

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES DE L'INTRODUCTION.....	4
CHAPITRE I	6
CORROSION, PASSIVATION, FILMS D'OXYDE : CONCEPTS GENERAUX ET ETAT DE L'ART POUR LES ACIERS INOXYDABLES ET LES INCONELS	6
1) CORROSION.....	7
1.1 DIFFERENTES FORMES DE CORROSION	8
1.1.1 CORROSION UNIFORME OU GENERALE.....	8
1.1.2 CORROSION LOCALISEE.....	8
<i>b.1</i> Corrosion par piquûre.....	9
<i>b.2</i> Corrosion caverneuse.....	9
<i>b.3</i> Corrosion galvanique.....	10
<i>b.4</i> Corrosion intergranulaire	10
<i>b.5</i> Corrosion bactérienne	11
2) LES ACIERS INOXYDABLES ET LES ALLIAGES A BASES DE NICKEL	11
2.1 QU'EST-CE QU'UN ACIER INOXYDABLE ?.....	11
2.2 LES ALLIAGES A BASES DE NICKEL	14
3) FORMATION ET STRUCTURE DES FILMS PASSIFS	15
3.1 DESCRIPTION DE L'INTERFACE METAL/LIQUIDE.....	15
3.2 LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE	16
3.3 FILMS PASSIFS	20
3.4 PASSIVATION EN MILIEU ELECTROCHIMIQUE	23
3.5 PASSIVATION DU FER	25
3.6 PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLE.....	26
3.6.1 STRUCTURE DE LA COUCHE DE PASSIVATION.....	26
3.6.2 INFLUENCE DU POTENTIEL APPLIQUE.....	26
3.6.3 INFLUENCE DU PH	27
3.6.4 FILM FORMES SPONTANEMENT (OCP)	29
3.7 PASSIVATION DU NICKEL	30
3.8 PASSIVATION DES ALLIAGES A BASES DE NICKEL	30
3.9 ROLE DES ELEMENTS D'ALLIAGE	31
4) FILM D'OXYDE	33
4.1 FORMATION ET CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDES.....	33
4.2 OXYDATION BASSE TEMPERATURE.....	36
4.3 OXYDATION HAUTE TEMPERATURE.....	38
4.4 OXYDATION DES ACIERS INOXYDABLES	39

4.5 OXYDATION DES ALLIAGES A BASES DE NICKEL	40
5) DISCUSSION SUR LE CHOIX DES TECHNIQUES UTILISEES.....	42
CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	45
REFERENCES DU CHAPITRE I	46
CHAPITRE II	54
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	54
1) MICROSCOPIES A CHAMP PROCHE	55
1.1 LE MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	56
1.1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT EN TOPOGRAPHIE	56
1.1.1.1 Schéma de principe du microscope	56
1.1.1.2 Potentiel de Lennard-Jones.....	57
1.1.1.3 Courbe de force.....	58
1.1.1.4 Interaction longue portée	59
1.1.1.5 Interaction à courte portée.....	62
1.1.2 LES DIFFERENTS MODES D'UTILISATIONS DE L'AFM	64
1.1.2.1 Mode contact (mode statique)	65
1.1.2.2 Mode non contact (NC-AFM).....	66
1.1.2.3 Mode contact intermittent (TappingMode™).....	66
1.1.2.4 Description du mouvement du cantilever dans le mode contact intermittent (Tapping)	68
1.1.3 LES SONDES EN MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	70
1.1.4 TUBE PIEZOELECTRIQUE (SCANNER)	72
1.1.5 BOUCLE DE REGULATION ET CONSTRUCTION DE L'IMAGE	72
1.2 LA MICROSCOPIE A SONDE DE KELVIN EN CHAMP PROCHE (SKPFM).....	73
1.2.1 LE PRINCIPE DE LA SONDE KELVIN	73
1.2.2 PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE KELVIN.	76
1.2.3 CARTOGRAPHIE DU POTENTIEL DE SURFACE	78
1.3 DESCRIPTION DU MICROSCOPE EN CHAMP PROCHE (MULTIMODEV SPM DE VEECO)	79
2) METHODES ELECTROCHIMIQUES.....	82
2.1 CHRONOPOTENTIOMETRIE : SUIVI DU POTENTIEL EN CIRCUIT OUVERT (OCP)	82
2.2 VOLTAMPEROMETRIE OU VOLTAMMETRIE (COURBE COURANT-POTENTIEL)	82
2.3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	84
2.3.1 Principe	84
2.3.2 Description du film passif en termes d'impédances [86]	85
2.3.3 Exploitation des résultats de SIE.....	89
A) Représentation des données expérimentales.....	89
B) Interprétations des diagrammes de Nyquist et de Bode	90
2.4 DISPOSITIF EXPERIMENTAL ELECTROCHIMIQUE	92
2.5 SYNTHESE	93
CHAPITRE III	101
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES AISI 304, AISI 316 ET DE L'INCONEL 600 EN MILIEU ALCALIN	101
INTRODUCTION :	102

3.1 PREPARATION DES SUBSTRATS	103
3.2 FILMS FORMES PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE.....	105
3.2.1 FILMS FORMES SUR LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES (AISI 304 ET AISI 316)	105
3.2.1.1 <i>Balayage dans le sens anodique</i>	105
3.2.1.2 <i>Balayage dans le sens cathodique</i>	109
3. 1. 2 ETUDE DES FILMS PAR SIE	112
3.3 FORMATION SPONTANEE (NATURELLE) DES FILMS PASSIFS	113
3.3. 1 SUIVI DU POTENTIEL DE CIRCUIT OUVERT (OCP).....	113
3.3.2 ETUDE DE LA PASSIVATION SPONTANEE PAR SIE.....	115
3.3.2.1 <i>Etude par SIE des aciers inoxydables AISI 316 et AISI 304</i>	116
3.3.2.2 <i>Interprétations des données expérimentales par un CEE</i>	119
3.3.2.3 <i>Etude par SIE de l'alliage à base de nickel l'INCONEL 600</i>	124
CONCLUSION.....	128
REFERENCES DU CHAPITRE III	129
CHAPITRE IV	132
ETUDE PAR MICROSCOPIE A CHAMPS PROCHES DES FILMS PASSIFS	132
INTRODUCTION	133
4. 1 ETUDE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	134
4.1.1 EVOLUTION DU RMS EN FONCTION DU TEMPS.....	135
4.1.1.1 <i>Evolution du RMS des aciers inoxydables</i>	136
4.1.1.2 <i>Evolution du RMS pour l'INCONEL 600</i>	139
4.1.2 EVOLUTION DE LA TAILLE DES GRAINS	142
4.1.2 .1 <i>Evolution de la taille des grains pour les aciers inoxydables</i>	145
4.1.2 .2 <i>Evolution de la taille des grains pour l'INCONEL 600</i>	146
4.2 ETUDE PAR MICROSCOPIE SKPFM	148
4. 3 CONCLUSION DU CHAPITRE	152

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle du XIX siècle, les enjeux économiques liés à la corrosion ont pris une importance primordiale car les pertes dues à ce phénomène se chiffrent à plusieurs milliards de dollars par an. En effet, l'organisation mondiale du commerce (OMC) estime que les pertes liées à la corrosion représentent 3 à 4% du PIB des pays industrialisés. C'est pourquoi, pour essayer de résoudre ce problème, de nouveaux alliages de plus en plus performant ont été élaborés et ce, pour être utilisés dans des conditions et dans des milieux bien spécifiques. Parmi ces alliages, on retrouve les alliages à base de nickel (Inconels) et les aciers inoxydables (austénitiques, ferritiques, martensitiques, ...) qui occupent une place centrale. Face à cet enjeu, depuis plusieurs décennies, de nombreux scientifiques travaillent pour essayer d'améliorer la connaissance des mécanismes de corrosion, en simulant les nombreux milieux (le béton armé, maritime, radioactif, biologique ...) dans lesquelles ces matériaux sont utilisés.

Ces matériaux ont comme caractéristique commune « la formation spontanée d'un film d'oxyde à leur surface », qui permet de ralentir considérablement l'action agressive de l'environnement dans lequel ils se trouvent. De la qualité du film -dont la croissance est la conséquence de réactions entre le matériau et le milieu- va dépendre la capacité de résistance d'un matériau à la corrosion. C'est pourquoi, pour comprendre, et donc remédier aux problèmes dus à la corrosion, les scientifiques se sont concentrés sur l'étude de ces films, barrière protectrice des alliages [1-5]. La composition, les propriétés physiques et électrochimiques vont, pour l'essentiel, dépendre de la composition chimique du substrat [6] mais aussi du milieu extérieur (composition chimique, température, pression, pH...). Parmi ces alliages, les aciers inoxydables, (inventés par Monnartz [7]) obéissent à des processus de formation de films passifs, très complexes qui, encore aujourd'hui, ne sont pas complètement compris puisque des controverses subsistent encore à ce sujet dans la littérature.

En milieu alcalin –notamment dans des solutions qui simulent le béton armé-, des études sur le fer ont montré la présence de magnétite Fe_3O_4 qui, après un temps d'immersion, s'oxydera en hématite Fe_2O_3 [8,9]. Des études ont également été menées sur des alliages de Fe-Cr ; elles ont révélé la présence d'oxy-hydroxyde de Cr (III) dans la couche interne du film [10,11]. Pour les aciers inoxydables, les nombreux articles existants dans la littérature semblent être d'accord sur la formation d'une structure en bicouche de l'oxyde : une couche

externe en contact avec l'électrolyte, très enrichie en oxyde et hydroxyde de fer et une couche interne, en contact avec le métal riche en oxyde de chrome [12-14]. La structure électronique des films d'oxyde peut ensuite être assimilée à une hétérostructure p-n. Les régions de charge spatiales formées par les deux oxydes limitent le transfert électronique et ionique et augmentent ainsi l'efficacité de la protection contre la corrosion. Concernant les INCONELS, ce sont des alliages employés dans des conditions critiques, dans les centrales électriques et chimiques, en particulier dans les réacteurs à eau pressurisée (PWR). La littérature est moins abondante et notamment sur les alliages à base de nickel exposés à des milieux très alcalins à température ambiante. C'est la raison pour laquelle nous avons comparé dans ce travail le comportement de l'INCONEL 600 un alliage à base de nickel à celui des aciers inoxydables.

L'une des techniques électrochimiques les plus utilisées depuis quelques décennies pour identifier les différents processus se produisant lors de la croissance des films passifs est la spectroscopie d'impédance électrochimique [15-20]. C'est une technique qui permet de simuler le comportement d'un système (métal, film, solution) par un circuit électrique équivalent. Le circuit n'est pas un modèle mais une analogie comme le stipule Macdonald [15] car les mêmes données expérimentales peuvent être simulées par différents circuits équivalents. Cette possibilité de simuler le comportement du système par plusieurs circuits équivalents complexifie l'interprétation des données recueillies par cette technique car il se peut que le circuit choisi ne reflète pas la réalité physique.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la microscopie à force atomique pour étudier la topographie de surface des oxydes formés sur les aciers inoxydables et sur l'INCONEL 600. Nous utilisons l'AFM dans le but de mettre en lumière la corrélation, « si celle-ci existe », entre l'évolution de l'impédance du système et les modifications de la morphologie de la surface. Nous ferons également appel à la technique SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) pour déterminer le potentiel de surface (ou potentiel de Volta) d'un échantillon. Puisque Stratmann et al [21-24] ont démontré une relation linéaire entre le potentiel Volta mesuré par la sonde Kelvin et le potentiel de corrosion d'une surface d'électrode sous une fine couche d'électrolyte, la technique de sonde Kelvin est devenue standard pour les études de corrosion. Grâce au SKPFM qui rend possible de cartographier le potentiel à l'échelle submicrométrique, il est possible d'étudier la corrosion localisée des matériaux qui contiennent des hétérogénéités à cette échelle. Puisque le potentiel est étroitement lié à la composition, on peut donc considérer que la connaissance de la distribution du potentiel à travers une surface est un paramètre pertinent pour identifier les

zones de la surface qui se corrodent. Il a été montré par J. L BUBENDORFF et al [25] que les images SKPFM permettent de déterminer pour quelle épaisseur la couche d'oxyde devient une barrière efficace contre la corrosion.

De nombreuses études ont été consacrées à l'influence du pH, et du temps d'exposition, mais peu d'entre elles ont observé les effets sur la morphologie du film. C'est pourquoi le but de notre travail expérimental est de suivre l'évolution dans le temps du processus de passivation des aciers inoxydables austénitiques (AISI 304 et AISI 316) et de l'INCONEL 600 en milieu alcalin (solution de NaOH, pH = 13). Cette solution est propice à la formation de films passifs sur les aciers inoxydables et elle permet de simuler l'environnement du béton armé.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres.

Le **chapitre I** vise à introduire et à rappeler les concepts fondamentaux concernant la corrosion, la passivation des aciers inoxydables et des Inconels etc. L'accent sera mis essentiellement sur les mécanismes de formation des films passifs, ainsi que sur les paramètres qui les influencent. Dans le **chapitre II**, l'objectif est de présenter les techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. Deux parties sont à distinguer :

- ✓ Dans la première nous présenterons l'AFM et l'SKPFM ainsi que les principes physiques sur lesquels reposent leurs fonctionnements
- ✓ Dans la seconde partie, nous présenterons les techniques électrochimiques : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la voltammétrie cyclique (CV).

Le but du **chapitre III** est double : dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus par CV pour les trois alliages en vue d'établir une comparaison. Dans un second temps, les résultats sur le suivie de la passivation naturelle par (SIE) pour les trois alliages seront exposés. Par la suite, les données expérimentales de SIE seront ajustées à l'aide d'un circuit électrique équivalent CEE. Dans le **chapitre IV**, nous étudierons par AFM l'évolution de la topographie de la surface des aciers inoxydables et de l'INCONEL 600 en fonction du temps d'immersion. Nous montrons une corrélation entre l'évolution des mesures d'impédance présentées dans le chapitre III et les modifications de la topographie des surfaces. L'exploitation des résultats des mesures SKPFM aboutit aux mêmes conclusions que celles des mesures d'AFM et de SIE : les films d'oxyde sont homogènes et constituent une barrière protectrice à la corrosion.

Références de l'introduction

- [1] G. Okamoto, Corrosion Science, 13 (1973) 471–489.
- [2] K. Kijdo, T. Shibata, G. Okamoto, N. Sato, Corrosion Science, 8 (1968) 809–814.
- [3] C.-O.A. Olsson, D. Landolt, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1093–1104.
- [4] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, Journal of The Electrochemical Society, 128 (1981) 1187–1194.
- [5] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, Corrosion Science, 29 (1989) 899–917.
- [6] D. Addari, B. Elsner, A. Rossi, Electrochimica Acta, 53 (2008) 8078–8086.
- [7] P. Monnartz, Metallurgie, 8 (1911) 161–176.
- [8] S. Haupt, H.H. Strehblow, Langmuir, 3 (1987) 873–885.
- [9] A. Rossi, G. Puddu, B. Elsener, Corrosion of reinforcement in Concrete, in: M. Raupach, B. Elsener, R. Polder, J. Mietz (Eds.), EFC Publication No. 38, Woodhead Publishing, 2007.
- [10] S. Haupt, H.H. Strehblow, Corrosion Science, 29 (1989) 163–182.
- [11] P. Schmutz, D. Landolt, Corrosion Science, 41 (1999) 2143–2163.
- [12] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) 3088–3094.
- [13] N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, Corrosion Science, 37 (1995) 1809–1822.
- [14] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998) 3821–3829.
- [15] D.D. Macdonald, Electrochimica Acta, 51 (2006) 1376–1388.
- [16] R.D. Armstrong, K. Edmondson, Electrochimica Acta, 18 (1973) 937–943.

- [17] C. Chao, L. Lin, D.D. Macdonald, *Journal of The Electrochemical Society*, 129 (1982) 1874–1879.
- [18] J. Hubrecht, M. Embrechts, W. Bogaerts, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1867–1875.
- [19] M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J.J. García-Jareño, F. Vicente, C. Alonso, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7222–7226.
- [20] L. Freire, M.J. Carmezima, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174–6181.
- [21] M. Stratmann, *Corrosion Science*, 27 (1987) 869–872.
- [22] M. Stratmann, H. Streckel, *Corrosion Science*, 30 (1990) 681–696.
- [23] M. Stratmann, H. Streckel, *Corrosion Science*, 30 (1990) 697–714.
- [24] M. Stratmann, H. Streckel, *Corrosion Science*, 30 (1990) 715–734.
- [25] B. Maachi, C. Pirri, A. Mehdaoui, N.E. Hakiki, J.L. Bubendorff, *Corrosion Science*, 53 (2011) 984–991.

Chapitre I

***Corrosion, passivation, films d'oxyde :
concepts généraux et état de l'art pour les
aciers inoxydables et les Inconels***

Ce chapitre de l'état de l'art est dédié à la présentation des principes fondamentaux qui régissent les processus de formation des films passifs. Tout d'abord, nous commençons par la présentation des différentes formes de corrosion et par la présentation des alliages utilisés. Par la suite nous nous proposons d'expliquer certaines notions de bases de l'électrochimie –la double couche électrique- ainsi que les mécanismes de passivation. Une étude bibliographique sur la composition, la structure ainsi que les facteurs influençant la formation et la croissance des films passifs sera présenté. Nous concluons ce chapitre par la justification du choix des techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

1) Corrosion

La NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) définit la corrosion comme étant la réaction entre un matériau et le milieu dans lequel il se trouve ; cette réaction aboutit à la dégradation de celui-ci, le rendant ainsi impropre à l'utilisation à laquelle il était destiné. Cette définition du phénomène de la corrosion qui est acceptée par les spécialistes fait l'objet d'une norme internationale ISO 8044 [1]. Contrairement aux idées reçues la corrosion n'affecte pas uniquement les matériaux métalliques mais également les verres minéraux, le nylon les céramiques, etc. [2]. Dans ce travail, il sera uniquement question de la corrosion métallique.

L'environnement corrosif dans lequel se trouvent les matériaux est l'un des paramètres le plus importants dans l'étude du phénomène de corrosion. Il peut être de nature gazeux (oxygène de l'air, monoxyde de carbone...), généralement porté à température élevée ou de nature liquide (l'eau de mer, milieu acide, réacteur à eau pressurisée (REP)...). L'action corrosive d'un milieu sur un métal va être contrôlée par des paramètres tels que, le pH, le pouvoir oxydant, la température, la présence de solutés tels que les halogénures (Chlore, Fluor) et les espèces soufrées.

Les facteurs d'origine métallurgique (composition chimique du métal/ ou de l'alliage, traitements thermiques, traitements mécaniques,..) sont également des éléments très importants dans la corrosion. La multitude des facteurs favorisant ou inhibant la corrosion des matériaux rend complexe la lutte contre celle-ci.

1.1 Différentes formes de corrosion

La corrosion des métaux peut prendre des formes différentes car les milieux corrosifs peuvent attaquer toute la surface métallique ou bien des endroits bien spécifiques de la surface. La première forme est appelée corrosion uniforme ou généralisée, la seconde, corrosion localisée.

1.1.1 Corrosion uniforme ou générale

Les matériaux actifs, ne possédant pas la capacité de former un film protecteur sur leur surface sont sujets à ce type de corrosion (la définition des métaux passifs et actifs sera expliquée dans la suite de ce chapitre). En effet, l'absence de film protecteur laisse le métal directement exposé au milieu extérieur agressif ; ainsi, la dissolution de tous les points constitutifs de la surface -c'est-à-dire la perte de matière par réaction électrochimique-, s'avère généralement inéluctable. Dans ce type de corrosion, la dégradation du métal peut être très rapide, car la diminution de l'épaisseur sur la majeure partie de la surface du matériau (augmentation de la perte de matière) se fait rapidement. Cette attaque est parfois observée sur les aciers inoxydables exposés à des milieux très acides.

1.1.2 Corrosion localisée

Nous parlerons de corrosion localisée d'un métal lorsque celle-ci a lieu dans des zones bien spécifiques de sa surface. Ce type de corrosion est le plus souvent observé sur des métaux à l'état passif comme, par exemple, les aciers inoxydables. La difficulté avec ce type de corrosion est qu'elle peut se produire dans des milieux qui peuvent paraître peu agressifs tels que l'eau potable urbaine ou l'eau des rivières. De plus, elle est relativement difficile à détecter avant que les séquelles ne deviennent importantes [3]. Il existe plusieurs types de corrosions localisées :

- La corrosion par piquêre.
- la corrosion caverneuse ou par crevasse.
- la corrosion galvanique.
- la corrosion bactérienne.
- la corrosion intergranulaire.

Nous mettrons ici essentiellement l'accent sur la corrosion par piquêre, fréquente pour les aciers que nous avons étudiés.

b.1 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est une dissolution localisée (rupture locale) des films passifs recouvrant la surface des métaux [2]. Cette dissolution provoque la formation de trous (piqûres) qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres de profondeur.

Les facteurs permettant l'initiation de ce phénomène sont la présence d'ions halogénures tels que les ions chlorure Cl^- et les ions I^- dans le milieu, la température et le potentiel d'électrode. Ce type de corrosion est susceptible de se produire lorsque le potentiel de corrosion du métal est supérieur au potentiel de piqûre E_{pit} (cette notion sera expliquée dans la suite de ce chapitre). En effet, Baroux [4] indique qu'en milieu acide chloruré, le potentiel de piqûre décroît avec l'augmentation de la teneur en chlore ; ceci réduit le domaine de passivité. Une fois formées, les piqûres créent les conditions propices à leur développement (phénomène autocatalytique). Pour que leur croissance s'estompe, il faudrait que la valeur de leur potentiel diminue par rapport à celle du potentiel de piqûre et qu'il y ait un renouvellement de la solution à l'intérieur de la piqûre [2] (figure I.1).

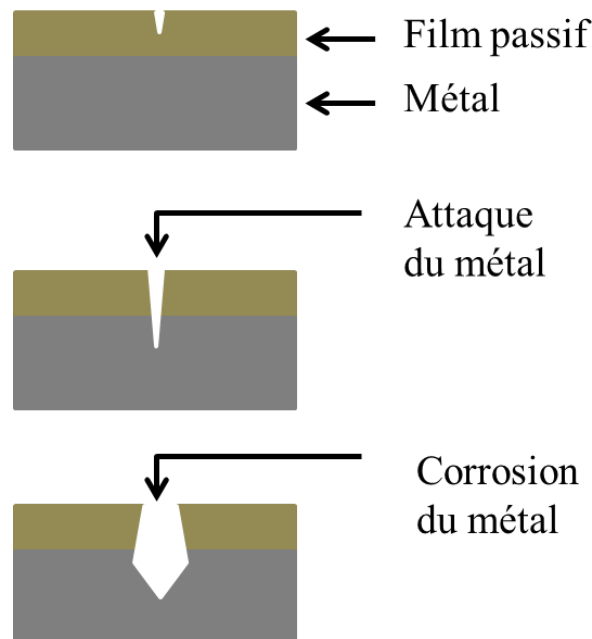


Figure I.1 : Représentation schématique de la formation d'une piqûre.

b.2 Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion localisé survient dans les zones confinées qui sont peu accessibles à l'oxygène et autres espèces. Comme pour la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse est très influencée par la concentration des chlorures dans le milieu.

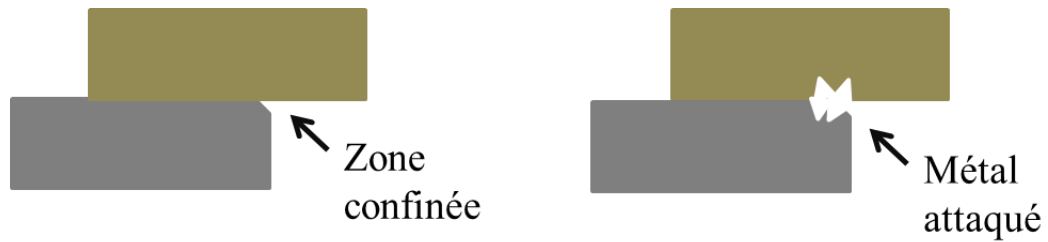


Figure I.2 : Représentation schématique de l'initiation du processus de corrosion caverneuse.

b.3 Corrosion galvanique

Ce type de corrosion survient au niveau de la zone de contact de deux métaux ayant des potentiels électrochimiques différents, il se forme ainsi entre eux une pile de corrosion ce qui aura tendance à intensifier la dégradation du métal le plus sensible à la corrosion.



Figure I.3 : Image représentant un processus de corrosion galvanique (la vis est dans un état avancé de détérioration alors que l'écrou ne semble pas être affecté par la corrosion) [5]

b.4 Corrosion intergranulaire

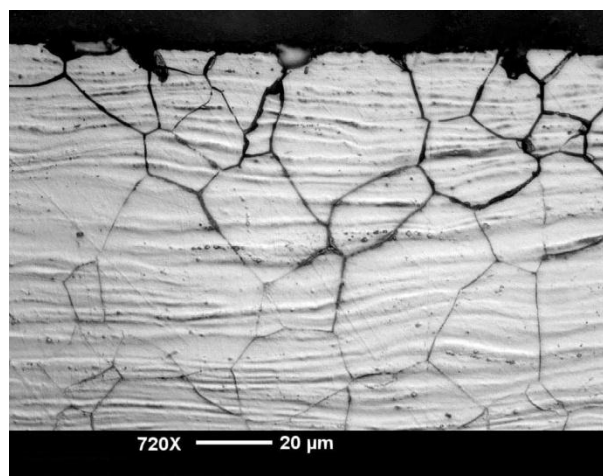


Figure I.4 : Image MEB montrant un acier subissant de la corrosion intergranulaire. [6]

Lors de cette corrosion « structural », le matériau est fragilisé par une attaque au niveau des joints de grains comme il est montré sur la figure I.4. Cette corrosion est notamment favorisée par les hétérogénéités existantes au sein de la microstructure.

b.5 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne se manifeste en général lors de l'apparition d'un biofilm sur la surface des matériaux. Les bactéries peuvent être soit à l'origine de la corrosion, soit être un facteur aggravant d'une corrosion préexistante [7, 8].

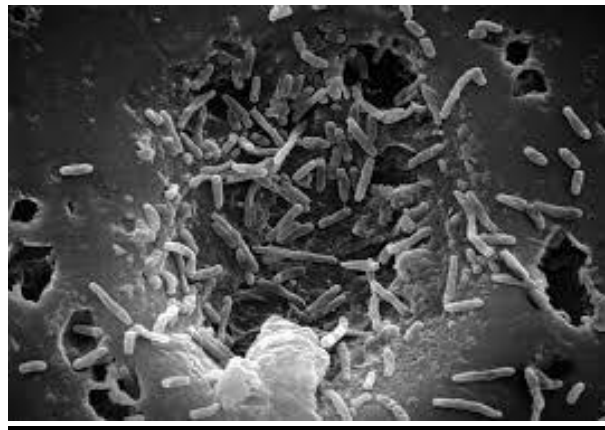


Figure I.4 : Image MEB montrant des bactéries sur la surface d'un métal engendrant sa dégradation [9].

2) Les aciers inoxydables et les alliages à bases de nickel

2.1 Qu'est-ce qu'un acier inoxydable ?

Les aciers inoxydables sont des matériaux spécialement conçus pour résister à la corrosion dans des milieux agressifs ou les matériaux traditionnels sont pris en défaut. Néanmoins, les aciers inoxydables aussi sont également sujets à la corrosion, notamment à la corrosion localisée (corrosion par piqûres dans les milieux alcalins en présence de chlorures).

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables dépend essentiellement de leur composition chimique et de leur microstructure. Le critère du choix d'un matériau pour une application précise ne se résume pas uniquement à sa résistance à la corrosion. Il inclut également ses propriétés mécaniques et thermiques. Selon la norme NF EN 10020, l'acier est dit inoxydable s'il contient au minimum 10,5% de chrome et au maximum 1,2% de carbone. Dans certains ouvrages [10, 11], il est indiqué que la teneur minimale en chrome est de 12%. Cette proportion en chrome est fondamentale dans la résistance à la corrosion car, au-dessous

de 10,5 à 12% de teneur en chrome, les films passifs protecteurs ne peuvent se former sur l'alliage. Ceci aura pour conséquence leur dégradation plus ou moins rapide et cela en fonction de l'agressivité du milieu environnant.

Au fer (environ 60%) et au chrome -qui sont les éléments de base des aciers inoxydables- sont ajoutés d'autres éléments : ceux-ci sont bien sûr déterminés en fonction de l'environnement dans lequel ils seront utilisés. Ces éléments influent sur la structure cristallographique de l'alliage selon leur nature et leurs teneurs. Ainsi, le fer non allié qui, à température ambiante a une structure cubique centrée dite phase ferritique (phase alpha) se transforme -à des températures de l'ordre de 900 °C- en structure cubique face centrée dite phase austénitique (phase gamma). C'est pourquoi les éléments d'alliages seront classés en deux catégories : ceux qui favoriseront le maintien de la phase ferritique et ceux qui favoriseront la phase austénitique [12]. Parmi les éléments chimiques qui maintiennent la phase ferritique, nous retrouverons, par exemple, le chrome et le molybdène, alors que parmi ceux qui stabilisent la phase austénitique nous retrouvons le nickel, le manganèse et le carbone.

Retenons que :

- ✓ La présence de chrome, à des teneurs au-delà de 12 %, est responsable de la passivation de l'acier inoxydable.
- ✓ Le nickel est un élément qui stabilise la phase austénitique et contribue à la résistance à la corrosion.
- ✓ Le molybdène augmente la résistance mécanique à chaud et la résistance à la corrosion notamment lors de la présence d'ions halogénures.
- ✓ Le carbone, qui favorise la phase austénitique, améliore les propriétés mécaniques (dureté) ; mais est néfaste vis-à-vis des propriétés de résistance à la corrosion.

En général, dans la littérature les aciers inoxydables sont répertoriés selon leur structure cristallographique en trois catégories majeures : aciers inoxydables ferritiques, martensitiques et austénitiques. A ces catégories s'ajoute une catégorie mixte, celle des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

Décrivons succinctement les propriétés de ces aciers inoxydables :

- ✓ Les aciers inoxydables **martensitiques**, qui contiennent entre 12 et 18% de chrome, sont modérément résistants à la corrosion. Leur teneur élevée en carbone (jusqu'à

1.2%) permet une amélioration de leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi ces alliages sont employés lorsque les propriétés mécaniques sont sollicitées et sont capitales pour les applications.

- ✓ Les aciers inoxydables **ferritiques** sont des alliages qui contiennent peu de carbone (moins de 0.1%). Les nuances qui contiennent entre 11 et 18% de chrome sont résistantes à la corrosion sous-contraintes. Certaines nuances qui peuvent contenir plus de 25% de chrome (super-ferritiques) et jusqu'à 3% de molybdène, sont moins sensibles à la corrosion par piqûres et à la corrosion caverneuse en milieu neutre chloruré.
- ✓ Les aciers inoxydables **austénitiques** sont les alliages les plus couramment employés de la famille des aciers inoxydables. La nuance austénitique la plus utilisée contient 18% de chrome et 8 à 10% de nickel et offre une bonne résistance à la corrosion. Ces aciers se distinguent par un niveau de résilience supérieur aux autres. L'ajout de molybdène (jusqu'à 6% dans certains aciers) engendre un renforcement de la résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion caverneuse [12], notamment dans les milieux acides. Enfin, certaines nuances qualifiées de super-austénitiques, qui peuvent contenir jusqu'à 25% de chrome, sont généralement utilisées dans des conditions de haute température.
- ✓ Les aciers inoxydables **austéno-ferritiques** contiennent entre 22 et 27% de chrome et 4 à 8% de nickel. Ils possèdent une structure biphasée austénitique et ferritique d'où leur appellation d'acier inoxydable duplex. Ces aciers qui résistent à la corrosion par piqûres et à la corrosion par crevasses, ont de meilleures caractéristiques mécaniques que celles des aciers inoxydables austénitiques et ferritiques.

Nous retrouvons les aciers inoxydables dans de nombreux domaines tels que l'industrie pétrolière, l'automobile (pots d'échappements par exemple), le bâtiment, les grandes structures métalliques, etc...

Les aciers inoxydables sont le plus souvent désignés par leurs noms commerciaux en anglais:

- ✓ AISI : American Iron And Steel Institute
- ✓ UNS : Unified Numbering System

Dans ce travail nous avons étudié deux nuances d'aciers inoxydables austénitiques, les AISI 304 et les AISI 316 dont la composition chimique est donnée dans le tableau I.1. La différence majeure entre les deux nuances est la présence de molybdène dans l'AISI 316.

Tableau I. 1 : Composition chimique des AISI 304 et AISI 316 d'après le fournisseur.

<i>Eléments</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>
AISI 304	18	10	0.053	0.04	0.48	1.42	0.39	0.14	0.024
AISI 316	18	10	0.053	0.025	0.75	1.24	3.0	0.2	0.027

2.2 Les alliages à bases de nickel

Le nickel pur est un matériau métallique de choix pour les applications à hautes températures ($T > 400^{\circ}\text{C}$). En effet, c'est un matériau très stable : sa structure cristallographique cubique face centrée (phase austénitique) est conservée à toutes les températures inférieures à sa température de fusion ($T_f = 1455^{\circ}\text{C}$). Le nickel est réputé pour sa résistance à la corrosion en présence de gaz portés à haute température et pour ses propriétés mécaniques.

Lorsque le milieu est corrosif et très agressif, que la température est très élevée (haute température $T > 400^{\circ}\text{C}$) et que les propriétés mécaniques du matériau sont mises à rude épreuve, l'utilisation des alliages à base de nickel s'avère indispensable. Bien plus coûteux que les alliages spéciaux de fer (acier inoxydables), les superalliages à base de nickel résistent cependant à des conditions extrêmes.

Comme pour les aciers inoxydables, la présence de chrome (entre 15 à 25%), dans la composition de l'alliage conduit à la formation d'un film passif, en milieu électrochimique et d'une couche d'oxyde protectrice, en milieu gazeux portés à haute température.

Dans le cadre de notre investigation, nous avons utilisé comme alliage à base de nickel l'Inconel 600 (alliage du type nickel-chrome-fer, voir la composition chimique table I.2). Cet alliage de structure cristallographique cubique face centrée (phase austénitique) présente une bonne résistance à la corrosion. La forte teneur en nickel rend le métal pratiquement insensible à la corrosion sous contraintes en présence d'ions chlorures. Le chrome permet d'améliorer la résistance à la corrosion haute température due aux composés soufrés, ainsi qu'aux solutions agressives.

Généralement, lors du processus d'élaboration, l'Inconel 600 subit un traitement thermique spécifique de telle sorte qu'il soit constitué de grains fins : Cette caractéristique est fondamentale car elle assure une amélioration de ses propriétés mécaniques telles que :

- ✓ La résistance à la traction

- ✓ La résistance à la fatigue
- ✓ La résistance au choc

Les alliages à base de nickel sont très utilisés dans l'industrie, dans les domaines où les aciers inoxydables, par exemple, sont pris en défaut. On fait appel aux superalliages également lorsque les conditions sont extrêmes. L'inconel 600 peut être utilisé dans de vastes gammes de températures allant de la cryogénie jusqu'aux hautes températures (1095 °C) [13]. Il est utilisé dans l'industrie nucléaire notamment -les réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP)- et dans les situations où les matériaux sont confrontés à des gaz corrosifs portés à hautes températures. On retrouve également ces alliages (Inconel 601 par exemple) dans des domaines telle que la pétrochimie, l'industrie chimique et dans l'élaboration de four, ...

Tableau I. 2 : *Composition chimique de l'Inconel 600 étudié [13]*

<i>Eléments</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>Ti</i>	<i>S</i>
<i>Inconel 600</i>	29	10	0.033	0.007	0.28	0.65	0.007	0.28	0.003

3) Formation et structure des films passifs

Le phénomène de passivité des métaux a été découvert par Lomonossov [14] au milieu du XVI^{ème} siècle. Il observa que la dissolution du fer s'arrêtait lorsque celui-ci était exposé à de l'acide nitrique concentré. Vers le milieu du XIX^{ème} siècle, Faraday pose les principes de base de l'électrolyse qui permettent, entre autres, de relier la quantité d'électricité fournie à la quantité de matière décomposée ou déposée [15]. La passivation, qui est un phénomène ayant lieu à la surface d'un métal, est un phénomène d'interaction entre le métal et son environnement par le biais de réactions électrochimiques qui conduit à la formation d'un film recouvrant la surface du métal.

3.1 Description de l'interface métal/liquide

Généralement, un métal est décrit comme étant un cristal idéal, c'est-à-dire un assemblage régulier (réseau cristallin) de cations (ions de charges positives) formant un empilement compact. Autour de cet empilement, se déplacent des électrons libres tel un gaz qui envelopperait le réseau. Ces électrons assurent la cohésion du métal et sa conductivité électrique.

La solution (électrolyte) est constituée de molécules neutres non dissociées (molécule d'eau H_2O), d'anions (ions de charges négatives) et de cations. La mobilité des ions assure la conductivité électrique au sein de la solution.

L'introduction d'une électrode (conducteur d'électrons) dans un électrolyte (conducteur ionique), va faire apparaître des phénomènes localisés au niveau de l'interface électrode/électrolyte et au voisinage de celle-ci. Ceci engendrera une différence de potentiel entre les deux milieux [16]. En effet, au sein de l'interface va apparaître une réorganisation des charges bien particulière formant une double couche et les espèces réactives présentes dans la solution vont réagir avec l'électrode. Ceci aura pour conséquence l'apparition d'un courant constitué de deux contributions, l'une associée aux processus d'oxydo-réductions (courant faradique), l'autre associée au courant capacitif qui est dû à la présence et aux modifications en fonction du potentiel de la double couche électrique (processus non faradique).

Les différents échanges de charges qui peuvent se produire au niveau de l'interface solide/liquide sont :

- ✓ La dissolution du métal (réaction anodique) : passage des cations métalliques en solution.
- ✓ Le transfert d'électrons (réaction cathodique) : des électrons sont cédés aux espèces oxydantes présentes en solution.
- ✓ Les phénomènes d'adsorption : des anions (oxygène, chlorure), des cations et des molécules d'eau s'adsorbent sur la surface.

Lors du transfert de charge à travers l'interface métal/solution, des espèces ioniques de charge opposée vont s'accumuler de part et d'autre de l'interface comme le montre la figure I.6.A. Cette zone d'interface contenant la séparation de charges s'appelle double couche électrique. La structure de cette dernière joue un rôle important dans la cinétique des phénomènes ayant lieu sur l'électrode et dans la cinétique des échanges ioniques dans les conditions d'équilibre thermodynamique [16].

3.2 La double couche électrique

La double couche étant la région où se produit la séparation de charges, selon la loi de neutralité électrique de la solution, la charge totale des anions provenant de la solution doit

être égale à la charge totale des cations métalliques provenant de l'électrode ce qui conduit à l'équation I.1.

Equation I.1 $q_m + q_s = 0$

La configuration spatiale particulière des charges au niveau de la double couche permet d'assimiler cette dernière à une capacité branchée en parallèle avec une résistance de transfert de charges (figure I. 5), circuit équivalent que nous utiliserons par la suite lors de notre modélisation.

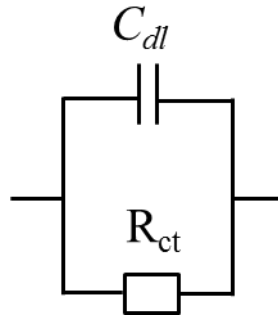


Figure I. 5 : Représentation du circuit équivalent de la double couche électrique

Dans la littérature, les propriétés électriques de la double couche ont été décrites principalement par les trois modèles théoriques suivant :

- Le modèle d'Helmholtz
- Le modèle de Gouy-Chapman
- Le modèle de Stern

Historiquement, la première description de la double couche fût proposée au milieu du XIX^{ème} par Helmholtz qui donne son nom à ce premier modèle. Il stipule que les charges sont situées sur deux plans espacés par une distance L_H , dite longueur de Helmholtz. Selon Helmholtz, la double couche électrique s'assimile à un condensateur plan de capacité C_H . Nous obtenons ainsi l'équation I.2.

Equation I. 2
$$C_H = \frac{dq}{d(\Phi_m - \Phi_s)} = \frac{\varepsilon_0}{L_H}$$

Avec $\Delta\Phi_H = \Phi_m - \Phi_s$, où Φ_m et Φ_s sont respectivement le potentiel du métal et de la solution, q : la densité de charge, ε : la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 : la constante de permittivité.

Cette équation ne prend pas en compte la concentration de la solution, la température ainsi que le potentiel appliqué. Ceci montre les limites du modèle car pour de faibles concentrations ioniques, la valeur de la capacité n'est pas la même que celle déterminée par l'équation I. 2. De plus, le potentiel peut influencer sur la valeur de la capacité ainsi que sur celle de la constante diélectrique de l'eau ϵ au niveau de la double couche [2, 16]. Cependant, ce modèle donne dans certains cas (solution à forte concentration) des résultats en accord avec l'expérience et reste donc utilisé.

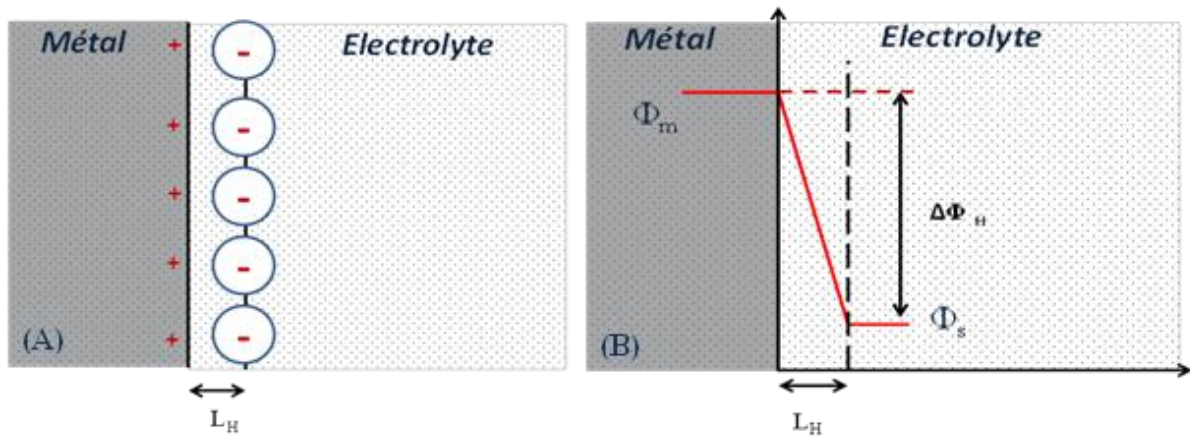


Figure I. 6 : (A) Double couche électrique selon Helmholtz (B) Variation du potentiel dans le modèle d'Helmholtz. Φ_M : potentiel du métal ; Φ_S : potentiel de l'électrolyte ; $\Delta\Phi_H$: différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte. [2]

Dans leur modèle, Gouy et Chapman, ont essayé de combler les lacunes du modèle d'Helmholtz en prenant en considération la composition de la solution ainsi que l'agitation thermique. Avec ces hypothèses, la répartition des charges à la façon d'un condensateur plan d'Helmholtz n'est plus valide : les ions sont répartis sur une zone appelée couche diffuse. La superposition des interactions électrostatique et de l'agitation thermique des ions entraîne une diminution de la concentration de ces derniers plus on s'éloigne de l'interface tel un processus de diffusion, comme le montre la figure I. 7.

L'expression de la capacité C_{GC} de cette couche s'écrit alors :

Equation I.3
$$C_{GC} = \frac{\epsilon_0}{L_{GC}} \cosh\left(\frac{ZF\Delta\Phi}{2RT}\right)$$

Avec $\Delta\Phi_{CG} = \Phi_m - \Phi_s$

Φ_m : Potentiel du métal, Φ_s : potentiel de la solution, ε : constante diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 : constante de permittivité ; Z : charge des électrons échangés ; R : constante de gaz parfaits = $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; T : température ; F constante de Faraday = 96500 C .

L'épaisseur L_{GC} de la double couche de Gouy et Chapman est donnée par :

Equation I.4
$$L_{GC} = \left(\frac{\varepsilon_0 RT}{2Z^2 F^2 c_s} \right)^{1/2}$$

c_s : concentration de la solution.

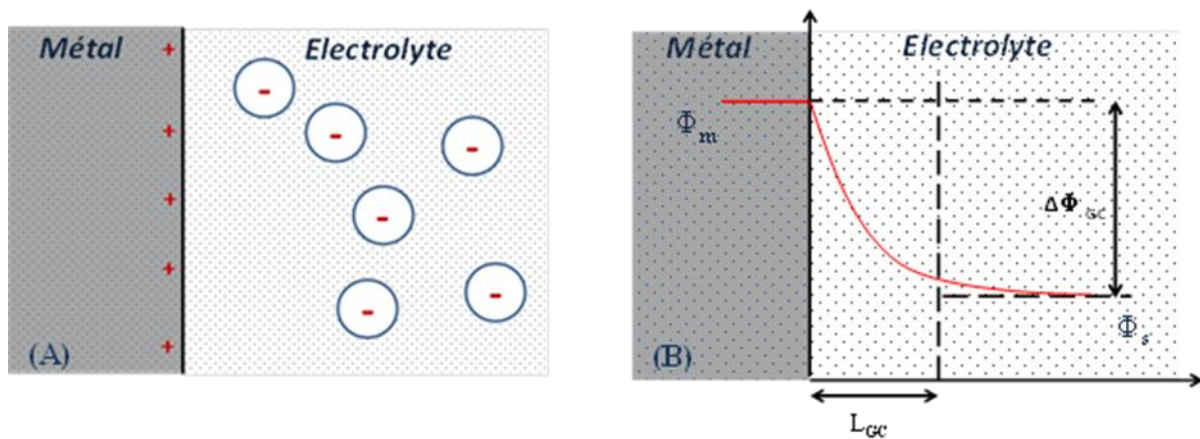


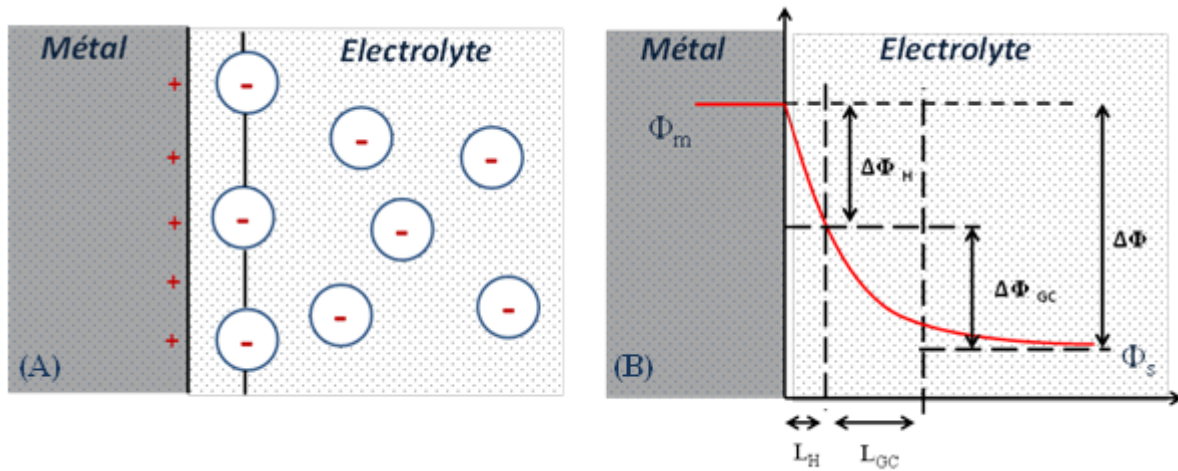
Figure I.7: (A) La double couche diffuse selon Gouy et Chapman (B) Variation du potentiel de Gouy et Chapman en fonction de la distance entre la surface et le cœur de la solution.

D'après l'équation I.4, l'épaisseur de la double couche diffuse diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente.

Le modèle de Stern qui est une combinaison des deux modèles précédents, découle du fait que la théorie de Gouy-Chapman s'avère efficace là où la théorie de Helmholtz ne l'est pas et vice versa. Il est supposé, dans ce modèle, la présence d'une couche compact formée d'ions qui sont maintenus au niveau de l'interface, c'est-à-dire adsorbés à la surface du métal (couche d'Helmholtz) grâce aux forces d'adsorption et aux forces électrostatiques. Stern suppose également qu'au-delà de l'interface métal/électrolyte, les ions sont répartis de façon diffuse (couche de diffusion Gouy et Chapman) comme le montre la figure I.8.

Lorsque la solution est fortement concentrée en espèces chargées (ions), la couche d'Helmholtz compacte est prépondérante et lorsque la solution est moins concentrée, il y a une domination de la couche diffuse.

La différence de potentiel entre le métal et la solution dans le modèle de Stern s'écrit :



Equation I.5
$$\Delta\Phi_s = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$$

Figure I. 8: (A) Représentation de la double couche selon Stern (B) Variation du potentiel selon le modèle de Stern.

La capacité totale C_s de la double couche a pour expression :

Equation I. 6
$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

Même si le modèle de Stern décrit avec précision le comportement de la double couche électrique à l'interface métal/électrolyte pour certains systèmes, ce modèle n'est pas complet et contient des lacunes. Effectivement, il ne prend pas en compte l'influence que peut avoir le substrat métallique, son orientation cristalline, ou la nature chimique des anions métalliques [2, 16] sur la structure de la double couche électrique

D'autres modèles (Modèle de Grahame par exemple) qui ne seront pas abordés ici ont été développés pour essayer de combler les manquements du modèle de Stern.

3.3 Films passifs

La passivation est un phénomène imposé par un opérateur ou spontané qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des métaux. Le film formé à la surface agit comme une barrière qui isole le métal du milieu agressif auquel il est exposé, bloquant ainsi le déplacement des ions : il y a donc une inhibition de la dissolution du

métal. De la qualité du film va dépendre la résistance d'un métal à la corrosion. La capacité de résistance à la corrosion des métaux provient donc en général de leur capacité à former une fine couche d'oxyde sur leur surface (métaux passifs). Cette couche joue le rôle de barrière séparatrice entre la solution et le métal, empêchant la dissolution de ce dernier. C'est pourquoi, pour comprendre, et donc remédier aux problèmes dus à la corrosion, les scientifiques se sont concentrés sur l'étude de ces films, barrière protectrice des métaux [17-21]. La composition, les propriétés physiques et électrochimiques vont, pour l'essentiel, dépendre de la composition chimique du substrat [22] mais aussi du milieu extérieur (composition chimique, température, pression, pH..).

Lorsqu'un film passif est formé à la surface du métal, la corrosion se produit par la diffusion, vers l'extérieur des cations et par la diffusion vers l'intérieur des anions et ce à travers le film passif. Ainsi, le film passif doit être en mesure d'agir en tant que barrière à la diffusion [12]. La capacité des métaux et des alliages métalliques à résister à la corrosion va donc dépendre de leur capacité à former un film passif compact (peu poreux). La formation du film passif se fait par des réactions électrochimiques, d'oxydation et de réduction.

En général, la passivation des métaux et des alliages est décrite par une courbe courant/tension appelée aussi courbe de polarisation anodique. Comme nous pouvons l'observer sur la figure I.9, cette courbe peut être décomposée en trois domaines de potentiels :

- ✓ La zone 1 active ou zone de transition.
- ✓ La zone passive (film formé).
- ✓ La zone 2 active (transpassivité et/ ou dégagement d'O₂)

La zone 1 active, est une zone de transition. Dans un premier temps, la densité de courant augmente (dissolution du métal) jusqu'à atteindre une valeur maximale pour un potentiel E_p appelé potentiel de passivation. Au-delà de ce potentiel, une chute brutale de la densité de courant est synonyme du ralentissement de la dissolution du métal due à la formation d'un film qui à ce stade est instable. Lorsque le potentiel atteint le potentiel de Flade, E_{Flade} , un film stable est formé et la dissolution du métal est inhibée (plus exactement elle est fortement ralentie).

La zone passive correspond ainsi à une zone où la dissolution du métal est fortement ralentie suite à la formation d'un film passif stable. Dans la gamme de potentiel qui s'étend du

potentiel de Flade au potentiel de transpassivité, E_{trans} , la densité de courant aussi faible soit elle, ne dépend pas du potentiel. Ainsi, on dira que le métal est passivé (protégé).

Au-delà du potentiel de transpassivité, le courant augmente rapidement ce qui est synonyme de la détérioration du film (rupture de la passivité). En général, cette dernière n'est pas homogène sur tout le film. Elle est localisée, ce qui conduit à la formation de piqures. C'est pourquoi le potentiel de transpassivité est aussi appelé, dans ce cas, le potentiel de piqures E_{pit} .

Le film passif n'est pas statique dans le temps. On considère que pendant qu'il se dissout à l'interface film/solution, il se reforme simultanément à l'interface métal /film. La passivité est atteinte lorsque la vitesse de formation du film est supérieure ou égale à sa vitesse de dissolution [15].

De nombreux auteurs [23-25] s'accordent à dire que les ions chlorure Cl^- provoquent la rupture de passivité : ceux-ci s'adsorbent sur la surface, diffusent à travers le film passif et s'accumulent au niveau de l'interface métal/film.

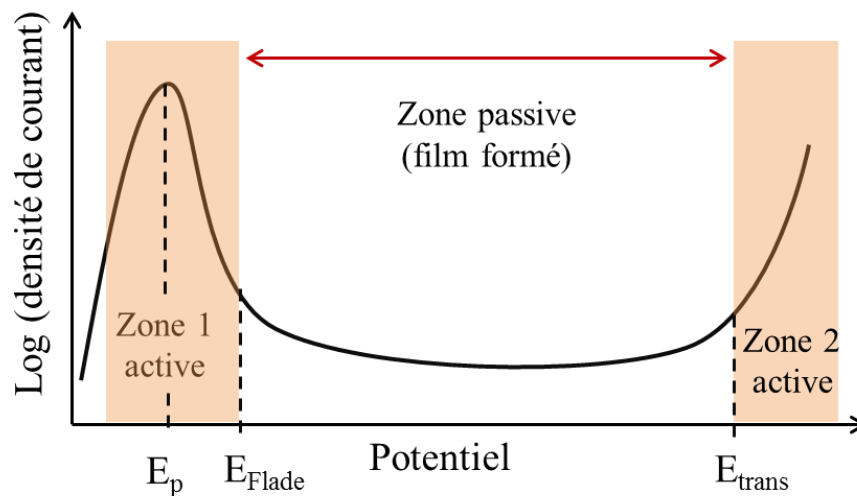


Figure I.9 : Représentation d'une courbe courant/tension lors de la passivation d'un métal.

3.4 Passivation en milieu électrochimique

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de formation des films passifs sur les métaux et les alliages. En 1973, Okamoto réalisa une bonne description de la formation de ces films passifs par le biais de son modèle qui est aujourd'hui le plus utilisé. Cependant, il existe un autre modèle celui d'Uhlig [14] qui peut être considéré comme étant complémentaire à celui d'Okamoto sans être en contradiction avec lui.

Selon le modèle d'Okamoto [17] les molécules d'eau jouent un rôle fondamental dans le processus de passivation. Comme le montre la figure (I.10.A), ce modèle stipule qu'il y a une insertion des cations métalliques provenant de la dissolution du substrat dans un film amorphe ou semi-organisé composé de molécules d'eau chimisorbées sur la surface métallique (H_2O-M-H_2O). L'insertion de ces cations métalliques dans le film va dépendre de leur affinité avec l'oxygène de la molécule d'eau. Afin de conserver la neutralité électrique au sein du film passif, la molécule d'eau va subir une déprotonation (figure I.10.B) [93]. La répétition du phénomène de déprotonation va générer les anions OH^- et O^{2-} selon les réactions $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ et $OH^- \rightarrow H^+ + O^{2-}$ ce qui va conduire à l'évolution progressive de l'interface (métal/eau liée) H_2O-M-H_2O en un hydroxyde $OH-M-OH$ (figure I.10.C) puis en un oxyde $O-M-O$. Ce mécanisme permet d'expliquer la structure en bicouche des films passifs dont la couche interne est essentiellement composée d'oxyde et la couche externe d'hydroxyde (figure I.10.D).

D'après CHAO [20], la concentration abondante de défauts ponctuels contenus dans le film est propice au déplacement des anions O^{2-} et favorise sa croissance. La présence d'un fort champ électrique dans le film permet une migration des cations et des anions : celle des premiers se fait du film vers la surface extérieure, celle des seconds se fait en sens inverse. En général, lors de la croissance du film, les anions participent au courant ionique qui s'établit dans le film mais leur contribution est souvent inférieure à celle des cations [2].

Dans ce modèle, l'oxygène provient de la molécule d'eau et ce, contrairement au modèle suivant où l'oxygène est dissout dans l'électrolyte.

Pour Uhlig [14], le mécanisme de formation du film repose sur l'adsorption de l'oxygène dissout à la surface et sur la dissolution des cations métalliques ; en effet, l'oxygène adsorbé sur la surface métallique va prendre la position des cations métalliques qui

sont passés en solution. La multiplication du phénomène conduit à la croissance du film qui, d'après CHAO [20] va se déshydrater à l'interface métal/film.

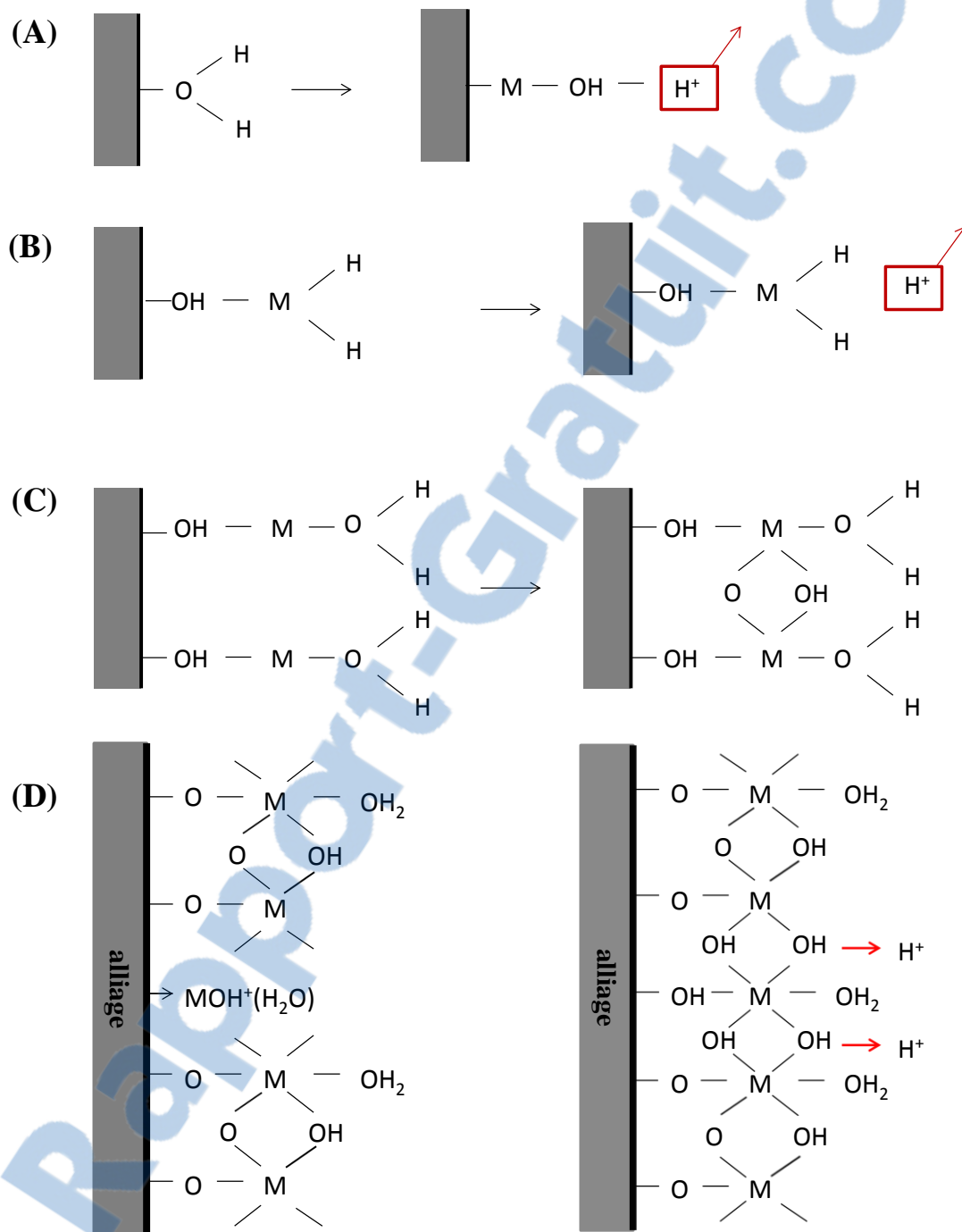


Figure I. 10 : Représentation de la formation des films passifs sur les aciers inoxydables selon le modèle d'OKAMOTO [17, 26].

Conclusion : Les films passifs sont des structures duplex (ou bicouche). La couche interne, en contact direct avec le métal, est essentiellement composée d'oxyde alors que la couche externe en contact avec l'électrolyte, est essentiellement constituée d'hydroxyde.

3.5 Passivation du fer

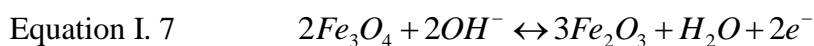
Le fer est l'élément de base de la plupart des alliages métalliques. C'est pourquoi le film passif qui se forme à sa surface fait l'objet de très nombreuses investigations depuis de nombreuses décennies [27-40].

Il est admis que la passivation du fer est la conséquence de la formation d'un film mince tridimensionnel d'épaisseur 1 à 2 nm, recouvrant la surface du métal. Cependant, il subsiste toujours des controverses concernant la nature, la composition et la structure de ces films passifs.

En 1963, M.Nagayama et M.Cohen, [27] sont parmi les premiers à décrire les films passifs formés sur un substrat de fer comme étant une structure duplex composée à l'interface fer/film, d'une couche interne enrichie en Fe_3O_4 et à l'interface film/solution d'une couche enrichie en Fe_2O_3 . Tjong et al [28] -en utilisant les techniques de caractérisations (SIMS) et (ESCA)- ont également trouvé une structure en bicouche. Par contre, selon eux, la couche interne est composée d'anhydre et la couche externe est hydratée.

D'autres auteurs [29-31] ont observé que la couche externe est de type $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De nombreux travaux utilisant des moyens de caractérisation différents ont été réalisés entre 1980 et 1991 [32,34]. Ils suggèrent que les films passifs sont amorphes et/ou constitués d'oxyhydroxyde de fer. En 1995, A. J. Davenport et al. [35] indiquent que le film est soit amorphe soit composé de spinelle (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dans cette même année, grâce à l'utilisation de la microscopie à effet tunnel (STM) in-situ, Ryan et al ont confirmé que la surface de la couche externe est de type $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [36].

L'épaisseur des films formés spontanément c'est-à-dire sans application d'un potentiel externe, dans des milieux alcalins augmente selon une loi de puissance en fonction du temps d'immersion [38-39]. L'augmentation du temps d'immersion conduit à une oxydation progressive du film : la magnétite Fe_3O_4 se transforme en hématite Fe_2O_3 [22,40] selon l'équation :



3.6 Passivation des aciers inoxydable

3.6.1 Structure de la couche de passivation

La haute résistance des aciers inoxydables à la corrosion est due à leur capacité à former un film résistant aux attaques extérieures sur leur surface. La détermination de la composition et de la structure de ces films passifs est si complexe qu'elle demeure encore aujourd'hui le sujet de nombreuses controverses. Les raisons de cette difficulté sont multiples. L'une des difficultés réside dans la composition chimique de ces aciers qui comprennent de nombreux éléments d'alliage (chrome, nickel, molybdène, manganèse, etc.) susceptibles de se passiver. A cette difficulté, il faut ajouter d'autres facteurs qui contrôlent le phénomène de passivation de ces alliages tels que le pH, la température, le potentiel, la rugosité du substrat, le traitement de surface (électrochimique, mécanique), le comportement électrochimique et semi-conducteur des films, la présence ou l'absence d'oxygène... [44-47]. L'énumération de tous ces paramètres qui ont une plus ou moins grande influence sur la passivation met en évidence toute la complexité de prévoir et de déterminer la composition et la structure de ces films.

Dans la littérature, les films passifs sont décrits le plus souvent comme ayant une structure bicouche (ou duplex). Ainsi que le montre la figure (I.11.B), la couche interne est souvent assimilée à un oxyde, alors que la couche externe à un hydroxyde. La partie interne est une couche riche en chrome et la partie externe est une couche riche en fer [48-49, 53]. NE. Hakiki et al ainsi que M.G.S. Ferreira et al [49, 50] ont trouvé que la couche interne pouvait elle aussi avoir une structure duplex : sa partie interne en contact avec le substrat -composée majoritairement d'oxyde de chrome- est recouverte d'une couche d'oxyde de fer.

Il a été observé dans la zone de l'alliage en contact direct avec le film une composition différente par rapport au sein de l'alliage [52] (Figure I.11.A). D. Addari et al [22] ont observé dans cette zone un appauvrissement en chrome et en fer et un enrichissement en nickel. Cet appauvrissement est dû à la dissolution des espèces qui contribuent à la formation du film passif, ce dernier étant essentiellement composé de fer et chrome.

3.6.2 Influence du potentiel appliqué

La composition chimique et l'épaisseur des films passifs formés sous polarisation anodique sont influencées par le potentiel appliqué et par la durée de polarisation.

En 1990, les travaux de Di Paola [54] ont montré l'existence d'un potentiel de polarisation critique de 0,4 V/ECS (Electrode au Calomel Saturé). Les films formés à des

potentiels moins positifs que le potentiel critique sont essentiellement composés de fer et de chrome [55].

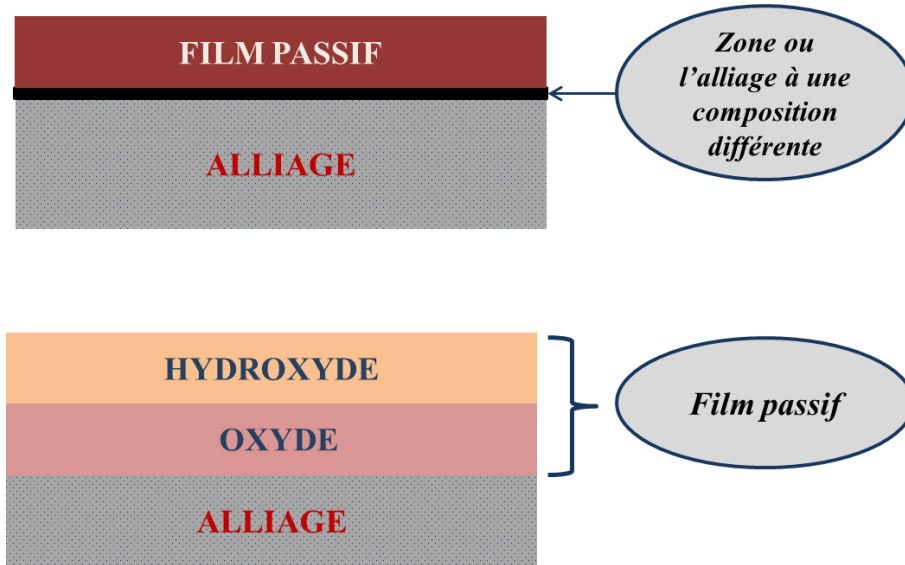


Figure I. 11 : Représentation du film passif. (A) Zone où l'alliage est de composition différente. (B) structure en bicouche du film passif.

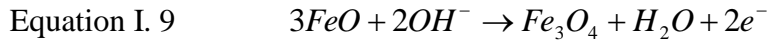
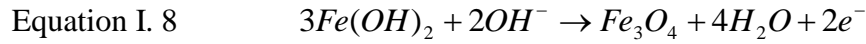
Des études ont montré que lorsque la polarisation se fait à de bas potentiels, la couche externe du film est constituée essentiellement de Fe_3O_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et lorsqu'elle se fait à des potentiels plus anodiques, elle sera essentiellement composée de Fe_2O_3 et FeOOH [56]. Dans leurs travaux sur les aciers inoxydables austénitiques AISI 304 et 316, L. Freire et al [56] ont montré que l'application d'un potentiel permettait d'obtenir des films épais et enrichis en oxyde de fer. Ces résultats concordent avec ceux de Valeva et al [58] et avec ceux de C.M. Abreu [59].

L'augmentation du temps de polarisation engendre la formation de films passifs dont la partie interne est enrichie en oxyde de chrome [55, 57, 60]. Cet enrichissement n'a pas été observé dans les travaux de Thierry et al [61].

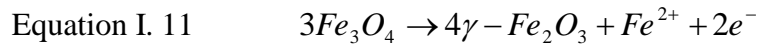
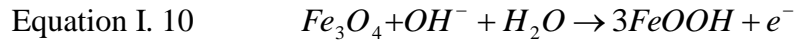
3.6.3 Influence du pH

Les films passifs des aciers inoxydables ont été étudiés dans toute la gamme de pH disponible (acide, neutre et alcalin). Celui-ci influe sur la composition chimique des films, leur cinétique de formation ainsi que sur leur stratification (film bicouche ou non) [63]. Le pH est donc un paramètre très important en science de la corrosion.

Dans des milieux très alcalins ($\text{pH}=13$), des études de voltammétrie cyclique [40, 62] ont permis de mettre en évidence la formation de magnétite suivant les équations chimiques :



Il a également été montré que, pour des pH moins alcalins (pH=9 et 11) [40] la magnétite s'oxyde d'après les équations de réactions suivantes :



En milieu fortement alcalin (pH=13) les films passifs sont composés d'une grande partie d'oxyde de fer (Fe^{2+} : degré d'oxydation +II) sous forme de magnétite. A des pH moins alcalins, la magnétite se décompose ; ce qui induit la formation oxyde/hydroxyde de (Fe^{3+} : degré d'oxydation +III). La figure I.12 récapitule les résultats des travaux de Montemor et al. [64] menés sur les films formés dans des conditions d'OCP (Open Circuit Potentiel), sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316, dans des milieux de pH alcalin. On peut observer la diminution du ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} avec le pH ce qui suggère un appauvrissement de la magnétite. H. Antony et al ont obtenu des résultats similaires sur les aciers au carbone [65]. D'après Olsson et Landolt [19], le changement de composition du film s'accompagne d'une modification de son épaisseur (l'épaisseur augmente avec la diminution du pH). L'augmentation de la teneur en chrome dans le film résultant de la diminution du pH est due, à la fois à la mobilité inférieure du chrome dans le film et à la dissolution préférentielle du fer dans la solution [57]. De plus, de faibles quantités de nickel ont été identifiées dans le film. La présence de cet élément joue un rôle important car il influence la distribution du chrome à travers le film et la croissance de celui-ci, tout en améliorant sa résistance à la corrosion [67]. Quel que soit l'alcalinité du milieu, le nickel reste un élément minoritaire dans la composition du film [22, 64, 66].

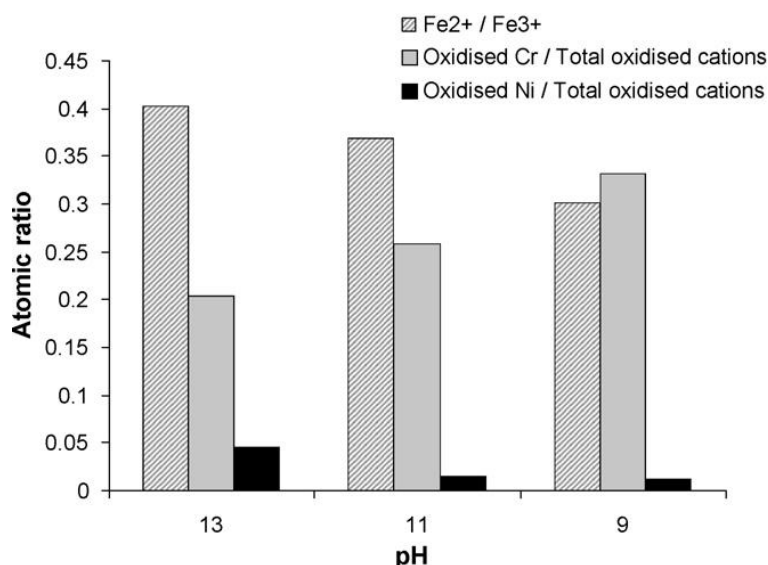


Figure I. 12 : Figure représentant l'évolution des rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} ; $Cr^{3+}/$ totalité des cations oxydés et de l'oxyde de Ni/ totalité des cations oxydés, déterminés par XPS en fonction des différentes valeurs de pH (9, 11 et 13) [64].

3.6.4 Film formés spontanément (OCP)

L'étude de la passivation spontanée -sans application de potentiel- qui a lieu sur les aciers inoxydables en milieu alcalin, nous permet d'acquérir une connaissance plus précise des conditions réelles d'utilisation de ces matériaux, contrairement aux études où les films sont formés par polarisation. Ainsi, l'application d'un potentiel anodique pour faciliter la croissance des films passifs entraîne la modification de ce dernier, notamment une augmentation de son épaisseur et un changement de composition de sa partie externe [56].

Pour qu'un alliage puisse former un film passif, il faut que son potentiel de corrosion se trouve dans le domaine de passivation de l'ensemble des éléments qui le composent (Cf. Figure I. 9).

Le vieillissement des films passifs dans des solutions alcalines améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables car, le potentiel de piqûre augmente (se déplace vers des valeurs plus positifs) avec le temps d'immersion [68, 69]. Cet effet est attribué à l'épaississement du film et au changement de composition chimique. Le changement de composition du film avec l'augmentation de la durée d'immersion se traduit par l'oxydation du film, c'est-à-dire la transformation de la magnétite Fe_3O_4 en hématite Fe_2O_3 : ceci conduit à une diminution de la teneur de Fe (II) et à l'augmentation de la teneur en Fe (III) dans le film, comme le montrent des études XPS [22, 70]. Ces résultats ont été observés dans

différents milieux alcalins tels que des solutions simples de NaOH où des solutions plus complexes simulant le béton [71].

Du Cr (III) a été détecté dans la couche interne du film [72]. Cependant, L. Freire et al et C.M. Abreu [64,73], en utilisant notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont déterminé que du chrome, probablement sous forme Cr_2O_3 était présent dans des zones de la surface du film recouvrant ainsi l'oxyde de fer.

Comme pour les films formés sous polarisation anodique, il a également été observé dans des films formés dans des conditions d'OCP un enrichissement en nickel.

3.7 Passivation du nickel

Comme pour le fer et les aciers inoxydables, pour ne citer que ces deux matériaux, le nickel aussi a fait l'objet de nombreuses études [74-83]. Il est généralement accepté dans la littérature que l'oxyde de nickel NiO est l'élément principal des films passifs formés sur le nickel [74, 75]. En 1974, M. Okuyama. al [75] ont observé dans une solution d'acide borique que la dissolution du nickel était inhibée lorsqu'une couche de NiO_2 se formait. Ils suggèrent également que le film passif est une structure duplex composée de NiO et de Ni_3O_4 et qui, à des potentiels plus élevés est recouvert de NiO_2 . B. MacDougall et al proposent également une structure duplex du film passif dont la couche interne serait composée de NiO et la couche externe de Ni(OH)_2 amorphe [76].

Dans leurs travaux, Oblonsky et Devine en appliquant un potentiel de polarisation allant de -1 à +0,1 V/SCE déterminent un film passif amorphe composé uniquement de Ni(OH)_2 [80]. Ce résultat va à l'encontre de la plus part des résultats obtenus par les autres auteurs. En effet, grâce notamment à l'utilisation de l'XPS, il est admis que les films qui se forment sur le nickel sont de structure duplex avec une couche interne composée de NiO et une couche externe composée de Ni(OH)_2 [81-83].

3.8 Passivation des alliages à bases de nickel

La littérature est abondante sur la question de la résistance à la corrosion des alliages à base de nickel en milieu acide et à des températures élevées [84-91]. Cependant, les études sur la passivation de ces alliages en milieu alcalin et à température ambiante le sont beaucoup moins.

Comme pour les aciers inoxydables, il existe aussi une teneur minimale en chrome dans la composition des alliages à base de nickel pour que la passivation (formation d'une barrière riche en oxyde de chrome) puisse se produire. De la qualité du film obtenu dépendra la protection du substrat. Ceci étant, il n'est pas évident de faire une corrélation entre la composition chimique, la structure et les autres propriétés du film et son caractère protecteur. A faible potentiel de polarisation et dans des solutions de Borate, il s'avère que le caractère passif du film formé sur l'Inconel 600 est notamment due à la présence de chrome. Il a été montré, grâce à la voltammétrie cyclique, qu'en milieu acide la dissolution de l'Inconel 600 était moins importante que celle du nickel, ceci étant dû à la présence de chrome dans l'Inconel 600 [85]. Par contre, lorsque le potentiel de polarisation est plus élevé, il semblerait que ce soit le nickel et le fer qui sont responsables de la passivité (résistance à la corrosion).

M. Da Cunha Belo et al [91] ont montré, grâce à l'AES (Auger Electron Spectroscopy), que les films passifs formés sur l'Inconel 600 sont composés d'une couche interne enrichie en oxyde de chrome (principalement du Cr_2O_3) qui est recouverte d'une couche d'oxyde de nickel. Entre les deux oxydes, ils ont observé la présence d'oxyde de fer. Contrairement à l'inconel 600, dans le film passif qui se forme sur l'alliage 50Ni-17Cr-33Fe, c'est l'oxyde de nickel qui se trouve entre l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer

Un grand nombre d'études semble converger vers l'idée que les films formés sur ces alliages à bases de nickel ont une structure en bicouche (duplex), et que l'environnement dans lequel sont formés ces films ne semble pas affecter cette structure en strate [80, 81].

Les résultats de L. A. S. Ries et al suggèrent que la structure et la composition chimiques des films passifs sont similaires aux oxydes thermiques formés sur les inconels 600 et aux films passifs formés sur les aciers inoxydables AISI 304 [82, 84-86].

Cette configuration et composition bien particulières des films passifs, s'expliquent par la différence de mobilité des cations -la mobilité du chrome est inférieure à celle du nickel et du fer- et par la différence de vitesse de solubilité des éléments constituant le substrat à l'interface film/électrolyte.

3.9 Rôle des éléments d'alliage

La composition chimique des alliages est l'un des facteurs qui gouverne la composition ainsi que la structure des films passifs. En fonction de l'environnement auquel ils seront soumis lors de leur utilisation, le choix des alliages inoxydables va se faire en fonction

des éléments d'ajout ainsi que de leurs teneurs. D'après P. Marcus [92], les éléments d'alliages peuvent être classés en deux catégories et ce, selon leur affinité avec les atomes d'oxygène ou leur affinité avec les atomes du substrat :

- ✓ Les éléments du premier groupe sont les moteurs (promoteur) de la passivité : ils ont une affinité plus forte avec l'oxygène qu'avec les atomes du métal. Parmi eux, nous retrouvons l'aluminium, le titane mais surtout le chrome [93]. Pour notre part, nous nous intéresserons uniquement au chrome car il est l'élément le plus important dans la passivation des aciers inoxydables et des inconels. Le chrome qui s'oxyde beaucoup plus facilement que le fer joue un rôle fondamental dans la formation des films passifs stables. M.J.J. Ferreira et al ont observé une diminution du pic de dissolution anodique ainsi qu'une augmentation du domaine de passivité avec l'augmentation de la teneur en chrome de l'alliage [26, 94]. Dans les films de structures en bicouche qui se forment sur les aciers inoxydables, le chrome présent dans la couche interne du film se trouve en général sous forme d'oxyde Cr_2O_3 [84, 95-96]. Dans leurs travaux, V. Maurice et al [95] ont trouvé du chrome dans la couche externe du film, sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- ✓ Les éléments qui forment le second groupe sont bien ancrés dans la matrice métallique du substrat, ils sont appelés les modérateurs de dissolution car ils empêchent la dissolution [92] des éléments qui constitue le substrat. Parmi les modérateurs de dissolution, nous retrouvons le molybdène. De nombreuses études ont montré les bienfaits de la présence du molybdène dans la composition des alliages pour accroître la résistance à la corrosion [97]. La présence de molybdène est importante pour de multiple raisons : elle permet l'enrichissement en chrome de la partie interne du film [64, 98] et sa présence engendre une diminution des courants critiques dans les zones actives et passives [99]. Il a été montré par C.R Clayton et al [100, 101] que le molybdène favorise la formation d'un film stable, amorphe, et résistant à la corrosion par pique engendrée par l'attaque des ions chlorures.

Les aciers inoxydables et les inconels sont des alliages qui ont une très faible teneur en carbone $<0.1\%$. Le carbone améliore les propriétés mécaniques. Par contre, il est très néfaste dans la lutte contre la corrosion. En effet, il forme des carbures qui favorisent la corrosion intergranulaire. C'est pourquoi, il est remplacé par le nickel qui stabilise la phase austénitique même pour des températures relativement élevées. Le nickel est aussi un modérateur de

dissolution [102], mais sa participation [19, 46] ou pas dans la composition du film fait toujours débat chez les scientifiques. Les films obtenus sur les alliages enrichis en nickel sont plus fins et plus résistants [17] car comme nous l'avons indiqué plus haut dans le chapitre, l'enrichissement en nickel [22] à la surface du métal au niveau de l'interface métal/film réduit la vitesse de dissolution du fer et du chrome.

4) Film d'oxyde

4.1 Formation et croissance des couches d'oxydes

L'exposition de la plupart des métaux à un environnement gazeux oxydant engendre la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins poreuse à leur surface.

Tableau I. 3: Exemple d'enthalpie libre standard de formation (ΔG_f^0) de composés oxydés et hydroxydés du fer, nickel et chrome [103-105]

Composé	ΔG_f^0 (KJ/mol)	Degré d'oxydation
	Fer	
Fe	0	0
Fe ₃ O ₄	-1012,57	II/III
Fe(OH) ₂	-491,98	II
α -FeOOH	-485,30	III
Nickel		
Ni	0	0
NiO	-211,10	II
β -Ni(OH) ₂	-458,93	II
Chrome		
Cr	0	0
Cr ₂ O ₃	-1053,09	III
Cr(OH) ₃	-873,17	III

La nature des oxydes susceptibles de se former à la surface des métaux peut être prédite grâce à l'étude de leur stabilité thermodynamique. En effet, les oxydes qui ont l'enthalpie libre standard de formation (ΔG_f^0) la plus négative, sont susceptibles de se former à la surface. Le tableau I. 3 montre quelques exemples de composés qui peuvent se former à la surface des

alliages. En général, on utilise les diagrammes d'Ellingham-Richardson (figure I. 13) pour déterminer la stabilité (préexistence) de l'oxyde en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

Un autre moyen –qui est complémentaire à la méthode thermodynamique– permet de prévoir la nature des oxydes, qui se forment en surface. Il consiste à étudier les cinétiques des réactions électrochimiques. En effet, l'oxyde qui sera présent en surface sera celui qui se forme le plus rapidement suivant une loi cinétique linéaire, logarithmique, parabolique ou mixte [112]

Cependant, il n'est pas du tout évident de prévoir la nature de l'oxyde en surface car plusieurs paramètres tels que la température, le temps d'oxydation, la composition de l'alliage, la pression du gaz oxydant régissent la formation et la croissance du film d'oxyde. Suivant la température à laquelle a lieu l'oxydation, les phénomènes physiques qui contrôlent la croissance de l'oxyde diffèrent. C'est pourquoi, il faut différencier l'oxydation à basse température (BT), à moyenne température (MT) et à haute température (HT). Néanmoins, il n'est pas facile de définir la limite entre ces gammes de températures car il n'existe pas de température critique qui permette de les délimiter. Contrairement à l'oxydation (BT), l'oxydation (HT) est essentiellement contrôlée par les phénomènes de diffusions qui dépendent de la température de fusion du matériau considéré [2]. La qualification de haute température et de basse température est donc une notion relative qui dépendra de la température de fusion des matériaux. Certains auteurs estiment que l'on parle d'oxydation (HT) au-delà de 300 °C [2] d'autres, au-delà de 450-550 °C [103, 107]. Dans le cas de l'oxydation des alliages Ni-Cr, les auteurs considèrent [103] que l'on parle de (BT) pour $T < 600$ °C, de (MT) pour 600 °C $< T < 1000$ °C et de (HT) au-delà de 1000 °C.

En ce qui nous concerne, dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'oxydation à une température de 350 °C des AISI 304, AISI 3016 et les inconels 600 en fonction de la pression partielle d'oxygène. La température de fusion de ces alliages est largement supérieure à la température d'oxydation (350 °C). Au vu de ce que nous venons d'indiquer, nous nous trouvons donc dans le cas des moyennes voire des basses températures d'oxydation.

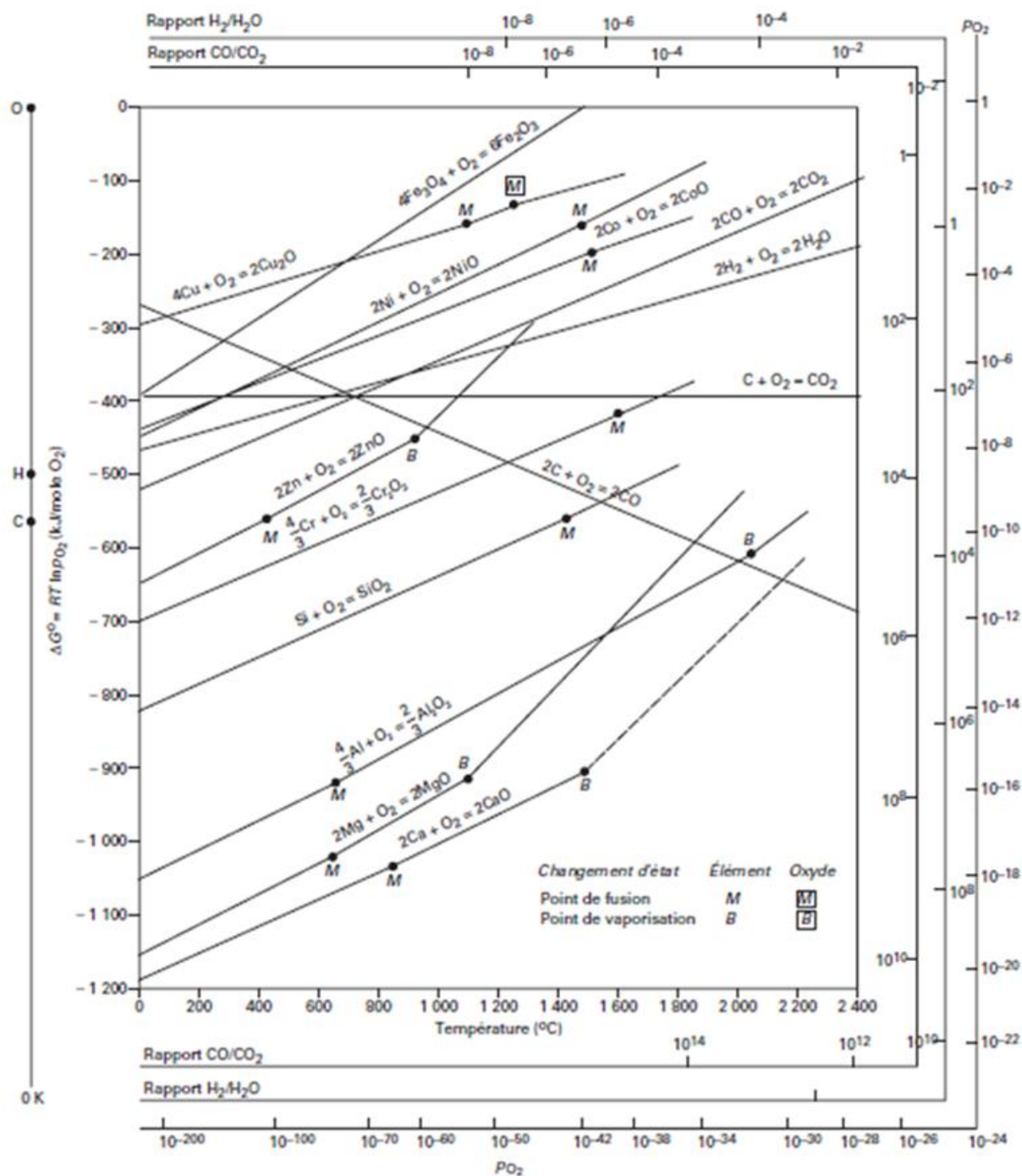


Figure I.13 : Diagramme d'Ellingham-Richardson [106, 107]

Tableau I. 4 : Température de fusion des aciers inoxydable AISI 316 et AISI 304 ainsi que de L'INCONEL 600.

<i>Eléments</i>	<i>Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)</i>
<i>INCONEL 600</i>	1370-1425
<i>AISI 316</i>	1370-1400
<i>AISI 304</i>	1400-1455

Précisons que souvent, lorsque l'on expose les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel à des environnements oxydants (aqueux ou gazeux), il se forme un oxyde à leur surface. Cet oxyde présente généralement une structure similaire à celle des films passifs c'est-à-dire une structure en bicouche, avec une couche interne, riche en chrome, qui est compacte et adhérente au substrat et une couche externe qui peut être poreuse. Cette dernière peut être composée soit d'un oxyde soit d'un hydroxyde ou bien des deux.

4.2 Oxydation basse température

L'obtention d'un film d'oxyde stable à la surface d'un métal ou d'un alliage, passe d'abord par la formation d'un film fin bidimensionnel (2D) qui va croître par la suite pour devenir un film tridimensionnel (3D) d'une certaine épaisseur.

La formation d'un film 2D s'effectue grâce à l'oxydation des atomes de surface du métal par les atomes d'oxygène. Comme le montre l'équation I. 12, la molécule d'oxygène se transforme en deux atomes qui vont s'adsorber sur la surface et se combiner avec les cations métalliques.



Ce processus, qui s'effectue sur toute la surface du métal exposée au gaz, s'appelle la croissance latérale et aboutit à la formation du film 2D. L'adsorption dépend de l'état de surface et des défauts cristallins. L'épaississement (croissance) du film d'oxyde se réalise par un transfert d'électrons et par un transfert d'ions, comme le montre la figure I.13. A l'interface métal/film d'oxyde se produit une réaction d'oxydation du métal générant des électrons et des cations. Ces derniers vont migrer vers l'interface oxyde/gaz pour se combiner avec l'oxygène réduit. Les anions (O^{2-}) migrent dans le sens inverse c'est-à-dire vers l'interface métal/film.

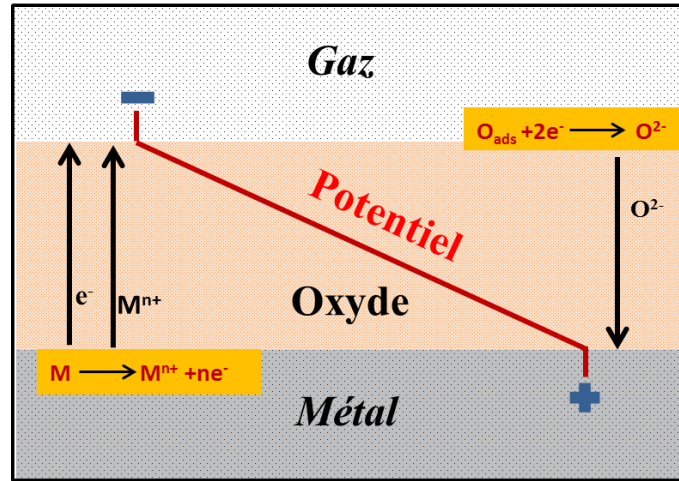


Figure I. 13 : Schématisation des phénomènes de transport au sein du film participant à son processus de croissance. [2, 103]

La cinétique de transferts électroniques est suffisamment rapide par rapport aux transferts ioniques pour que l'on puisse considérer ce dernier comme étant le processus qui déterminera la cinétique de croissance du film.

Lorsque la température n'est pas élevée ($T < 600^{\circ}\text{C}$) le mouvement des ions à travers le film se fait grâce à la présence d'un important champ électrique ε_{ox} en son sein qui tire son origine de la séparation des charges : à l'interface métal/oxyde se trouvent les cations métalliques et à l'interface oxyde/gaz, se situent les anions d'oxygènes. Les électrons, quant à eux, franchissent l'interface métal/oxyde, qui constitue une barrière énergétique, grâce à leur énergie thermique. Cependant, à basse température, l'énergie thermique des électrons à elle seule ne leur permet pas de la franchir. Mott et Cabrera [108] ont montré que les électrons franchissent malgré tout la barrière énergétique par « effet tunnel » comme le montre les équations I. 13 et I. 14 [2]

Equation 1. 13
$$N_e = A \exp\left(-\frac{L}{L_t}\right)$$

Equation 1. 14
$$A = \frac{N_L \Delta U_e}{2\pi \hbar L^2}$$

Avec N_e : flux d'électrons traversant l'oxyde par effet tunnel, L : épaisseur du film, L_t : distance caractéristique de l'effet tunnel, N_L : nombre d'Avogadro, ΔU_e : hauteur de la barrière de énergétique, \hbar : constante de Planck.

Comme le montre l'équation I.13, si l'épaisseur du film est trop importante, $\exp\left(-\frac{L}{L_t}\right) \rightarrow 0$ et les électrons ne pourront plus franchir la barrière énergétique. Donc, à basse température la croissance du film est limitée par le transfert électronique qui lui-même est limité par l'effet tunnel qui ne peut pas se produire sur de longues distances (> 2 à 3 nm).

Il en est de même pour les ions. Leur migration est atténuée car le champ électrique s'atténue avec l'épaississement du film d'après l'équation suivante :

Equation 1. 15
$$\varepsilon_{ox} = \frac{\Delta\Phi}{L}$$

Avec ε_F : champ électrique au sein du film, $\Delta\Phi$: la différence de travail de sortie à travers le film et L : l'épaisseur du film.

4.3 Oxydation haute température

Nous venons de voir qu'à (BT) la croissance de l'oxyde se fait par le mouvement des charges ioniques qui est engendré par le champ électrique intense existant au sein du film ce qui induit la formation d'oxydes de faibles épaisseurs. L'augmentation de la température d'oxydation va générer des oxydes plus épais. Effectivement, lors de l'augmentation de la température vers les (MT) et les (HT), le mouvement des ions sera essentiellement assuré par les processus de diffusions (diffusion en volume et diffusion par les joints de grains), et qui seront de plus en plus prépondérants avec l'augmentation de la température et conduiront à l'épaississement du film.

Il existe plusieurs modèles décrivant les mécanismes de formation des couches d'oxydes sur les alliages dont les plus connus sont le modèle de Wagner et le modèle des défauts ponctuels.

En 1952 Wagner [114] pose les bases de sa théorie qui explique la croissance des oxydes par la diffusion ionique à travers un solide. Sa théorie repose, notamment, sur les hypothèses suivantes (l'énumération des hypothèses n'est pas exhaustive) :

- La couche d'oxyde est compacte et adhérente à la surface.
- La croissance de l'oxyde se fait par diffusion des ions.

- Le transfert de charge aux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz est beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion des ions.
- La couche d'oxyde est stationnaire dans le temps.
- La pénétration du gaz oxydant (oxygène) se fait uniquement sous forme ionique.

Ainsi, la croissance d'un oxyde peut se faire par diffusion des anions (oxygène) de l'interface oxyde/gaz vers le métal, ou bien par diffusion des cations du métal vers l'interface oxyde/gaz. Si la croissance de l'oxyde se fait par diffusion anionique et cationique, on parlera alors de diffusion mixte. Le modèle de Wagner qui ne prend pas en considération les défauts contenus dans le film a été amélioré par le modèle des défauts ponctuels.

Les travaux de C.Y.Chao, L.F. Lin, D.D.Macdonald ont permis d'introduire la notion de défauts ponctuels au sein du film [20-115]. Ce modèle qui a permis d'expliquer la passivation électrochimique des métaux, prend en considération la concentration des lacunes cationiques et anioniques existant dans le réseau cristallin de l'oxyde. Il repose sur les hypothèses suivantes [121] :

- les interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte sont dans un état d'équilibre électrochimique.
- Il existe une relation de linéarité entre le potentiel électrique à l'interface oxyde/électrolyte et le pH, et le potentiel appliqué.
- Le champ électrique est constant et indépendant de l'épaisseur de l'oxyde.

La diffusion des ions dépend donc de la présence de défauts ponctuels au sein de l'oxyde, qui peuvent être par exemple des ions interstitiels et/ou des lacunes.

4.4 Oxydation des aciers inoxydables

Il est généralement admis que les oxydes thermiques formés sur les aciers inoxydables ont une structure en bicouche. La couche interne en contact de l'alliage est riche en oxyde de chrome, la couche externe en contact avec le gaz oxydant est riche en oxyde de fer qui apparaît sous forme d'un mélange Fe^{3+} et Fe^{2+} [98]. La résistance des alliages inoxydables à la corrosion (HT) réside notamment dans le fait que la couche interne enrichie en Cr_2O_3 est compacte et adhère bien à la surface de l'alliage. Néanmoins, l'ajout de certains éléments susceptibles d'améliorer des propriétés mécaniques peut avoir des effets néfastes sur la

résistance à la corrosion des alliages : Ainsi, le soufre S qui améliore l'usinabilité de l'acier, provoque une diminution de l'adhérence de la couche Cr_2O_3 [109-111].

En général, les aciers inoxydables de type Fe-Cr-Ni ont une température maximale d'utilisation de l'ordre de 800°C . Au-delà de cette température, l'oxyde acquiert une structure spinelle qui est moins protectrice [112]. A partir d'une température de 1000°C et, sous certaines conditions de pression d'oxygène (augmentation de la pression partielle d'oxygène), le Cr_2O_3 s'oxyde en CrO_3 . Ce dernier s'évapore à cette température, ce qui fragilise l'alliage inoxydable en le rendant vulnérable à la corrosion (HT) [2, 112-113]

La composition chimique de ces oxydes ne fait pas encore aujourd'hui l'unanimité. En effet, prenons l'exemple des aciers inoxydables AISI 316 dont l'un des éléments d'alliages est le molybdène. Certains auteurs [116-117] notent la présence d'ions Mo^{4+} et d'ions Mo^{6+} , alors que d'autres auteurs n'observent pas de molybdène dans la composition chimique, mais pensent qu'il s'accumulerait à la surface de l'alliage, au niveau de l'interface métal/alliage [118-119]. Des études sur les oxydes formés à la température de 350°C sur la surface des aciers inoxydables austénitiques 304 et 316 ont montré l'absence de nickel dans la composition des films [98]. Le nickel s'accumule dans l'alliage au niveau de l'interface [120]

Par ailleurs, il a été montré que les oxydes thermiques forment une hétérojonction. La couche interne d'oxyde de chrome se comporte comme un semi-conducteur dopé p et la couche externe comme un semi-conducteur dopé n. Ce comportement a été observé par Ferreira et al sur les oxydes formés à $T=350^\circ\text{C}$ sur les aciers inoxydables austénitiques AISI 304 et sur les Inconels 600 [50]. Dans certains cas, il a été trouvé de l'oxyde de nickel principalement dans la couche externe du film.

4.5 Oxydation des alliages à bases de Nickel

La littérature n'est pas abondante en ce qui concerne l'oxydation des inconels à des températures au-dessous de 500°C dans des environnements secs. Cela est dû au fait que ces matériaux sont souvent employés dans des conditions où la température est beaucoup plus importante. Aujourd'hui encore des controverses subsistent sur la structure et la composition exactes des oxydes formés sur les alliages à bases de nickel.

En 1978 N. S. McIntyre et al [86] publient leurs travaux sur l'oxydation de l'Inconel 600 en fonction de différents paramètres et notamment de la température. A $T = 100^\circ\text{C}$, ils déterminent un oxyde de structure en bicouche peu différenciées, avec une couche interne

principalement composée de Cr_2O_3 et une couche externe enrichie en oxyde de nickel (probablement du NiO). Ils n'ont pas détecté le fer dans l'oxyde à cette température. A $T = 280^\circ\text{C}$, la structure en bicouche de l'oxyde semble beaucoup plus accentuée avec toujours une couche interne enrichie en chrome (Cr_2O_3) et une couche externe quasiment formée d'oxyde de fer. Il semblerait que l'état de surface de l'alliage ait une influence sur la composition chimique de la couche externe. En effet, plus l'alliage est rugueux, plus la couche externe se trouve enrichie en fer. Il a été aussi observé une augmentation de la teneur en nickel dans l'oxyde lors de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. A 500°C , on retrouve du nickel dans la couche externe, de l'oxyde probablement sous forme de NiCr_2O_4 ou NiFe_2O_4 . Au-delà d'un certain temps d'oxydation, il a été observé une diminution de la teneur en fer dans l'oxyde ce qui est dû à l'épaississement de la couche de Cr_2O_3 qui agit comme une barrière de diffusion. Les mesures qui ont été faite à $T=700^\circ\text{C}$ mettent en évidence l'épaississement de la couche externe très enrichie en NiO et contenant également de l'oxyde de chrome sous forme CrO_2 . Comme nous l'avons évoqué précédemment, la formation de cet oxyde de chrome fragilise l'alliage à haute température car à $T > 1000^\circ\text{C}$ il s'évapore, ce qui provoque la déstabilisation de l'oxyde.

Comme dans les travaux de McIntyre et al [86] concernant l'oxydation à basse température, ($T = 100^\circ\text{C}$) G. C. Allen et al [87] montrent aussi à température ambiante la formation d'une couche d'oxyde essentiellement composée de Cr_2O_3 sur l'Inconel 690. Par contre, lorsque la température augmente et avoisine les 330°C , ils retrouvent une structure en bicouche de l'oxyde avec une couche externe majoritairement composée d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Il a également été observé la formation d'une couche d'oxyde composée de NiCr_2O_4 lors de l'oxydation d'alliage de type Ni-18Cr sur une plage de température comprise entre 500 et 600°C , à faible pression partielle d'oxygène et à un temps d'exposition relativement court (5 minutes).

Plus récemment, en 2016, F. A. Pérez-González et al [122] ont étudiés l'impact de la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation des superalliages à bases de nickel. Ils ont constaté la formation d'une structure en bicouche avec une couche interne composée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 recouverte par une couche riche en TiO_2 . Comme le montre l'image MEB sur la figure I.14, on retrouve également sur la surface de l'oxyde la formation de nodules essentiellement composés d'oxyde de chrome.

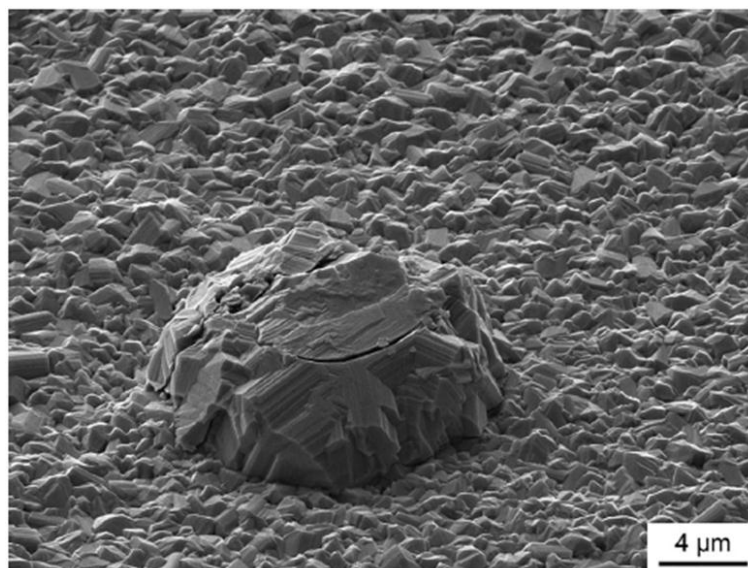


Figure I. 14 : Image MEB d'un oxyde formé à la surface d'un superalliage à une pression de 7.1×10^{-15} bar et à une température de 1000°C. [122]

5) *Discussion sur le choix des techniques utilisées*

Comme nous venons de le voir tout au long de ce chapitre, les phénomènes d'oxydation et de passivation génèrent la formation de films dont la composition chimique diffère de celle du substrat qu'ils recouvrent. L'étude de ces films permet d'améliorer la compréhension des phénomènes de corrosion et, par voie de conséquence, d'acquérir de nouvelles possibilités permettant de mieux protéger les matériaux. Parmi les outils d'analyse des surfaces utilisés dans les études de corrosion (film passif), nous retrouvons, par exemple l'XPS (spectroscopie de photoélectrons X) et la spectroscopie Auger qui permettent d'effectuer des analyses chimiques. La technique LEED (Low Energy Electrons Diffraction) permet de déterminer la structure cristalline des films si un cliché de diffraction est visible. Cependant comme ces techniques nécessitent un vide poussé pour fonctionner, elles ne permettent pas de faire des analyses in-situ.

Les études des processus de corrosion en milieu électrolytique font appel aux techniques électrochimiques qui se montrent très efficaces pour caractériser les films pendant leur formation. Parmi les techniques électrochimiques appropriées, nous retrouvons la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui est notamment utilisée pour déterminer des informations sur les mécanismes réactionnels qui se déroulent au niveau de l'interface électrode/électrolyte. De plus, contrairement à d'autres techniques électrochimiques, la SIE permet d'étudier la croissance spontanée des films passifs.

Cependant, la SIE à ses limites. En effet, si cette technique apporte des informations globales -en termes de courant ou de potentiel- sur l'ensemble de la surface active de l'échantillon, elle ne rend pas compte des hétérogénéités de la surface.

Les techniques de caractérisations que nous venons de citer ne renseignent pas sur la morphologie de la surface, pourtant la connaissance de la topographie de la surface des films s'avère essentiel pour comprendre les mécanismes de corrosion.

La microscopie électronique à balayage (MEB) fut l'une des premières techniques utilisées pour observer la surface des films à l'échelle microscopique. L'avènement de la microscopie à force atomique (AFM) a permis d'observer et de caractériser les surfaces avec une résolution microscopique voir nanométrique.

Depuis le milieu des années 90 l'utilisation de la microscopie à champ proche est de plus en plus en vogue dans la thématique de la science de la corrosion. Ainsi l'AFM permet d'observer les inhomogénéités de surfaces de dimensions microscopiques voir nanométriques, ce qui permet la localisation par exemple de zones de porosités du film ou de rupture de passivité qui rendraient le matériau sujet à la corrosion.

L. Veleva et al ont étudié par AFM des films passifs formés par voltammétrie cyclique sur les AISI 316 dans des solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'extrait de ciment. Les images AFM montrent que les films formés dans les solutions extraites de ciment sont homogènes et recouvrent l'ensemble de la surface de l'AISI 316 alors que les films formés dans le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont plus rugueux et ils présentent une structure cristalline locale. Ils ont également observé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant des ions chlorures la formation de piqûres sur l'ensemble de la surface. Par contre, dans une solution d'extrait de ciment contenant des chlorures, ils ont observé la formation de piqures uniquement dans des zones très localisées [58].

F. Martin et al [15] ont étudiés in-situ la corrosion d'un acier inoxydable 304 L dans une solution aqueuse contenant des chlorures. Ainsi, ils ont combiné l'AFM avec une cellule électrochimique pour localiser la distribution des sites où se développent les piqures sur la surface de l'échantillon.

Plus récemment, en 2017, Y. Li et al [123] ont étudié la croissance des films passifs sur les aciers au carbone par SIE et par AFM en fonction du potentiel de polarisation et du temps de polarisation. Les mesures de SIE montrent une amélioration des propriétés de résistance de film avec l'augmentation du potentiel de polarisation. Cependant, au-delà de 0,5 V/SCE, les

propriétés de résistance du film ont tendance à régresser. Les images et mesures AFM vont dans le même sens que les mesures SIE : l'augmentation de la résistance du film jusqu'au potentiel de 0,5 V/SCE obtenue par SIE, est due à la structure du film ainsi qu'à son épaisseur et à sa compacité.

L'association de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la microscopie à champ proche a permis d'apporter des informations complémentaires sur la passivation du fer dans des solutions de bicarbonates. C'est pourquoi nous avons voulu, dans ce travail de thèse, mettre en lumière -dans le cadre de la passivation des aciers inoxydables des AISI 304, AISI316 et des Inconel 600- la corrélation entre l'évolution des spectres d'impédance (l'impédance globale du système) et la modification de la morphologie de surface par des techniques de champ proche.

Conclusion du chapitre I

Ce chapitre avait pour vocation de faire une synthèse sur la question de la corrosion des matériaux que nous avons utilisés dans le cadre de notre travail.

En ce qui concerne la corrosion, l'accent a été essentiellement mis sur les films protecteurs qui recouvrent la surface de certains métaux et alliages. Les caractéristiques de ces films qui sont des éléments cruciaux dans la protection des matériaux contre les agents agressifs dépendent de nombreux facteurs que nous avons énumérés précédemment. La description de ces films a été effectuée en deux temps :

- ✓ Dans un premier temps, nous avons décrit les films formés en milieux électrochimiques (films passifs) d'un point de vue général puis le cas des aciers inoxydables et des alliages à bases de nickel.
- ✓ Dans un second temps, nous avons décrit les phénomènes d'oxydation (c'est-à-dire la formation d'une couche d'oxyde à la surface d'alliages en contact d'environnement gazeux) dans un cadre général, tout d'abord et ensuite, nous nous sommes intéressés à l'oxydation des aciers inoxydables et des alliages à bases de nickel.

Du fait de la multitude des paramètres qui contrôlent la formation de ces films, il subsiste encore aujourd'hui quelques controverses concernant les caractéristiques de ces films (composition chimique, structure, épaisseur etc.) ce qui complexifie le travail bibliographique.

La dernière partie du chapitre a porté notamment sur les raisons du choix des techniques expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail de recherche. En effet, nous avons tenté de montrer la complémentarité entre les techniques électrochimiques telle la SIE et la microscopie à champ proche. Ces techniques seront présentées en détail dans le chapitreII

.

Références du chapitre I

- [1] <https://www.iso.org/fr/standard/66233.html>
- [2] D. Landolt, Traité Des Matériaux : Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presse polytechniques et universitaires romandes (2003).
- [3] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, Du minerai au matériau, Dunod, (2002).
- [4] B. Baroux, La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée, Dunod, (2014).
- [5] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>
- [6] http://akilia.alwaysdata.net/scf_old/produit-du-jour/acier.html?lettre=j
- [7] https://www.ecosociosystemes.fr/corrosion_microbienne.html
- [8] R. Marchal, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 54 (1999) 649-659.
- [9] https://blogs.cdc.gov/publichealthmatters/files/2012/08/PHIL_226_lores.jpg
- [10] P. J. Cunat, Les techniques de l'ingénieur M 4 541 (2000) 1.
- [11] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les aciers inoxydables, Les éditions de physique, (1990) 492.
- [12] K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, Corrosion Science 49 (2007) 42–52.
- [13] <http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-600.pdf>
- [14] H. H. UHLIG Corrosion Science, 19 (1979) 777-791.
- [15] Frantz MARTIN « Étude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L » Université Paris VI. décembre 2005
- [16] L. Antropov, Electrochimie théorique, edition Mir. Moscou 1979.
- [17] G. Okamoto, Corrosion Science, 13 (1973) 471-489.
- [18] K. Kijdo, T. Shibata, G. Okamoto, N. Sato, Corrosion Science, 8 (1968) 809-814.

- [19] C.-O.A. Olsson, D.Landolt, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093-1104
- [20] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 1187-1194.
- [21] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, *Corrosion Science*, 29 (1989) 899-917.
- [22] D.Addari, B.Elsner, A.Rossi, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8078-8086.
- [23] H. Luo, H. Su, C. Dong, X. Li. *Applied Surface Science*, 400 (2017) 38-48.
- [24] H. H. Strehblow, M. B. Ives, *Corrosion Science*, 16 (1976) 317-321.
- [25] H. H. Strehblow, B. Titze, *Corrosion Science*, 17 (1977) 461-472.
- [26] Sabrina JOLY-MARCELIN « Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince » thèse de doctorat université de Toulouse, décembre 2012.
- [27] M. Nagayama, M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society*, 109 (1962) 781-790.
- [28] S. C. Tjong, E. Yeager, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 2251-2254.
- [29] C. L. Foley, J. Kruger, C. J. Bechtoldt, *Journal of the Electrochemical Society*, 114 (1967) 994-1001.
- [30] K. Kuroda, B. D. Cahan, G. H. Nazri, E. Yeager, T. E. Mitchell, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1982) 2163-2169.
- [31] M.F. Toney, A.J. Davenport, L. J. Oblonsky, M.P. Ryan, C.M. Vitus, *Physical Review Letters*, 79 (1997) 4282–4285.
- [32] W. E. O' Grady, *Journal of the Electrochemical Society*, 127 (1980) 555-563.
- [33] M. Kerkar, J. Robinson, and A. J. Forty, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 89, 31 (1990)
- [34] J. C. Rubim and J. Dünwald, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 258 (1989) 327-344.
- [35] A. J. Davenport and M. Sansone, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 7254.

- [36] M.P. Ryan, R.C. Newmann, G.E. Thompson, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 177–179.
- [37] X. H. Sun, X. B. Zuo, G. J. Y. K. Jiang, Y. J. Tang, *Construction and Building Materials*, 150 (2017) 703–713.
- [38] A. Rossi, G. Puddu, B. Elsener, In: M. Raupach, B. Elsener, R. Polder, J. Mietz (Eds.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, EFC Publication No. 38, Woodhead Publishing, 2007, p. 44.
- [39] M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Corrosion NACE*, 54 (1998) 347-353.
- [40] S. Joiret, M. Keddad, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 7-15.
- [41] A. I. Marshakov, A. A. Rybkina, L. B. Maksaeva, M. A. Petrunin, A. P. Nazarov, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52 (2016) 936–946.
- [42] A. Ejaz, Z. Lu, J. Chen, Q. Xiao, X. Ru, G. Han, T. Shoji, *Corrosion Science*, 101(2015) 165-181.
- [43] A. I. Marshakov, A. A. Rybkina, M. A. Maleeva, A. A. Rybkin, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50 (2014) 345-351.
- [44] S. Jin and A. Atrens, *Applied Physics A*, 50 (1990) 287-300.
- [45] P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Böhni, T. Stenberg, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 791-801.
- [46] N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1809–1822.
- [47] C. M. Rangel, T. M. Silva, M. Da Cunha Belo, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5076–5082.
- [48] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. Pedferri, *British corrosion journal*. 31 (1996) 218–222.

- [49] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 3821–3829.
- [50] M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, G. Goodlet, M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13 (2002) 433-440.
- [51] L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, H.S. Isaacs, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1922–1932.
- [52] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, “Corrosion Localisée”, Les Editions de Physique, (1994).
- [53] H. Luo, C. F. Dong, K. Xiao, X. G. Li, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 631–639.
- [54] A. Di Paola, *Corrosion Science*, 381(1990) 739.
- [55] Nathalie Le Bozec « Réaction de réduction de l’oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion ». Université de Bretagne Occidentale, janvier 2000.
- [56] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simoes, M.F. Montemor. *Cement & Concrete Composites*, 34 (2012) 1075–1081.
- [57] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, *Corrosion Science*, 29 (1989) 899-917.
- [58] L. Veleza, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 85-93.
- [59] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1881-1890.
- [60] V. Maurice, W. P. Yang, P. J. Marcus, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) 909-920.
- [61] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichere, S. Joiret, C. Pallotta, A. Hugot-Le Goff, *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (1988) 305-310
- [62] R. S. Guzman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 395-403.

- [63] W. P. Yang, D. Costa, P. J. Marcus, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 2669-2676.
- [64] L. Freire, M.J. Carmezima, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemora, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174–6181.
- [65] H. Antony, L. Legrand, L. Maechal, S. Perrin, P. Dillmann, A. Chausse, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 745-753.
- [66] E. De Vito, P. Marcus, *Surface and Interface Analysis*, 19 (1992) 403-408.
- [67] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2991-3000.
- [68] D.D. McDonald, in: G.S. Frankel, R.C. Newman (Eds.), *Proceedings of the Electrochemical Society*, vol. 92-9, Pennington, NJ, 1992.
- [69] L. Zimmermann, B. Elsener, H. Böhni, In: J. Mietz, R. Polder, B. Elsener (Eds.), *EFC Publication No. 31 IOM Communications*, London, 2000, p. 25.
- [70] A. Rossi, B. Elsener, *Materials Science Forum*. 185 (1995) 337-346.
- [71] D. Addari, Ph.D. Thesis, University of Cagliari, 2005
- [72] P. Schmutz, D. Landolt, *Corrosion Science*, 41 (1999) 2143-2163.
- [73] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, *Journal of electroanalytical chemistry*, 572 (2004) 335-345.
- [74] E. Sikora, D. D. Macdonald. *Electrochimica Acta*, 48 (2002) 69-77.
- [75] M. Okuyama, S. Haruyama, *Corrosion Science*, 14 (1974) 1-14.
- [76] B. MacDougall, M.J. Graham, Growth and stability of passive films, in: P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, second ed., Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 189–216 (Chapter 6).
- [77] S. Hinnov, J. Tamm, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 60 (2011) 184–192.
- [78] A. Seyeux, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus, *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 540–544.
- [79] J. L. Trompette, L. Massot, H. Vergnes, *Corrosion Science*, 74 (2013) 187–193.

- [80] L.J. Oblonsky, T.M. Devine, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 3677-3682
- [81] L. Zhang, D. D. Macdonald, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2661-2617.
- [82] L. Zhang, D.D. Macdonald, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2673-2685.
- [83] R. Nishimura, *Corrosion*, 43 (1987) 486-492.
- [84] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1635-1650.
- [85] L. A. S. Ries, M. Da Cunha Belo, M. G. S. Ferreira, I. L. Muller, *Corrosion Science*, 50 (2008) 676–686.
- [86] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Owen, *Applications of Surface Science*, 2 (1978) 55-73.
- [87] G. C.Allen, J. M. Dyke, S. J.Harris, A. Morris, *Applied Surface Science*, 31 (1988) 220-238.
- [88] F. Basile, J. Bergner, C. Bombard, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, *Surface and interface analysis*, 30 (2000) 154-157.
- [89] I. J. Yang. *Materials Chemistry and Physics*, 49 (1997) 50-55.
- [90] M. Bojinov, T. Tzvetkoff, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 5101–5112.
- [91] M. D. Cunha Belo, N. E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2473-2481.
- [92] P. MARCUS, *Corrosion science* 36.12 (1994) 2155-2158.
- [93] Olivier Lavigne, « Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs » L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Juin 2009.
- [94] M. J. J Ferreira, M. Da Cunha Belo, *Electrochimica Acta*, 22 (2004) 263-278.
- [95] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996) 1182-1200.
- [96] J. S. Kim, E A. Cho, H.S. Kwan, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1403-1415.
- [97] T. J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman, R.P. Nogueira, *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 602-606.

- [98] M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, Corrosion Science, 41 (1999) 17-34.
- [99] K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, Corrosion Science, 49 (2007) 42–52.
- [100] C.R. Clayton and I. Olefjord, Corrosion mechanisms in theory and practice, second edition chapter Passivity of austenitic stainless steels, page 287, Marcel DECKER New York 2002.
- [101] C.R. Clayton, Y.C. Lu, Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 2465–2473.
- [102] BAROUX B. Passivité et rupture de la passivité des aciers inoxydables [en ligne]. Disponible sur : http://bbaroux.free.fr/pro/ecole/TBas/TB2_Passi.pdf
- [103] Muriel Bouttemy « Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr » thèse de doctorat, Institut National des sciences et Techniques Nucléaires Saclay. Octobre 2006.
- [104] B. Berverskog, I. Puidomenech, Corrosion Science, 38 (1996) 2121-2135.
- [105] B. B. Ebbinghaus, Combustion and Flame, 101 (1995) 311-338.
- [106] S. AUDISIO (S). – Multimedia corrosion guide. (Version anglaise), 2nd Ed. INSA-Lyon (1999).
- [107] F. ARMANET, G. BÉRANGER, G. MOULIN, technique de l'ingénieur « oxydation haute température » Réf. : COR378, décembre 2012.
- [108] N. Cabrera and N.F. Mott, Reports on progress in physics. 12. (1948-49) 163–184
- [109] C. Pascal, M. Braccini, V. Parry, E. Fedorova, M. Mantel, D. Oquab, D. Monceau, Materials Characterization, 127 (2017) 161-170.
- [110] D. W. Yun, S. M. Seo, H. W. Jeong, Y. S. Yoo, Corrosion Science, 90 (2015) 392-401.
- [111] Q. Li, X. Peng, J. Q. Zhang, G. X. Zong, F. H. Wang, Corrosion. Science, 52 (2010) 1213-1221.
- [112] Samira El Messki « Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316 à haute température (700-1300 °C). Influence du mode d'introduction du

Lanthane et du Cérium aqueuse ». Thèse de doctorat, université Blaise Pascal. Septembre 2007.

[113] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. P. Garg, *Oxidation of Metals*, 45,(1996) 221-244.

[114] C. J. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 99 (1952) 369-380.

[115] C. Y .Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *Journal of The Electrochemical Society*, 128 (1981) 1194-1198.

[116] K. Asami, N. Naka, K. Hashimoto, *Journal of The Electrochemical Society*. 127 (1980) 2130-2138.

[117] I. Olefjord, B. Brox, (1983). Quantitative ESCA analysis of the passive state of an Fe-Cr alloy and an Fe-Cr-Mo alloy, *Passivity of Metals and Semiconductors* (pp. 561-570).

[118] K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, *Corrosion Science*, 19 (1979) 3-14.

[119] M. W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1289-1301.

[120] C. O. A. Olsson, S. E. Hornstrom, *Corrosion Science*, 36 (1994) 141-151.

[121] Alexandre Machet «Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température » thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. juin 2004

[122] F. A. Pérez-González, J. H. Ramírez-Ramírez, M. Terock, N. F. Garza-Montes-de-Oca, U. Glatzel, R. Colás, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 51(2016) 513-521.

[123] Y. Li, F. Cheng, *Applied Surface Science* 396 (2017) 144–153.

Chapitre II
Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales techniques expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail de thèse en précisant leurs apports, mais également leurs faiblesses. Ce chapitre décrira en premier les techniques de microscopie à champ proche (AFM et SKPFM) permettant une caractérisation au niveau local à l'échelle nanométrique d'une surface, puis nous aborderons les techniques électrochimiques (suivie de potentiel en circuit ouvert, voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) qui donnent une caractérisation globale de la surface d'un échantillon.

1) Microscopies à champ proche

Depuis la découverte de la microscopie à sonde locale (Scanning Probe Microscope : SPM) avec l'invention du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope : STM) en 1982 [1], puis de la microscopie de force avec le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope : AFM) en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber, [2], ces techniques de microscopie se sont rapidement imposées comme étant des outils incontournables d'observation et d'analyse des surfaces. A la différence du STM, qui consiste à mesurer un courant tunnel entre une pointe et une surface conductrice, l'AFM mesure les forces s'exerçant entre une pointe et une surface qui peut être conductrice, semi-conductrice ou isolante. L'un des grands avantages qu'offre l'AFM (mais également le STM) est la possibilité d'opérer à l'air, sous ultra -haut- vide [3-5] et même en milieu liquide. Cette dernière possibilité est très importante pour l'étude d'échantillons biologiques ou pour l'étude in-situ des phénomènes chimiques et électrochimiques [6-10]. Pouvoir opérer dans tous les environnements est un avantage indéniable de la SPM par rapport aux techniques de microscopie électronique tel que le microscope électronique à balayage MEB ou le microscope électronique en transmission TEM qui sont des techniques nécessitant la présence de vide et une préparation des échantillons bien plus contraignante, surtout en ce qui concerne le TEM.

En modifiant la nature physique de la pointe-sonde, les spécialistes se sont rendu compte qu'ils pouvaient tirer d'autres informations locales (potentiel de surface, magnétique, électrique, mécaniques etc.) [11-18] en plus de la topographie avec le même appareil. A ceci, il faut rajouter l'incomparable résolution latérale et surtout verticale de cette famille d'instrument qui donne une image en 3D d'une surface et de ses propriétés physiques et chimiques ce qui n'est pas possible avec un MEB ou TEM. Enfin, l'échantillon n'est pas

détruit comme lors d'une analyse TEM. Ces différents avantages en font une méthode de choix d'analyse et d'imagerie de surface dans les laboratoires universitaires et industriels.

1.1 Le microscope à force atomique (AFM)

Dans ce manuscrit, il sera essentiellement question de l'étude de la topographie de surface d'oxydes thermiques et d'oxydes formés en milieu liquide. C'est pourquoi nous devons opter pour des outils qui nous permettent d'observer des domaines d'oxydes ayant des dimensions de l'ordre du micromètre ainsi que des grains d'oxydes d'une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Tout comme de nombreux auteurs [6, 8, 18], nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la topographie de surface des oxydes formés sur les aciers inoxydables AISI 304, AISI 316 et sur les INCONELS 600. Ce choix est lié au fait que l'AFM est un outil très puissant qui permet d'obtenir des cartographies tridimensionnelles des surfaces et donc, de déterminer la dimension des objets dans les trois directions de l'espace, et ce, contrairement à la microscopie électronique à balayage (MEB), qui, elle, ne permet d'obtenir que des images bidimensionnelles.

1.1.1 Principe de fonctionnement en topographie

1.1.1.1 Schéma de principe du microscope

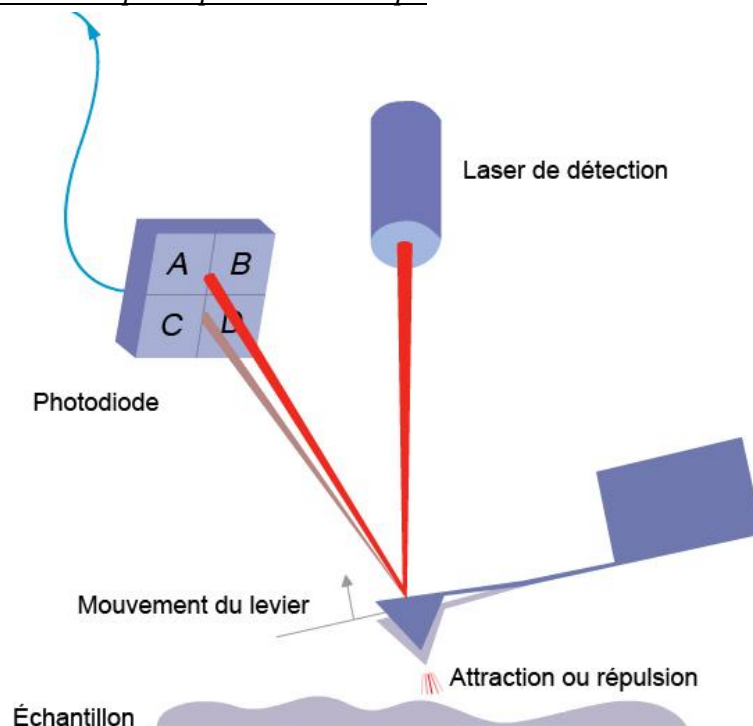


Figure II.1 : Schéma représentant le principe de détection du mouvement du microlevier permettant la formation de l'image de topographie [ref]

Le fonctionnement du microscope à force atomique repose sur la mesure des forces d'interaction entre les atomes d'une pointe montée sur un levier (cantilever) flexible -dont les dimensions sont de taille micrométrique- et ceux de la surface de l'échantillon à observer. Le faisceau émis par une diode laser est réfléchi par la partie supérieure du micro-levier sur une photodiode quatre quadrants [19]. La variation de l'intensité des forces mise en jeu entre la pointe et la surface va provoquer des déflexions du levier ce qui engendre le déplacement du spot sur le photodétecteur : La mesure des déplacements permettra entre autre de construire les images de topographie (figure II.1).

1.1.1.2 Potentiel de Lennard-Jones

Les forces d'interaction, qui vont essentiellement dépendre de la distance entre la pointe et la surface, sont en général modélisées par un puits de potentiel d'interaction dit potentiel de Lennard-Jones représenté en fonction de la distance interatomique sur la figure II.2, et dont l'expression mathématique est donnée par l'équation II.1.

$$\text{Equation II.1} \quad V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

Avec r : la distance entre deux atomes en interaction, r_0 : la distance entre les atomes pour laquelle le potentiel est nul, ε : la profondeur du puit de potentiel (de l'ordre de 10 meV).

Ce potentiel est la combinaison d'interactions attractives et d'interactions répulsives [20].

La figure II.2 fait apparaître l'existence de deux domaines d'énergie potentielle : dans l'un, les forces sont répulsives $\left(\frac{A}{r^{12}} \right)$ et dans l'autre, les forces sont attractives $\left(-\frac{B}{r^6} \right)$. L'existence du domaine où les forces répulsives sont prédominantes résulte du fait que l'interaction répulsive en $\frac{1}{r^{12}}$ est de courte portée et celui où les forces attractives sont prédominantes

résulte du fait que de l'interaction attractive en $\frac{1}{r^6}$ est de longue portée. A partir de la mesure des différentes forces existantes entre la pointe et l'échantillon, l'AFM permet d'obtenir par exemple des cartographies de la topographie (Forces de Van der Waals), du potentiel de surface (Forces d'interaction électrostatique), des domaines d'aimantation (Forces magnétiques).

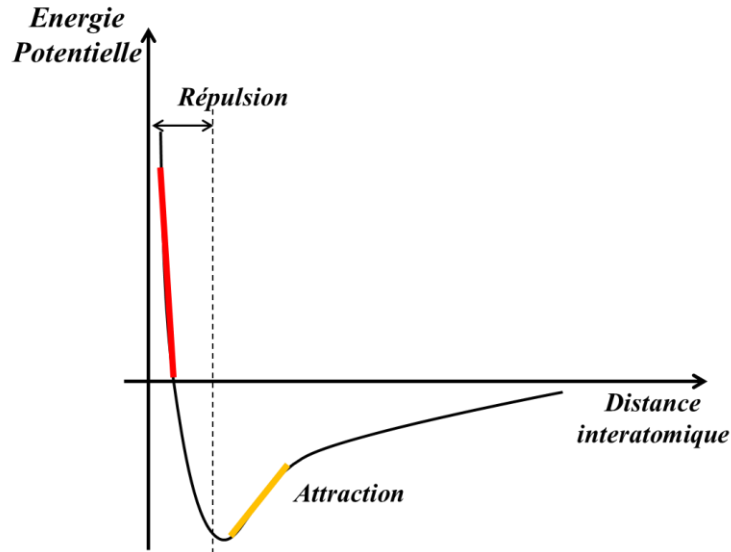


Figure II.2 : courbe représentant le potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance interatomique.

1.1.1.3 Courbe de force

La courbe de force qui est représentée sur la figure II.3 décrit l'évolution des forces d'interactions présentes entre la pointe et l'échantillon, en fonction de la distance qui les sépare.

Lorsque la pointe est loin de la surface, les forces d'interactions sont inexistantes ou bien trop faibles pour pouvoir influencer la pointe, c'est-à-dire faire défléchir le micro-levier ; cette situation est représentée sur la courbe de force (figure II.3) par un plateau linéaire (zone **(a)**) appelé ligne de base (force nulle). Au-delà d'une certaine distance, la pointe est suffisamment proche de la surface pour que celle-ci puisse être sensible aux interactions attractives. Ceci a pour conséquence de faire défléchir le micro-levier vers le bas, c'est-à-dire vers la surface (zone **(b)**). Lorsque la distance se réduit encore -c'est-à-dire que la pointe et la surface sont en quasi contact (zone **(c)**)- les forces d'interaction sont nulles et le micro-levier n'est plus défléchi. Le contact entre les nuages électroniques des atomes de la pointe et ceux de la surface va engendrer des forces de répulsion qui s'expliquent par le principe d'exclusion de Pauli, le levier flexible qui porte la pointe rigide va se tordre (zone **(d)**). Lorsque l'on retire la pointe (flèches rouges), une compétition va se créer entre les forces de répulsion et les forces d'adhérence et de capillarité. La pointe reste accrochée à la surface (zone **(e)**) à cause des forces d'adhérence et de capillarité. Au-delà de cette zone, la force de rappel du micro-levier devient supérieure ou égale aux forces d'adhérence et de capillarité, ce qui va conduire

au décrochage de la pointe et ainsi, cette dernière revient à la ligne de base, et une nouvelle approche de la pointe portée par un microlevier est possible. [21-24]

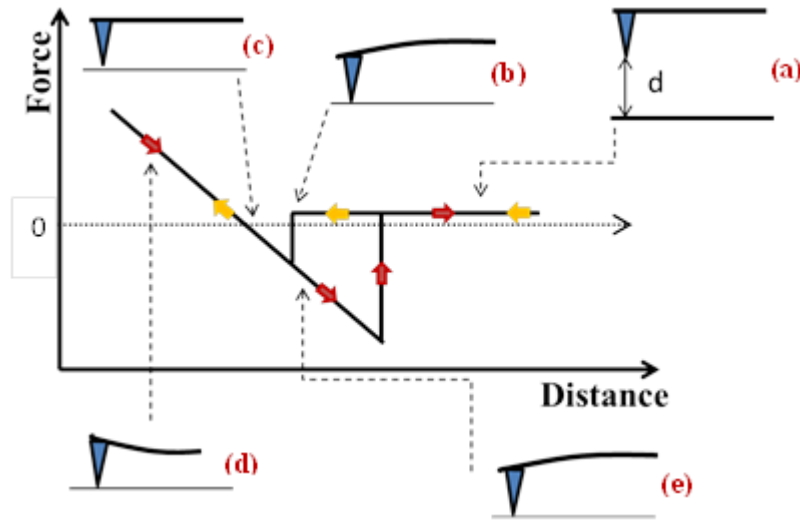


Figure II.3 : *Courbe de force théorique montrant l'évolution des forces d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance qui les sépare.*

L'exploitation de la courbe de force met en évidence l'existence de diverses forces dont l'importance dépendra de la distance entre la pointe et la surface. Ces interactions seront classées selon leur portée : Nous distinguerons les interactions à longue portée et les interactions à courte portée.

1.1.1.4 Interaction longue portée

a) Forces de Van Der Waals

De toutes les interactions qui ont une longue portée, l'interaction de Van Der Waals est sans doute celle dont la portée est la plus courte (quelque dizaines de nanomètres) mais est la plus importante en AFM. D'origine dipolaire, elle est la somme de trois contributions :

- La première contribution est l'interaction de Keesom qui exprime les forces d'interactions entre le moment dipolaire de la pointe et de l'échantillon (interaction dipôle- dipôle).
- La seconde est l'interaction de Debye qui correspond aux forces de polarisations (interaction dipôle - dipôle induit).
- Et, enfin, la troisième interaction est celle de London qui traduit les forces de dispersion (interaction dipôle induit - dipôle induit).

L'expression de l'énergie d'interaction de Van Der Waals entre deux atomes prenant en compte l'ensemble des contributions est donc : [25]

$$\begin{aligned} \text{Equation II.2} \quad U_{vdw}(d) &= -\frac{C_{VDW}}{d^6} = -\frac{[C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London}]}{d^6} \\ &= -\frac{\left[\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2} \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \right]}{(4\pi\epsilon_0)^2 d^6} \end{aligned}$$

Avec d : distance entre l'atome 1 et 2, C_{VDW} : constante de couplage dipolaire (appelée aussi constante de London), μ_1 et μ_2 : moments dipolaires, α_1 et α_2 : polarisabilités électronique des atomes 1 et 2, ν : fréquence d'absorption, $h\nu$: énergies d'ionisations des atomes 1 et 2 et $K_B T$: énergie de Boltzmann.

Contrairement aux pointes utilisées en STM qui sont extrêmement fines et dont le bout se termine par un atome, les pointes AFM se terminent par un nombre important d'atomes. Ceci permet donc de ne pas considérer l'interaction pointe-surface uniquement comme un système microscopique mais aussi, dans certaines conditions, comme un système macroscopique. Dans la littérature, la modélisation de l'interaction entre une pointe AFM et la surface d'un échantillon est souvent représentée par un système sphère-plan [25]. Hamaker [26] a proposé une description macroscopique de la force de Van der Waals. Pour cela, il a procédé à la sommation de l'ensemble de toutes les interactions dipolaires des atomes et des molécules qui ont lieu dans le système [26, 25]. Il modéliser le système pointe-surface par un système sphère-plan. Pour de petites distances entre la pointe et la surface, l'expression du potentiel est donnée par:

$$\text{Equation II.3} \quad U_{vdw}(D) = -\frac{Hr}{6(D-r)}$$

La force associée au potentiel de Van der Waals a pour expression :

$$\text{Equation II.4} \quad F_{vdw}(D) = -\frac{Hr}{6(D-r)^2}$$

Avec D : la distance entre le centre de la sphère et la surface, r : le rayon de la sphère, H : est la constante de Hamaker dont l'expression est $H = \pi^2 C_{vdw} \rho_1 \rho_2$ avec ρ : densité volumique du matériau constituant la sphère 1 et le plan 2.

b) Forces électrostatiques

Ces forces, dont la portée peut atteindre le micromètre, résultent de la présence de charges de surface sur la pointe et /ou sur l'échantillon à observer. L'ionisation et l'adsorption sont deux phénomènes qui peuvent engendrer la présence de ces charges de surface.

La littérature propose de nombreuses études décrivant les interactions électrostatiques entre une pointe et une surface. Elles prennent en considération différentes géométries servant à modéliser la pointe [27-30] et également la nature des substrats [31-34]. J. E. Stern et al [31] en s'appuyant sur les travaux d'A. Shadowitz [33] utilise le modèle sphère-plan pour décrire l'interaction électrostatique entre la pointe et la surface. A. Shadowitz propose l'expression de la force électrostatique suivante :

$$\text{Equation II.5} \quad F_{electro} = \frac{Q\sigma}{2\epsilon_0} \left(1 - \frac{d}{\sqrt{r^2 + d^2}} \right)$$

Dans l'équation II.5, r représente le rayon de la pointe à son apex modélisé par une sphère, Q est la charge de la pointe qui se trouve à une distance d de la surface de densité de charge σ .

Dans son ouvrage publié en 1966, E. Durand [30] détermine une expression de la force en utilisant le modèle sphère-plan :

$$\text{Equation II.6} \quad F_{electro} = 2\pi\epsilon_0 V_0^2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\coth \alpha - n \coth(n\alpha)}{sh(n\alpha)} \right)$$

$\alpha = \arg ch \left(\frac{d+r}{r} \right)$ Avec d : la distance pointe surface, r : rayon de la pointe.

D'autres expressions de la force électrostatique (équation II.7) existent dans la littérature, notamment celle qui est proposée par Y. Martin et al [35]. Elle est plus simple à utiliser que celle proposée par Durand :

$$\text{Equation II.7} \quad F_{electro} = \frac{\epsilon_0 V_0^2}{2} \frac{\pi R^2}{d^2}$$

Précisons que l'approximation qui est faite en utilisant la modélisation sphère/surface pour représenter l'interaction entre la pointe et la surface est valable pour de petites distances telles que $d < r$ [29].

1.1.1.5 *Interaction à courte portée*

Les interactions à courte portée se produisent à des distances de l'ordre de quelques angströms. En effet, les électrons des atomes de la pointe et de la surface sont suffisamment proches pour qu'apparaissent, entre autres, les forces de répulsion et de capillarité.

a) Forces de répulsions

L'interaction entre les nuages électroniques de la pointe et de la surface génère une force de répulsion qui tire son origine du principe d'exclusion de Pauli –qui interdit la présence simultanée de deux électrons au même endroit- et/ou de la répulsion ionique (deux charges de même signes se repoussent). Comme nous l'avons vu précédemment, le bout de la pointe qui sonde la surface contient un grand nombre d'atomes et le système pointe-surface peut être visualisé comme étant une sphère indéformable de rayon r en contact avec un objet massif. En 1881, Hertz [36] a déterminé les caractéristiques d'un tel système en supposant faible, la force qui permet le contact et en négligeant les forces d'adhésion. Cependant, même lors d'un contact faible, ces forces ne peuvent être négligées : C'est pourquoi d'autres théories, qui ont vu le jour, permettent également de décrire ces systèmes tout en tenant compte des forces d'adhésion [34, 37] :

- La première théorie dite de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [38], suppose la présence de forces d'adhésion, cependant celles-ci ne sont pas suffisamment fortes pour déformer la surface. Elle s'appliquera donc au cas de la surface des matériaux durs tels que les métaux, les oxydes, etc.
- La seconde théorie est celle Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [39]. Contrairement à la précédente, elle suppose que les forces d'adhésions sont suffisamment fortes pour que la surface des matériaux observés se trouve déformée ; ce qui est le cas pour les matériaux plus mous.

Dans ce travail de thèse, nous nous proposons d'étudier des oxydes thermiques et des oxydes formés en milieu électrolytique recouvrant la surface des aciers inoxydables ainsi que celle des alliages à bases de nickel. Nous sommes donc en présence du cas d'un contact entre une sphère dure et une surface dure comme le montre la figure II.4.

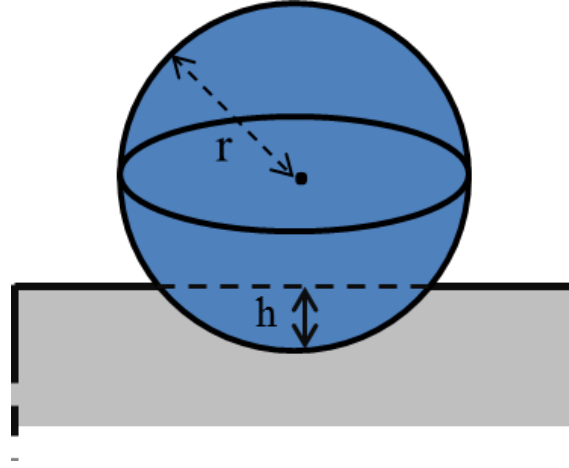


Figure II.4 : Modélisation du contact pointe-surface par un contact sphère-surface plane

Dans notre étude, le modèle d'Hertz est donc suffisant pour décrire les forces de répulsion qui existent entre la sphère et la surface. L'expression de cette force est donnée par l'équation II.8 [25]:

Equation II.8
$$F = \frac{1}{K} \sqrt{r} h^{3/2}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \sum_{i=1,2} \frac{1-\sigma_i^2}{E_i} = \frac{3}{4} \left[\frac{1-\sigma_1^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2^2}{E_2} \right]$$

Avec K , le module élastique effectif, σ le coefficient de Poisson du matériau considéré, E le module de Young du matériau et h la profondeur de pénétration de la pointe (sphère) dans l'échantillon (voir figure II.4).

b) Forces de capillarités

Dans les conditions standards dans lesquels nous utilisons l'AFM -c'est-à-dire à l'air et à température ambiante- les phénomènes de capillarité doivent être pris en considération du fait de leur importance. En effet, l'humidité contenue dans l'air provoque la formation d'une fine pellicule d'eau sur la surface de la pointe et de l'échantillon, provoquant ainsi la formation d'un pont capillaire. Le modèle de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) permet de décrire la force de capillarité entre une pointe approximée par une sphère de rayon r et l'eau comme le montre l'équation suivante [40] :

Equation II.9
$$F_{cap} = 4\pi\gamma r \cos(\theta)$$

Avec γ : l'énergie de surface du liquide, r : rayon de la sphère et θ : est l'angle de contact.

1.1.2 Les Différents modes d'utilisations de l'AFM

Pour l'étude de la topographie de surface d'un échantillon ou pour la détermination de ses propriétés physiques locales, l'AFM dispose de plusieurs modes qui reposent sur la détection des forces citées précédemment. Ces trois modes sont :

- Le mode contact.
- Le mode non contact.
- Le mode contact intermittent ou TappingMode™.

Sur la figure II.5, nous pouvons voir à quelle distance se trouve la pointe de la surface lors de l'utilisation de ces différents modes.)

Le mode contact repose exclusivement sur la détection des interactions à courtes portées, le mode non contact, sur la détection des forces attractives qui sont de longues portées et enfin le mode contact intermittent est un mode intermédiaire entre les deux modes précédents.

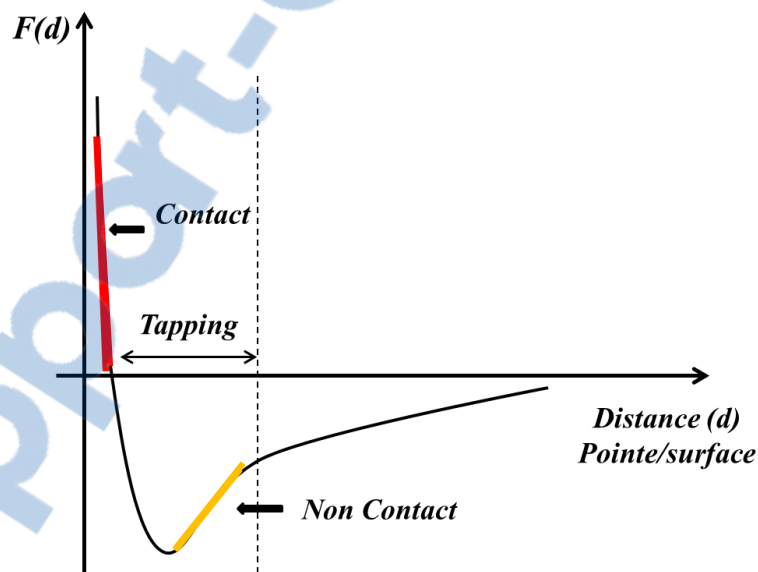


Figure II.5 : Représentation des forces d'interactions en fonction de la distance entre pointe et la surface.

1.1.2.1 *Mode contact (mode statique)*

Le début de la grande aventure de la microscopie à force atomique a commencé par l'utilisation du mode contact. Le fonctionnement relativement simple de ce mode repose sur la mise en contact permanent de la pointe et de l'échantillon à observer. La pointe, qui est fixée à l'extrémité d'un micro-levier de constante de raideur relativement faible (0.02-10 N/m), balaye la surface de l'échantillon. Lors du balayage, le micro-levier va être sujet à des déflexions plus ou moins importantes suivant le relief. Ces déflexions du micro-levier, qui sont des variations de hauteur suivant l'axe des z, sont engendrées par les forces de répulsion et de capillarité ressenties par la pointe. La réponse du micro-levier aux interactions de courtes portées peut être approximée par la loi de Hooke :

Equation II.10 $F = k\Delta z$

Avec F , la force d'appui du micro-levier sur la surface, k sa constante de raideur et Δz la distance de déflexion.

L'équation II.10 montre que les déflexions du cantilever sont proportionnelles à la force F .

Dans ce mode, l'acquisition des images de topographie se fait en enregistrant les déplacements de la pointe à partir d'une position initiale qui est attribuée par l'expérimentateur en fonction de la force avec laquelle l'expérimentateur désire que la pointe appuie sur la surface. La distance Δz est maintenue constante grâce à une boucle de rétroaction qui ramène la position du micro-levier à sa position consigne.

A ce jour, le mode contact est sans doute le mode le plus répandu en microscopie à sonde locale pour l'étude des surfaces dures. Il s'agit d'un mode d'imagerie à force constante.

De nombreux avantages sont à mettre à son crédit : il permet l'étude de tous types de surfaces dans divers milieux : milieu sous environnement contrôlé, à l'air et en milieu liquide. Le bon rapport entre la résolution (< au nm, résolution atomique possible sur le mica, le graphite,...) et le temps d'acquisition des images (vitesse de balayage : 1 Hz = une image en 512 s \approx 8-9 minutes) peut se trouver très utile dans certaines études. Néanmoins, ce mode n'a pas que des avantages car le contact prolongé de la pointe sur la surface de l'échantillon réduit considérablement la durée de vie de celle-ci. De même, les forces de friction engendrées lors du balayage peuvent endommager certains échantillons fragiles : c'est le cas des échantillons biologiques par exemple, ou des polymères.

1.1.2.2 *Mode non contact (NC-AFM)*

Ce mode, appelé également mode résonant, a été mis au point en 1987 par Martin et al. [41]. Cette méthode consiste à faire osciller le micro-levier à sa fréquence de résonance avec des amplitudes de l'ordre de quelques nanomètres. Contrairement au mode contact qui a lieu dans le domaine répulsif, en mode résonnant la pointe n'est jamais en contact avec la surface ; les forces attractives seront essentiellement les seules à influencer la vibration du micro-levier dont la pulsation propre est donnée par [29, 44] :

Equation II.11

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K - \frac{\partial F}{\partial d}}{m}}$$

K étant la constante de raideur du levier et m sa masse. Le terme $K - \frac{\partial F}{\partial d}$ de l'équation II.11 qui représente la constante de raideur effective du cantilever est influencé par les forces F attractives ressenties par la pointe. Ceci a pour conséquence une diminution de la fréquence propre lorsque de la distance pointe-surface diminue.

Par rapport aux autres modes de fonctionnement du microscope à force atomique, le mode non contact est peu efficace pour imager à l'air. En effet, une fine couche d'eau due à l'humidité se forme sur et entre la pointe et la surface de l'échantillon, réduisant ainsi fortement la qualité de la résolution. Cependant, ce mode est très employé dans les environnements contrôlés (sous ultra-haut vide).

1.1.2.3 *Mode contact intermittent (Tapping ModeTM)*

Face aux inconvénients qu'engendrent le mode contact (faible durée de vie de la pointe et dégradation de la surface des échantillons) et le mode non contact, un autre mode a vu le jour qui regroupe les avantages des deux modes précédents, sans les inconvénients.

Les premières expériences de pointes oscillantes au voisinage de la surface ont été réalisées par P. Gleyzes et al [43]. En s'appuyant sur ces travaux, la société Digital instrument (devenu Veeco puis Brucker) a développé un mode de fonctionnement de l'AFM, qu'elle a appelé le mode Tapping, qui conserve les qualités du mode précédent [44].

Ce mode (contact intermittent) est un mode hybride entre le mode contact et le mode non contact : il consiste à faire osciller le micro-levier au voisinage de sa fréquence de résonance f_0 avec une amplitude A . Contrairement au mode non contact, la pointe effleure et

touche la surface par intermittence de façon périodique. Dans ce mode, la pointe est sujette aux forces attractives et aux forces répulsives mais ces dernières n'ont pas vraiment de grandes influences car le laps de temps de contact est relativement réduit. Ceci aura pour conséquence de minimiser -voire- d'empêcher l'apparition des phénomènes de friction et de capillarité. Lorsque la pointe se rapproche puis effleure la surface, une atténuation de l'amplitude de vibration, qui est due à une perte d'énergie lors de ce mouvement, est observée. La figure II.6 montre une réduction des amplitudes de vibrations du cantilever lorsque la pointe rencontre un obstacle et, au contraire, une augmentation de ces amplitudes lorsqu'elle survole une zone plus creuse. La mesure de la topographie repose donc sur la détermination de la variation d'amplitude du micro-levier. Celle-ci change avec la distance pointe échantillon en fonction de la force ressentie. Elle baisse si la distance diminue et augmente si la distance augmente. Pour effectuer une image de topographie, la pointe se déplace à distance -hauteur constante en maintenant l'amplitude de vibration du micro-levier constante à l'aide d'une boucle de rétroaction.

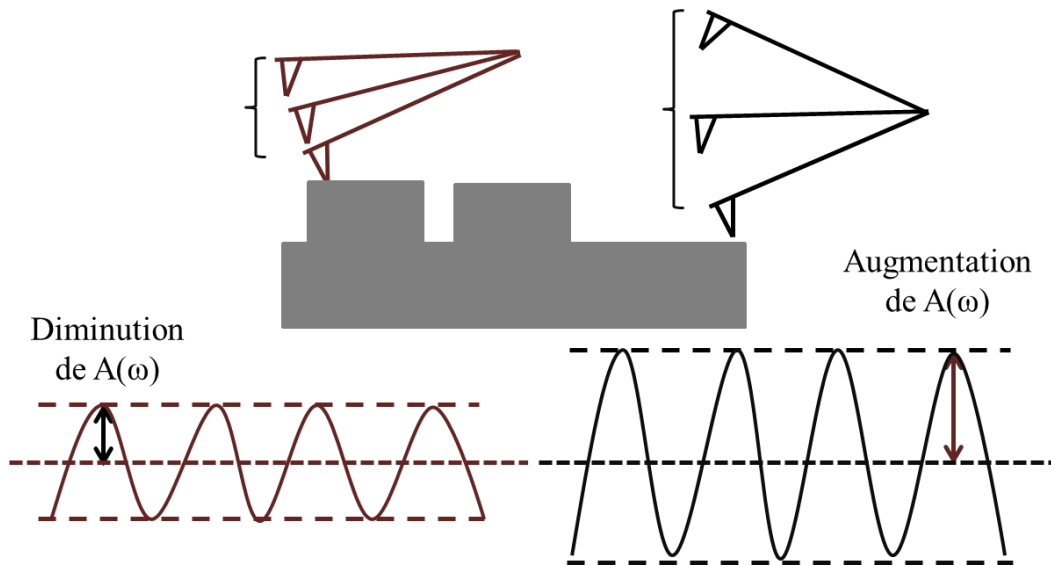


Figure II.6 : Description schématique du comportement de la pointe en mode tapping. La réduction et l'augmentation de l'amplitude de vibration lors du balayage.

L'excitation du cantilever se fait par l'intermédiaire d'éléments piézo-électriques, auxquels une tension sinusoïdale V_{pz} est appliquée :

Equation II.12
$$V_{pz} = V_{ac} \sin(\omega t + \varphi)$$

Avec V_{ac} : l'amplitude, ω : la pulsation et φ : le déphasage

L'excitation du micro-levier va induire des oscillations d'amplitude du type :

Equation II.13
$$A(t) = A_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

L'amplitude des oscillations A_0 est fixée par l'amplitude de la tension V_{ac} , au départ lorsque la pointe est loin de la surface et en l'absence de toute force d'interaction, puis lors de l'approche, elle diminue à la valeur consigne choisie.

1.1.2.4 Description du mouvement du cantilever dans le mode contact intermittent (Tapping)

En général, dans le mode oscillant (tapping et non-contact), le mouvement du cantilever peut être assimilé au mouvement d'une masse ponctuelle m suspendue à un ressort [45]. Le micro-levier subit l'action de deux forces, une force d'excitation $F_{exc} = F_0 \cos(\omega t)$ générée par la céramique piézoélectrique qui va le faire osciller et une force d'interaction F_{int} qui va influencer les amplitudes de vibrations. Ainsi, l'équation différentielle décrivant le mouvement d'un tel système -oscillateur amorti soumis à une excitation- s'écrit :

Equation II.14
$$m\ddot{z} + k(z - z_0) + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} = F_{int} + F_{exc}$$

m étant la masse de l'oscillateur (cantilever), le facteur de qualité $Q = \frac{\omega_0}{2\beta}$, β représente le terme de dissipation, k la constante de raideur qui définit la fréquence propre f_0 par la relation : $\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. k dépend du matériau choisi pour fabriquer le cantilever et de ses caractéristiques géométriques.

Notons qu'il s'agit de l'équation différentielle du deuxième ordre avec second membre connue sous le nom de l'équation de l'oscillateur forcé. Elle décrit le mouvement d'un oscillateur harmonique soumis à des forces de frottements et à une excitation extérieure.

Tout d'abord, nous considérons absentes toute interaction entre la pointe et la surface influençant le mouvement d'oscillation du cantilever : ceci signifie que l'on se place dans le cas où la pointe est loin de la surface. Le terme F_{int} de l'équation II.14 sera donc négligé et sa solution est de la forme :

Equation II.15
$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t + \varphi(\omega))$$

La résolution de l'équation II.14 pour une excitation de fréquence ω , montre que le micro-levier oscille avec une amplitude $A(\omega)$ et avec un retard de phase $\varphi(\omega)$ suivant les relations ci-dessous :

$$\text{Equation II.16} \quad A(\omega) = \frac{F_{exc}}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{Q}\right)^2}}$$

$$\text{Equation II.17} \quad \varphi(\omega) = \arctan \left(\frac{\omega \omega_0 / Q}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)$$

Lorsque la pointe est suffisamment proche de la surface c'est-à-dire lorsque qu'elle est soumise aux interactions attractives notamment celle de Van Der Waals et aux interactions répulsifs le comportement du cantilever n'est pas linéaire [45-48]. Ceci rend la résolution de l'équation différentielle II.14 plus complexe. Cependant, si l'on se place dans les conditions où le micro-levier vibre à de faibles amplitudes, le système peut être considéré comme linéaire. De plus, les travaux de Rodriguez et al [49] ont montré que dans des conditions de faibles amplitudes d'oscillations (inférieure à la trentaine de nanomètres), le système masse-ressort apporte une bonne description du comportement du micro-levier. Comme le montre l'équation II.11 les forces d'interactions vont engendrer un déplacement de la résonance. Ainsi, lorsque la force F_{int} est attractive, la fréquence de résonance est déplacée vers des valeurs inférieures à la fréquence de résonance et lorsqu'elle est répulsive, elle est déplacée vers des valeurs supérieures.

Dans leurs travaux, Y. Martin et al [41], qui considèrent la situation où la pointe est soumise à la force attractive de Van Der Waals d'expression $F_{vdw} = -\frac{Hr}{3z^3}$, aboutissent à l'expression de l'amplitude d'oscillation suivante [34, 41]:

$$\text{Equation II.18} \quad A(z) = \frac{A_0}{\sqrt{(C^2 Q^2 z^{-6} + C z^{-3} + 1)}}$$

Avec $C = \frac{Hr}{3k}$, le facteur de qualité Q et H : constante d'Hamaker.

1.1.3 *Les sondes en microscopie à force atomique*

Généralement, les utilisateurs d'AFM emploient le mot pointe pour désigner la sonde. Une sonde est un système qui se compose d'un micro-levier « cantilever » à l'extrémité duquel se trouve une pointe comme le montre l'image de microscopie électronique à balayage de la figure II.7. La pointe et le cantilever constitue une partie très importante de l'instrument car c'est, notamment, grâce à eux que se fait la détection des forces d'interaction. Ainsi, les différents modes d'utilisation, les types d'information (électrique, magnétique, potentiel de surface, etc) et l'environnement d'utilisation (à l'air, milieu liquide, sous ultravide) sont autant d'éléments qui doivent être pris en considération lors du choix de la sonde.

L'une des caractéristiques des cantilevers est leur géométrie. En effet, le mode oscillant nécessite l'utilisation d'un cantilever rectangulaire et le mode contact nécessite l'utilisation d'un cantilever de forme triangulaire.

Dans un article paru en 1990, T. R. Albrecht et al [50] proposent différents processus d'élaboration de cantilevers : les plus courants sont les cantilevers en SiO_2 à l'extrémité desquels sont fixées des pointes coniques et les cantilevers en nitrure de silicium Si_3N_4 comportant des pointes pyramidales. En général, les premiers sont de formes rectangulaires alors que les seconds sont de formes triangulaires.

La longueur des micro-leviers est typiquement de l'ordre de 100 à 300 μm , leur largeur de 10 à 50 μm et leur épaisseur une fraction de micromètre (de l'ordre 0,3 à 2 μm). Sur le haut des micro-leviers est déposé un revêtement de chrome et d'or ce qui permet d'obtenir une bonne réflexion du laser sur le photodétecteur [51] pour certaines applications, notamment en milieu liquide.

Les pointes sont soit obtenues par dépôt électrochimique soit formées au moment de l'élaboration du micro-levier ; elles sont de formes pyramidales ou de formes coniques. Les premières (pyramidales) sont utilisées pour le mode contact figure II.7.A ; les secondes (coniques), pour les modes oscillants figure II.7.B. Les pointes ont une hauteur d'une dizaine de micromètres, à leur extrémité, elles ont un rayon de courbure allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaine de nanomètres.

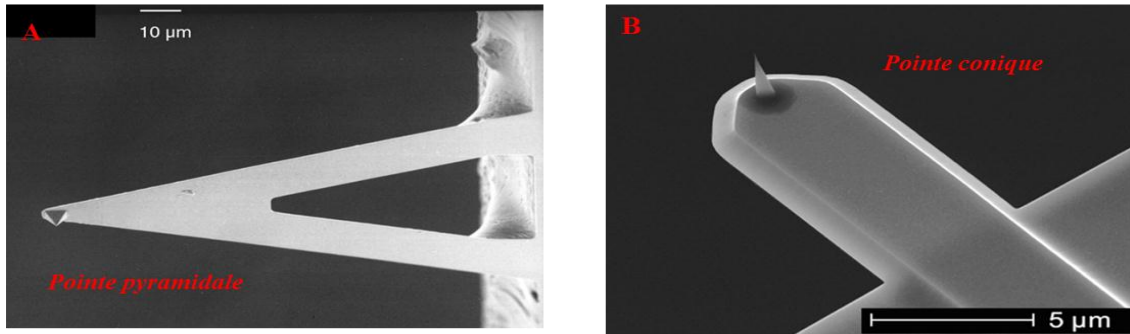


Figure II.7 : Image MEB de sonde AFM. (A) : cantilever triangulaire (B) cantilever rectangulaire [52, 53].

Précédemment, lorsque nous avons évoqué les différents modes de fonctionnement de l'AFM, nous avons introduit les caractéristiques du micro-levier qui sont :

- La fréquence de résonance.
- La constante de raideur.
- Le facteur de qualité.

Chaque mode d'utilisation de l'AFM fait appel à un type de sonde avec des caractéristiques bien particulières, et il existe une sonde aux caractéristiques adaptées pour chaque type d'applications. La constante de raideur du levier varie suivant sa géométrie du levier de 0,01 à quelques centaines de N/m. La fréquence de résonance est comprise entre 10 et quelques centaines de kilohertz. Dans le cadre de cette thèse, les images de topographie ont été effectuées en mode Tapping avec des pointes commerciales de BRUCKER (ex VEECO) ; de fréquence de résonances au environ de 340 kHz.

Le facteur de qualité d'un cantilever est un paramètre important car il donne une indication précise sur la qualité du micro-levier. Généralement, un micro-levier de bonne qualité -c'est-à-dire sensible aux différentes interactions sondées par la pointe- à un facteur de qualité élevé. Typiquement compris entre 100 et 300 pour l'imagerie de topographie en mode Tapping à l'air.

L'autre point important est que la qualité de la résolution des images AFM va dépendre entre autres de la taille de la pointe. En effet, le rayon d'apex de la pointe va déterminer la résolution latérale de l'image. Plus une pointe est fine, plus la résolution s'en trouvera meilleure mais ces pointes sont plus fragiles. C'est pourquoi elles ne sont pas employées pour le mode contact. Les dimensions d'une pointe ne peuvent être qu'estimées approximativement puisque, lorsqu'elle balaie la surface, des impuretés peuvent s'y

accrocher. Elle risque de s'abîmer lors du contact avec la surface notamment en mode contact. La perte de l'intégrité de la pointe a comme conséquence au niveau de l'imagerie, l'apparition d'un phénomène de pointes multiples (double pointe par exemple) : ce phénomène facile à détecter consiste en une répétition de l'image d'un même objet sur l'image de la surface.

1.1.4 Tube piézoélectrique (scanner)

Le balayage (scanne) qui s'effectue par l'intermédiaire d'un tube piézoélectrique peut se faire de deux façons :

- La première consiste à fixer le porte-pointes sur le tube piézoélectrique, ce qui permettra le déplacement de la sonde sur la surface de l'échantillon qui est fixe.
- La seconde consiste à fixer l'échantillon sur le scanner et à le déplacer sous la pointe qui est fixe. Le microscope que nous avons utilisé (multimode V commercialisé par VECCO) fonctionne de la seconde façon, c'est-à-dire l'échantillon se déplace sous une pointe fixe.

Le scanner dont le rôle est d'assurer les micro-déplacements de l'échantillon dans les trois directions de l'espace est constitué de matériaux (céramiques) piézoélectriques. Ces matériaux ont la propriété de se déformer (se contracter ou se détendre) sous l'action d'un champ électrique donc par l'application d'un potentiel sur leur surface au moyen d'une électrode. En général, les céramiques utilisées dans les scanners sont les PZT (Plomb-Zirconium-Titane) : elles sont disposées dans le tube de manière à former cinq parties. Dans chacune d'elle, la céramique piézoélectrique est recouverte par un conducteur qui servira à appliquer une tension. Les quatre parties qui servent au déplacement suivant l'axe des x et des y (balayage) sont disposées suivant les côtés d'un carré. La cinquième céramique est responsable du mouvement suivant l'axe des z. C'est donc elle qui permettra de visualiser le relief des échantillons.

1.1.5 Boucle de régulation et construction de l'image

Dans le mode Tapping, l'objectif est de mesurer l'amplitude et le déphasage des oscillations par rapport à l'excitation pour construire l'image. La détection des oscillations du cantilever se fait à l'aide d'un système optique : le laser focalisé sur le micro-levier va se réfléchir sur une photodiode quatre cadrans qui permet de localiser précisément la position du spot. Une boucle de rétroaction (qui permet le maintien de l'amplitude constante) doit ajuster en permanence l'amplitude de vibration qui s'en trouve modifiée –à cause du relief de

l'échantillon- par rapport à celle qui a été fixé. Les valeurs de la déflexion du cantilever sont mesurées pour chaque point sondé par la pointe et comparée à la valeur de référence (SET-POINT). Les valeurs des tensions appliquées pour asservir le système sont converties en hauteur (après étalonnage avec un échantillon présentant des marches de hauteur connue) par l'interface électronique pour chaque point et chaque ligne balayés : C'est ainsi que l'image de la surface est construite.

1.2 La microscopie à sonde de Kelvin en champ proche (SKPFM)

Dérivé de la microscopie à force atomique, ce mode électrique a été proposé au début des années 90 [54,55]. Son principe de fonctionnement repose sur la technique de la sonde Kelvin [56]. Selon le domaine d'application de la technique, on retrouve dans la littérature différents acronymes qui renvoient à la microscopie à sonde Kelvin : KFM (Kelvin Force microscopy), KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy). En ce qui nous concerne, dans le domaine de la corrosion, on aura tendance à retrouver l'acronyme SKPFM (Scanning Kelvin Microscopy).

Y. Martin et al [35] sont parmi les premiers à faire des mesures de potentiel avec un AFM. Pour cela, ils ont utilisé le mode vibrant pour réaliser les mesures de topographie et de potentiel. Quelques années après les travaux de Martin et al, Nonnenmacher et al [55, 57] proposent le KPFM qui repose sur le concept du potentiel de contact. Cette technique permet de mesurer simultanément la topographie et le potentiel de contact V_{CPD} . En 1997, a été proposé le « LiftMode » [44, 58] par la société Digital instruments®. Contrairement à la technique KPFM, le lift mode consiste à faire deux passages de la pointe sur la même ligne, l'un pour déterminer la topographie et l'autre pour mesurer le potentiel. Ainsi, ce mode permet de réduire d'éventuels effets de topographie qui pourraient influencer la mesure du potentiel.

1.2.1 Le principe de la sonde Kelvin

Avant toute chose commençons d'abord par un petit aparté pour définir quelques notions qui nous semblent relativement importantes dans ce qui va suivre :

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Le <u>potentiel externe</u> ψ est défini comme étant la tension entre le voisinage d'une surface chargée et le vide.- La différence de deux potentiels externes entre deux métaux chargés s'appelle la différence de potentiel de Volta ou <u>tension de Volta</u>. |
|--|

- Le travail de sortie ou d'extraction d'un métal correspond à l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour pouvoir arracher un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide. Comme le montre l'équation II.19, il est égal à la somme de deux contributions :
- Equation II.19
$$\Phi = -\mu_e + e\chi$$

 μ_e étant le potentiel chimique de l'électron et χ le potentiel de surface
- Et enfin, la notion de potentiel de surface tire son origine de la distribution de charges dipolaires présente sur la surface métallique.

La Sonde Kelvin est une technique qui est employée pour mesurer les travaux de sortie [59, 60], la tension de Volta et la différence de potentiel de surface en utilisant une sonde capacitive. La détermination de ce potentiel ne peut se faire directement. Considérons deux métaux M_1 (pointe) et M_2 (échantillon) de niveau de fermi E_{f1} et E_{f2} différents et de travaux de sortie Φ_1 et Φ_2 différents comme le montre la figure II.8.a.

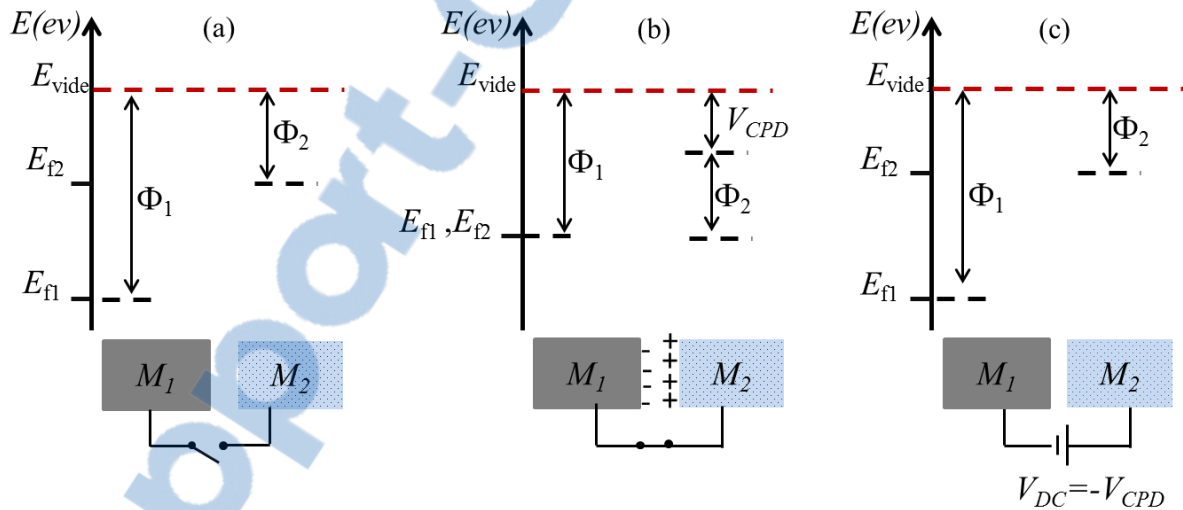


Figure II.8 : Schéma illustratif du principe de la sonde Kelvin : a) les métaux M_1 et M_2 ne sont pas connectés électriquement (circuit ouvert), b) les deux métaux sont connectés électriquement, c) Application d'une tension de compensation V_B entre M_1 et M_2 .

Comme il est illustré sur la figure II.8.b, lorsque que l'on met les deux matériaux en contact électrique, le niveau de Fermi (E_{f1}) du métal M_1 s'élève et celui du métal M_2 , (E_{f2}) s'abaisse jusqu'à ce qu'ils atteignent la même valeur en énergie (équilibre). Suite à cela, apparait une différence de potentiel de contact V_{CPD} (Contact Potential Difference) qui s'exprime:

Equation II.20
$$V_{CPD} = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{|e|}.$$

Où $e = -1,60219 \cdot 10^{-19}$ C est la charge élémentaire d'un électron.

En 1932 Zisman, reprend l'idée de de Kelvin en considérant toutefois que la sonde est sujette à des vibrations comme le montre la figure II.9. Le matériau qui joue le rôle de sonde Kelvin se trouve alors à une distance d de l'échantillon :

Equation II.21
$$d = d_0 + d_1 \sin(\omega t)$$

Avec d_0 la distance moyenne entre la sonde et l'échantillon et d_1 l'amplitude d'oscillation.

La surface de l'échantillon et celle de la sonde vont former un condensateur dont la capacité varie avec la fréquence de vibration. La différence des potentiels externes de la sonde et de l'échantillon va induire un courant capacitif $i(t)$:

Equation II.22
$$i(t) = \frac{dq}{dt} = V_{CPD} \frac{dc}{dt}$$

En considérant que le condensateur est plan, sa capacité a pour expression :

Equation II.23
$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d_0 + d_1 \sin(\omega t)}$$

Avec ε la permittivité du matériaux et ε_0 la permittivité du vide et A l'aire de plaque (sonde).

L'expression II.22 du courant devient alors :

Equation II.24
$$i(t) = V_{CPD} \frac{\varepsilon_0 A d_1 \omega \cos(\omega t)}{(d_0 + d_1 \sin(\omega t))^2}$$

Comme le montre la figure II.8.c l'application d'une tension de compensation V_{DC} de même amplitude que V_{CPD} mais de sens contraire entre la sonde et l'échantillon nous donne :

Equation II.25
$$i(t) = (V_{CPD} - V_B) \frac{dc}{dt}$$

C'est pourquoi, comme le montre l'équation II.25, pour déterminer le potentiel V_{CPD} , il faut appliquer une tension de compensation de telle sorte à annuler le courant $i(t)$. On obtient donc : $V_{CPD} - V_{DC} = 0 \Rightarrow V_{CPD} = V_{DC}$. Et on accède ainsi à V_{CPD}

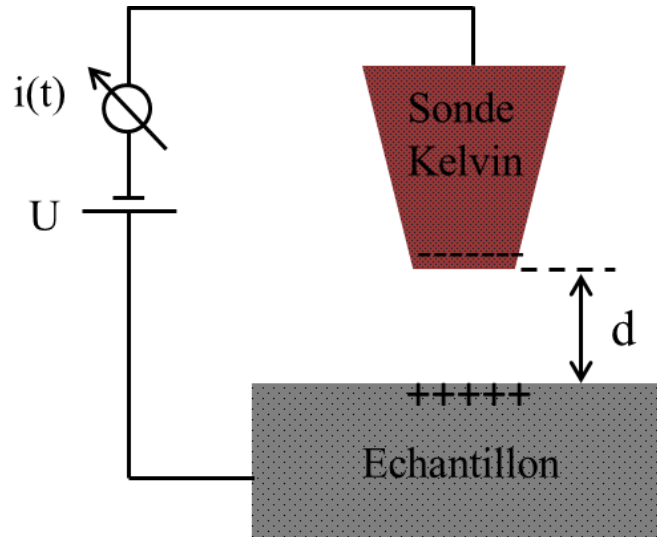


Figure II.9 : Représentation schématique simplifiée de la sonde Kelvin

1.2.2 Principe de la microscopie à force atomique en mode Kelvin.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la microscopie en mode Kelvin qui repose sur le principe de la sonde capacitif vibrante (Cf. sonde Kelvin) est un outil qui permet, non seulement de mesurer la différence de potentiel de contact V_{CPD} locale, mais aussi de cartographier le potentiel de surface avec une haute résolution. Dans ce mode de microscopie, contrairement à la technique de la sonde Kelvin, le paramètre à inhiber n'est plus le courant $i(t)$ généré par les oscillations de la pointe mais les oscillations elle-même.

D'après les travaux de Jacobs et al [58], l'imagerie en microscopie à sonde Kelvin en Lift Mode comme le montre la figure II.10 consiste à faire deux balayages (aller-retour) de chaque ligne ; le premier (aller) en mode Tapping permettra l'acquisition de l'image de topographie ; lors du second (retour) les mouvements d'oscillations de la pointe qui sont engendrées par l'élément piézoélectrique sont supprimés. La pointe sera éloignée de la surface de l'échantillon d'une distance (hauteur de Lift) variant entre une dizaine et une centaine de nanomètres. A ces distances, seules la force électrostatique est préexistante entre la pointe et la surface car elles varient en $\frac{1}{r^2}$ avec r la distance pointe-échantillon, alors que les forces de

Van Der Waals varient en $\frac{1}{r^6}$, donc s'estompent rapidement par rapport aux forces électriques.

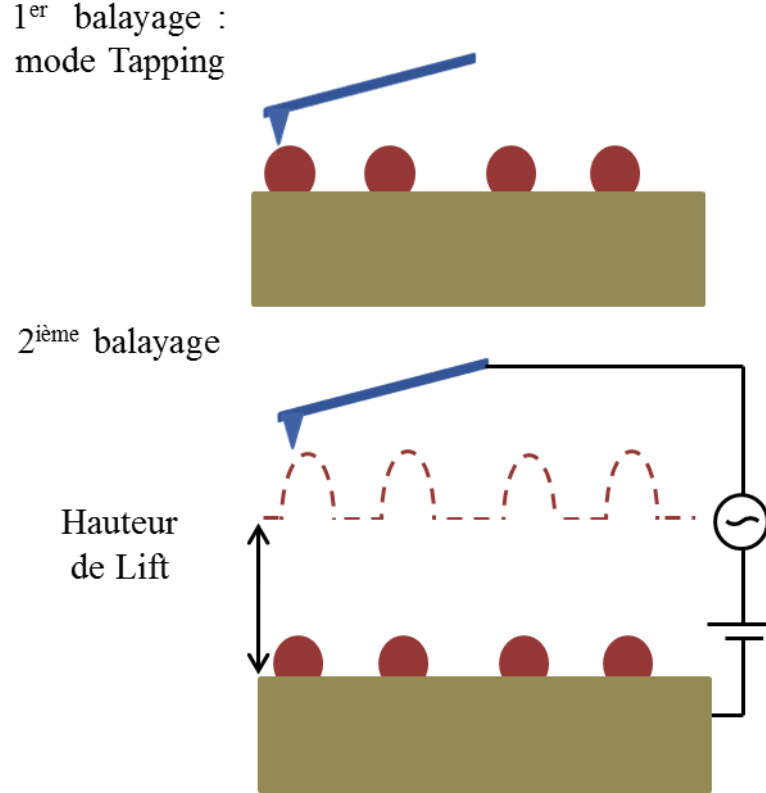


Figure II.10 : Schéma simplifié représentant le fonctionnement du microscope à sonde Kelvin en mode Lift.

En reprenant l'idée de la sonde capacitive de Kelvin que nous avons présentée précédemment, la force électrostatique a pour expression F_{elec} [61] :

Equation II.26
$$F_{elec} = \frac{1}{2} \Delta V^2 \frac{dc}{dz}$$

ΔV étant la différence de potentiel entre V_{CPD} et le potentiel appliqué à la pointe $V_{pointe} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)$.

Equation II.27
$$\Delta V = V_{pointe} \pm V_{CPD} = (V_{dc} \pm V_{CPD}) + V_{ac} \sin(\omega t)$$

Il en découle l'expression de la force électrostatique suivante :

Equation II.28
$$F_{elec} = -\frac{1}{2} \frac{dc}{dz} [(V_{dc} \pm V_{CPD}) + V_{ac} \sin(\omega t)]^2$$

L'équation II.28 peut être vue comme la somme de trois contributions :
 $F_{elec} = F_{dc} + F(\omega) + F(2\omega)$ dont l'expression de chaque terme est :

$$\text{Equation II.29} \quad F_{dc} = -\frac{dc}{dz} \left[\frac{1}{2} (V_{dc} \pm V_{CPD})^2 \right]$$

$$\text{Equation II.30} \quad F(\omega) = -\frac{dc}{dz} (V_{dc} \pm V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega t)$$

$$\text{Equation II.31} \quad F(2\omega) = \frac{dc}{dz} \frac{1}{4} V_{ac}^2 [\cos(2\omega t) - 1]$$

F_{dc} engendre une déflexion statique du micro-levier. $F(\omega)$, qui est principalement responsable des oscillations de micro-levier, est utilisée pour déterminer V_{CPD} . Enfin $F(2\omega)$ est une composante purement capacitive [62]. Les deux premières composantes, qui dépendent de la différence de potentiel de contact, permettent l'obtention de la cartographie du potentiel de surface.

Le comportement semi-conducteur des couches d'oxydes formées sur les aciers inoxydables austénitiques [18, 64, 65] et sur les aciers à base de nickel (INCONNEL 600) [66] est maintenant admis. Hudlet et al [63] ont étudié la force électrostatique dans le cas d'une pointe et d'une surface métallique et également dans le cas d'une pointe métallique et d'une surface semi-conductrice. Dans ce derniers cas de figure, l'expression de la composante $F(\omega)$ devient [61] :

$$\text{Equation 2.32} \quad F(\omega) = -\frac{Q_s}{\epsilon_0} \frac{C_l C_D}{C_l + C_D} V_{ac} \sin(\omega t)$$

Où Q_s est la charge totale à proximité de la surface semi-conductrice, C_l est la capacité associée au condensateur que forme la pointe et la surface et C_D la capacité de l'échantillon semi-conducteur.

1.2.3 Cartographie du potentiel de surface

L'excitation du micro-levier par une différence de potentiel ΔV (Cf équation II.27) engendre des oscillations supplémentaires qui vont se superposer aux oscillations dues aux forces électrostatiques. L'utilisation d'un amplificateur lock-in va permettre d'extraire du signal total (le signal de l'oscillation) la composante $F(\omega)$ et ainsi de déterminer V_{CPD} . Pour cela, au moyen d'une boucle d'asservissement, la composante du potentiel continue appliqué

par le lock-in, V_{dc} va être modulée de telle sorte que le potentiel de contact V_{CPD} soit compensé. Ce qui aura pour conséquence l'annulation de $F(\omega)$. Par la suite, l'acquisition de V_{dc} pour chaque point de la surface de l'échantillon permet de construire une cartographie du potentiel de surface de l'ensemble de la surface balayée.

Dans ce travail de thèse, l'objectif principale n'est pas d'obtenir des mesures absolues des travaux de sortie ou bien de différence de potentiel de Volta. Nous souhaitons essentiellement observer les modifications qui peuvent survenir sur les cartographies de potentiel (figure II.11) en fonction de paramètres extérieurs de traitement de surface comme temps d'immersion ou des pressions partielles d'oxygène.

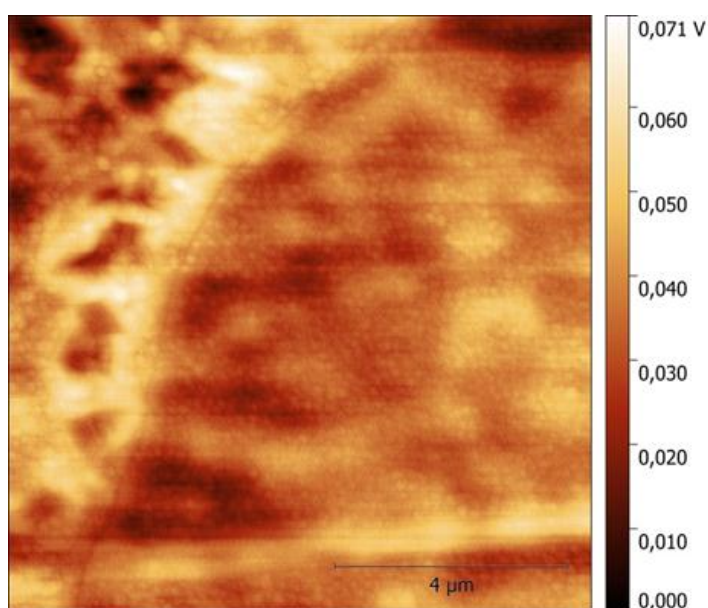


Figure II.11 : Cartographie du potentiel de surface d'un AISI 304 oxydé à 700 torr.

1.3 Description du microscope en champ proche (MultiModeV SPM de VEECO)

Les images AFM et SKPFM ont été effectuées à l'air, avec un microscope commercialisé par Brucker (Ex.VEECO), le MultiMode Nanoscope V de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Université de Haute Alsace). Ce microscope nous permet, notamment, de mesurer la topographie de surface ainsi que la distribution du potentiel de surface simultanément, ligne par ligne. Pour les mesures SKPFM, nous avons utilisé des pointes en silicium recouvertes avec du Pt-Ir (pour assurer la conductivité électrique). Une

description détaillée des conditions expérimentales et des précautions à prendre pour utiliser le mode SKPFM –qui permet de mesurer la différence de potentiel Volta- est disponible dans la section expérimentale des travaux publiés par J. L. Bubendorff et al. [18]. La tension alternative appliquée est comprise entre 6 et 8 V ; nous avons choisi une distance pointe/échantillon -pour les mesures de potentiel- comprise entre 50 et 90 nm et ce, afin d'éviter que les caractéristiques topographiques influencent la cartographie de potentiel.

La partie de l'instrument (MultiMode V) dans laquelle se trouve l'échantillon s'appelle la tête du microscope (figure II.12), elle est composée de :

- Un scanner (tube piézoélectrique) sur lequel on fixe l'échantillon, il permet d'effectuer un balayage de l'échantillon sous la pointe de ($13,5\ \mu\text{m} \times 13,5\ \mu\text{m}$) sur le plan (xoy) et de $3,8\ \mu\text{m}$ dans la direction verticale z. Pour obtenir une image de qualité (bonne résolution), nous devons sélectionner une vitesse de balayage de l'ordre de 2 Hz. Cependant le scanner du MultiMode V permet de réaliser des balayages jusqu'à 40 Hz.
- La pointe AFM est fixée sur le porte micro-levier qui se trouve au-dessus de l'échantillon. Les déflexions de la pointe sont détectées grâce au laser qui est réfléchi sur une photodiode quatre quadrants (voir partie 1.1.1.1 de ce chapitre). Le positionnement du spot sur la pointe s'effectue grâce à des vises de réglage (voir figure II.12).

Comme nous pouvons le voir sur la figure II. 12, la configuration de cet appareil ne permet pas d'observer des échantillons volumineux. En effet, les échantillons ne doivent pas excéder une surface de $3\ \text{cm}^2$ et quelques millimètres de hauteurs.

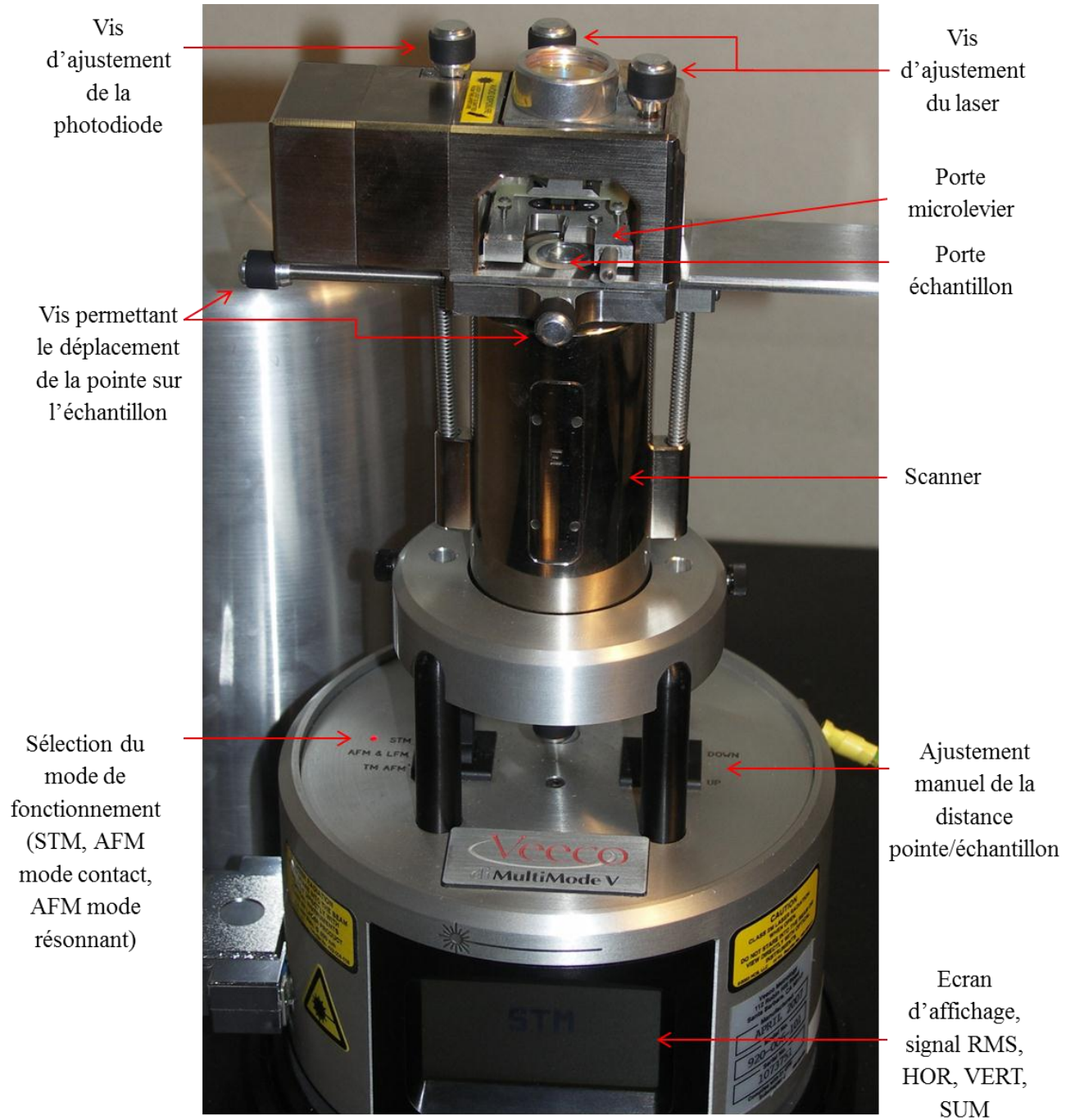


Figure II.12 : Le microscope en champ proche MultiMode V

2) Méthodes électrochimiques

Les mécanismes de corrosion et de passivation sont des phénomènes qui se déroulent spontanément dans la nature. L'utilisation des techniques électrochimiques se sont révélées très efficaces pour appréhender les processus qui se déroulent à la surface des matériaux. En effet, l'électrochimie permet non seulement de reproduire fidèlement en laboratoire les conditions réelles d'utilisation, mais aussi d'étudier les phénomènes pendant qu'ils se produisent. Les méthodes électrochimiques sont généralement classées en deux groupes : les méthodes stationnaires qui permettent d'étudier les systèmes se trouvant dans un état de quasi-équilibre thermodynamique [67] et les méthodes transitoires (non stationnaires) qui permettent notamment de différencier les différents phénomènes grâce à leur cinétique.

Nous décrirons ici uniquement les techniques que nous avons utilisées : la chronopotentiométrie pour les méthodes stationnaires et la voltamétrie et la spectroscopie d'impédance pour les méthodes transitoires.

2.1 Chronopotentiométrie : Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, lorsque l'on introduit une électrode métallique dans un électrolyte une différence de potentiel apparaît entre les deux milieux. L'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel stationnaire ou potentiel de corrosion notés respectivement E_{st} et E_{cor} .

La chronopotentiométrie consiste à suivre l'évolution de l'OCP du système au cours du temps. Cette technique, qui est relativement simple, permet d'extraire des informations importantes sur les processus se déroulant à la surface de l'électrode de travail dans le bain étudié. Elle permet notamment de déterminer la durée nécessaire pour que l'électrode se passive (état stationnaire) ainsi que son potentiel de corrosion E_{cor} , qui correspond au potentiel libre atteint dans un électrolyte donné, au bout d'un temps d'attente infini.

2.2 Voltampérométrie ou voltammétrie (courbe courant-potentiel)

La voltammétrie est une technique qui consiste à imposer une variation de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence puis à mesurer l'évolution de la densité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Deux modes de fonctionnement en voltammétrie sont à distinguer : la voltammétrie cyclique et la voltammétrie linéaire (simple). La voltammétrie cyclique qui a été utilisée dans ce travail de thèse est une des méthodes les plus utilisées pour former et caractériser les films passifs. Elle consiste à faire varier le

potentiel dans un sens (cathodique) puis dans l'autre (anodique) et de mesurer la densité du courant. Les données des mesures sont représentées dans un voltamogramme (figure II. 12).

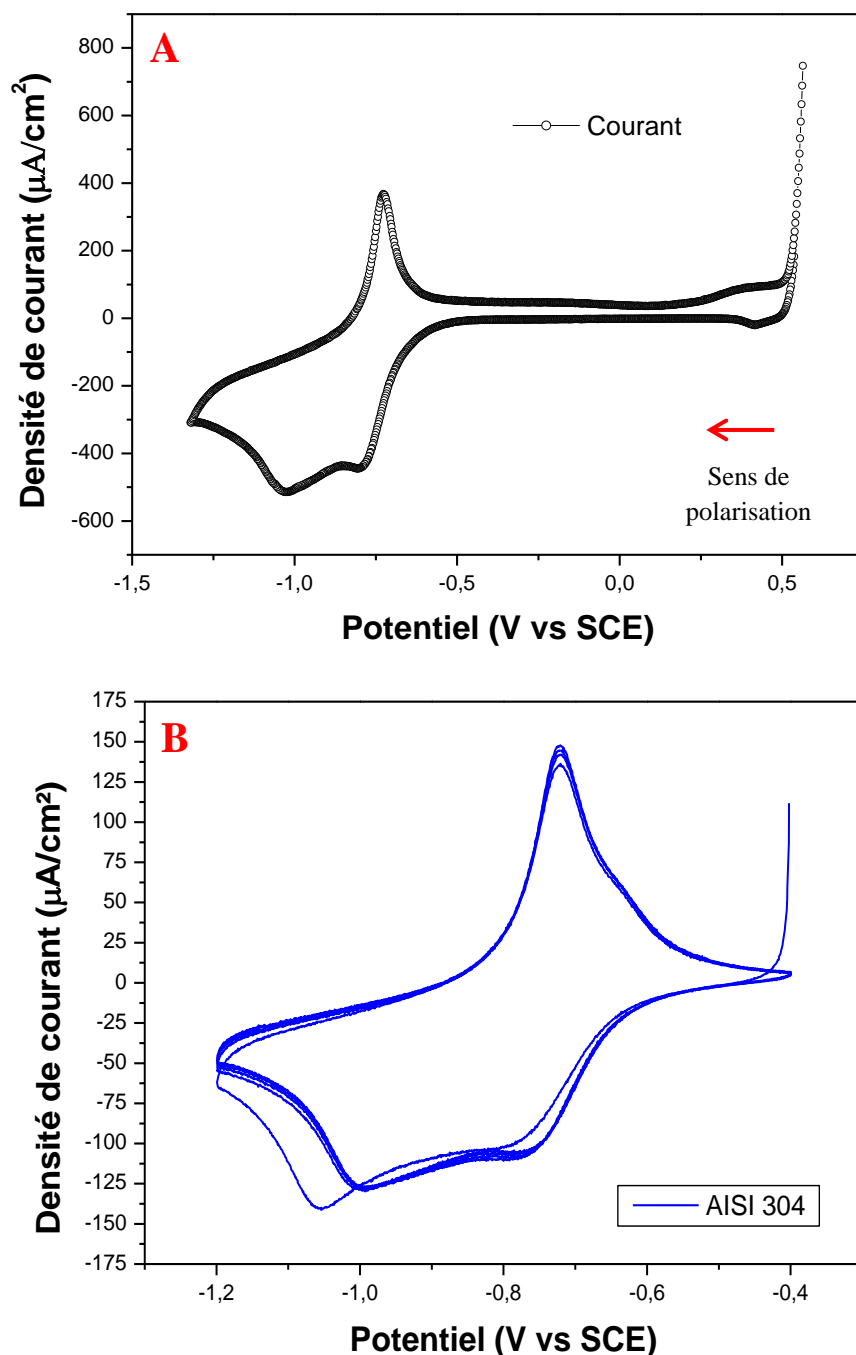


Figure II.12 : Exemple de voltamogramme. Formation de film passif sur AISI 304 en milieu alcalin. (A) un seul cycle, (B) multi-cycles.

Sur la figure II.12.A, on observe une forte augmentation de la densité de courant (pic d'oxydation) au environ de -0,8 V/SCE suivi d'une diminution brutale. Ceci s'explique par la formation d'un film passif qui inhibe le mouvement des ions du métal vers la solution et vice versa.

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique contrairement à d'autres techniques transitoires est non destructive : elle permet l'identification des phénomènes réactionnels en différenciant leur temps de relaxation. La SIE est l'un des outils les plus prisées pour les études de corrosion des métaux simples comme le fer [68], des alliages tels que les bronzes [69-71], les aciers inoxydables [72-79] et les alliages à bases de nickel [80-85].

2.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à la suite d'une perturbation sinusoïdale qui lui est imposée. En mode potentiostatique, une tension sinusoïdale de faible amplitude est imposée à l'électrode de potentiel E_0 : le potentiel de l'électrode s'écrit alors : $E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$.

La réponse du système induit un courant I : $I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$, où $|\Delta E|$ et $|\Delta I|$ sont les amplitudes des signaux, E_0 (ou E_{cor}) et I_0 sont les composantes stationnaires, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du signal avec f sa fréquence et φ est l'angle de déphasage entre la tension appliquée et le courant.

En mode galvanostatique, c'est un courant qui est imposé et un potentiel qui est mesuré. A partir des grandeurs que sont le potentiel et le courant, nous déterminons l'impédance Z qui est fonction de ω et dont l'expression est :

Equation II.33
$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = |Z| \exp(j\varphi)$$

Comme tout nombre complexe, l'impédance $Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega)$ est caractérisée par son module $|Z| = \sqrt{(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)}$ et par sa phase (argument) $\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$, Z_{re} étant la partie réelle de $Z(\omega)$, Z_{im} , sa partie imaginaire, et $j = \sqrt{-1}$ ou $j^2 = -1$.

Les systèmes électrochimiques sont sujets en générale à des processus de transport de matières et à diverses réactions électrochimiques. Ces processus sont liés et l'on dit qu'il y'a un couplage entre eux. C'est pourquoi les comportements électrochimiques sont relativement complexes car ils ne sont ni stable ni linéaire. Cependant un système non linéaire peut être décomposé en ensemble de termes linéaires. Comme le montre la figure II. 13, il est possible sur une courbe de courant-potentiel non linéaire, de définir un domaine de linéarité autour de

E_0 et de I_0 . Pour cela il faut qu'expérimentalement le signal sinusoïdal appliquée soit de faible amplitude de telle sorte à se trouver dans le domaine de linéarité de la courbe courant-tension comme le montre la figure II.13.

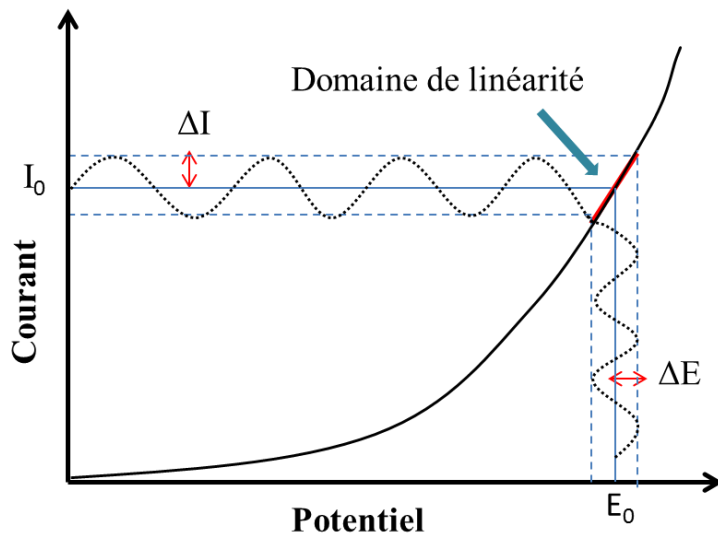


Figure II.13 : Schéma représentant le domaine d'application de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

2.3.2 Description du film passif en termes d'impédances [86]

Il faut distinguer dans les mécanismes de passivation les processus qui ont lieu dans le film (phénomène de transport), de ceux qui se déroulent à l'interface film/solution (échanges d'ions et possibilité de transfert dans la solution) [86]. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, le mouvement des charges dans le film se fait grâce à la présence en son sein d'un gradient de potentiel. C'est pourquoi les phénomènes de transport par diffusion doivent être pris en compte.

Dans un ouvrage intitulé « *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* » Evgenij Barsoukov et J. Ross Macdonald [86] se proposent de faire la synthèse des travaux qui ont permis d'aboutir à l'expression de l'impédance totale d'un système métal/film/solution. Pour cela, ils s'appuient essentiellement sur les travaux d'Armstrong et Edmondson [87] et de ceux de Chao et al [88, 89].

L'impédance totale Z_T d'un système peut être décrite comme étant la somme des contributions en impédance de chacune des interfaces constituant le système :

Equation II.34
$$Z_T = Z_{m/f} + Z_f + Z_{f/s}$$

Où $Z_{m/f}$, Z_f et $Z_{f/s}$ représente respectivement l'impédance de l'interface métal/film, du film et de l'interface film/solution.

A) Contribution de l'impédance de l'interface métal/film [86, 87].

Armstrong et Edmondson ont proposé un modèle pour la description de l'impédance $Z_{m/f}$ de l'interface métal/film. Ils l'assimilent à une capacité C montée en parallèle avec une résistance de transfert d'électrons R_e et une résistance de transfert de cations R_c . L'expression de l'impédance de l'interface métal/film s'écrit alors :

$$\text{Equation II.35} \quad Z_{m/f} = \frac{R_e R_c (R_e + R_c)}{(R_e + R_c)^2 + \omega^2 C^2 R_e^2 R_c^2} - j \frac{\omega^2 C R_e^2 R_c^2}{(R_e + R_c)^2 + \omega^2 C^2 R_e^2 R_c^2}$$

Si l'on suppose que la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des cations, alors la résistance au mouvement des électrons est très petite par rapport à celle des cations ($R_e \ll R_c$). L'équation II.35 devient :

$$\text{Equation 2.36} \quad Z_{m/f} = \frac{R_e}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} - j \frac{\omega C R_e^2}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2}$$

B) Contribution de l'impédance du film [86, 87]

En se basant sur les hypothèses de leur modèle des défauts ponctuels [89, 90] qui a permis de décrire la formation des films passifs, C. Y. Chao, L. F. Lin, et D. D. Macdonald, ont proposé une description plus détaillée de l'impédance du film que celle de Armstrong et Edmondson [86, 87]. Ils suggèrent que le courant global à travers le film est la somme des différents courants induits par les mouvements des charges de différentes natures :

$$\text{Equation II.37} \quad I_f = I_e + I_h + I_c + I_a$$

I_f est la somme de quatre composantes : un courant électronique I_e dû au transport des électrons, un courant électronique I_h dû au transport des trous, un courant ionique dû au transport des anions I_a et un courant ionique dû au transport des cations I_c . L'équation II.37 montre que le transport des espèces chargées se fait indépendamment des uns des autres. C'est pourquoi la détermination de l'impédance de chaque espèce permettra de déterminer l'impédance totale du film.

Le transport des électrons dans le film est semblable à celui dans les métaux : le film se comporte comme une résistance pure donc $Z_e = R_e$. Il en est de même pour les trous donc $Z_h = R_h$.

Le transport ionique à travers le film est un facteur important dans la cinétique des réactions électrochimiques aux interfaces. La concentration des anions et des cations dans le film va dépendre de la différence de potentiel entre l'interface métal/film et l'interface film/solution. Chao et al. [88, 89] ont déterminé les concentrations aux interfaces à l'aide des équations ci-dessous :

$$\text{Equation II.38} \quad C_a(m/f) = [C_a(m/f)]_{dc} \frac{2F(1-\alpha)}{RT} V_{ac}$$

$$\text{Equation II.39} \quad C_c(m/f) = [C_c(m/f)]_{dc} \frac{\chi F(\alpha-1)}{RT} V_{ac}$$

$$\text{Equation II.40} \quad C_a(f/s) = [C_a(f/s)]_{dc} \frac{2F\alpha}{RT} V_{ac}$$

$$\text{Equation II.41} \quad C_c(f/s) = [C_c(f/s)]_{dc} \frac{2F\alpha}{RT} V_{ac}$$

Avec F : constante de Faraday ; α : la polarisabilité ; χ : charge des cations, RT : énergie thermique molaire, V_{ac} : tension sinusoïdale appliquée.

L'équation II.42 donne l'expression de l'impédance anionique suivante :

$$\text{Equation II.42} \quad Z_a = \sigma_a \omega^{-1/2} - j \sigma_a \omega^{-1/2}$$

$$\text{Avec } \sigma_a = \frac{RT}{F^2 \sqrt{32D}} \{ [C_a(m/f)]_{dc} (1-\alpha) \}$$

L'équation II.43 donne l'expression de l'impédance cationique :

$$\text{Equation II.43} \quad Z_c = \sigma_c \omega^{-1/2} - j \sigma_c \omega^{-1/2}$$

$$\text{Avec } \sigma_c = \frac{RT}{F^2 \sqrt{2x^4 D}} \{ (\alpha-1) [C_c(m/f)]_{dc} \}$$

L'équation II.43 de l'impédance des cations ainsi que l'équation II.42 de l'impédance des anions ont la forme de l'impédance de Warburg appelé aussi impédance de diffusion qui traduit un transport de charge par diffusion.

Il en découle que l'impédance globale du film vaut alors :

$$\text{Equation 2.44} \quad Z_f = \left[\frac{1}{Z} + \omega^{1/2} (1-j)(\sigma_m + \sigma_o) \right]^{-1}$$

$$\text{Avec } \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_e} + \frac{1}{Z_h}$$

C) Contribution de l'interface film/solution [86, 87]

La description de cette interface prend essentiellement en compte les échanges d'ions à l'interface. L'impédance de cette interface est donnée par Armstrong et Edmondson :

$$\text{Equation II.45} \quad Z_{f/s} = \frac{1}{Y_{f/s} + j\omega C_{dl}}$$

$$Y_{f/s} = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{R_{01}} \cdot \frac{k}{k + j\omega} + \frac{1}{R_{\infty 2}} \cdot \frac{j\omega}{k + j\omega}$$

Avec $k = \frac{1}{\tau}$, τ étant le temps de relaxation, $R_{\infty 1}$ et $R_{\infty 2}$ étant les résistances de transfert de charge, R_{01} la résistance à fréquence nulle et C_{dl} la capacité de la double couche.

L'expression de l'impédance totale du système considéré est alors :

$$\text{Equation 2.46} \quad Z_t = R_e + W + \frac{X}{X^2 + Y^2} - j(W + \frac{Y}{X^2 + Y^2})$$

Où W, X, Y ont pour expression :

$$X = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{k^2 + \omega^2} \cdot \left(\frac{\omega^2}{R_{\infty 2}} + \frac{k^2}{R_{01}} \right) ; \quad Y = \frac{\omega k}{k^2 + \omega^2} \left(\frac{1}{R_{\infty 2}} - \frac{1}{R_{01}} \right) + \omega C_{dl} \text{ et}$$

$$W = \frac{\sigma_m \sigma_o \omega^{-1/2}}{\sigma_m + \sigma_o}$$

Au vu du grand nombre de paramètre qui figure dans l'équation de l'impédance Z_t , il semble très compliqué d'utiliser cette expression sans négliger un certain nombre de membres de cette équation si nous voulons exploiter des données expérimentales..

2.3.3 Exploitation des résultats de SIE

A) Représentation des données expérimentales

En général, les données expérimentales des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont exploitées en utilisant les représentations de Nyquist (diagramme de Nyquist) et de Bode (diagramme de Bode) :

- Le diagramme de Nyquist est une représentation de l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{im}$ en fonction de sa partie réelle Z_{re} .
- Le diagramme de Bode est une représentation du module $|Z|$ et de l'angle de déphasage φ en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux représentations différentes sont complémentaires : elles permettent de visualiser différemment les mêmes résultats et donc d'en extraire des informations complémentaires du système électrochimique considéré. Ainsi, le diagramme de Bode permet d'avoir une vision globale des différents phénomènes se produisant sur l'ensemble de la gamme de fréquence. Les amorces de boucles, les boucles et les droites qui sont observés sur le diagramme de Nyquist permettent l'identification des différents phénomènes se produisant à la surface de l'électrode.

Très souvent, dans les études de corrosion, les processus observés sur les diagrammes de Nyquist sont mal découplés ce qui ne facilite pas l'identification de chaque phénomène d'électrodes et sa contribution à l'impédance globale. Il s'avère alors nécessaire d'utiliser un Circuit Electrique Equivalent (CEE) permettant de mieux simuler le système électrochimique. Cependant, le circuit électrique équivalent n'est pas un modèle mais une analogie comme le stipule Macdonald [91] puisque les mêmes données expérimentales peuvent être simulées par différents circuits équivalents. Autrement dit, plusieurs circuits peuvent ajuster les mêmes données expérimentales. C'est pourquoi le choix du circuit peut s'avérer complexe car il se peut que notre choix ne reflète pas la réalité physique du système. Il faut donc faire très attention lors de ce choix.

B) Interprétations des diagrammes de Nyquist et de Bode

L'interprétation des diagrammes va permet d'identifier les différents processus (double couche électrique, adsorption, réactions d'oxydo-réduction....) se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, chacun de ces phénomènes étant assimilés à des composants du circuit électrique équivalent. L'expression de l'impédance totale du circuit va permettre d'ajuster les diagrammes expérimentaux et ainsi d'en extraire les grandeurs caractéristiques de notre système.

L'une des façons les plus simples de simuler une électrode plongée dans un électrolyte est d'utiliser le circuit électrique équivalent de la figure II.14.B. Ce circuit contient :

- Une capacité de double couche C_{dl} .
- Une résistance de transfert de charge R_{ct} .
- Une résistance de l'électrolyte R_s .

Ce circuit met en évidence la présence d'un courant capacitif lié à la présence de la capacité de la double couche C_{dl} (phénomène non faradique) et d'un courant faradique (réaction d'oxydation et de réduction) qui traverse la résistance de transfert de charges R_{ct} .

Cependant, dans les problématiques d'étude de la passivation des alliages inoxydables, ce circuit équivalent est insuffisant pour décrire les mécanismes qui sont en jeu. En effet, la cinétique des réactions d'oxydo-réduction est contrôlée par le transport de matière (contrôle par la diffusion) : il faut donc rajouter, en série avec la résistance de transfert de charge R_{ct} , une impédance de diffusion appelée impédance de Warburg (figure II.14.D). Dans le cas où le transport de matière se fait dans une couche de diffusion d'épaisseur infinie, l'expression de l'impédance de Warburg s'écrit [92, 93]:

$$\text{Equation 2.47} \quad Z_w(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

$$\text{Avec } \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu, F la constante de Faraday, C_{red} et C_{ox} les concentrations des espèces du couple d'oxydo-réduction et enfin D_{red} et D_{ox} les coefficients de diffusion des espèces ioniques redox dans la solution aqueuse.

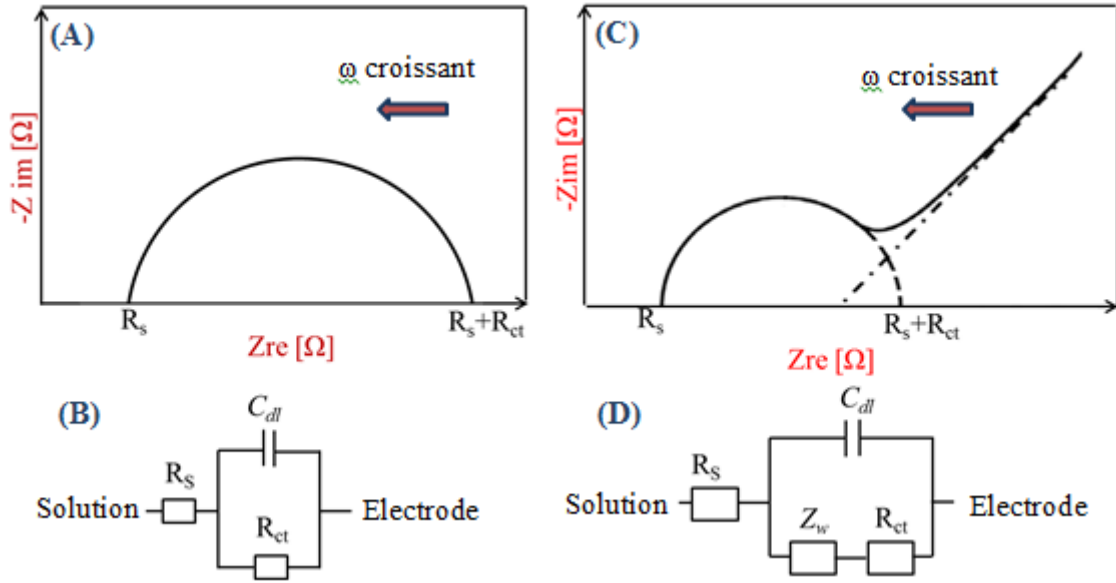


Figure II.14 : A et C Diagramme de Nyquist des impédances des circuits B et D.

La figure II.14.A. représente le diagramme de Nyquist de l'impédance du circuit B. Sur le spectre de Nyquist (figure II.14.D) du circuit de Randles (figure II.14.D), on observe, dans la gamme des hautes et moyennes fréquences, une boucle capacitive (demi-cercle) liée au transfert de charges (comme pour le CEE de la figure II.14.B) et, dans les basses fréquences, une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses (Z_{re}) qui correspond au processus de diffusion des espèces. L'impédance totale du circuit de Randles $Z(\omega)$ (figure II.14.D) a pour expression :

$$\text{Equation II.48} \quad Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{(1-i)\sigma}{\sqrt{\omega}}}} = \frac{-i((1-i)\sigma + R_{ct}\sqrt{\omega})}{-i\sqrt{\omega} + (1-i)\sigma\omega C_{dl} + \omega^{3/2}R_{ct}C_{dl}}$$

$$\text{Equation II.49} \quad \text{Re } Z(\omega) = \frac{\sigma + R_{ct}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\omega}(1 + 2\sigma C_{dl}\sqrt{\omega} + 2\sigma^2\omega C_{dl}^2 + 2\sigma\omega^{2/3}C_{dl}^2R_{ct} + \omega^2C_{dl}^2R_{ct}^2)}$$

$$\text{Equation II.50} \quad \text{Im } Z(\omega) = \frac{-\sigma - 2\sigma^2\sqrt{\omega}C_{dl} - 2\sigma\omega C_{dl}R_{ct} - \omega^{3/2}C_{dl}R_{ct}^2}{\sqrt{\omega}(1 + 2\sigma C_{dl}\sqrt{\omega} + 2\sigma^2\omega C_{dl}^2 + 2\sigma\omega^{2/3}C_{dl}^2R_{ct} + \omega^2C_{dl}^2R_{ct}^2)}$$

Du fait de la diversité et de la complexité des systèmes électrochimiques, il existe dans littérature de nombreux circuits électriques équivalents. La façon dont sont connectés (en série ou en parallèle) les composants ainsi que leur position dans le circuit est très importante pour la détermination de l'impédance globale du circuit. Lorsque les phénomènes se déroulent simultanément, les composants du circuit les représentants sont placés en parallèle et, lorsqu'ils se déroulent successivement, ils sont placés en séries. Nous discuterons plus longuement de nos choix dans le chapitre III.

2.4 Dispositif expérimental électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat commercialisé par Princeton Applied Research (VersaStat 4) (figure II.15). La cellule électrochimique utilisée est munie de trois électrodes : une électrode de référence en calomel saturé (SCE), une contre électrode en platine et, enfin l'électrode de travail constituée à partir de chaque alliage étudié (AISI 304, AISI 316 et Inconel 600)

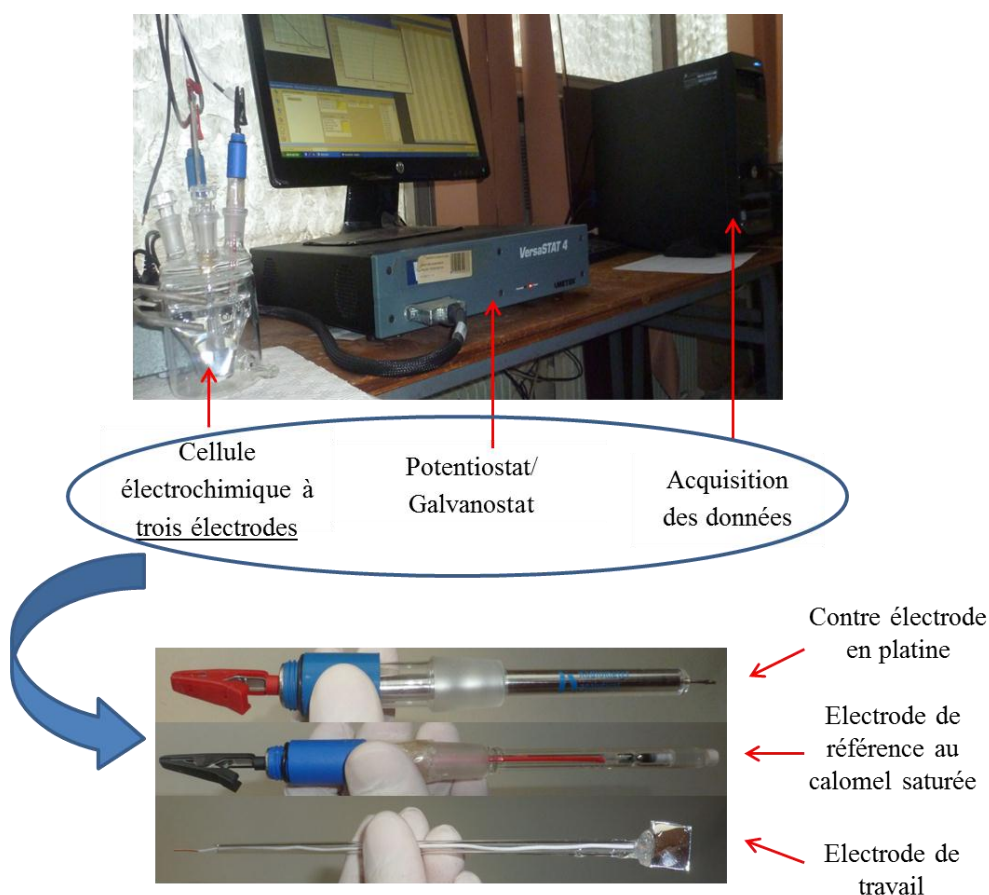


Figure II. 15 : Schéma représentatif du montage à trois électrodes utilisé lors des différentes mesures électrochimiques

Le protocole expérimental d'élaboration des électrodes de travail sera décrit dans le chapitre III. Toutes les mesures électrochimiques (mesure de potentiel à circuit ouvert, voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance) ont été réalisées dans une solution alcaline de 0.1 M de NaOH à pH=13 et à température ambiante. Les échantillons n'ont subi aucun prétraitement électrochimique pour ne pas perturber la surface des alliages ; l'objectif principal de notre travail étant d'étudier les phénomènes qui se déroulent naturellement (alliages enrobés dans du béton).

2.5 Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de répondre aux objectifs qui ont été fixés dans la synthèse du chapitre de « l'état de l'art ». Les principes physiques ainsi que le fonctionnement de ces techniques ont été expliqués en mettant particulièrement l'accent sur la microscopie en champ proche ainsi que sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Références du chapitre II

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Physical Review Letters*, 49 (1982) 57.
- [2] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930-933.
- [3] S. I. Kitamura and M. Iwatsuki. *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 3154-3156.
- [4] S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki, C.B. Mooney, *Applied Surface Science*, 157 (2000) 222–227.
- [5] M. Ohta, T. Konishi, Y. Sugawara, S. Morita, M. Suzuki and Y. Enomoto, *Journal of Applied Physics*, 32 (1993) 2980-2982.
- [6] F.A. Martin, C. Bataillon, J. Cousty, *Corrosion Science*, 50 (2008) 84–92.
- [7] L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 768–780.
- [8] X. F. Yang, and J. E. Castle, *Surface and interface analysis*. 33 (2002) 894–899.
- [9] A. Kretaa, M. Rodoseka, L. S. Perse, B. Orel, M. Gaberscek, A. S. Vuk., *Corrosion Science*, 104 (2016) 290–309.
- [10] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, A. Glidleand, K.S. Ryder. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4214–4221.
- [11] L.Q. Guo, M.C. Lin, L.J. Qiao, Alex A. Volinsky. *Corrosion Science* 78 (2014) 55–62.
- [12] M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, A. Olbrich, and B. Ebersberger, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 4181-4183.
- [13] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, *Reliability Physics Symposium Proceedings*, 1998. 36 th Annual. 1998 IEEE International, 1998, p. 163–168.
- [14] R. Arinero, W. Hourani, A. D. Touboul, B. Gautier, M. Ramonda, D. Albertini, L. Militaru, Y. Gonzalez-Velo, C. Guasch, and F. Saigné. *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 14304.
- [15] A. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Corrosion Science*, 47 (2005) 869–881.

- [16] T. H. Musterz and A. E. Hughes, Journal of The Electrochemical Society, 153 (2006) 474-485.
- [17] P. Schumtz, G. S. Frankel, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2295-2306.
- [18] B. Maachi, C. Pirri, A. Mehdaoui, N.E. Hakiki , J.L. Bubendorff, Corrosion Science, 53 (2011) 984–991.
- [19] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. Hansma, M. Longmire and J. Gurley, Journal of Applied Physics, 65 (1988) 164–167.
- [20] J. E. Lennard-Jones, Proceeding of the Physical Society, 43 (1931) 461.
- [21] <http://spiralconnect.univ-lyon1.fr/spiral-files/download?mode=inline&data=1664304>.
- [22] H-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Surface science reports. 59 (2005) 1-152.
- [23] B. Cappella, D. Dietler, Surface science reports, 34 (1999) 1–104.
- [24] Florian Mortreuil « Etude des mécanismes d’injection et de stockage de charges électriques dans un film mince diélectrique par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) » thèse de doctorat, université de Toulouse, novembre 2015.
- [25] Jérôme Polesel « Modélisations et Expérimentations en Microscopie à Force Atomique Dynamique en Ultra Vide » thèse de doctorat, université de Toulouse III, juin 2005.
- [26] H. C. Hamaker. Physica, 4 (1937) 1058-1072.
- [27] M. Saint-Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger, Journal of Applied Physics, 86 (1999) 5245-5248.
- [28] L. H. Pan, T. E. Sullivan, V. J. Peridier, Applied physics letters, 65 (1994) 2151-2153.
- [29] S. Belaidi, P. Girard, G. Leveque, Journal of applied physics, 81 (1997) 1023-1030.
- [30] E. Durand, Electrostatique, tome II, Problèmes généraux, Masson et Cie, 1966.
- [31] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, Applied physics letters, 53 (1988) 2717-2719.

- [32] N.A. Burnham, R. J. Colton, H. M. Pollock, Physical review letters, 69 (1992) 144-147.
- [33] A. Shadowitz, The Electromagnetic Field (McGraw-Hill, New York, 1975), p. 73.
- [34] Marie-Hélène Rouillat « Caractérisation par microscopie à force atomique d'une puce à ADN, de l'élaboration à l'hybridation » thèse de doctorat, l'école Centrale de Lyon, juillet 2004
- [35] Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, Applied Physics Letters, 52 (1988) 1103-1105.
- [36] H. Hertz, J. Reine Angew. Math. 92 (1882) 156.
- [37] L. Aigouy, Y. D. Wilde, C. Frétny « les nouvelles microscopies à la découverte du nanomonde » édition Belin, 2006.
- [38] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, Journal of Colloid and interface science, 53 (1975) 314-326.
- [39] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, Proceedings of the Royal Society A. 324 (1971) 301-303.
- [40] S. Sounilhac, E. Barthel, F. Creuzet, Journal of Applied Physics, 85 (1999) 222-227.
- [41] Y. Martin, C. Williams et H. K. Wickramasinghe, Journal of Applied Physics, 61(1987) 4723-4729.
- [42] Wael Hourani « Caractérisation des courants de fuite à l'échelle nanométrique dans les couches ultra-minces d'oxydes pour la microélectronique » thèse de doctorat, INSA Lyon, novembre 2011.
- [43] P. Gleyzes, P.K. Kuo, A. C. Boccara, Applied Physics Letters, 58 (1991) 2989-2991.
- [44] Loïc Lacroix « Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin(KFM) et des alliages modèles » thèse de doctorat, université de Toulouse, octobre 2008.
- [45] R. Garcia, A. S. Paulo, Physical Review B, 60 (1999) 4961.

- [46] L. Nony, R. Boisgard, J. P. Aimé, The Journal of chemical physics, 111 (1999) 1615-1627.
- [47] L. Wang, Surface Science. 429 (1999) 178-185.
- [48] M. Marth, D. Maier, J. Honerkamp, R. Brandsch, G. Bar, Journal of Applied Physics, 85 (1999) 7030-7036.
- [49] T. R. Rodriguez, R. Garcia, Applied Physics Letters, 80 (2002) 1646-1648.
- [50] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8 (1990) 3386-3396.
- [51] David Carriou « Etude dynamique et structurale de biomolécules par microscopie à force atomique HS-AFM. Application à une petite protéine de choc thermique sHsp » thèse de doctorat, université de Bourgogne, décembre 2012.
- [52] <http://microclub.ch/2009/10/28/microscope-a-force-atomique-par-sandor-kasas/>.
- [53] <https://www.letemps.ch/sciences/2016/06/02/deux-suissees-decrochent-prix-kavli-nanosciences>.
- [54] J. M. R. Weaver, D. W. Abraham, Journal of Vacuum Science & Technology B. 9 (1991) 1559-1561.
- [55] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe. Applied Physics Letters, 58 (1991) 2921-2923.
- [56] L. Kelvin, G. Fitzgerald, and W. Franci. Philosophical Magazine, 46(82), 1898.
- [57] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, Ultramicroscopy, 42 (1992) 268-273.
- [58] H. O. Jacobs, H. F. Knapp, S. Muller, A. Stemmer, Ultramicroscopy. 69 (1997) 39-49.
- [59] R. Mackel, H. Baumgartner, Review of scientific instruments, 64 (1993) 694-699.
- [60] W. A. Zisman, Review of Scientific Instruments, 3 (1932) 367-370.
- [61] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee, Surface Science Reports. 66 (2011) 1–27.

- [62] KALININ, Sergei V. et GRUVERMAN, Alexei. Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale. Springer Science & Business Media, 2007.
- [63] S. Hudlet, M. Saintjean, B. Roulet, J. Berger, C. Guthmann, Journal of applied physics, 77 (1995) 3308- 3314.
- [64] N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. D. C. Belo, Corrosion Science, 37 (1995) 1809-1822.
- [65] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 3821-3829.
- [66] M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, M. G. S. Ferreira, Electrochimica Acta. 44 (1999) 2473-2481.
- [67] W. B. Rossiter, F. J. Hamilton Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc, 1986, 904 p. ISBN: 0-471-08027-6 (vol. 2).
- [68] W. S. Li, J. L. Luo, International Journal of Electrochemical Science, 2 (2007) 627–665.
- [69] B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 1145-1151.
- [70] F. Ammeloot, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, Electrochimica Acta, 44 (1999) 2549-58.
- [71] Johanna Muller « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate » Université Paris Est – Créteil avril 2010.
- [72] L. Freire, M. J. Carmezima, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, Electrochimica Acta. 56 (2011) 5280–5289.
- [73] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, Electrochimica Acta, 55 (2010) 6174–6181.
- [74] L. Martinez, C. Gomez, F. J. Perez, Surface and Coatings Technology, 195 (2005) 70–80.

- [75] L. Li, C.F. Dong, K. Xiao, J.Z. Yao, X.G. Li, *Construction and Building Materials*, 68 (2014) 709–715.
- [76] Z. J. Zheng, Y. Gao, Y. Gui, M. Zhu, *J Solid State Electrochem*, (2014) 18 2201–2210.
- [77] V. D F. C. Lins, G. A. D. S. Gonçalves, T. P. Leao, R. B. Soares, C. G. F. Costa, A. K. D. N. Viana, *Materials Research*, 19 (2016) 333-338.
- [78] R. Jiang, Y. Wang, X. Wen, C. Chen, *Applied Surface Science*, 412 (2017) 214–222.
- [79] J. Chen, Q. Xiao, Z. Lu, X. Ru, H. Peng, Q. Xiong, H. Li, *Journal of Nuclear Materials*, 489 (2017) 137–149.
- [80] J. J. Park and S. I. Pyun, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2003) 380–388.
- [81] J. J. Park, S. I. Pyun and S. B. Lee, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 281–292.
- [82] J.L. Trinstancho-Reyes, M. Sanchez-Carrillo, R. Sandoval-Jabalera, V.M Orozco-Carmona, F. Almeraya-Calderon, J.G Chacon-Nava, JG Gonzalez-Rodriguez, A. Martínez-Villafane, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 419 – 431.
- [83] M. A. Amin, N. El-Bagoury, M. Saracoglu, M. Ramadan, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 5352–5374.
- [84] C.A. Huang, J.Y. Chen, S.W. Yang, *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (2017) 3503 –3515.
- [85] D. Karthik, S. Arul Xavier Stango, U. Vijayalakshmi, S. Swaroopa, *Surface and Coatings Technology*, 311 (2017) 46–54.
- [86] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, ouvrage « Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications » deuxième édition, Copyright © 2005 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.
- [87] R. D. Armstrong, and K. Edmondson, *Electrochimica Acta*, 18 (1973) 937-943.
- [88] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald. *Journal of the Electrochemical society*. 129 (1982) 1874-1879.
- [89] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 1187-1194.

- [90] C. Y .Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, Journal of The Electrochemical Society, 128 (1981) 1194-1198.
- [91] D.D. Macdonal, Electrochimica. Acta, 51 (2006) 1376-1388.
- [92] Jean-Baptiste Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu » Institut National Polytechnique Toulouse, mars 2007.
- [93] C. Gabrielli : Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Rapport technique 004/83, Solartron, 1998.
- [94] N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, N. Moulayat, J.L. Bubendorff, Applied Surface Science 436 (2018) 646–652.

Chapitre III

Comportement électrochimique des aciers inoxydables AISI 304, AISI 316 et de l'Inconel 600 en milieu alcalin

Introduction :

L'objectif de ce chapitre vise à améliorer nos connaissances sur le comportement électrochimiques des aciers inoxydables austénitiques (AISI 304, et AISI 316) et sur celui d'un super alliage à base de nickel (INCONEL 600) immergés dans une solution alcaline de NaOH à pH=13. Le choix de cet électrolyte est motivé par le fait qu'il constitue un environnement propice à la formation de films passifs (passivation) à la surface des aciers inoxydables austénitiques. De plus, le système que constituent les aciers inoxydables et cette solution nous permet de former et d'étudier avec fiabilité, dans des conditions proches de la réalité, les phénomènes de passivation qui se produisent à la surface de ces alliages lorsqu'ils sont enrobés dans du béton. C'est pourquoi, dans ce chapitre nous allons présenter :

- ✓ La formation de films générée par voltammétrie cyclique, c'est-à-dire avec application de potentiels extérieurs.
- ✓ La formation de films spontanée (naturelle), c'est-à-dire sans imposer de potentiel externe.

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE sera notamment utilisée pour étudier et comparer les films formés sur les aciers inoxydables et sur l'alliage à base de nickel. Toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potenstiotat commercialisé par Princeton Applied Research (versaStat 4). La cellule électrochimique utilisée est munie de trois électrodes : une électrode de référence (reference electrode) en calomel saturé SCE, une contre électrode (counter electrode) en platine et, enfin l'électrode de travail (working electrode) constituée à partir de chaque alliage étudié. Toutes les mesures ont été réalisées dans une solution alcaline de 0.1 M de NaOH à pH=13 et à température ambiante. Les échantillons n'ont subi aucun prétraitement électrochimique.

3.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont des aciers inoxydables (AISI 304 et AISI 316) et un alliage à base de nickel (INCONEL 600) commercialisé par GoodFellow ; dont leur composition chimique est indiquée dans le tableau I.1 et I.2 (chapitre I page 14 et 15). Les échantillons sont préalablement découpés en pièces de 1cm^2 , puis enrobés dans de la résine époxy pour, ensuite, être polis avec du papier abrasif de différentes granulométries (1000, 2400, 4000) et pour terminer avec de la pâte diamantée (3 puis 1 micron). La polisseuse utilisée (figure III.1) est commercialisée par PERSI ; elle permet de contrôler le temps de polissage (t en min), la vitesse de rotation (ω en rad/s), ainsi que la force d'appui (F en N) de l'échantillon sur le plateau de polissage ; ceci nous garantit une bonne reproductibilité des surfaces finales étudiées. Pour éliminer les résidus dus au polissage, les échantillons sont nettoyés au bain à ultrasons successivement à l'acétone, à éthanol puis à l'eau distillée et séchés à chaque fois sous flux d'azote.

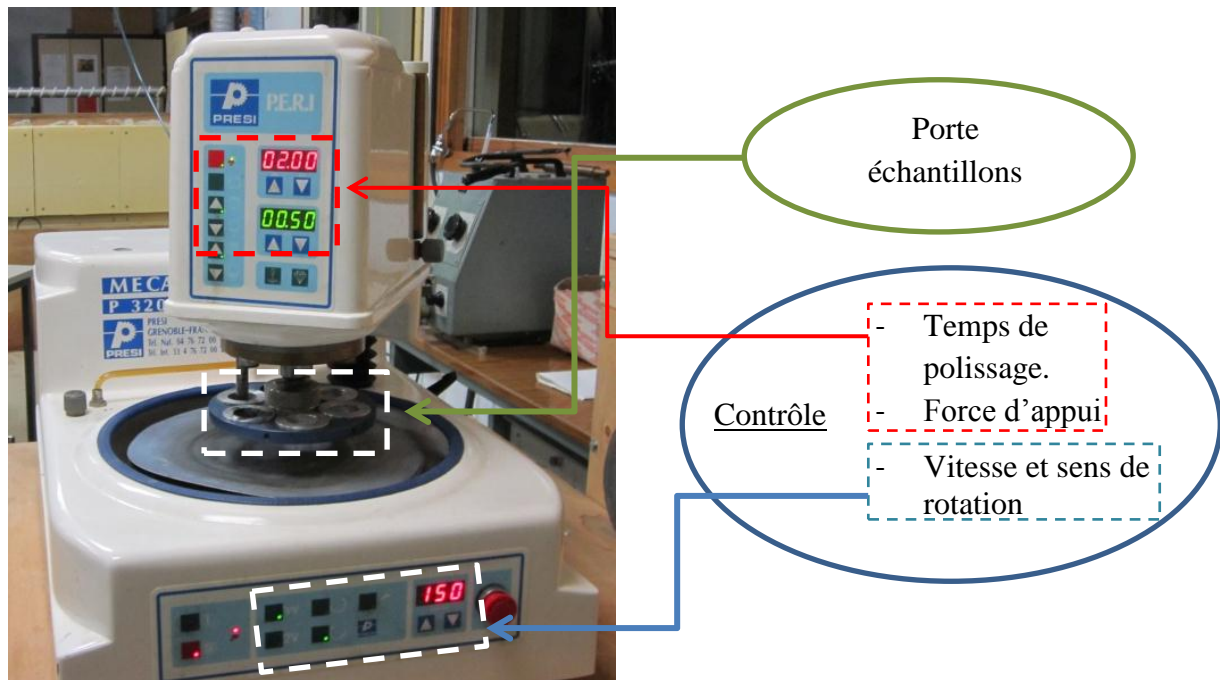


Figure III. 1 : Image représentant la polisseuse utilisée pour la préparation de la surface des substrats.

Après le polissage et le nettoyage des échantillons, nous avons contrôlé leur surface par microscopie AFM (figure III.2) et par microscopie optique (figure III. 3). A une échelle de $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ nous obtenons des surfaces parfaitement homogènes ayant de faibles rugosités : RMS: AISI 304 = 2.76 nm, AISI 316=3.1 nm, INCONEL 600 = 3.0 nm. A l'échelle micrométrique (image AFM) on peut observer des rayures de polissage parallèles.

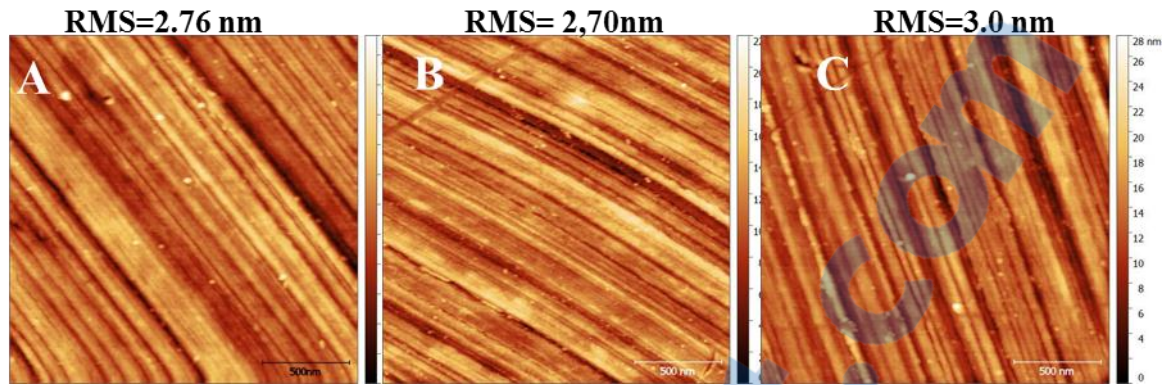


Figure III. 2 : Image AFM (2×2) μm des substrats après polissage : (A) AISI 304, (B) AISI 316 et (C) INCONEL 600

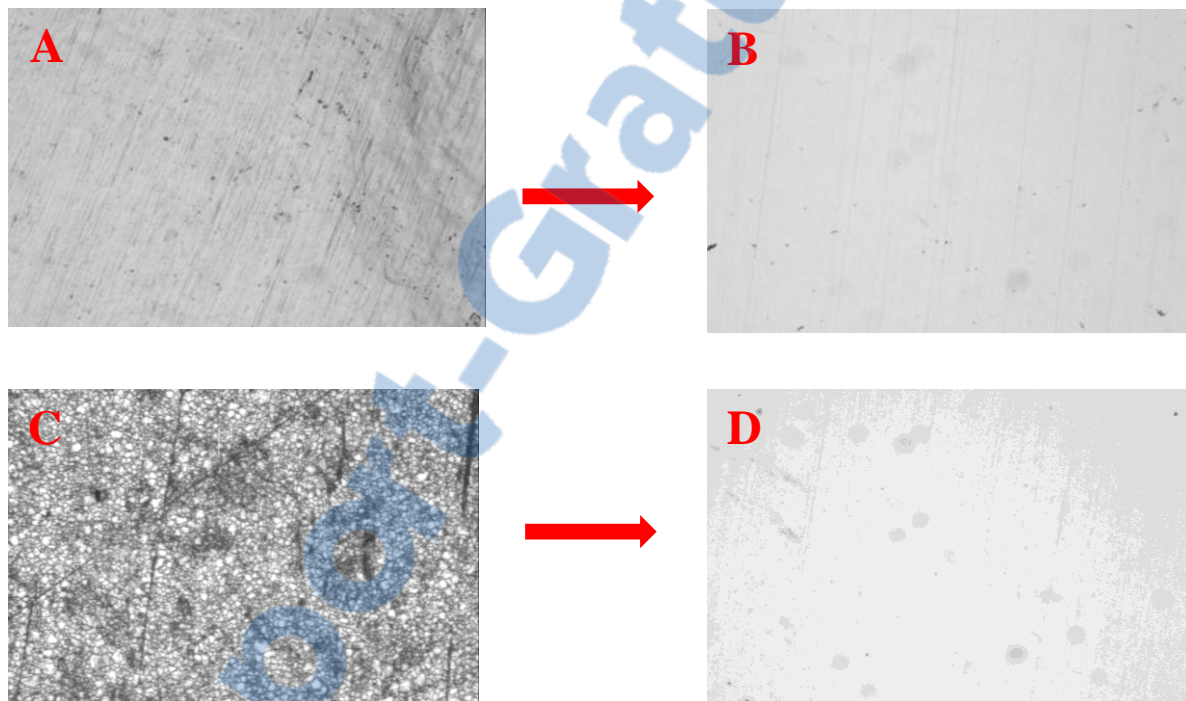


Figure III. 3 : Images obtenus par microscopie optique ($\times 160$) sur les substrats avant polissage (A) AISI 304, (C) AISI 316 et après polissage (B) AISI 304 et (D) AISI 316.

- Au microscope optique, nous constatons que quelque soit l'état de départ de la surface des substrats, après polissage nous obtenons un miroir « parfaitement » plan quelque soit le matériau employé, ce qui est le but du polissage.
- A l'échelle de l'AFM, le miroir est formé de rayures parallèles conduisant à une rugosité très faible ($\text{RMS} \approx 3 \text{ nm}$) et identique d'un substrat à l'autre.

Conclusion : l'état de surface du matériau de départ est parfaitement contrôlé à l'échelle nanométrique et ne dépend pas du matériau choisi (AISI 304, AISI 316 et INCONEL 600).

3.2 Films formés par voltammétrie cyclique.

3.2.1 Films formés sur les aciers inoxydables austénitiques (AISI 304 et AISI 316)

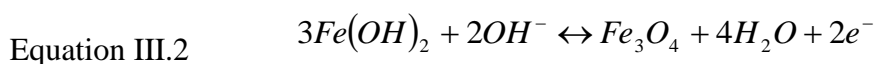
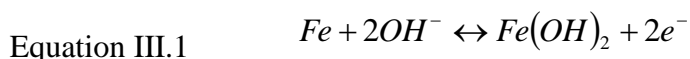
La voltammétrie est une technique qui est bien adaptée à l'étude de la passivation des métaux et des alliages métalliques. Elle permet, simultanément, de former des films épais et de les caractériser en identifiant l'ensemble des processus d'oxydo-réduction se déroulant à la surface de l'électrode de travail. C'est pourquoi, dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé cette technique pour étudier les aciers inoxydables AISI 304, AISI 316 et les superalliages à bases de nickels tels que l'Inconel 600 dans une solution alcaline de 0,1 M de NaOH à pH =13. L'ensemble des réactions d'oxydo-réduction qui se déroulent sur la surface des aciers inoxydables sont représentées sur les voltammogrammes de la figure III.4.

Les voltammogrammes obtenus pour les AISI 304 et AISI 316 (figure III.4) sont quasiment similaires et sont en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature [1-6]. Pour ces deux matériaux, on distingue clairement trois zones qui sont :

- La zone I, qui s'étend de (-1,4 à -0,56) V/SCE appelée zone de pré-passivité, est la région typique de l'activité du fer.
- La zone II qui s'étend de (-0,56 à 0) V/SCE est la région où un film passif stable recouvrant la surface des alliages est formé (passivation).
- La zone III qui s'étend de (0 à 0,5) V/SCE appelé zone de transpassivité, est la région où se produisent en général les processus d'oxydo-réduction des éléments d'alliages (Cr, Ni,...). C'est également dans cette zone que se produit la décomposition de l'eau provoquant un dégagement d'oxygène qui se traduit, sur les voltammogrammes par une forte augmentation de la densité de courant anodique.

3.2.1.1 Balayage dans le sens anodique

Dans la zone I d'activité du fer, nous observons la présence d'un pic d'oxydation (augmentation de la densité de courant) aux environs de -0,8 V/SCE qui correspond essentiellement à la formation de la magnétite Fe_3O_4 [1, 3, 7-8] comme le montrent les équations suivantes :



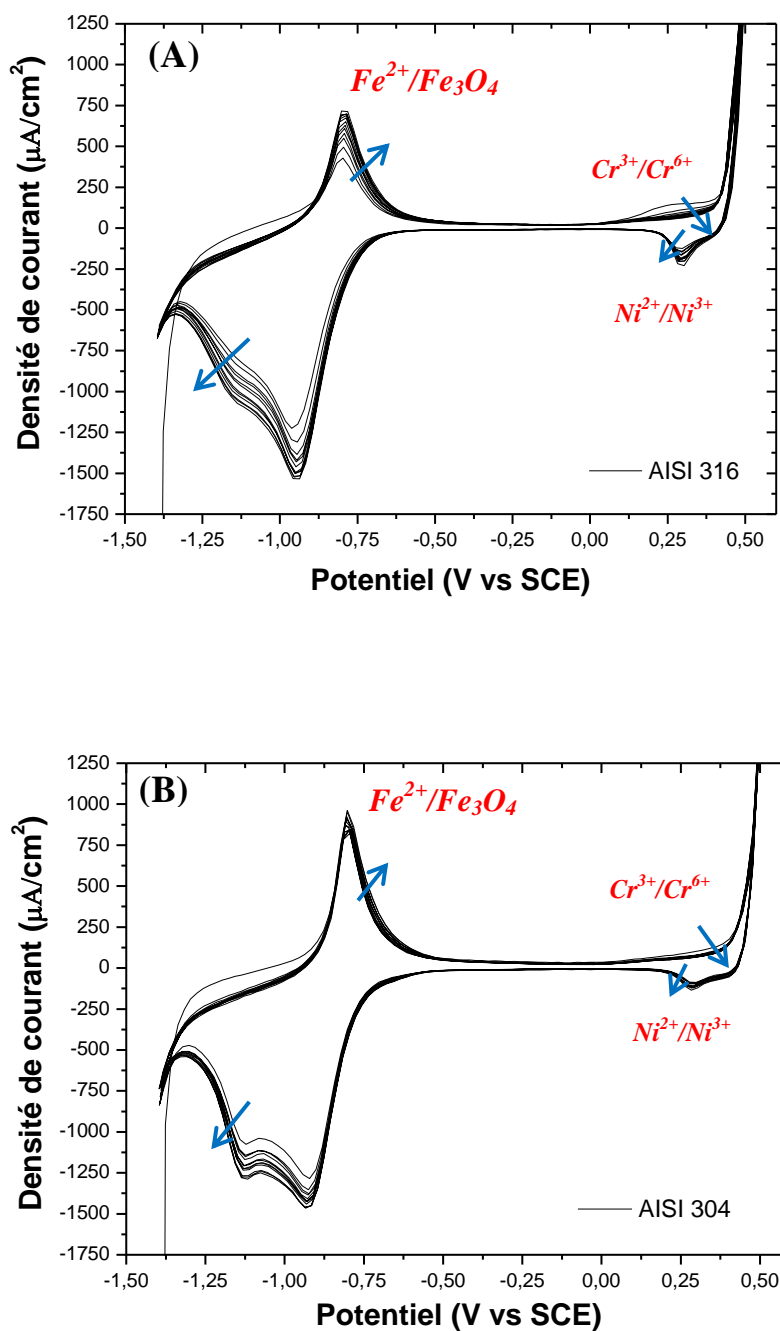
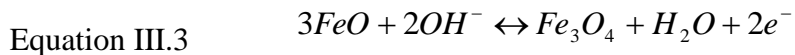


Figure III. 4 : Voltammogrammes (douze cycles) obtenus dans une solution de NaOH pH=13, sur une gamme de potentiel allant de (-1,4 à 0,6) V /SCE avec une vitesse de

balayage $\frac{dE}{dt} = 0,025 \text{ V/s}$: (A) pour les AISI 316, (B) pour les AISI 304.

La magnétite est un oxyde mixte composé de Fe^{2+} et de Fe^{3+} qui résulte essentiellement de l'oxydation de l'ion Fe^{2+} en Fe_3O_4 [7-8]. Comme le montre les voltammogrammes de la figure III.4, pour les deux aciers, nous observons une augmentation de l'intensité du pic d'oxydation avec l'augmentation du nombre de cycles de balayage. Cette augmentation de la densité de courant, qui traduit un enrichissement des films en magnétite, s'explique par le fait que cet oxyde est plus stable dans les milieux très alcalins (pH=13), d'où sa prédominance dans le film. Au bout du douzième cycle (figure III.5), la densité de courant anodique correspondant à la formation de la magnétite est plus importante pour l'AISI 304 que pour l'AISI 316 : elle est de $975 \mu A/cm^2$ pour le premier et de $713 \mu A/cm^2$ pour le second. Comme l'indiquent C.M. Abreu et al [3] dans leurs travaux, cet écart entre les intensités des pics correspond à des épaisseurs de films différentes. Ainsi, les films formés sur l'AISI 304 sont plus épais que ceux formés sur l'AISI 316. Pour comprendre cette différence, il faut aller observer du côté de la composition chimique des deux alliages (tableau I.1, page 9-10). En effet l'AISI 316 contient du molybdène : cet élément d'alliage favorise l'enrichissement de la couche interne du film en oxyde de chrome Cr_2O_3 [4, 8,20]. Il a été observé que ce dernier se comporte comme un isolant c'est-à-dire qu'il réduit fortement le mouvement des cations métalliques, notamment le fer, à travers le film.

Néanmoins, les courbes I(V) que nous avons obtenues (figure III.4. B) ne semblent pas indiquer la présence de molybdène dans la composition des films formés sur l'AISI 316 ; les mêmes constatations ont été observées par d'Abreu et al [3]. Toutefois, M. Sanchez et al [7] indiquent que de l'oxyde de Mo pourrait se former à des potentiels avoisinant -1,1 V/SCE sur la surface d'un acier duplex. Grâce aux mesures XPS, ces auteurs ont retrouvé des traces d'oxyde de molybdène dans la partie externe du film qui serait présent sous forme MoO_4^{2-} [19]. En revanche, des mesures XPS effectuées dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres (pH = 13) sur des AISI 316 par L. Freire et al [1] n'ont pas révélé la présence d'oxyde de molybdène, ni de trace de nickel dans le film. Il a également été montré que dans les films passifs, la teneur en oxyde de chrome était beaucoup plus importante que celle qui pouvait être déduites des voltammogrammes, surtout pour les alliages contenant du molybdène.

Au-delà du pic de formation de la magnétite, une chute brutale de la densité de courant anodique, qui est synonyme d'une transition d'un état de dissolution active des aciers inoxydable vers un état de passivation, est observée.

Dans la zone II qui s'étend de $(-0,53 \text{ à } 0,24) \text{ V/ SCE}$, la densité de courant anodique est constante et faible (densité de courant résiduel). L'existence de ce domaine de potentiel (plateau de passivation) où la densité de courant est très faible renforce l'hypothèse de l'existence d'un film jouant le rôle de barrière entre l'acier et l'électrolyte [7] à la surface des alliages.

Nous avons indiqué précédemment que les films formés sur l'AISI 304 sont plus épais que ceux formés sur l'AISI 316. Cependant, le fait qu'ils soient plus épais ne signifie pas forcément qu'ils soient plus protecteurs. En effet, les valeurs du courant résiduel moyen mesuré pour les aciers inoxydables AISI 316 et AISI 304 immergés dans une solution alcaline de NaOH à $\text{pH} = 13$, reportées dans le tableau III.1, indiquent le contraire. Lors du premier cycle on observe un courant résiduel moyen pour l'AISI 316 ($11,57 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$) qui est inférieur à celui de l'AISI 304 ($14,55 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cela suggère que le film passif formé sur l'AISI 316 a un caractère plus protecteur que celui formé sur l'AISI 304. Cette tendance est confirmée tout au long des cycles. Ainsi, lors du douzième cycle par exemple (figure III.5), nous observons une diminution du courant résiduel moyen pour les deux alliages : $3,95 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'AISI 316 contre $6,88 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'AISI 304. Nous en déduisons donc que les propriétés de barrière des films sont améliorées avec l'augmentation du nombre de cycles, conformément aux résultats reportés dans la littérature [7].

Tableau III. 1: Densité de courant résiduel moyen mesuré dans le domaine de passivité des trois alliages déterminé par les voltammogrammes cycliques

	AISI 304	AISI 316	INCONEL 600
Courant résiduel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) cycle 1	14.55	11.57	15.60
Courant résiduel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) cycle 12	6.88	3.95	4.86

Dans la zone III, appelée région de transpassivité, des modifications importantes sont observées. Les figure III.4 et III.5 montrent clairement un pic d'oxydation dans la zone d'activité du chrome à environ 0.23 V/ SCE . Les auteurs de la littérature s'accordent à dire que ce pic correspond au processus d'oxydation du chrome : $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ [1-3, 5, 7]. Il est à noter, par ailleurs, que l'intensité du pic d'oxydation du chrome s'atténue fortement avec l'augmentation du nombre de cycles. Au-delà de la zone d'activité du chrome, survient une

brusque et intense augmentation de la densité de courant qui est due à la décomposition de l'eau qui engendre un dégagement d'oxygène.

3.2.1.2 Balayage dans le sens cathodique

Lors du balayage dans le sens cathodique, pour les deux aciers inoxydables, il apparaît à environ 0,29 V /SCE dans la zone III, un premier pic de réduction correspondant au processus de réduction $Ni^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Ni^{2+}$ [2-3, 7] dont l'intensité augmente au fil des cycles.

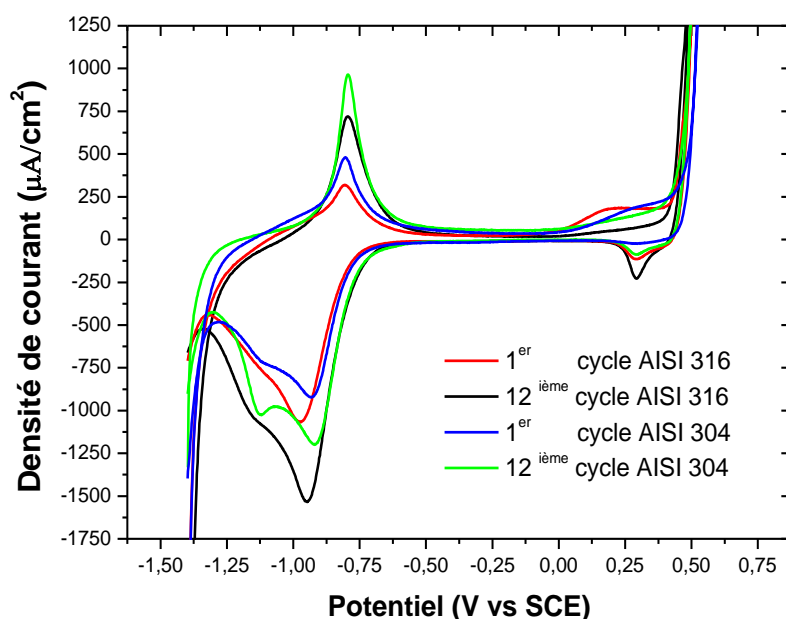


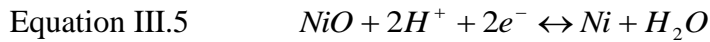
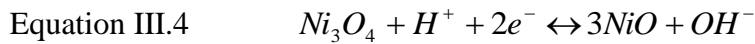
Figure III. 5 : Voltammogrammes (1^{er} et 12^{ème} cycle) effectués sur les aciers inoxydables AISI 304 et AISI 316 dans une solution de NaOH (pH = 13) avec une vitesse de balayage

$$\frac{dE}{dt} = 0,025 \text{ V/s}$$

Dans la zone 1 entre (-1,4 à -0,56) V/ SCE, nous observons (figure III.4.B) dans le cas de l'acier inoxydable AISI 316 deux pics de réduction, le premier à -0,97 V/ SCE et le second à -1,12 V/SCE ; ce dernier devient plus marqué avec l'augmentation du nombre de cycles. La même observation peut être faite dans le cas de L'AISI 304 même si le second pic est nettement plus apparent lors du 12^{ème} cycle (figure III.4.A). Les processus de réduction se déroulant dans cette zone (entre -1,4 et -0,56 V/ SCE) ont fait et font toujours l'objet d'interprétations diverses. Ainsi, de nombreuses études réalisées sur des substrats de fer et d'aciers contenant du carbone dans des solutions alcalines attribuent ces pics à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} [9-12]. Dans les travaux réalisés sur les aciers inoxydables AISI 304L par C.

M. Abreu et al [13] et sur les aciers inoxydables AISI 316L par H. Luo et al [8], il a également été observé la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Cependant, des études effectuées par voltammétrie cyclique sur des substrats de nickel dans une solution alcaline de NaOH ont également montré la présence de pic de réduction (réduction du nickel) dont l'intensité diminue avec l'augmentation des cycles [4]. Dans le cas d'aciers au carbone enrichis en chrome et en nickel, X. Shang et al. [5] ont proposé de relier la présence de ces pics aux processus de réduction du Ni_3O_4 en NiO et du NiO en Ni métallique comme le montre les équations suivantes :



A la lumière des travaux que nous venons de citer et auxquels nous joindrons ceux de L. Freire et al. [1], nous pouvons donc envisager, dans le cadre de notre étude sur les aciers inoxydables (AISI 304 et 316), qu'il y aurait probablement dans cette gamme de potentiel un chevauchement entre le pic de réduction de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 en Fe^{2+}) et celui de réduction de l'oxyde nickel (Ni_3O_4 en NiO et le NiO en Ni métallique).

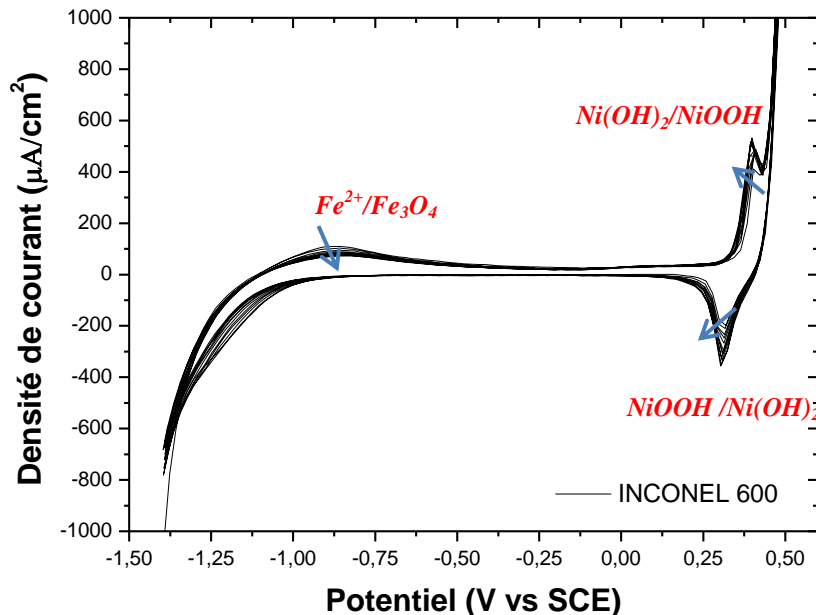
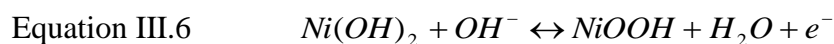


Figure III. 6 : Voltammogrammes (douze cycles) obtenus effectués sur l'INCONEL 600 dans une solution de NaOH (pH=13), sur une gamme de potentiel allant de (-1,4 à 0,6)

V/SCE avec une vitesse de balayage $\frac{dE}{dt} = 0,025 \text{ V/s}$.

Les voltammogrammes obtenus sur l'INCONEL 600, qui sont représentés sur les figures III.6 et III.7, ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que pour les aciers inoxydables AISI 304 et AISI 316. Les courbes I(V) obtenues sont similaires à celles que l'on retrouve dans la littérature [14-18]. La délimitation des différentes zones, comme nous l'avons fait précédemment pour les aciers inoxydables est plus délicate car le pic d'oxydation qui a lieu aux environs de -0.86 V/ SCE est 'mal résolu'. Ainsi sur les figures III. 6 et III. 7 apparait une augmentation de l'intensité du pic d'oxydation, qui a lieu à 0,39 V/SCE et du pic de réduction qui a lieu 0,30 V/SCE, avec l'augmentation du nombre de cycles. En revanche l'intensité du pic que l'on distingue à -0,86 V/SCE a tendance à diminuer. On attribue à ces pics, situés à (0,39 et 0,30) V/ SCE, au processus de transition du Ni(OH)_2 vers le NiOOH et vice versa [14, 16, 18]. Comme le montre l'équation suivante :



Le pic à -0,86 V/ SCE correspondrait à l'oxydation du $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [4].

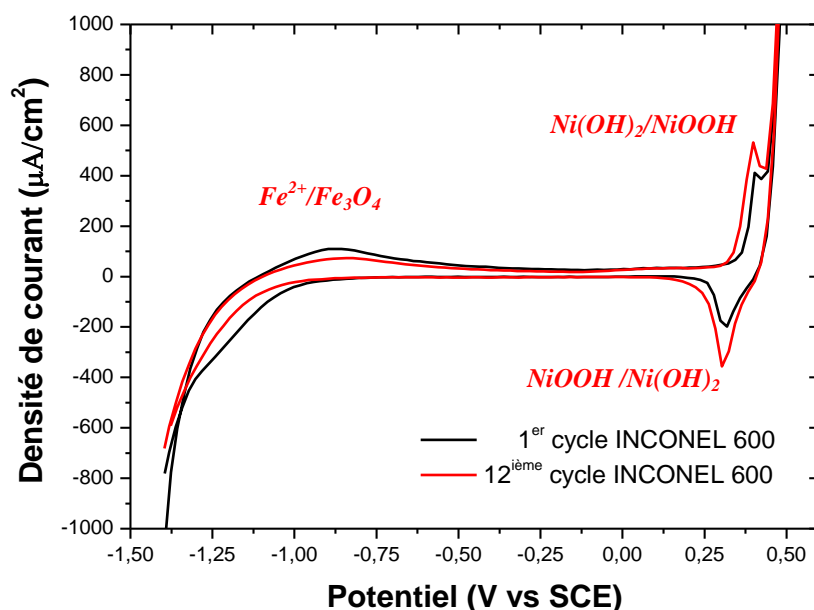


Figure III.7 : Voltammogrammes (1^{er} et $12^{\text{ème}}$ cycles) effectués sur l'INCONEL 600 dans une solution de NaOH ($\text{pH} = 13$) avec une vitesse de balayage : $\frac{dE}{dt} = 0,025 \text{ V/s}$.

Comme pour les aciers inoxydables, sur le tableau III.1 nous observons une diminution du courant résiduel avec l'augmentation des cycles. Nous constatons qu'au bout de 12 cycles la densité de courant résiduel moyen est de $4.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'INCONEL 600 ; elle est plus

faible que celle mesurée sur l'AISI 304 mais supérieure à celle mesurée sur l'AISI 316. Ces résultats semblent indiquer que les films formés à température ambiante par voltammétrie cyclique sur Les AISI 316 sont plus protecteurs que les films formés sur les AISI 304 et sur les INCONEL 600. Il semble aussi que les films formés sur les INCONEL 600 soient plus protecteurs que ceux formés sur les AISI 304.

3. 1. 2 Etude des films par SIE

Pour confirmer les résultats obtenus par les mesures de densités de courants résiduels moyens, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE qui nous a permis de déterminer l'impédance globale des trois alliages dans une solution alcaline à pH=13. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquence allant de 100 KHz à 2.5 mHz. L'exploitation des résultats obtenus a été faite en utilisant les diagrammes de Bode représentés sur la figure III.8. Ces diagrammes représentent le logarithme du module de l'impédance électrochimique $|Z|$ en fonction du logarithme de la fréquence. Comme le montre sur figure III.8, les diagrammes ont la même allure pour les trois alliages. La partie basse fréquence (2,5 mHz) du spectre permet de déterminer l'impédance globale de tout le système électrochimique et la partie haute fréquence permet de déterminer la résistance de l'électrolyte. Ainsi l'impédance déterminée pour l'AISI 316 est supérieure à celle de l'INCONEL 600 qui, elle-même, est supérieure à celle de l'AISI 304. Bien que les écarts entre les valeurs des impédances ne soient pas très importants, ces résultats sembleraient indiquer que l'INCONEL 600, généralement utilisée dans des environnements très critiques (voir chapitre I), ait un caractère moins protecteur que l'AISI 316 dans des solutions alcalines de NaOH à pH=13 et à température ambiante. Ces résultats confirment ceux obtenus par voltammétrie cyclique.

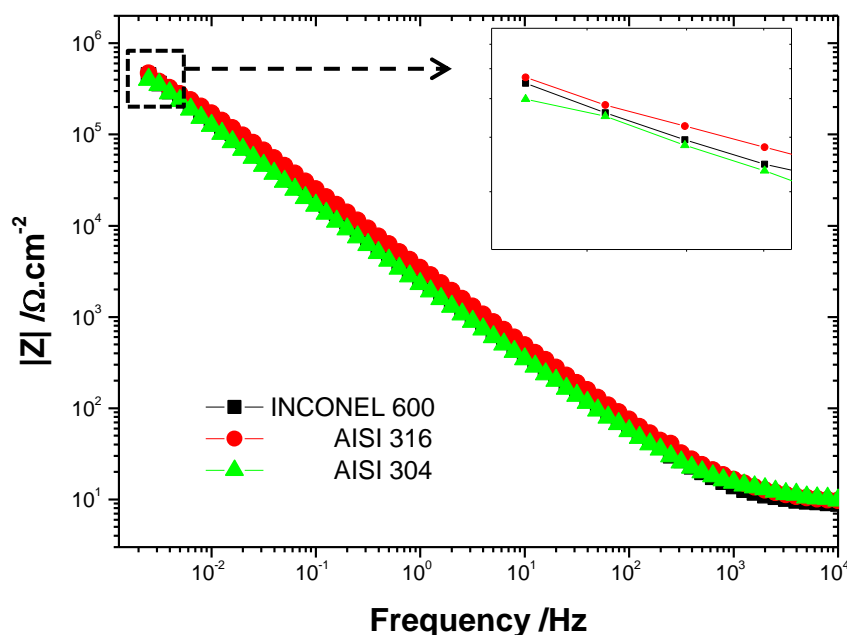


Figure III. 8 : Diagramme de Bode ($\log|Z|$) des AISI 304, AISI 316 et de l'INCONEL 600 dans une solution de NaOH à $\text{pH} = 13$ après douze cycles.

3.3 Formation spontanée (naturelle) des films passifs

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la passivation des alliages par voltammétrie cyclique. Nous nous proposons, dans ce qui suit, d'étudier la passivation spontanée de ces trois alliages (AISI 304, AISI 316 et INCONEL 600) afin de pouvoir reproduire la formation naturelle des films (car l'application d'un potentiel externe influence la structure et la composition chimique de la couche externe du film d'oxyde [1, 34]) et mieux simuler, par conséquent, les conditions d'utilisation de ces matériaux. Pour cela nous utiliserons essentiellement la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), mais également des techniques de microscopie à sonde locale que nous aborderons dans le chapitre suivant.

3.3. 1 Suivi du potentiel de circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps est une technique simple qui est très utilisée dans le domaine de la corrosion [21-27]. Elle permet, notamment, de rendre compte du comportement électrochimique des métaux dans un électrolyte, sans perturber le système ainsi formé.

Nous avons fait le suivi de l'évolution de l'OCP sur une durée de trois jours car, comme il l'est mentionné dans la littérature [21-22, 24-25], c'est la durée nécessaire pour la formation d'un film passif stable à la surface des aciers. La figure III.9 montre cette évolution pour les aciers inoxydables (AISI 304 et AISI 316) et pour l'INCONEL 600 dans une solution de NaOH à pH =13. Nous observons pour les aciers inoxydables, une évolution exponentielle de l'OCP avec le temps atteignant une valeur stationnaire après environ un jour d'immersion. Entre $t=30$ h jusqu'à $t=72$ h d'immersion, l'OCP se stabilise aux environs de -0,33 V/SCE pour l'AISI 316 et -0,35 V/SCE pour l'AISI 304. Ces valeurs correspondent à celles que l'on retrouve dans la littérature pour des aciers immergés dans des solutions alcalines [21, 24-29].

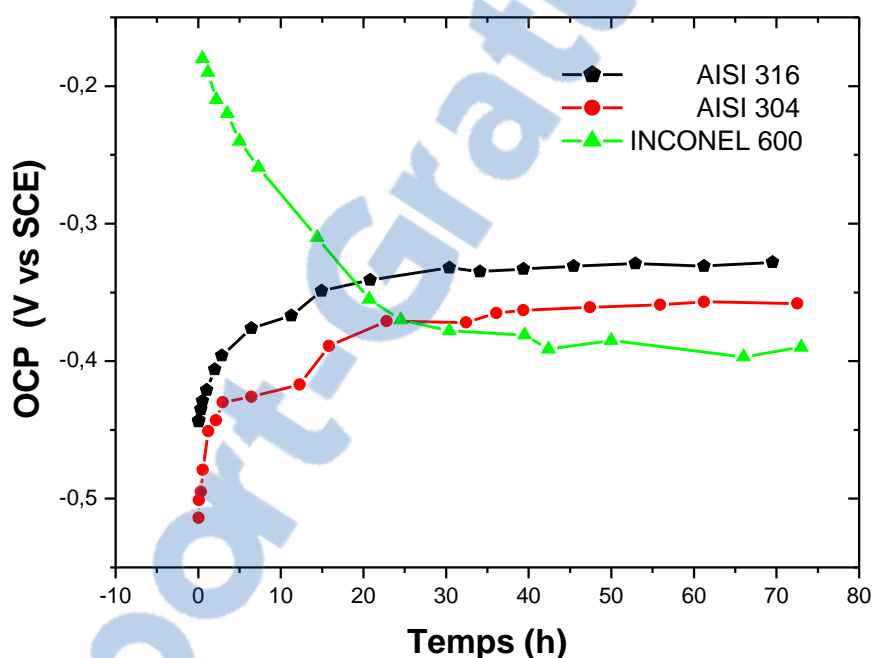


Figure III. 9 : Variation du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'exposition dans une solution alcaline de NaOH.

Le déplacement de l'OCP vers les potentiels anodiques suivi de sa stabilisation suggère la formation d'un film passif stable à la surface des deux aciers inoxydables. On notera que la valeur de l'OCP pour l'AISI 316 (-0,33 V/ SCE) est plus anodique que celle de l'AISI 304 (-0,36 V/SCE). Cette constatation permet de déduire que l'AISI 316 produit un film plus protecteur que celui qui se forme sur l'AISI 304.

En ce qui concerne l'OCP de l'INCONEL 600, on constate que durant les premières heures d'immersion, le potentiel décroît fortement vers les potentiels cathodiques. Vers $t = 30\text{h}$, il se stabilise vers une valeur de -0.39 V/ SCE , en dépit de légères fluctuations. Ce déplacement du potentiel vers les potentiels cathodiques peut traduire une dissolution de l'oxyde natif formé spontanément sur la surface de l'alliage au cours du processus de préparation de l'électrode de travail. La stabilisation du potentiel à circuit ouvert à une valeur inférieure (mais néanmoins proche de celle de l'AISI 304), montre qu'un film passif s'est formé sur sa surface. Cependant, il semblerait que dans un milieu très alcalin à température ambiante, la surface du super alliage à base de nickel soit plus active que celle des aciers inoxydables.

3.3.2 Etude de la passivation spontanée par SIE

Les mécanismes de formation des films passifs sur des métaux purs comme le fer [36,37] ont suscité, et continuent de susciter, beaucoup d'études par SIE et cela depuis plusieurs décennies. Les mécanismes de passivation des alliages tels que les aciers inoxydables ont, eux aussi, été largement étudiés. Cependant, ces mécanismes présentent beaucoup de complexités et, jusqu'à présent, leurs interprétations font l'objet de nombreuses controverses.

Conformément à la durée de nos mesures de l'OCP en fonction du temps et au protocole généralement suivi dans la littérature [21-22, 24-25], nos mesures de SIE ont été également effectuées sur une période de trois jours d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Plusieurs mesures ont été enregistrées durant les premières heures d'immersion au cours desquelles le système électrochimique subit des évolutions rapides [21, 25-26, 32]. Au-delà $t=24\text{h}$, la figure III.9 montre que l'OCP atteint un état de stabilité. C'est la raison pour laquelle nous avons espacé les mesures d'impédances au-delà de ce temps (deux mesures à $t=24\text{h}$ et $t=72\text{h}$).

La formation spontanée des films passifs à la surface des aciers inoxydables AISI 304 et AISI 316 ainsi que sur l'INCONEL 600 a été faite dans une solution alcaline de NaOH qui permet, notamment, de simuler l'environnement que subit l'acier dans du béton armé [21]. La passivation des alliages a été suivie par spectroscopie d'impédance tout au long de la croissance des films. Les mesures ont été effectuées en mode potentiostatique : le balayage en fréquence s'est fait dans une gamme de fréquence allant de 80 kHz à 5 mHz avec une amplitude du signal d'excitation de 10 mV [2]. Nous avons choisi cette valeur de l'amplitude

du potentiel appliqué, car elle se trouve dans le domaine de linéarité de la courbe courant-tension (voir chapitre II page 84). Les mesures de SIE ont été effectuées au potentiel de circuit ouvert car notre objectif était d'étudier la croissance naturelle des films.

3.3.2.1 Etude par SIE des aciers inoxydables AISI 316 et AISI 304

L'évolution des diagrammes de Nyquist pour les deux aciers inoxydables austénitiques en fonction du temps d'immersion dans une solution alcaline de NaOH à pH=13 sont représentés sur la figure III.10 pour l'AISI 304 et la figure III.11 pour l'AISI 316. On observe la présence d'une boucle capacitive (demi-cercle) dans les basses fréquences dont le diamètre augmente avec le temps d'immersion. Cette augmentation du diamètre indique une amélioration du caractère protecteur (augmentation de la résistance) du film passif avec l'allongement du temps d'exposition [21-23]. Les figures 3.10.B et 3.11.B représentent les diagrammes de Nyquist dans la gamme des hautes fréquences. Nous remarquons que la courbe $(-Z_{im} \text{ en fonction } Z_{re})$ n'est pas linéaire dans les hautes fréquences ; ceci montre un comportement capacitif du système. Nous pouvons donc décrire pour notre système, l'interface métal/électrolyte, par un circuit électrique équivalent (CEE) comprenant deux constantes de temps.

Au-delà des premières heures d'immersion, à partir de $t=24h$, nous observons un changement de régime sur le diagramme de Nyquist : la boucle capacitive présente à basse fréquence tend à devenir linéaire : cela signifie que le système électrochimique est principalement contrôlé par diffusion [26]. Dans ce cas, notre système électrochimique peut être représenté par le circuit de Randles (décrit dans le chapitre II) avec une impédance de Warburg [33].

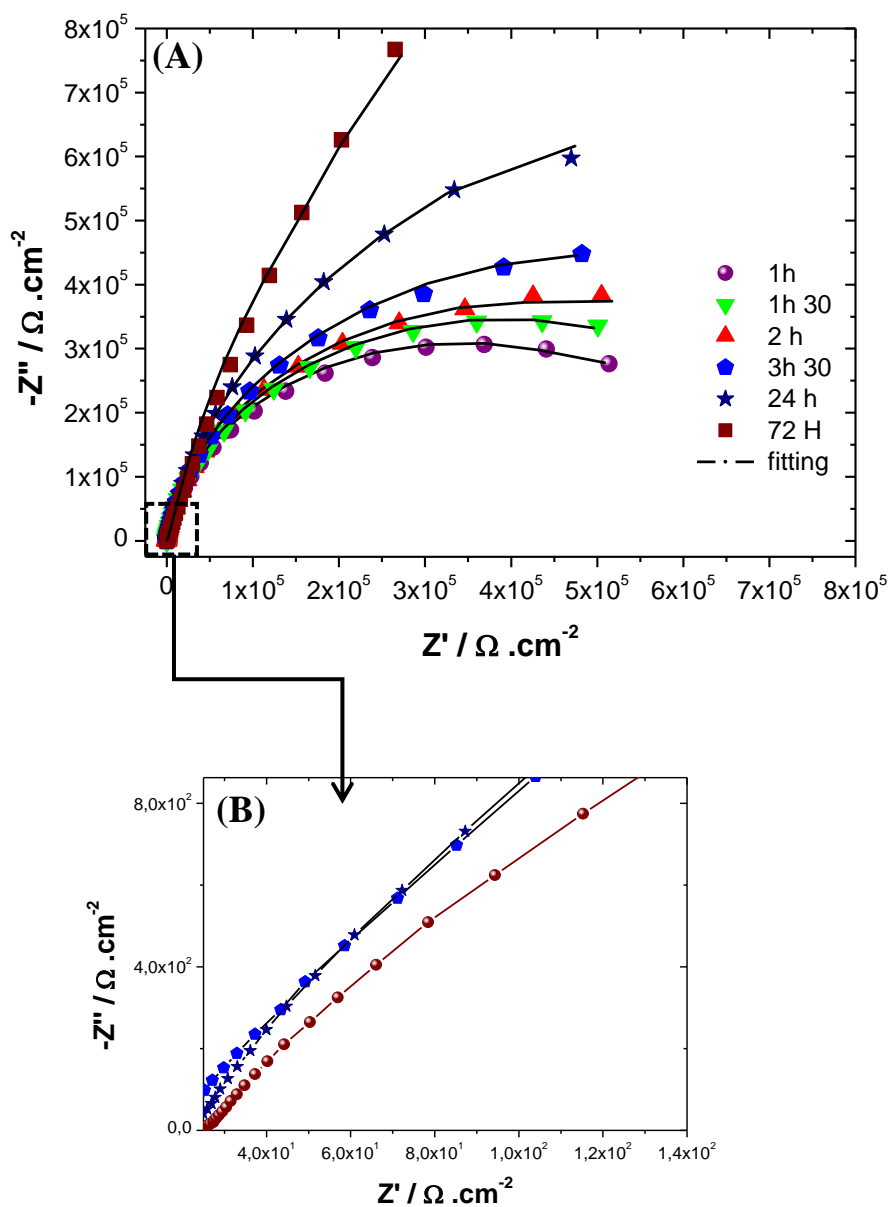


Figure III. 10 : Evolution des diagrammes d'impédances (Nyquist) en fonction du temps d'immersion obtenus dans une solution de NaOH (pH=13) à l'OCP sur une gamme de fréquence comprise entre 80 KHz et 5mHz : (A) AISI 304 et (B) agrandissement à basse fréquence.

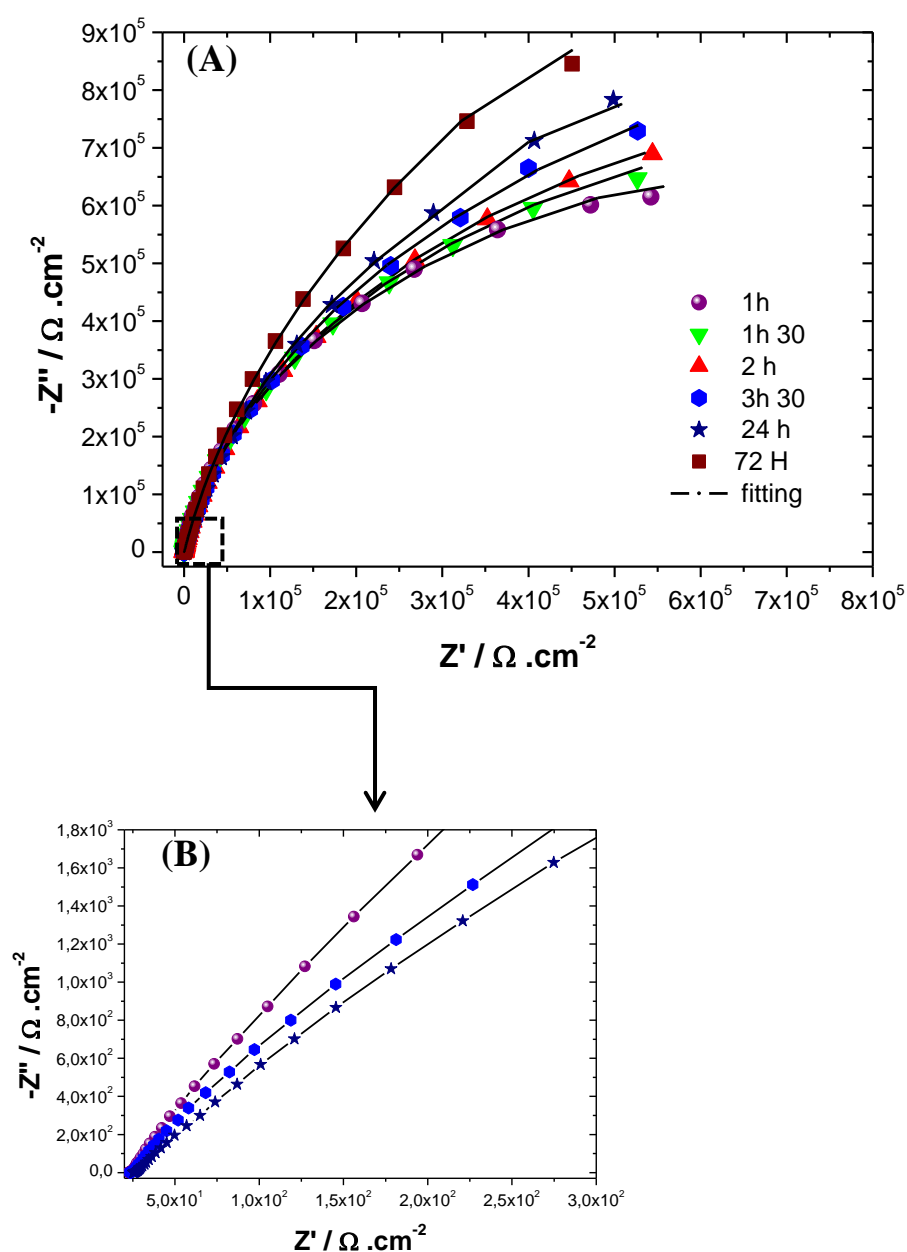


Figure III. 11 : Evolution des diagrammes d'impédances (Nyquist) en fonction du temps d'immersion obtenus dans une solution de NaOH (pH=13) à l'OCP sur une gamme de fréquence comprise entre 80 KHz et 5mHz : (A) AISI 316 et (B) Agrandissement à basse fréquence.

3.3.2.2 Interprétations des données expérimentales par un CEE

Comme nous venons de l'observer, il y a sur les spectres de Nyquist deux boucles capacitives, la première à haute fréquence et la seconde à basse fréquence. Ceci a motivé notre choix d'un CEE (circuit électrique équivalent), pour ajuster les résultats expérimentaux, comportant deux constantes de temps. Signalons, toutefois, que nous avons testé plusieurs circuits électriques équivalents pour ajuster nos mesures expérimentales. Mais, à l'instar de nombreux auteurs de la littérature, notamment Freire et al [3, 26-27, 30, 35] qui ont étudié des systèmes similaires au nôtre, notre choix s'est fixé sur celui représenté sur la figure III.12 :

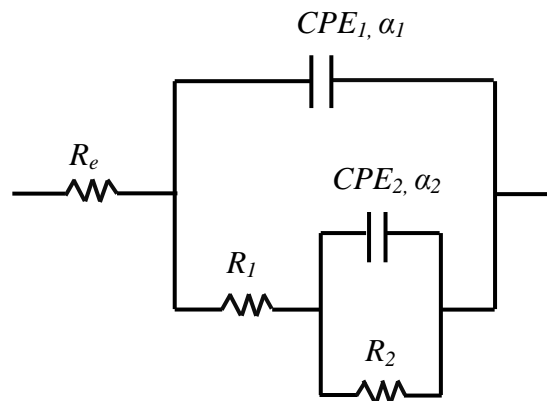


Figure III. 12 : Circuit électrique équivalent utilisé pour l'exploitation des données obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce circuit nous a permis d'obtenir les meilleures valeurs d'ajustements comme le montrent les tables III.2 et III.3. L'utilisation de ce CEE suggère que le film passif contient des porosités dans lesquelles l'électrolyte pénètre [8, 36]. Pour ce circuit, l'expression globale de l'impédance est donnée par l'équation suivante :

Equation III. 7
$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_1}{\frac{1}{1 + (Z_2(\omega)/R_1)} + (j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}}$$

Avec
$$Z_2(\omega) = \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}}$$

Ainsi, si l'on se réfère aux résultats de la littérature [7, 24, 37], aux hautes fréquences, la première constante de temps de notre circuit pourrait être assimilée au processus de transfert de charge où R_1 serait la résistance de transfert de charge et le C_1 représenterait la capacité de la double couche. Aux basses fréquences, la seconde constante de temps serait associée au processus d'oxydo-réduction qui a lieu dans le film passif. Le C_2 serait associé au comportement capacitif du film et R_2 serait lié à la résistance aux processus d'oxydo-réduction qui se déroulent au sein du film (résistance du film).

Les boucles capacitives (demi-cercles) figurant sur les diagrammes de Nyquist présentent une dépression (elles sont plus ou moins 'aplaties') qui s'expliquent par une non-idéalité (rugosité) de la surface des électrodes. C'est la raison pour laquelle un comportement purement capacitif (capacité pure) ne serait pas adéquat pour décrire notre système électrochimique. Il convient donc de remplacer les capacités (condensateurs) pures du circuit par des éléments à phase constante (ou Constant Phase Element CPE) dont l'impédance est donnée par :

$$\text{Equation III. 8} \quad Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^\alpha}$$

Les propriétés du CPE dépendent des valeurs de α . Lorsque $\alpha = 0$, le CPE se comporte comme résistance pure. Le CPE se confond avec une capacité pure pour $\alpha = 1$. Enfin, pour une valeur de $\alpha = 0.5$, le CPE se comporte comme une impédance de Warburg. Ce cas traduit la situation où la formation du film est essentiellement contrôlée par les phénomènes de diffusion [42].

Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les valeurs des paramètres du circuit équivalent dans le cas des deux aciers inoxydables. Pour l'AISI 316, les valeurs de α_1 varient entre 0,94 et 0,92 tandis que celles de α_2 , évoluent entre 0.84 et 0.82. Pour l'AISI 304, α_1 varie entre 0,95 et 0,94 et α_2 , entre 0,87 et 0,86. Les valeurs obtenues pour α , très proches de 1 pour les deux types aciers inoxydables, indiquent que les CPE peuvent être assimilés à des condensateurs purs ($CPE \approx C$).

Pour les deux aciers inoxydables, la valeur de l'impédance du CPE_1 diminue de 34.0×10^{-6} à $9.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$ pour l'AISI 316 et de 22.1×10^{-6} à $7.9 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$ pour l'AISI 304. Ces valeurs obtenues suggèrent que le CPE_1 peut être assimilé à la capacité de la double couche [7, 24, 30].

L'augmentation pour les deux aciers inoxydables de la résistance de transfert de charge R_1 de 20.4 à 69.7 kΩ/cm² pour l'AISI 316, et de 28.6 à 81.1 kΩ/cm² pour l'AISI 304 avec l'augmentation du temps d'immersion, met en évidence la difficulté croissante que peut rencontrer le processus de transfert de charge à se réaliser. Ainsi, cette hypothèse semble relativement bien être en adéquation avec l'augmentation de la résistance R_2 qui passe de 459.1 à 993.9 kΩ/cm², pour l'AISI 316 et de 251.2 à 749.9 kΩ/cm² pour l'AISI 304 (cf. figure III.13 et III.14). Les paramètres CPE_2 et R_2 associés au processus d'oxydo-réduction qui peuvent se dérouler au sein du film sont affectés par le temps d'immersion. L'une des réactions possibles, qui contribue à ce processus est représentée par l'équation suivante [24] :

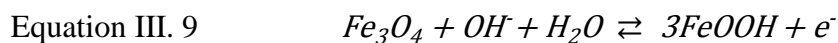


Tableau III. 2 : Valeurs des paramètres du circuit obtenues par ajustement des courbes expérimentales pour l'acier inoxydable AISI 316.

	1h	1h30	2h	3h30	24h	72h
CPE_1 (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁻ⁿ)	34.0×10 ⁻⁶	18.2×10 ⁻⁶	15.1×10 ⁻⁶	13.8×10 ⁻⁶	10.5×10 ⁻⁶	9.2×10 ⁻⁶
Error %	0.36	1.90	1.43	1.75	0.89	1.11
α_1	0.94	0.93	0.93	0.93	0.92	0.93
Error %	0.25	2.40	0.27	0.21	2.14	0.28
R_1 (kΩ/cm ²)	20.4	39.2	35.4	41.3	48.1	69.7
Error %	4.78	3.25	0.73	4.52	6.14	4.22
CPE_2 (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁻ⁿ)	87.1×10 ⁻⁶	78.0×10 ⁻⁶	61.4×10 ⁻⁶	45.2×10 ⁻⁶	25.4×10 ⁻⁶	28.6×10 ⁻⁶
Error %	3.06	5.21	2.04	4.75	3.93	0.48
α_2	0.84	0.84	0.83	0.84	0.82	0.84
Error %	1.93	1.26	2.39	4.5	5.2	2.89
R_2 (kΩ/cm ²)	459.1	568.2	698.0	754.8	878.4	993.9
Error %	5.25	4.11	3.70	1.39	3.24	5.01

Ainsi, comme attendu, pour les aciers inoxydables les propriétés de barrière des films passifs sont améliorés par l'augmentation du temps d'immersion [21-24]. Cette tendance a été

démontrée par les travaux de D. Addari et al [21] qui ont mis en évidence la présence d'une grande quantité d'oxyde de chrome dans les films formés sur des aciers inoxydables et dans des conditions similaires aux nôtres. En effet, la couche interne du film adhérent au substrat est enrichie en oxyde de Cr_2O_3 qui a des propriétés comparables à celle des isolants électriques. La couche externe des films passifs est essentiellement composée d'oxyde de fer. Il a été montré que le vieillissement de ces films, en milieu alcalin, engendre une prédominance de Fe_2O_3 dans la composition du film d'oxyde [21]. La composition chimique des films formés lors de l'immersion en milieu alcalin évolue au cours du temps. Ces changements sont induits, d'une part, par la différence de mobilité entre les cations, et d'autre part, par des vitesses de solubilité différentes entre les espèces chimiques au niveau de l'interface film/solution [38]. C. Calinski et H.H. Strehblow ont mis en évidence la présence d'un gradient de concentration entre la partie externe du film enrichie en fer et la partie interne du film enrichie en chrome [40]. Il a également été observé la présence d'une légère quantité de nickel dans le film sous forme d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. De même, il a été déterminé un enrichissement en ions de nickel dans les alliages au voisinage direct de l'interface métal/oxyde [21].

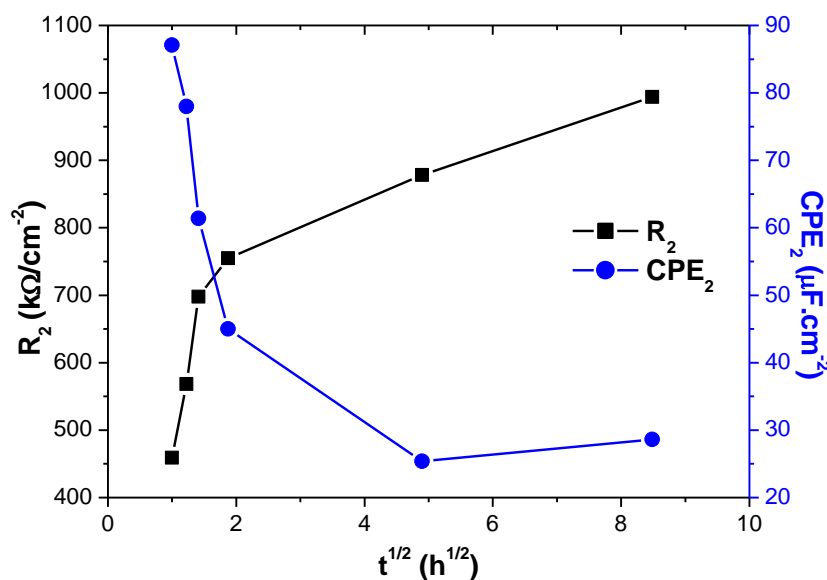


Figure III. 13 : Evolution en fonction du temps d'immersion pour l'AISI 316 des paramètres du circuit R_2 et CPE_2 obtenus par ajustement des mesures expérimentales.

Concernant l'acier inoxydable AISI 316, les mesures XPS réalisées par L. Freire et al [24] n'ont pas révélé la présence de molybdène au sein de la composition chimique des films

[24], M. Sanchez et al. ont eux, par contre retrouvé, dans leurs travaux des traces de molybdène dans le film d'oxyde (à des temps long d'expositions en milieux alcalin) [7]. Les résultats des travaux de A. Pardo et al indiquent que la présence de molybdènes synonyme de films passifs plus stables, garantie l'amélioration de leurs propriétés d'auto-régénération [40]. Notre travail semble corroborer les résultats de ces études. En effet, nos mesures de SIE montrent que la présence de molybdène dans la composition chimique de l'alliage AISI 316 lui assure la formation d'un film plus protecteur que celui formé sur l'AISI 304. Pour preuve, les figures III.13 et III. 14 révèlent une résistance R_2 plus grande dans le cas de l'AISI 316 en comparaison par rapport à celle de l'AISI 304.

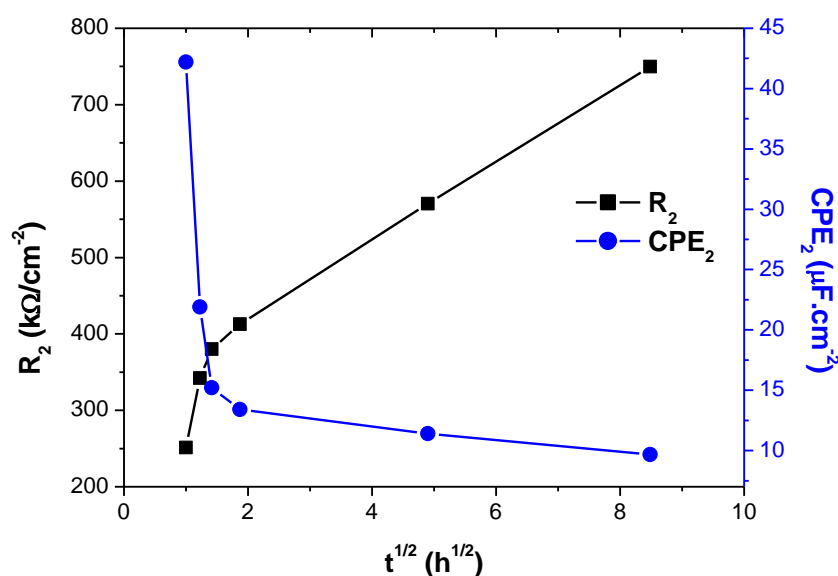


Figure III. 14 : Evolution en fonction du temps d'immersion pour l'AISI 304 des paramètres du circuit R_2 et CPE_2 obtenus par ajustement des mesures expérimentales.

Tableau III. 3: Valeurs des paramètres du circuit obtenues par ajustement des courbes expérimentales pour l'acier inoxydable AISI 304.

	1h	1h30	2h	3h30	24h	72h
CPE_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n}$)	22.1×10^{-6}	18.1×10^{-6}	15.1×10^{-6}	12.3×10^{-6}	10.1×10^{-6}	7.9×10^{-6}
Error %	3.10	0.97	2.80	0.93	0.82	2.71
α_1	0.95	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94
Error %	0.13	0.25	0.14	0.21	0.29	0.98
R_1 ($k\Omega/cm^2$)	28.6	29.1	34.7	52.1	68.3	81.1
Error %	6.30	2.91	0.27	4.94	1.97	2.39
CPE_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n}$)	42.2×10^{-6}	21.9×10^{-6}	15.2×10^{-6}	13.4×10^{-6}	11.4×10^{-6}	9.67×10^{-6}
Error %	5.87	6.01	1.35	0.90	2.31	1.74
α_2	0.87	0.87	0.86	0.86	0.87	0.87
Error %	1.32	0.90	1.7	2.3	0.1	0.4
R_2 ($k\Omega/cm^2$)	251.2	342.2	380.1	412.8	570.4	749.9
Error %	0.8	5.12	1.84	3.30	2.24	2.62

3.2.2.3 Etude par SIE de l'alliage à base de nickel l'INCONEL 600

Les mesures de SIE réalisées sur l'INCONEL 600 ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que pour les deux aciers inoxydables austénitiques. Tout comme pour les deux aciers à base de fer, les diagrammes de Nyquist représentés sur la figure III. 15 présentent aux basses fréquences, une boucle capacitive dont le diamètre augmente avec le temps d'immersion, suggérant ainsi une augmentation du caractère protecteur du film passif. Par rapport à l'AISI 304 par exemple, pour l'INCONEL 600, ne présente pas de grande différence entre les spectres acquis à $t=1h$ et à $t=72h$. Le caractère linéaire de la boucle capacitive aux basses fréquences à $t=24h$ et $t=72h$ est moins net que pour les deux autres alliages, suggérant que les films formés naturellement sur l'INCONEL 600 en milieux alcalin seraient moins efficaces. Cette constatation découle du fait que la valeur de la résistance de polarisation R_p (qui est obtenue par extrapolation de la courbe de Nyquist) à $t=72h$ pour l'INCONEL 600 est inférieure à celle des aciers inoxydables.

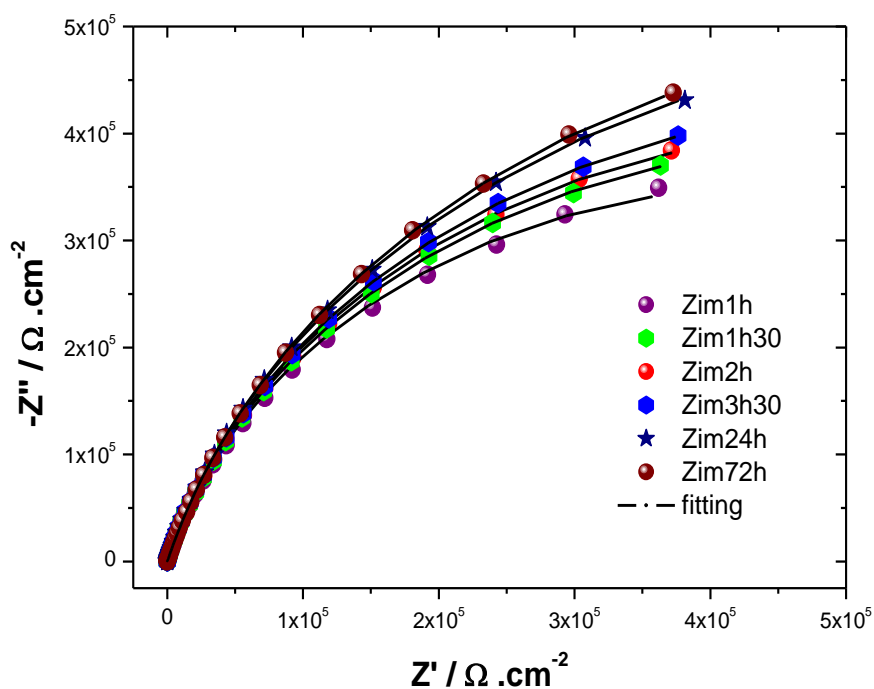


Figure III. 15: Evolution des diagrammes d'impédances (Nyquist) de l'INCONEL 600 en fonction du temps d'immersion obtenus dans une solution de NaOH (pH=13) à l'OCP sur une gamme de fréquence comprise entre 80 KHz et 5mHz.

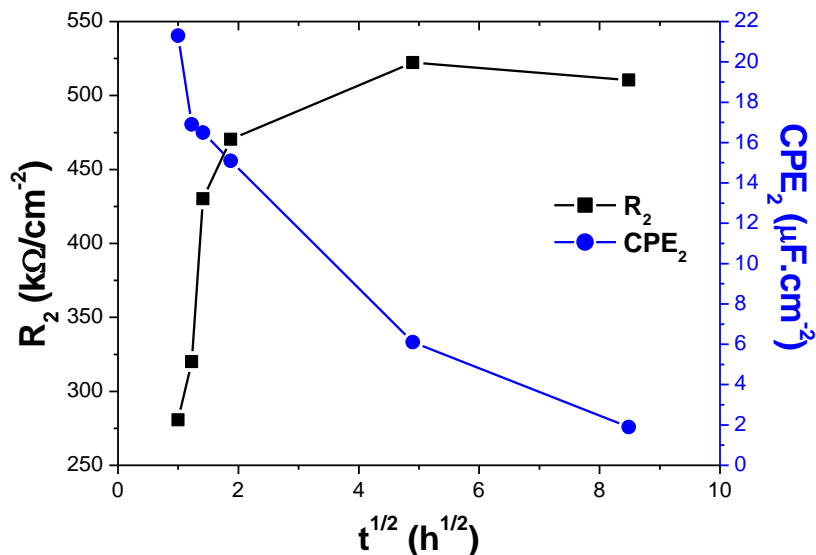


Figure III. 16 : Evolution en fonction du temps d'immersion pour l'alliage à base de nickel l'INCONEL 600 des paramètres du circuit R_2 et CPE_2 obtenus par ajustement des mesures expérimentales.

R_p est obtenue par l'intersection de la courbe de Nyquist et de l'axe Z réel. Lorsque la courbe de Nyquist devient linéaire, R_p tend vers une valeur infinie indiquant que le film formé constitue une barrière efficace contre la corrosion. Dans le cas de l'alliage à base de nickel, la distinction des deux régimes observés dans le cas des aciers inoxydables n'est plus évidente. Ainsi, tout comme pour les aciers AISI 304 et les AISI 316, l'INCONEL 600, présente, durant les premières heures d'immersion et jusqu'à $t=3 \text{ h } \frac{1}{2}$, un accroissement de la valeur de R_p avec l'augmentation du diamètre de la boucle à basse fréquence. Pour les aciers inoxydables, au-delà de $t=3 \text{ h } \frac{1}{2}$, les diagrammes de Nyquist changent de forme : La boucle des basses fréquences devient de plus en plus linéaire ce qui suggère que R_p tend vers une valeur infinie.

Le circuit électrique équivalent qui a donné les meilleurs résultats pour interpréter les données expérimentales de spectroscopie d'impédance est le même que celui qui a été utilisé précédemment (figure III.12). On attribue aux éléments qui constituent le CEE les mêmes processus électrochimiques (R_1 la résistance de transfert de charge etc.) que ceux que nous avons attribués précédemment. Les valeurs des paramètres qui composent ce CEE sont obtenues par ajustement des données expérimentales de l'INCONEL 600. Elles sont présentées dans le tableau III. 4. Les mêmes tendances, que celles relevées pour les aciers inoxydables AISI 304 et AISI 316 sont obtenues. L'augmentation de la résistance de transfert de charge R_1 de 17.3 à 120.3 k Ω /cm² au cours du temps s'accompagne d'un accroissement de R_2 de 280.7 à 510.5 k Ω /cm². Cette évolution est principalement due à l'enrichissement de la couche interne du film en oxyde de chrome Cr₂O₃ [41]. Il a été montré que la couche externe est essentiellement composée d'oxyde de fer Fe₂O₃ stable en milieu alcalin, et d'oxyde de nickel NiO [4]. D'autres études, par contre, suggèrent que l'oxyde de nickel serait présent dans cette structure sous forme d'hydroxyde Ni(OH)₂ [4, 15].

Tableau III.4: Valeurs des paramètres du circuit obtenues par ajustement des courbes expérimentales pour l'alliage à base de nickel INCONEL 600.

	1h	1h30	2h	3h30	24h	72h
CPE_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n}$)	32.4×10^{-6}	28.2×10^{-6}	26.4×10^{-6}	25.4×10^{-6}	23.7×10^{-6}	23.0×10^{-6}
Error %	1.51	2.45	1.16	3.50	1.19	0.31
α_1	0.96	0.96	0.97	0.96	0.97	0.96
Error %	2.32	2.21	1.90	1.10	0.12	0.55
R_1 ($k\Omega/cm^2$)	17.3	20.1	42.5	76.4	97.8	120.3
Error %	0.85	5.68	2.36	1.19	7.65	1.33
CPE_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-n}$)	21.3×10^{-6}	16.9×10^{-6}	16.5×10^{-6}	15.1×10^{-6}	6.1×10^{-6}	1.9×10^{-6}
Error %	4.81	2.52	1.95	0.87	1.25	3.10
α_2	0.78	0.79	0.78	0.77	0.78	0.78
Error %	4.87	1.61	0.58	2.1	0.12	2.44
R_2 ($k\Omega/cm^2$)	280.7	320.1	430.2	470.4	522.3	510.5
Error %	0.98	4.54	5.55	3.74	3.85	2.19

Ainsi, il ressort de cette étude que la passivation spontanée des aciers inoxydables (AISI 316 et AISI 304) est plus efficace dans des milieux alcalins (simulant le béton armé) que la passivation de l'INCONEL 600. De plus, l'INCONEL 600 qui est un super alliage à base de nickel, -généralement utilisé dans des conditions très critiques telles que les PWR (réacteur à eau pressurisé)- ne semble pas être plus efficace dans les milieux alcalins à température ambiante que les aciers inoxydables.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif des expériences de passivation porte sur la passivation des aciers inoxydables (AISI 304 et AISI 316) et de l'INCONEL 600 dans une solution alcaline est de simuler la situation que représente le béton armé à température ambiante. Pour cela, les films passifs sont formés par voltammétrie cyclique et dans des conditions naturelles (OCP). Les résultats obtenus montrent que:

- ✓ Les films formés sur les trois alliages sont protecteurs, comme le confirme la détermination de la densité de courant résiduel dans la zone de passivation.
- ✓ Les films formés sont plus épais dans le cas de l'acier AISI 304.
- ✓ Les films formés sur l'acier AISI 316 semblent être les plus résistants à la dissolution de l'alliage.
- ✓ La présence du molybdène dans la composition chimique de l'AISI 316 permet la formation d'un film plus stable et plus résistant au transport ionique.
- ✓ L'interprétation des mesures d'impédance par l'intermédiaire du diagramme de Bode confirment les résultats obtenus par voltammétrie cyclique.

En ce qui concerne la passivation spontanée, les mesures spectroscopie d'impédance EIS amènent aux conclusions suivantes :

- ✓ Les trois alliages formaient spontanément lors de l'immersion en solution alcaline un film passif protecteur.
- ✓ La résistance des films formés spontanément augmente avec le temps d'immersion pour les trois alliages.
- ✓ Comme pour les films formés par voltammétrie cyclique, l'AISI 316 semble également être l'alliage qui forme le film le plus résistant.

Le film formé sur INCONEL 600 devient stable plus rapidement que ceux formés sur les aciers inoxydables. Cependant, les mesures électrochimiques n'ont pas montré une meilleure protection du film formé sur INCONEL 600 dans ces conditions expérimentales.

Références du chapitre III

- [1] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simoes, M.F. Montemor, *Cement & Concrete Composites* 34 (2012) 1075–1081.
- [2] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2004) 335–345.
- [3] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. N6voa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3049–3056.
- [4] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. N6voa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochimica Acta*, 51(2006) 2991-3000.
- [5] X. Shang, Y. Zhang, N. Qu, X. Tang, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016) 5870-5876.
- [6] L. Veleza, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 85-93
- [7] M. Sánchez, H. Mahmoud, M. C. Alonso, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 1193–1202.
- [8] H. Luo, H. Su, C. Dong, X. Li, *Applied Surface Science*, 400 (2017) 38-48.
- [9] E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, S. P. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736 (2015) 38-46.
- [10] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, *Electrochimica Acta*, 124 (2014) 156–164.
- [11] R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *Journal of applied Electrochemistry*, 11 (1981) 551-561.
- [12] M. Liu, X Cheng, X. Li, C. Zhou, H. Tan, *Construction and Building Materials*, 130 (2017) 193-20.
- [13] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2215/2222
- [14] D. Marijan, M. Vukovic, *Materials Science Forum*, 289 (1998) 1091-1102.
- [15] M. E. G. Lyons, M. P Brandon, *International Journal of Electrochemical Science*, 3 (2008) 1386 – 1424.
- [16] J. van Drunen, B. Kinkad, M.C.P. Wang, E. Sourty, B.D. Gates, G. Jerkiewicz, *Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 6712-6722.

- [17] I. Danaee, M. Jafariana, F. Forouzandeha, F. Gobalb, M.G. Mahjania, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4367–4376.
- [18] J. Kubisztal, A. Budniok, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4488–4494.
- [19] Pourbaix M (1968) *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*. Pergamon Press, Oxford
- [20] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1796 -1806.
- [21] D.Addari, B.Elsner, A.Rossi, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8078-8086.
- [22] N. Sato, *New York Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 4, PlenumPress, 1981, pp. 197–198.
- [23] W.S. Li, J.L. Luo, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 627–665.
- [24] L. Freire, M. J. Carmezima, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6174–6181.
- [25] L. Freire, M. J. Carmezima, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5280 –5289
- [26] M. Sanchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, H. Takenouti, F. Vicente, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 7634–7641.
- [27] M. Sánchez-Morenoa, H. Takenouti, J. J. García-Jareno, F. Vicente, C. Alonso, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7222–7226.
- [28] Z. J. Zheng, Y. Gao, Y. Gui, M. Zhu, *Corrosion Science* 54, (2012) 60–67.
- [29] B. Elsener , D. Addari, S. Coray, A. Rossi, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4489–4497.
- [30] N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, N. Moulayat, J.L. Bubendorff, *Applied Surface Science*, 436 (2018) 646–652.
- [31] A. Fattah-alhosseini, S. Vafaeian, *Applied Surface Science*, 360 (2016) 921–928.
- [32] A. Rossi, G. Puddu, B. Elsener, *Corrosion of reinforcement in Concrete*, in: M.Raupach, B. Elsener, R. Polder, J. Mietz (Eds.), EFC Publication No. 38, Woodhead Publishing, 2007.
- [33] D.D. Macdonald, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1376–1388.
- [34] L. Freire, X.R. Nóvoa, M.F. Montemor, M.J. Carmezim, *Materials Chemistry and Physics*, 114(2009) 962–972.
- [35] B. Diaz, S. Joiret, M. Keddad, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3039–3048.

- [36] O. Lavigne, T. Shoji, Y. Takeda, *Nuclear Engineering and Design*, 273 (2014) 435-439.
- [37] S. Joiret, M. Keddad, X. R. Novoa, M. C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 7-15.
- [38] R. Kirchheim, B. Heine, S. Hofmann, H. Hofmann, *Corrosion Science*, 31 (1990) 573–578.
- [39] C. Calinski, H.H. Strehblow, *Journal of Electrochemical Society*, 136 (1989) 1328–1331.
- [40] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1796–1806.
- [41] F. Mechehoud, N.E. Benaïoun, N.E. Hakiki, A. Khelil, L. Simon, J.L. Bubendorff, *Applied Surface Science*, 433 (2018) 66-75.
- [42] D. Landolt, "Passivité des métaux. In: *Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux*." (2003).

Chapitre IV

Etude par microscopie à champs proches des films passifs

Introduction

La microscopie à force atomique (AFM) [1] et la microscopie dite de force de Kelvin (SKPFM) [2] sont des techniques utilisées pour étudier respectivement la topographie de surface et le potentiel de surface (appelé aussi potentiel de Volta) d'un échantillon. La détermination du potentiel de surface a une importance capitale dans le domaine de la corrosion, car dans leurs études Stratmann et al [3-6], ont démontré l'existence d'une relation linéaire entre le potentiel de Volta mesuré par la sonde Kelvin et le potentiel de corrosion d'une électrode immergée dans un électrolyte. Dans ce chapitre, nous utiliserons la microscopie à champ proche pour étudier les modifications de la topographie des surfaces ainsi que celle du potentiel de surface en fonction du temps d'immersion dans une solution alcaline de NaOH à pH=13. Les résultats que nous avons obtenus par microscopie ont mis en évidence une corrélation très nette avec les mesures d'impédance électrochimique du chapitre précédent.

Les images AFM et SKPFM ont été effectuées à l'air, avec un microscope commercialisé par Brucker (Ex.VECCO), le Multimode Nanoscope V. Ce microscope nous permet notamment, de mesurer la topographie de surface ainsi que la distribution du potentiel de surface simultanément, ligne par ligne. Pour les mesures SKPFM, nous avons utilisés des pointes en silicium recouvertes avec du Pt-Ir (pour assurer la conductivité électrique). Une description détaillée des conditions expérimentales et des précautions à prendre pour utiliser le mode SKPFM –qui permet de mesurer la différence de potentiel Volta- est disponible dans la section expérimentale des travaux publiés par J. L. Bubendorff et al. [7]. La tension alternative appliquée est comprise entre 6 et 8 V, nous avons choisi une distance pointe/échantillon -pour les mesures de potentiel- comprise entre 50 et 90 nm et ce, afin d'éviter que les caractéristiques topographiques influencent la cartographie de potentiel [8].

4. 1 Etude par microscopie à force atomique

Comme nous l'avons décrit précédemment dans le chapitre III, les alliages sont préalablement polis mécaniquement à l'aide d'une polisseuse afin d'obtenir des surfaces planes, homogènes et de faible rugosité. Il est primordial que la surface des substrats réponde à ces critères car les films d'oxyde -formés naturellement dans le milieu alcalin- sont de très faible épaisseur [9-10], généralement inférieure à la dizaine de nanomètres. La figure IV.1, représente des images AFM de la topographie des trois alliages après polissage.

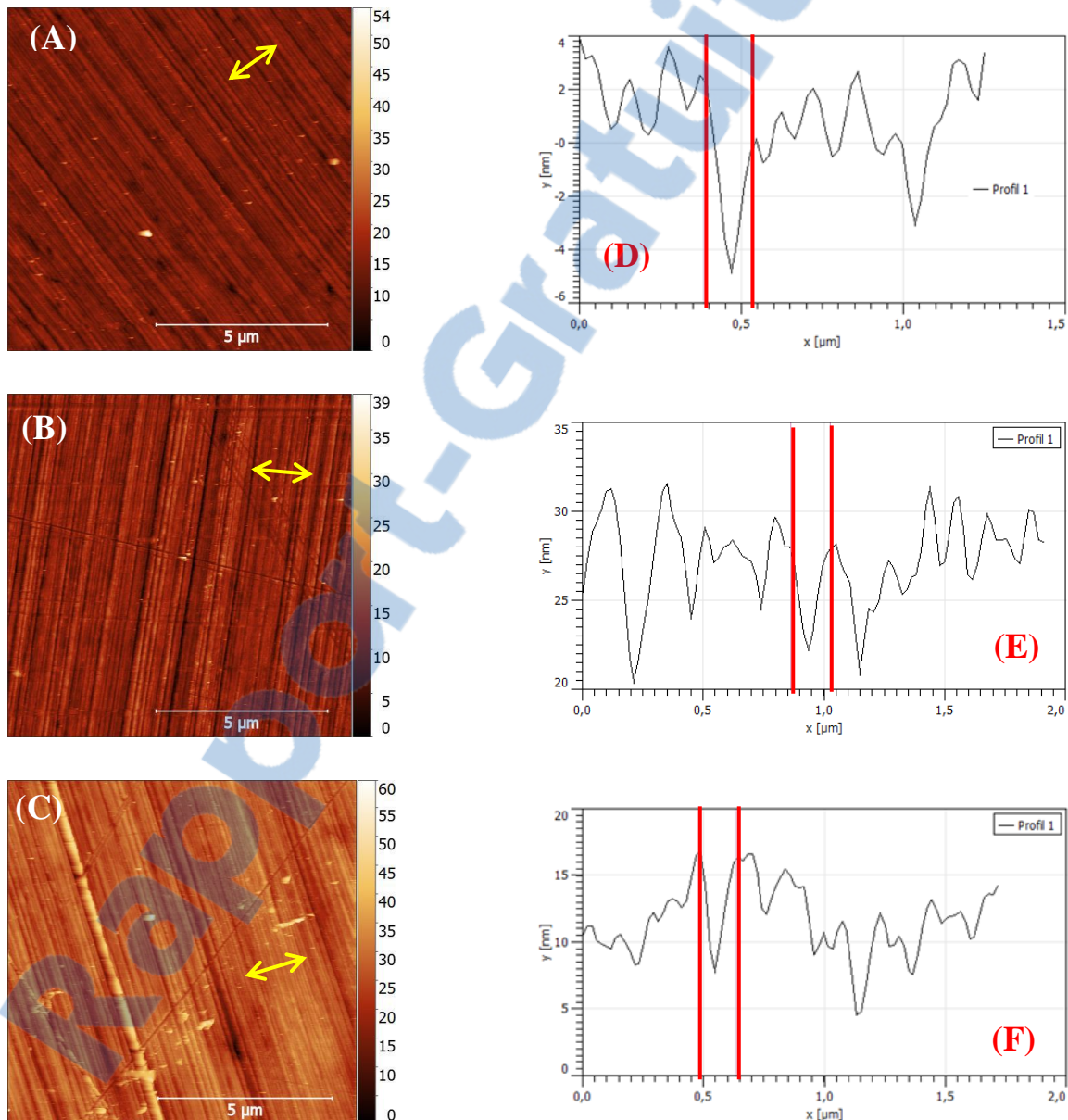


Figure IV. 1 : Images AFM de la topographie des substrats après polissage et coupes de profils associés: (A) et (D) : AISI 304, (B) et (E) : AISI 316, (C) et (F) : INCONEL 600.

Nous observons que les surfaces sont relativement semblables, elles sont planes et peu rugueuses. Sur toutes les images la taille de balayage est de (10×10) μm. Toutes les surfaces des trois échantillons présentent des rayures régulières provenant du polissage. Les coupes de profils (figure IV.1.D.E.F) effectuées sur les images de topographie nous renseignent sur la largeur de ces rayures. Pour les trois matériaux, l'estimation « grossière » de la largeur des rayures est de l'ordre du dixième de micromètre (≈ 0.15 μm). Les images AFM ainsi que les coupes de profils ne montrent pas de différences majeures de morphologie entre la surface des différents alliages, ce qui prouve que notre protocole expérimental de préparation des surfaces est parfaitement reproductible. C'était l'effet recherché. Nous avons donc des substrats de départ qui du point de vue topographie sont identiques.

4.1.1 *Evolution du RMS en fonction du temps*

En physique des surfaces, la rugosité est un paramètre important, et sa quantification ne peut se faire que par l'utilisation de méthodes de statistiques. Dans le cadre de notre étude, la rugosité est un bon indicateur de la qualité des films d'oxydes, formés en milieu alcalin. En effet, un film passif ayant une rugosité importante peut présenter des propriétés de résistance à la corrosion différentes, en différents endroits de la surface. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution de la rugosité en fonction du temps d'immersion. Il est donc important de définir maintenant ce paramètre.

Il existe plusieurs façons d'exprimer la rugosité. Nous l'examinerons par le biais du paramètre RMS (Root Mean Square) qui représente l'écart type par rapport à une hauteur moyenne comme le montre l'équation suivante [11] :

$$\text{Equation IV.1} \quad RMS = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^{512} \sum_{j=1}^{512} h_{ij}^2}{512^2} - \langle \eta \rangle^2 \right)}$$

Où i et j représentent l'indice de chaque points qui composent l'image, une image étant formée de i=j=512 pixels. Cet indice correspond à la coordonnée (i, j) d'un point (x, y) dans le plan de l'image de topographie exprimés en pixels. A chaque point (i, j) est associée une hauteur h_{ij} qui permet de créer une image 3D (une surface à partir d'un plan (xoy)) de la surface de notre échantillon. $\langle \eta \rangle$, est la valeur de la hauteur moyenne des h_{ij} définie par :

$$\text{Equation IV. 2} \quad \langle \eta \rangle = \frac{\sum_{i,j}^{512,512} h_{ij}}{512^2}$$

Attention, la valeur du RMS dépend de la taille de scanne suivant des lois d'échelle. Ainsi, pour un même échantillon, la valeur du RMS pour une image de $(1 \times 1) \mu\text{m}$ est différente de celle d'une image de $(13 \times 13) \mu\text{m}$. Il faut donc comparer des RMS pour des images de même taille. Toutes les valeurs du RMS déterminées dans ce travail ont été effectuées avec deux logiciels de traitement d'image (WSXM et GWYDDION) disponibles gratuitement.

4.1.1.1 Evolution du RMS des aciers inoxydables

Sur les substrats d'aciers inoxydables préalablement polis, se sont formés naturellement des films d'oxydes. Les figures IV.2 et IV.3 représentent respectivement des images AFM ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) des AISI 304 et AISI 316 à différent temps d'immersion dans une solution de NaOH à $\text{pH}=13$.

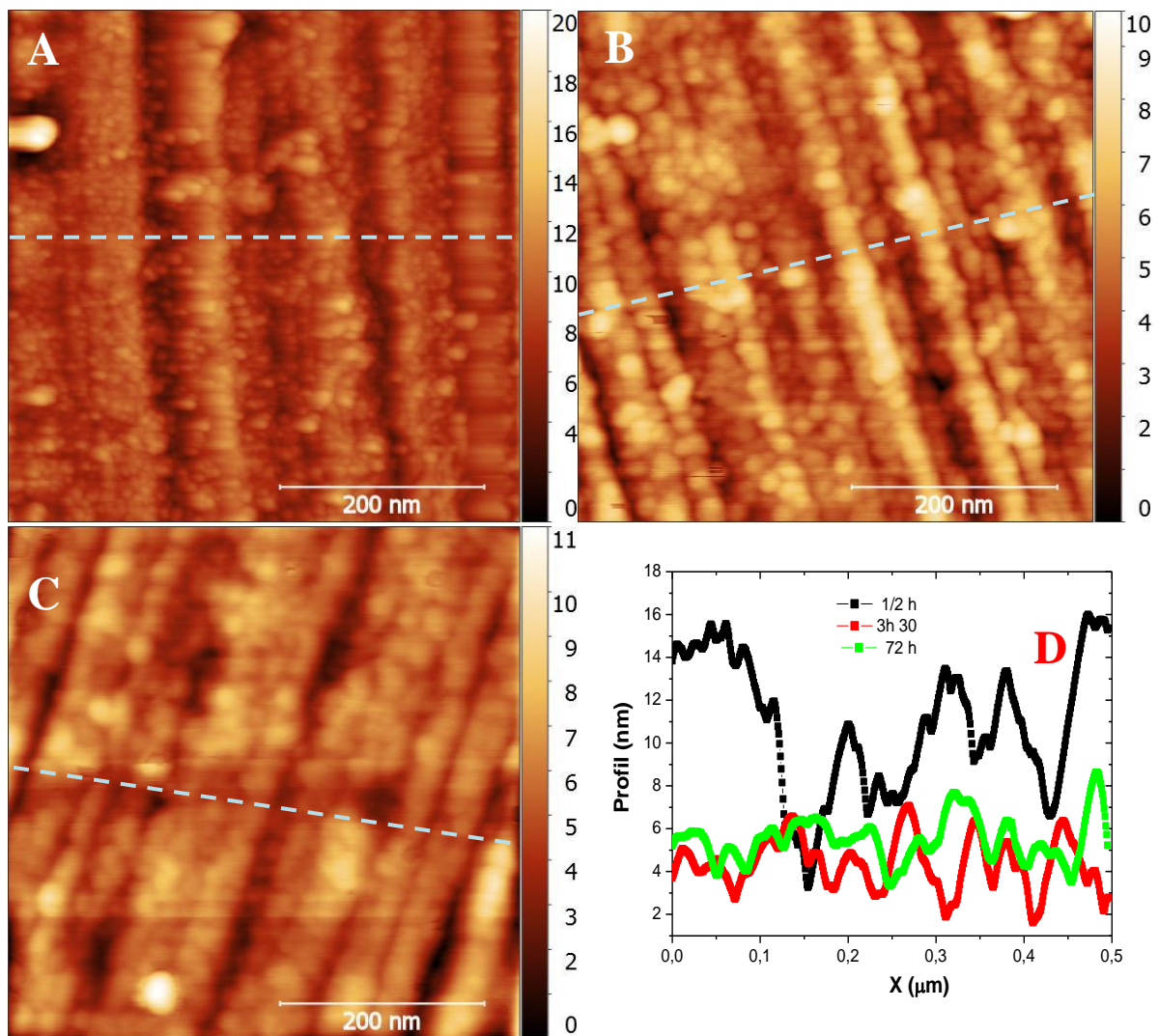


Figure IV. 2 : Image AFM ($0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) de la croissance des films passifs sur un substrat d'AISI 304 poli, en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaOH à $\text{pH}=13$. (A) $t=1/2 \text{ h}$, (B) $t=3\text{h}1/2$, (C) $t=72\text{h}$ et (D) image représentant une coupe de profil des images A, B et C.

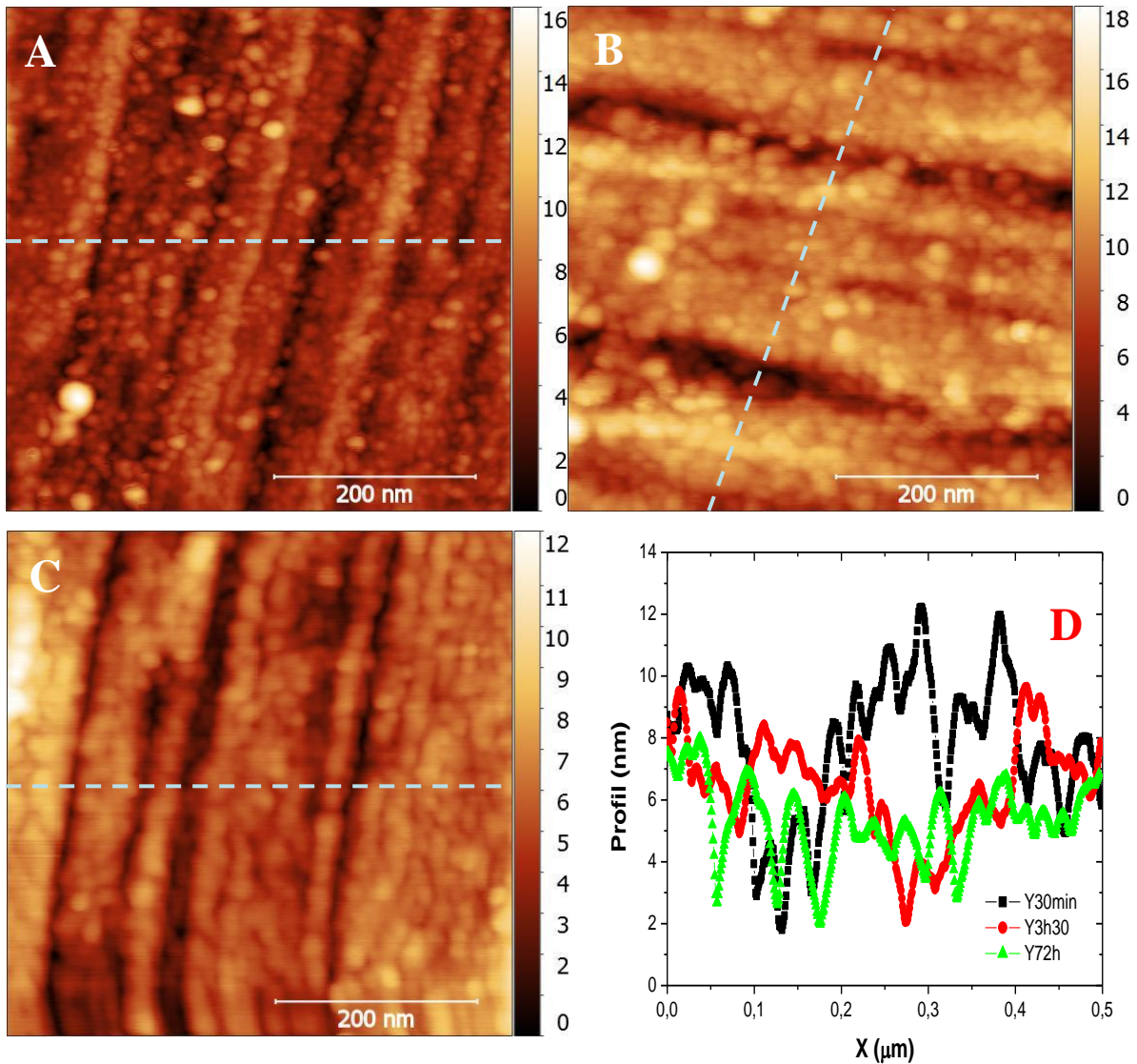


Figure IV. 3 : Image AFM ($0.5 \mu m \times 0.5 \mu m$) de la croissance des films passifs sur un substrat d'AISI 316 poli, en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaOH à pH=13. (A) $t=1/2$ h, (B) $t=3h1/2$, (C) $t=72h$ et (D) image représentant une coupe de profil des images A, B et C.

A $t=1/2$ h, nous distinguons clairement pour les deux alliages (figure IV.2.A et figure IV.3.A) des petits grains d'oxydes qui sont répartis sur l'ensemble de la surface des aciers et alignés sur les rayures. A ce stade de la passivation, les rayures dues au polissage sont encore nettement visibles. Ces grains d'oxydes se développent avec le temps : leur diamètre augmente jusqu'à la coalescence qui se produit à environ $t=3h1/2$ (figure IV.2.B et figure IV.3.B), formant ainsi un film recouvrant la surface des aciers inoxydables, les plus petites rayures disparaissent avec l'augmentation de la taille des grains. Les figures IV.2.D et IV.3.D représentent respectivement les coupes de profils des films formés sur l'AISI 304 et l'AISI 316. Nous observons une diminution de la profondeur des rayures avec l'augmentation du

temps d'immersion, ce qui indique que les films s'épaississent et deviennent de plus en plus compacts.

Pour quantifier ces observations, nous déterminons le paramètre de rugosité de surface RMS -définie précédemment par l'équation IV.1- en fonction du temps d'exposition et par conséquent en fonction de l'épaisseur du film. Il faut noter que l'épaisseur des films croît avec l'augmentation du temps d'immersion [9].

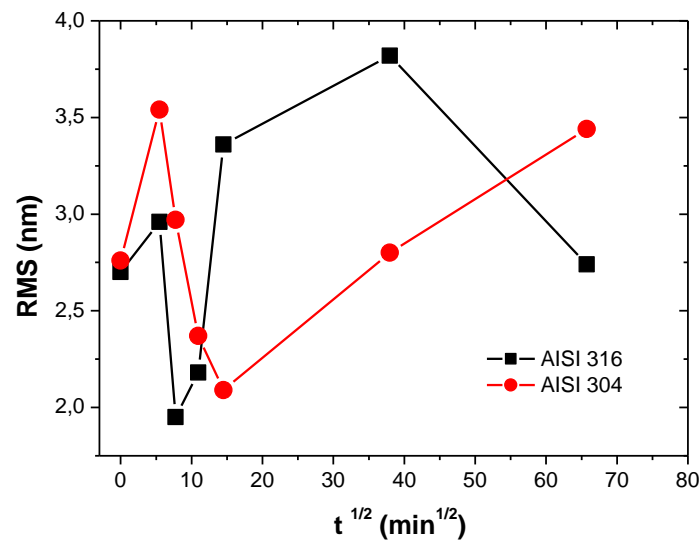


Figure IV. 4 : Evolution de la rugosité de surface (RMS) en fonction de la racine carré du temps d'immersion ($t^{1/2}$) pour des images AFM de taille (500 nm × 500 nm).

La figure IV.4 représente l'évolution du RMS pour des aciers inoxydables en fonction de la racine carrée du temps d'immersion ($t^{1/2}$). Le choix de la racine carrée du temps n'a pas de signification physique particulière, il a été fait uniquement pour des raisons de représentations des temps longs. Le RMS à $t = 0$ h qui représente la rugosité des substrats après polissage et avant exposition à la solution alcaline est identique pour les deux substrats. Pour les deux aciers inoxydables, lors des trente premières minutes d'immersion, le RMS commence d'abord par augmenter par rapport à celui des substrats de départ (à $t = 0$ h : $\text{RMS}_{\text{AISI316}} = 3.0$ nm, $\text{RMS}_{\text{AISI304}} = 2.76$ nm). Au-delà de $t = 1/2$ h, la fonction $\text{RMS} (t^{1/2})$ décroît pour atteindre un minimum. Lorsque le temps d'immersion est supérieur à $t = 3$ h $^{1/2}$, le RMS augmente de nouveau. Cette évolution du RMS s'explique par le fait qu'à des faibles temps d'expositions, le RMS est dominé par la rugosité du substrat, les grains d'oxydes étant de petite taille par rapport à la profondeur des rayures de polissage. De plus, à $t = 1/2$ h, ils sont encore isolés et leur croissance contribue donc à l'augmentation du RMS. Par la suite, la taille

des grains devient suffisamment importante pour entraîner leur interconnexion. C'est le phénomène de coalescence. Ce dernier aboutira progressivement à la formation d'un film fin d'oxyde qui recouvrira l'ensemble du substrat, ce qui va contribuer à un lissage de la rugosité par rapport à celle du substrat nu. C'est ainsi, que le RMS diminue jusqu'à atteindre un minimum de 2.09 nm à $t=3h1/2$ pour l'AISI 304 et de 1.95 nm à $t=1h$ pour l'AISI 316. Au-delà des premières heures d'immersion ($t > 3 h1/2$ pour l'AISI 304 et $t > 1h$ pour l'AISI 316) l'influence du substrat devient de plus en plus faible et le paramètre RMS est essentiellement contrôlé par le mode de croissance de l'oxyde. Donc, le RMS est le résultat d'une compétition entre la rugosité du substrat nu et celle de la rugosité résultant de la croissance de la couche d'oxyde.

Cette coalescence a lieu pour des temps plus long pour l'AISI 304 ($t_{304}=3h1/2$) par rapport à l'AISI 316 ($t_{316}=1h$) ; après coalescence, la rugosité augmente progressivement pour l'AISI 304, alors qu'elle augmente rapidement pour l'AISI 316 pour saturer voir décroître au bout de trois jours. Cette différence de comportement en terme de RMS doit pouvoir s'expliquer probablement en étudiant la taille et la forme des grains d'oxyde croissant sur le substrat étudié, ce que nous allons faire dans la suite de ce chapitre.

Précisons que comme t_{316} est plus court que t_{304} , cela signifie que le film d'oxyde sur l'acier inoxydable AISI 316 se forme plus rapidement et est plus rapidement protecteur puisqu'il est complet plus tôt. Ce résultat AFM confirme les observations d'impédance électrochimique et de voltammétrie cyclique du chapitre III qui allaient dans le même sens, et leur donnent une signification microscopique puisque l'origine de la meilleure protection contre la corrosion des films formés sur les AISI 316 /AISI 304 vient de la forme et du mode de croissance des grains sur ces deux substrats.

4.1.1.2 Evolution du RMS pour l'INCONEL 600

La figure IV.5 présente les images AFM (500 nm × 500 nm) des films d'oxydes formés sur l'Inconel 600 à différents temps d'immersion dans une solution de NaOH à pH=13. D'un point de vue visuel, il ne semble pas y avoir de grandes différences de comportement par rapport aux images des figures IV.2 et IV.3 des aciers inoxydables. Des grains croissent en suivant les rayures puis coalescent et couvrent la surface. La disparition programmée des rayures de polissage en fonction du temps d'immersion semblent néanmoins plus rapide et les rayures moins visibles sur l'image C de la figure IV.5 que sur les images C des figures IV.2 et IV.3.

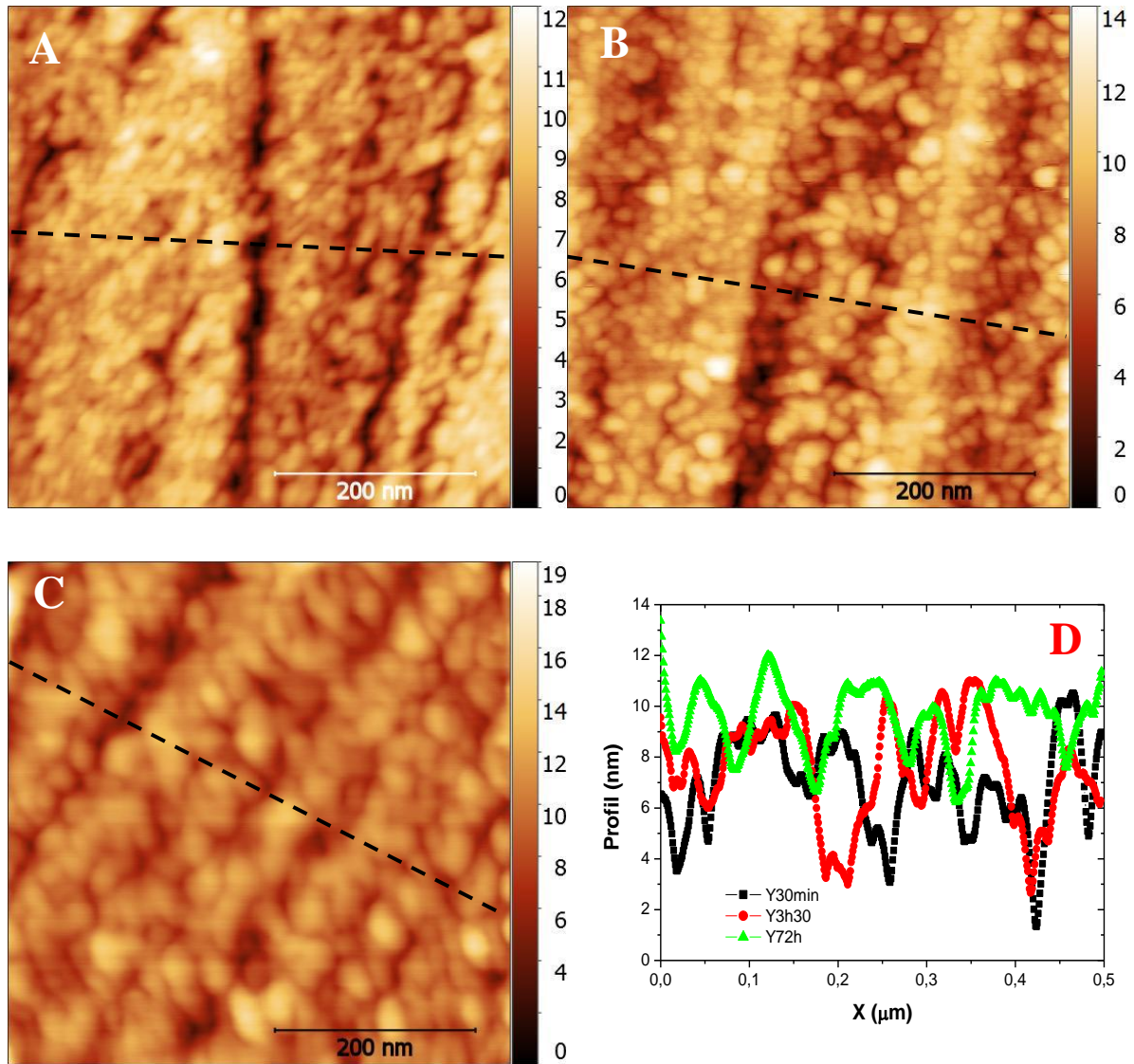


Figure IV. 5 : Image AFM ($0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) de la croissance des films passifs sur un substrat d'INCONEL 600 poli, en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaOH à pH=13. (A) $t=1/2 \text{ h}$, (B) $t=3\text{h}1/2$, (C) $t=72\text{h}$ et (D) image représentant une coupe de profil des images A, B et C.

La figure IV.6 représente la variation du RMS du film passif formé sur l'INCONEL 600 en fonction du temps d'immersion. A $t=0$ (substrat), le $\text{RMS}_{\text{INCONEL 600}}$ est de 3.0 nm, il subit une légère augmentation à $t=1/2\text{h}$ puis il diminue pour atteindre un minimum ($\text{RMS}_{\text{INCONEL600}}=2.44 \text{ nm}$) à $t=1\text{h}$. Au-delà de la première heure d'immersion, le RMS augmente jusqu'à une valeur maximale de 3.68 nm qu'il atteint au bout de $3\text{h}1/2$ d'immersion, suivit d'une diminution et d'une stabilisation de sa valeur au environ de 3.26 nm pour $t=72\text{h}$. L'évolution de la fonction RMS ($t^{1/2}$) s'explique de la même manière que précédemment :

- A de faibles temps d'immersion, la rugosité est essentiellement dominée par la rugosité du substrat. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les grains d'oxydes étant de petite dimension par rapport à la profondeur des rayures de polissage, ils sont encore isolés. Par conséquent, ils contribuent donc à l'augmentation du RMS.
- Par la suite, la taille des grains va augmenter ce qui va entraîner leur coalescence, aboutissant progressivement à la formation d'un fin film d'oxyde qui recouvre l'ensemble du substrat. Cette coalescence des grains va contribuer à la diminution de la rugosité par rapport à celle du substrat vierge. C'est ainsi, que le RMS diminue jusqu'à atteindre un minimum de 2.09 nm à $t=1h$.
- Lorsque les temps d'immersion dépassent ($t > 1h$) l'influence du substrat devient de plus en plus faible et le paramètre RMS est essentiellement contrôlé par le mode de croissance de l'oxyde.

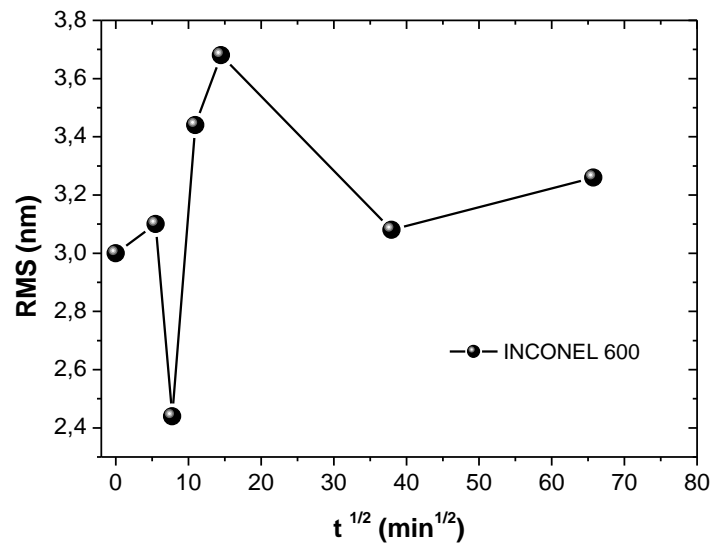


Figure IV. 6 : Evolution de la rugosité de surface (RMS) en fonction de la racine carrée du temps d'immersion ($t^{1/2}$).

L'étude de l'évolution du RMS en fonction du temps montre des similitudes dans le mécanisme de formation des films passif pour les trois alliages. Néanmoins, il faut noter que la passivation semble se faire plus rapidement pour l'AISI 316 et l'INCONEL 600 que pour l'AISI 304. Ceci provient du fait que le minimum de la fonction $RMS(t_{1/2})$ est atteint au bout d'une 1h d'immersion pour l'AISI 316 et l'INCONEL 600 alors que pour l'AISI 304 il est

atteint à $t=3h_1/2$. C'est également une confirmation par AFM des conclusions du chapitre III sur la passivation des trois alliages étudiés.

4.1.2 *Evolution de la taille des grains*

Pour les trois alliages étudiés, l'examen des images AFM (figure IV. 7, figure IV. 8 et figure IV.10) montre une augmentation de la taille des grains en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaOH. Pour quantifier ces observations, nous avons déterminé la taille des grains en utilisant la fonction d'autocorrélation G dont l'expression est donnée par l'équation suivante [12]:

$$\text{Equation 4. 2} \quad G(k_1, k_2) = \sum_{i=1}^{512} \sum_{j=1}^{512} h(i, j) \times h(i + k_1, j + k_2)$$

Avec $h(i, j)$ qui est la hauteur du film au point de coordonnées (i, j) de la surface dans le plan (xoy) .

D'un point de vue géométrique, l'utilisation de cette fonction permet de mettre en corrélation l'image topographique originale avec son image obtenue par translation d'une distance de $k_1(k_2)$ dans la direction de l'axe $x(y)$ par rapport au centre de l'image initiale (originale) [12]. Ainsi, comme le montre l'image de la figure IV.7.B, la fonction d'autocorrélation atteint toujours son maximum au centre de son image. Ce maximum est représenté par une tache centrale qui est plus ou moins déformée suivant les directions x ou y . Précisons que toute périodicité de l'image de topographie conduira à l'apparition d'un motif périodique sur l'image d'autocorrélation.

Ainsi puisque les rayures sont parallèles entre-elles suivant une direction donnée, il est donc possible de déterminer une périodicité moyenne λ_{rayures} c'est-à-dire, une distance moyenne entre deux rayures voisines. Si le polissage est reproductible, λ_{rayures} doit prendre une valeur qui est du même ordre de grandeur d'un substrat à l'autre puisque nous avons vu que le polissage conduisait à des substrats équivalents en terme de rugosité et d'aspect topographique, et ceux quelque soit le matériau de départ.

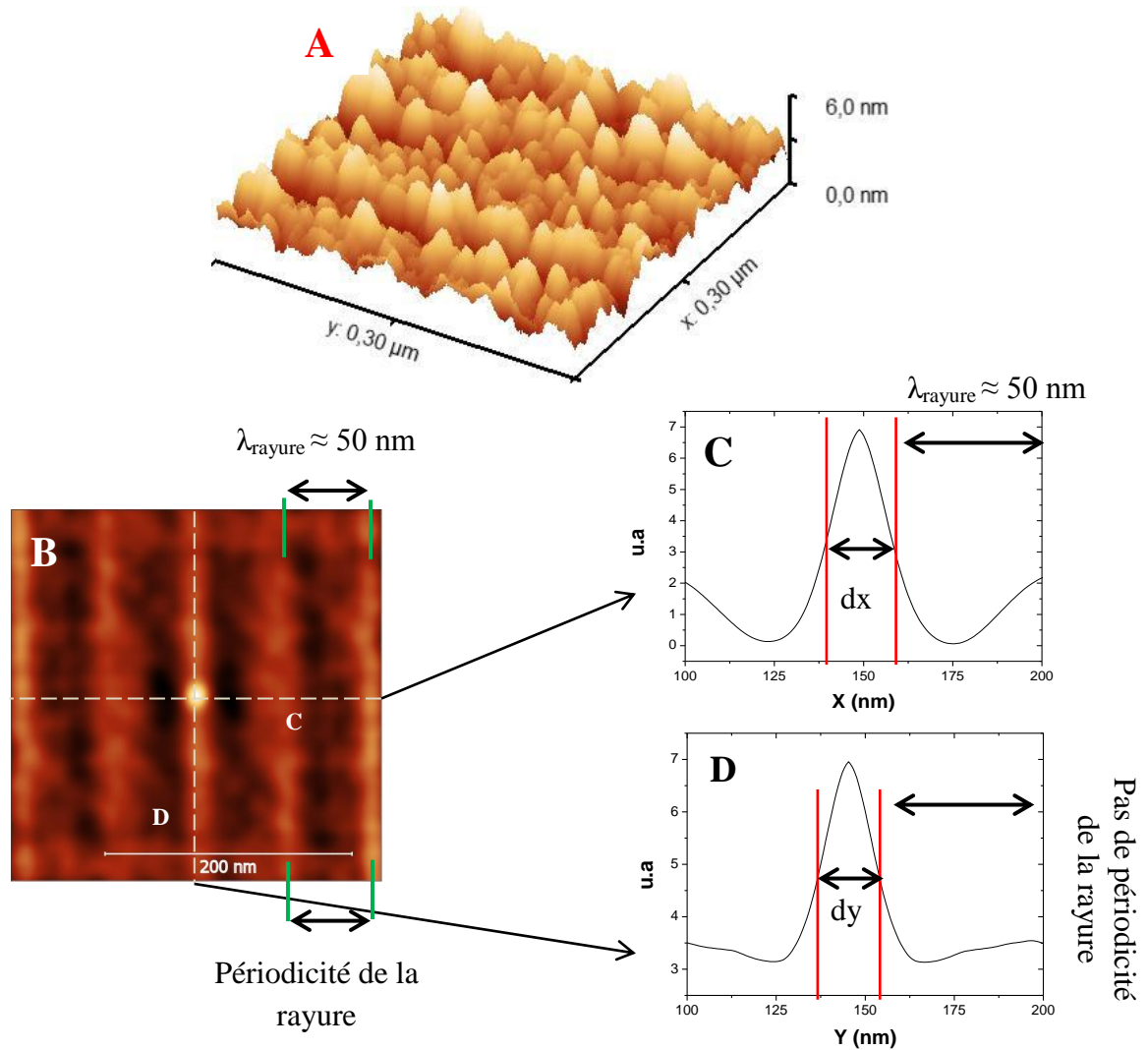


Figure IV.7 : Etude de la taille des grains sur l'AISI 316 par l'utilisation de la fonction d'autocorrélation. (A) Image AFM 3D d'un film d'oxyde formé durant 2h d'exposition sur un AISI 304. (B) Image d'autocorrélation. (C) coupe de profil suivant l'axe des X de la tache centrale présente sur l'image d'autocorrélation. (D) Coupe de profil suivant l'axe des Y

L'un de nos objectifs en utilisant la fonction d'autocorrélation G est de déterminer l'évolution de la taille des grains d'oxyde formant le film passif. Il nous faut réaliser une coupe de profil de la tache centrale de l'image d'autocorrélation, en respectant une procédure garantissant la cohérence de nos résultats de mesure. Les figures IV.7, IV.8 et IV.10 représentent le processus que nous avons employé pour réaliser les mesures de la taille des grains. Nous réalisons une coupe de profil sur l'image d'autocorrélation suivant les deux directions de l'espace x et y , la direction x correspond à la direction perpendiculaire au sens des rayures parallèles entre-elles et la direction y correspond à la direction parallèle aux

rayures. Ainsi sur la coupe suivant x, on verra une périodicité que nous pouvons mesurer et qui correspond à la périodicité des rayures du substrat de départ (figure IV.8.B et IV.9.B) dans une première approximation. Alors que sur la coupe suivant y, aucune périodicité ne sera visible puisque nous sommes dans la direction parallèle aux rayures. Nous mesurons ensuite la largeur du pic à mi-hauteur suivant x et y qui correspondra au diamètre moyen des grains, dx et dy .

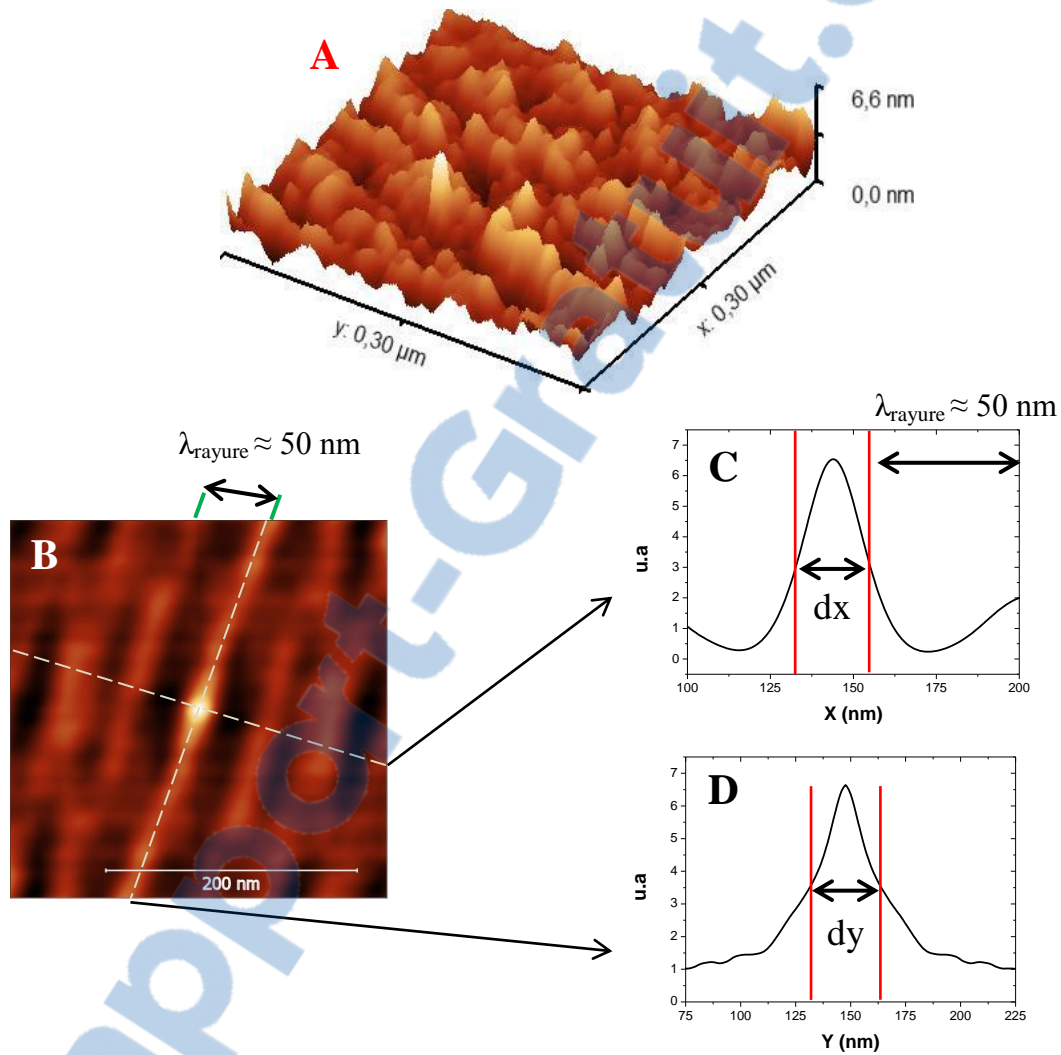


Figure IV.8 : Etude de la taille des grains sur l'AISI 304 par l'utilisation de la fonction d'autocorrélation. (A) Image AFM 3D d'un film d'oxyde formé durant 2h d'exposition sur un AISI 316. (B) Image d'autocorrélation. (C) coupe de profil suivant l'axe des X de la tache centrale. (D) Coupe de profil suivant l'axe des Y.

4.1.2 .1 Evolution de la taille des grains pour les aciers inoxydables

Les résultats obtenus pour les deux aciers inoxydables sont regroupés sur la figure IV. 9. Pour les deux alliages, on observe une augmentation de la taille des grains avec le temps d'exposition dans la solution de NaOH.

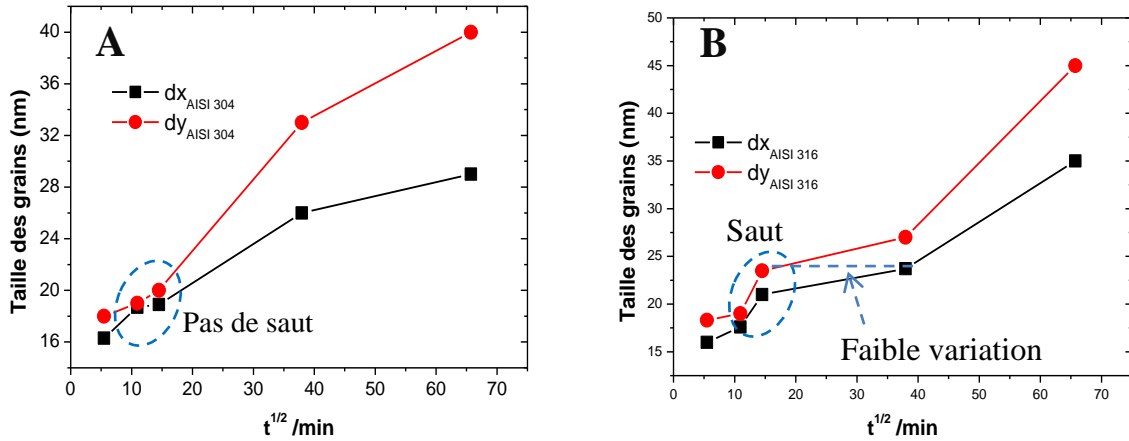


Figure IV. 9 : Evolution de la taille des grains en fonction du temps d'immersion. (A) pour l'AISI 304, (B) pour l'AISI 316.

A des faibles temps d'immersion, la tailles des grains est quasiment identique dans les deux directions : par exemple à $t=3h^{1/2}$, pour l'AISI 304, $dx=20.2$ nm et $dy=21.1$ nm, et pour l'AISI 316 $dx=23.1$ nm et $dy=24.3$ nm. Lorsque les temps d'exposition sont beaucoup plus importants, la croissance des grains semble se faire en privilégiant la direction y, c'est-à-dire la direction parallèle aux rayures. En effet à $t=72h$, pour l'AISI 304, $dx=29.1$ nm et $dy=40.0$ nm, et pour l'AISI 316, $dx=35$ nm et $dy=45$ nm.

L'analyse de ces résultats nous indique que lors des premiers stades de la formation des films, les petits grains d'oxydes qui les composent sont de forme circulaire puisque dx et dy sont sensiblement égaux. Lorsque les temps d'exposition sont plus importants, la taille des grains s'allonge et suit une direction préférentielle : celle de l'axe des y, c'est-à-dire suivant le sens des rayures de polissage. Ceci traduit un changement de la forme des grains d'oxydes qui perdent leur aspect hémisphérique si tant est que nous puissions parler de forme hémisphérique. En effet, d'après la littérature, l'épaisseur des films formés naturellement sur les aciers inoxydable austénitiques dans des milieux alcalins est de l'ordre de 5 nm. Or, la taille minimale des grains suivant l'axe des x et l'axe des y est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Nos grains formés ne sont donc pas des hémisphères car ils sont bien plus larges.

Tout ce que nous pouvons dire c'est que leur étendue latérale se modifie au cours du temps d'immersion avec des variations différentes pour l'AISI 304 par rapport à l'AISI 316. La coalescence se traduit par un saut de taille avec $dx \approx dy$ pour l'AISI 316, la valeur de dx reste proche de celle de dy et n'augmente quasiment pas de $t=3h1/2$ à $t=24h$, formant une sorte de plateau sur la figure IV.9.B. Pour l'acier inoxydable AISI 304, dx et dy continuent d'augmenter au cours du temps d'immersion même après la coalescence, la valeur de dy s'éloigne nettement de celle de dx comparé à l'évolution de ces deux paramètres pour l'AISI 316. Nous avons donc ici deux modes de croissance légèrement différent : les grains gardent plus longtemps une forme circulaire pour l'AISI 316 que pour l'AISI 304, ce qui a notre avis conduit à un film plus homogène et donc plus protecteur pour l'AISI 316. Pour l'AISI 304, la croissance parallèle aux rayures est favorisée plus longtemps ce qui conduit à un film topographiquement moins homogène et donc sujet à des attaques plus aisément. Nous avons donc encore une fois une confirmation au niveau microscopique de la meilleure qualité du film passif formé sur l'AISI 316.

4.1.2.2 Evolution de la taille des grains pour l'INCONEL 600

Comme le montre la figure IV.10 et IV.11, le mode de croissance des grains -qui constituent le film passif formé sur l'INCONEL 600- dans la solution de NaOH, a un comportement similaire à celui des aciers inoxydables. A l'instar des aciers inoxydables, lors des premiers stades de la passivation, la taille des grains est quasiment semblable suivant les deux axes (figure IV.11). En revanche, au-delà des $3h1/2$ d'immersion, la taille des grains augmente suivant une direction préférentielle (suivant l'axe des y), ce qui suggère une forme allongée des grains. Le saut de taille des grains à la coalescence est quasiment identique à celui qu'on observe sur la figure IV.9.B pour l'AISI 316. Par contre, au-delà de la coalescence à $t=24h$, l'allongement de la taille des grains suivant la direction y ($dx = 24,9$ nm et $dy = 30,1$ nm) semble légèrement plus marqué que pour l'AISI 316 ($dx = 23,9$ nm et $dy = 27,1$ nm) ; toutefois la taille des grains d'oxyde de l'AISI 316 et de l'INCONEL 600 sont pratiquement les mêmes, à l'exception à $t=72h$, où $dy_{Inconel} = 33$ nm et $dy_{AISI\ 316} = 44,1$ nm ; il y'a donc une similitude dans le mode de croissance des oxydes formés sur l'INCONEL 600 et l'AISI 316. Les films formés sur ces deux alliages sont homogènes et donc protecteurs.

Nous remarquons que la taille maximale suivant l'axe des y ($dy=33$ nm) pour l'INCONEL 600 est légèrement inférieure à celle des aciers inoxydables. De la même manière que pour les aciers inoxydables austénitiques (AISI 304 et l'AISI 316), les films passifs formés spontanément dans des solutions alcalines à la surface des alliages de nickel

sont extrêmement fins. Les résultats obtenus grâce à la fonction d'autocorrélation (figure IV.11) montrent des tailles minimales de grains est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Ceci démontre que la croissance des grains d'oxydes se fait latéralement, de façon similaire à celle des aciers inoxydables.

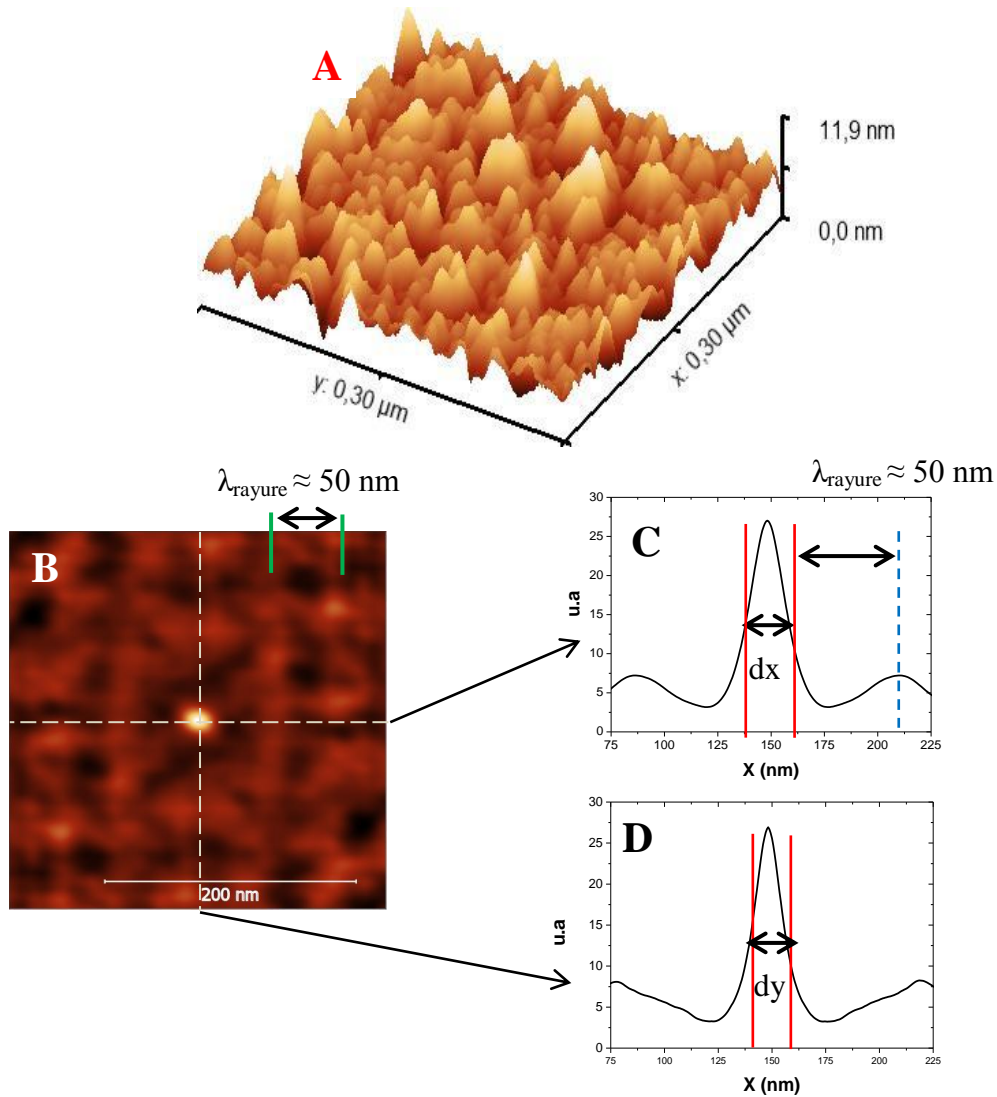


Figure 4.10 : Etude de la taille des grains sur l'INCONEL 600 par l'utilisation de la fonction d'autocorrélation. (A) Image AFM 3D d'un film d'oxyde formé durant 2h d'exposition sur un INCONEL 600. (B) Image d'autocorrélation. (C) coupe de profil suivant l'axe des X de la tache centrale présente sur l'image d'autocorrélation. (D) Coupe de profil suivant l'axe des Y.

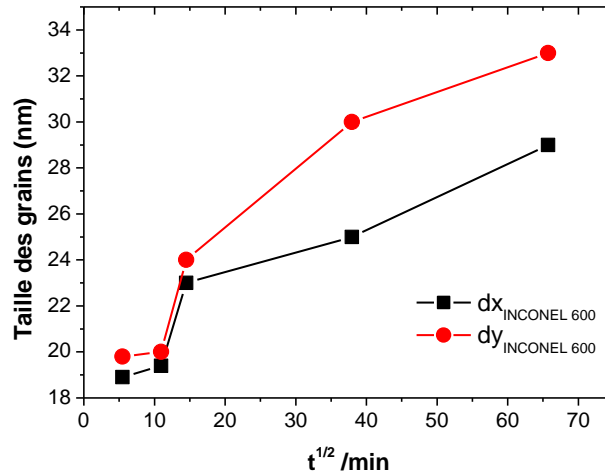


Figure IV. 11 : Evolution de la taille des grains en fonction du temps d'immersion pour l'INCONEL 600

A la lumière de l'étude du paramètre de rugosité RMS et de la taille des grains, pour les trois alliages, la morphologie des films passifs obéit aux mêmes modes de croissance (petits grains à bases circulaire au départ, puis coalescence et croissance dans la direction parallèle aux rayures) avec, cependant, de légères différences qui permettent d'expliquer les comportements différents des films sur les différents substrats (temps de coalescence différents (entre l'AISI 304 et les deux autres alliages ; saut de dx et dy pour l'AISI 316 et l'Inconel 600 formant un film plus protecteur). De plus, on remarquera qu'aux instants où se produisent les changements topographiques, il se produit également des modifications dans la réponse d'impédance, c'est-à-dire une évolution des allures des diagrammes de Nyquist. Il y'a donc une corrélation très nette entre la topographie et les spectres d'impédances électrochimiques.

4.2 Etude par microscopie SKPFM

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.1.2, la technique SKPFM permet d'accéder à la différence des travaux de sorties (ou d'extraction) entre la surface de l'échantillon et celle de la pointe et d'accéder au potentiel de Volta, la pointe ayant un travail de sortie connu et fixe. Les résultats des mesures de potentiel de surface en fonction du temps d'immersion sont représentés sur les figures IV.12 et IV.13. Contrairement aux couches d'oxyde formées thermiquement [7], le potentiel de surface est très homogène sur toute la surface analysée (taille du balayage : $(10 \times 10) \mu\text{m}$) : seule une très faible variation autour

d'une valeur moyenne du potentiel de surface (inférieure à 10 mV) pour le substrat nu et pour tous les autres temps d'immersion a été observée. Ce résultat est clairement démontré par la figure IV.13.A, sur laquelle nous constatons que, le long de la ligne blanche, le potentiel de chaque échantillon fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne dont l'évolution en fonction de la racine carrée du temps d'immersion ($t^{1/2}$) est montrée sur la figure IV.12. Le potentiel du substrat vierge est beaucoup plus élevé (410 mV) que celui du substrat sur lequel se sont formés des petits grains d'oxyde à $t = 1/2$ h, ce qui conduit à une diminution importante de la valeur du potentiel qui va jusqu'à 175 mV lorsque la couche d'oxyde croît. Au-delà de la première demi-heure d'immersion, le potentiel augmente pour atteindre un maximum de 360 mV à $t = 24$ h puis diminue lentement jusqu'à 300 mV à $t = 72$ h.

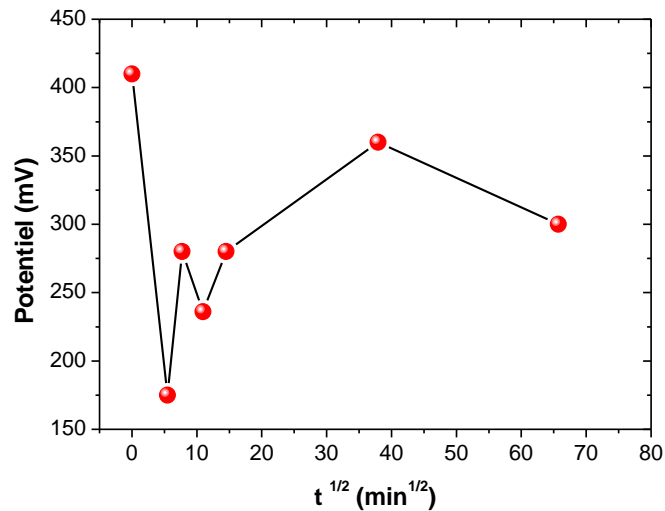


Figure IV. 12 : Evolution du potentiel de surface moyen en fonction de la racine carrée du temps d'immersion ($t^{1/2}$) pour l'AISI 304.

En se basant sur la littérature [7,12], l'interprétation des données expérimentales SKPFM suggère, pour la croissance des films minces en milieux alcalin, que le potentiel de Volta le plus élevé sur nos images, correspond à une phase de la surface qui est enrichie en chrome. Dans le film d'oxyde, des phases riches en chrome et en fer coexistent. La couche interne qui est en contact avec le substrat métallique est enrichie en oxyde de chrome, alors que la couche externe en contact avec l'électrolyte est enrichie en oxyde de fer. La microscopie à sonde Kelvin détecte le potentiel de surface des aciers inoxydables sur une profondeur n'excédant pas le nanomètre. Ainsi, à $t = 1/2$ h, c'est probablement de l'oxyde de fer qui se forme à la surface, ceci engendre une chute importante du potentiel observée par rapport à celui d'avant l'immersion. Par la suite, l'oxyde de chrome se forme à la surface

métallique et le potentiel augmente, atteignant un maximum. A la coalescence ($t = 3 \text{ h } \frac{1}{2}$), le film devient continu, l'oxyde de chrome est recouvert progressivement par l'oxyde de fer qui croît à l'interface électrolyte / film conduisant alors à la diminution du potentiel jusqu'à $t = 72 \text{ h}$.

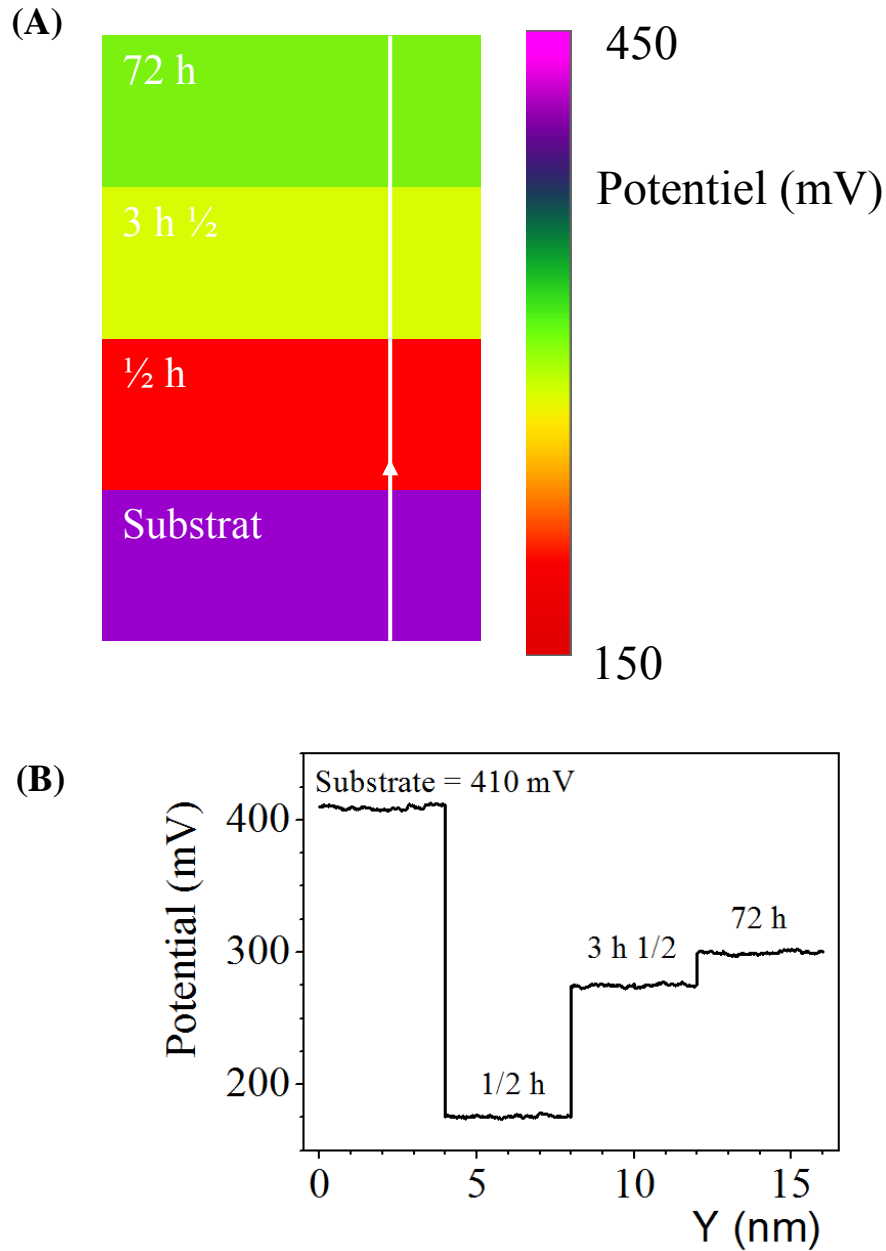


Figure IV. 13 : (A) Comparaison du potentiel de surface moyen mesuré par SKPFM sur des bandes de $(10 \times 4) \mu\text{m}$ en fonction du temps d'immersion. (B) Evolution du Potentiel de surface (mis en évidence en A) avec comme valeur moyenne de référence le substrat nu AISI 304

Il convient de signaler la présence d'un film d'oxyde sur la surface des aciers après la préparation de l'échantillon (avant l'exposition au milieu alcalin). En effet, lorsque nous

commençons les expériences, les échantillons ont déjà subi une batterie d'étapes de préparation comprenant : le polissage, le nettoyage dans différents solvants ainsi que le séchage à l'air. Le protocole expérimental de préparation des substrats est donc propice à la formation d'un film d'oxyde natif. Ceci a pour conséquence l'obtention d'une valeur du potentiel relativement élevée pour le substrat avant l'immersion. Lorsque l'échantillon est immergé dans l'électrolyte, l'oxyde natif formé, doit entrer dans un nouvel état d'équilibre avec l'électrolyte : cela va engendrer initialement la formation d'un oxyde, probablement de l'oxyde de fer ; ce qui a pour conséquence une diminution du potentiel de surface tel que nous l'observons sur la figure IV.12.

Les mesures SKPFM de potentiel montrent que le film d'oxyde se comporte comme une hétérojonction p-n [7,13] dont l'oxyde de fer est de type n et l'oxyde de chrome de type p. Le potentiel de surface est parfaitement homogène sur l'ensemble de la surface et à chaque temps de l'immersion : ceci est dû à une composition chimique homogène de la couche passive. Contrairement aux films formés en milieu électrolytique, on retrouve à la surface des oxydes thermiques des traces d'oxyde de chrome, et ce, jusqu'à des épaisseurs de film de 30 nm. Il a été observé dans les zones de la surface du film contenant de l'oxyde de chrome une plus grande sensibilité à la corrosion par rapport au reste de la surface. En effet, une disparition localisée de l'une des deux couches et -donc de la jonction p-n- rend possible la corrosion, ce qui n'est pas notre cas même après 72 h d'immersion.

4. 3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la passivation par AFM et SKPFM en fonction du temps d'immersion. Nous avons observé une concordance entre les mesures SKPFM et AFM.

Les images AFM montrent une très claire corrélation avec les résultats électrochimiques et permettent une analyse à l'échelle microscopique des processus de formation de la couche passive. Les films passifs ultra fins (de l'ordre de quelques nanomètres) qui se forment sur les alliages sont suffisamment épais et compacts pour constituer une barrière efficace contre la corrosion

La technique SKPFM montre la qualité en termes d'homogénéité des couches passives : Le potentiel surface est homogène sur l'ensemble de la surface à chaque temps d'immersion, ce qui montre que la composition chimique de la couche passive est homogène.

Références du chapitre IV

- [1] L. Aigouy, Y. De Wilde, C. Frétny, Les nouvelles Microscopies. A la découverte du nanomonde, Belin, 2006.
- [2] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, Surface science reports, 66 (2011) 1–27.
- [3] M. Stratmann, Corrosion Science, 27 (1987) 869–872.
- [4] M. Stratmann, H. Streckel, Corrosion Science, 30 (1990) 681–696.
- [5] M. Stratmann, H. Streckel, Corrosion Science, 30 (1990) 697–714.
- [6] M. Stratmann, H. Streckel, Corrosion Science, 30 (1990) 715–734.
- [7] B. Maachi, C. Pirri, A. Mehdaoui , N.E. Hakiki , J.L. Bubendorff, Corrosion Science, 53 (2011) 984–991.
- [8] N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, N. Moulayat, J.L. Bubendorff, Applied Surface Science, 436 (2018) 646–652.
- [9] D.Addari, B.Elsner, A.Rossi, Electrochimica Acta, 53 (2008) 8078-8086.
- [10] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Cement & Concrete Composites, 34 (2012) 1075–1081.
- [11] Technical note of the AFM manufacturer (Veeco society). The used formula is one of the mathematical definitions of RMS surface roughness.
- [12] J.L. Bubendorff , G. Garreau, S. Zabrocki, D. Berling, R. Jaafar, S. Hajjar, A. Mehdaoui, C. Pirri, Surface Science, 603 (2009) 373–379.
- [13] T. Zhao, D. Zagidulin, G. Szymanski, J. Lipkowski, Electrochimica Acta, 51 (2006) 2255-2260.
- [14] N. Sathirachinda, R. Pettersson, J. Pan, Corrosion Science, 51 (2009) 1850–1860.
- [15] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 3821–3829.

Conclusion générale et perspective

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la passivation des aciers inoxydables (AISI 304 et AISI 316) et de l'INCONEL 600 dans une solution alcaline à température ambiante. L'essentiel de notre étude a été consacré à l'étude des films formés dans des conditions naturelles de potentiel de circuit ouvert OCP, de plus nous avons également étudié les films formés par voltammétrie cyclique.

Ainsi, nous avons observé que les films formés par voltammétrie cyclique sont plus épais pour l'AISI 304 que pour l'AISI 316 et l'INCONEL 600. La détermination de la densité de courant résiduel dans la zone de passivation a montré que les films formés sur les trois alliages sont protecteurs. Cependant, la présence de molybdène dans la composition chimique de l'AISI 316 a permis la formation d'un film plus stable et plus résistant au transport d'ions. Les mesures d'impédance confirment ces résultats.

L'étude combinée EIS-AFM-SKPFM des films formés dans les conditions d'OCP en milieu alcalin (pH=13) a montré que :

- 1) Le paramètre de rugosité de surface RMS déterminé par AFM est le résultat d'une compétition entre la rugosité du substrat nu et de celle résultant de la croissance de la couche d'oxyde. Les petits grains d'oxyde qui sont d'abord isolés, se développent et coalescent aux environs de $t = 3 \text{ h } \frac{1}{2}$ devenant une couche stratifiée sur toute la surface. Les films passifs obtenus sont chimiquement homogènes sur toute la surface comme le montrent les études SKPFM. C'est pourquoi, ils constituent une barrière efficace contre la corrosion.
- 2) Pour l'analyse des données de SIE, nous avons utilisé un circuit électrique équivalent et nous avons suivi la valeur de ses paramètres en fonction du temps d'immersion. Nous avons alors démontré que les films deviennent de plus en plus protecteurs avec un temps d'immersion croissant.

Nous montrons dans ce travail que les temps correspondants aux changements des diagrammes de SIE correspondent aussi à la modification topographique de la surface. Il y a donc une corrélation entre le comportement électrochimique et les images de microscopie à champ proche et nous pouvons relier les modifications morphologiques aux comportements électrochimiques.

Par la suite, nous envisageons d'appliquer notre méthodologie à l'étude des couches minces d'oxyde thermique formés sur les aciers inoxydables et les Inconels en fonction de la pression partielle d'oxygène. Nous envisageons également d'étudier les propriétés électriques de ces couches d'oxyde dans un but d'élaborer des cellules photovoltaïques.

Publications et communications

Publications :

- *Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy.*

N.E. Benaïoun, I. Maafa A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, N. Moulayat, J.L. Bubendorff.
Applied Surface Science, 436 (2018) 646–652.

- *Thermally oxidized Inconel 600 and 690 nickel-based alloys characterizations by combination of global photoelectrochemistry and local near-field microscopy techniques (STM, STS, AFM, SKPFM).*

F. Mechehoud, **N.E. Benaïoun**, N.E. Hakiki, A. Khelil, L. Simon, J.L. Bubendorff
Applied Surface Science, 433 (2018) 66–75.

Communications:

- Forum des microscopies à sonde locale, Montauban (France), 17 au 21 mars 2014.
- Congrès de la Société Chimique de France SCF Grand Est, Mulhouse (France), 11-12 mai 2017

Résumé

Des films minces qui sont formés naturellement dans une solution alcaline de NaOH à pH =13, sur les aciers inoxydables (AISI 316 et AISI 304) et l'alliage à base de nickel (INCONEL 600), ont été étudiés par microscopie à champ proche (AFM et SKPFM) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fonction du temps d'immersion. La voltammétrie cyclique a permis par l'application de potentiels, la formation de films épais, ainsi que l'identification des différents processus d'oxydo-réduction se déroulant à la surface des alliages. Concernant les films formés naturellement, les résultats révèlent que les changements observés sur les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique correspondent à des modifications topographiques sur la surface de l'échantillon, comme l'indique la microscopie AFM : Une corrélation entre la modification des spectres d'impédance et celle de la morphologie de la surface a été établie. Comme l'indique l'imagerie SKPFM, les couches d'oxydes ultra-minces formées sur les aciers inoxydables sont chimiquement homogènes et qu'ils constituent une barrière efficace contre la corrosion.

Mots clés :

Corrosion; Passivation; Aciers inoxydables; AISI (304, 316); INCONEL 600; AFM; SKPFM; OCP; Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE); Voltammétrie cyclique.