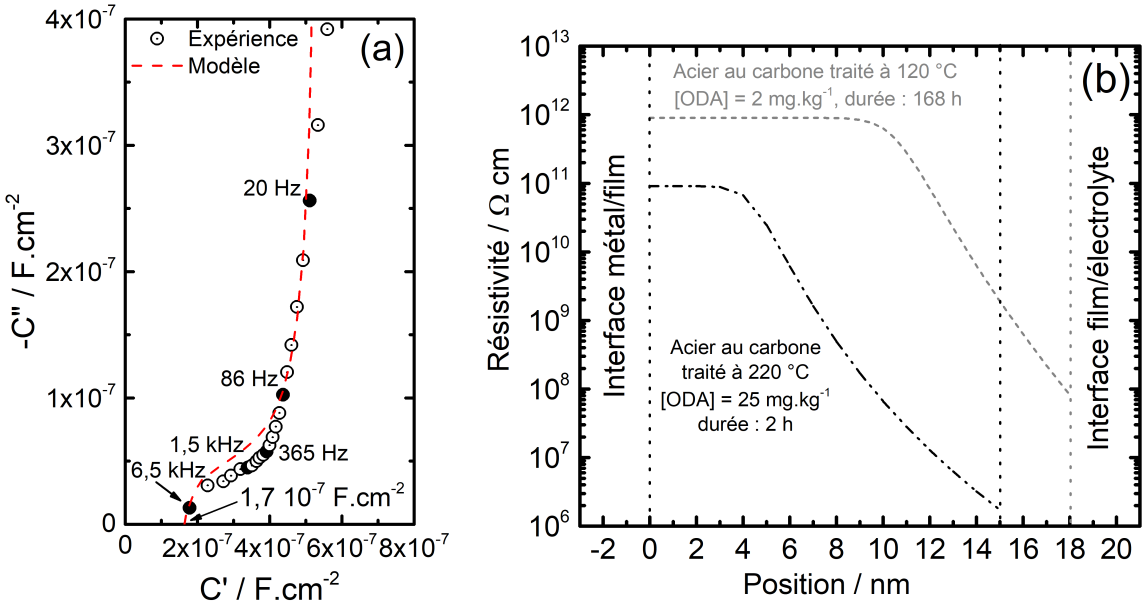


Figure V.17 – (a) Diagramme de capacité complexe obtenu pour l'acier au carbone traité à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA ajusté par le modèle en loi de puissance. (b) Profil de résistivité dans l'épaisseur du film d'ODA obtenu pour l'acier au carbone traité à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA.

Tableau V.5 – Paramètres déterminés graphiquement et paramètres extraits à l'aide du modèle en loi de puissance pour l'acier au carbone traité à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA.

Paramètres	Modèle en loi de puissance	Analyse graphique
δ (nm)	15 ± 2	14 ± 2
γ	9	9 ± 0,5
ε	2,8	*Littérature : 2,7* [135]
ρ_0 (Ω cm)	9,1 10^{10}	2 10^{11}
ρ_δ (Ω cm)	1,3 10^{5}	1,8 10^{6} ± 1,6 10^{6}

V.2.2.3 Traitement à 275 °C

Le traitement de l'acier au carbone avec l'ODA à 275 °C a été effectué en phase vapeur. L'effet de la durée du traitement a été étudié. La figure V.18 donne les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus au cours du temps pour l'acier au carbone traité en autoclave à 275 °C en phase vapeur avec et sans ODA. La concentration en ODA dans la phase liquide a été fixée à 2 mg.kg^{-1}. Donc, d'après le Kd*(ODA) déterminé au chapitre III, la concentration en ODA dans la phase vapeur est proche de 6,5 mg.kg^{-1} si la quantité d'ODA déposée sur les parois est négligeable devant la quantité totale ajoutée et si la molécule ne se dégrade pas.

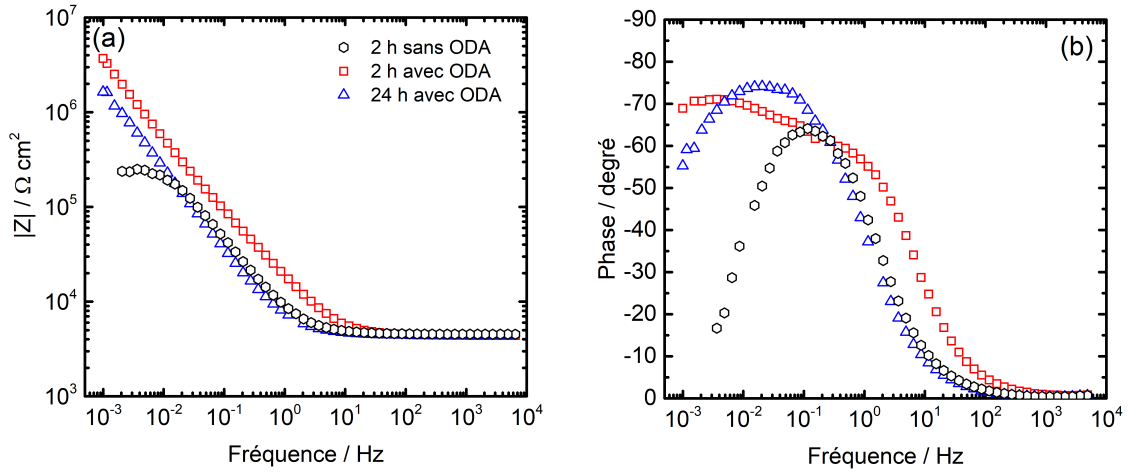


Figure V.18 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone P275 traité à l'ODA à 275 °C pendant 2 h en phase vapeur, $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8, $[ODA]_{vap}$ = 6,5 mg.kg^{-1}. (a) Module et (b) phase. Diagrammes obtenus à 25 °C après 2 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4.

Le module de l'impédance augmente d'une décade environ après 2 h de traitement en présence d'ODA par rapport à l'échantillon de référence. De plus, un effet est visible sur la phase avec l'apparition d'une constante de temps supplémentaire mal définie. Le module de l'impédance diminue toutefois après 24 h de traitement et la phase ne montre plus qu'une seule constante de temps. Ce constat laisse supposer une dégradation thermique du film d'ODA entre 2 h et 24 h de traitement à 275 °C. La dégradation thermique de l'ODA à 275 °C a été mise en évidence lors d'un essai dédié par un dosage de l'ODA dans la phase liquide au cours du temps à cette température. Les résultats sont montrés sur la Figure V.19 et révèlent une diminution rapide de la concentration en ODA dans l'autoclave. La concentration, initialement égale à environ 3,4 mg.kg^{-1} ± 0,4 mg.kg^{-1} en phase liquide atteint 0,6 mg.kg^{-1} ± 0,1 mg.kg^{-1} après 6 h, soit une diminution d'environ 80 %. Après 24 h, la concentration en ODA est proche de 0. Cela montre que l'ODA n'est pas stable thermiquement à cette température et explique l'absence de réponse du film par SIE après le traitement de 24 h.

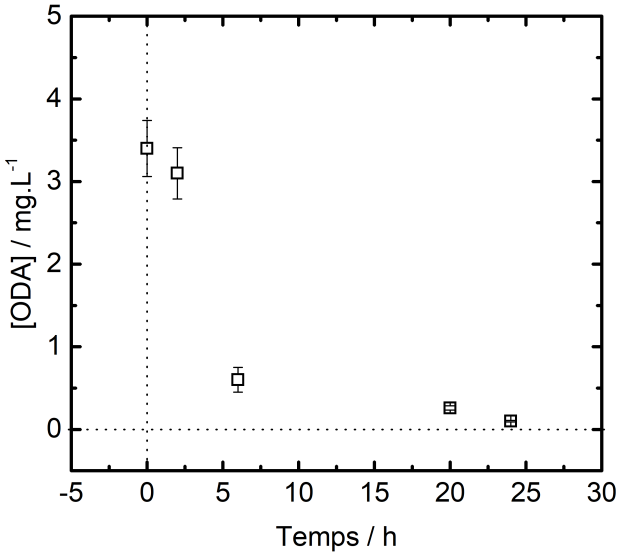


Figure V.19 – Dosage de l'ODA au cours du temps dans l'autoclave à 275 °C.

V.3 Discussion

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont à mettre en regard avec les conditions de fonctionnement du circuit secondaire des centrales REP. L'étude de l'influence de la température questionne sur la capacité de l'ODA à protéger tout le circuit, notamment dans les zones où la température dépasse les 220 °C, dans les GVs par exemple. En effet, une dégradation thermique de l'ODA en quelques heures a été mise en évidence par dosage en phase liquide à 275 °C. D'après la littérature, l'ODA serait stable thermiquement pour des températures dépassant les 300 °C [53, 56, 57]. La question des conditions ayant permis à ces auteurs d'arriver à leurs conclusions se pose. Des études complémentaires à des températures comprises entre 120 °C et 275 °C pourraient permettre de déterminer une "température critique" à partir de laquelle l'efficacité de l'ODA diminue. Le parallèle avec une cinétique de dégradation thermique de l'ODA en conditions humides pourrait être fait. Il est aussi important de noter que le temps de séjour estimé pour une molécule dans les GVs est de 20 min ce qui est très inférieur à la durée à partir de laquelle la dégradation de l'ODA a été détectée. En revanche, il est peu probable qu'un film d'ODA reste stable dans les zones où la température avoisine les 275 °C si la stabilité thermique de la molécule ne diffère pas une fois déposée du fait de la diminution progressive de la température (t > 6 h) lors d'un arrêt de tranche et de l'interruption de l'injection d'ODA pendant la procédure d'arrêt.

En ce qui concerne l'influence de la concentration, celle-ci a un impact sur la cinétique de formation des films. En effet, 30 min suffisent pour observer un effet protecteur de l'ODA vis-à-vis de la corrosion pour une concentration supérieure à 10 $mg.kg^{-1}$ sur l'électrode à disque tournant en acier au carbone. Pour de faibles concentrations en ODA de l'ordre de 2 $mg.kg^{-1}$, un effet potentiel de l'amine filmante vis-à-vis de la protection contre la corrosion de l'acier au carbone a été observé après 168 h à 220 °C par le biais d'essais interrompus. Cette durée de traitement a été conservée pour les essais à 120 °C. Toutefois, des interrogations demeurent concernant la déposition de l'ODA au cours du temps. Pour répondre à cette question, des mesures d'impédance *in situ* en autoclave instrumenté pourraient être réalisées.

Par ailleurs, un essai complémentaire de 2 h à 220 °C avec 25 $mg.kg^{-1}$ d'ODA a permis de mettre en évidence la formation d'un film protecteur sur l'acier au carbone. Ces résultats, mis en regard de ceux obtenus avec 2 $mg.kg^{-1}$ d'ODA, indiqueraient que la concentration en ODA, le temps de traitement ainsi que la température sont trois paramètres clés qui conditionnent l'efficacité de l'ODA. Leur influence conjointe doit donc être étudiée de manière plus approfondie.

D'autre part, l'étude de l'influence du pH de la solution de traitement a montré qu'une valeur de $pH_{25\ ^\circ C}$ supérieure à 9 favorisait la formation de films d'ODA plus protecteurs, avec un maximum d'efficacité obtenu pour des valeurs de $pH_{25\ ^\circ C}$ proches de 10. Ces résultats laissent penser que le $pH_{25\ ^\circ C}$ du circuit secondaire est optimal pour l'obtention d'un film protecteur.

Enfin, l'effet des conditions hydrodynamiques n'a pas pu être étudié dans des conditions représentatives, à savoir un régime turbulent. Pour cela, il faudrait utiliser un dispositif spécifique de type boucle à recirculation.

La pertinence de la mesure de l'angle de contact (test de la goutte d'eau), examen couramment réalisé sur site pour caractériser la présence d'un film d'ODA sur les surfaces, peut être critiquée. En effet, au cours de ce chapitre, les résultats ont montré qu'une couche de magnétite rugueuse, formée sur l'acier au carbone dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire sans ODA, pouvait avoir un caractère hydrophobe relativement prononcé (angle de contact proche de 100°). Cet examen est, par ailleurs, largement insuffisant pour évaluer l'homogénéité du film et ses propriétés inhibitrices de corrosion.

V.4 Conclusions

Dans ce chapitre, le comportement et l'efficacité de l'ODA ont été étudiés dans un large spectre de conditions. Les effets de la température, du $pH_{25\ ^\circ C}$, de la concentration en ODA et de la vitesse de rotation de l'EDT (conditions hydrodynamiques en flux laminaire) ont été étudiées. Les résultats ont montré qu'il est possible de former des films d'ODA protecteurs dans certaines conditions thermo-chimiques représentatives du circuit secondaire, avec certitude jusqu'à 120 °C. Pour des températures supérieures, la formation d'un film d'ODA n'est confirmée que pour une forte concentration en ODA de 25 $mg.kg^{-1}$. La dégradation thermique de l'ODA a été mise en évidence à 275 °C avec une diminution de la concentration en ODA de près de 80 % après 6 h d'essai, ce qui soulève la question du comportement de l'ODA dans les générateurs de vapeur, où ces températures sont courantes. Enfin, la nature du substrat, que ce soit de l'acier au carbone, de l'acier faiblement allié ou de la magnétite électrodéposée, ne semble pas, à priori, jouer de rôle important sur la formation des films d'ODA. En conditions hydrothermales en particulier à 120 °C, la protection apportée par le film d'ODA est supérieure à celle obtenue à 80 °C. Ce résultat est probablement dû à un effet de la structure de la couche de magnétite formée dans ces conditions ou de la nature de la liaison entre l'ODA et la couche d'oxyde. De plus, l'adsorption de l'ODA dans une couche poreuse pourrait avoir un impact sur une éventuelle cinétique de désorption ce qui aurait des répercussions sur la durabilité des films d'ODA formés. Cette propriété sera étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre VI

Tenue en conservation des films d'ODA

Sommaire

VI.1 Conditions de conservation **126**
VI.2 Étude de la tenue et de l'efficacité d'un film formé à 80 °C **127**
VI.2.1 Film formé sur l'acier au carbone 127
VI.2.2 Film formé sur la magnétite électrodéposée 129
VI.3 Étude du comportement en conservation de l'acier au carbone traité à l'ODA à 120 °C et 220 °C **131**
VI.3.1 Traitement à 120 °C 132
VI.3.2 Traitement à 220 °C 134
VI.4 Discussion **137**
VI.5 Conclusions **138**

Ce dernier chapitre s'intéresse au suivi, au cours du temps, de l'efficacité des films d'ODA formés dans différentes conditions, présentées au chapitre V. L'efficacité en conservation des films d'amine filmante est un critère majeur pour statuer sur leurs capacités à protéger durablement les surfaces traitées du circuit secondaire durant les arrêts de tranche. Les conditions de conservation choisies sont présentées au début de ce chapitre. Rappelons que dans les chapitres précédents, la constante de temps à haute fréquence sur les diagrammes d'impédance a pu être reliée à la présence d'un film protecteur sur les surfaces traitées. Ainsi, la méthodologie choisie pour suivre l'efficacité des films pour la protection contre la corrosion au cours du temps et l'évolution de leurs caractéristiques physiques, est basée sur un suivi du comportement électrochimique par SIE des surfaces traitées à l'ODA au cours du temps d'immersion de conservation.

VI.1 Conditions de conservation

Les essais de conservation ont été réalisés en condition humide, à température ambiante. Les conditions varient légèrement selon le protocole de formation des films :

- Dans le cas des traitements à l'ODA à basse température (< 100 °C) via le dispositif présenté sur la Figure III.2, les essais de conservation ont été effectués à température ambiante dans la même cellule. La solution de conservation était constituée d'une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M non désaérée dont le $pH_{25\ ^\circ C}$ était fixé à 10 par l'ajout d'ammoniaque.
- Dans le cas des traitements à l'ODA à haute température (T > 100 °C), les essais de conservation ont été réalisés à température ambiante dans la cellule présentée sur la Figure III.8. La solution de conservation dans ce cas était également constituée d'une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M non désaérée de $pH_{25\ ^\circ C}$ compris entre 9,6 et 9,8 contrôlé par l'ajout d'ammoniaque (1 $mg.kg^{-1}$) et d'éthanolamine (3 $mg.kg^{-1}$).

Dans les deux cas, le $pH_{25\ ^\circ C}$ n'a pas été ajusté au cours du temps. La solution de conservation ne contenait ni ODA ni hydrazine. Cette solution a été choisie de manière à reproduire des conditions de conservation humide à l'arrêt dans le cas hypothétique où une conservation à l'ODA se substituerait totalement à l'utilisation d'hydrazine. Les contraintes expérimentales n'ont pas permis de traiter un nombre suffisant d'échantillons pour tester l'influence d'autres conditions de conservation, et notamment la conservation dite "sèche".

VI.2 Étude de la tenue et de l'efficacité d'un film formé à 80 °C

Dans cette partie, le suivi en conservation de films d'ODA formés sur l'acier au carbone recouvert ou non de magnétite dans les conditions optimisées, discutées aux chapitres IV et V (voir page 78) a été étudié. Pour rappel, les conditions de formation optimisées présentent la particularité d'utiliser une forte concentration initiale d'ODA de 100 $mg.kg^{-1}$, un $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 10, une température de 80 °C, une vitesse de rotation de l'EDT de 500 rpm et une durée de traitement de 30 min. L'efficacité du film d'ODA formé contre la corrosion a été validée après 2 h d'immersion dans une solution contenant de l'ODA, l'objectif est maintenant de statuer sur la tenue de films d'ODA, déposé sur deux substrats différents pour des durées d'immersion prolongées dans une solution de conservation ne contenant pas d'ODA.

VI.2.1 Film formé sur l'acier au carbone

La Figure VI.1 montre les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode pour différents temps d'immersion obtenus pour l'acier au carbone traité avec l'ODA. Lors des deux premières heures d'immersion, les mesures d'impédance ont été effectuées dans une gamme de fréquences comprise entre 65 kHz et 50 mHz, ceci dans le but de réduire le temps d'acquisition à 1 min. Puis, pour des temps d'immersion plus longs, les mesures ont été effectuées jusqu'à une fréquence de 10 mHz (temps d'acquisition de 9 min). Une diminution progressive du module de l'impédance au cours du temps d'immersion est observée ainsi qu'une modification de la phase à haute fréquence. Ces observations peuvent s'expliquer par une désorption partielle des molécules d'ODA et donc une perte de l'effet protecteur du film. Le suivi a été interrompu après 40 h d'immersion car l'acier au carbone présentait des signes de corrosion généralisée. Une micrographie de la surface après l'essai met en évidence la présence de produits de corrosion sur la surface de l'échantillon (Figure VI.2). Des amas d'ODA sont toujours présents ce qui indiquerait une désorption préférentielle des zones recouvertes par un film fin. Les amas, plus gros et plus denses, seraient moins sujets à la désorption.

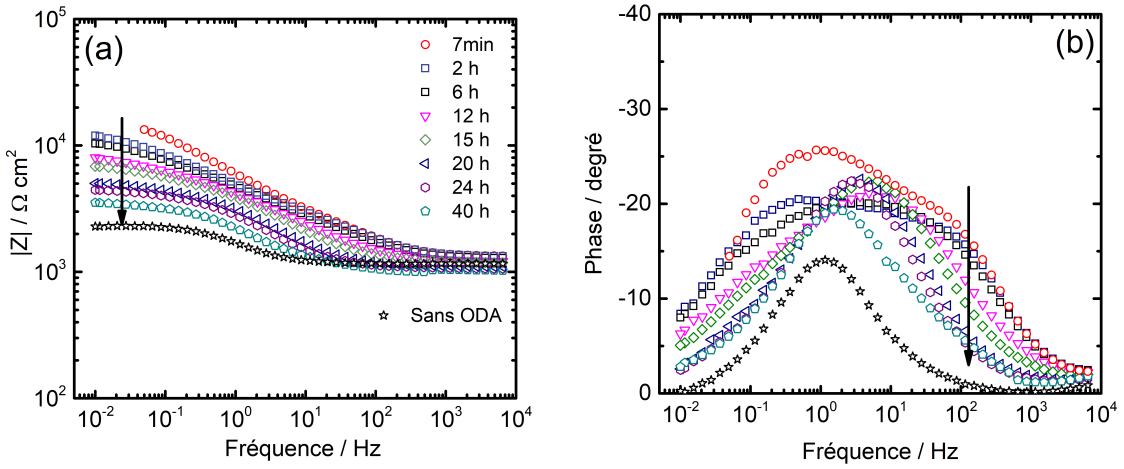


Figure VI.1 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone ((a) module et (b) phase) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été au préalable formé sur l'acier au carbone dans les conditions de dépôt optimisées (cf. tableau IV.1).

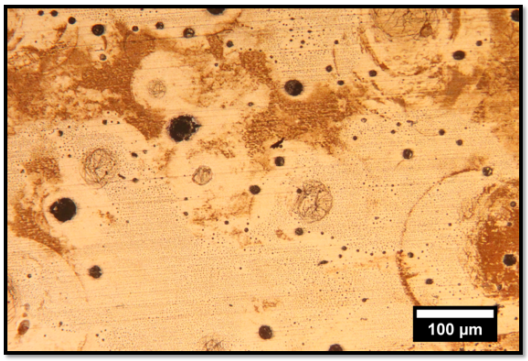


Figure VI.2 – Micrographie de l'acier au carbone traité à l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées et après 40 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA.

Sur la Figure VI.3, le module de l'impédance à basse fréquence a été reporté en fonction du temps. On observe trois régimes de désorption. Un premier domaine aux temps courts (durée inférieure à 2 h) où la désorption est rapide. Cette étape a été attribuée à la désorption des molécules d'ODA superficielles. Un deuxième régime de désorption, plus lent, est visible entre 2 h et 24 h. Cette partie concernerait la désorption progressive des molécules adsorbées à la surface. Le troisième régime, encore plus lent a lieu entre 24 h et 40 h d'immersion et serait lié à la désorption quasi-totale du film et à la contribution des processus de corrosion. La diminution du module au cours du temps serait ralentie par la présence des produits de corrosion qui se forment à la surface. L'impédance de l'acier non traité est également reportée (ligne en pointillés sur la Figure VI.3). Après 24 h d'immersion, et plus particulièrement après 40 h d'immersion, la valeur de l'impédance de l'acier traité à l'ODA est proche de celle de l'acier nu.

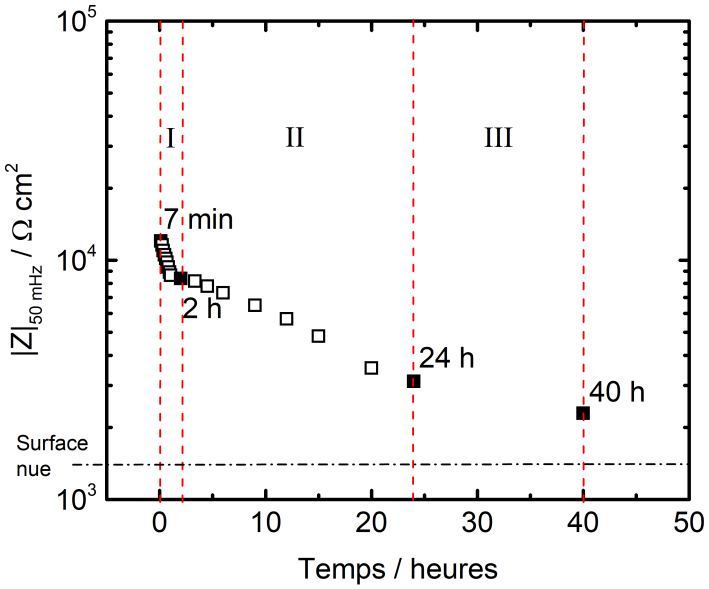


Figure VI.3 – Module de l'impédance à basse fréquence (50 mHz) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA pour l'acier au carbone traité avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées.

Au vu de la Figure VI.3, on peut conclure que le film d'ODA formé dans les conditions de dépôt optimisées n'est pas efficace pour protéger durablement l'acier au carbone en conditions de conservation humide en présence de Na_2SO_4. En effet, les mesures d'impédance mettent en évidence une désorption des molécules au cours du temps, plus rapide lors des premières minutes de conservation. Par ailleurs, la présence de produits de corrosion recouvrant la surface de l'échantillon est observée après 40 h de conservation.

VI.2.2 Film formé sur la magnétite électrodéposée

Le suivi par SIE de la tenue du film d'ODA formé sur la magnétite électrodéposée est montré sur la Figure VI.4. Dans ce cas, les résultats sont différents de ceux obtenus sur l'acier au carbone puisque qu'aucune désorption n'est observée sur la magnétite. Au contraire, le module de l'impédance augmente dans un premier temps avant de se stabiliser (Figure VI.5). À haute fréquence (Figure VI.4), la constante de temps liée au film est légèrement plus marquée lorsque le temps d'immersion augmente. Ceci pourrait indiquer une stabilisation du film. La première hypothèse pour expliquer ce phénomène serait une augmentation de la compacité du film due à la contraction des chaînes d'ODA adsorbées. Celle-ci pourrait être induite par l'évolution du pH de la solution de conservation. Ce dernier a tendance à diminuer à cause de la carbonatation de l'eau et du passage de l'ammoniaque en phase vapeur [24]. Une autre hypothèse pour expliquer ce phénomène pourrait être la modification des propriétés de la couche d'oxyde sous-jacente.

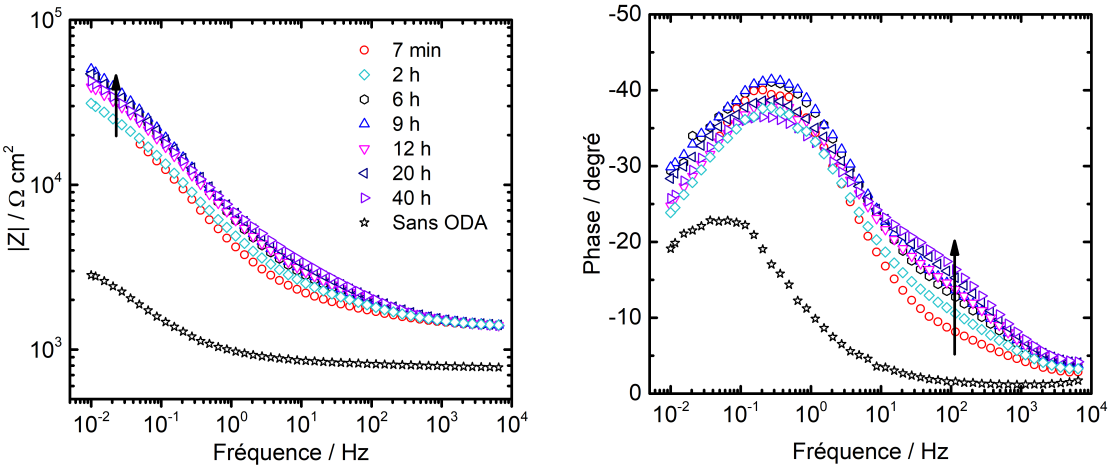


Figure VI.4 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone recouvert de magnétite électrodéposée ((a) module et (b) phase) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été a formé dans les conditions de dépôt optimisées.

L'absence de désorption semble indiquer une meilleure adhérence de l'ODA en présence de magnétite. Les deux substrats ayant été traités dans les mêmes conditions, on peut conclure que le rôle joué par la magnétite a une importance de premier plan sur l'efficacité de l'ODA pour la protection durable des surfaces filmées. La liaison entre les chaînes d'amine filmante et la magnétite pourrait être de nature chimique (chimisorption), tandis que le comportement observé sur l'acier au carbone nu pourrait être attribué à une nature de liaison plutôt physique (physisorption).Ces résultats sont cohérents avec le consensus de la littérature autour d'une interaction plus forte entre l'ODA et les oxydes par rapport à une surface de métal nu [27, 31, 34, 50]. La formation de chélates, entre l'ODA et les ions ferreux de la couche d'oxyde, proposée par certains auteurs [34, 50], pourrait aussi jouer un rôle. Une autre hypothèse est l'enchevêtrement des chaînes d'ODA dans les porosités de la couche de magnétite électrodéposée, ce qui empêcherait les molécules d'ODA de se désorber rapidement. Ce phénomène serait plutôt dépendant de la structure de la couche d'oxyde et non de sa nature.

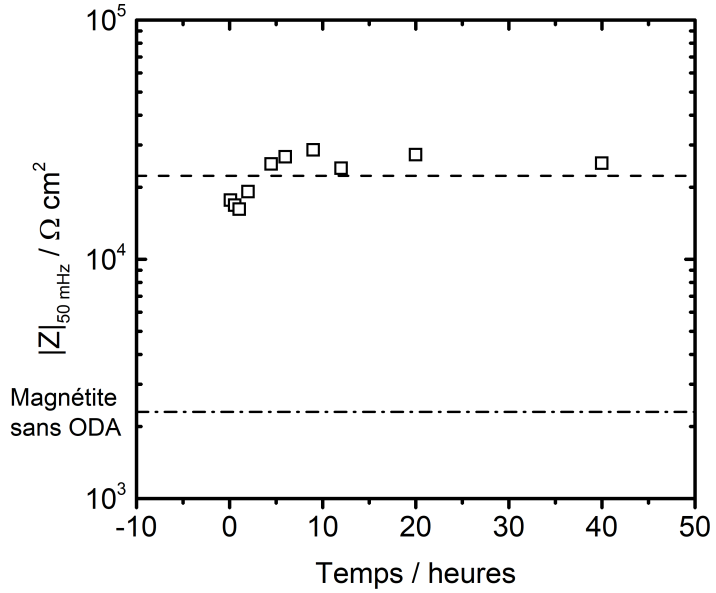


Figure VI.5 – Module de l'impédance à basse fréquence (50 mHz) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA pour la magnétite électrodéposée après traitement avec l'ODA dans les conditions de dépôt optimisées.

VI.3 Étude du comportement en conservation de l'acier au carbone traité à l'ODA à 120 °C et 220 °C

Cette partie présente les suivis par SIE en conservation de films d'ODA formés sur l'acier au carbone dans des conditions représentatives d'une injection en centrale du point de vue de la concentration en ODA en solution (2 mg.kg^{-1}), du pH et du potentiel d'oxydo-réduction. Les conditions de formation ne sont cependant pas totalement identiques à celles du circuit secondaire puisque les essais ont été réalisés en conditions statiques.

Les résultats obtenus à 220 °C ont été complétés par un essai avec une forte concentration en ODA (25 mg.kg^{-1}) et un temps de traitement court de 2 h. Une couche de magnétite recouvre les échantillons lors du traitement comme le montre la Figure V.10. Les suivis en conservation par SIE de l'acier au carbone traité à l'ODA à 120 °C et à 220 °C sont présentés ci-après. Le comportement en conservation de l'acier au carbone traité à l'ODA à 275 °C n'a pas été étudié.

VI.3.1 Traitement à 120 °C

La Figure VI.6 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus au cours du temps pour l'acier au carbone traité à 120 °C en autoclave. De manière analogue à l'acier au carbone recouvert de magnétite électrodéposée, le caractère protecteur de l'ODA déposée à 120 °C semble s'améliorer au cours du temps dans la solution de conservation. Comme déjà observé sur les échantillons traités à 80 °C en présence de magnétite, le module de l'impédance augmente de manière significative et la constante de temps à haute fréquence est de plus en plus marquée. La conservation a été interrompue après un mois d'immersion. À l'issu de l'essai, le coupon en acier au carbone ne montrait aucun signe de corrosion. Ces résultats indiquent que le film formé à 120 °C est stable pendant au moins un mois en immersion dans la solution de conservation sans ajustement du pH au cours du temps.

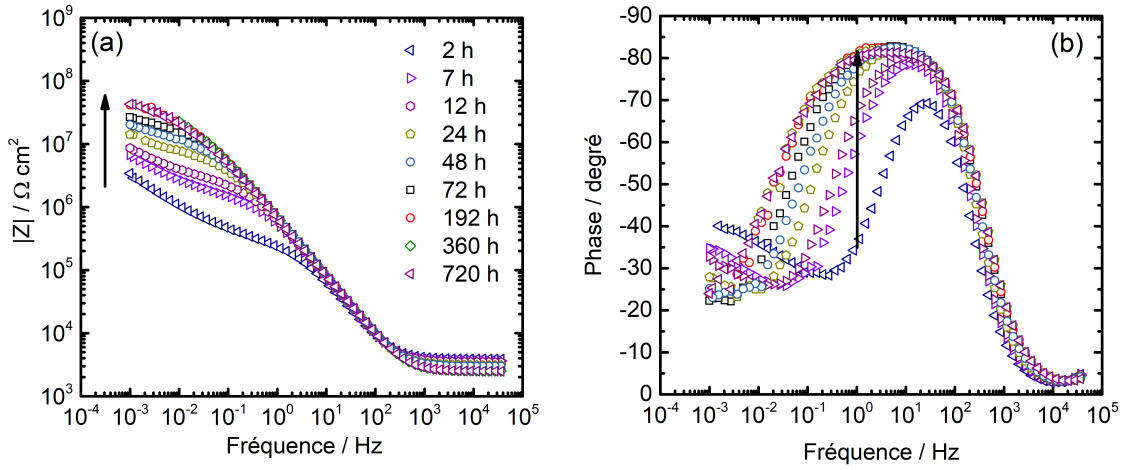


Figure VI.6 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone ((a) module et (b) phase) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été formé sur l'acier au carbone dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C à $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 et avec 2 $mg.kg^{-1}$ d'ODA.

Le module de l'impédance à basse fréquence, reporté pour différents temps d'immersion sur la Figure VI.7.a, augmente pendant les 72 premières heures d'immersion puis se stabilise. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) suit la même tendance (Figure VI.7.b), avec un déplacement vers des valeurs plus anodiques (de -0,51 V/ESS à environ -0,32 V/ESS). Les potentiels plus nobles sont généralement synonymes d'une amélioration de la résistance à la corrosion. Dans ce cas, la question peut se poser de l'impact de l'apparition d'un défaut local du film. Des phénomènes de couplage galvanique pourraient survenir à cause d'une différence de potentiel entre la partie non protégée par l'ODA et la surface filmée. La corrosion localisée pourrait alors être favorisée.

Le suivi de la capacité effective du film (C_{eff}) au cours du temps, obtenue par extrapolation à haute fréquence sur les diagrammes de capacité complexe (Figure VI.8), met en évidence la stabilité dimensionnelle du film d'ODA et notamment la stabilité de son épaisseur. Tous les diagrammes donnent une valeur de capacité de l'ordre de 1,4 10^{-7} F.cm^{-2} ce qui correspondrait à une épaisseur de film d'environ 20 nm. Ces résultats, en cohérence avec ceux obtenus sur magnétite électrodéposée, étayent l'hypothèse d'un phénomène chimique, électrostatique ou mécanique assuré par cet oxyde et conduisant à une meilleure adhérence que sur le métal nu. Des analyses microscopiques complémentaires plus poussées (microscopie électronique en transmission / FIB) permettrait d'améliorer notre compréhension de l'interaction entre la magnétite et l'ODA.

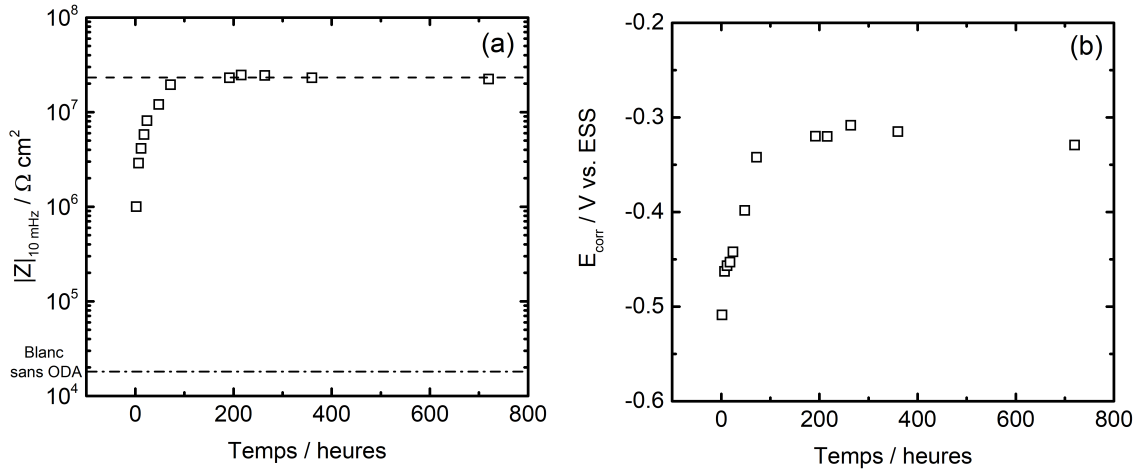


Figure VI.7 – (a) Module de l'impédance à basse fréquence (10 mHz) et (b) potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA pour l'acier au carbone traité avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C pendant 168 h.

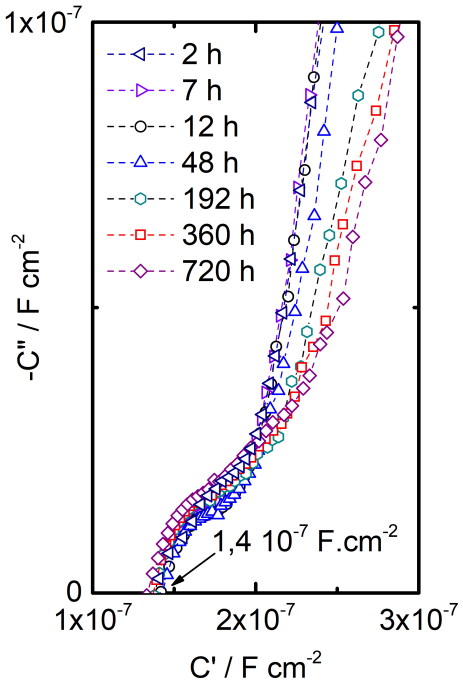


Figure VI.8 – Diagrammes de capacité complexe obtenus au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été au préalable formé sur l'acier au carbone traité avec l'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C pendant 168 h.

VI.3.2 Traitement à 220 °C

VI.3.2.1 Traitement avec une faible concentration en ODA

Les suivis en conservation par spectroscopie d'impédance de l'acier au carbone traité à 220 °C pendant 168 h avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA (Figure VI.9) montrent une évolution positive du caractère protecteur du film pendant les premières 24 heures de conservation. Ce comportement est semblable à celui observé sur la magnétite électrodéposée traitée avec l'ODA à 80 °C et sur l'acier au carbone traité dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C. Après 48 h, une forte diminution du module serait à mettre en lien avec l'apparition d'une piqûre à la surface de l'échantillon (Figure VI.10), dont le développement serait survenu entre 24 et 48 h d'immersion.

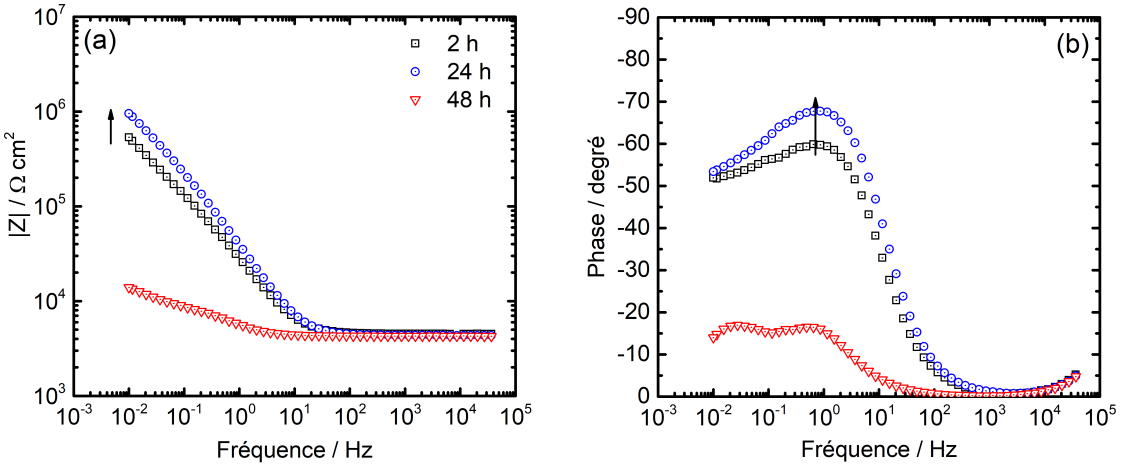
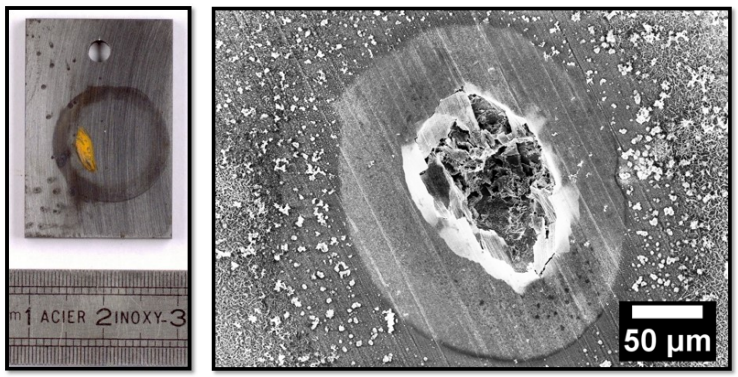


Figure VI.9 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone ((a) module et (b) phase) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été formé sur l'acier au carbone traité avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 220 °C pendant 168 h.

L'apparition de piqûres dès les premières heures/jours de conservation a été observée sur 3 échantillons traités dans les mêmes conditions. Ces conditions de traitement à l'ODA ne semblent donc pas aboutir à une protection durable de l'acier au carbone. La principale hypothèse pour expliquer ces résultats est que le traitement à l'ODA à 220 °C avec une concentration en ODA de 2 mg.kg^{-1} n'a pas abouti à la formation d'un film homogène sur toute la surface (absence de la réponse du film sur les diagramme d'impédance). Des parties nues et non protégées seraient présentes, favorisant ainsi la corrosion localisée.



(a) (b)

Figure VI.10 – (a) - Photographie de la surface de l'acier au carbone traité à l'ODA à 220 °C pendant 168 h avec 2 mg.kg^{-1} d'ODA après 48 h de conservation. (b) - Image MEB de la piqûre de corrosion apparue sur la surface pendant la conservation.

VI.3.2.2 Traitement avec une forte concentration en ODA

La tenue au cours du temps en immersion dans une solution ne contenant pas d'ODA du film formé à 220 °C avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA a été étudiée. L'objectif de cet essai est de statuer sur l'effet du temps de traitement et de la concentration. Les diagrammes d'impédance, montrés sur la Figure VI.11, mettent clairement en évidence la présence d'un film d'ODA après 2 h d'immersion. La constante de temps liée au film est toujours présente après 7 h d'immersion. En revanche, on observe une diminution importante du module de l'impédance à basse fréquence conjointement à une diminution de la phase à haute fréquence entre 2 h et 7 h d'immersion. Ce comportement est vraisemblablement lié à la désorption du film d'ODA au cours du temps parallèlement à l'apparition de la corrosion, mise en évidence par la diminution non négligeable de la résistance d'électrolyte lisible à très haute fréquence sur le module et qui serait liée à la présence d'ions en solution, probablement Fe^{2+}. La disparition complète de la réponse du film sur les diagrammes d'impédance est constatée entre 24 et 48 h de conservation.

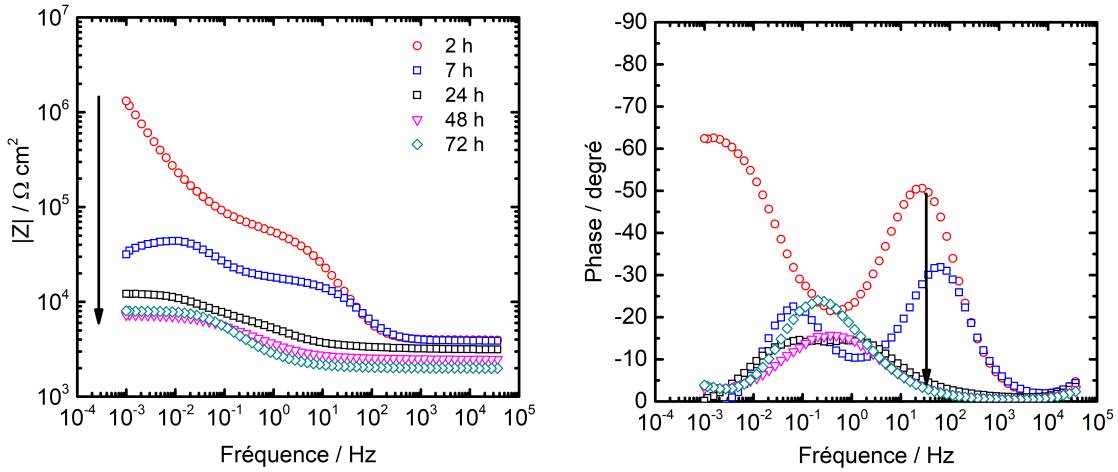


Figure VI.11 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour l'acier au carbone ((a) module et (b) phase) au cours du temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ne contenant pas d'ODA. Le film a été formé sur l'acier au carbone traité avec avec 25 mg.kg^{-1} d'ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 220 °C pendant 2 h.

On remarque que, contrairement aux essais menés à faible concentration sur plusieurs heures, il n'y a pas d'amélioration du module en début de conservation. Une diminution dès les premières heures d'immersion est observée. Une durée d'injection longue favoriserait la diffusion de l'ODA dans les pores de la magnétite et par conséquent aboutirait à la formation d'une couche d'ODA/oxyde plus dense ce qui serait cohérent avec l'hypothèse d'un effet d'ancrage mécanique de l'ODA dans les pores de la couche d'oxyde et qui améliorerait l'adhérence des films.

VI.4 Discussion

Le film d'ODA formé sur l'acier au carbone nu dans les conditions de traitement optimisées n'est pas efficace pour protéger durablement l'acier au cours du temps et une désorption rapide du film est observée en quelques heures dans l'eau aérée en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M. Le même traitement effectué sur une surface recouverte de magnétite électrodéposée montre à l'inverse que le film reste stable, la désorption du film n'est pas observée sur 40 h de conservation. Cette stabilité du film s'observe aussi sur l'acier au carbone traité à l'ODA pendant 168 h à 120 °C en conditions secondaires simulées, recouvert lui aussi de magnétite formée au cours des 168 h de traitement. De plus, une amélioration du caractère protecteur du film au cours du temps est observée. Celle-ci peut avoir plusieurs origines : (i) elle pourrait provenir d'une modification progressive de la nature de la couche d'oxydes sous le film d'ODA ou (ii) d'un phénomène d'ancrage mécanique des molécules d'ODA dans les porosités de la couche de magnétite les empêcherait de se désorber

Dans les deux cas, la réalisation d'analyses plus fines à l'échelle des porosités de la couche de magnétite pourrait permettre de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses. Par ailleurs, l'incapacité de l'ODA à protéger durablement l'acier au carbone à l'issue de deux traitements différents à une température de 220 °C : faible concentration en ODA (2 $mg.kg^{-1}$) avec un temps long (168 h) et forte concentration en ODA (25 $mg.kg^{-1}$) avec un temps court (2 h) a été constatée. Pourtant, la présence d'un film d'ODA protecteur est vérifiée à l'issue du traitement de 2 h à 220 °C avec 25 $mg.kg^{-1}$ d'ODA. Un temps de traitement approprié serait donc nécessaire pour favoriser la formation d'un film protecteur durable.

Pour résumer, l'efficacité durable de l'ODA semble conditionnée, de manière prépondérante, par la nature et/ou la structure du substrat sur lequel elle est déposée. La présence de magnétite semble particulièrement propice à la formation de films d'ODA adhérents à la surface de l'acier au carbone traité. La température joue aussi un rôle important. Celui-ci a été mis en évidence par la différence d'efficacité en conservation constatée pour des films formés à 120 °C et 220 °C, la concentration en ODA et le $pH_{25\ ^\circ C}$ étant identiques. Enfin, l'influence du temps de traitement sur l'efficacité en conservation des films d'ODA semble jouer un rôle clé qu'il faudrait investiguer d'avantage.

Les résultats présentés au cours de ce chapitre montrent qu'il est important d'étudier les propriétés inhibitrices de corrosion des films d'ODA en conditions de conservation. En effet, la caractérisation par SIE d'un film d'ODA protecteur directement à l'issue d'un traitement (temps d'immersion court) ne garantit pas la stabilité de ce film pour des durées de conservation prolongées en immersion.

VI.5 Conclusions

Ce chapitre avait pour but de statuer sur l'efficacité en conservation de films d'ODA formés sur l'acier au carbone dans différentes conditions. Les techniques utilisées, principalement la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont permis de suivre le comportement d'échantillons traités au cours du temps dans une solution de conservation (eau distillée, $pH_{25\ ^\circ C}$ proche de 10 et faible concentration en électrolyte support (10^{-3} M Na_2SO_4)). Les résultats mettent en avant une potentielle plus forte interaction de l'ODA avec la magnétite qu'avec une surface d'acier nu. D'autres essais sont nécessaires pour comprendre l'évolution au cours du temps des diagrammes d'impédance obtenus dans certains cas, lors de la formation d'un film d'ODA sur la magnétite. En effet, l'amélioration au cours du temps de la protection apportée par l'ODA à l'interface magnétite/ODA n'est pas encore bien comprise. Par ailleurs, un effet du temps de traitement sur la formation de films d'ODA plus adhérents a été mis en évidence. Il serait intéressant de mieux comprendre l'influence de ce paramètre pour la formation de films d'ODA capables de protéger durablement les surfaces traitées.

Conclusions générales

Les objectifs principaux de cette thèse étaient d'une part, d'évaluer les propriétés de résistance à la corrosion apportées par un film d'ODA formé dans des conditions proches de celles du circuit secondaire des centrales nucléaires REP et, d'autre part, de caractériser ce film en fonction des conditions de formation.

L'utilisation de techniques d'analyse de surface et de techniques électrochimiques, notamment la spectroscopie d'impédance, a permis de caractériser un film d'ODA formé à la surface d'un acier au carbone à 80 °C dans des conditions de dépôt optimisées. Dans les conditions de l'essai (forte concentration en ODA), un film fin recouvrant la surface de l'acier a été mis en évidence. Les analyses XPS ont permis de déterminer une épaisseur de film comprise entre 2 et 10 nm. Des mesures d'angle de contact ont montré l'évolution de l'hydrophobie de la surface de l'acier au carbone après traitement à l'ODA. L'utilisation conjointe des techniques d'analyse de surface et l'exploitation de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance à l'aide des diagrammes de capacité complexe et du modèle en loi de puissance ont abouti à la validation d'une méthodologie pour la caractérisation des films d'amines filmantes en conditions humide. L'étude des diagrammes d'impédance à haute fréquence (effet de film) et à basse fréquence (transfert de charge) a permis d'établir un circuit électrique équivalent qui décrit le comportement électrochimique d'une surface d'acier au carbone traitée à l'ODA.

L'influence des paramètres de dépôts sur la formation des films d'ODA et leur efficacité inhibitrice de corrosion a été étudiée. Une gamme de $pH_{25\ ^\circ C}$ comprise entre 9 et plus de 10 est favorable à la formation d'un film d'ODA et est conforme au conditionnement du circuit secondaire. L'élévation de la température de 25 °C à 120 °C a un effet positif sur la formation de films plus protecteurs. Au-delà de 220 °C, une dégradation thermique de l'ODA rendrait la molécule moins efficace. La concentration en ODA influe sur la cinétique de formation des films et sur le comportement de la molécule en solution (formation de micelles). En revanche, elle n'aurait pas d'influence sur la morphologie des films puisqu'une même épaisseur moyenne a été déterminée pour des films formés sur l'acier au carbone en présence de 100 $mg.kg^{-1}$ d'ODA (80 °C), 25 $mg.kg^{-1}$ d'ODA (220 °C) et 2 $mg.kg^{-1}$

d'ODA (120 °C). L'influence des conditions hydrodynamiques n'a pas pu être étudiée dans les conditions représentatives des centrales REP (flux turbulent). Cependant, elles ne semblent pas avoir d'influence dans une large gamme de conditions laminaires (utilisation d'une électrode à disque tournant). Enfin, l'influence de la nature du substrat a été étudiée. L'ODA s'adsorbe sur l'acier poli, sur la magnétite électrodéposée et sur la magnétite formée en conditions hydrothermales.

Finalement, la tenue en conservation humide des films d'ODA formés dans différentes conditions a été étudiée. Cette étude est fondamentale pour statuer sur l'efficacité de l'ODA pour la protection durable des matériaux contre la corrosion à l'arrêt. Les suivis par impédance du comportement électrochimique de l'acier au carbone traité à l'ODA ont permis de mettre en évidence une différence importante de comportement selon les conditions de déposition de l'ODA. Les films formés sur l'acier au carbone se désorbent rapidement en quelques heures tandis que ceux formés sur la magnétite (électrodéposée ou formée en conditions hydrothermales) restent stables pendant au moins un mois au vue des résultats de SIE. Enfin, un effet conjoint de la température, de la concentration en ODA et du temps de traitement sur la formation de films d'ODA stables a été mis en évidence.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis de mieux comprendre le comportement de l'ODA dans des conditions thermo-chimiques proches de celles du circuit secondaire des centrales REP. L'efficacité de l'ODA pour la protection contre la corrosion d'un acier au carbone et d'un acier faiblement allié a été évaluée au regard de ces conditions. Enfin, ce travail a permis d'apporter des éléments de réponse à la question de la caractérisation des films d'ODA en proposant une méthodologie rigoureuse de l'analyse des données d'impédance pour la détermination de l'épaisseur des films. Un bon accord a été obtenu avec des mesures réalisées *ex situ* par XPS.

À l'issue de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être proposées : en ce qui concerne l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur le comportement de l'ODA et l'efficacité inhibitrice de corrosion des films formés, le présent travail a permis de compléter les données de la littérature liées aux propriétés physiques de l'ODA comme la distribution de celle-ci entre la phase liquide et la phase vapeur en température ainsi que sa dégradation thermique rapide a 275 °C. Trois températures supérieures à 100 °C ont été testées, il serait donc intéressant de réaliser des essais pour d'autres températures afin de cartographier finement le comportement thermodynamique de l'ODA et de déterminer d'éventuels paliers critiques liés à une efficacité optimale de l'ODA ou alors à une cinétique de dégradation thermique trop importante. Enfin, l'impact des conditions hydrodynamiques n'a pas été étudiée dans les conditions du circuit secondaire au cours de cette thèse. L'étude de ce paramètre nécessite des moyens expérimentaux spécifiques de type boucle

à recirculation.

L'étude de la durabilité des films d'ODA devrait aussi être approfondie. Il a été montré, dans ce travail, que le film formé sur la magnétite dans certaines conditions pouvait rester stable pendant une durée prolongée dans l'eau aérée à température ambiante. Il serait pertinent de déterminer précisément quelles conditions de conservation sont appropriées pour maintenir la stabilité du film au cours du temps et, au contraire, quelles conditions de conservation entraînent une dégradation accélérée de celui-ci. Il serait également intéressant d'analyser le film d'ODA/magnétite d'un point de vue de sa composition chimique et de sa micro-structure, et ce au cours du temps. Par ailleurs, il serait pertinent de vérifier les conséquences d'un dépôt inhomogène ou d'une désorption locale. En effet, des défauts localisés dans le film pourraient augmenter les risques de corrosion localisée.

Enfin, l'influence de l'ODA a été étudiée dans le cas de phénomènes de corrosion rencontrés durant les phases d'arrêt (corrosion généralisée et corrosion localisée). Il serait intéressant de regarder l'influence de l'ajout d'ODA sur d'autres phénomènes de corrosion comme la corrosion-érosion ou la corrosion sous contrainte.

Annexes

A1 Formation du film d'ODA au cours du temps à 80 °C

Cette annexe présente le suivi sur 90 minutes de la formation du film d'ODA à la surface de l'électrode à disque tournant en acier au carbone. L'état de formation du film a été évalué par des mesures d'impédance à basse fréquence (50 mHz) après immersion de l'EDT dans la solution de traitement. Les conditions de dépôt pour cet essai étaient les suivantes : une température de 80 °C, une concentration en ODA initiale de 100 mg.kg^{-1}, un pH égal à 10 fixé par l'ammoniaque et une vitesse de rotation de l'EDT de 500 rpm. De plus, une concentration en sulfate de sodium a été fixée à 10^{-3} M pour assurer la conductivité de la solution. Les résultats sont présentés sur la Figure A1.1 pour un essai en présence d'ODA et sans ODA. Les mesures d'impédance ont été effectuées à la température de 80 °C à l'aide d'une électrode de référence RedRod®, capable de supporter une température maximale de 110 °C. Le fait que les valeurs de module soient faibles est due à la température de l'électrolyte.

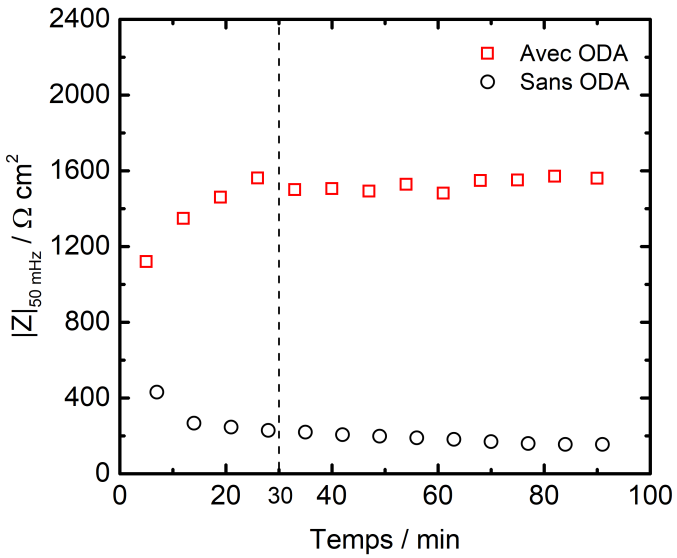


Figure A1.1 – Module de l'impédance à 50 mHz obtenus au cours du temps pour une électrode à disque tournant en acier au carbone après immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M de $pH_{25\ ^\circ C}$ =10 chauffée à 80 °C, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

On observe une stabilisation du module de l'impédance à basse fréquence après 19 min de traitement. Ce phénomène a été attribué à la formation complète du film d'ODA. Pour les traitements à l'ODA à des températures inférieures à 100 °C, un temps de 30 min a été choisi.

A2 Résultats de l'ajustement par le circuit électrique équivalent

Les résultats des ajustements par le circuit électrique équivalent, défini au chapitre 4, Figure IV.15, des diagrammes d'impédance obtenus après traitements à l'ODA de l'acier au carbone (nuance P275) dans les conditions de dépôt testées sont rassemblés dans cette annexe. Ces résultats concernent l'étude paramétrique réalisée à basse température (< 100 °C). Pour chaque ajustement, le paramètre χ^2, rendant compte de l'accord entre les données expérimentales et les données ajustées, est donné. L'efficacité inhibitrice instantanée pour chaque condition de dépôt a été calculée selon l'équation (IV.1) en prenant pour référence l'impédance de l'acier nu obtenu à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 10 après 2 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 contenant 10^{-3} M ($R_t = 1175\ \Omega.cm^2$). Le diagramme d'impédance obtenu à $pH_{25\ ^\circ C}$ égal à 11 n'a pas pu être ajusté correctement par le circuit électrique équivalent.

Influence de la température

Tableau A2.1 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à **25 °C** pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,5
R_e (Ω.cm^2)	1114
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,1 10^{-5}
α_f	0,53
R_{pore} (Ω.cm^2)	2054
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,3 10^{-4}
α_{dl}	0,59
R_t (Ω.cm^2)	3913
IE (%)	70

Tableau A2.2 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à **60 °C** pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,49
R_e (Ω.cm^2)	1082
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	2,1 10^{-6}
α_f	0,83
R_{pore} (Ω.cm^2)	1525
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	2,15 10^{-4}
α_{dl}	0,5
R_t (Ω.cm^2)	6600
IE (%)	82

Tableau A2.3 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé dans les conditions de dépôt optimisées : **80 °C**, 30 min, $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,32
R_e (Ω.cm^2)	1080
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,24 10^{-6}
α_f	0,89
R_{pore} (Ω.cm^2)	2697
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,3 10^{-4}
α_{dl}	0,44
R_t (Ω.cm^2)	11720
IE%	90

Influence du $pH_{25\ ^\circ C}$

Tableau A2.4 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $\mathbf{pH_{25\ ^\circ C} = 7}$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,3
R_e (Ω.cm^2)	1217
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,5 10^{-6}
α_f	0,85
R_{pore} (Ω.cm^2)	1522
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	4,7 10^{-4}
α_{dl}	0,44
R_t (Ω.cm^2)	3988
IE (%)	70

Tableau A2.5 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $\mathbf{pH_{25\ ^\circ C} = 9}$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,19
R_e (Ω.cm^2)	1357
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,2 10^{-6}
α_f	0,88
R_{pore} (Ω.cm^2)	2036
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,9 10^{-4}
α_{dl}	0,38
R_t (Ω.cm^2)	7290
IE (%)	84

Influence de la concentration en ODA

Tableau A2.6 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, **[ODA] = 10 mg.kg^{-1}**, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,03
R_e (Ω.cm^2)	1102
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	9,8 10^{-5}
α_f	0,55
R_{pore} (Ω.cm^2)	670
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	9,3 10^{-4}
α_{dl}	0,58
R_t (Ω.cm^2)	1424
IE (%)	17

Tableau A2.7 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, **[ODA] = 25 mg.kg^{-1}**, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,17
R_e (Ω.cm^2)	1140
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,3 10^{-6}
α_f	0,9
R_{pore} (Ω.cm^2)	1308
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	2,44 10^{-4}
α_{dl}	0,42
R_t (Ω.cm^2)	6550
IE (%)	82

Tableau A2.8 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, **[ODA] = 50 mg.kg^{-1}**, Ω = 500 rpm.

χ^2	0,11
R_e (Ω.cm^2)	1075
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,1 10^{-6}
α_f	0,88
R_{pore} (Ω.cm^2)	1684
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	2,3 10^{-4}
α_{dl}	0,41
R_t (Ω.cm^2)	11710
IE%	90

Influence de la vitesse de rotation

Tableau A2.9 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω **= 250 rpm**.

χ^2	0,3
R_e (Ω.cm^2)	1059
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,6 10^{-6}
α_f	0,85
R_{pore} (Ω.cm^2)	1157
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,8 10^{-4}
α_{dl}	0,405
R_t (Ω.cm^2)	4752
IE (%)	75

Tableau A2.10 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω **= 1000 rpm**.

χ^2	0,16
R_e (Ω.cm^2)	1142
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	9,9 10^{-7}
α_f	0,89
R_{pore} (Ω.cm^2)	1488
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,46 10^{-4}
α_{dl}	0,43
R_t (Ω.cm^2)	6120
IE%	81

Tableau A2.11 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω **= 2000 rpm**.

χ^2	0,13
R_e (Ω.cm^2)	1054
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	2 10^{-6}
α_f	0,82
R_{pore} (Ω.cm^2)	974
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	4 10^{-4}
α_{dl}	0,41
R_t (Ω.cm^2)	4422
IE%	73

Tableau A2.12 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω **= 3000 rpm**.

χ^2	0,2
R_e (Ω.cm^2)	1079
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	9,9 10^{-7}
α_f	0,9
R_{pore} (Ω.cm^2)	1078
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	3,4 10^{-4}
α_{dl}	0,4
R_t (Ω.cm^2)	5411
IE%	78

Tableau A2.13 – Paramètres d'ajustement obtenus pour un film d'ODA formé à 80 °C pendant 30 min à $pH_{25\ ^\circ C} = 10$, [ODA] = 100 mg.kg^{-1}, Ω **= 4000 rpm**.

χ^2	0,32
R_e (Ω.cm^2)	1189
Q_f (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,2 10^{-6}
α_f	0,86
R_{pore} (Ω.cm^2)	1873
Q_{dl} (F.cm^{-2}.s$^{(\alpha-1)}$)	1,9 10^{-4}
α_{dl}	0,46
R_t (Ω.cm^2)	8607
IE%	86

A3 Diffractogrammes de l'acier au carbone après les traitements en conditions secondaires simulées

Cette annexe présente les diffractogrammes obtenus sur l'acier au carbone après traitement avec et sans ODA dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire. Les analyses ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 Discover. Le tube à rayons X était une anode de cuivre. La tension d'accélération était de 40 kV et l'intensité de 40 mA. Un balayage de 8° à 90° 2Thêta avec un pas de 0,05° a été appliqué pour l'acquisition des spectres.

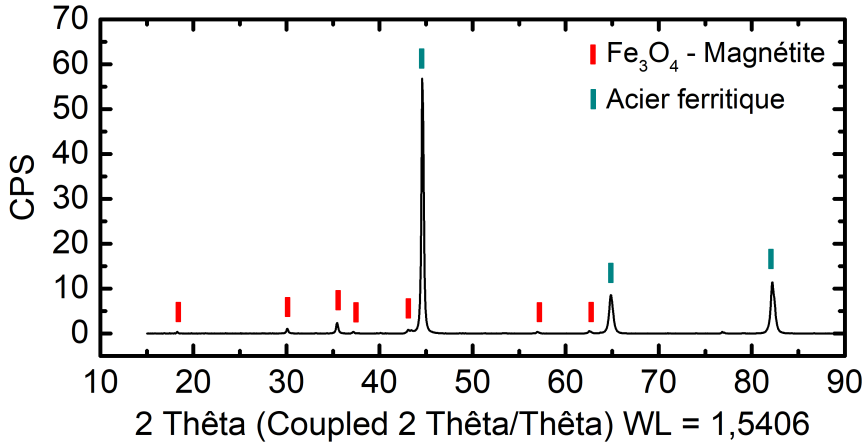


Figure A3.1 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase liquide à 120 °C pendant 168 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 sans ODA.

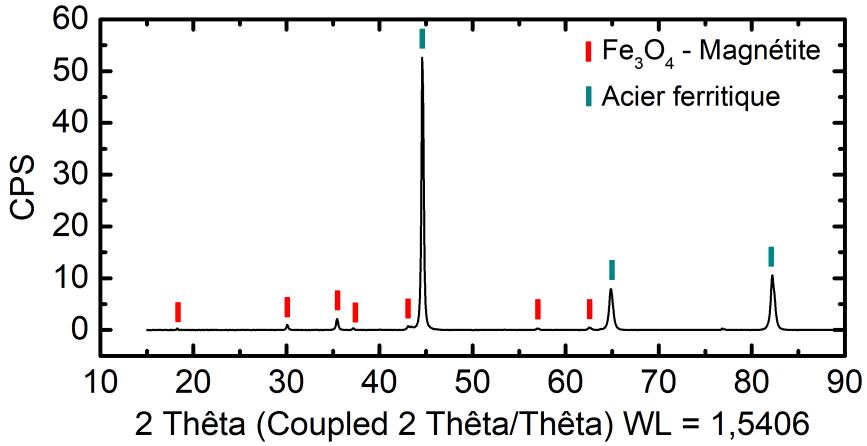


Figure A3.2 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase liquide à 120 °C pendant 168 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 avec ODA.

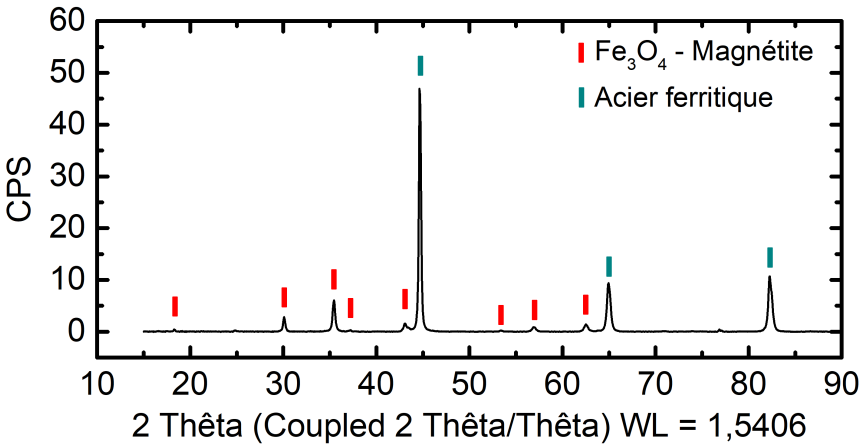


Figure A3.3 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase liquide à 220 °C pendant 168 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 sans ODA.

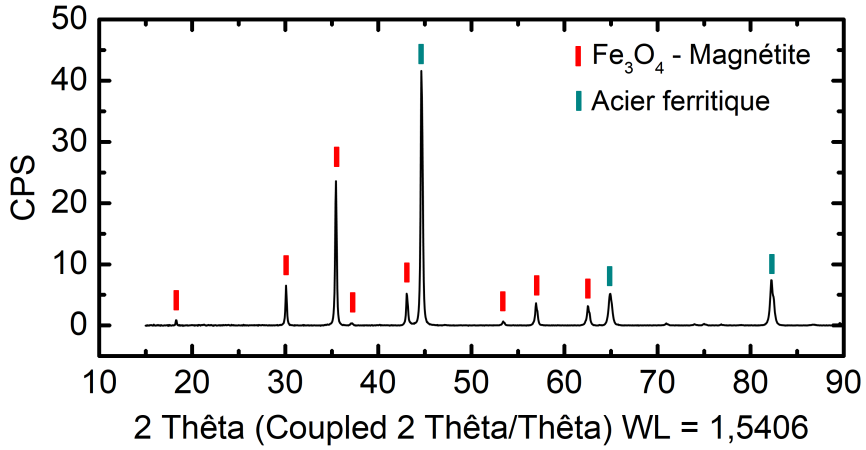


Figure A3.4 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase liquide à 220 °C pendant 168 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 avec ODA.

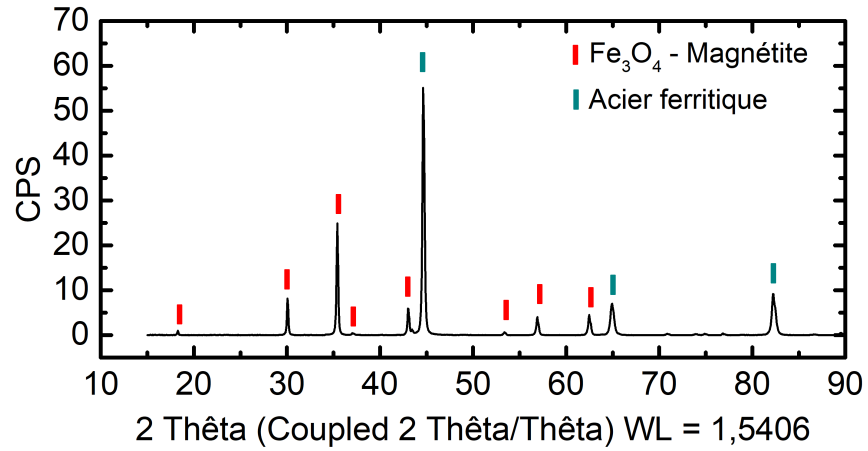


Figure A3.5 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase vapeur à 275 °C pendant 2 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 sans ODA.

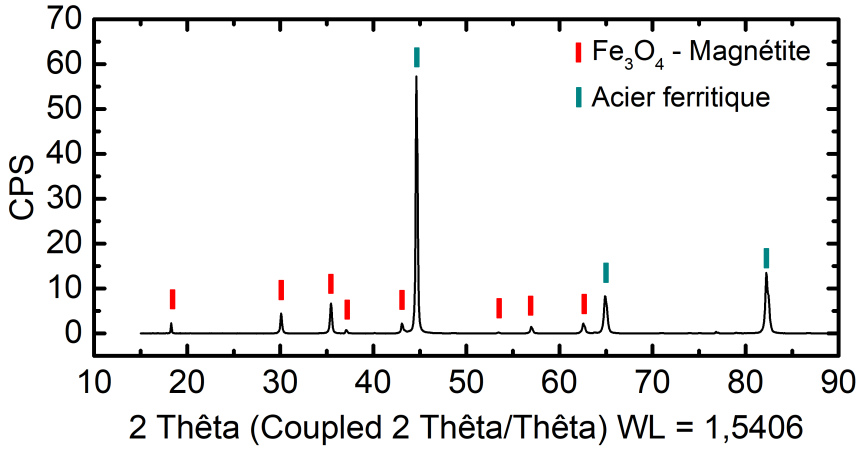


Figure A3.6 – Diffractogramme de l'acier au carbone traité en phase vapeur à 275 °C pendant 2 h à un $pH_{25\ ^\circ C}$ = 9,6 - 9,8 avec ODA.

Références

[1] Site Internet du Réseau de Transport D'Électricité. http ://www.rte-france.com. 2018.

[2] O. Alos Ramos, S. De Maria Pablo, M. Witergerst, A. Prostic, J.P. Courtaudière, C. Fournier, R. Vialette, J. Waeber, D. Couturier, P. Robillart. Layup practices at EDF PWR fleet and future developments. *Proceedings of nuclear plant chemistry conference (NPC)* ; Sapporo 2014.

[3] Site internet Wikipedia. http ://upload.wikipedia.org/wikipedia/commons/a/a7/centrale-nucleaire-rep.png. 2018.

[4] A. Stutzmann, S. Leclercq, C. Mansour. Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises. *Techniques de l'ingénieur* ; bn3748 (2015), 12-23.

[5] Site Internet de l'IRSN. http ://www.irsn.fr/fr/pages/home.aspx. 2018.

[6] J.M. Gras. La corrosion côté secondaire des tubes de générateur de vapeur. *rapport EDF/CEA/Framatome* ; 1996.

[7] P. Saint-Paul. Corrosion dans les centrales nucléaires à eau pressurisée. *Journal de Physique IV* ; Colloque 03-C9 (1993), pp.C9-707-C9-71.

[8] J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, C. Otter, G. Turluer. Influence de la contrainte, des traitements thermiques et des couplages sur la fissuration intergranulaire des alliages Inconel 600 et X 750. *J. Nucl. Mater* ; 55 (1975), 187-206.

[9] P. Berge, J.R. Donati. Materials requirements for nuclear water reactor steam generator tubings. *Nuclear Technology* ; 55 (1981), 88-104.

[10] S. Odar, F. Nordmann. PWR and VVER secondary system water chemistry. *A.N.T. International* ; Stand alone Report (2010), 1-63.

[11] L. Million-Picallion. Interactions magnétite-Al(III)-silice dans les conditions physico-chimiques des générateurs de vapeur des centrales nucléaires.

[12] S. Delaunay. Réactivité de la magnétite dans les conditions représentatives du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression. *Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie*, 22 Octobre 2010.

[13] I. Betova, M. Bojinov, T. Saario. Film-forming amines in steam/water cycles - structure, properties, and influence on corrosion and deposition processes. *Rapport de recherche VTT-R-03234-14* ; (2014), 1-41.

[14] C.W. Turner. Fouling of nuclear steam generators : fundamental studies, operating experience and remedial measures using chemical additives. *AECL Nuclear Review* ; 2 (2013), 61-88.

[15] C. Mansour, S. Trevin. Corrosion-érosion des aciers ferritiques dans les centrales nucléaires. *Techniques de l'ingénieur* ; bn3751 (2014), 1-15.

[16] B. Chexal, J. Horowitz, B. Dooley, P. Millett, C. Wood, R. Jones. Flow-accelerated corrosion in power plants. *Rapport EPRI TR-106611-R1* ; 1998.

[17] F. Cattant, D. Crusset, D. Féron. Corrosion issues in nuclear industry today. *Materials Today* ; 11 (2008), 32-37.

[18] C. Goujon. Conséquences des nettoyages chimiques sur la réactivité de la surface externe des tubes de générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. *Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie*, 23 Octobre 2014.

[19] J.M. Gras. La corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau à haute température. *Rapport EDF R&D HT 40/94/009/B.* ; Avril 1994, 1-29.

[20] E.C. Potter, G.M.W. Mann. 1st international congress on metallic corrosion. *London : Butterworths* ; 1962, 417.

[21] PWR primary and secondary system layup and restart water chemistry control sourcebook. *EPRI - Palo Alto* ; CA : 2015. 3002005335.

[22] IAPWS. International association for the properties of water and steam. Technical guidance document : Application of film-forming amines in fossil and combined cycle plants. *IAPWS TGD-8-16* ; 1-43.

[23] W.H.J. Vernon. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part II. -Iron : the primary oxide film. Part III. - The secondary product of rust

(influence of sulphur dioxide, and suspended particles on the rusting of iron). *Trans. Faraday Soc.* ; 31 (1935), 1668-1700.

[24] M. Flaus. Étude de l'efficacité d'un revêtement à base d'amines filmantes pour la protection contre la corrosion. *Rapport de stage*, EDF R&D, 2016.

[25] W. Kuang, J.A. Mathews, D.D. Macdonald. The effect of anodamine on the corrosion behavior of 1018 mild steel in deionized water : immersion and polarization tests. *Electrochim. Acta* ; 127 (2014), 79-85.

[26] S. Odar, P. Rudling. Use of film-forming amines (FFA) in nuclear power plants for lay-up and power operation. *A.N.T. International* ; 2017, 1-20.

[27] P. Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. *Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 30 Septembre 2005.

[28] N. Ochoa de Echevarrieta. Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sels d'acide phosphonocarboxylique vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone. influence des conditions hydrodynamiques sur le mécanisme d'inhibition. *Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse*, 6 Février 2004.

[29] W.W. Frenier. Proc. of 9^{th} european symposium on corrosion inhibitors. *Ann ; Univ. Ferrara*, 11 (2000).

[30] G. Beranger, H. Mazille. Corrosion et anticorrosion : pratiques industrielles. *Lavoisier* ; 2002.

[31] N. Srisuwan. Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone. *Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse*, 27 Février 2008.

[32] G. Trabanelli, V. Carassiti. Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. *Advance in corrosion science and technology* ; 1970, 147-227.

[33] J. Ledion, P. Bleriot. Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau. *Techniques de l'ingénieur* ; cor1000 (2013), 1-21.

[34] T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki. The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M Na_2SO_4 solution. *Corros. Sci.* ; 38 (1996), 1223-1234.

[35] A.S. Nguyen. Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisées pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. *Thèse de doctorat. Université de Toulouse (UT3 Paul Sabatier)*, 15 Décembre 2016.

[36] S. Leleu. Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique. *Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse*, 6 Avril 2018.

[37] N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1m hcl. *Corros. Sci.* ; 65 (2012), 94-103.

[38] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination* ; 278 (2011), 337-342.

[39] M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Aliofkhazraei. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media. *Mater. Chem. Phys* ; 104 (2007), 183-190.

[40] G. Blustein, R. Romagnoli, J.A. Jaén, A.R. Di Sarli, B. del Amo. Zinc basis benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. *Colloid. Surface A.* ; 290 (2006), 7-18.

[41] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.* ; 50 (2008), 2310-2317.

[42] M. Forsyth, M. Seter, M.Y. Tan, B. Hinton. Recent developments in corrosion inhibitors based on rare earth metal compounds. *Corros. Eng. Sci. Techn.* ; 49 (2014), 130-135.

[43] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E. E. Ebenso. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions : A review. *J. Mol. Liq.* ; 256 (2018), 565-573.

[44] A.M. Maqsood, A.H Mohd, N. Firdosa, A.A-T. Shaeel, K. Zaheer. Anti-corrosion ability of surfactants : A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* ; 6 (2011), 1927-1948.

[45] Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam, W. Durnie. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. *Prog. Mater. Sci.* ; 2017, 159-223.

[46] M. Finsgar, J. Jackson. Application of corrosion inbibitors for steel in acidic media for the oil and gas industry : A review. *Corros. Sci.* ; 86 (2014), 17-41.

[47] S.A. Abd El-Maqsoud. The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media : A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* ; 3 (2008), 528-555.

[48] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, A.A. Rahim. Reviews on corrosion inhibitors - a short view. *Chem. Eng. Communic.* ; 203 (2016), 1145 – 1156.

[49] J. Buchweishaija. Corrosion inhibition of carbon steel by an amine-fatty acid in acidic solution. *Tanz. J. Sci.* ; 29 (2003), 99-108.

[50] M. Duprat. Approche des mécanismes de la corrosion d'un acier au carbone en solution de chlorure de sodium à 3% et de son inhibition au moyen de molécules organiques ; intérêt comparé de l'utilisation des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. *Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse*, 10 Juillet 1981.

[51] E. Pensini, R. van Lier, F. Cuoq, W. Hater, T. Halthur. Enhanced corrosion resistance of metal surfaces by film-forming amines : A comparative study between cyclohexanamine and 2-(diethylamino)ethanolbased formulations. *Water Resources & Industry* ; 2017, 1-29.

[52] S. Fujii, K. Aramaki. Proceedings of the 1^{st} european symposium on corrosion inhibitors. FERRARE, Italy ; 1960 ; 210-215.

[53] R. Crovetto, A. Rossi, D. Meskers, C. Pierce, J. Melzer, K. Person. State of knowledge on film-forming amines. *Rapport EPRI CA : 3002003678*, Palo-Alto.

[54] C. Gabrielli, H. Takenouti. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques stationnaires. *Techniques de l'ingénieur* ; cor810(2010), 1-17.

[55] K. Sipilä, T. Saario. Effect of octadecylamine on carbon steel corrosion under PWR secondary side conditions. *Rapport de recherche VTT-R-06077-14* ; 19/12/2014.

[56] M. Kreider, C. Marks, J. Reinders, A. Mechler. Pressurized water reactor secondary side filming amine application : scoping assessment. *EPRI - Palo Alto* ; CA : 2016. 3002008187.

[57] F. Mao, C. Dong, D. D. Macdonald. Effect of octadecylamine on the corrosion behavior of type 316SS in acetate buffer. *Corros. Sci.* ; 98(2015), 192-200.

[58] Z.A. Foroulis. The influence of velocity and dissolved oxygen on the initial corrosion behavior of iron in high purity water. *Corrosion* ; 35 (1979), 340-344.

[59] R. Wagner. Preservation of boilers and turbines with the surface active substance octadecylamine. *PowerTech Journal* ; 03(2014), 48-51.

[60] W. Hater, D. Olivet, N. Rudschützky. The chemistry and properties of organic boiler feed water additives based on film-forming amines, and their use in steam generators. *Powerpl. Chem.* ; 11 (2009), 90–96.

[61] B.N. Khodyrev, A.L. Krichevtsov, A.A. Sokolyuk. Studying the processes relating to oxidation of organic substances contained in the coolant of thermal and nuclear power stations. *Thermal Engineering* ; 57 (2010), 553-559.

[62] R.D. Braun, E.E. Lopez, D.P. Vollmer. Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors. *Corr. Sci.* ; 34 (1993), 1251-1257.

[63] C. Forêt, G. Stoianovici, G. Chaussec, A. de Bache, C. Zum Kolk, W. Hater. Study of efficiency and stability of film forming amines for the corrosion protection of the carbon steel in water circuits. *Eurocorr 2008* ; Paper 1106, 1-12.

[64] F. Moran. Etude du mécanisme de l'inhibition d'un acier au carbone par l'association de l'acide amino-tri(méthyl-phosphonique) et de l'oleylamino propylene amine au moyen de méthodes d'impédance. *Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse*, 14 Septembre 1984.

[65] W. Hater, P. Kraft, C. Forêt. The influence of alkalising amines on the film formation of oleydiamine. *Eurocorr 2015*.

[66] H.H. Ge, G.-D. Zhou, Q.-Q. Liao, Y.G. Lee, B.H. Loo. A study of anticorrosion behavior of octadecylamine-treated iron samples. *Appl. Surf. Sci.* ; 156 (2000), 39-46.

[67] E.V. Chernyshev, E.N. Veprov, V.A. Petrov, S.L. Bogdanov, T. Yu. Levina, T.I. Petrova, V.I. Kashinskii, A.A. Zonov, A.E. Verkovskii. Increasing the corrosion resistance of equipment due to the use of film-forming amines. *Power Technology and Engineering* ; 4 (2006), 15-18.

[68] B. Fan, G. Wei, Z. Zhang, N. Qiao. Characterization of a supramolecular complex based on octadecylamine and β-cyclodextrin and its corrosion inhibition properties in condensate water. *Corros. Sci.* ; 83 (2014), 75-85.

[69] Q.-Q. Liao, G.-D. Zhou, H.H. Ge, L.-M. Qi. Characterisation of surface film on iron samples treated with octadecylamine. *Corr. Eng. Sci.* ; 42 (2007), 102-105.

[70] S. Cao, F. Hu, F. Xie, Q. Liang, L. Yin. Research on the film-forming characteristics of octadecylamine at high temperature. *Anti-corrosion Methods and Materials* ; 60 (2013), 14-19.

[71] C.-E. Banica, E. Czempik, C. Vogt, F. Shneider. Influence of hot water conditioning on the corrosion behavior of carbon steel. *Mater. Corros* ; 53 (2002), 256-263.

[72] A.V. Kurshakov, A.V. Ryzhenkov, A.A. Bodrov, O.V. Ryzhenkov, A.A. Patakin, E.F. Chernov. Heat transfer enhancement in steam-turbine condensers with the use of surface-active substances. *Thermal Engineering* ; 61 (2014), 785-789.

[73] R. Bäβler, M. Uhlemann, K, Mummert. Inhibiting effect of octadecylamine on pitting corrosion behaviour of stainless streel type 1.4541 up to 250 °C. *Mater. Corros.* ; 50 (1999), 146-153.

[74] E. Jäppinen, T. Ikäläinen, S. Järvimäki, T. Saario, K. Sipilä, M. Bojinov. Corrosion behavior of carbon steel coated with octadecylamine in the secondary circuit of pressurized water reactor. *J. Mater. Eng. Perform.* ; 26 (2017), 6037-6046.

[75] H. Topp, W. Hater, A. de Bache, C. zum Kolk. Film-forming amines in shell boilers. *PPChem* ; 14 (2012), 38-48.

[76] W. Kuang, J.A. Mathews, M.L. Taylor, D.D. Macdonald. The effect of anodamine on the corrosion behavior of 1018 mild steel in deionized water : electrochemical impedance analysis. *Electrochim. Acta* ; 136 (2014), 493-503.

[77] N. Ochoa, F. Moran, N. Pébère, B. Tribollet. Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxylic acid salts. *Corros. Sci.* ; 47 (2005), 593-604.

[78] N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère, B. Tribollet. Variation of carbon steel corrosion rate with flow conditions in presence of an inhibitive formulation. *Corros. Sci.* ; 50 (2008), 1245-1250.

[79] W. Hater, A. de Bache, I. Königs, K. Europe. An innovative technology based on film forming amines for the treatment of boiler feed water. *Hydrocarbon Engineering* ; 2015, 1-5.

[80] Krüss Scientific. http ://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/micelle/. 2018.

[81] K. Tsui, J.E. Wong, N. Park. Effect of corrosion inhibitor active components on corrosion inhibition in a sweet environment. *Corros. Sci.* ; 10326 (2010), 1-27.

[82] A. Bursik, W. Hater. All-volatile treatment with film-forming amines - A first suggestion for an application guidance. *PPChem* ; 17 (2015), 342-351.

[83] A. Drexler, V. Scheneider, J. Fandrich. Chemistry related on line monitoring of PWRs. *PPChem* ; 12 (2010), 700-707.

[84] U. Ramminger, S. Hoffman-Wankerl, J. Fandrich. The application of film-forming amines in secondary side chemistry treatment of NPPs. *Revue Générale Nucléaire (RGN)* ; 2012, 68-73.

[85] A. Rohani-Rad, J. Mofidi, Z. Modaress-Tehrani. Anticorrosive behavior of octadecylamine for protection of boiler surfaces. *Corr. Eng. Sci. Tech.* ; 38 (2003), 79-80.

[86] N. Voges, W. Hater. Distribution ratio and average surface coverage of film-forming amines. *PPChem* ; 12 (2010), 132-138.

[87] K.G. Patil, V. Santhanam, S.K. Biswas, K.G. Ayappa. Combined atomic force microscopy and modeling study of the evolution of octadecylamine films on a mica surface. *J. Phys. Chem. C* ; 114 (2010), 3549-3559.

[88] G.A. Filippov, A.N. Kukushkin, G.A. Saltanov, A.F. Derendovskij, V.A. Mikhajlov, E.V. Velichko, R.C. Balayan, E. Chempik. Experience in commissioning the secondary coolant circuit equipment of power unit 2 at the Armyanskaya nuclear power station after its preservation using film-forming amines. *Teploenergetika* ; 45 (1998), 42-44.

[89] U. Ramminger, J. Fandrich, R. Sainz, L. Ovando, C. Herrera, M. Mendizabal, A. Dumon, M. Chocron. Qualification of FFA treatment for the water-steam cycle as an innovative lay-up strategy for the long term outage of a CANDU-6 reactor. *Proceedings of nuclear plant chemistry conference (NPC)* ; Sapporo 2014.

[90] A.K. Singh. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one. *Ind. Eng. Chem. Res.* ; 51 (2012), 3215-3223.

[91] H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg. A guide to polarisation curve interpretation : deconstruction of experimental curves typical of the $Fe/H_2O/H^+/O_2$ corrosion system. *Corr. Sci.* ; 45 (2005), 2125-2156.

[92] C. Gabrielli, H. Takenouti. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques dynamiques. *Techniques de l'ingénieur* ; cor811 (2010), 1-22.

[93] A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, 2nd edition. John Wiley & Sons ; New Jersey, 2001.

[94] M.E. Orazem, B. Tribollet. Electrochemical impedance spectroscopy, 2nd edition. John Wiley & Sons, New Jersey, 2017.

[95] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* ; 176 (1984) ; 275-295.

[96] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta* ; 55 (2010) ; 6218-6227.

[97] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *J. Electrochem. Soc.* ; 153 (2006) ; B129-B136.

[98] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. i : Theory. *J. Electrochem. Soc.* ; 157 (2010) ; C452-C457.

[99] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. ii : Applications. *J. Electrochem. Soc.* ; 157 (2010) ; C458-C463.

[100] T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin. Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* ; 227 (2017) ; 1-6.

[101] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C.M. Sanchèz-Sanchèz, B. Tribollet, V. Vivier. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. *Electrochim. Acta* ; 201 (2016), 340-347.

[102] T.T.M. Tran, B. Tribollet, E.M.M. Sutter. New insights into the cathodic dissolution of aluminium using electrochemical methods. *Electrochim. Acta* ; 216 (2016), 58-67.

[103] S. Chakri, I. Frateur, M.E. Orazem, E.M.M. Sutter, T.T.M. Tran, B. Tribollet, V. Vivier. Improved EIS analysis of the electrochemical behaviour of carbon steel in alkaline solution. *Electrochim. Acta* ; 246 (2017), 924-930.

[104] M. Bensalah, R. Sabot, E. Triki, L. Dhouibi, P. Refait, M. Jeannin. Passivity of sanicro28 (uns n-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid

at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and mott-schottky analysis. *Corros. Sci.* ; 86 (2014), 61-70.

[105] Y. Ben Amor, E. Sutter, H. Takenouti, B. Tribollet, M. Boinet, R. Faure, J. Balencie, G. Durieu. Electrochemical study of the tarnish layer of silver deposited on glass. *Electrochim. Acta* ; 131 (2014), 89-95.

[106] A. Alaoui Mouayd, M.E. Orazem, E.M.M. Sutter, B. tribollet, A. Koltsov. Contribution of electrochemical dissolution during pickling of low carbon steel in acidic solutions. *Corros. Sci.* ; 82 (2014), 362-368.

[107] S. Mirhashemihaghighi, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeux, S. Zanna, E. Salmi, M. Ritala, P. Marcus. Corrosion protection of aluminium by ultra-thin atomic layer deposited alumina coatings. *Corros. Sci.* ; 106 (2016), 16-24.

[108] S. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F, Miserque, V. Vivier. Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domain. *Corros. Sci.* ; 107 (2016), 182-192.

[109] S. Mohr, T. Bechtold. Electrochemical behavior of iron-complexes in presence of competitive ligands : a strategy for optimization of current density. *J. Appl. Electrochem.* ; 31 (2001), 363-368.

[110] T. Bechtold, A. Turcanu. Determination of reaction rate between cathodically formed Fe(II)-TEA complex and Fe(III)-hepta-d-gluconate complexe by cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* ; 580 (2005), 173-178.

[111] M. Lendi. Continuous photometric determination of film-forming amines. *PPChem* ; 17 (2015), 8-13.

[112] J.J. Benítez, M.A. San-Miguel, S. Domínguez-Meister, J.A. Heredia-Guerrero, M. Salmeron. Structure and chemical state of octadecylamine self-assembled monolayers on mica. *J. Phys. Chem. C.* ; 115 (2011), 19716–19723.

[113] A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau. Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode. *Electrochim. Acta* ; 56 (2011), 8034-8039.

[114] B.A. Boukamp. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *J. Electrochem. Soc.* ; 142 (1995), 1885-1894.

[115] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée. A method for improving the robustness of linear Kramers-Kronig validity tests. *Electrochim. Acta* ; 131 (2014), 20-27.

[116] J. Baux, N. Caussé, J. Esvan, S. Delaunay, J. Tireau, M. Roy, D. You, N. Pébère. Impedance analysis of film-forming amines for the corrosion protection of a carbon steel. *Electrochim. Acta* ; 283 (2018), 699-707.

[117] D. You, N. Pébère, F. Dabosi. An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and *in situ* observations. *Corros. Sci* ; 34 (1993), 5-15.

[118] S. Dai, X. Zhang, Z. Du, Y. Huang, H. Dang. Structural properties and raman spectroscopy of lipid Langmuir monolayers at the air – water interface. *Colloid Surface B* ; 42 (2005), 21-28.

[119] D. Lin-Vien, N. Colthup, W. Fateley, J. Grasselli. The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules. Academic Press, New York, 1991.

[120] J.J. Chen, N. Winograd. The adsorption and decomposition of methylamine on pd(111). *Surf. Sci.* ; 326 (1995), 285–300.

[121] D.M. Thornburg, R.J. Madix. Cleavage of NH bonds by active oxygen on Ag(110). II. selective oxidation of ethylamine to acetonitrile. *Surf. Sci.* ; 226 (1990), 61–76.

[122] M. Grunze, R.N. Lamb. Adhesion of vapour phase deposited ultra-thin film polymide films on polycristlaline silver. *Surf. Sci.* ; 204 (1988), 183–212.

[123] N. Alzate-Carvajal, E.V. Basiuk, V. Meza-Laguna, I. Puente-Lee, M.H. Farías, N. Bogdanchikova, V.A. Basiuk. Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines. *RSC Adv.* ; 6 (2016), 113596–113610.

[124] J. Oviedo, M.A. San-Miguel, J.A. Heredia-Guerrero, J.J. Benítez. Electrostatic induced molecular tilting in self-assembled monolayers of n-octadecylamine on mica. *J. Phys. Chem. C.* ; 116 (2012), 7099–7105.

[125] O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, R. Martínez-Palou, M.A. Domínguez-Aguilar. Electrochemistry and xps study of an imidazoline as corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment. *Mater. Corros.* ; 60 (2009), 14–21.

[126] A. Welle, J.D. Liao, K. Kaiser, M. Grunze, U. Mäder, N. Blank. X-ray photoelectron spectrum of Fe^{2+} in iron oxides. *Appl. Surf. Sci* ; 119 (1997), 185-190.

[127] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimoraira. X-ray photoelectron spectrum of Fe^{2+} in iron oxides. *Corros. Sci* ; 16(1976), 35-45.

[128] T. Yamashita, P. Hayes. Analysis of xps spectra of fe2+ and fe3+ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* ; 254 (2008), 2441–2449.

[129] D. Briggs, M.P. Seah. Practical surface analysis, 2nd edition. John Wiley & Sons, 1993.

[130] M.A. Rampi, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides. Alkanethiol self-assembled monolayers as the dielectric of capacitors with nanoscale thickness. *Appl. Phys. Lett.* ; 72 (1998), 1781–1783.

[131] F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota. Determination of thickness, dielectric constant of thiol films, and kinetics of adsorption using surface plasmon resonance. *Langmuir* ; 21 (2005), 602–609.

[132] F. Gala, G. Zollo. Dielectric properties of self-assembled monolayer coatings on a (111) silicon surface. *J. Phys. Chem. C* ; 119 (2015), 7264–7274.

[133] J.J. Benitez, O.R. De La Fuente, I. Díez-Pérez, F. Sanz, M. Salmeron. Dielectric properties of self-assembled layers of octadecylamine on mica in dry and humid environments. *J. Chem. Phys* ; 123 (2005), 1-6.

[134] C.E.D. Chidsey, D. N. Loiacono. Chemical functionality in self -assembled monolayers : Structural and electrochemical properties. *Langmuir* ; 6 (1990), 682-691.

[135] D.R. Lide. CRC handbook of chemistry and physics, 84th edition. 2003.

[136] Y. Ben Amor, E.M.M. Sutter, H. Takenouti, M.E. Orazem, B. Tribollet. Interpretation of electrochemical impedance for corrosion of a coated silver film in terms of a pore-in-pore model. *J. Electrochem. Soc.* ; 161 (2014), 573-579.

[137] R. Fuchs-Godec. The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammionium salts on carbon steel surface in 2M H_2SO4. *Colloid. Surface A* ; 280 (2006), 130-139.

[138] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. *Surf. Technol.* ; 4 (1976), 237-254.

[139] Z. Avazbaeva, W. Sung, J. Lee, M. D. Phan, K. Shin, D. Vaknin, D. Kim. Origin of the instability of octadecylamine Langmuir monolayer at low pH. *Langmuir* ; 2015, 13753-13758.

Titre : Utilisation d'une amine filmante pour la protection contre la corrosion des aciers au carbone dans l'industrie nucléaire : apport de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Résumé : La conservation du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression pendant les périodes d'arrêts nécessite la mise en œuvre de conditions spécifiques afin de limiter les phénomènes de corrosion des aciers au carbone, qui composent en grande majorité ce circuit. Les méthodes de conservation impliquent une mise en œuvre contraignante et couteuse lors des arrêts de tranche. L'injection d'amines filmantes (AF), en fonctionnement avant les phases d'arrêt, constitue une voie d'étude intéressante afin de protéger les composants en acier au carbone tout en simplifiant la mise en œuvre de la conservation à l'arrêt. Le but de ce travail de thèse est d'étudier le comportement et l'efficacité d'une AF pour la protection des aciers au carbone dans les conditions représentatives des centrales REP. Pour mener à bien ces travaux, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée en appui à des observations de surface par microscopie optique et microscopie électronique à balayage et à des analyses de surface par spectroscopie de photoelectrons X. Tout d'abord, des films d'AF formés sur un acier au carbone à basse température (80 °C) dans des conditions de dépôts optimisées ont été caractérisés (épaisseur, permittivité) et leurs propriétés inhibitrices de corrosion évaluées en milieu Na_2SO_4 à pH proche de 10. Cette première étude a permis de valider une méthode de caractérisation des films à travers l'analyse des données d'impédance à haute fréquence. Puis, cette méthode a été utilisée pour suivre et caractériser la formation de films d'AF d'une part, sur de la magnétite électrodéposée dans les conditions de dépôt optimisées, et d'autre part, sur des coupons d'acier au carbone polis dans les conditions thermo-chimiques du circuit secondaire à 120 °C, 220 °C et 275 °C en fixant la concentration en AF en solution à 2 ppm. Les suivis par impédance au cours du temps de l'acier au carbone traité avec l'AF ont permis de tester l'efficacité des films pendant une phase de conservation humide. Les résultats mettent en évidence l'influence des conditions de formation des films d'AF (température, concentration en AF, temps de traitement et nature du substrat) sur leur efficacité contre la corrosion en conservation. D'après nos résultats, seul le traitement réalisé à 120 °C a abouti à la formation d'un film d'AF pour lequel la protection de l'acier au carbone a été confirmé à l'issu d'une conservation humide de 30 jours. Les films formés sur l'acier au carbone nu à basse température ont montré une forte susceptibilité à la désorption au cours du temps, de même que pour les films d'AF déposés à 220 °C, et ce même avec une forte concentration en AF de 25 ppm. Enfin, pour les dépôts effectués à 275 °C, la cause la plus probable de la diminution de l'efficacité contre la corrosion observée entre 2 h et 24 h de traitement viendrait de la dégradation thermique de l'AF, détectée en solution au-delà de 2 h d'exposition à cette température.

Title : Use of a film-forming amine for the carbon steel protection against corrosion in the nuclear industry : contribution of electrochemical impedance spectroscopy

Abstract : The preservation of the secondary circuit of pressurized water reactors during layup periods requires the implementation of specific conditions in order to limit the corrosion phenomena of carbon steels, which constitute the major part of this circuit. These conservation methods are costly and very demanding for the operating staff. The injection of film-forming amines (FFA), in operation in before shutdown phases, is an interesting route of study to protect carbon steel components while simplifying the conservations. The aim of this thesis work is to study the behavior and the efficiency of an FFA for the protection of carbon steels in the representative conditions of PWRs. To carry out this work, electrochemical impedance spectroscopy was used with surface observations by optical microscopy and scanning electron microscopy and surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy. First, FFA films formed on a carbon steel at low temperature (80 °C) under optimized deposition conditions were characterized (thickness and permittivity) and their corrosion inhibiting properties evaluated in an Na_2SO_4 medium at pH close to 10. This study allowed to validate a method for the film characterization through the analysis of the high frequency part of the impedance data. Then, this method was used to follow and characterize the FFA film formation on electrodeposited magnetite in optimized deposition conditions in one hand, and on a carbon steel under the thermo-chemical conditions of the secondary circuit at 120 °C, 220 °C and 275 °C using FFA concentrations fixed at 2 ppm on the other hand. Impedance monitoring over time of the FFA-treated carbon steel allowed the effectiveness of the films to be followed during humid conservation. The results highlight the influence of FFA film formation conditions (temperature, FFA concentration, treatment time and nature of the substrate) on their efficiency against corrosion during conservation. According to our results, only the treatment at 120 °C resulted in the formation of an FFA film that could protect the carbon steel from corrosion in humid conservation during 30 days. The films formed on bare carbon steel at low temperature showed a high susceptibility to desorption over time, as well as for FFA films deposited at 220 °C, even with a high FFA concentration of 25 ppm. Finally, for FFA deposition made at 275 °C, the decrease of the efficiency against corrosion observed over time would come from the thermal degradation of the FFA, detected in solution beyond 2 h of exposure to this temperature.