



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr

Muriel Bouttemy

► **To cite this version:**

Muriel Bouttemy. Etude des mécanismes de formation et de croissance des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT: . tel-00135102

**HAL Id: tel-00135102**

**<https://theses.hal.science/tel-00135102>**

Submitted on 6 Mar 2007

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

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

**THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS XI**

**Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud**



Centre d'Études de Chimie  
Métallurgique  
Vitry-sur-Seine



Institut National des Sciences  
et Techniques Nucléaires  
Saclay

**Présentée par**

**Muriel BOUTTEMY**

**Pour l'obtention du GRADE de DOCTEUR  
en PHYSICO-CHIMIE**

**ÉTUDE des MÉCANISMES de FORMATION et de CROISSANCE  
des FILMS PASSIFS  
FORMÉS sur les ALLIAGES Fe-Ni et Fe-Cr**

**Soutenue le mardi 17 octobre 2006 devant la commission d'examen composée de :**

**A. M. Huntz  
A. Etcheberry  
P. Marcus  
M. J. Cornu  
G. Lorang  
S. Réveillon**

**Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Directeur de thèse  
Co-Directrice de thèse**



*A mes parents*



## Remerciements

*Je remercie particulièrement Madame A. M. Huntz, Professeur à l'Université Paris Sud XI et co-Directrice du Département Matériaux de l'IFIPS, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury ainsi que Messieurs P. Marcus, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris, et A. Etcheberry, Responsable de l'Équipe d'Électrochimie de l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles-Saint-Quentin de l'attention qu'ils ont portée à ce mémoire en acceptant d'être mes rapporteurs scientifiques. Je remercie également Madame M. J. Cornu, chez Arcelor, d'avoir accepté d'être mon examinatrice.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur G. Lorang, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité, sa rigueur, son soutien et son engagement dans cette thèse ainsi que pour les discussions au cours desquelles il a su me donner les conseils et les informations qui m'ont permis d'avancer dans mes recherches et me transmettre les connaissances tant théoriques que techniques en spectroscopies électroniques. Je remercie aussi Madame S. Réveillon d'avoir accepté de co-diriger cette thèse malgré la charge de travail qui incombait à ses autres fonctions.*

*Je remercie Messieurs Y. Champion, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry et C. Meis, Directeur du Laboratoire de Métallurgie de l'INSTN de Saclay, de m'avoir accueillie dans leurs établissements ainsi que Madame L. Priester qui a obtenu le financement pour ce sujet de recherche.*

*Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont collaboré à ce travail : Monsieur J. L. Bonnetien (CECM) qui a élaboré les alliages, Monsieur D. Eliot et Madame C. Berthier (INSTN) qui m'ont aidé à les caractériser, Monsieur J. C. Rouchaud pour les dosages ICP (CECM) et enfin Monsieur M. Bertoglio (Laboratoire de Génie Electrique de Paris) qui a gentiment accepté de réaliser les analyses XPS quand notre bâti était hors service.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame C. Droniou et Monsieur N. Boisseau pour leur aide précieuse.*

*Enfin, si je n'ai pas la place de tous les citer, je tiens à remercier ceux et celles, chercheurs ou techniciens, permanents, thésards ou stagiaires pour leur accueil chaleureux et leur soutien technique.*



# **TABLE DES MATIÈRES**



# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>3</b>
<b>I. LES FILMS OXYDÉS SUR LES METAUX FER, NICKEL, CHROME &amp; LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr</b>	<b>4</b>
<b>I.1. DONNÉES THERMODYNAMIQUES</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Les FILMS OXYDÉS sur le FER, le NICKEL &amp; le CHROME</b>	<b>7</b>
I.2.1. Oxydation sèche	7
I.2.2. Passivation électrochimique	9
<b>I.3. Les FILMS OXYDÉS sur les ALLIAGES Fe-Ni &amp; Fe-Cr</b>	<b>12</b>
<b>I.3.1. Les alliages Fe-Ni</b>	<b>12</b>
1.3.1.a. Oxydation sèche	
1.3.1.b. Passivation électrochimique	
<b>I.3.2. Les alliages Fe-Cr</b>	<b>14</b>
1.3.2.a. Oxydation sèche	
1.3.2.b. Passivation électrochimique	
1.3.2.c. Inoxydabilité des alliages Fe-Cr	
<b>II. LES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS PAR VOIE GAZEUSE ET AQUEUSE SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME &amp; SUR LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr</b>	<b>18</b>
<b>II.1. MÉCANISMES de FORMATION</b>	<b>18</b>
II.1.1. Les films d'oxydation sèche	18
II.1.2. Les films passifs	19
<b>II.2. MÉCANISMES de CROISSANCE</b>	<b>21</b>
II.2.1. Les films d'oxydation sèche	21
II.2.2. Les films passif	24
<b>CHAPITRE II : MATÉRIAUX ÉTUDIÉS &amp; TECHNIQUES EXPÉRI-MENTALES</b>	<b>35</b>
<b>I. MATÉRIAUX ETUDIÉS</b>	<b>36</b>
<b>I.1. ÉLABORATION et CARACTÉRISATION des ALLIAGES Fe-Ni &amp; Fe-Cr</b>	<b>36</b>
I.1.1. Élaboration des alliages	36
I.1.2. Mise en forme et préparation des échantillons	36
I.1.3. Caractérisation des échantillons métalliques	36
I.1.3.a. Analyse chimique (microanalyse X, spectrométrie d'émission plasma)	
I.1.3.b. Microstructure des alliages Fe-Ni et Fe-Cr	
I.1.3.c. Structure des alliages par diffraction des rayons X	
<b>I.2. ÉLABORATION des FILMS OXYDÉS</b>	<b>43</b>
I.2.1. Passivation électrochimique	43
I.2.2. Oxydation stimulée sous faisceau d'électrons (« Electron Stimulated Oxidation »)	45

<b>II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b> .....	<b>50</b>
<b>II.1. MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES</b> .....	<b>50</b>
II.1.1. Cinétiques de passivation .....	50
II.1.2. Cinétiques de réduction cathodique .....	52
<b>II.2. ANALYSES par SPECTROMÉTRIES D'ÉLECTRONS AUGER et de PHOTOÉLECTRONS X</b> .....	<b>54</b>
II.2.1. Généralités .....	54
II.2.2. Instrumentation .....	56
II.2.2.a. Bâti d'analyse Auger I	
II.2.2.b. Bâti d'analyse AES-XPS II	
II.2.3. Calibrage des spectromètres .....	60
<b>II.3. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION PLASMA (ICP/OES)</b> .....	<b>61</b>

---

**CHAPITRE III : QUANTIFICATION DES ANALYSES** **65**

<b>I. SPECTROSCOPIE D'ÉLECTRONS AUGER</b> .....	<b>66</b>
<b>I.1. EXPLOITATION des SPECTRES : CHOIX des TRANSITIONS AUGER et MESURE des INTENSITÉS</b> .....	<b>66</b>
<b>I.2. QUANTIFICATION des ANALYSES AUGER</b> .....	<b>68</b>
I.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal Auger .....	68
I.2.2. Paramètres physiques fondamentaux .....	70
I.2.3. Introduction au modèle de calcul .....	71
I.2.3.a. Modèle couche par couche	
I.2.3.b. Détermination des coefficients de sensibilité, d'atténuation, de matrice et de normalisation	
<b>I.3. QUANTIFICATION de L'ANALYSE EN PROFONDEUR par ABRASION IONIQUE</b> .....	<b>78</b>
I.3.1. Films de composition homogène : formalisme de Seah .....	79
I.3.2. Modèle d'abrasion séquentielle SLS .....	85
 <b>II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)</b> .....	 <b>93</b>
<b>II.1 EXPLOITATION des SPECTRES XPS</b> .....	<b>93</b>
II.1.1 Choix des pics XPS .....	94
II.1.2. Mesure de l'intensité des photopics après retrait du fond continu .....	94
<b>II.2. QUANTIFICATION des ANALYSES XPS</b> .....	<b>96</b>
II.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal XPS .....	96
II.2.2. Paramètres physiques fondamentaux .....	96
II.2.3. Coefficients de sensibilité et de matrice .....	97
<b>II.3. SÉPARATION des ETATS CHIMIQUES</b> .....	<b>100</b>
II.3.1. Reconstruction des spectres XPS par combinaisons linéaires de spectres étalons .....	100
II.3.2. Reconstruction des pics XPS par la méthode de Sherwood .....	104
 <b>III. QUANTIFICATION DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION CATHODIQUES</b> .....	 <b>106</b>

**I. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PRÉPARATION, DE TRANSFERT ET D'ANALYSE**

<b>I.1. PRÉPARATION</b> .....	<b>116</b>
<b>I.1.1. Films de passivation</b> .....	116
<b>I.1.2. Films oxydés sous faisceau d'électrons (ESO)</b> .....	117
<b>I.2. TRANSFERT</b> .....	<b>118</b>
<b>I.2.1. Dispositifs et protocoles existants</b> .....	118
<b>I.2.2. Mise au point d'un nouveau protocole de transfert</b> .....	120
<b>I.3. LIMITATIONS des MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES à L'ANALYSE DES FILMS PASSIFS</b> .....	<b>125</b>
<b>I.3.1. Stabilité sous UHV</b> .....	125
<b>I.3.2. Stabilité sous faisceau d'électrons</b> .....	126
<b>I.3.3. Stabilité sous faisceau d'ions</b> .....	126

**II. ÉTUDE DES MECANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr****129**

<b>II.1. LES FILMS OXYDÉS (natifs, ESO et passifs) FORMÉS sur le FER, le CHROME et le NICKEL</b> .....	<b>129</b>
<b>II.1.1. Films natifs sur le fer et le chrome</b> .....	129
<b>II.1.2. Films ESO (« Electron Stimulated Oxidation ») sur le fer, le chrome et le nickel</b> .....	131
<b>II.1.3. Films passifs sur le nickel et le fer</b> .....	131
<b>II.2. PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE des ALLIAGES Fe-Ni en MILIEU BORATE</b> .....	<b>134</b>
<b>II.2.1. Vieillissement des alliages Fe-Ni passivés</b> .....	134
II.2.1.a. Profilométrie Auger	
II.2.1.b. Profilométrie XPS	
II.2.1.c. Réduction cathodique	
<b>II.2.2. Discussion sur les mécanismes</b> .....	140
<b>II.3. OXYDATION sous FAISCEAU D'ÉLECTRONS (ESO) et PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE en MILIEU BORATE des ALLIAGES Fe-Cr</b> .....	<b>144</b>
<b>II.3.1. Films natifs sur les alliages Fe-Cr</b> .....	144
<b>II.3.2. Films oxydés ESO sur les alliages Fe-Cr</b> .....	145
II.3.2.a. Cinétiques d'oxydation	
II.3.2.b. Analyse en profondeur des films ESO par spectroscopie Auger	
II.3.2.c. Discussion	
<b>II.3.3. Vieillissement des alliages Fe-Cr passivés</b> .....	154
II.3.3.a. Profilométrie Auger	
II.3.3.b. Profilométrie XPS	
II.3.3.c. Réduction cathodique	
<b>II.3.4. Discussion sur les mécanismes</b> .....	168
<b>II.4. COMPARAISON des MÉCANISMES de PASSIVATION des ALLIAGES Fe-Ni &amp; Fe-Cr</b> .....	<b>175</b>

## ***ANNEXES***

---

<b>Annexe 1:</b> Exploitation des courbes de réduction galvanostatique des films passifs : attribution des paliers de potentiel observés.....	189
<b>Annexe 2:</b> Calibrage des spectromètres .....	190
<b>Annexe 3:</b> Paramètres de quantification AES des alliages Fe-Cr & Fe-Ni .....	198
<b>Annexe 4:</b> Procédure d'ajustement des profils AES selon le formalisme de M. P. Seah ...	200
<b>Annexe 5:</b> Séparation des états chimiques en XPS : Spectres étalons Fe-2p, Cr-2p [Al-K $\alpha$ ] et Ni-2p [Mg-K $\alpha$ ] .....	206
<b>Annexe 6:</b> Procédure de décomposition d'un spectre XPS en ses différentes contributions oxydées et métalliques .....	208

# **INTRODUCTION**



## Introduction

---

D'un point de vue économique, le coût actuel de la corrosion est estimé à environ 3,5 % du P.I.B. des pays industrialisés. Pour diminuer ce coût, il convient de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu afin d'optimiser la durée de vie des matériaux.

La passivation des métaux et alliages métalliques est un procédé qui se présente comme un moyen de lutte efficace contre la corrosion. Au contact d'une solution aqueuse, la surface des matériaux métalliques (hors métaux nobles non passivables) se recouvre d'une couche adhérente constituée d'espèces oxydées et hydroxylées. Ce film d'épaisseur nanométrique (typiquement  $< 5$  nm) est qualifié de « passif » lorsqu'il occasionne une diminution significative de la vitesse de corrosion ou encore des flux de matière transitant entre le matériau métallique et l'électrolyte. Le caractère protecteur des films dépend des propriétés des constituants, qu'il importe de bien identifier, et donc de la nature du substrat et de l'électrolyte dans lequel il s'est édifié.

Nous nous sommes intéressés aux alliages à base fer de type binaire Fe-Ni (25, 50 & 75 at.% Ni) et surtout aux alliages Fe-Cr (5-30 at.% Cr) à très forte vocation industrielle. L'utilisation des alliages Fe-Ni, notamment en microélectronique, est motivée par leurs propriétés physiques (dilatation contrôlée) et magnétiques (forte perméabilité magnétique, magnétorésistance) mais également par leur bonne tenue à la corrosion aqueuse au-delà d'une teneur en nickel de l'ordre de 30-40 at.% Ni. Les alliages Fe-Cr, quant à eux, participent à la classe des aciers à haute résistance à la corrosion qualifiés d'« inoxydables » dès lors qu'ils contiennent plus de 10-15 at.% Cr.

Ces vingt dernières années, la composition et la structure des films passifs ont été intensivement étudiées mais certaines données restent controversées. Par ailleurs, les modèles proposés dans la littérature ne sont pas encore en mesure de reproduire ou d'expliquer entièrement les mécanismes de la formation, de la croissance et du vieillissement des couches passives. La multiplicité des paramètres à prendre en compte (composition de l'alliage, potentiel, composition et pH de l'électrolyte, température, durée de polarisation) ne facilite d'ailleurs pas cette tâche (chapitre I).

Notre travail s'inscrit dans la continuité des précédentes recherches menées sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr au CECM mais se veut novateur dans la façon d'aborder la thématique des mécanismes de la passivation. Le vieillissement des films est ici étudié à travers les modifications de composition, d'épaisseur et de stabilité des films mises en évidence au moyen de techniques spectroscopiques (AES, XPS, ICP) et électrochimiques, traditionnellement employées dans ce genre d'études (chapitres II). La quantification des analyses des surfaces développée au cours de ce travail (chapitre III) permettra de conforter la crédibilité des résultats discutés au chapitre IV. Nous avons porté un soin tout particulier aux étapes d'élaboration et de transfert des échantillons afin de s'assurer de la représentativité des informations recueillies. Nous verrons également comment l'étude des oxydations stimulées sous faisceau d'électrons (ESO) des alliages Fe-Cr permettent d'appréhender in situ les mécanismes de la formation et de la croissance des films de passivation sur ces alliages (chapitre IV).

# **CHAPITRE I**

## **Étude bibliographique**



## **I. LES FILMS OXYDÉS SUR LES MÉTAUX FER, NICKEL, CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr**

### **I.1. DONNÉES THERMODYNAMIQUES**

### **I.2. Les FILMS OXYDÉS sur le FER, le NICKEL & le CHROME**

#### **I.2.1. Oxydation sèche**

#### **I.2.2. Passivation électrochimique**

### **I.3. Les FILMS OXYDÉS sur les ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr**

#### **I.3.1. Les alliages Fe-Ni**

##### 1.3.1.a. Oxydation sèche

##### 1.3.1.b. Passivation électrochimique

#### **I.3.2. Les alliages Fe-Cr**

##### 1.3.2.a. Oxydation sèche

##### 1.3.2.b. Passivation électrochimique

##### 1.3.2.c. Inoxydabilité des alliages Fe-Cr

## **II. LES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS PAR VOIE GAZEUSE ET AQUEUSE SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & SUR LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr**

### **II.1. MÉCANISMES de FORMATION**

#### **II.1.1. Les films d'oxydation sèche**

#### **II.1.2. Les films passifs**

### **II.2. MÉCANISMES de CROISSANCE**

#### **II.2.1. Les films d'oxydation sèche**

#### **II.2.2. Les films passifs**

# I. LES FILMS OXYDÉS SUR LES MÉTAUX FER, NICKEL, CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr

## I.1. DONNÉES THERMODYNAMIQUES

Les enthalpies libres standard de formation des oxydes ( $\Delta G_f^\circ$ ) fournissent une bonne estimation de la stabilité chimique des composés oxydés et (oxy-) hydroxylés susceptibles de se former sur les matériaux métalliques étudiés (tableau I.1).

Composé	<b>Fer</b>	
	$\Delta G_f^\circ$ , kJ/mol	Degré d'oxydation
Fe	0	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 1012,57	II/III
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 744,30	III
Fe(OH) <sub>2</sub>	- 491,98	II
FeO	- 246,14	II
$\alpha$ -FeOOH	- 485,30	III
Fe(OH) <sub>3</sub>	- 705,29	III
<b>Nickel</b>		
Ni	0	0
NiO	- 211,10	II
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	- 458,93	II
$\beta$ -NiOOH ( $\beta$ phase)	- 328,60	III
$\gamma$ -NiOOH ( $\gamma$ phase)	- 193,50	III
<b>Chrome</b>		
Cr	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1053,09	III
CrO <sub>3</sub>	- 510,04	VI
Cr(OH) <sub>2</sub>	- 585,57	II
Cr(OH) <sub>3</sub>	- 873,17	III
CrOOH	- 506,80	III

**Tableau I.1.** Enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G_f^\circ$ ) des principaux composés oxydés et hydroxylés du fer, du nickel et du chrome d'après Berverskog et Coll. [Ber, 1996, 1997- 1 et 2] et Ebbinghaus [Ebb, 1995].

En corrosion sèche, les oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  possèdent les valeurs de  $\Delta G_f^\circ$  les plus négatives et apparaissent comme les **candidats les plus probables** à se former en surface du chrome, du fer et du nickel respectivement. Pratiquement, il faut nuancer ce propos car plusieurs degrés d'oxydation peuvent coexister dans les films oxydés (Fe-II et Fe-III) en particulier à haute température [All, 1978].

Ces considérations élémentaires sur les  $\Delta G_f^\circ$  laissent augurer des films contenant majoritairement  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans les alliages **Fe-Ni** et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les alliages **Fe-Cr**, ce que confirmeront les analyses des films. Si l'on s'intéresse aux quantités mises en jeu ainsi qu'à la répartition des composés en profondeur, il est alors nécessaire de prendre en compte les facteurs cinétiques sur lesquels nous reviendrons plus largement lors des discussions sur les mécanismes de croissance.

Concernant la passivation électrochimique, les diagrammes de Pourbaix (établis à  $24^\circ\text{C}$ ) [Pou, 1963] permettent de prévoir les phases thermodynamiquement stables à la température ambiante dans les conditions de potentiel et de pH choisies. Dans nos conditions expérimentales - **solution tampon borate pH = 9,2, et 0,2 ou 0,3 V/ECS** (ECS : Électrode au Calomel Saturé) - les espèces susceptibles de se former sur le chrome, le fer et le nickel sont  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . D'après le tableau I.1, les composés oxydés apparaissent toujours plus stables que les composés hydroxylés, sauf dans le cas du nickel ( $\Delta G_f^\circ[\text{Ni}(\text{OH})_2] < \Delta G_f^\circ[\text{NiO}]$ ). La présence d'oxy-hydroxydes -  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{CrOOH}$  et  $\text{NiOOH}$ - ne se manifestera que dans les couches externes hydratées des films, et ceci dans des conditions de potentiel élevé [Ber, 1996, 1997-1 et 2].

Dans les alliages Fe-Cr, l'existence d'un oxyde mixte de type spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  est souvent invoquée en raison de la stabilité importante de ce composé ( $\Delta G_f^\circ = -1345,0$  kJ/mol [Cub, 1989] contre  $-1053,9$  kJ/mol pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Bev, 1997-1]).

D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition des films formés en solution aqueuse plutôt basique (pH = 9,2) vont être  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $> \text{NiO}$ ) dans les alliages **Fe-Ni** et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $>> \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans les alliages **Fe-Cr**.

La solubilité en milieu tampon borate pH = 9,2 est l'autre donnée à considérer à propos des espèces pressenties. Elle s'avère quasiment nulle pour les différents composés envisagés

excepté ceux du nickel (NiO et Ni(OH)<sub>2</sub>) pour lesquels elle apparaît réduite mais non négligeable (tableau I.2). Nous déplorons que le tableau I.2 ne renseigne pas mieux sur le type de réaction contrôlant la mise en solution de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, composé le plus probable dans les films passifs formés sur le chrome et les alliages Fe-Cr .

Nature du composé dissout	Concentration de l'espèce en solution en ion ou molécule (g/L)		
	Nature des ions	pH = 1,3	pH = 9,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe <sup>3+</sup> ]	2,4 . 10 <sup>-5</sup>	4,8 . 10 <sup>-29</sup>
	[FeOH <sup>2+</sup> ]	1,8 . 10 <sup>-6</sup>	2,8 . 10 <sup>-22</sup>
	[Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	7,2 . 10 <sup>-10</sup>	9,1 . 10 <sup>-18</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	[Fe <sup>3+</sup> ]	8,7	1,7 . 10 <sup>-23</sup>
	[FeOH <sup>2+</sup> ]	0,6	1,0 . 10 <sup>-16</sup>
	[Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	2,6 . 10 <sup>-4</sup>	3,3 . 10 <sup>-12</sup>
NiO	[Ni <sup>2+</sup> ]	6,5 . 10 <sup>9</sup>	1,0 . 10 <sup>-6</sup>
	[HNiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	2,0 . 10 <sup>-17</sup>	1,6 . 10 <sup>-9</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	[Ni <sup>2+</sup> ]	3,8 . 10 <sup>9</sup>	6,0 . 10 <sup>-7</sup>
	[HNiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	1,2 . 10 <sup>-17</sup>	9,5 . 10 <sup>-10</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Cr <sup>3+</sup> ]	3,1 . 10 <sup>4</sup>	6,2 . 10 <sup>-20</sup>
	[CrOH <sup>2+</sup> ]	9,5 . 10 <sup>1</sup>	1,5 . 10 <sup>-14</sup>
	[Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	1,1 . 10 <sup>-3</sup>	1,4 . 10 <sup>-11</sup>
	[CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	5,0 . 10 <sup>-18</sup>	4,0 . 10 <sup>-10</sup>
	[CrO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ]	3,5 . 10 <sup>-45</sup>	1,7 . 10 <sup>-21</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	[Cr <sup>3+</sup> ]	5,0	1,0 . 10 <sup>-23</sup>
	[CrOH <sup>2+</sup> ]	0,9	1,5 . 10 <sup>-17</sup>
	[Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	1,9 . 10 <sup>-7</sup>	2,3 . 10 <sup>-15</sup>
	[CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	8,7 . 10 <sup>-22</sup>	6,9 . 10 <sup>-14</sup>
	[CrO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> ]	5,6 . 10 <sup>-49</sup>	2,8 . 10 <sup>-25</sup>

**Tableau I.2.** Solubilité des composés oxydés et hydroxylés du fer, du chrome et du nickel en solution tampon borate (pH = 9,2) et acide sulfurique (pH = 1,3), à la température ambiante et à 0,3V/ECS d'après Pourbaix [Pou, 1963].

### ***Résumé***

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront **(1) les plus stables thermodynamiquement** et **(2) les moins solubles** dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. Pour expliquer leur **répartition** en profondeur, la **diffusivité des espèces sous champ électrique** devra aussi être prise en compte comme la **durée de la polarisation**.

## I.2. Les FILMS OXYDÉS sur le FER, le NICKEL & le CHROME

Nous nous proposons de faire ici un état des lieux sur les connaissances actuelles concernant la composition des films oxydés formés dans des conditions expérimentales les plus proches de celles appliquées dans notre étude. Nous allons aussi aborder le cas des films de corrosion sèche, ce qui nous permettra d'apprécier la réactivité de ces matériaux lors des expérimentations d'oxydation sous faisceau d'électrons. D'autre part, nous traiterons séparément le cas des métaux et celui des alliages afin de rendre compte des modifications engendrées par les additions de nickel ou de chrome à une base fer. La multiplicité des paramètres expérimentaux utilisables (pression, température, pH, nature de l'électrolyte, potentiel, temps...) va rendre la synthèse de cette rubrique bibliographique délicate à réaliser. Néanmoins, les informations recueillies permettront de dégager des tendances, de relever des contradictions et des manques auxquels nous tenterons d'apporter certaines réponses.

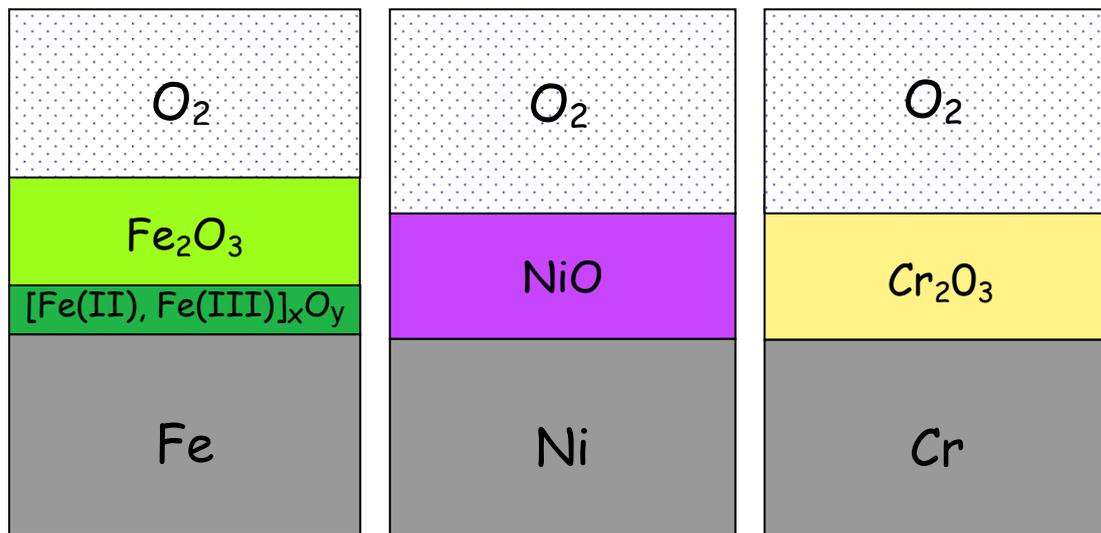
### I.2.1. Oxydation sèche

Les cinétiques d'oxydation à la température ambiante sous pression réduite d'oxygène et l'analyse en profondeur « a posteriori » des films sont souvent réalisées par spectroscopies d'électrons (AES et XPS). Les composés identifiés dans les films oxydés formés en atmosphère oxydante anhydre sur le *fer* pur sont des mélanges d'oxydes des degrés d'oxydation II et III comme  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [Hus, 1971; Sta, 1993]. Leurs proportions respectives et leurs localisations en profondeur dans le film vont dépendre de la pression, de la durée d'exposition et de la température.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  sont les seuls composés détectés respectivement sur le *chrome* [All, 1978 ; Dol, 1979] et le *nickel* [Ben, 1980].

▪ D'après Stambouli et Coll. [Sta, 1993], à la température ambiante, l'oxydation du *fer* serait initiée par la chimisorption dissociative des molécules d'oxygène et la formation d'îlots de « FeO » qui croîtraient latéralement et coalesceraient ensuite. Cette couche en s'épaississant se recouvrirait de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aux durées d'exposition élevées (figure I.1). Toutefois, la wüstite tridimensionnelle (FeO) est connue pour n'être stable qu'à des températures nettement plus élevées ( $T > 570^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} > 4 \cdot 10^{-6}$  Torr) [Seo, 1975]. La présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est signalée au-delà de  $350^\circ\text{C}$  et à basses pressions d'oxygène ( $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  Torr) [Hus, 1971]. La formation du film procéderait dans ces conditions par la nucléation d'îlots de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et

l'épaississement du film se poursuivrait par la croissance d'une couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  externe. Cette phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se développerait en surface du film aux dépens de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , surtout aux basses températures étudiées (350 - 400°C) et après de longues durées d'oxydation. A titre d'exemple, des films minces de haute pureté d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ont été préparés sous  $10^{-5}$  Torr d'oxygène à 360°C après 6 à 10 heures de traitement [Lor, 1995].

- Dans le cas du **nickel**, la formation et la croissance du film d'oxyde procéderait en trois étapes. Comme sur le fer, l'oxydation s'initierait par chimisorption dissociative d'atomes d'oxygène (0,6 - 0,8 L) [Ben, 1980] et formation d'îlots de NiO ( $\theta > 10$  L) – mécanisme ici indépendant de la température [Hol, 1974] - qui coexisteraient avec les atomes d'oxygène chimisorbés jusqu'à croissance et coalescence complète d'une monocouche. Suivrait ensuite une extension rapide à 2 monocouches de NiO épitaxiale puis un épaississement lent de NiO massif (figure I.1). La croissance du film serait limitée par les processus diffusionnels aux joints de grains [Mit, 1989].



**Figure I.1.** Composition possible des films formés à la température ambiante (sous pression partielle d'oxygène) sur le fer [Sta, 1993], le nickel [Ben, 1980] et le chrome [All, 1978].

- Sur le **chrome**, l'étape initiale de formation s'effectuerait aussi par chimisorption dissociative [All, 1978] mais avec l'édification d'un film uniforme de 0,4 nm d'épaisseur plutôt que des îlots ( $10^{-8}$  Torr, 25°C). Ce film atteindrait 1,1 nm au bout de 10 L d'exposition

à l'oxygène. Les oxydes de chrome tridimensionnels ne se formeraient qu'après des durées d'expositions supérieures à 10 L [Dol, 1979] et sont identifiés sans ambiguïté comme étant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure I.1).

### I.2.2. Passivation électrochimique

▪ Les études menées sur le *fer* font souvent référence aux milieux alcalins (0,1 M NaOH) et borate (pH = 8,4) qui favorisent la formation d'un film stable et limitent les processus de dissolution observés en solution non tamponnée et acide [Sch, 2002 ; Dav, 1995]. Dans ces milieux le film est censé contenir les composés suivants :  **$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{FeOOH}$**  [Seo, 1977 ; Zak, 1985 ; Str, 1988 ; Bar, 1988 ; Gof, 1991].

La composition en profondeur de ces films est controversée et diverge souvent en relation avec les méthodes d'investigation utilisées (réductions cathodiques [Nag, 1962], ellipsométrie [Ord, 1976], voltammétrie [Büc, 1998], AES [Seo, 1977], XPS [Str, 1988]...). Elle dépend aussi bien évidemment des conditions de passivation [McD, 2002]. Par exemple, les milieux basiques favoriseraient l'hydratation des films [Ger, 1991] mais pourraient aussi prévenir la précipitation en milieu borate (pH = 8,4) des oxy-hydroxydes  $\text{FeOOH}$  en extrême surface [Pia, 2004]. Les avis restent également partagés sur l'existence d'un film modélisé par une ou deux couches et sur le degré d'hydratation du film.

R. W. Revie et Coll. [Rev, 1975] comparent le film passif (0,06V/ECS, borate) à un oxyde hydraté présentant une structure gel à une molécule d'eau pour deux atomes de fer. Les analyses en milieu neutre par spectroscopie Mössbauer de O'Grady et Bokris [OGr, 1973] abondent dans ce sens avec un film à structure polymérique d'oxyde hydraté. D'autres auteurs proposent la formation d'un film d'oxyde anhydre de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [Mit, 1986].

Dans les modèles bicouches anciens proposés en milieu borate [Nag, 1962 ; Ord, 1976 ; Kur, 1982], le film comporte une couche externe de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et une couche interne de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui, selon Nagayama et Cohen [Nag, 1962-1963], se justifieraient par l'existence de deux paliers de réduction cathodique que les auteurs attribuent à la réduction successive de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et à celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , plus interne, en Fe. Il a cependant été montré ultérieurement que la réduction du seul  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pouvait se dérouler en deux étapes [Bar, 1988 ; Sch, 1996].

Bardwell et Coll. [Bar, 1988], en milieu borate, et Strehblow et Coll. [Str, 1988], en solution NaOH, décrivent le film comme un mélange  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le passage de couches riches en Fe bivalent à des couches riches en Fe trivalent n'est plus envisagé comme abrupt mais relativement progressif avec un gradient en  $\text{Fe}^{2+}$  décroissant depuis l'interface interne vers la surface. Strehblow [Str, 1988] a d'ailleurs proposé le passage d'un modèle à « deux couches » (mélange  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$ ) à un modèle à « une couche » (uniquement  $\text{Fe}^{3+}$ ) lorsqu'on atteint des potentiels très positifs ( $> 0,56 \text{ V}/\text{ECS}$ ) en milieu NaOH. A potentiel élevé en milieu borate ( $1,06\text{V}/\text{ECS}$ ), A. J. Davenport et Coll. [Dav, 2000] ont récemment identifié par diffraction aux rayons X une nouvelle phase spinelle à microstructure nanocristalline, appelée LAMM. La répartition et le taux d'occupation des sites cationiques ( $\text{Fe}_{1,9 \pm 0,2} \text{O}_3$ ) seraient différents de ceux observés dans  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figure I.2).

Les couches, probablement précipitées, en extrême surface seraient constituées d'un oxyde de fer trivalent plus ou moins hydraté recouvrant la barrière d'oxyde anhydre [Seo, 1977 ; Büc, 1998 ; Dav, 2000], et favorisées par la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  en solution [Büc, 1998].

Enfin, l'épaisseur des films croît avec le potentiel appliqué et la durée de polarisation [Str 1988] : elle varierait entre 1,5 et 4,5 nm [McD, 2002].

▪ Les études menées sur le *nickel* en milieu basique (alcalin et borate) montrent que les composés les plus stables des films de passivation observés sur le nickel sont  $\text{NiO}$  et  $\text{Ni(OH)}_2$  [Wol, 1981-1 et 2 ; Tjo, 1984 ; Sou, 1997]. La passivité est généralement attribuée à la présence de  $\text{NiO}$ , jouant le rôle de barrière [Hop, 1989]. Cet oxyde est effectivement très stable et ne peut être efficacement réduit qu'à pH inférieur à 2,8 [Hop, 1989]. La présence de  $\text{NiOOH}$  est parfois reportée en milieu alcalin à potentiel élevé [Wol, 1981-1 et 2 ; Hop, 1989].

Le film est souvent schématisé en une structure bicouche comprenant une partie interne d'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  dont l'épaisseur croît avec le potentiel et une partie externe d'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) probablement précipitée [Tjo, 1984 ; Zui, 2000 ; Sik, 2002] (figure I.2). En milieu alcalin, la déprotonation de  $\text{Ni(OH)}_2$  conduirait à la formation de  $\text{NiOOH}$  mais ce processus ne s'opère que dans certaines gammes de pH ( $> 8$ ) et de potentiel ( $> 0,4\text{V}/\text{ECS}$ ) [Hop, 1989]. Exceptionnellement, le film peut être constitué uniquement de

Ni(OH)<sub>2</sub> en milieu alcalin et à bas potentiel [Mel, 1992] ou de NiOOH à potentiel élevé [Hop, 1989].

Le principal point de désaccord concerne le degré d'hydratation de la partie externe [Sou, 1997 ; McD, 2002 ; Nak, 2004]. Le vieillissement des films et l'application de potentiels très anodiques accroîtrait la rugosité de surface avec des possibilités d'incorporation de molécules d'eau qui favoriseraient l'épaississement et de l'amorphisation du film [Zui, 2000]. Néanmoins, différentes études réalisées par microscopie à effet tunnel en milieu sulfurique (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,95 M NaOH) ont pu montrer l'aspect cristallin de la partie interne du film à priori anhydre [Mau, 1994 ; Zui, 2000]. Pour R. J. Smith, les films formés en milieu acide ne seraient que des films de Ni(OH)<sub>2</sub> précipités n'évoluant pas en fonction du potentiel [Smi, 1987].

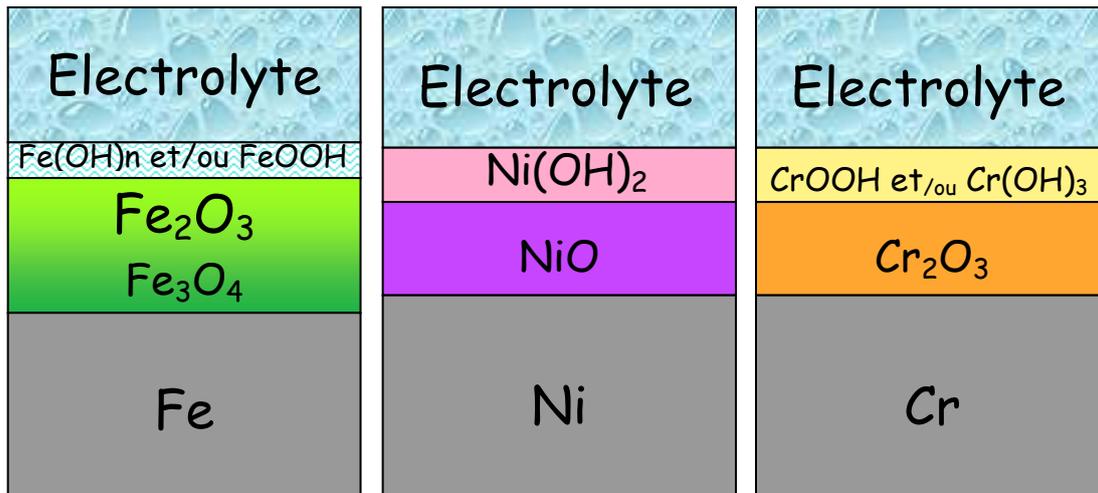
L'épaisseur du film formé sur le nickel varierait entre 0,9 et 1,2 nm soit seulement 4 à 5 couches atomiques [McD, 2002] et paraît peu sensible aux conditions expérimentales.

- La composition du film passif formé sur le **chrome** a longtemps été discutée et, là encore, il n'existe pas de consensus [Sun, 1990]. Le principal point de désaccord concerne le degré d'hydratation du film et surtout la présence d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anhydre. Il est généralement admis que le **chrome** se trouve à l'état **trivalent** [Sun, 1990 ; Mof, 1992] dans tous les milieux investigués (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, borate, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...).

Parfois, le film est décrit comme un oxyde anhydre recouvert de couches superficielles hydratées (milieu phosphorique et borate (pH ~ 6,5) [Seo, 1980]) (figure I.2), d'une couche hydroxydée CrOOH (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [Heu, 1963] ou encore d'une couche oxy-hydroxydée mixte CrOOH-Cr(OH)<sub>3</sub> (1 M et 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [Sun, 1990 ; Mof, 1992].

Le film serait plus hydraté à bas potentiel, aux longues durées de polarisation et à pH acide [Sun, 1990 ; Kon, 2003]. La diversité des pontages dus à la présence de trois types de ligands (H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup>) serait à l'origine de la flexibilité de liaison, de la rupture de l'ordre à longue distance (film non cristallin) et des faibles contraintes épitaxiques (peu de défauts) observées dans ces films [Mof, 1992].

Concernant l'épaisseur des films, on peut fixer une fourchette comprise entre 0,3 et 2,5 nm [Seo, 1980 ; Sun, 1990 ; Mof, 1992], les films les plus épais étant mesurés à faible pH [Seo, 1980] et potentiel élevé [Seo, 1980 ; Sun, 1990 ; Mof, 1992].



**Figure I.2.** Composition possible des films formés à la température ambiante sur le fer (1,06V/ECS, borate pH = 8,4) [Dav, 2000], le nickel (0,4 V/ECS, borate pH = 8,4) [Tjo, 1984] et le chrome (borate pH ~ 6.4) [Seo, 1980].

### I.3. Les FILMS OXYDÉS sur les ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

Les caractéristiques des films formés à la surface des métaux purs vont se retrouver combinées dans celles des alliages mais aussi modifiées en raison des processus compétitifs (ségrégation, oxydabilité, diffusivité, solubilité, dissolution, ...) qui s'établissent entre les divers constituants à la surface des alliages.

L'effet de la composition des alliages aura des conséquences primordiales sur la constitution des films comme sur leurs propriétés. Ainsi, il est souvent fait état dans la littérature de concentrations critiques - ou de plages de concentration – au-delà desquelles le comportement de l'alliage, la résistance à la corrosion notamment, change fondamentalement. Un des objectifs de ce travail sera de montrer que cela s'accompagne de modifications significatives de la composition, de l'épaisseur ou encore de la répartition en profondeur des espèces chimiques.

#### I.3.1. Les alliages Fe-Ni

En raison d'applications industrielles modestes (propriétés magnétiques), la bibliographie concernant l'étude de l'oxydation ou de la passivation des alliages Fe-Ni s'avère minime par rapport à celle ayant trait aux alliages Fe-Cr.

### 1.3.1.a. Oxydation sèche

Sous pression partielle d'oxygène à la température ambiante, Brüesch et Coll. [Bru 1979] et Oleflord et Coll. [Ole, 1982] ont montré que les alliages Fe-Ni76 et Fe-Ni75 sont le siège d'une ségrégation préférentielle du fer initiée par l'oxygène. La présence d'**oxyde de nickel** n'est détectée que lorsque le recouvrement dépasse la mono-couche. Ainsi, pour  $0,7 < \theta < 2,0$  la surface se compose majoritairement d'îlots de **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (et **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**) et d'agrégats de nickel métallique recouverts d'oxygène disposés en structure  $c(2 \times 2)$ . La saturation se produit pour un taux de recouvrement  $\theta$  voisin de 2,7 monocouches soit environ 0,6 nm.

Le comportement à l'oxydation des alliages Fe-Ni est à rapprocher de celui des métaux purs. Nous avons alors signalé que, dans des conditions similaires, le fer se recouvrait instantanément d'oxyde de fer trivalent [Seo, 1975] tandis que sur le nickel, la formation d'îlots de NiO ne procéderait pas avant 10 L [Ben, 1980].

### 1.3.1.b. Passivation électrochimique

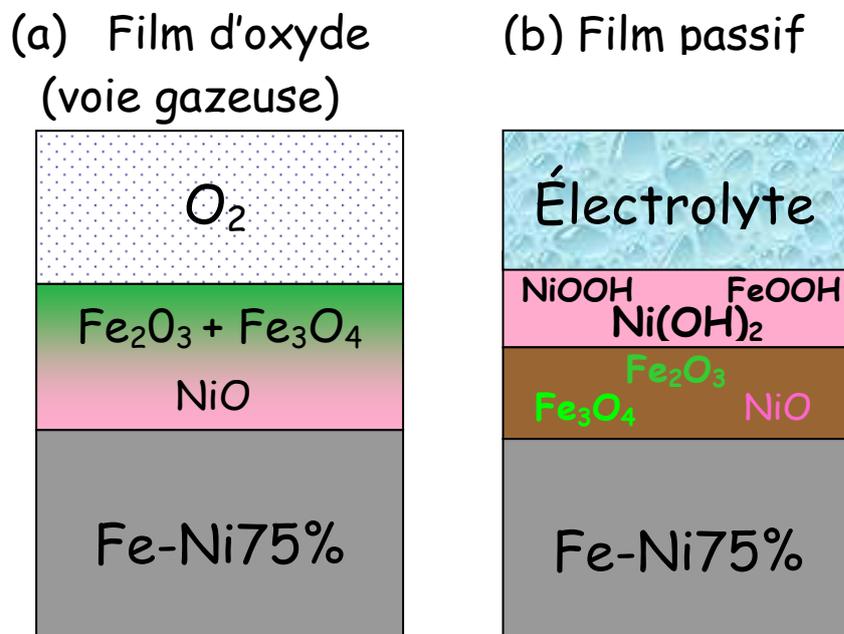
La structure des alliages Fe-Ni évolue en fonction de la teneur en nickel passant de ferritique ( $\alpha$ ) en dessous de 5 at.% en Ni, à biphasée  $\alpha + \gamma$  entre 5 et 40 at.%, puis austénitique au dessus de 40 at.% [Han, 1958]. Des corrélations entre les caractéristiques métallurgiques et électrochimiques n'ont toutefois pu être établies [Eco, 1961 ; Con, 1972].

Les films formés sur les alliages Fe-Ni (25-75 at.% Ni) sont généralement schématisés en bicouche dans tous les environnements répertoriés (0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Mar 1986], 1 M NaOH [Hop, 1990] ou tampon borate pH = 9,2 [Bas, 2000]). La distribution élémentaire diffère par contre selon la nature de l'électrolyte.

En milieu alcalin [Hop, 1990] comme en milieu acide [Mar, 1982-86], les couches profondes du film sont riches en **NiO**. La partie externe, hydratée, est constituée d'un **mélange d'hydroxydes (Ni(OH)<sub>2</sub> ou NiOOH, Fe(OH)<sub>3</sub> ou FeOOH)** et se trouve enrichie en fer. L'étude de Rossi et Coll. [Ros, 1992] sur l'alliage Fe-Ni10 se distingue de cette description avec un film majoritairement composé d'oxyde de fer et présentant un enrichissement en nickel sous le film. Les processus de précipitation et de redéposition des produits de dissolution, du nickel particulièrement, sont susceptibles d'interférer sur la composition externe des films. En milieu très acide, les hydroxydes deviennent solubles et le film serait décrit par une structure à une couche (FeOx, NiO) [Hop, 1990].

En milieu borate, la distribution élémentaire proposée par Basile et Coll. [Bas, 2000] rejoint celle de Rossi et Coll. [Ros, 1992]. La partie interne du film est composée d'un mélange d'oxydes de **Fe(II)** et **Fe(III)** mais peut contenir également de faibles quantités de **NiO** lorsque l'alliage est suffisamment riche en nickel (Fe-Ni50 et 75 at.%). Les couches externes contiennent principalement **Ni(OH)<sub>2</sub>** auquel s'ajoutent **NiOOH** et **FeOOH** en extrême surface.

L'épaisseur des films reste faible et varie entre 0,8 et 2,5 nm [Mar, 1982-86 ; Hop, 1990 ; Bas, 2000], les films les plus minces étant mesurés en milieu acide avec une épaisseur maximale de 1,1 nm [Mar, 1982-86].



**Figure I.3.** Composition possible des films formés sur l'alliage Fe-Ni75% (a) sous pression partielle d'oxygène et température ambiante [Bru, 1979] et (b) à 0,2V/ECS en solution tampon borate pH = 9,2 [Bas, 2000].

### I.3.2. Les alliages Fe-Cr

Les alliages Fe-Cr font partie de la famille des «aciers inoxydables» et constituent à ce titre des matériaux résistants à la corrosion. Les études abondantes sur le sujet indiquent que les films oxydés formés à leur surface ne deviennent effectivement protecteurs qu'au-delà d'une teneur dite critique des alliages située entre 10 et 15 at.% de chrome.

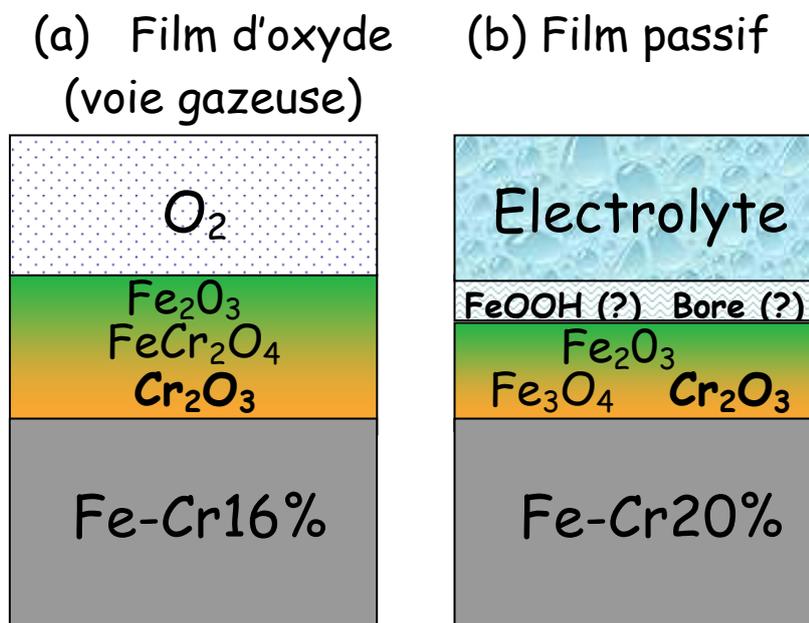
### 1.3.2.a. Oxydation sèche

L'oxydation à température ambiante des alliages Fe-Cr est initiée par l'oxydation sélective du chrome [Ley, 1975 ; Lin, 1992], élément présentant la plus grande affinité pour l'oxygène. Il s'établit alors une zone de déplétion en chrome sous le film, d'autant plus étendue que la température et de la durée d'exposition de la surface sont importantes [Seo, 1986]. Cette étape thermodynamique fait ensuite place à un processus gouverné par la diffusion et la mobilité des cations sous champ électrique. Les cations fer, plus nombreux et réputés plus mobiles que les cations chrome sous champ électrique, viennent en surface pour constituer une couche d'oxyde de fer, qui s'épaissit avec le temps. Initialement sous forme  $\text{Fe}^{2+}$ , ils seraient progressivement convertis en  $\text{Fe}^{3+}$  lorsque la cinétique d'oxydation se prolonge [Lin, 1992]. La composition du film peut être décrite comme une couche d'**oxyde mixte** de formule  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ , x dépendant de la durée de l'exposition (figure I.4). Mathieu et Coll. [Mat, 1986] ont montré que la vitesse d'oxydation diminue aux teneurs croissantes en chrome des alliages, probablement à cause de l'existence de couches de plus en plus épaisses d'oxyde de chrome jouant le rôle de barrière de diffusion [Hul, 1980].

### 1.3.2.b. Passivation électrochimique

En milieu acide, les films sont présentés sous forme bicouche simplificatrice. La partie externe, hydroxylée et hydratée, est constituée de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [Mau, 1996] auquel se mêleraient des anions sulfates de l'électrolyte  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (Fe-Cr15 et 20%, 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Kel, 2004]). Il semblerait qu'à bas potentiel [Mau, 1996, Boj, 2001] et aux temps courts [Oka, 1973 ; Mau, 1996] le film soit plus hydraté et plus hydroxylé. La composition de la partie interne n'est pas franchement définie :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Boj, 2001], oxyde mixte **(Fe, Cr) $_2\text{O}_3$  anhydre** [Car, 2005], **oxyde mixte** avec une faible quantité d'ions  $\text{OH}^-$  [Mau, 1996],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans lequel **Fe(II) serait emprisonné** ou bien un mélange  **$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (chromites) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**  [Kel, 2004]... De façon générale, ces films passifs sont réputés enrichis en chrome [Sch, 2002]. L'établissement d'une passivité stable et d'un film protecteur ne paraît possible que lorsque la concentration en oxyde de chrome dans le film excède 50% [Sch, 2002], permettant alors d'inhiber efficacement l'oxydation [Has, 1979] et la dissolution du fer [Kel, 2004].

Peu d'études font référence à la passivation de ces alliages dans des milieux moins corrosifs et de moindre intérêt industriel. L'élévation du pH diminue la solubilité des produits du film passif (tableau I.2) et favorise leur croissance.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont les différents cations qui entrent dans la composition des films formés en milieu basique (0,1 M NaOH [Hop, 1994], 1M KOH [Thi, 1988] et tampon borate pH = 9,2 [Bou, 1994]) (figure I.4). La présence de Fe bivalent n'est pas systématique et dépend du potentiel passif choisi [Hop, 1994] comme dans le cas du fer passivé (§ I.2.2). L'absence de Fe(II) peut aussi s'expliquer par un artéfact de transfert d'échantillons, le Fe(II) étant artificiellement oxydé en Fe(III) au contact de l'air [Sch, 2002 ; Kel, 2005]. Selon Boudin et Coll. [Bou, 1994], les films formés seraient traversés d'importants gradients de concentration où le chrome serait majoritairement localisé près de l'interface interne [Thi, 1988 ; Hop, 1994; Bou, 1994]. La présence de composés hydratés superficiels est rarement reportée en milieu basique. Tjong et Coll. [Tjo, 1982] signalent cependant l'existence d'une couche d'oxy-hydroxyde de fer superficielle pouvant renfermer des traces de borate de l'électrolyte.



**Figure I.4.** Composition possible des films formés sur l'alliage (a) Fe-Cr16% sous pression partielle d'oxygène à la température ambiante [Lin, 1992] et (b) Fe-Cr20% à 0,2V/ECS en solution tampon borate [Tjo, 1982 ; Bou, 1994].

Les avis restent aussi très partagés quant à une modification de composition de l'alliage sous le film. En milieu acide, Asami et Coll. [Asa, 1978] et Keller et Coll. [Kel, 2004] n'observent pas de changements de composition sous le film alors que Maurice et Coll. [Mau, 1996] ont mis en évidence un enrichissement en chrome. En milieu borate, Boudin et Coll. [Bou, 1994] reportent un enrichissement inverse en fer et une déplétion en chrome qui se maintiennent lorsque le film vieillit.

Tous milieux confondus, l'épaisseur des films évolue de 1,2 à 2,5 nm. En milieu acide, elle est plus importante à hauts potentiels [Hau, 1995] et pH élevés [Kir, 1989]. D'autre part, la partie oxydée du film s'épaissirait pendant le vieillissement des films alors que la partie externe hydratée disparaîtrait progressivement [Mau, 1996].

### 1.3.2.c. Inoxydabilité des alliages Fe-Cr

L'existence d'une teneur critique en chrome est un fait expérimental indiscutable. Les questions qui se posent encore sont de savoir si les propriétés et les caractéristiques des films évoluent de façon brutale [Kir, 1989] ou progressive [McB, 1972 ; Dav, 2001 ; Leg, 2004] de part et d'autre de ce seuil. Dans le second cas, cela expliquerait l'imprécision des données proposées dans la littérature pour situer ce seuil d'inoxydabilité des alliages Fe-Cr, compris entre 12 et 19 % Cr selon les publications [Asa, 1978 ; New, 1988 ; Dav, 2001 ; Leg, 2004, McC, 2005].

#### ***Résumé***

Cette revue bibliographique non exhaustive sur la composition des films oxydés formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr a permis de signaler des points de divergence et des manques qui paraissent encore d'actualité. Les caractéristiques de ces films (composition, épaisseur, structure...) sont intrinsèquement liées aux conditions d'élaboration (pression, température, milieu, potentiel...). Nous verrons que les conditions de rinçage, de transfert des échantillons électrochimiques (post-oxydation, incorporation d'espèces anioniques de l'électrolyte...) et d'analyse sont susceptibles de modifier leur composition d'origine (déshydratation sous UHV, résolution des méthodes employées...).

## II. LES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS PAR VOIE GAZEUSE ET AQUEUSE SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & SUR LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr

A l'heure actuelle, aucun des modèles proposés pour décrire les mécanismes de formation et de croissance des films passifs ne prend en compte de manière entièrement satisfaisante l'ensemble du processus [Gos, 1971 ; Bat, 1995 ; Ols, 2000]. La chimie complexe qui se développe aux interfaces de ces films nanométriques [Sch, 1999] reste en effet encore peu accessible par les méthodes analytiques. Ceci explique pour beaucoup les difficultés de modélisation rencontrées et les avis partagés sur les divers modèles proposés [Zha, 1998 ; Sch, 1999 ; Ols, 2000].

Nous allons présenter les modèles et mécanismes qui nous paraissent pour l'heure les plus pertinents. Les plus anciens traitent des films minces oxydés formés par oxydation sèche à la température ambiante [Mot, 1940 ; Cab, 1948 ; Ele, 1960 ; Feh, 1970 ; Vet, 1973]. Ils ont beaucoup inspiré les modèles de croissance dédiés à la passivation des matériaux métalliques.

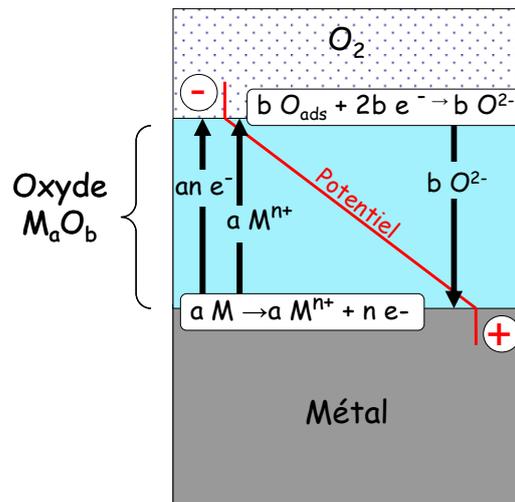
### II.1. MÉCANISMES de FORMATION

#### II.1.1. Les films d'oxydation sèche

Il est maintenant établi qu'il s'opère dans un premier stade une chimisorption dissociative des molécules d'oxygène rencontrant les surfaces métalliques considérées. Le système évolue ensuite vers une configuration énergétique plus favorable par simple **échange de place** entre atomes d'oxygène et de métal. Des **germes d'épaisseur monoatomique** croissent sous forme d'**îlots** puis **coalescent** jusqu'à former une **monocouche complète** [Lan, 1993-2 ; Fra, 2000]. La formation d'un germe dit « stable » nécessite plusieurs échanges de place voisins entre atome de métal et d'oxygène adsorbé et, de ce fait, implique un flux de molécules d'oxygène suffisant. Si tel est le cas, la surface se couvre presque instantanément d'un film oxydé tridimensionnel. Le **transfert électronique** s'opérant **par effet tunnel** [Mot, 1940] ou **par conduction ionique sous champ électrique élevé** contrôle alors la cinétique de croissance de la couche oxydée [Cab, 1948] (figure I.5).

Dans les alliages, l'oxygène adsorbé initie la **ségrégation en surface** de l'élément possédant la plus grande **affinité avec l'oxygène**. Les énergies des liaisons de Cr<sup>III</sup>-O (11,2 kJ/mol), Fe<sup>II</sup>-O (7,6 kJ/mol) et Ni<sup>II</sup>-O (6,7 kJ/mol) illustrent le classement de l'affinité

pour l'oxygène des éléments qui nous intéressent :  $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ , ce que confirme l'expérience [Ste, 1988].



**Figure I.5.** Schématisation des mécanismes réactionnels (électrons, ions) intervenant dans l'épaisseur des films oxydés formés par voie gazeuse à basse température sur les métaux et alliages métalliques [Lan, 1993-2].

Notons que, à *haute température* ( $T > 300-400\text{ }^\circ\text{C}$ ) et à pression d'oxygène suffisante, la cinétique de croissance n'est plus limitée que par les processus diffusionnels (en volume ou aux joints de grains) et peut être décrite par une **loi de type parabolique** (théorie de **Wagner** [Wag, 1933]). La surface se couvre alors d'un épais film d'oxyde pouvant atteindre plusieurs micromètres [Lan, 1993-1].

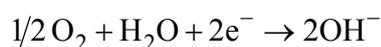
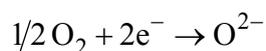
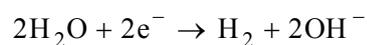
### II.1.2. Les films passifs

En milieu aqueux, rappelons les processus concurrents suivants (figure I.6) :

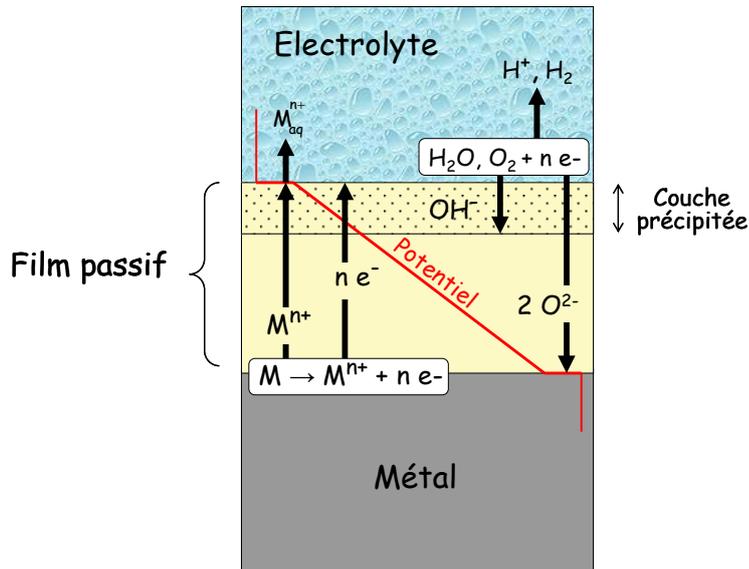
(1) **la formation des cations métalliques  $\text{M}^{\text{n}+}$**  à l'interface interne métal/oxyde par la réaction anodique :



et celle **des anions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$**  à l'interface externe film/solution par les diverses réactions cathodiques :



(2) **la dissolution** des produits de corrosion lorsque le pH de l'électrolyte l'autorise.



**Figure I.6.** Schématisation des flux de matière (électrons, ions) et réactions électrochimiques participant au processus de croissance d'un film passif formé sur un métal placé en solution aqueuse à température ambiante [Lan, 1993-3].

La formation des oxydes et hydroxydes nécessite le transport des différentes espèces (ions et électrons) à travers les couches préalablement formées et des défauts ponctuels créés conjointement (lacunes cationiques à l'interface interne et anioniques à l'interface externe). Le **processus de croissance** est alors contrôlé par le **transport des ions ou par celui des défauts ponctuels**.

L'étape de formation du film passif **en solution aqueuse** est un phénomène rapide sinon instantané [Mau, 1996 ; Hop, 1994 ; Sat, 1990] dont la mise en évidence analytique est inenvisageable car elle nécessite des techniques de caractérisation à très faible inertie et de préférence in situ.

Les deux modèles que nous allons décrire maintenant s'appliquent particulièrement bien au cas des alliages Fe-Cr. *Frankenthal* [Fra, 1967] postule l'existence d'un **film primaire** (Fe-Cr24%, 0,5M  $H_2SO_4$ ) constitué d'une monocouche adsorbée de cations chrome stabilisée par l'établissement de liaisons avec des anions oxygène. L'extension latérale progressive de cette couche ralentirait ensuite la dissolution de l'alliage en milieu acide. Ce point de vue est partagé par *Qian et Coll.* [Qia, 1990]. Leur modèle, dit de « percolation », insiste sur la

nécessité de disposer de suffisamment de sites de surface occupés par des atomes de chrome pour que puissent se former un réseau étendu de Cr-O-Cr sans que les atomes de chrome aient à bouger de leur position initiale. Autrement dit, un film protecteur se forme à condition que la teneur en chrome dans l'alliage soit suffisante, avec une répartition de surface des atomes de chrome propice à la percolation par les atomes d'oxygène. Ce principe sera repris et généralisé par *Griffin* [Gri, 1986] (« **cation monolayer model** »).

*Müller* [Mül, 1960], *Sato*, [Sat, 1990] puis *Kirchheim* [Kir, 1994] envisagent pour leur part un **film précurseur** non plus bidimensionnel mais **tridimensionnel**. Il serait constitué de **sels précipités** dont la nature évoluerait selon la composition du matériau et le pH de l'électrolyte. Le développement du film passif s'opèrerait ensuite par conversion de la couche hydratée précipitée en une phase condensée continue et oxydée. Le **passage des ions en solution** serait alors **contrôlé** par leur **migration à travers la couche de sels** dont le caractère anion ou cation-sélectif est défini par la nature des anions présents dans l'électrolyte [Sat, 1996]. Ce mécanisme a été proposé, entre autre, pour expliquer l'initiation de la passivation du nickel [Ebe, 1967] et des alliages Fe-Cr [Gri, 1994 ; Kir, 1994].

En milieu acide, l'intervention d'inhibiteurs de dissolution est postulée. Selon *Bessone et Coll.* [Bes, 1977], en milieu sulfurique ou perchlorate (pH = 0-6), la surface du fer serait alors recouverte de **composés hydroxylés intermédiaires** Fe(OH), Fe(OH)<sub>2</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub> **adsorbés**. La formation du film passif proprement dit s'effectue par la déshydratation des hydroxydes de fer en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ce mécanisme est aussi envisagé par *Ogura* [Ogu, 1980] mais uniquement en milieu neutre ou basique dans lequel les hydroxydes sont plus stables. Selon *MacDougall et Coll.* [Mac, 1988], en milieu borate, la facilité des surfaces métalliques à se passiver s'expliquerait par l'adsorption d'anions borates qui, à l'instar des composés hydroxylés cités précédemment, joueraient le rôle d'inhibiteur de dissolution et stimuleraient la formation d'une couche passive plus protectrice [Mar, 1999].

## II.2. MÉCANISMES de CROISSANCE

### II.2.1. Les films d'oxydation sèche

Pour permettre la croissance d'un film, les électrons produits par l'oxydation du métal à l'interface interne doivent venir ioniser l'oxygène atomique adsorbé en surface (figure I.5). Ces **transferts électroniques** peuvent s'effectuer soit par effet tunnel [Mot, 1940] soit par émission thermique [Lan, 1993-1], lesquels sont supposés être suffisamment rapides pour que

le **transport ionique soit le seul processus déterminant la vitesse de croissance de la couche oxydée.**

Selon *Verwey* [Ver, 1935] et *Cabrera-Mott* [Cab, 1948], la croissance du film à température ambiante est limitée par **la création des seuls cations métalliques** à l'interface métal/film. Leur **migration à travers le film procède par une diffusion assistée par l'intense champ électrique** ( $10^6$  à  $10^8$  V/cm) créé par la séparation de charge induite par l'oxygène chimisorbé (figure I.5).

A température ambiante, le transport des ions par diffusion est extrêmement lent. Les cations viennent ainsi réagir à l'interface externe avec l'oxygène afin d'accroître l'épaisseur du film. Dans ce modèle, la force du champ électrique  $\varepsilon(t)$  s'atténue avec l'épaississement du film ( $L(t)$  épaisseur du film) :

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta V(t)}{L(t)} \text{ avec } \Delta V(t) = \Delta V = \text{cte} \quad (2.1)$$

Où  $\Delta V$  est la différence de potentiel existant à travers l'épaisseur du film.

La loi du modèle de **croissance à champ fort** (« **High Field Model** » : HFM) suppose donc le seul déplacement des cations à travers le film [Cab, 1948] :

$$L(t) = 2s.c_+.v.\exp\left[\frac{-\Delta G + \alpha^{\text{HFM}}.z^+.s.\varepsilon(t)}{kT}\right] = A^{\text{HFM}}.\exp\left[\frac{B^{\text{HFM}}.\Delta V}{L(t)}\right] \quad (2.2)$$

$2s$  est la distance de saut caractéristique dans l'oxyde,  $c_+$  la concentration des cations,  $v$  la fréquence de saut,  $\Delta G$  l'énergie d'activation à champ nul selon Verwey ou énergie d'activation nécessaire à l'injection d'un cation métallique dans le film à champ nul selon Cabrera-Mott,  $\alpha^{\text{HFM}}$  un facteur de proportionnalité ( $0 < \alpha^{\text{HFM}} < 1$ ),  $z^+$  la charge des cations,  $k$  et  $T$  ont leurs significations habituelles.

L'intégration de l'équation (2.2) par des méthodes numériques conduit à une solution analytique approximative valable lorsque  $B^{\text{HFM}}.\Delta V \gg L(t)$  appelée **loi logarithmique inverse** :

$$\frac{1}{L(t)} = C - D.\ln(t) \quad (2.3)$$

Ce modèle s'applique particulièrement bien au cas des oxydes cristallins et moins à celui des couches oxydées amorphes dans lesquelles le transport des ions est plus complexe avec des réseaux peu denses et des liaisons métal-oxygène partiellement covalentes [Lan, 1993-1]. D'après Fehlner [Feh, 1986], les films amorphes seraient plus protecteurs en raison de l'absence de diffusion aux joints de grains. Ce point de vue s'oppose à celui de Maurice et Coll. [Mau, 1996] pour qui la cristallisation des couches internes d'oxyde de chrome vieilles sous potentiel assure une plus grande aptitude protectrice.

Si la croissance n'est pas limitée par le transport des ions mais par la **nécessité de franchir une barrière d'activation**, un mécanisme par **changement de place entre paires métal/oxygène** a été développé par *Eley-Wilkinson* [Ele, 1960] ou *Sato et Cohen* [Sat, 1964]. Il a servi de point de départ à l'établissement de lois empiriques, valables uniquement pour les **films très minces** ( $L < 3$  nm). La résolution des expressions mathématiques, que nous ne détaillerons pas ici, aboutit à une loi de croissance dite **logarithmique directe** (2.4) :

$$L(t) = A + B \cdot \log(1 + C \cdot t) \quad (2.4)$$

Où A, B et C sont des constantes dépendant du système étudié.

Le modèle de *Fehlner-Mott* [Feh, 1970] regroupe les théories **d'échange de place** [Ele, 1960] et **de migration sous champ** [Cab, 1948]. Les auteurs supposent une étape préliminaire de croissance rapide qui s'effectue suivant le mécanisme d'échange de place dans la mesure où l'épaisseur du film n'excède pas encore 1 à 2 monocouches (accroissement linéaire de l'énergie d'activation avec  $L(t)$ ). Au-delà, l'épaississement du film suit une **loi logarithmique** et procède par **migration des anions** assistée par le champ électrique. L'**étape limitante** serait attribuée à **la création d'anions** à l'interface film/solution et non plus à celle de cations comme le proposent Cabrera-Mott, la force du champ électrique  $\varepsilon(t)$  étant ici considérée comme indépendante de  $L(t)$ .

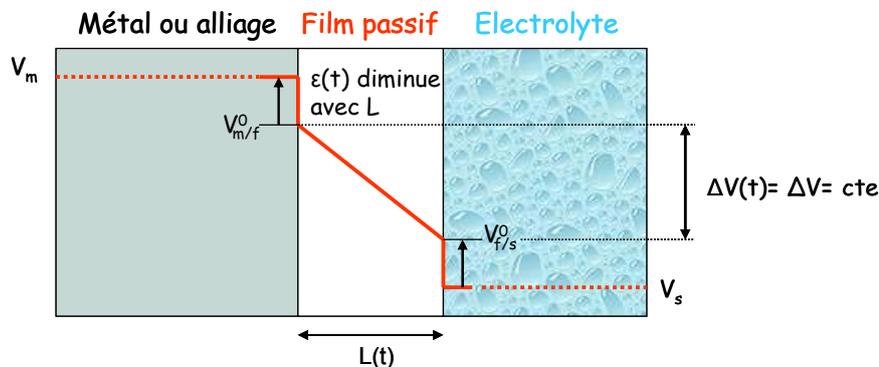
Selon Fehlner [Feh, 2002], une loi de croissance logarithmique est effective sur le fer oxydé entre 24 et 200°C. Au-delà de cette température, la surface métallique se recouvre d'un film pouvant atteindre plusieurs mm [Lan 1993-1] et la loi logarithmique de croissance fait place à une loi parabolique traduisant une croissance limitée par des processus diffusionnels décrits par la théorie de Wagner. Il en va de même avec le nickel et le chrome lorsque la température n'excède pas respectivement 300°C et 400°C.

## II.2.2. Les films passifs

L'adaptation électrochimique du modèle de **Cabrera-Mott** [Cab, 1948] conduit à une expression de la densité de courant ionique en fonction du champ électrique de la forme :

$$i = 2s.vc_+ \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha^{\text{HFM}} \cdot s \cdot z^+ \cdot F \cdot L_0 \cdot \varepsilon(t)}{RT}\right] = i_0^{\text{HFM}} \cdot \exp\left[\frac{B^{\text{HFM}} \cdot \Delta V}{L(t)}\right] \quad (2.5)$$

Soit 
$$L(t) = \frac{B^{\text{HFM}} \cdot \Delta V}{\ln(i / i_0^{\text{HFM}})} \quad (2.6)$$



**Figure I.7.** Distribution du potentiel à travers l'épaisseur du film passif d'après le modèle à champ fort (HFM) [Cab, 1948] au cours de la passivation potentiostatique d'un matériau métallique ( $V_s$  = potentiel en solution,  $V_m$  = potentiel dans la phase métallique,  $V_{f/s}^0$  et  $V_{m/f}^0$  = potentiels d'interface,  $\varepsilon(t)$  = intensité du champ électrique).

La **théorie à champ fort** (« High Field Model » : HFM) permet d'expliquer la décroissance progressive de la densité de courant en fonction du temps [Zha, 1998] (relation (2.1)) et la variation linéaire de l'épaisseur du film en fonction du potentiel appliqué (équation (2.6)) [Sat, 1990 ; Hop, 1994 ; Mau, 1996]. Mais ce modèle mathématique ne permet pas de décrire l'établissement de l'état stationnaire et conduit à des valeurs de champ électrique ( $\varepsilon$ ) tellement élevées qu'elles rendraient la rupture diélectrique inévitable [Zha, 1998].

Aux modèles présentés en II.2.1 - **mécanisme de changement de place et modèle de Fehlner-Mott** - conduisant à la loi logarithmique directe de croissance, nous ajouterons le modèle développé par **Burstein et Marshall** [Bur, 1984], qui, à la manière de Fehlner-Mott, combine la **théorie à champ fort** et les **processus de dissolution**.

D'un point de vue mathématique, les lois logarithmiques directe (changement de place, Fehlnert-Mott et Burstein-Marshall) et inverse (Cabrera-Mott) s'avèrent équivalentes pour des systèmes de faible épaisseur comme les films passifs [Cha, 1981]. La discrimination expérimentale entre ces deux lois paraît souvent inopérante avec des systèmes électrochimiques hors équilibre. Ainsi, les études réalisées par ellipsométrie sur le fer et des alliages Fe-Ni et Fe-Cr [Gos, 1971] accréditent soit une loi logarithmique inverse soit une loi directe [Bul, 1973 ; Mit, 1984 ; Bar, 1990 ; Hau, 1995].

D'autre part, *MacDougall* [McD, 1980] réfute ces mécanismes car ils ne peuvent expliquer l'écart à la linéarité observé dans les représentations de  $\log(i)$  en fonction de  $\log(t)$  d'un échantillon de nickel passivé en milieu sulfate (pH = 2,0) et borate (pH = 8,4).

Le modèle proposé par *Vetter et Gorn* [Vet, 1973] s'applique au cas où une **réaction de dissolution** se produit à l'interface film/solution. La densité de courant mesurée est alors la somme des densités de courant partielle de formation ( $i^{fd} > 0$ ) ou de décomposition ( $i^{diss} < 0$ ) (R1) et de dissolution (R2).



$$\text{Et } i = i^{fd} + i^{diss} \quad (2.7)$$

La croissance est limitée par le **transport ionique à l'interface film/solution (f/s)**. L'état stationnaire s'établit lorsque  $i^{fd} = 0$  et  $i^{diss} = \text{cte}$ , c'est-à-dire quand la densité de courant mesurée se résume à un simple courant de corrosion. L'intensité du champ électrique est supposée constante ( $\varepsilon(t) = \varepsilon$ ) et non plus variable comme dans la théorie à champ fort. Elle implique une modification du potentiel d'interface  $V_{f/s}(t) = V_{f/s}^0 + \Delta V_{f/s}$  (2.8) capable de contrebalancer l'augmentation d'épaisseur du film (figure I.8).

La densité de courant totale s'exprime selon la relation suivante :

$$i = i_0^{fd} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_f F}{RT} \cdot \Delta V_{f/s} \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_d F}{RT} \cdot \Delta V_{f/s} \right] \right\} + i_0^{diss} \cdot \exp \left[ \frac{\alpha_{diss} F}{RT} \cdot \Delta V_{f/s} \right] \quad (2.9)$$

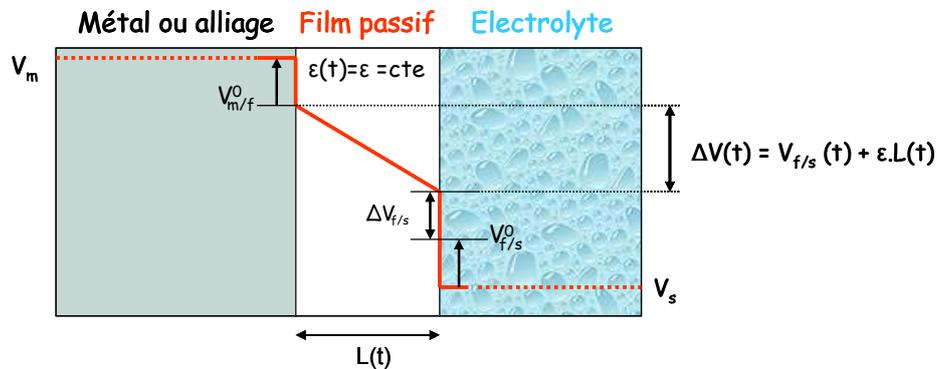
⏟

Densité de courant  
de formation/décomposition  
( $i^{fd}$ )

⏟

Densité de courant  
de dissolution  
( $i^{diss}$ )

$\alpha_f$ ,  $\alpha_d$  et  $\alpha_{diss}$ , sont respectivement des coefficients de transfert de charge de formation, décomposition et dissolution,  $i_0^{fd}$  et  $i_0^{diss}$  des constantes.



**Figure I.8.** Distribution des potentiels dans le modèle de Vetter et Gorn [Vet, 1973] ( $\Delta V_{f/s}$  = variation de potentiel à l'interface film/solution causé par l'épaississement du film).

Les coefficients de charge du modèle de Vetter et Gorn sont déduits de la mesure des densités de courant au moyen de la relation (2.9). Ils conduisent à des valeurs physiquement plausibles pour le fer, le nickel et le chrome passivés en milieu acide [Vet, 1971].

Plus récemment, **Kirchheim** [Kir, 1987] a proposé un modèle combinant les théories de **Cabrera-Mott** et **Vetter-Gorn**. L'expression mathématique de la densité de courant totale comprend alors deux termes :

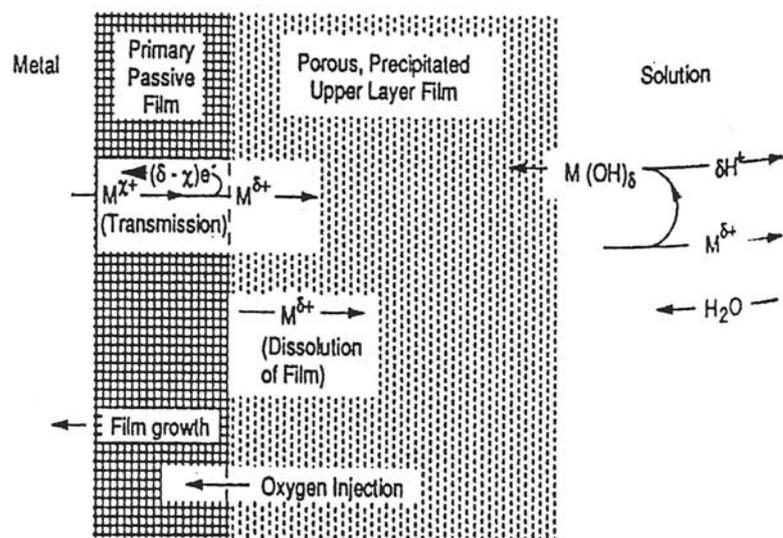
$$i = \underbrace{i_0^{HFM} \cdot \exp\left(\frac{B^{HFM} \Delta V}{L(t)}\right)}_{\substack{\text{Transport à travers le film en} \\ \text{présence d'un champ intense} \\ \text{(HFM de Cabrera-Mott)}}} + \underbrace{i_0^{diss} \cdot \exp(B^{VG} [\Delta V - \varepsilon \cdot L(t)])}_{\substack{\text{Transfert ionique à l'interface} \\ \text{externe film/solution} \\ \text{(Vetter-Gorn)}}} \quad (2.10)$$

Le modèle de **Macdonald et Coll.** [McD, 1992] privilégie non plus la migration des ions mais celle des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) (« **Point Defect Model** » : PDM). Il présente de ce fait un certain nombre de similitudes avec le modèle d'oxydation sèche proposé par Wagner [Wag, 1933].

A l'état stationnaire de passivation, le film passif est décrit par un schéma en bicouche (figure I.9). La partie interne constitue une couche barrière compacte et désordonnée d'oxyde qui déterminerait le caractère protecteur du film. Celle-ci serait recouverte d'une couche précipitée (formée à partir des cations de la couche barrière passés en solution), souvent amorphe et poreuse, pouvant contenir des ions provenant de l'électrolyte.

L'intensité du champ électrique, considérée comme constante, y serait telle ( $10^5$  à  $10^7$  V/cm [Pyu, 1992]) que la rupture diélectrique du film ne pourrait être évitée que par l'établissement d'un processus de transfert d'électrons (effet tunnel bande à bande) générant un champ électrique de sens opposé au précédent et jouant ainsi un rôle tampon [McD, 1990].

**Figure I.9.** Schématisation des processus conduisant à la formation d'un film passif à structure bicouche à la surface d'un métal selon le modèle PDM de Macdonald [McD, 1992].



Le transport des ions s'opérerait par mécanisme lacunaire, ce qui implique des concentrations de lacunes élevées au sein du film ( $> 10^{20}/\text{cm}^3$  [Zha, 1998]). La figure I.10 décrit les deux flux lacunaires inverses attribués à la migration des lacunes cationiques ( $V_M^x$ ) - depuis l'interface métal/film vers l'interface film/solution où elles viennent s'annihiler - et à celle des lacunes anioniques ( $V_O^\ominus$ ) et les réactions interfaciales mises en jeu.

Les **réactions aux interfaces** sont suffisamment rapides pour que le film passif soit alors considéré comme un système à l'état stationnaire (équilibre formation/dissolution). **La réaction à l'interface interne détermine la vitesse de croissance du film** dans la phase métallique. Le traitement mathématique repose sur des bilans de flux de matière et l'utilisation des équations de Nernst-Planck.



La résolution de cette équation nécessite la détermination de manière indépendante des paramètres  $\varepsilon$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Les auteurs ont ainsi pu montrer que les valeurs numériques obtenues sur le fer (borate pH = 8,4 et 11,5,  $t_p = 1$  h, phosphate 0,15 N  $t_p = 1$  h) semblaient physiquement raisonnables [Cha, 1981]. Elles permettraient sur le nickel de prédire correctement la réponse en impédance en milieu phosphate (0,1 N pH = 9,1) [Cha, 1982] et de déterminer le caractère cation-conducteur du film passif [McD, 1990]. Récemment, Zhang et Coll. [Zha, 1998] et Olsson et Coll. [Ols, 2000] se sont prononcés en faveur du modèle PDM alors que le modèle à champ fort serait plus à même de vérifier la croissance des films passifs formés sur le zirconium, le tantale, le tungstène (phosphate pH = 7,6) et le chrome ( $H_2SO_4$  0,1 M,  $Na_2SO_4$ , 0,4 M).

Enfin, le modèle développé par *Bojinov et Coll.* [Boj, 2000] intitulé « **mixed conduction model** » (MCM) s'appliquerait plus particulièrement à décrire quantitativement les propriétés de transport ionique et électronique dans les films formés sur le fer et les alliages à base fer. Le **film passif**, considéré à l'état stationnaire, posséderait une **structure de type spinelle**. Si le film n'est plus une bicouche, les **réactions aux interfaces ainsi que la distribution des potentiels sont analogues à celles énoncées dans le modèle PDM**. La migration des défauts ponctuels (interstitiels et lacunes métalliques divalents principalement) est supposée être gouvernée par les équations de transport généralisées de Fromhold et Cook [Fro, 1967].

Les prédictions quantitatives de ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par voltammétrie à électrode tournante, impédancemétrie ou par des mesures de photocourant et de résistance de contact sur le fer et les alliages Fe-Cr12% et Fe-Cr25% (borate 0,1 M pH = 9,2).

Notons que les deux modèles précédents s'attachent à prédire le comportement des couches passives à l'état stationnaire. Le modèle de *Krishnamurphy et Coll.* [Kri, 2002] se veut une **généralisation du modèle PDM capable de prédire la croissance du film hors équilibre**. Pour ce faire, les **constantes de vitesse des réactions interfaciales sont considérées comme dépendantes de l'évolution du potentiel d'interface** et le champ électrique est supposé variable avec l'épaisseur du film. L'accord entre théorie et expérience (Ni, borate 0,15 N) n'est pour l'instant que partiel.

## ***Résumé***

Les modèles présentés (théorie à champ fort ou modèles interfaciaux) pèchent souvent par le manque de données numériques expérimentales (énergie d'activation, coefficients de transfert, champ électrique...) susceptibles de valider les algorithmes de calcul ou de confirmer les paramètres théoriques. Nous essayerons dans ce travail d'identifier les réactions chimiques qui apparaissent limitantes dans le schéma réactionnel de croissance établi grâce aux changements de composition observés à l'intérieur des films pendant leur vieillissement. Nous tenterons également de montrer que les modifications d'épaisseur mesurées au cours de ce vieillissement sont susceptibles d'accréditer, compte tenu de la précision des mesures, tel ou tel modèle.

## Références bibliographiques du chapitre I :

### I. LES FILMS OXYDÉS SUR LES MÉTAUX FER, NICKEL, CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

- [All, 1978] G. C. Allen, P. M. Tucker et R. K. Wild, *J. Chem. Soc.* **74**, p. 1126 (1978).
- [Asa, 1978] K. Asami, K. Hashimoto et S. Shimodaira, *Corr. Sci.* **18**, p. 151 (1978).
- [Bar, 1988] J. A. Bardwell, B. Macdougall et M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **135**, p. 413 (1988).
- [Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombard, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, *Surf. Interface Anal.* **30**, p. 154 (2000).
- [Ben, 1980] C. Benndorf, B. Egert, C. Nöbl, H. Seidel et F. Thieme, *Surf. Sci.* **92**, p. 636 (1980).
- [Ber, 1996] B. Berverskog et I. Puidomenech, *Corr. Sci.* **38**, p. 2121 (1996).
- [Ber, 1997-1] B. Berverskog et I. Puidomenech, *Corr. Sci.* **39**, p. 43 (1997).
- [Ber, 1997-2] B. Berverskog et I. Puidomenech, *Corr. Sci.* **39**, p. 969 (1997).
- [Boj, 2001] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario et G. Sundholm, *Electrochim. Acta* **46**, p. 1339 (2001).
- [Bou, 1994] S. Boudin, C. Bombard, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, « Modification of Passive Films » n°12, Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, publié par la Fédération Européenne de Corrosion et l'Institut des Matériaux, p. 35 (1994) .
- [Bru, 1979] C. R. Brundle, E. Silverman et R. J. Madix, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, p. 474 (1979).
- [Büc, 1998] M. Büchler, P. Schmuki et H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.* **145**, p. 609 (1998).
- [Cab, 1948] N. Cabrera et N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, p. 163 (1948).
- [Car, 2005] M. J. Carmezin, A. M. Simoes, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Corr. Sci.* **47**, p. 581 (2005).
- [Con, 1972] D. O. Condit, *Corr. Sci.* **12**, p. 451 (1972).
- [Cub, 1989] D. Cubicciotti, *J. of Nuclear Materials* **167**, p. 241 (1989).
- [Dav 1995] A. J. Davenport et M. Sansone, *J. Electrochem Soc.* **142**, p. 725 (1995).
- [Dav, 2000] A. J. Davenport, L. J. Oblonsky, M. P. Ryan et M. F. Toney, *J. Electrochem. Soc.* **147**, p. 2162 (2000).
- [Dav, 2001] A. J. Davenport, M. P. Ryan, M. C. Simmonds, P. Ernst, R. C. Newman, S. R. Sutton et J. S. Collington, *J. Electrochem. Soc.* **148**, B217 (2001).
- [Dol, 1979] P. Dolle, M. Alnot, J. J. Ehrhardt et A. Cassuto, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **17**, p. 299 (1979).
- [Ebb, 1995] B. B. Ebbinghaus, *Combustion and Flame* **101**, p. 311 (1995).
- [Eco, 1961] G. Economy, R. Speiser, F. H. Beck et M. G. Fontana, *J. Electrochem. Soc.* **108**, p. 337 (1961).
- [Ger, 1991] J. H. Gerretsen et J. H. W. de Witt, *J. Appl. Electrochem.* **21**, p. 276 (1991)
- [Gof, 1990] A. Hugot-Le Goff, J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret et J. Wilinski, *J. Electrochem. Soc.* **137**, p. 2684 (1990).
- [Has, 1979] K. Hashimoto et K. Asami, *Corr. Sci.* **19**, p. 251 (1979).
- [Hau, 1995] S. Haupt et H. H. Strehblow, *Corr. Sci.* **37**, p. 43 (1995).
- [Heu, 1963] T. Heumann et H. S. Panesar, *J. Electrochem. Soc.* **110**, p. 628 (1963).
- [Hol, 1974] P. H. Holloway et J. B. Hudson, *Surf. Sci.* **43**, p. 123 (1974).
- [Hop, 1989] H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **14**, p. 121 (1989).
- [Hop, 1990] H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **16**, p. 271 (1990).
- [Hop, 1994] H. W. Hoppe, S. Haupt et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **21**, p. 514 (1994).

- [Hul, 1980] G. Hultquist et C. Leygraf, *Mat. Sci. And Engin.* **42**, p. 199 (1980).
- [Hus, 1971] R. J. Hussey et M. Cohen, *Corr. Sci.* **11**, p. 699 (1971).
- [Kel, 2004] P. Keller et H. H. Strehblow, *Corr. Sci.* **46**, p. 1939 (2004).
- [Kir, 1989] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote et U. Stolz, *Corr. Sci.* **29**, p. 899 (1989).
- [Kon, 2003] D. S. Kong, S. H. Chen, C. Wang, et W. Yang, *Corr. Sci.* **45**, p. 747 (2003).
- [Kur, 1982] K. Kuroda, B. D. Cahan, Gh. Nazri, E. Yeager et T. E. Mitchell, *J. Electrochem. Soc.* **129**, p. 2163 (1982).
- [Kur, 1993] G. Kurbatov, E. Darque-Ceretti et M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* **20**, p. 402 (1993).
- [Lan, 1990] D. Landolt, *Surf. Interface Anal.* **15**, p. 395 (1990).
- [Leg, 2002] L. Legrand, B. Diawara, J. J. Legendre et P. Marcus, *Corr. Sci.* **44**, p. 773 (2002).
- [Ley, 1975] C. Leygraf, G. Hultquist et S. Ekelhund, *Surf. Sci.* **51**, p. 409 (1975).
- [Lin, 1992] J. R. Lince, S. Didziulis, D. K. Shuh, T. D. Durbin et J. A. Yarmoff, *Surf. Sci.* **277**, p. 43 (1992).
- [Lor, 1995] G. Lorang, J. P. Langeron, M. P. Seah, ECASIA 1995, Ed. H. J. Mathieu, B. Reihl and D. Briggs, p. 615, Wiley, Chichester (1996).
- [Mal, 1986] J. B. Malherbe, S. Hofmann et J. M. Sanz, *Appl. Surface Sci.* **27**, p. 355 (1986).
- [Mar, 1982] P. Marcus et I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.* **4**, p. 29 (1982).
- [Mar, 1986] P. Marcus et I. Olefjord, *Corr. Nace* **42**, p. 91 (1986).
- [Mat, 1986] H. J. Mathieu et D. Landolt, *Corr. Sci.* **26**, p. 547 (1986).
- [Mau, 1994] V. Maurice, H. Tallah et P. Marcus, *Surf. Sci.* **304**, p. 98 (1994).
- [Mau, 1996] V. Maurice, W. P. Yang et P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **143**, p. 1182 (1996).
- [McB, 1972] C. L. McBee et J. Kruger, *Electrochim. Acta* **17**, p. 1337 (1972).
- [McC, 2000] E. McCafferty, *Corr. Sci.* **42**, p. 1993 (2000).
- [McD, 2002] B. Macdougall et M. J. Graham dans « Corrosion Mechanism in Theory and Practice », 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. P. Marcus, Marcel Dekker, p. 189 (2002).
- [Mel, 1992] C. A. Melendres et M. Pankuch, *J. Electroanal. Chem.* **333**, p. 103 (1992).
- [Mit, 1986] D. F. Mitchell et M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **133**, p. 936 (1986).
- [Mit, 1989] S. Mitra, S. R. Tatti et J. P. Stark, *Thin solid films* **177**, p. 171 (1989).
- [Mof, 1992] T. P. Moffat et R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.* **139**, p. 1869 (1992).
- [Nag, 1962] M Nagayama et M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **109**, p. 781 (1962).
- [Nak, 2004] M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki et M. Ito *J. Electroanal. Chem.* **566**, p. 385 (2004).
- [New, 1988] R. C. Newman, F. T. Meng et K. Sieradzki, *Corr. Sci.* **28**, p. 523 (1988).
- [OGr, 1973] W. E. O'Grady et J. O'M. Bokris, *Surf. Sci* **38**, p. 249 (1973).
- [Oka, 1973] G. Okamoto, *Corr. Sci.* **19**, p. 471 (1973).
- [Ole, 1982] I. Olefjord et P. Marcus, *Surf. Interface. Anal.* **4**, p. 23 (1982).
- [Pia, 2004] S. Piazza, M. Sperandeo, C. Sunseri et F. Di Quarto, *Corr.Sci.* **46**, p. 831 (2004).
- [Pou, 1963] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », Gauthiers-Villars et Cie, Paris (1963).
- [Rev, 1975] R. W. Revie, B. G. Backer et J. O'M Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **122**, p. 1460 (1975).
- [Ros, 1992] A. Rossi, C. Calinski, H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **18**, p. 269 (1992).
- [Sch, 1996] P. Schmuki, S. Virtanen, A. Davenport et C. Vitus, *J. Electrochem. Soc.* **143**, p. 574 (1996).
- [Sch, 2002] P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* **6**, p. 145, (2002).

- [Seo, 1975] M. Seo, J. B. Lumsden et R. W. Staehle, Surf. Sci. **50**, p. 541 (1975).
- [Seo, 1977] M. Seo, M. Sato, J. B. Lumsden et R. W. Staehle, Corr. Sci. **17**, p. 209 (1977).
- [Seo, 1980] M. Seo, R. Saito et N. Sato, J. Electrochem. Soc. **127**, p. 1909 (1980).
- [Seo, 1986] M. Seo, G. Hultquist, F. Baba et N. Sato, Oxidation of Metals **25**, p. 163 (1986).
- [Sik, 2002] E. Sikora et D. D. Macdonald, Electrochim. Acta **48**, p. 69 (2002).
- [Sou, 1988] P. Southworth, A. Hamnett, A. M. Riley et J. M. Sykes, Corr. Sci. **28**, p. 1139 (1988).
- [Sou, 1997] L. M. M. de Souza, F. P. Kong, F. R. Maclaron et R. H. Muller, Electrochim. Acta **42**, p. 1253 (1997).
- [Sta, 1993] V. Stambouli, C. Palacio, H. J. Mathieu et D. Landolt, Appl. Surf. Sci. **70-71**, p. 240 (1993).
- [Ste, 1988] J. Steffen, S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **11**, p. 617 (1988).
- [Str 1988] H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **12**, p. 363 (1988).
- [Sun, 1990] C. Sunseri, S. Piazza et F. Di Quarto, J. Electrochem. Soc. **137**, p. 2411 (1990).
- [Thi, 1988] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joinet, C. Pallota et A. Hugot-Le Goff, J. Electrochem. Soc. **135**, p. 305 (1988).
- [Tjo, 1984] S. C. Tjong, Journal of Material science Letters **3**, p. 845 (1984).
- [Tjo, 1982] S. C. Tjong, R. W. Hoffman et E. B. Yeager, J. Electrochem. Soc. **129**, p. 1662 (1982).
- [Wol, 1981-1] ] J. F. Wolf, L.S.R. Yeh et A. Damjanovic, Electrochim. Acta **26**, p. 409 (1981).
- [Wol, 1981-2] J. F. Wolf, L. S. R. Yeh et A. Damjanovic, Electrochim. Acta **26**, p. 811 (1981).
- [Zak, 1985] T. Zakroczymski, Chwei-Jer Fan et Z. Szklarska-Smialowska, J. Electrochem. Soc. **132**, p. 2862 (1985).
- [Zui, 2000] D. Zuilli, V. Maurice et P. Marcus, J. Electrochem. Soc. **147**, p. 1393 (2000).

## **II. LES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS PAR VOIE GAZEUSE ET AQUEUSE SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & SUR LES ALIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr**

- [Bar, 1990] J. A. Bardwell, Corr. Sci. **30**, p. 1009 (1990).
- [Bat, 1995] V. Battaglia et J. Newman, J. Electrochem. Soc. **142**, p. 1423 (1995).
- [Bes, 1977] J. Bessone, L. Karakaya, P. Lorbeer et W. J. Lorentz, Electrochim. Acta **22**, p. 1147 (1977).
- [Boj, 2000] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario et G. Sundholm, Electrochim. Acta **45**, p. 2029 (2000).
- [Bul, 1972] G. M. Bulman et A. C. C. Tseung, Cor. Sci. **13**, p. 531 (1973).
- [Bur, 1984] G. T. Burstein et P.I. Marshall, Corr. Sci. **24**, p. 449 (1984).
- [Cab, 1948] N. Cabrera et N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, p. 163 (1948).
- [Cha, 1981] C. Y. Chao, F. L. Lin et D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. **128**, p. 1187 (1981).
- [Cha, 1982] C. Y. Cha, F. Lin et D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. **129**, p. 1874 (1982).
- [Ebe, 1967] U. Ebersbach, K. Schwabe et K. Ritter, Electrochim. Acta **12**, p. 927 (1967).
- [Ele, 1960] D. D. Eley et P. R. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. (London) **A 254**, p. 327 (1960).
- [Feh, 1970] F. P. Fehlner et N. F. Mott, Oxidation of Metals **2**, p. 59 (1970).
- [Feh, 1986] F. P. Fehlner, Low Temperature Oxidation, Wiley, New York (1986).
- [Feh, 2002] P. Fehlner dans "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", 2<sup>nde</sup> Ed., Ed. P. Marcus, Marcel Dekker, p. 171 (2002).
- [Fra, 1967] R. P. Frankenthal, J. Electrochem. Soc. **114**, p. 542 (1967).

- [Fra, 2000] R. Franchy, Surf. Sci. Reports **38**, p. 195 (2000).
- [Fro, 1967] A. T. Fromhold Jr et E. L. Cook, J. Appl. Phys. **38**, p. 1546 (1967).
- [Gos, 1971] K. N. Goswami et R.W. Staehle, Electrochim. Acta **16**, p. 1895 (1971).
- [Gri, 1986] G. L. Griffin, J. Electrochem. Soc. **133**, p. 1315 (1986).
- [Gri, 1994] R. D. Grimm et D. Landolt, Corr. Sci. **36**, p. 1847 (1994).
- [Hau, 1995] S. Haupt et H. H. Strehblow, Corr. Sci. **37**, p. 43 (1995).
- [Hop, 1994] H. W. Hope, S. Haupt et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **21**, p. 514 (1994).
- [Kir, 1987] R. Kirchheim, Electrochim. Acta **32**, p. 1619 (1987).
- [Kir, 1994] R. Kirchheim, « Modification of Passive Films » n°12, Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, publié par la Fédération Européenne de Corrosion et l'Institut des Matériaux, p. 102 (1994).
- [Kri, 2002] B. Krishnamurthy, R. E. White et H. J. Ploehn, Electrochim. Acta **47**, p. 2505 (2002).
- [Lan, 1993-1] D. Landolt, « Traité des matériaux » vol. **12**, Chapitre 9 « Corrosion à haute température, Edit. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes», p. 331 (1993).
- [Lan, 1993-2] D. Landolt, «Traité des matériaux», vol. **12**, Chapitre 8 « Oxydation et corrosion atmosphérique », Edité par Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p. 299 (1993).
- [Lan, 1993-3] D. Landolt, «Traité des matériaux», vol. **12**, Chapitre 6 « Passivité des métaux », Edité par Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p. 207 (1993).
- [Mac, 1988] B. Macdougall et J. A. Bardwell, J. Electrochem. Soc. **135**, p. 2437 (1988).
- [Mar, 1999] E. M. A. Martini et I. L. Müller, J. Braz. Chem. Soc. **10**, p. 505 (1999).
- [Mau, 1996] V. Maurice, W. P. Yang et P. Marcus, J. Electrochem. Soc. **143**, p. 1182 (1996).
- [McD, 1980] B. Macdougall, J. Electrochem. Soc. **127**, p. 789 (1980).
- [McD, 1990] D. D. Macdonald et M. U. Macdonald, J. Electrochem. Soc. **137**, p. 2395 (1990).
- [McD, 1992] D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. **139**, p. 3434 (1992).
- [Mit, 1984] V. Mitrovic-Scepanovic, B. Macdougall et M. J. Graham, Corr. Sci. **24**, p. 479 (1984).
- [Mot, 1940] N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. **39**, p. 472 (1940).
- [Mül, 1960] W. A. Müller, J. Electrochem. Soc. **107**, p. 157 (1960).
- [Ogu, 1980] K. Ogura, Electrochim. Acta **25**, p. 335 (1980).
- [Ols, 2000] C. O. A. Olsson, D. Hamm et D. Landolt, J. Electrochem. Soc. **147**, p. 4093 (2000).
- [Pyu, 1992] S. I. Pyun et M. H. Hong, Electrochim. Acta **37**, p. 327 (1992).
- [Qia, 1990] S. Qian, R. C. Newman, R.A. Cottis et K. Sieradzki, J. Electrochem. Soc. **137**, p. 435 (1990).
- [Sat, 1964] N. Sato et M. Cohen, J. Electrochem. Soc. **111**, p. 519 (1964).
- [Sat, 1990] N. Sato, Corr. Sci. **31**, p. 1 (1990).
- [Sat, 1996] N. Sato, Electrochim. Acta **41**, p. 1525 (1996).
- [Sch, 1999] P. Schmutz et D. Landolt, Electrochim. Acta **45**, p. 899 (1999).
- [Smi, 1987] R. J. Smith, R. E. Hummel et J. R. Ambrose, Corr. Sci. **27**, p. 815 (1987).
- [Ste, 1988] J. Steffen, S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **11**, p. 617 (1988).
- [Ver, 1935] E. J. W. Verwey, Physica **2**, p. 1059 (1935).
- [Vet, 1971] K. J. Vetter, Electrochim. Acta **16**, p. 1923 (1971).
- [Vet, 1973] K. J. Vetter et F. Gorn, Electrochim. Acta **18**, p. 321 (1973).
- [Wag, 1933] C. Wagner, Z. Phys. Chem. **B21**, p. 25 (1933).
- [Zha, 1998] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora et J. Sikora, J. Electrochem. Soc. **145**, p. 898 (1998).

# **CHAPITRE II**

## **Matériaux étudiés & Techniques expérimentales**



### I. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

#### I.1. ÉLABORATION et CARACTÉRISATION des ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

##### I.1.1. Élaboration des alliages

##### I.1.2. Mise en forme et préparation des échantillons

##### I.1.3. Caractérisation des échantillons métalliques

I.1.3.a. Analyse chimique (microanalyse X, spectrométrie d'émission plasma)

I.1.3.b. Microstructure des alliages Fe-Ni et Fe-Cr

I.1.3.c. Structure des alliages par diffraction des rayons X

#### I.2. ÉLABORATION des FILMS OXYDÉS

##### I.2.1. Passivation électrochimique

##### I.2.2. Oxydation stimulée sous faisceau d'électrons (« Electron Stimulated Oxidation »)

### II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

#### II.1. MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

##### II.1.1. Cinétiques de passivation

##### II.1.2. Cinétiques de réduction cathodique

#### II.2. ANALYSES par SPECTROMÉTRIES D'ÉLECTRONS AUGER et de PHOTOÉLECTRONS X

##### II.2.1. Généralités

##### II.2.2. Instrumentation

II.2.2.a. Bâti d'analyse Auger I

II.2.2.b. Bâti d'analyse AES-XPS II

##### II.2.3. Calibrage des spectromètres

#### II.3. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION PLASMA (ICP/OES)

# I. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

## I.1. ÉLABORATION et CARACTÉRISATION des ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

### I.1.1. Élaboration des alliages

Les alliages utilisés dans ce travail ont tous été élaborés au Centre d'Études de Chimie Métallurgique (CECM) à l'aide de fer, nickel et chrome de haute pureté (Johnson Matthey-Alfa Aesar 99,99 %). Les alliages (25, 50 et 75 at.% Ni) furent préparés par fusion au four à plasma [Bas, 2000] et les alliages Fe-Cr (5, 10, 12.5, 15, 20 et 30 at.% Cr) par fusion sous vide (induction haute fréquence) de barreaux de fer et de chrome issus des matériaux de départ (Alfa Aesar) refondus et purifiés par fusion de zone.

### I.1.2. Mise en forme et préparation des échantillons

Les alliages brut d'élaboration ont la forme de billes (fusion plasma) ou de barreaux cylindriques de 0,5 cm de diamètre. Ils sont laminés en plaquettes d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Pour les fortes teneurs en chrome des alliages, les plaques doivent subir un recuit sur nacelle d'alumine (30 min à  $950 \pm 50^\circ\text{C}$ , sous  $\text{H}_2$ ) afin d'éviter l'apparition de cloques ou de fissurations. Les échantillons sont découpés dans ces plaques sous la forme de drapeaux carrés de 1 sur 1 cm<sup>2</sup> dont la hampe sert à assurer le contact électrique hors de l'électrolyte pour les traitements électrochimiques. La surface est brillantée dans une solution décapante HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fe-Ni et Fe-Cr < 15%) ou HF/HNO<sub>3</sub> (aciers inoxydables Fe-Cr ≥ 15%) puis rincée abondamment à l'eau ultra-pure, à l'acétone, puis séchée. Les échantillons sont ensuite soumis à un recuit en milieu réducteur (mêmes conditions que précédemment) afin de relaxer les contraintes de mise en forme. La microstructure est figée par un refroidissement « rapide » à l'air. La surface est polie au papier émeri 1200, 2400 et 4000 puis à l'alumine 24 heures. Elle est ensuite nettoyée aux ultra-sons dans des bains d'eau ultra-pure (16 MΩ) et d'éthanol puis séchée.

### I.1.3. Caractérisation des échantillons métalliques

La plupart des caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Métallurgie de l'INSTN en collaboration avec S. Réveillon. Seules les analyses de spectrométrie d'émission plasma (ICP) ont été effectuées au CECM.

### I.1.3.a. Analyse chimique (microanalyse X, spectrométrie d'émission plasma)

La composition des alliages est déterminée au moyen d'un système de microanalyse X par spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB JEOL 6060, EDS PGT) sur une plage de  $400 \times 500 \mu\text{m}^2$  avec une précision de l'ordre de 5%. Le logiciel « Spirit » permet d'accéder à l'analyse quantitative et corrige automatiquement des effets de matrice, de la dépendance d'absorption avec le numéro atomique et de la fluorescence (méthode Z.A.F.).

#### Fraction atomique, at. %

	Nominale		ICP				Microanalyse X			
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni		
	75	25	$74,7 \pm 0,6$	$25,3 \pm 0,3$	$74,7 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,3$	$74,7 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,3$		
	50	50	$48,7 \pm 0,4$	$51,3 \pm 0,4$	$52,8 \pm 0,7$	$47,2 \pm 0,7$	$52,8 \pm 0,7$	$47,2 \pm 0,7$		
	25	75	$26,8 \pm 0,4$	$73,2 \pm 0,8$	$25,6 \pm 0,4$	$74,4 \pm 0,4$	$25,6 \pm 0,4$	$74,4 \pm 0,4$		

Impuretés (ICP)	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Mo	S	Si	Ti	Zn
$10^{-4}$ at. %	55	< 0,2	8	183	< 0,1	29	54	19	19	83	< 1	59	57	92	< 5

**Tableau II.1.** Composition des alliages Fe-Ni déterminée par microanalyse X et dosages ICP.

#### Fraction atomique, at. %

	Nominale		ICP				Microanalyse X			
	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr		
	95	5	$94,8 \pm 0,8$	$5,2 \pm 0,4$	$95,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$95,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$		
	90	10	$89,8 \pm 0,7$	$10,2 \pm 0,1$	$89,6 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,5$	$89,6 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,5$		
	87,5	12,5	$87,0 \pm 0,8$	$13,0 \pm 0,1$	*	*	*	*		
	85	15	$85,2 \pm 0,8$	$14,8 \pm 0,2$	$85,1 \pm 0,3$	$14,9 \pm 0,3$	$85,1 \pm 0,3$	$14,9 \pm 0,3$		
	80	20	$79,8 \pm 0,7$	$20,2 \pm 0,2$	$80,4 \pm 0,6$	$19,6 \pm 0,6$	$80,4 \pm 0,6$	$19,6 \pm 0,6$		
	70	30	$69,5 \pm 0,5$	$30,5 \pm 0,2$	$70,5 \pm 0,2$	$29,5 \pm 0,2$	$70,5 \pm 0,2$	$29,5 \pm 0,2$		

Impuretés (ICP)	Al	As	Ba	Ca	Co	Ni	K	Mg	Mn	Mo	S	Si	Ti	Zn
$10^{-4}$ at. %	155	< 0,2	2	248	< 0,1	28	2	18	< 2	< 1	222	< 2	< 0,3	< 5

**Tableau II.2.** Composition des alliages Fe-Cr déterminée par microanalyse X et dosages ICP.

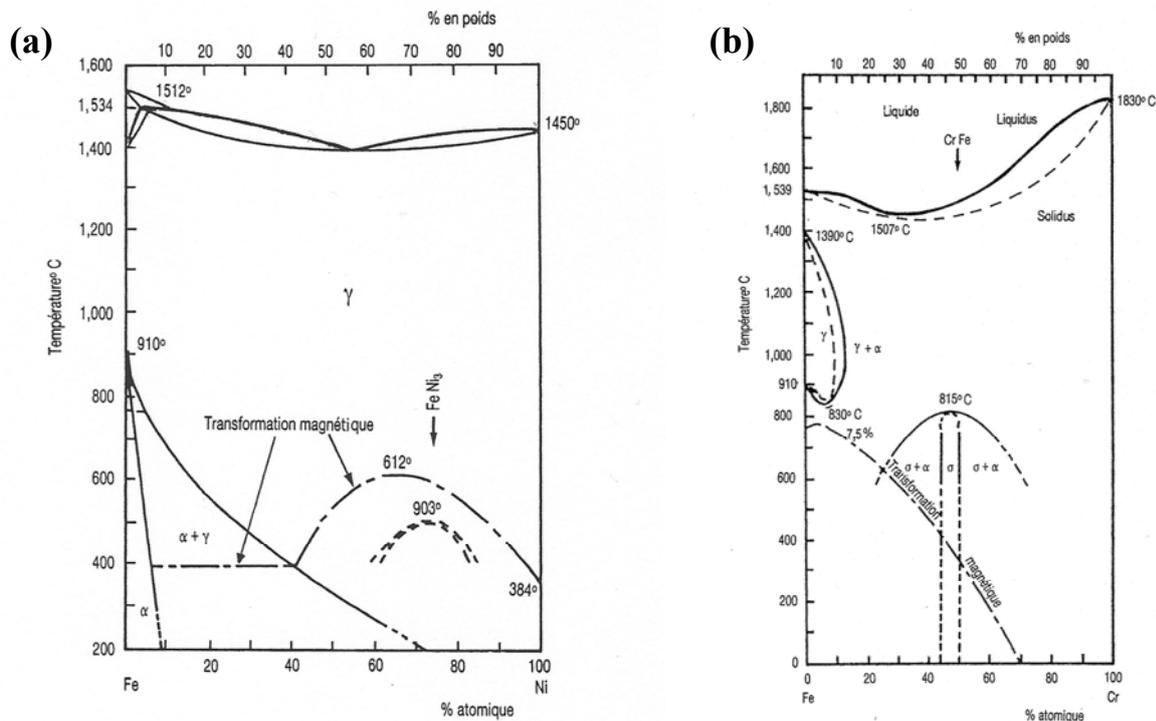
\* Nuance non analysée

Ces données sont comparées à celles obtenues par spectrométrie d'émission plasma (ICP) dont le principe est décrit au paragraphe II.3 de ce chapitre. La mise en solution d'environ 100 mg de matériau est nécessaire pour ce type d'analyses [Ver, 2005].

Si on excepte la composition nominale de 50 at.% Ni, nous pouvons constater qu'il existe un bon accord entre la composition des alliages Fe-Ni déterminée par ces deux techniques et la composition souhaitée (tableau II.1). Les impuretés majeures sont le calcium, le manganèse et le titane.

L'accord entre ces deux techniques est aussi satisfaisant pour les analyses réalisées sur les alliages Fe-Cr (tableau II.2). Les principales impuretés détectées sont alors le calcium, le soufre, l'aluminium et le nickel.

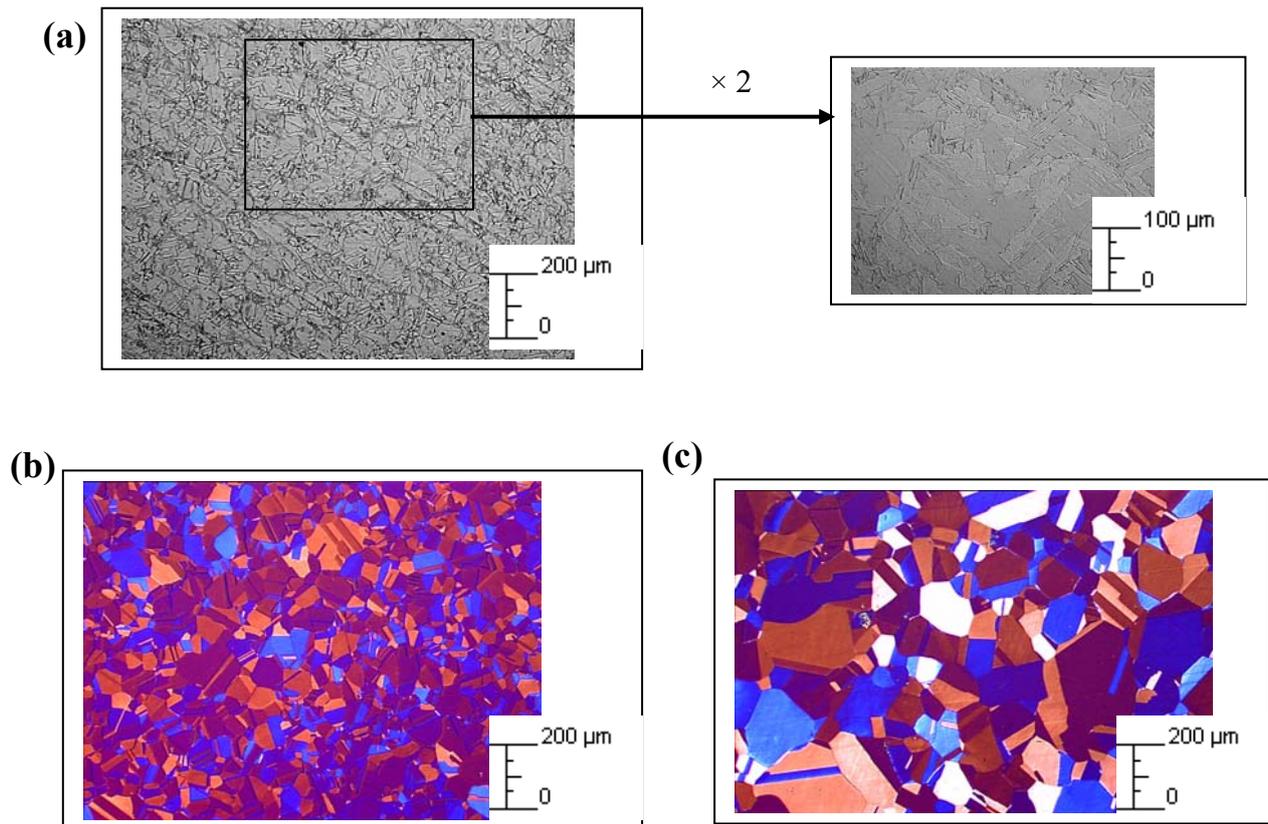
### I.1.3.b. Microstructure des alliages Fe-Ni et Fe-Cr



**Figure II.1.** Diagrammes d'équilibre a) Fe-Ni et b) Fe-Cr [Han, 1958].

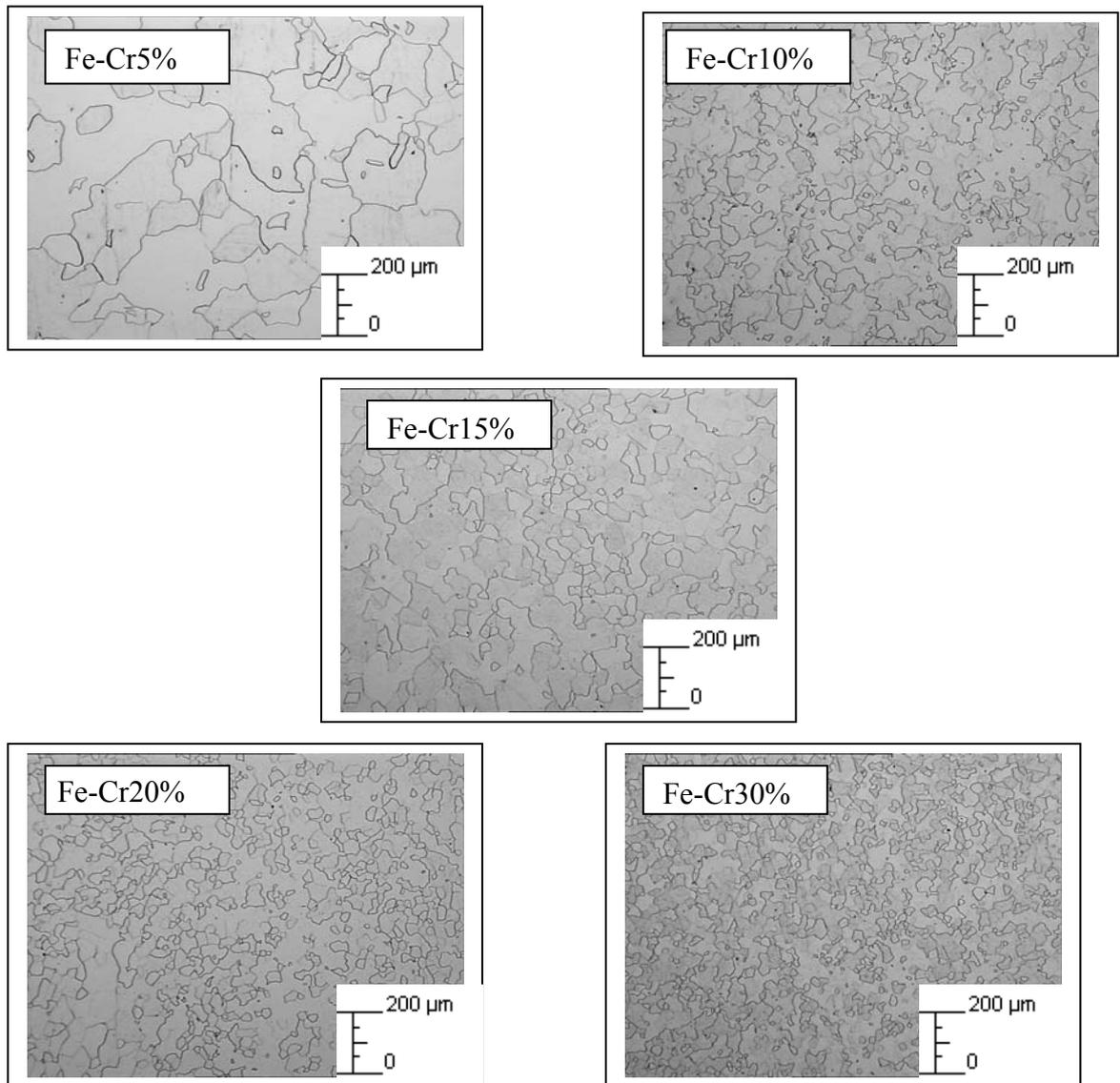
L'observation au microscope optique (LEICA MEF4) est pratiquée après une attaque électrochimique des échantillons de Fe-Ni et Fe-Cr (eau régale modifiée : 40 % HCl, 20 % HNO<sub>3</sub>, 60% eau distillée ; durée d'immersion : 40 à 60 secondes). Pour l'alliage Fe-Ni25%, une attaque au Nital (95% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5% HNO<sub>3</sub>) permet de révéler la microstructure. L'acquisition et le traitement des images sont réalisés au moyen du logiciel « Archimède ».

Le *nickel*, élément *gamma-gène* à structure cubique à faces centrées, favorise l'extension du domaine martensitique dans les alliages Fe-Ni conduisant à un domaine  $\delta$  limité et fermé (figure II.1a). La transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  dépend de la vitesse de refroidissement pour les teneurs en nickel inférieures à 29 at.%. Au-delà de cette teneur, les alliages restent monophasés à l'état solide et cristallisent en phase cubique cfc dans tout le domaine de température.



**Figure II.2.** Micrographies optiques des alliages Fe-Ni : a) Fe-Ni25% attaqué au nital, b) Fe-Ni50% et c) Fe-Ni75% attaqués à l'eau régale modifiée (lumière polarisée).

L'alliage Fe-Ni25% possède des grains en forme de lattes caractéristiques d'une transformation martensitique (figure II.2a). Les alliages Fe-Ni50 et 75% (figure II.2b et c), moins riches en fer, laissent apparaître des grains équiaxes et des macles de recuit typiques des matériaux métalliques à structure cubique à faces centrées. La taille moyenne des grains est de 100  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Fe-Ni50% et 300  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Fe-Ni75%.



**Figure II.3.** Micrographies optiques des alliages Fe-Cr (5, 10, 15, 20 et 30 at.% Cr) attaqués à l'eau régale modifiée.

Le *chrome*, élément *alpha-gène* à structure cubique centrée, favorise pour sa part l'extension du domaine ferritique avec l'existence de la boucle  $\gamma$  (figure II.1b). Pour des teneurs en chrome comprises entre 0 et 13,5 at.%, ces alliages ont la possibilité d'être austénisés totalement ou partiellement par transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  (refroidissement rapide ou lent). On se place dans la boucle  $\gamma$  à partir de 7,5 at.% Cr et 831°C. Au-delà de 13,5 at.% Cr, ces alliages ferritiques ne peuvent subir de durcissement par trempe martensitique. La phase intermédiaire  $\sigma$  n'apparaît que pour des teneurs supérieures à 41,8 at.% en chrome.

Tous les alliages Fe-Cr présentent des grains équiaxes recristallisés distribués de façon relativement homogène (figure II.3). La taille des grains la plus élevée (~ quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) est observée dans l'alliage le moins concentré à 5% en chrome. Elle diminue ensuite avec la teneur en chrome des alliages : les grains les plus petits (~ 50  $\mu\text{m}$ ) sont révélés sur les alliages Fe-Cr à 10, 20 et 30%.

Afin de minimiser les effets cristallographiques sur l'émission des électrons lors des analyses de surfaces, les plages d'échantillons examinés en AES seront volontairement élargies ( $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ ) en balayant le faisceau d'électrons sur plusieurs grains visualisés par le système d'imagerie fonctionnant en électrons secondaires ou courant transmis. En XPS, la source X non monochromatée sonde l'échantillon selon une plage circulaire (ou elliptique) de diamètre voisin de 1 cm suffisamment étendue pour rendre ces effets négligeables.

### I.I.3.c. Structure des alliages par diffraction des rayons X

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre à compteur D5000 (Siemens) avec un tube à rayons X fixe. Le domaine s'étend entre 20 et 120° avec un pas de 0,02°. L'exploitation s'effectue à l'aide du logiciel « Diffrac + ».

L'alliage Fe-Ni25% possède une structure cubique centrée identique à celle du fer  $\alpha$  (paramètres de maille  $a_{\text{Fe } \alpha} = 2,8664 \text{ \AA}$  et  $a_{\text{FeNi25\%}} = 2,8677 \text{ \AA}$ ). Les échantillons de Fe-Ni50% et Fe-Ni75% sont cubiques à faces centrées comme le fer  $\gamma$  ( $a_{\text{Fe } \gamma} = 3,6470 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{FeNi50\%}} = 3,5920 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{FeNi75\%}} = 3,5567 \text{ \AA}$ , et  $a_{\text{Ni}} = 3,5238 \text{ \AA}$ ).

L'écart entre les paramètres de maille de ces alliages cubiques à faces centrées est suffisamment important (0,0353  $\text{\AA}$ ) pour qu'un décalage des raies de diffraction soit observable entre les alliages Fe-Ni50% et le Fe-Ni75% comme le prévoit la loi de Vegard.

Les alliages Fe-Cr présentent tous une structure cubique centrée. La proximité des paramètres de maille du fer  $\alpha$  ( $a_{\text{Fe } \alpha} = 2,8664 \text{ \AA}$ ) et du chrome ( $a_{\text{Cr}} = 2,8839 \text{ \AA}$ ) explique la faible évolution de ce paramètre avec la teneur en chrome des alliages. Les phases  $\gamma$  et  $\sigma$  n'ont pas été caractérisées.

## ***Résumé***

### ***Élaboration et analyse :***

Les alliages Fe-Ni (25, 50 et 75 at.% Ni) et Fe-Cr (5, 10, 12.5, 15, 20, 30 at.% Cr) ont été élaborés au CECM (Vitry) par fusion au four à plasma ou à induction à partir de métaux de haute pureté. **L'homogénéité de la composition** des alliages massifs est vérifiée par deux techniques différentes (microanalyse X et spectrométrie d'émission plasma).

### ***Microstructure :***

Dans les alliages Fe-Ni, la taille des grains croît de 100 à 300  $\mu\text{m}$  quand la teneur en nickel augmente. Par contre, elle diminue aux teneurs en chrome croissantes dans les alliages Fe-Cr, (quelques centaines de  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Fe-Cr 5% à 50  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Fe-Cr 30%). Une bonne **homogénéité de la taille des grains** est observée pour chaque composition.

### ***Structure cristallographique :***

Les *alliages* étudiés sont *monophasés* avec une structure cubique centrée pour les alliages Fe-Cr ( $2,8685 < a_{\text{Fe-Cr}} < 2,8768 \text{ \AA}$ ) et Fe-Ni25% ( $a = 2,8677 \text{ \AA}$ ) ou cubique à faces centrées pour les alliages Fe-Ni50% ( $a = 3,5920 \text{ \AA}$ ) et Fe-Ni75% ( $a = 3,5567 \text{ \AA}$ ).

## I.2. ÉLABORATION des FILMS OXYDÉS

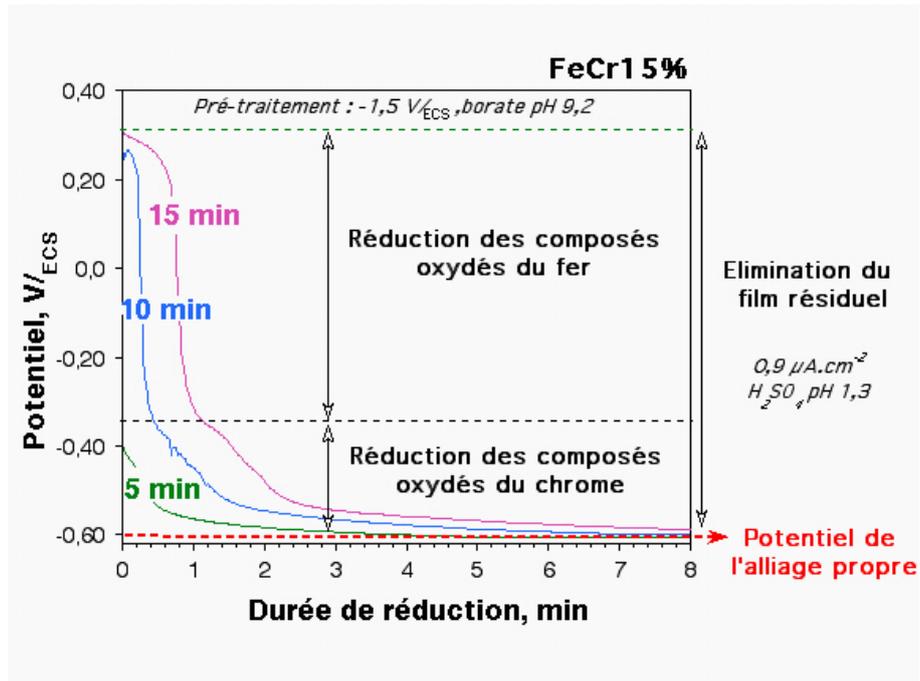
### I.2.1. Passivation électrochimique

Les traitements de passivation sont réalisés en solutions tampons de borate de sodium et d'acide borique (AB) de  $\text{pH} = 9,2$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,05 M,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  0,073 M) préalablement désaérées sous azote. Le dispositif est décrit plus loin dans la partie expérimentale de ce mémoire (figure II.9). Les potentiels cités dans cette étude seront exprimés par rapport à *une électrode de référence au calomel saturé (ECS)*.

L'élaboration des films passifs se fait en deux étapes. La première consiste à éliminer les films d'oxydes formés à l'air et au cours du polissage des échantillons [Mit, 1984 ; Cas, 1989 ; Pia, 2004]. La seconde concerne le traitement de passivation proprement dit, réalisé à un potentiel fixe convenablement choisi pour toute la gamme d'alliages étudiés.

L'**élimination des oxydes natifs** s'effectue en appliquant un potentiel suffisamment cathodique [Hop, 1990] dans le domaine d'évolution de l'hydrogène. Dans la littérature, la durée du traitement varie entre 5 et 30 min suivant la nature de l'électrode et de l'électrolyte [Tjo, 1982 ; Mis, 1988 ; Pia, 2004]. Il est également possible d'appliquer une densité de courant suffisamment élevée pour réduire l'ensemble des espèces oxydées du film naturel [Mac, 1976 ; Seo, 1977 ; Seo, 1978 ; Cas, 1989] voire de combiner les deux méthodes [Mit, 1984] pour achever la réduction d'oxydes particulièrement stables comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou éviter la réoxydation de la surface [Hop, 1994]. Une autre alternative consiste à nettoyer la surface de l'échantillon par bombardement ionique, puis à le transférer sous vide dans une chambre attenante à la chambre d'analyse, dans laquelle est installée la cellule électrochimique maintenue sous argon [Mar, 1982 ; Kel, 2004]. Par précaution, une courte étape à potentiel cathodique est souvent ajoutée pour s'affranchir des inconvénients de ce transfert [Hop, 1994]. Nous discuterons plus loin de l'efficacité de ce type de dispositif (chapitre IV, § I.2).

Les procédés de nettoyage proposés s'avèrent donc nombreux et variés, par contre leur efficacité n'est pas toujours démontrée. La réduction galvanostatique des oxydes natifs fut à l'origine pratiquée au CECM pour suivre l'élimination de ces oxydes grâce à l'évolution du potentiel de l'échantillon qui, à la fin du traitement, doit atteindre le potentiel d'équilibre de la surface métallique « propre » (annexe 1). Ce pré-traitement, réalisé en *milieu acide*, a été abandonné pour les passivations pratiquées en milieu basique AB car il impliquait un changement d'électrolyte augmentant les risques possibles de réoxydation des échantillons.



**Figure II.4.** Optimisation de la durée du prétraitement réalisé destiné à éliminer en milieu AB l'oxyde natif formé sur un alliage Fe-Cr15%.

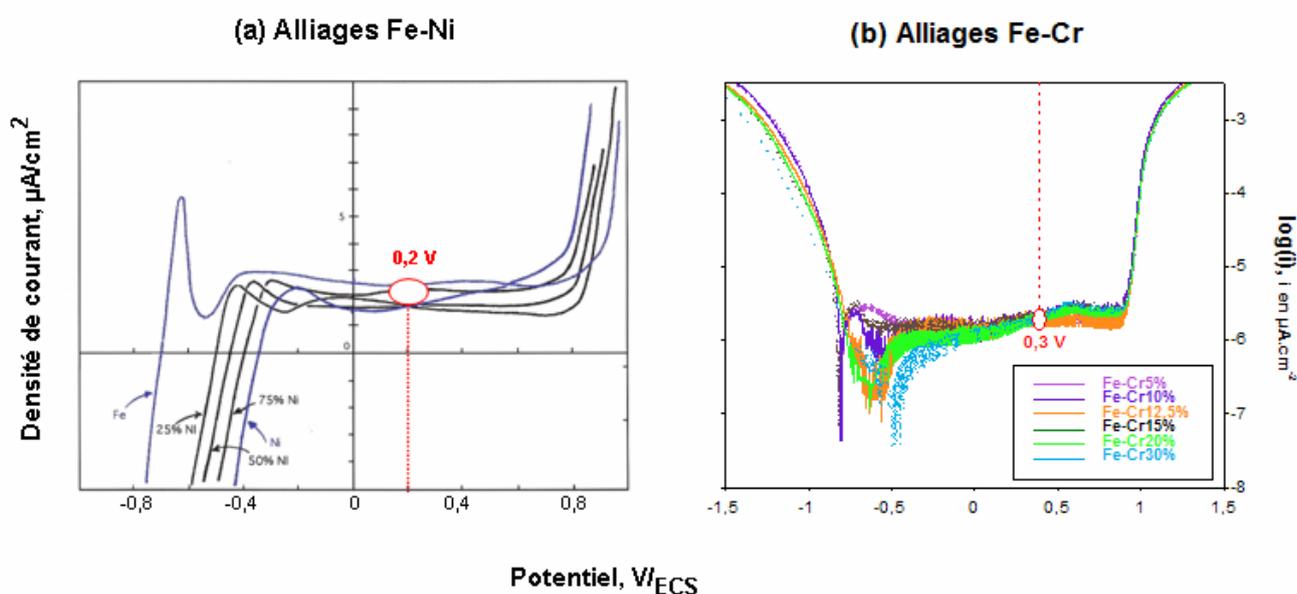
Il nous apparut plus judicieux d'opérer une réduction potentiostatique ( $-1,5 \text{ V/ECS}$ ) du film natif dans l'électrolyte de passivation. L'efficacité de ce traitement électrochimique a été testée en pratiquant ensuite une réduction galvanostatique ( $0,9 \mu\text{A/cm}^2$ ,  $\text{pH} = 1,3$ ) de la couche oxydée résiduelle. Les cinétiques de réduction ainsi réalisées montrent qu'au-delà de 5 min de traitement la surface se réoxydait rapidement (figure II.4).

La **préparation des films passifs** s'effectue à potentiel constant sur chaque série d'alliages afin d'évaluer l'effet de la teneur en nickel ou en chrome et non pas celui du potentiel dont on sait qu'il influe linéairement sur la vitesse de croissance des films [Tjo, 1982 ; Hau, 1995]. Le choix d'un potentiel commun, s'il existe, s'effectue après avoir déterminé l'étendue du domaine passif grâce aux courbes de polarisation réalisées pour chaque alliage dans le milieu d'étude (figures II.5a et b).

Les figures II.5a et b nous indiquent que tous les alliages Fe-Ni et Fe-Cr étudiés pourront être passivés respectivement à  $0,2 \text{ V/ECS}$  et  $0,3 \text{ V/ECS}$  en milieu borate AB.

L'étude des processus de formation et de croissance des films sera abordée en faisant croître la durée du traitement de passivation de ces alliages jusqu'à 460 heures, durée qui,

d'après Kirchheim et Coll. [Kir, 1989], paraît représentative de l'établissement des régimes stationnaires en milieu AC et pseudo-stationnaires en milieu AB (figure II.10).



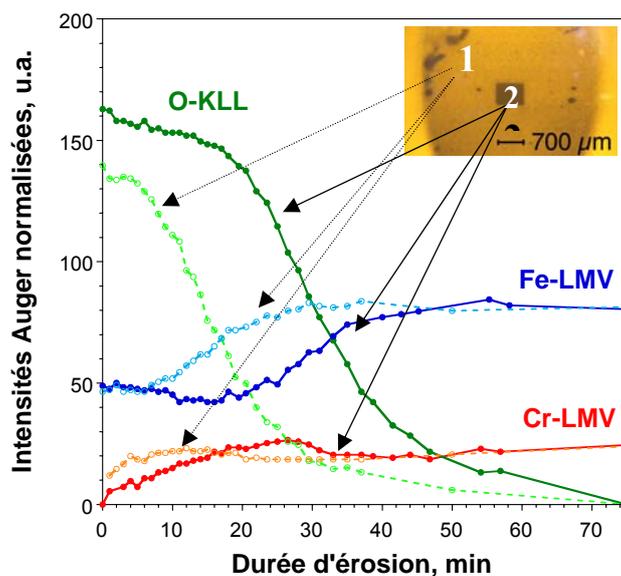
**Figure II.5.** Courbes de polarisation potentiodynamiques (0,5 mV/s) réalisées en milieu borate AB à pH = 9,2 sur les alliages a) Fe-Ni et b) Fe-Cr.

### I.2.2. Oxydation stimulée sous faisceau d'électrons (« Electron Stimulated Oxidation »)

L'irradiation d'échantillons métalliques par des électrons ou des photons en présence de molécules oxydantes accélère l'oxydation du matériau sous le faisceau de particules [Coa, 1970 ; Fon, 1982]. Ainsi, les cinétiques d'adsorption de gaz sur les surfaces métalliques réalisées par AES avec des densités de courant primaires trop élevées se trouvent fortement modifiées [Pan, 1981]. Pour fixer les idées, des pressions résiduelles d'O<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O ou de CO aussi basses que 10<sup>-6</sup> Pa suffisent, sous le faisceau d'analyse, pour permettre la formation et la croissance d'une couche oxydée [Bis, 1984 ; McD, 2000 ; Koc, 2002] (figure II.7).

Pour illustrer cet effet, nous avons réalisé des profils d'abrasion ionique sur des films formés à l'intérieur et en dehors de la plage bombardée par le faisceau d'électrons (figure II.6). Les premiers (trait plein) concernent le film que nous appellerons ensuite ESO (« Electron Stimulated Oxidation »), formé sous le faisceau d'électrons, et les seconds (points discontinus) le film oxydé traditionnel. L'oxydation activée par faisceau d'électrons conduit pratiquement à un film d'épaisseur double de celle du film oxydé classique.

**Oxydation stimulée sous faisceau d'électrons  
de l'alliage Fe-Cr20%**



**Figure II.6.** Profils Auger réalisés en dehors (1) et à l'intérieur (2) de la zone irradiée par le faisceau d'électrons primaires de dimension  $700 \times 700 \mu\text{m}^2$  (28 heures sous  $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa  $\text{O}_2$ ,  $\Phi_e : 82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

D'après Li et Coll. [Li, 1995], le faisceau d'électrons favorise l'adsorption dissociative des molécules gazeuses et la formation de centres de nucléation. La vitesse des cinétiques ESO dépend de nombreux paramètres comme la concentration en molécules source oxydantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , ...) [McD, 2000], le nombre de sites de nucléation d'îlots d'oxyde [Koc, 2001], l'intensité du flux d'électrons  $\Phi_e$  [Koc, 2002] (figure II.7), l'affinité des éléments métalliques pour l'oxygène, la vitesse de diffusion des espèces anioniques et cationiques [McD, 2000] et encore la température [Li, 1995] (figure II.7a).

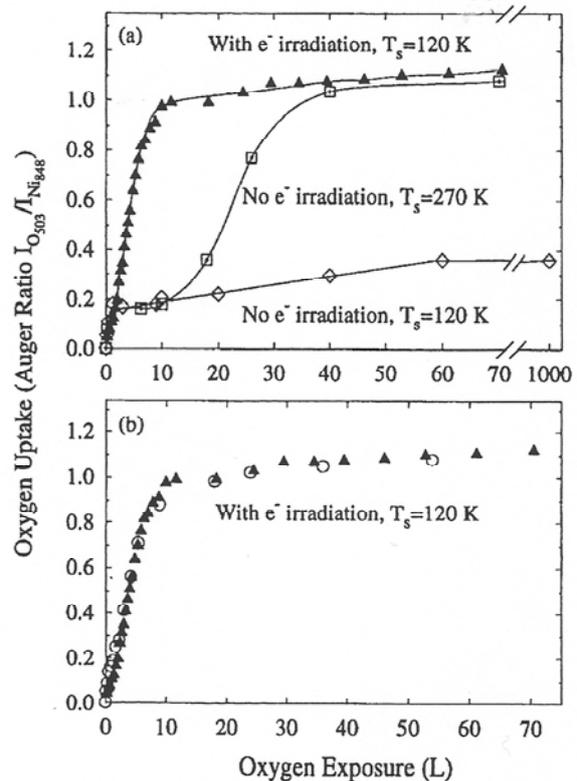
A basse pression, la vitesse d'oxydation croît linéairement avec la pression du gaz résiduel présent dans l'enceinte [McD, 2000]. La cinétique serait contrôlée par l'étape de chimisorption-dissociation convenablement décrite par le modèle de formation-croissance en îlot [Bis, 1984] ou par le modèle de Langmuir [Zio, 1998].

Ce n'est plus le cas à « haute pression » en molécules oxydantes : la disponibilité et le nombre de sites de nucléation des îlots d'oxyde contrôlent désormais la cinétique. Selon Li et Coll. [Li, 1995], l'irradiation par le faisceau d'électrons induirait la création de sites de nucléation supplémentaires, probablement métastables, et accroîtrait la vitesse d'oxydation en

fonction du flux d'électrons reçu (figure II.7) [McD, 2000 ; Koc, 2002]. Cette vitesse atteindrait une valeur de saturation (figure II.8) quand la production de sites dépasse le nombre d'atomes d'oxygène disponibles, obtenus par dissociation chimique ou électronique [McD, 2000 ; Koc, 2002]. Les ions hydroxydes issus de la dissociation de molécules d'H<sub>2</sub>O adsorbées participent aussi à ce type de processus [Koc, 2001].

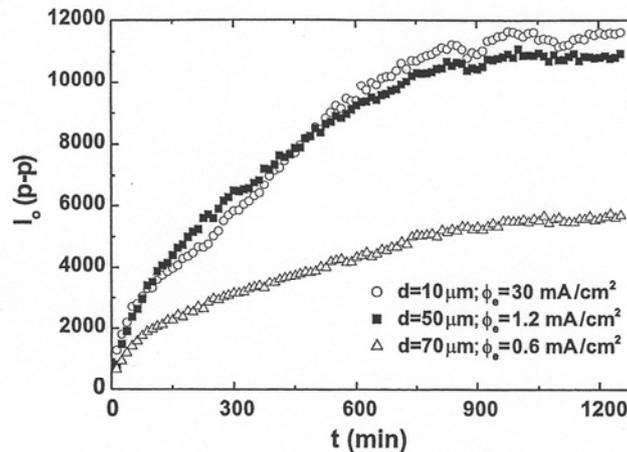
**Figure II.7.** Cinétiques d'oxydation d'un échantillon de Ni (111) :

- a) placé sous pression partielle d'O<sub>2</sub> à 120 K (losanges), à 270 K (carrés) et à 120 K et sous faisceau d'électrons (triangles),
- b) placé sous pression partielle et sous faisceau d'électrons en permanence (triangle) ou par intermittence (ronds) (2 keV, 2 mA.cm<sup>-2</sup>) d'après Li et Coll. [Li, 1995].



Traditionnellement, la nucléation des îlots d'oxyde s'opère après recouvrement de la surface par une à plusieurs monocouches d'oxygène adsorbé (chapitre I). En présence du faisceau d'électrons, les études menées sur le nickel, l'aluminium ou le magnésium [Li, 1995], montrent que la conversion de l'oxygène adsorbé en îlots ponctuels d'oxyde devient possible avant la saturation complète de la surface, probablement grâce à l'énergie apportée par les électrons [Fon, 1982]. La croissance procéderait ensuite traditionnellement par coalescence des îlots [Koc, 2002]. L'extension de la phase oxydée s'opèrerait par électromigration des ions sous le champ électrique créée par l'incorporation et l'accumulation d'électrons dans le substrat portant l'interface externe à un potentiel positif [Pan, 1981]. Ce champ serait nettement plus intense que celui initié par la séparation de charge traditionnelle anions O<sup>2-</sup> / cation métallique M<sup>n+</sup>. La croissance serait alors gouvernée par la mobilité des

anions oxygène plutôt que par le transport des cations métalliques [Fon, 1982 ; Koc, 2001]. L'épaississement de la couche d'oxyde limiterait la diffusion de l'oxygène vers l'interface interne métal/film et occasionnerait un ralentissement progressif de la cinétique jusqu'à saturation du processus [McD, 2000].



**Figure II.8.** Oxydation sous « vide » ( $4,0 \cdot 10^{-8}$  Pa) d'un alliage Ni<sub>3</sub>Al suivie par AES (O-KLL) : effet de la densité de courant reçue (10 keV, 24 nA), d'après Koch et Coll. [Koc, 2002].

Pratiquement, l'**élaboration des films ESO** s'effectue avec un dispositif d'analyse AES classique. L'échantillon placé dans la chambre d'analyse est préalablement nettoyé par abrasion ionique. La cinétique d'oxydation peut être modifiée en jouant sur la densité de courant primaire du canon à électrons (taille de la zone irradiée grâce au système de balayage du faisceau d'électrons ou intensité électronique) et/ou en changeant la pression partielle d'oxygène contrôlée par un analyseur de gaz résiduel quadripolaire (Balzers QME 125). Bien entendu, il est possible d'enregistrer l'évolution des signaux Auger pendant l'oxydation et d'assister en continu à la croissance du film.

La plupart de nos expérimentations seront réalisées sous un flux d'électrons  $\Phi_e$  de  $82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et une pression d'oxygène de  $2,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$  Pa pendant des durées allant de 0,5 à 88,0 heures (1 Langmuir (L) =  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr.s i.e. doses d'O<sub>2</sub> = 36 à 6431 Langmuir). Cette valeur modérée de  $\Phi_e$  permet d'éviter les artefacts tels que la cristallisation [Ala, 1970], la formation préférentielle de composés plus stables [Pal, 2001] ou la ségrégation de surface [Pal, 2002] tout en stimulant efficacement la croissance du film.

Quelles sont les raisons qui nous ont incité à étudier ce type de films en parallèle avec celle des films passifs ? Nous pensions initialement que les mécanismes de croissance de ces films ESO devaient présenter de grandes similitudes avec ceux des films passifs, la force motrice de la croissance des films ESO étant aussi un champ électrique. Par ailleurs, les expérimentations ESO ne présentent que des avantages par rapport aux opérations de passivation. Elles sont réalisées in situ le dispositif analytique et préservent l'échantillon à la fois des réactions d'hydratation et d'hydroxylation et des opérations de transferts inhérentes au procédé de passivation. Les conditions d'oxydation sont beaucoup plus facilement maîtrisables par simple ajustement de la pression d'oxygène et de la densité de courant électronique et garantissent une élaboration plus fiable qu'en passivation électrochimique. L'analyse AES simultanée permet aussi d'accéder à l'étape initiale d'oxydation inobservable par voie aqueuse. Enfin, l'état de surface initial peut être parfaitement contrôlé en nettoyant l'échantillon par bombardement ionique jusqu'à l'élimination complète des films de pollution habituels.

## ***Résumé***

### ***Élaboration des films passifs électrochimiques :***

Deux étapes électrochimiques : (1) élimination du film natif (-1,5 V/ECS, 5 min) puis (2) passivation à potentiel imposé dans le même électrolyte :

	Fe-Ni	Fe-Cr
Electrolyte	Tampon borate pH = 9,2 (AB)	Tampon borate pH = 9,2 (AB)
Potentiel	0,2 V/ECS	0,3 V/ECS
Durée de vieillissement	30 s à 112 h	30 s à 460 h

### ***Élaboration des films d'oxydation stimulée (films ESO) :***

L'échantillon préalablement décapé est oxydé sous le faisceau d'électrons primaires utilisé en AES et sous faible pression d'oxygène « in situ » la chambre d'analyse du bâti Auger. Les conditions générales d'oxydation sont  $\Phi_e = 82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $P_{\text{O}_2} = 2,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$  et  $t = 0,5$  à  $88,0 \text{ h}$  (i.e. doses d' $\text{O}_2 = 36$  à  $6431 \text{ Langmuir}$ ).

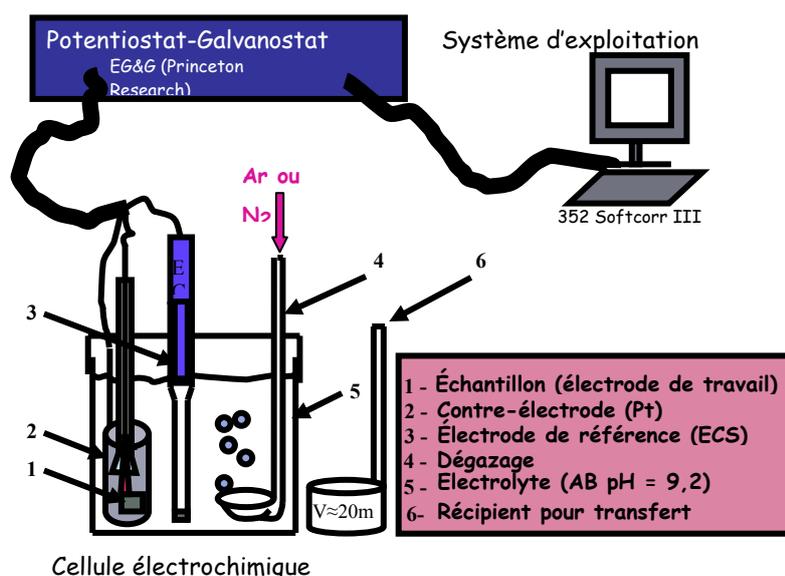
## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les méthodes d'investigations électrochimiques (coulométrie [Sat, 1970], impédancemétrie [Boj, 2001], voltammétrie cyclique [Hop, 1994], micro-balance à quartz [Ham, 2002], ...) et optiques (ellipsométrie [Häf, 1992]) sont souvent couplées aux techniques d'analyse de « surface » comme les spectroscopies électroniques Auger et XPS, de masse SIMS ou encore ISS pour caractériser les couches nanométriques que constituent les films de passivation (ou ESO). L'analyse en profondeur des films peut être mise en oeuvre soit par résolution angulaire soit par abrasion ionique séquentielle de la surface.

Dans cette étude, les outils analytiques utilisés sont les **spectroscopies AES et XPS** en combinaison avec un dispositif **d'érosion par bombardement ionique** pour réaliser l'analyse en profondeur des films étudiés. Les profils obtenus feront l'objet d'une exploitation (semi-) quantitative détaillée dans le chapitre suivant pour déterminer l'épaisseur, la distribution en profondeur et la composition des couches passives. Nous avons également généralisé l'emploi des cinétiques de **réduction galvanostatique** des films électrochimiques pour obtenir une analyse chimique en profondeur qualitative rapide capable aussi d'évaluer la stabilité chimique et la longévité des films. Elles permettront par ailleurs d'établir la traçabilité des échantillons depuis l'élimination des films d'oxydes natifs jusqu'à la mise sous ultra-vide des échantillons passivés et d'optimiser les procédures de transferts d'échantillons.

### II.1. MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

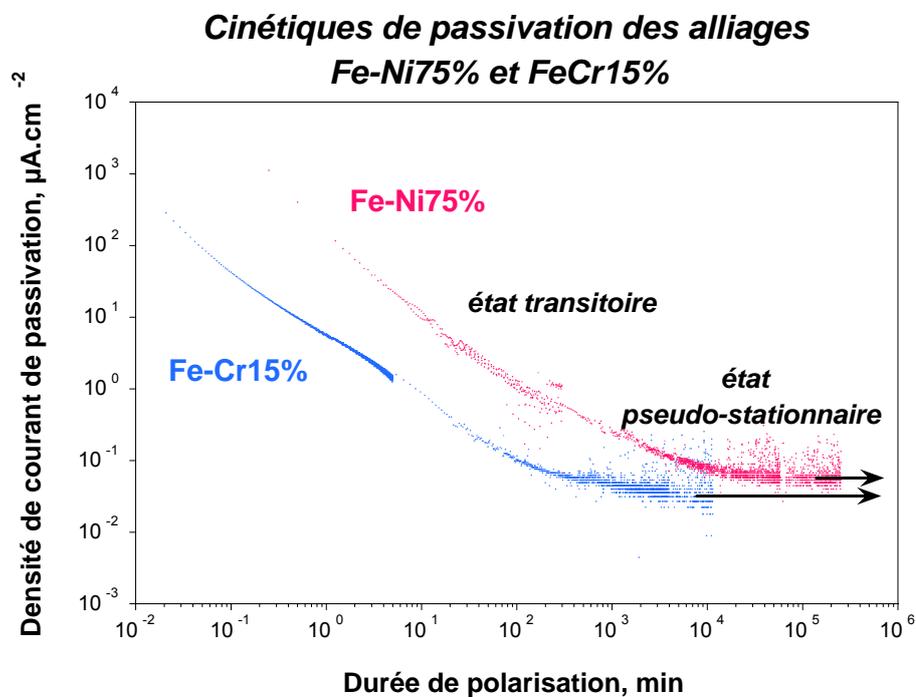
#### II.1.1. Cinétiques de passivation



**Figure II.9.** Dispositif électrochimique utilisé pour la passivation des alliages Fe-Ni et -Cr.

La cellule électrochimique est constituée d'un montage classique à trois électrodes échantillon (1), contre électrode de platine (2) et électrode au calomel saturé (3). Un grand volume d'électrolyte de l'ordre de  $600 \text{ cm}^3$  est utilisé pour éviter la saturation de l'électrolyte par des produits de corrosion peu solubles (figure II.9). Les traitements électrochimiques sont réalisés au moyen d'un potentiostat-galvanostat (EG&G Princeton Research, modèle 263A) piloté manuellement ou par un logiciel d'exploitation (« Softcorr III »).

Les cinétiques de passivation réalisées à potentiel imposé (§ I.2.1 de ce même chapitre) indiquent que la stabilisation de la densité de courant et l'établissement d'un état (pseudo)-stationnaire ne s'opèrent qu'après plusieurs centaines d'heures de polarisation (figure.II.10).



**Figure II.10.** Cinétiques de passivation en milieu borate pH = 9,2 des alliages Fe-Ni75% et Fe-Cr15%.

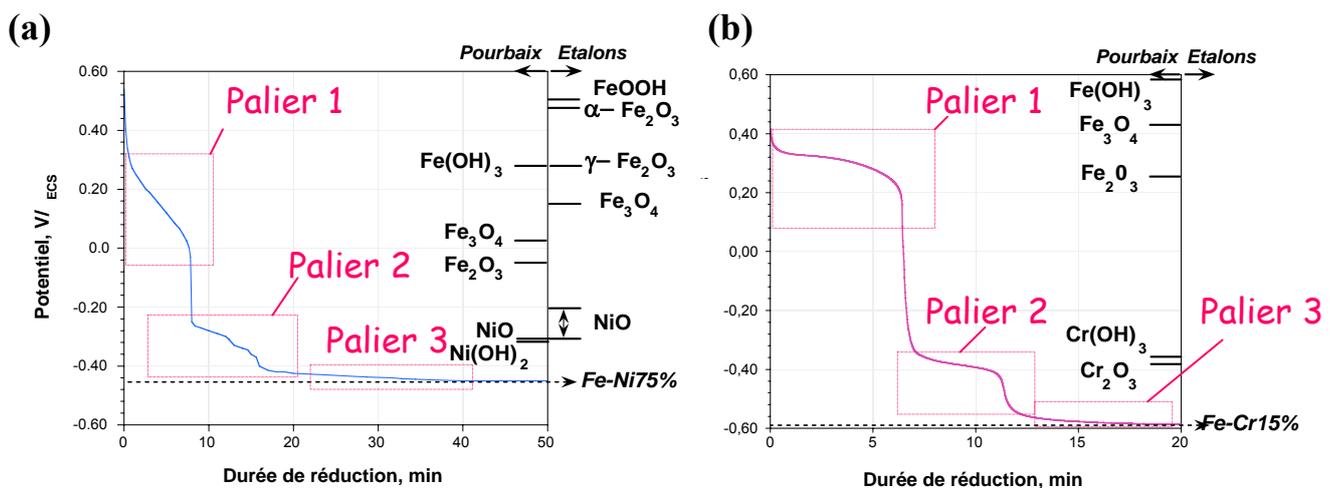
Dans le milieu borate utilisé, la faible solubilité des produits du film rend inexistant le processus de dissolution, il en résulte une croissance du film oxydé illimitée sinon par l'épaisseur du film qui tend à rendre inopérante l'action du champ électrique créée par le potentiel imposé. Il est alors plus exact de parler d'état pseudo-stationnaire en milieu borate AB et d'état stationnaire en milieu acide AC qui, dans les deux cas, nécessite quelques centaines d'heures de traitement [Kir, 1989]. La plupart des études sur la composition des

films de passivation consignées dans le chapitre I concernent en fait des échantillons peu vieillis, hors équilibre, et souvent non représentatifs de l'état stationnaire de la passivation.

## II.1.2. Cinétiques de réduction cathodique

Cette méthode de caractérisation a été utilisée à ses débuts pour étudier la composition et l'épaisseur des films oxydés formés sur le cuivre [Eva, 1937] et le fer [Nag, 1962-63]. Elle a été mise en pratique au CECM dans les années 1970 pour réaliser une caractérisation in situ des films passifs [Pon, 1977; Bou, 1994 ; Bas, 2000].

Systématiquement utilisée dans notre travail, cette méthode consiste à réduire les espèces oxydées superficielles en imposant une densité de courant électronique de quelques microampères par  $\text{cm}^2$ . Les cinétiques de réduction (potentiel vs temps) font apparaître des paliers de potentiel caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction qui s'opèrent à l'électrode en fonction du temps de réduction en relation avec la localisation des espèces dans la profondeur du film.



**Figure II.11.** Cinétiques de réduction cathodique en mode galvanostatique de films passifs vieillis 2 h en milieu borate réalisées : a) sur un alliage Fe-Ni75% à  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $\text{pH} = 3,0$ , b) sur un alliage Fe-Cr15% à  $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $\text{pH} = 1,3$ .

Les premiers paliers (potentiels les plus élevés) correspondent aux espèces chimiques les moins stables localisées par les analyses spectroscopiques en surface du film. Les derniers paliers sont associés aux espèces les plus stables réduites à des potentiels plus négatifs et situées dans la profondeur du film près de l'interface film/alliage. Les cinétiques de réduction

fournissent donc une analyse en profondeur qualitative dès lors qu'un calibrage préalable des plateaux de potentiel est réalisé à l'aide de films minces d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes identifiés par exemple par XPS [Bas, 2000] ou par un calcul des potentiels d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction [Pou, 1963] (annexe 1).

Nous verrons par la suite que les films passifs élaborés sur les alliages métalliques Fe-Ni et Fe-Cr sont constitués d'un mélange plus ou moins complexe de composés oxydés ou hydroxylés. Le nombre de réactions d'oxydo-réduction possibles peut devenir important (annexe 1) malgré l'allure généralement simple des cinétiques de réduction. Les exemples de la figure II.11 concernent la réduction de films passifs formés sur des alliages (a) Fe-Ni et (b) Fe-Cr (b) passivés en milieu borate. Le premier palier (1) situé dans le domaine de potentiels positifs est attribué à la réduction globale de plusieurs oxydes et hydroxydes de fer que nos conditions opératoires ne permettent pas de différencier. Les seconds paliers (2) de la figure II.11a et b sont associés respectivement à la réduction des oxydes NiO (a) et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) localisés en partie interne des films et identifiés par AES et XPS. Les potentiels des derniers paliers (3) à  $-0,45 \text{ V}_{\text{ESC}}$  (a) et  $-0,60 \text{ V}_{\text{ESC}}$  (b) sont caractéristiques des alliages métalliques Fe-Ni75% (a) et Fe-Cr15% (b) dans les électrolytes considérés : ils annoncent la fin de la mise en solution du film passif et le début de la dissolution de l'alliage.

Nous essayerons plus loin de savoir si cette technique peut avoir des prolongements quantitatifs et si, en particulier, il existe des relations de proportionnalité entre la longueur des plateaux de réduction et les quantités de matière réduites.

### ***Résumé***

Les ***cinétiques de passivation électrochimiques*** réalisées sur les alliages Fe-Ni ou -Cr montrent qu'en milieu borate l'état « pseudo » stationnaire n'est atteint qu'après **plusieurs centaines d'heures de polarisation**.

Les ***cinétiques de réduction cathodique*** permettent, par l'existence de paliers de potentiels, d'identifier certains composés localisés à l'intérieur du film passif. Elles fournissent une **analyse en profondeur rapide et « in situ »** complémentaire des analyses spectroscopiques et informent sur le caractère protecteur des films formés.

## II.2. ANALYSES par SPECTROMÉTRIES D'ÉLECTRONS AUGER et de PHOTOÉLECTRONS X

### II.2.1. Généralités

Les films passifs constituent des couches très minces inférieures à 5 nm d'épaisseur. En raison de la résolution en profondeur élevée (quelques nm) des spectroscopies d'électrons Auger (AES) ou de photoélectrons X (XPS ou ESCA), ces méthodes sont très appropriées pour mener à bien la caractérisation analytique (composition en profondeur, état d'oxydation, liaisons chimiques, épaisseur, ...) de ces films.

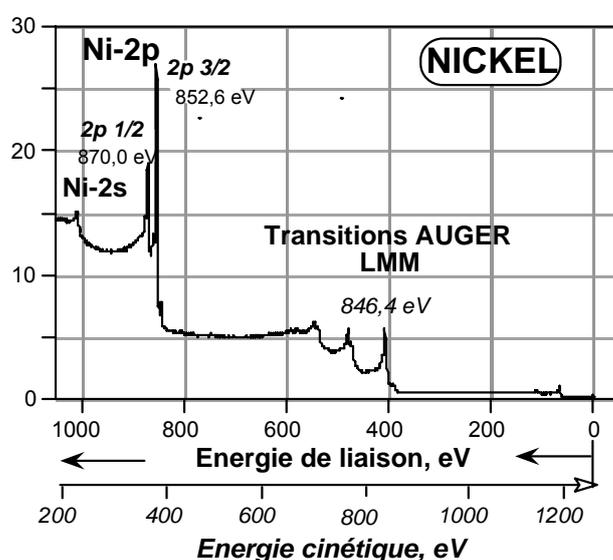


Figure II.12. Spectre XPS du nickel (anticathode Mg).

Ces techniques d'analyse spectroscopique ont pour but de déterminer la distribution énergétique des électrons émis à la suite de l'interaction du matériau étudié avec un rayonnement électromagnétique (XPS) ou un faisceau d'électrons (AES) incidents. L'information obtenue sur les niveaux électroniques du solide irradié permet à la fois de réaliser une analyse élémentaire (AES) et chimique des composés superficiels (XPS) de la cible.

Les énergies de liaison des niveaux électroniques d'un atome sont modifiées par l'environnement chimique : le déplacement dit « chimique » de l'énergie du photopic ou du pic Auger d'un atome devient caractéristique du type de liaison chimique engagée avec les atomes superficiels voisins. Les déplacements chimiques sur les pics Auger sont de plus grande amplitude qu'en XPS avec trois niveaux électroniques concernés au lieu d'un. Les pics

Auger sont aussi, pour les mêmes raisons, plus nombreux et plus larges que les pics XPS. Cela complique l'interprétation de cet effet chimique en raison des fréquentes interférences spectrales qui en résultent. La mesure des « déplacements chimiques » s'effectuera de préférence par XPS à l'aide d'un analyseur opérant à haute résolution énergétique ( $\leq 1$  eV) qui permettra de séparer les différentes contributions chimiques. Néanmoins il faudra pratiquer des séquences d'acquisition de longue durée pour atteindre un rapport signal/fond convenable.

En spectroscopie Auger, la séparation des composantes spectrales n'est pas aisée, sauf dans certains cas particuliers pour lesquels de forts déplacements chimiques sont observés (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si/SiO<sub>2</sub>, Mg/MgO, ...). A cela s'ajoutent de grandes difficultés pour soustraire le fond continu des spectres et réaliser comme en XPS une mesure de l'aire des pics réellement corrélable avec un nombre d'atomes émetteurs. On se résoudra donc à ne pratiquer en AES que de l'analyse élémentaire, sans information chimique, en opérant à résolution moyenne à l'aide d'un analyseur à miroirs cylindriques capable de fournir à un bon rapport signal/bruit lors d'acquisitions rapides. La bonne résolution spatiale des canons à électrons permet en outre de visualiser et de choisir la plage à analyser, ce qui n'est pas possible en analyse XPS conventionnelle. Les deux méthodes possèdent donc des avantages et des inconvénients qui les rendent tout à fait complémentaires.

Lorsque l'épaisseur des films à analyser est inférieure à la profondeur d'analyse (~ 5 nm), une analyse en profondeur peut être réalisée par des méthodes qui exploitent l'atténuation des signaux Auger ou XPS en fonction de l'énergie cinétique [Hof, 1984], la dépendance angulaire de l'émission électronique [Hof, 1981] ou encore la traînée inélastique des pics Auger ou XPS [Tou, 1989]. Ces méthodes ont le gros intérêt d'être non destructives et de permettre une mesure des épaisseurs de films. Dans le cas des analyses angulaires [Str, 1988], la complexité du problème à résoudre conduit à devoir schématiser les films par des empilements de 1, 2 ou 3 couches de composition homogène qui ignorent les gradients de composition observés fréquemment à l'intérieur des films [Pon, 1977].

L'analyse en profondeur des films passifs peut aussi être réalisée en érodant progressivement la surface par décapage ionique et en analysant (AES, XPS) le fond de cratère obtenu à divers stades de l'abrasion [Hof, 1981 et 2005]. C'est une méthode destructive qui, moyennant certaines hypothèses et précautions qui seront précisées plus loin (chapitre III), peut donner accès aux gradients de concentration présents à l'intérieur des films.

## II.2.2. Instrumentation

Nous avons utilisé deux dispositifs d'analyse de surfaces aux spécificités distinctes. Le premier (Auger I) possède un analyseur à miroirs cylindriques pour effectuer de la profilométrie Auger. Le second possède un analyseur à haute résolution en énergie dédié plus spécialement aux analyses XPS (Auger-XPS II).

Pour travailler dans de bonnes conditions de pressions ( $\sim 10^{-8}$  Pa), nous utilisons l'attirail classique de pompes à sorption, pompes ioniques, pompes turbomoléculaires et sublimateur de titane. L'échantillon est tout d'abord stocké en chambre d'introduction jusqu'à la descente en vide secondaire ( $\sim 10^{-4}$  Pa) puis transféré en chambre d'analyse où règne un vide poussé ( $\sim 10^{-8}$  Pa).

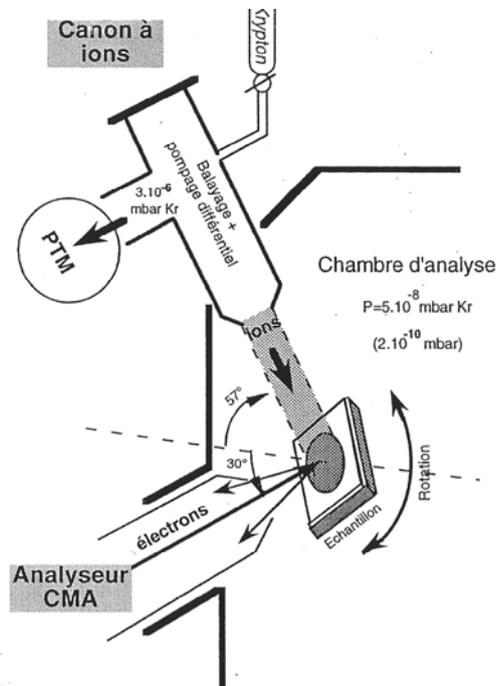
### II.2.2.a. Bâti d'analyse Auger I

Ce dispositif est utilisé pour les analyses en profondeur des films minces (profilométrie), il associe la spectroscopie Auger et l'abrasion ionique (figure II.13). La vitesse d'érosion a été calibrée dans nos conditions standard d'utilisation (3 keV,  $10^{-4}$  Pa ions  $\text{Kr}^+$ , incidence par rapport à la normale au plan de l'échantillon de  $57^\circ$ ) grâce à des films étalons de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

La chambre d'analyse comporte un analyseur à miroirs cylindriques (CMA : OPC 105, Cameca) avec un canon à électrons coaxial. Il possède une grande fonction de transfert (acceptance : 7% de  $2\pi$ ) qui favorise l'acquisition rapide des spectres avec un bon rapport signal/bruit appréciée en analyse de routine et en profilométrie. Il fonctionne en mode à résolution relative  $\Delta E/E$  constante avec une énergie primaire maximum de 3,4 keV. La résolution en énergie est cependant médiocre pour les transitions Auger d'énergie supérieure à 1000 eV et ne permet pas généralement de mettre en évidence d'effets chimiques comme le permet l'analyseur MAC II. La distribution énergétique des électrons est de la forme  $E.N(E)$  ou encore  $d[E.N(E)]/dE$  - forme dérivée en fonction de  $E$  de la première distribution – qui est obtenue en modulation d'énergie avec détection synchrone à l'aide d'un amplificateur lock-in.

Il est encore en usage depuis les débuts de la spectrométrie Auger ( $\sim 1970$ ) de dériver les spectres pour s'affranchir des problèmes de soustraction de fond continu sur les « spectres directs » ( $N[E]$  ou  $E.N[E]$ ) et de mesurer l'intensité des signaux par les hauteurs pic-à-pic des distributions  $dE.N(E)/dE$ . Cela suppose implicitement que l'élément étudié ne subit pas de

modifications chimiques susceptibles de déformer la morphologie initiale du pic Auger. Il est alors recommandé de fonctionner à résolution moyenne comme c'est le cas avec un analyseur CMA [Bis, 1972].

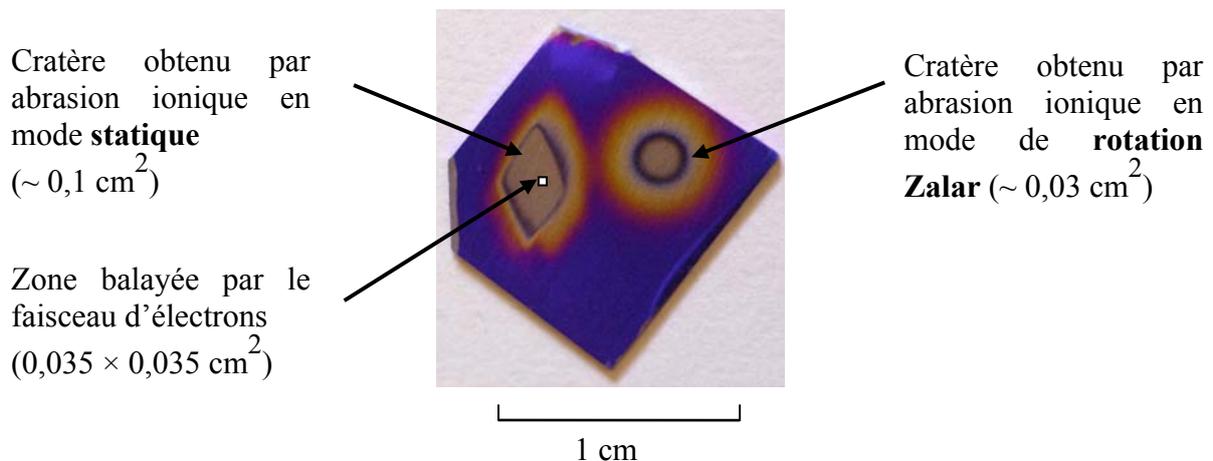


**Figure II.13.** Dispositif expérimental d'analyses du bâti Auger I.

Dans ce bâti (figure II.13), l'échantillon est bombardé par des électrons produits par un canon coaxial à l'analyseur et émis sous un angle de  $30^\circ$  par rapport à la normale au plan de l'échantillon avec une énergie de 2,5 keV. L'analyseur fonctionne à résolution relative  $\Delta E/E = 0,28\%$  sous une tension de modulation de 4 V pic-à-pic. Un système de balayage du faisceau d'électrons (diamètre du faisceau focalisé  $< 30 \mu\text{m}$ ) permet de visualiser l'échantillon et de choisir les plages à analyser.

Les deux bâtis AES I et AES-XPS II sont dotés d'un canon à ions (Riber CI-50RB) fonctionnant sous pompage différentiel ( $\sim 10^{-4}$  Pa krypton dans le canon et  $10^{-6}$  Pa dans la chambre d'analyse) pour réaliser les séquences d'abrasion. Lors de l'introduction du krypton, la pompe ionique de la chambre d'analyse est arrêtée pour éviter sa saturation par les gaz rares lors des longues séquences d'abrasion ioniques et une pompe turbomoléculaire annexe (50 L/s) est mise en route pour la suppléer. Le système de balayage du faisceau d'ions permet

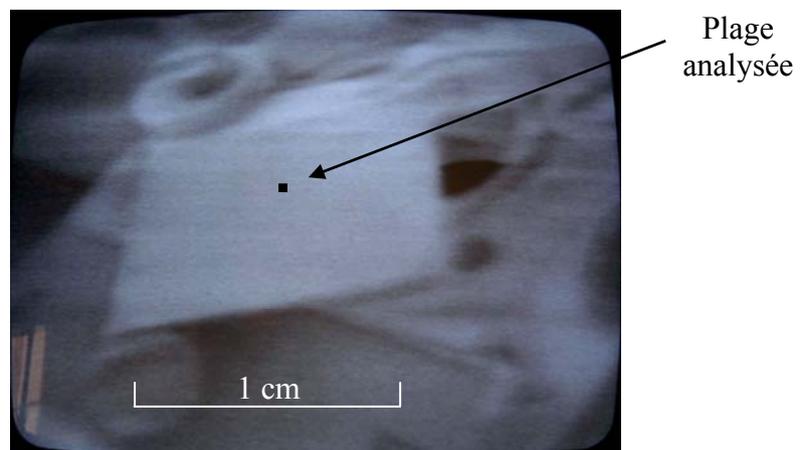
d'obtenir un cratère à fond plat suffisamment large ( $\sim 0,1 \text{ cm}^2$ ) pour s'affranchir des effets de bord du cratère. Afin d'améliorer la résolution en profondeur, la microrugosité induite par le faisceau d'ions peut être réduite de façon très importante par une rotation de l'échantillon autour d'un axe normal au plan de sa surface (rotation Zalar [Hof, 1993]). Ce système efficace pour les films épais ne sera pas utilisé dans nos travaux. Les deux types de cratères d'abrasion ionique obtenus en mode statique ou avec rotation Zalar de profilométrie Auger sont représentés sur la figure II.14.



**Figure II.14.** Cratères d'abrasion ionique réalisés en mode statique et en mode de rotation Zalar sur un film anodique d'oxyde de tantale.

Les caractéristiques du faisceau d'ions utilisé sont les suivantes : énergie des ions 2,5 keV,  $57^\circ$  incidence, 60 nA en courant transmis sur Ta (30 mA courant d'émission). Grâce au système de balayage du canon à ions, l'échantillon et la plage analysée peuvent être aussi visualisés et permettre l'alignement avec le faisceau d'électrons d'analyse (figure II.15).

**Figure II.15.** Image en courant transmis d'un échantillon bombardé par des ions Kr de 3 keV.



### II.2.2.b. Bâti d'analyse AES-XPS II

Cet équipement comporte une chambre de stockage et de transfert des échantillons vers la seconde chambre dédiée aux analyses de surfaces (figure II.16).

La **chambre de transfert** fonctionne sous bon vide secondaire et peut aussi servir de chambre de préparation de films minces d'oxydes thermiques [Sea, 1998]. Les échantillons placés sur la canne de transfert sont alors chauffés (100 à 600 °C) sous pression d'oxygène pur ( $3 \cdot 10^{-3}$  Pa à  $3 \cdot 10^4$  Pa) face à une lampe au krypton (150 W). Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel appliqué au dos de l'échantillon au travers d'un trou aménagé dans le porte-échantillons [Lor, 1995]. Au préalable, les plaquettes d'échantillons sont nettoyées par décapage ionique dans l'enceinte d'analyse. De cette manière ont été préparés « in situ » des films minces d'oxydes métalliques de haute pureté et de stœchiométrie définie qui ont servi de matériaux standards pour collecter des spectres étalons tant en AES qu'en XPS (NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ...) [Lor, 1995].

Des dépôts métalliques sous ultra-vide peuvent aussi être préparés en évaporant des morceaux de métaux fondus sur un fil en tungstène ou dans une nacelle en tantale (effet Joule).



**Figure II.16.** Vue de dessus schématique du bâti AES-XPS II (l'analyseur MAC II, disposé en position verticale n'est pas représenté).

Dans la **chambre d'analyse**, un canon à électrons pouvant fonctionner jusqu'à 10 keV d'énergie primaire permet de réaliser des analyses AES à haute résolution ( $\Delta E = \text{constante}$ )

avec un analyseur semi-dispersif (MAC II Cameca). Les analyses XPS sont réalisées à l'aide d'une source X non monochromatée à anode Al ou Mg. Un canon à ions (Cameca CI50RB) opérant sous pompage différentiel est, comme sur le premier bâti, utilisé pour nettoyer les échantillons et faire de la profilométrie XPS. Dans cette dernière utilisation, le faisceau d'ions sera largement défocalisé pour que le cratère d'érosion, beaucoup plus large qu'en AES ( $2,5 \text{ cm}^2$ ), intègre entièrement la zone d'analyse XPS ( $\leq 1 \text{ cm}^2$ ). Il en résulte une diminution des vitesses d'érosion et surtout une baisse de l'efficacité du décapage et de la résolution en profondeur ( $\sim 0,1 \text{ nm Ta}_2\text{O}_5/\text{min}$ ).

### II.2.3. Calibrage des spectromètres CMA et MAC II (annexe 2)

#### *Résumé*

##### *Instrumentation :*

Un analyseur à miroirs cylindriques CMA (Auger I) fonctionnant à résolution moyenne ( $\Delta E/E : 0,3\%$  ; 4V modulation) est utilisé pour pratiquer **l'analyse élémentaire par spectroscopie d'électrons Auger** des films passifs et des films ESO. L'analyse en profondeur est réalisée en combinaison avec une abrasion ionique séquentielle.

La chambre de préparation du second bâti (AES-XPS II) a permis d'élaborer des films minces d'oxydes thermiques, étalons pour l'établissement des spectres de référence. La chambre d'analyse possède un analyseur de type MAC II (AES, XPS) à haute résolution et une source X non monochromatée Al ou Mg pour pratiquer **l'analyse « chimique » par XPS** des films. L'analyseur est calibré en résolution ( $\Delta E : 1,0 \text{ eV}$ ), intensité et énergie selon les procédures développées au National Physical Laboratory (NPL). Des corrections de temps mort ( $\tau : 150 \text{ ns}$ ), de diffusion interne ( $E_{\text{pass}} > 15 \text{ eV}$ ) et de transmission ont ainsi pu être réalisées.

##### *Conditions expérimentales :*

	Canon à électrons (CMA)	Source X (Al & Mg)	Canon à ions
Energie primaire	2,5 keV	13,0 keV	3,0 keV
Intensité d'émission	$20,0 \pm 0,5 \text{ mA}$	$20,0 \pm 0,5 \text{ mA}$	30,0 mA
Angle d'incidence	$\Theta = 30^\circ$	$\Theta = 57^\circ$	$\Theta_{\text{AES, XPS}} = 40^\circ$
Aire sondée	$2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$	$\leq 1 \text{ cm}^2$	$0,1 \text{ cm}^2$ (bâti I) $2,5 \text{ cm}^2$ (bâti II)

### II.3. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION PLASMA (ICP/OES)

La spectrométrie d'émission plasma (ICP) est une méthode d'analyse **quantitative** pour le dosage des éléments de numéro atomique  $Z > 9$  présents en **phase liquide**. La limite de détection est remarquablement basse pour les métaux de transition tel que le fer, le nickel et le chrome, de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ , qui peuvent donc être dosés à l'état de traces ou d'éléments majeurs.

Le spectromètre (Varian Vista AX) comprend une torche plasma d'argon qui permet la dissociation, l'excitation et l'ionisation des éléments d'une solution. Cette énergie n'est cependant pas suffisante pour promouvoir l'éjection d'un électron des niveaux de cœur et seules les transitions électroniques entre niveaux externes pourront être réalisées. L'atome ainsi excité - voire ionisé - tend à revenir à un état plus stable en comblant la lacune par un électron provenant d'un niveau supérieur. Cette désexcitation radiative s'accompagne de l'émission d'un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome émetteur. L'intensité de la raie centrée sur cette longueur d'onde est directement proportionnelle à la quantité d'atomes source.

L'échantillon liquide, acheminé par une pompe péristaltique dans la chambre de nébulisation, y est vaporisé, désolvaté et atomisé. Les atomes présents dans l'aérosol sont excités ou ionisés par le plasma et les photons émis sont triés par longueur d'onde au moyen d'un prisme et d'un réseau échelle. Le signal lumineux est alors converti en courant électronique grâce à des détecteurs multicanaux couvrant le domaine spectral 167-785 nm. Le spectromètre permet d'analyser simultanément des signaux plus ou moins intenses en adaptant le temps d'exposition à chaque longueur d'onde.

L'intensité de la raie d'émission entre deux niveaux énergétiques  $E_1 \rightarrow E_0$  ( $E_1 > E_0$ ) d'un élément A est de la forme [Mei, 2005] :

$$I_A = \frac{a \cdot N_A^1 \cdot h \cdot c \cdot \nu_{1 \rightarrow 0} \cdot G_1}{G_0} \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) \quad (2.1)$$

avec **a** est la probabilité d'émission spontanée ou coefficient d'Einstein pour l'émission,

$N_A^1$  nombre d'atomes A dans l'état d'excitation considéré par unité de volume,

**h** constante de Planck,

**c** célérité de la lumière,

$\nu_{1 \rightarrow 0}$  fréquence du photon restitué par émission  $1 \rightarrow 0$  ( $\nu = (E_1 - E_0)/h$ ),

$G_1$  et  $G_0$  poids statistique des niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_0$ ,

$k$  constante de Boltzmann,

$T$  température de la source d'excitation.

Cette équation peut se réduire à une expression du type :

$$I_A = A_A^1 N_A^1 \quad (2.2)$$

$A_A^1$  regroupe tous les termes statistiques et les constantes d'appareillage.

La quantification de l'analyse se limite donc à réaliser un étalonnage pour déterminer les coefficients  $A_A^1$  de chaque élément en mesurant l'intensité émise par chacun d'entre eux en fonction de la concentration de solutions étalons préparées à cet effet.

La limite de détection est de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  (ppm) et la précision de la mesure dépend du choix de la raie d'émission (probabilité de transition, morphologie, interférences) et de l'étalonnage en concentration (choix de la gamme étalon). La précision de la mesure est de l'ordre de 10-15%.

Cette méthode d'analyse des solutions très sensible est disponible au CECM (J-C. Rouchaud) et nous a permis de déterminer la composition des séries d'alliages étudiés (tableaux II.1 et 2). Nous l'avons aussi mise à contribution pour accéder à la vitesse de dissolution des produits du film passif solubles en milieu acide. Elle sera aussi utilisée à  $\text{pH} = 3$  et  $1,3$  au cours des cinétiques de réduction cathodique pour tenter de chiffrer le contenu des films passifs. Dans le cadre de nos travaux réalisés en milieu borate ( $\text{pH} = 9,2$ ), la solubilité très faible des composés des films limite l'intérêt de cette technique.

## Références bibliographiques du chapitre II :

### I. LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

- [Ala, 1970] A. Aladjem, D. G. Brandon, J. Yahalom et J. Zahavi, *Electrochim. Acta* **15**, p. 663 (1970).
- [Bis, 1984] S. Bischke, A. C. Oen et J. L. Falconer, *Appl. Surf. Sci.* **20**, p. 97 (1984).
- [Cas, 1989] J. E. Castle et J. H. Qiu, *Corr. Sci.* **29**, p. 591 (1989).
- [Coa, 1970] J. P. Coad, H. E. Bishop et J. C. Rivière, *Surf. Sci.* **21**, p. 253 (1970).
- [Fon, 1982] J. M. Fontaine, O. Lee-Deacon, J. P. Duraud, S. Ichimura et C. Le Gressus, *Surf. Sci.* **122**, p. 40 (1982).
- [Han, 1958] M. Hansen, "Constitution of binary alloys", 2<sup>nd</sup> Ed. Mc Graw Hill, New York, (1958).
- [Hau, 1995] S. Haupt et H. H. Strehblow, *Corr. Sci.* **37**, p. 43 (1995).
- [Hop, 1990] H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **16**, p. 271 (1990).
- [Hop, 1994] H. W. Hoppe, S. Haupt et H. H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.* **21**, p. 514 (1994).
- [Kel, 2004] P. Keller et H. H. Strehblow, *Corr. Sci.* **46**, p. 1939 (2004).
- [Kir, 1989] R. Kirchheim, B. Heine, F. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote et U. Stolz, *Corr. Sci.* **29**, p. 899 (1989).
- [Koc, 2001] S. A. Koch, D. T. L. Van Agterveld, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson, *Surf. Sci.* **476**, L 267 (2001).
- [Koc, 2002] S. A. Koch, G. Palasantzas, D. T. L. Van Agterveld et J. Th. M. De Hosson, *Surf. Sci.* **507-510**, p. 486 (2002).
- [Li, 1995] W. Li, M. J. Stirniman, S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **329**, L 593(1995).
- [Mac, 1976] B. MacDougall et M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **123**, p. 191 (1976).
- [Mar, 1982] P. Marcus et I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.* **4**, p. 29 (1982).
- [McD, 2000] G. Y. Macdaniel, S.T. Fenstermaker, D. E. Walker Jr, W.V. Lampert, S. M. Mukhopadhyay, P. H. Holloway, *Surf. Sci.* **445**, p. 159 (2000).
- [Mis, 1988] S. Mischler, H. J. Mathieu et D. Landolt, *Surf. Interface Anal.* **11**, p. 182 (1988).
- [Mit, 1984] V. Mitrovic-Scepanovic, B. Macdougall et M. J. Graham, *Corr. Sci.* **24**, p. 479 (1984).
- [Pal, 2002] G. Palasantzas, D. T. L. Van Agterveld et J. Th. M. De Hosson, *Appl. Surf. Sci.* **191**, p. 266 (2002).
- [Pan, 1981] C. G. Pantano et T. Madey, *Appl. Surf. Sci.* **7**, p. 115 (1981).
- [Pia, 2004] S. Piazza. M. Sperandeo. S. Sunseri et F. Di Quarto, *Corr. Sci.* **46**, p. 831 (2004).
- [Seo, 1977] M. Seo et N. Sato, *Corr. Sci.* **17**, p. 209 (1977).
- [Seo, 1978] M. Seo et N. Sato, *Corr. Sci.* **18**, p. 577 (1978).
- [Tjo, 1982] S. C. Tjong, R. W. Hofmann et E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **129**, p. 1662 (1982).
- [Ver, 2005] M. Vernet et K. Govindaraju, *Techniques de l'Ingénieur « mise en solution des matériaux avant analyse »*, PE 222-2 (2005).
- [Zio, 1998] B. D. Zion, A.T. Hanbicki, S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **417**, L 1154 (1998).

## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- [Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, Surf. Interface Anal. **30**, p. 154 (2000).
- [Bis, 1972] H. E. Bishop, J. P. Coad et J. C. Rivière, J. Electron Spectrosc. **1**, p. 389 (1972-73).
- [Boj, 2001] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario et G. Sundholm, Electrochim Acta **46**, p. 1339 (2001).
- [Bou, 1994] S. Boudin, C. Bombard, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, « Modification of passive films » Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, Published by the European Federation of Corrosion and the Institute of Materials n°12, p. 35 (1994).
- [Häf, 1992] J. Häfele, B. Heine et R. Kirchheim, Z. Metallkd **83**, p. 395 (1992).
- [Hof, 1981] S. Hofmann, Analysis **9**, p. 181 (1981).
- [Hof, 1984] S. Hofmann et J. M. Sanz, Surf. Interface Anal. **6**, p. 75 (1984).
- [Hof, 1993] S. Hofmann, A. Zalar, E. H. Cirlin, J. J. Vajo, H. J. Mathieu et P. Panjan, Surf. Interface Anal. **20**, p. 621 (1993).
- [Hof, 2005] S. Hofmann, Appl. Surf. Sci. **241**, p. 113 (2005).
- [Hop, 1994] H. W. Hoppe, S. Haupt et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **21**, p. 514 (1994).
- [Eva, 1937] U. R. Evans et H. A Miley, Nature **139**, p. 283 (1937).
- [Ham, 2002] D. Ham, K. Ogle, C. O. A. Olsson, S. Weber et D. Landolt, Corr. Sci. **44**, p. 1443 (2002).
- [Kir, 1989] R. Kirchheim, B. Heine, F. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote et U. Stolz, Corr. Sci. **29**, p. 899 (1989).
- [Lor, 1995] G. Lorang, J-P. Langeron, M.P. Seah, ECASIA 1995, ed. by H. J. Mathieu, B. Reil and D. Briggs, p. 615, Wiley, Chichester (1996).
- [Nag, 1962] M. Nagayama et M. Cohen, J. Electrochem. Soc. **109**, p. 781 (1962).
- [Obl, 2000] L. J. Oblonsky, M. P. Ryan et H. S. Isaacs, Corr. Sci. **42**, p. 229 (2000).
- [Pal, 2001] F. J. Palomares, M. Alonso, I. Jimenez, J. Avila, J. L. Sacedon et F. Soria, Surf. Sci. **482-485**, p. 121 (2001).
- [Pou, 1963] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », Gauthiers-Villars et Cie, Paris (1963).
- [Pon, 1977] F. Pons, J. Le Héricy et J. P. Langeron, Surf. Sci. **69**, p. 547 (1977).
- [Qaf, 2002] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhidi et G. Mankowski, Electrochim. Acta **47**, p. 4339 (2002).
- [Sat, 1970] N. Sato, K. Kudo et T. Noda, Corr.Sci. **10**, p. 785 (1970).
- [Sea, 1998] M. P. Seah, I. S. Gilmore, H. E. Bishop and G. Lorang, Surf. Interface Anal. **26**, p.701 (1998).
- [Str, 1988] H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **12**, p. 363 (1988).
- [Su, 1994] Y. Y. Su et M. Marek, J. Electrochem. Soc. **141**, p. 940 (1994).
- [Tou, 1989] S. Tougaard et H. S. Hansen, Surf. Interface Anal. **14**, p. 730 (1989).
- [Mei, 2005] R. Meilland, Techniques de l'Ingénieur « Analyse et Caractérisation » P4, dossiers P2755 et 2756 (2005).

# **CHAPITRE III**

## **Quantification des analyses**



### **I. SPECTROSCOPIE D'ÉLECTRONS AUGER**

**I.1. EXPLOITATION des SPECTRES : CHOIX des TRANSITIONS AUGER et MESURE des INTENSITÉS**

**I.2. QUANTIFICATION des ANALYSES AUGER**

**I.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal Auger**

**I.2.2. Paramètres physiques fondamentaux**

**I.2.3. Introduction au modèle de calcul**

I.2.3.a. Modèle couche par couche

I.2.3.b. Détermination des coefficients de sensibilité, d'atténuation, de matrice et de normalisation

**I.3. QUANTIFICATION de L'ANALYSE EN PROFONDEUR par ABRASION IONIQUE**

**I.3.1. Films de composition homogène : formalisme de Seah**

**I.3.2. Modèle d'abrasion séquentielle SLS**

### **II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)**

**II.1 EXPLOITATION des SPECTRES XPS**

**II.1.1 Choix des pics XPS**

**II.1.2. Mesure de l'intensité des photopics après retrait du fond continu**

**II.2. QUANTIFICATION des ANALYSES XPS**

**II.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal XPS**

**II.2.2. Paramètres physiques fondamentaux**

**II.2.3. Coefficients de sensibilité et de matrice**

**II.3. SÉPARATION des ÉTATS CHIMIQUES**

**II.3.1. Reconstruction des spectres XPS par combinaisons linéaires de spectres étalons**

**II.3.2 Reconstruction des pics XPS par la méthode de Sherwood**

### **III. QUANTIFICATION DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION CATHODIQUES**

# I. SPECTROSCOPIE D'ÉLECTRONS AUGER

## I.1. EXPLOITATION des SPECTRES : CHOIX des TRANSITIONS AUGER et MESURE des INTENSITÉS

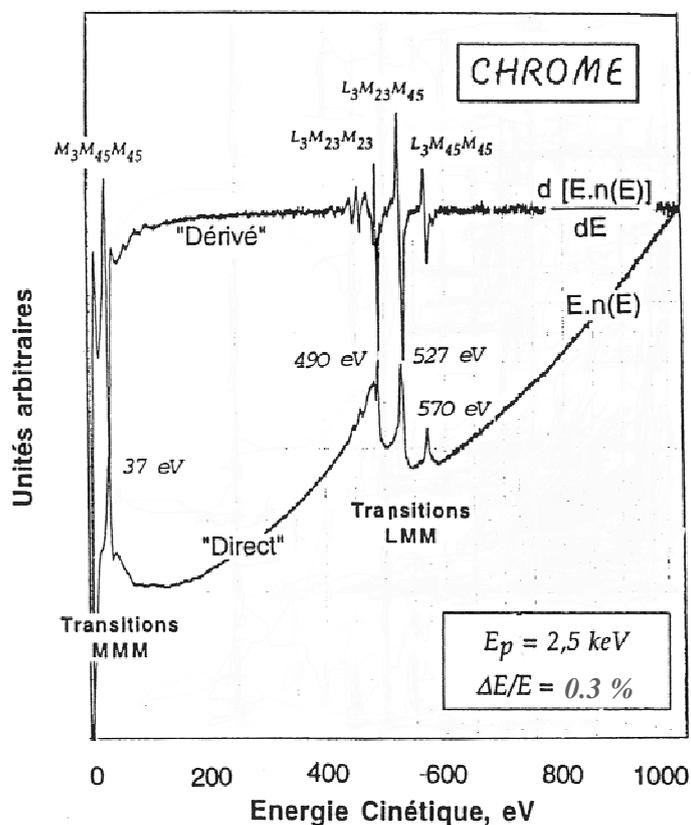
Traditionnellement, les intensités des signaux sont mesurées par les hauteurs pic-à-pic des transitions Auger sur des spectres dérivés acquis en modulation d'énergie (ou par différenciation numérique du spectre direct) (figure III.1). Cette méthode très répétitive est fiable pour des échantillons métalliques mais peut devenir approximative quand des effets chimiques viennent modifier la morphologie des pics. Ces problèmes disparaissent en mesurant les aires de pics sur les spectres directs  $N(E)$ , après la soustraction du fond continu. Cette opération est plus complexe à mettre en œuvre qu'en XPS car elle nécessite un traitement des données analytiques délicat, long et inenvisageable en analyse de routine [Sea, 1994].

Il est possible de minimiser les conséquences de l'effet chimique sur la morphologie des transitions Auger en opérant à résolution en énergie moyenne sinon médiocre et en choisissant les transitions Auger de haute énergie moins bien résolues et, parmi celles-ci, les moins concernées par des niveaux de valence ( $LMM < LMV < LVV$ ). Les transitions MMM (ou MVV) de basse énergie cinétique ( $< 100$  eV) particulièrement sensibles à l'effet chimique mais aussi aux champs magnétiques, à la saturation du CEM, .... ne seront donc pas exploitées, du moins quantitativement, au cours de cette étude. Rappelons qu'aux débuts de la spectroscopie AES la morphologie des transitions MVV a permis de différencier les oxydes de fer grâce à l'existence de pics doublets de basse énergie caractéristiques des divers états chimiques du fer [Seo, 1976].

Pour les éléments Fe, Cr et Ni de notre étude, les transitions retenues seront du type LMV (V :  $M_{4,5}$ ) pour le chrome et le fer et LVV pour le nickel (figure III.1 et tableau III.1) qui n'interfèrent pas entre elles sur les spectres. Lorsque le chrome est oxydé, cela devient le cas entre la transition  $KL_{23}L_{23}$  de l'oxygène (510 eV) et l'excursion positive du pic dérivé de la transition  $L_3M_{23}M_{45}$  du chrome (527 eV), il est alors recommandé de mesurer le signal du chrome par la seule partie négative du pic dérivé [Seo, 1980].

La dérive dans le temps de l'intensité du faisceau d'électrons primaires est l'une des principales sources d'erreurs qui affecte la reproductibilité de la mesure des amplitudes des pics Auger. Pour s'assurer de la stabilité du faisceau électronique, son intensité est

systématiquement mesurée avant et après chaque expérimentation dans une cage de Faraday installée sur le manipulateur à proximité de l'échantillon ( $I = 400 \pm 10 \text{ nA}$ ).

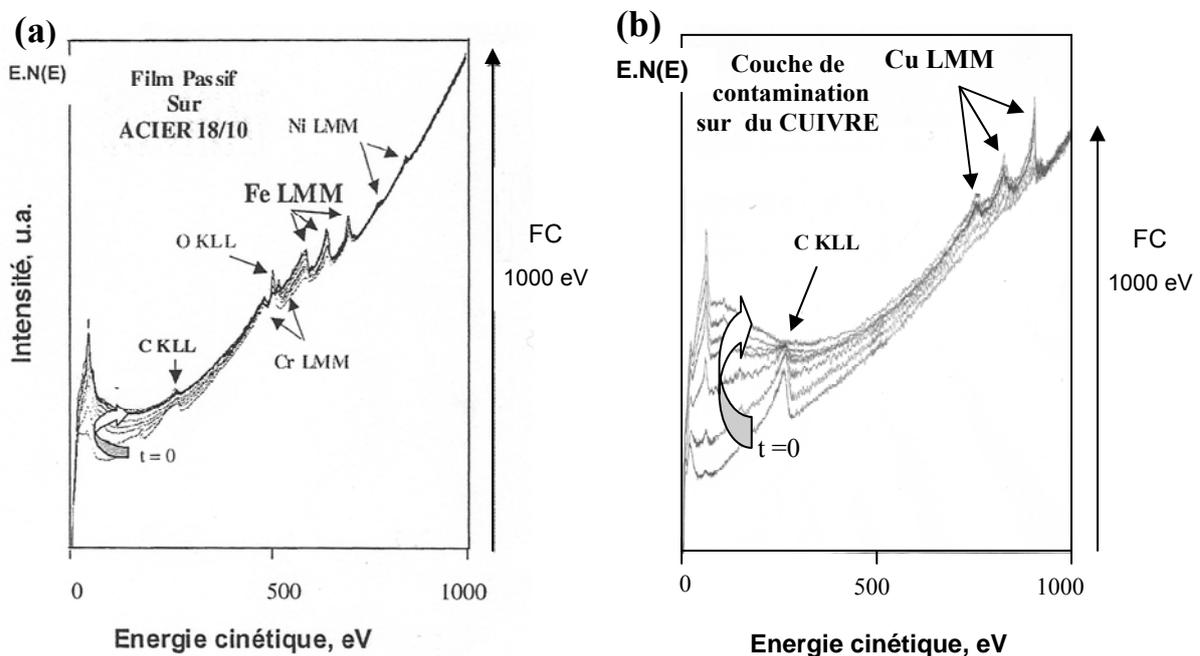


**Figure III.1.** Spectres Auger du chrome acquis en mode direct E.N(E) et dérivé  $d[E.N(E)]/dE$  (CMA,  $E_p$  : 2,5 keV ; 4V modulation pic-à-pic ;  $\Delta E/E$  : 0,3 %).

Elément	C	O	Cr*	Fe	Ni
Transition	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>
E <sub>c</sub> (eV)	272	510	527	651	848
Elément	S	B	Cl	K	N
Transition	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>
E <sub>c</sub> (eV)	152	179	181	252	379

**Tableau III.1.** Transitions Auger utilisées dans ce travail [Dav, 1976].\* La partie négative du pic « dérivé » de la transition Cr-LMV sera exploitée à des fins quantitatives.

Pratiquement, il est équivalent de s'assurer de la constance de l'amplitude du fond continu  $I_{FC}$  des spectres « directs »  $E.N(E)$  mesurée à haute énergie cinétique au-delà des transitions Auger examinées. Celle-ci est en effet directement proportionnelle à l'intensité du faisceau primaire et n'est pas affectée par la présence d'un film mince de quelques nm, qu'il soit passif ou de pollution (figure III.2). Cela en fait un outil appréciable de normalisation des spectres permettant de corriger l'intensité des signaux lorsque de faibles dérives instrumentales (intensité de la source d'électrons, système de détection...) sont constatées pendant une expérimentation de longue durée.



**Figure III.2.** Spectres directs  $E.N(E)$  acquis pendant l'abrasion ionique a) d'un film passif sur un acier 18/10, b) d'une couche de contamination sur du cuivre.

## I.2. QUANTIFICATION des ANALYSES AUGER

En spectroscopie Auger, l'objectif d'une approche quantitative est d'établir une relation précise et reproductible entre l'intensité de la transition choisie et le nombre d'atomes responsables de cette émission.

### I.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal Auger

L'intensité  $I_{AX}$  du courant d'électrons d'une transition Auger XYZ produite par l'ionisation du niveau interne X des atomes d'un élément A par un faisceau d'électrons (énergie primaire

$E_p$ , angle d'échappement  $\theta$ ) est mesurée à la sortie du spectromètre d'électrons avec des rendements de transmission  $T(E_{AX})$ , de détection  $D(E_{AX})$  auxquels s'ajoute un terme lié aux aberrations  $H(E_{AX})$ . Elle est formulée par l'équation générale [Sea, 1990] :

$$I_{AX} = I_0 \cdot \gamma_{AX} \cdot \sigma_{AX} \cdot (1 + r_{AX}) \cdot T(E_{AX}) \cdot D(E_{AX}) \cdot H(E_{AX}) \int_0^{\infty} N_A^V(z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda_A \cos \theta}\right] dz \quad (3.1)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau primaire d'électrons,  
 $\gamma_{AX}$ , la probabilité d'ionisation du niveau X de l'élément A,  
 $\sigma_{AX}$ , la section efficace d'ionisation pour le niveau de cœur X,  
 $(1 + r_{AX}) = R_{AX}$ , le coefficient de rétrodiffusion,  
 $T(E_{AX})$ , la fonction de transmission de l'analyseur à l'énergie cinétique  $E_{AX}$  considérée,  
 $D(E_{AX})$ , le rendement du système de mesure et de détection,  
 $H(E_{AX})$ , le rendement imputable aux aberrations (diffusion interne...),  
 $N_A^V(Z)$ , la densité atomique du matériau A à la profondeur z,  
 $\lambda_A$ , le libre parcours moyen inélastique dans le matériau A,  
 et  $\theta$  l'angle d'échappement (take-off) des électrons collectés par l'analyseur.

Le calcul de l'intensité théorique d'une transition Auger est complexe à mettre en œuvre à l'aide de cette relation car certains termes instrumentaux liés à l'analyseur et au système de détection ne sont pas connus ou avec peu de précision. Ce calcul a cependant été réalisé pour l'émission Auger des transitions de nombreux éléments provenant de l'ionisation d'un niveau profond de même nombre quantique principal (K,L,M, ...) [Sea, 1996]. Les résultats ont été comparés à des spectres de référence de métaux purs acquis avec le concours d'un spectromètre soigneusement calibré (annexe 2). La mesure des aires de pics est réalisée après le retrait du fond continu selon une procédure comprenant trois opérations successives pour soustraire les contributions des électrons secondaires puis des électrons primaires et enfin celle des électrons Auger inélastiquement rétrodiffusés [Sea, 1996]. Une réelle convergence entre l'expérience et la théorie a ainsi pu être démontrée en AES, et ce, il n'y a guère plus de dix ans [Sea, 1994].

La relation (3.1) se simplifie dans un matériau de composition uniforme  $N_A^V$  :

$$I_{AX} = \mathfrak{R} \cdot T(E_{AX}) \cdot (1 + r_{AX}) \cdot \lambda_A \cdot N_A^V \quad (3.1')$$

$\mathfrak{R}$  regroupe toutes les termes instrumentaux indépendants de la nature ou de la transition Auger de l'élément considéré.

### I.2.2. Paramètres physiques fondamentaux

Dans les alliages binaires AB étudiés, les paramètres  $R_{AX} = 1+r_{AX}$ ,  $\lambda$  et  $N$  de la relation 3.1' sont déterminés en fonction de la composition des alliages après un calcul de leur masse molaire  $M_{AB}$ , de leur densité volumique  $\rho_{AB}$ , des densités atomiques « volumique »  $N_{AB}^V = 602 \cdot \rho_{AB} / M_{AB}$  ou « surfacique »  $N_{AB}^S = N_{AB}^V \cdot d_{met}$ ,  $d_{met}$  étant l'épaisseur d'une monocouche atomique assimilée à un ruban continu de matière ( $d_{met} = (N_{AB}^V)^{-1/3}$ , annexe 3).

Le **coefficient de rétrodiffusion ( $R_{AX}$ )** prend en compte l'émission supplémentaire d'électrons Auger causée par les électrons rétrodiffusés. Il dépend de l'énergie réduite  $U = E_p / E_{AX}$  ( $E_{AX}$  : énergie de liaison du niveau X dans la transition Auger XYZ), du numéro atomique moyen  $Z$  et de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. Ce coefficient  $R_{AX}$ , calculé par simulations Monte-Carlo à différentes énergies primaires  $E_p$  [Shi, 1983], s'écrit pour une incidence de  $30^\circ$  :

$$R_{AX} = \left(0,462 - 0,888 Z^{0,20}\right) U^{-0,32} + \left(1,5 \cdot Z^{0,20} - 1,05\right) \quad (3.2)$$

Le **libre parcours moyen inélastique (lpmi, noté  $\lambda$ )** des électrons Auger fait encore l'objet d'études théoriques pour affiner sa valeur numérique [Sea, 1979 ; Tan, 1993]. Nous avons retenu les relations semi-empiriques de Seah et Dench [Sea, 1979] établies pour les matériaux « métalliques » (met) d'après une compilation de résultats expérimentaux et théoriques :

$$\lambda_{Amet} = d_{met} \left[ \frac{538}{E_{AX}^2} + 0,41 (d_{met} \cdot E_{AX})^{1/2} \right] \quad (\text{en nm}) \quad (3.3)$$

$$\text{Avec } d_{met} = \left( M_{AB} / 602 \cdot \rho_{AB} \right)^{1/3} \quad (\text{en nm}) \quad (3.4)$$

Pour calculer les lpmi dans les films oxydés ( $Fe_2O_3 + NiO$ ) des alliages Fe-Ni, nous prendrons  $d_{ox}^{Fe-Ni} = 0,214 \pm 0,004$  nm, moyenne arithmétique de  $d_{NiO} = 0,210$  nm et de

$d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,218$  nm. Dans les alliages Fe-Cr, les films formés sont assimilés à un mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  avec  $d_{\text{ox}}^{\text{Fe-Cr}} = 0,215 \pm 0,003$  nm ( $d_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,213$  nm et  $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,218$  nm).

Dans les couches oxydées d'épaisseur  $d_{\text{ox}}$ , la formule 3.3, devient :

$$\lambda_{\text{Aox}} \approx 0,51 (d_{\text{ox}})^{3/2} (E_{\text{AX}})^{1/2} \quad (\text{en nm, } E > 200 \text{ eV}) \quad (3.5)$$

Cette expression traduit l'accroissement de 15 à 20% des valeurs de  $\lambda$  [Lor, 1987] constaté en effectuant le rapport d'intensités des signaux mesurés dans les matériaux standards purs des phases oxydées et métalliques du même élément A (3.1'), quand l'élément (Fe, Cr ou Ni) évolue de l'état métallique à l'état « oxydé » ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou NiO) :

$$\lambda_{\text{Aox}}^0 = \left[ \frac{I_{\text{Aox}}^0}{I_{\text{Amet}}^0} \cdot \frac{R_{\text{Amet}}^0}{R_{\text{Aox}}^0} \cdot \frac{N_{\text{Amet}}^0}{N_{\text{Aox}}^0} \right] \cdot \lambda_{\text{Amet}}^0 \quad (3.6)$$

Cet augmentation des lpmi est plus réaliste que celle de 50% proposée par la relation de Seah et Hunt concernant les matériaux « inorganiques » [Sea,1979].

### I.2.3. Introduction au modèle de calcul

#### I.2.3.a. Modèle couche par couche [Pon, 1977]

Dans des *conditions dites standard d'analyse* (intensité d'émission, incidence, énergie primaire, résolution...) d'un **élément A pur**, on définit un **coefficient de sensibilité volumique  $\alpha_A$**  qui regroupe la fonction instrumentale et les paramètres physiques caractéristiques de la transition Auger considérée :

$$\alpha_A = I_A / N_A^V \quad (3.7)$$

$N_A^V$  est la densité atomique volumique de l'élément A exprimée en atomes/nm<sup>3</sup>.

Dans une approche couche par couche d'un échantillon de **composition non homogène en profondeur**, le signal mesuré  $I_A$  est la somme des contributions de l'élément A présent dans

les couches atomiques (i) avec la densité atomique de « surface »  $N_A(i)$ , exprimée en atomes/nm<sup>2</sup> :

$$I_A(1) = \beta_A \cdot N_A(1) \quad \rightarrow \text{signal émis par les atomes A de la 1}^{\text{ère}} \text{ couche}$$

$$I_A(2) = \beta_A \cdot k_A \cdot N_A(2) \quad \rightarrow \text{signal émis par les atomes A de la 2}^{\text{ème}} \text{ couche}$$

$$I_A(3) = \beta_A \cdot k_A^2 \cdot N_A(3) \quad \rightarrow \text{signal émis par les atomes A de la 3}^{\text{ème}} \text{ couche}$$

-----

$$I_A(i) = \beta_A \cdot k_A^{i-1} \cdot N_A(i) \quad \rightarrow \text{signal émis par les atomes A de la } i^{\text{ème}} \text{ couche}$$

D'après ce formalisme, l'intensité des électrons Auger de l'espèce A est atténuée d'un facteur  $k_A$  dit **d'atténuation**, après la traversée d'une monocouche d'épaisseur  $d_A$  ( $d_A = M_A/602\rho_A$ ) selon la direction d'échappement  $\theta$  ( $\cos\theta = 0,64$  pour notre géométrie [Hof, 1990]) :

$$k_A = \exp\left(\frac{-d_A}{\lambda_A \cos\theta}\right) \quad (3.8)$$

Ce coefficient caractérise la décroissance exponentielle généralement observée de l'intensité des signaux d'un substrat en fonction de l'épaisseur du dépôt.

On définit par  $\beta_A$  le **coefficient de sensibilité de surface** qui est relié à  $\alpha_A$  par l'expression :

$$\beta_A = \alpha_A (1 - k_A) / d_A \quad (3.9)$$

L'intensité du signal total est la somme des contributions des i couches de l'élément A parallèles à la surface :

$$I_A = \beta_A \sum_{i=1}^{\infty} k_A^{i-1} \cdot N_A(i) \quad (3.10)$$

Dans un échantillon de **composition homogène en profondeur**  $N_A(i)$  est constant et l'expression 3.10 se réduit à :

$$I_A = \frac{\beta_A \cdot N_A}{1 - k_A} \quad (3.11)$$

### I.2.3.b. Détermination des coefficients de sensibilité, d'atténuation, de matrice et de normalisation

Les coefficients de sensibilité volumique ( $\alpha_i$ ) et surfacique ( $\beta_i$ ) sont intrinsèques aux transitions Auger des éléments considérés. Ils sont déterminés par l'expérimentateur en mesurant les intensités des transitions Auger de spectres acquis sur des **matériaux de référence** - c'est-à-dire purs, de composition connue et exempts de contamination superficielle (O, C...) - analysés dans les **conditions standards d'analyse** [Lor, 1987] (2,5 keV, 400 nA émission, 2300 V channeltron, 30° incidence,  $\cos\theta = 0,64$  et 4 V de tension de modulation) (annexe 3, tableaux 3.1 et 3.2). Dans les alliages, il faut s'assurer que la composition de surface de l'alliage déterminée après nettoyage par décapage ionique demeure identique à la composition de volume ou, autrement dit, qu'aucun effet de **pulvérisation préférentielle** n'est intervenu. Cet effet se manifeste surtout quand la différence de masse [Ho, 1976] ou la différence d'énergie de liaison de surface des constituants des alliages est notable, ce qui n'est pas le cas dans les alliages Fe-Cr et Fe-Ni [Kel, 1984].

La probabilité d'ionisation  $\gamma$ , les sections efficaces  $\sigma$  ou les termes de la fonction instrumentale n'évoluent pas significativement qu'un élément soit pur ou allié. Ainsi, dans un alliage AB, l'intensité de l'élément A (ou B) peut s'exprimer en fonction de celle de l'élément pur ( $^0$ ) analysé dans les mêmes conditions standard par la relation (annexe 3) :

$$I_A^{AB} = \frac{R_A^{AB}}{R_A^0} \cdot \frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_A^0} \cdot \frac{I_A^0}{N_A^0} \cdot N_A^{AB} = F_A \cdot \alpha_A^0 \cdot N_A^{AB} \quad (3.12)$$

Cela revient à écrire que le coefficient de sensibilité  $\alpha_A^0 = I_A^0 / N_A^0$  de l'élément A, est modifié du terme  $F_A = \frac{R_A^{AB}}{R_A^0} \cdot \frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_A^0}$  quand l'élément évolue de l'état pur à l'état allié : c'est *l'effet de matrice*. Ce coefficient F dépend plus de la nature de l'alliage que de sa composition. Dans les alliages Fe-Ni, le calcul conduit à  $F_{Ni} = 1,012 \pm 0,006$  et  $F_{Fe} = 0,990 \pm 0,005$  sur toute la gamme de composition étudiée (annexe 3, tableau 3.1). Dans les alliages Fe-Cr, l'effet est moins important avec  $F_{Cr} = 1,003 \pm 0,001$  et  $F_{Fe} = 0,998 \pm 0,001$  (annexe 3, tableau 3.2). En fait, les coefficients de sensibilité des éléments calculés dans les alliages Fe-Cr et Fe-Ni et dans les métaux purs sont quasiment identiques. Si des différences significatives se manifestent avec les résultats expérimentaux, il faut craindre l'intervention d'effets de **pulvérisation sélective** pendant le nettoyage des alliages.

La mesure du rapport des intensités pic-à-pic des transitions des éléments A et B sur un même spectre conduit au rapport des densités atomiques de volume (ou à celui des fractions atomiques) selon la relation :

$$\frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}} = \frac{T(E_{AX})}{T(E_{BX})} \cdot \frac{R_A^{AB}}{R_B^{AB}} \cdot \frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_B^{AB}} \cdot \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} \quad (3.13)$$

Avec des coefficients de transmission  $T(E_{AX})$  et  $T(E_{BX})$  connus, la composition de l'alliage peut être déduite par le calcul de  $R$  et  $\lambda$ ... Dans le cas contraire, l'acquisition de spectres de référence sur des **matériaux étalons** constitués des métaux purs A et B (<sup>0</sup>) acquis dans les **mêmes conditions (standards) d'analyse** devient alors indispensable.

L'équation 3.13 se réécrit sous la forme :

$$\frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}} = \frac{R_A^{AB} R_B^0}{R_A^0 R_B^{AB}} \cdot \frac{\lambda_A^{AB,0} \lambda_B^0}{\lambda_A^0 \lambda_B^{AB}} \cdot \frac{N_B^0}{N_A^0} \cdot \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} \cdot \frac{I_A^0}{I_B^0} = K_{A/B} \frac{I_A^0}{I_B^0} \cdot \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} = K_{A/B} \frac{I_A^0}{I_B^0} \cdot \frac{X_A^{AB}}{X_B^{AB}} \quad (3.14)$$

La relation 3.14 est exacte en l'absence de décapage préférentiel pendant le nettoyage par bombardement d'ions de la surface des alliages. Dans le cas contraire, le rapport des densités atomiques de volume de l'équation 3.14 doit être remplacé par celui des densités atomiques de surface qui fait intervenir les rendements de pulvérisation  $Y_i$  [Shi, 1973] :

$$\frac{N_A^s}{N_B^s} = \frac{Y_B}{Y_A} \cdot \frac{N_A^v}{N_B^v} \quad (3.15)$$

Le coefficient  $K_{A/B} = K_{\lambda_{A/B}} \cdot K_{R_{A/B}} \cdot K_{N_{A/B}^0}$ , appelé **coefficient de matrice** reste pratiquement indépendant de la composition de l'alliage mais sa valeur numérique n'est pas indifférente au mode de calcul des paramètres  $\lambda$  et  $R$  .... [Lid, 1992]. La connaissance de

$K'_{A/B} = K_{A/B} \frac{I_A^0}{I_B^0}$  permet d'accéder à la composition  $X_B^{AB}$  de l'alliage AB par la relation :

$$X_B^{AB} = \left( 1 + \frac{1}{K'_{A/B}} \cdot \frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}} \right)^{-1} \quad \text{avec } X_A^{AB} + X_B^{AB} = 1 \quad (3.16)$$

Expérimentalement, le coefficient  $K'_{A/B}$  d'un alliage AB est déterminé en mesurant les

rappports d'intensité  $\frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}}$  sur des spectres Auger exempts de contaminants (oxygène ou carbone) acquis sur des échantillons de compositions variables et connues par ailleurs (dosages ICP ou EDX).

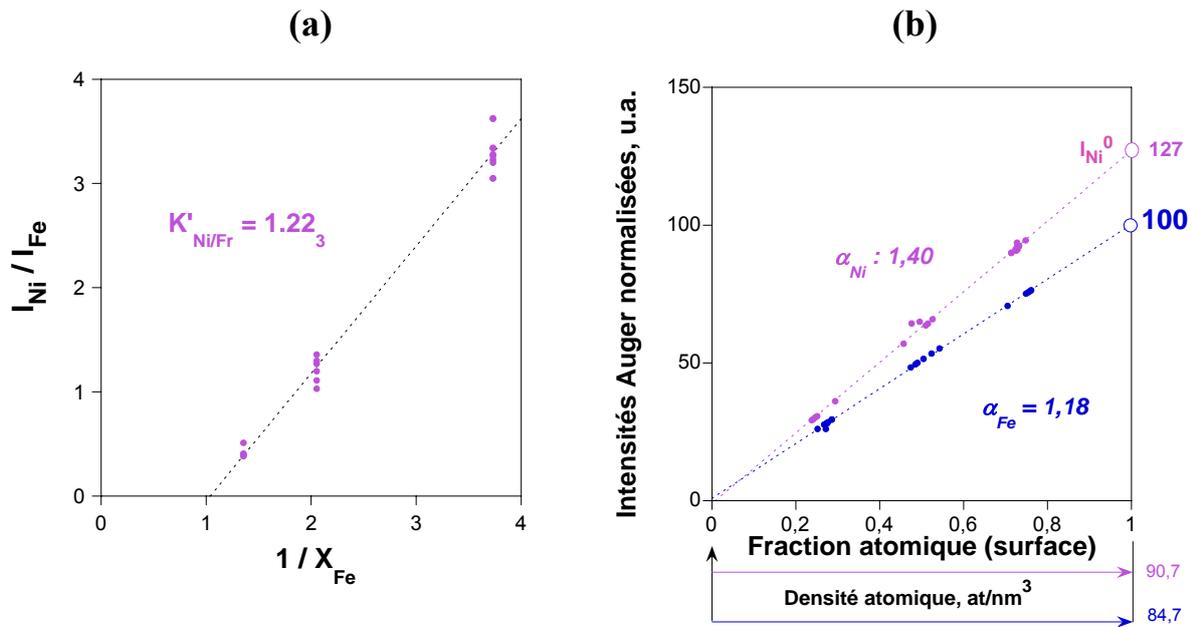
En bref a parte, signalons que les données spectrales sont généralement acquises dans des conditions voisines mais pas toujours identiques aux conditions standard. Aussi, la nécessité de normaliser entre elles les intensités Auger des différentes expérimentations s'est rapidement fait sentir. Nous avons ainsi défini un **coefficient y de normalisation des intensités** comme le rapport des coefficients de sensibilité du fer mesuré dans l'alliage considéré  $\beta_{Fe\text{exp}}^{\text{all}}$  et dans le fer pur  $\beta_{Feref}^{\text{all}} = 1,39 \pm 0,01$ , ce dernier étant déterminé en attribuant arbitrairement l'intensité de référence  $I_{Fe}^0 = 100$  à la transition LMV du fer pur (équation 3.11, annexe 3, tableaux 3.1 et 3.2) :

$$y = \frac{\beta_{Fe\text{exp}}}{\beta_{Feref}^{\text{all}}} = \frac{I_{Fe}^{\text{AFe}}(1 - k_{Fe}^{\text{AFe}})}{\beta_{Feref}^{\text{all}} \cdot N_{Fe}^{\text{AFe}}} \quad (3.17)$$

La normalisation de toutes les intensités Auger d'une série d'acquisitions (profilométrie, cinétique d'oxydation ...) peut alors s'effectuer en divisant toutes les intensités expérimentales par ce coefficient y.

*Dans les alliages Fe-Ni*, l'évolution des rapports d'intensités  $\frac{I_{Ni}^{\text{NiFe}}}{I_{Fe}^{\text{NiFe}}}$  mesurés sur un même spectre en fonction de  $1/X_{Fe}$ , l'inverse de la fraction atomique en fer des alliages (analyses ICP), est linéaire, conformément à la relation 3.16, et sa pente fournit  $K'_{Ni/Fe} = 1,223$  (figure III.3a) très voisin de la valeur théorique 1,222 (annexe 3).

En portant les intensités normalisées du nickel (et du fer) en fonction de la fraction atomique de surface de l'alliage (et de la densité atomique) calculée par la relation  $X_{Ni}^s = \left(1 + \frac{1}{1,223} \cdot \frac{I_{Ni}^{\text{NiFe}}}{I_{Fe}^{\text{NiFe}}}\right)^{-1}$ , on obtient deux représentations linéaires dont les pentes sont les coefficients de sensibilité  $\alpha$  du fer et du nickel ( $\alpha_{Ni}^{\text{FeNi}} = 1,41$ ) dans les alliages (figure III.3b).



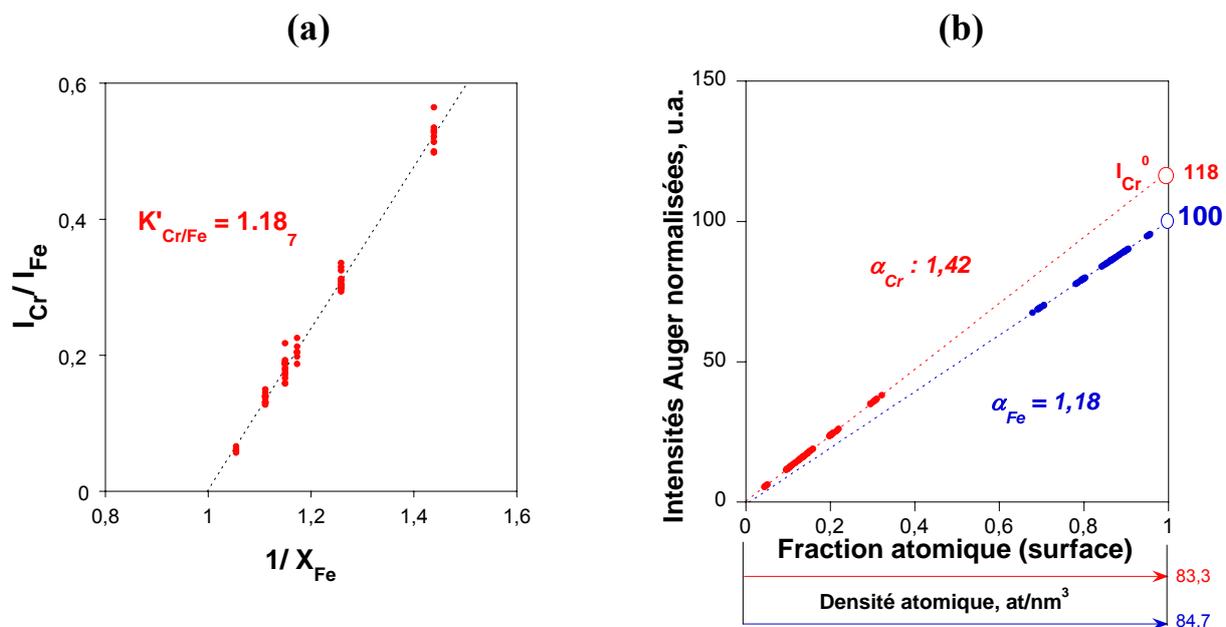
**Figure III.3.** Détermination expérimentale de a)  $K'_{Ni/Fe}$ , b) de  $I_{Ni}^0$  dans les alliages Fe-Ni.

L'intensité  $I_{Ni}^0 = 127$  extrapolée pour le nickel pur corrobore les analyses réalisées dans les conditions standard sur du nickel pur ( $I_{Ni}^0 = 128,0 \pm 2,5$  et  $\alpha_{Ni}^0 = 1,41$ , annexe 3, tableau 3.1). Le calcul des intensités normalisées  $I_{Fe}$  s'effectue en utilisant la relation 3.11 avec les valeurs numériques de  $X_{Fe}^s$  et  $N_{Fe}^s$ ,  $\beta_{Fe}$  et  $k_{Fe}$  (et  $I_{Fe}^0 = 100$ ) **relatives aux différents alliages Fe-Ni**

(annexe 3).  $I_{Ni}$  est ensuite déduit du rapport d'intensités expérimental  $\frac{I_{Ni}^{NiFe}}{I_{Fe}^{NiFe}}$ .

La valeur expérimentale du coefficient de matrice  $K_{Ni/Fe} = 0,955$  déduite de la connaissance des intensités de référence  $I_{Ni}^0$  ( $I_{Fe}^0 = 100$ ) est elle aussi très proche de la valeur théorique 0,964 calculée par la relation 3.13. Ces résultats établissent l'absence de pulvérisation préférentielle dans les alliages Fe-Ni décapés selon nos conditions d'abrasion ionique (3 keV, 70°, Kr) en dépit des écrits sur le sujet [Wit, 1980; Lid, 1992; Vre, 1991].

*Dans les alliages Fe-Cr*, les paramètres  $K'_{Fe-Cr} = 1,187$  et  $I_{Cr}^0 = 118 \pm 2$  sont déterminés de façon similaire à l'aide des données de l'analyse ICP des alliages (figure III.4a et b).



**Figure III.4.** Détermination (ICP) de a)  $K'_{Cr/Fe}$ , b)  $I_{Cr}^0$  et  $\alpha_{Cr}$  dans les alliages Fe-Cr.

L'accord entre les valeurs expérimentales de  $K_{Fe-Cr} = 1,004$  et calculée (1,017) selon la relation 3.15 est satisfaisant. Il l'est moins concernant la valeur extrapolée de 118 pour  $I_{Cr}^0$  de la figure III.4b et la mesure directe de  $I_{Cr}^0$  sur du chrome pur ( $I_{Cr}^0 = 126,0 \pm 2,5$ ). Par contre, si les dosages réalisés par microanalyse X (tableau II.2) conduisent à  $K'_{Fe-Cr} = 1,242$  et  $I_{Cr}^0 = 123,5 \pm 2,0$  plus proches des résultats expérimentaux. Comme l'absence de pulvérisation préférentielle dans les alliages Fe-Cr est bien établie [Mal, 1986 ; Lid, 1992], l'écart observé semble tenir à la justesse de la méthode de dosage utilisée.

Dans la pratique, les valeurs expérimentales de  $I_{Ni}^0 = 128 \pm 2,5$  et  $I_{Cr}^0 = 126,0 \pm 2,5$  et les coefficients de matrice  $K'_{Ni/Fe} = 1,223$  et  $K'_{Fe-Cr} = 1,283$  (annexe 3) seront retenues et appliquées dans l'approche quantitative qui va être décrite par la suite.

Pour réaliser un bilan atomique complet des éléments présents dans les films étudiés, les impuretés adsorbées en surface durant les opérations de transfert d'échantillons (carbone) ou incorporées dans les couches superficielles des films de passivation sous forme de borates et sulfates doivent aussi être prises en compte. En raison de la difficulté à se procurer des matériaux étalons représentatifs de ces éléments, les coefficients de sensibilité de ces éléments ont été déduits par différence en optimisant le taux de remplissage des couches atomiques de

surface du film par ces éléments grâce à la procédure SLS (§ I.3.2, tableau III. 2b). Les données analytiques concernant les oxydes les plus probables des films oxydés étudiés sont regroupées dans le tableau III.2a de ce même chapitre.

### **I.3. QUANTIFICATION de L'ANALYSE EN PROFONDEUR par ABRASION IONIQUE**

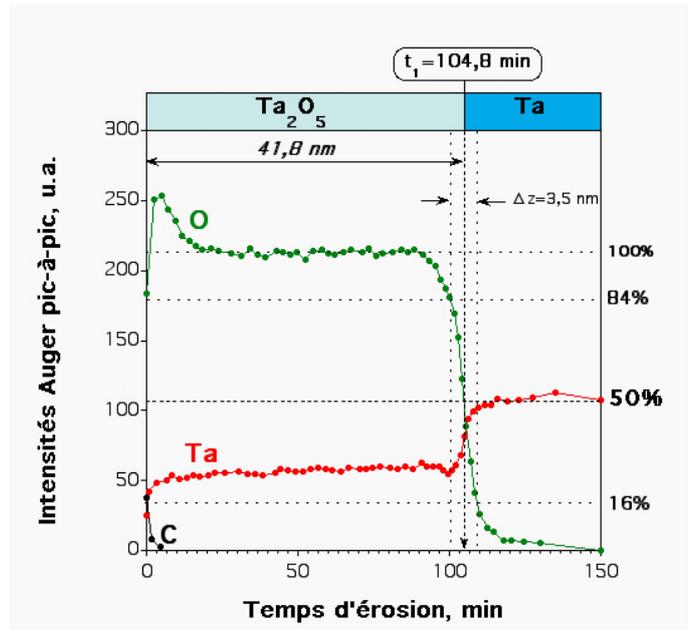
L'analyse en profondeur des couches d'un film mince est pratiquée en alternant des séquences d'abrasion ionique et d'analyses AES. La quantification de telles analyses a pour objectif la restitution des gradients de concentration originaux, c'est-à-dire non modifiés par les opérations de bombardement ionique.

Pour quantifier un profil d'abrasion ionique, il convient de convertir à la fois les intensités des pics Auger (ou XPS) en concentrations atomiques et de transformer l'échelle des temps d'érosion en profondeurs érodées. Cela suppose connue la vitesse d'érosion dont on sait qu'elle dépend de la composition des couches érodées [Hof, 1991]. Le problème paraît donc insoluble puisqu'on ne connaît pas à priori la composition des couches du film. L'approximation d'une vitesse d'érosion moyenne constante indépendante de la nature du film sera introduite dans la suite de cette approche [Sea, 1984]. Cette vitesse d'érosion supposée constante sera d'ailleurs utilisée comme paramètre d'ajustement pour calculer les profils de concentration.

L'échelle des temps d'érosion peut toutefois être étalonnée en profondeurs érodées *par comparaison* avec celle mesurée, dans les mêmes conditions d'abrasion (intensité, tension, angle d'incidence, ... [Hof, 1991]), dans des films minces d'épaisseur connue. Le matériau de référence employé dans ce genre de calibrage est l'oxyde de tantale  $Ta_2O_5$  dont la préparation bien au point permet de réaliser des films d'épaisseur connue et dotés d'une interface abrupte avec le substrat de tantale [Hun, 1984].

Un film étalon de 41,8 nm d'épaisseur de  $Ta_2O_5$  sur du tantale a été élaboré dans ce but au CECM par voie électrochimique (5 s décapage chimique, 20 V, 2 h et 21°C). Les profils réalisés dans nos conditions standard d'abrasion ionique (3 keV, 30 mA,  $I_{Kr^+} = 85 \pm 5$  nA) permettent de mesurer la vitesse d'érosion  $\dot{Z} = 0,400 \pm 0,002$  nm/min qui est définie par le rapport du temps nécessaire pour atteindre l'interface (repérée ici à la mi-hauteur des intensités de plateaux selon la norme ASTM E-42 [Hof, 2001]) sur l'épaisseur connue du film (figure III.5).

**Figure III.5.** Analyse en profondeur AES d'un film étalon de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur tantale d'épaisseur de 41,8 nm (3 keV, 30 mA, I<sub>Kr<sup>+</sup></sub> = 85 ± 5 nA).



Des étalonnages de ce type sont réalisés périodiquement non pas pour calibrer l'échelle des profondeurs érodées mais pour s'assurer de la reproductibilité du fonctionnement du canon à ions sur une longue campagne de profilométrie.

### I.3.1. Films de composition homogène : formalisme de Seah

D'après Seah et Hunt [Seah, 1984], si on considère un film mince de composition homogène déposé sur un substrat avec une distribution des espèces en profondeur  $F(Z_2)$  ( $Z_2$  est l'échelle des profondeurs repérée depuis l'interface), l'intensité Auger mesurée à la profondeur  $Z_1$  s'écrit :

$$I(Z_1) = \int_{Z_1}^{\infty} F(Z_2) \left[ \frac{\exp(-(Z_2 - Z_1))}{\lambda \cdot \cos \theta} \right] \frac{dZ_2}{\lambda \cdot \cos \theta} \quad (3.18)$$

$F(Z_2)$  est en fait le profil de concentration original qui va être modifié par le mélange d'atomes occasionné par le bombardement d'ions. Les profils expérimentaux résultent de la convolution de  $F(Z_2)$  par une fonction de résolution approximée par une gaussienne  $g(Z_2 - Z_1) = \exp [-(Z_2 - Z_1) / \lambda \cdot \cos \theta]$  [Hof, 1991] qui prend en compte la profondeur d'échappement de l'analyse. Le cas le plus simple est décrit dans les travaux de Kirschner et Etzkorn [Kir, 1979-83]. A l'aide d'un film de composition homogène de silicium recouvrant un substrat lui aussi de composition homogène de germanium. La fonction  $F(Z_2)$  s'écrit alors :

$$F(Z_2 < 0) = 1, \quad (3.19)$$

$$F(Z_2 > 0) = \exp\left(\frac{-Z_2}{Z^*}\right) \quad (3.20)$$

$Z^*$  est un paramètre décrivant la distance moyenne d'implantation des atomes du film dans le substrat occasionné par le bombardement d'ions [Sea, 1984]. L'intégration de l'équation 3.18 conduit à :

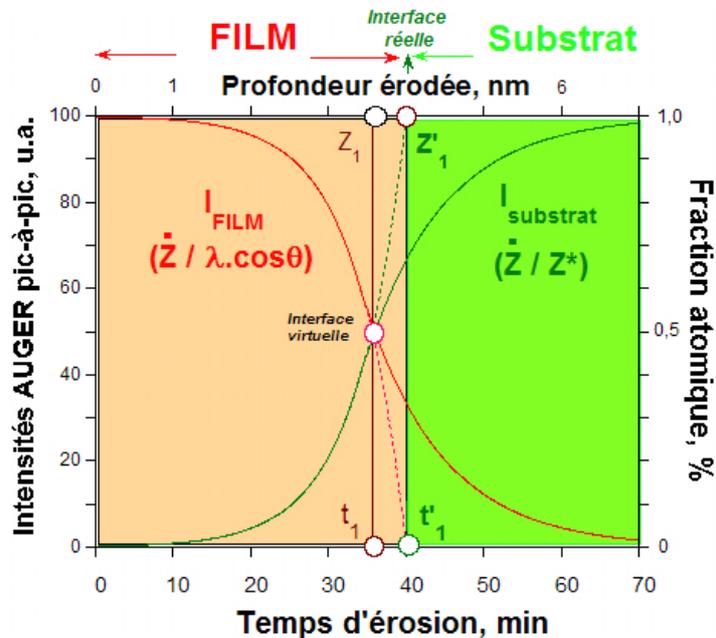
Entre  $Z_1$  et 0,

$$I(Z_1 < 0) = 1 - \frac{\lambda \cos \theta}{\lambda \cos \theta + Z^*} \cdot \exp\left(\frac{Z_1}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (3.21)$$

Entre 0 et  $\infty$ ,

$$I(Z_1 > 0) = \frac{Z^*}{Z^* + \lambda \cos \theta} \cdot \exp\left(-\frac{Z_1}{Z^*}\right) \quad (3.22)$$

En  $Z_1 = 0$ , les deux fonctions sont continues et, de chaque côté de l'origine, les profils Auger sont décrits par deux lois exponentielles caractérisées respectivement par la **profondeur d'échappement des électrons Auger  $\lambda \cos \theta$**  et la **profondeur d'implantation  $Z^*$**  (figure III.6).



**Figure III.6.** Profils Auger créés par les éléments d'un film mince d'épaisseur  $Z_1 = 4,0$  nm et d'un substrat (simulation réalisée avec  $\lambda = Z^* = 1,0$  nm,  $\dot{Z} = 0,1$  nm/min,  $\cos \theta = 0,64$ ).

Sur la figure III.6, nous avons représenté les profils Auger calculés à l'aide de ce modèle pour un film d'épaisseur de 4 nm ( $\lambda = Z^* = 1,0$  nm,  $\dot{Z} = 0,1$  nm/min,  $\cos\theta = 0,64$ ).

L'interface film/substrat a longtemps été définie par le temps d'érosion  $t_1$  nécessaire pour atteindre la mi-hauteur des intensités de plateaux [Hof, 1983]. En fait, cette définition est erronée et le positionnement de l'interface à mi-hauteur des plateaux (si  $Z^* = \lambda \cdot \cos\theta$ ) ou, plus généralement, au point d'inflexion des profils (si  $Z^* \neq \lambda \cdot \cos\theta$ ) ne définit qu'une l'**interface virtuelle** ( $t_1$  ou  $Z_1$ ) déplacée par les phénomènes de mélange d'atomes consécutifs à l'implantation d'atomes du film dans le substrat et au recul de ceux du substrat dans le film [Kir, 1979-83].

La localisation de l'**interface originale** ou **réelle** ( $t'_1$  ou  $Z'_1$ ) est définie par le temps  $t'_1$  correspondant à l'intersection de la décroissance exponentielle des signaux du film ou du substrat ( $t < t_1$ ) avec l'axe des temps d'érosion (figure III.6). La localisation des interfaces vraies et la mesure des épaisseurs de films par profilométrie AES (ou XPS) n'est donc pas aussi immédiate qu'elle ne le paraît. L'utilisation répandue de cette (mauvaise) définition conduit à une sous-estimation des épaisseurs mesurées  $\Delta t = t'_1 - t_1$ , d'autant plus importante que le film est mince. Cette définition erronée du positionnement des interfaces sur les profils d'analyse en profondeur s'avère donc très préjudiciable à la crédibilité de la spectroscopie Auger comme méthode de mesure des épaisseurs de films très minces [Tap, 1988; Ole, 1990]

L'utilisation de ce formalisme devient intéressante lorsqu'il peut être appliqué à des films très minces d'oxydes (< 2-3 nm). Il suffit en effet de connaître numériquement les libres parcours moyens des électrons Auger - de l'oxygène en particulier - pour calibrer l'échelle des abscisses en profondeurs érodées et les intensités Auger standard  $I_O^0$  dans les oxydes purs pour calibrer celle des ordonnées en concentrations. Les approximations suivantes seront supposées remplies :

- *l'interface séparant le film oxydé  $M_xO_y$  du substrat métallique  $M$  est abrupte,*
- *la vitesse d'érosion dans le film et dans le substrat est constante et identique,*
- *les effets de pulvérisation préférentielle sont inexistantes,*
- *à la résolution employée, la morphologie de la transition de l'élément  $M$  est inchangée dans le métal comme dans l'oxyde :  $I_M = I_{Mox}^0 + I_{Mmet}^0$*

## 1. Profils de l'oxygène :

En posant  $\frac{\dot{Z}}{\lambda_O \cos \theta} = \alpha_2$  et  $\frac{\dot{Z}}{Z^*} = \alpha_1$  :

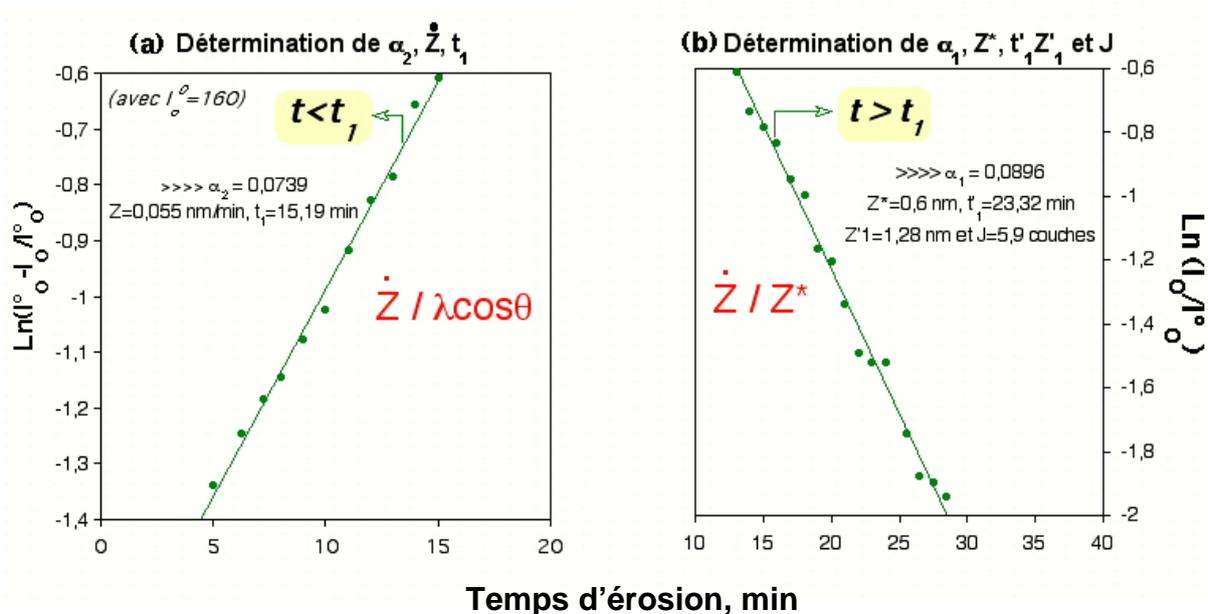
Il vient :

- En  $t < t_1$  :

$$I_O = I_O^0 - I_O^0 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \exp \alpha_2 (t - t_1) \quad (3.23)$$

- En  $t > t_1$  :

$$I_O = I_O^0 \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \exp -\alpha_1 (t - t_1) \quad (3.24)$$



**Figure III.7.** Oxyde natif formé sur du fer pur : a) profil de O-KLL en  $t < t_1$ , b) en  $t > t_1$ .

L'ajustement du profil de l'oxygène par des lois exponentielles est représenté sur la figure III.7. La valeur numérique de  $\lambda_O \cdot \cos \theta$  (0,752, 0,725 et 0,709 nm respectivement dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$ ) donnée par la relation 3.5 suffit alors pour quantifier la vitesse moyenne d'érosion  $\dot{Z} = \alpha_2 \cdot \cos \theta$  et déduire ensuite tous les autres paramètres utiles  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $t_1$ ,  $t'_1$ ,  $Z^*$ ,  $Z'_1$  et  $J$  (figure III.7a et b, annexe 4) [Lor 1987].

Les premiers points expérimentaux ne sont pas retenus pour réaliser le « fit » des profils en raison des traces de carbone superficiels de pollution qui atténuent les profils originaux. D'autre part, comme  $\alpha_2$  dépend de la valeur numérique de  $I_O^0$  utilisée pour réaliser l'ajustement de la figure III.7 a et que celle-ci n'est initialement pas connue tant que les intensités des profils n'ont pas été normalisées, il existe de multiples possibilités d'ajustement des profils de l'oxygène en fonction de  $I_O^0$  (qui fixe  $\alpha_2$ , la vitesse d'érosion et l'épaisseur du film...) qui sera donc utilisé comme paramètre ajustable par la suite.

Le temps  $t'_1$  repérant le positionnement de l'interface réelle est calculé en faisant  $I_O = 0$  dans la relation 3.23, soit :

$$t'_1 = t_1 + \frac{1}{\alpha_2} \cdot \text{Ln} \left[ \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1} \right] \quad (3.25)$$

## 2. Profils de l'élément métallique M :

- En  $t < t_1$  (voir pour plus de détails l'annexe 4) :

$$I_M = I_{Mox}^0 + \left( \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \right) (I_{Met}^0 - I_{Mox}^0) \exp \eta \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (3.26)$$

$$\text{Avec } \eta = \lambda_O / \lambda_{Mox}$$

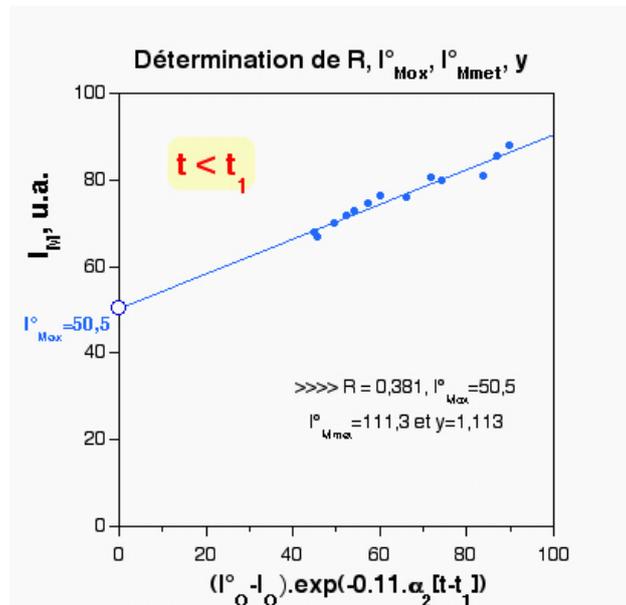
En combinant 3.23 et 3.26 :

$$I_M = I_{Mox}^0 + \frac{I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0}{I_O^0} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \alpha_2} \right) (I_O^0 - I_O) \exp - (1 - \eta) \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (3.27)$$

La représentation linéaire de  $I_M$  en fonction de  $(I_O^0 - I_O) \cdot \exp[-(1 - \eta) \cdot \alpha_2 (t - t_1)]$  a  $R\rho_2 = \frac{I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0}{I_O^0} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \right)$  pour pente et  $I_{Mox}^0$  pour ordonnée à l'origine (figure III.8).

Les paramètres  $R = \frac{I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0}{I_O^0}$  et  $I_{Mox}^0$  ainsi déterminés conduisent à  $I_{Mmet}^0$  et au coefficient de normalisation en intensité à adopter  $y = I_{Mmet}^0 / (I_{Mmet}^0)_{Ref}$ . Dans le cas des oxydes natifs sur du fer  $(I_{Femet}^0)_{ref} = 100$ .

Ces coefficients R obtenus doivent bien entendu être en accord avec ceux mesurés dans les oxydes standard [Lor, 1995]. Dans les films d'« oxyde de fer » natifs étudiés, R est égal à  $0,371 \pm 0,015$  au lieu de  $0,387 \pm 0,026$  et  $0,400 \pm 0,024$  dans les spectres de référence respectifs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (chapitre IV, tableau IV.1). Ces films oxydés sont donc plutôt assimilables à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  généralement observée dans les couches internes de ce type de film [Bar, 1988] ne semble pas influencer sur le cours de ces simulations. L'ajustement final des profils est réalisé en optant pour les couples  $I_{\text{O}}^0$  et  $\alpha_2$  (ou  $I_{\text{O}}^0$  et  $I_{\text{Mox}}^0$ ) conduisant au rapport d'intensités  $I_{\text{O}}^0 / I_{\text{FeOx}}^0$  de 3,15 enregistrés dans les matériaux étalons  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tableau III.5), ce qui conduit à optimiser  $I_{\text{O}}^0$  à l'aide de la relation  $I_{\text{O}}^0 = \frac{315}{1+3,15.R}$ .



**Figure III.8.** Oxyde natif formé sur du fer pur : profil de Fe-LMV en  $t < t_1$  ( $I_{\text{O}}^0 = 160$ , valeur optimisée).

- En  $t > t_1$ , les profils de l'élément M s'écrivent :

$$I_{\text{Mox}} = I_{\text{Mox}}^0 \cdot \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1 (t - t_1) \quad (3.28)$$

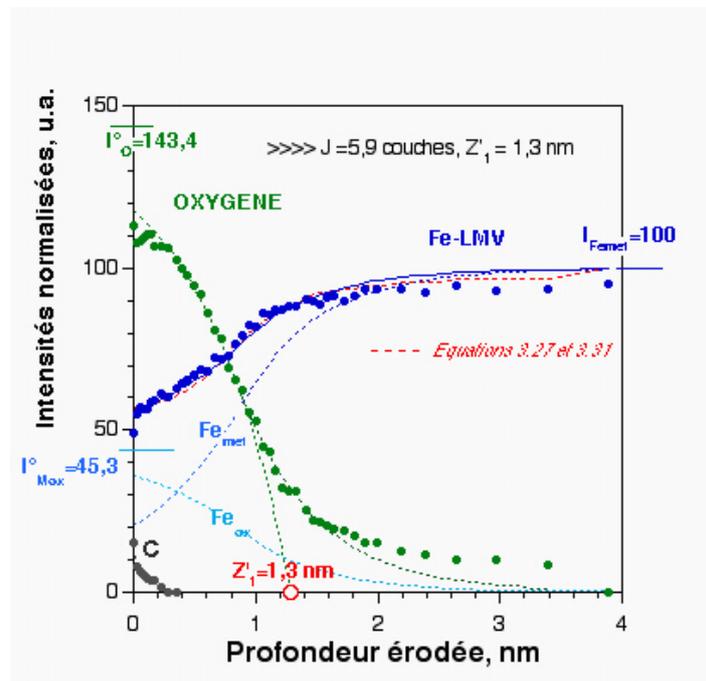
Et

$$I_{\text{MMet}} = I_{\text{MMet}}^0 - I_{\text{MMet}}^0 \cdot \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1 (t - t_1) \quad (3.29)$$

Soit, finalement :

$$I_M = (I_{Mmet} + I_{Mox}) = I_{Mmet}^0 - (I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0) \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 \mu + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1 (t - t_1) \quad (3.30)$$

Ce type de simulation a permis de produire les profils de l'oxygène et du fer s'ajustant au mieux aux profils Auger expérimentaux de la figure III.9 avec, dans le cas présent, un film supposé « homogène » de 5,9 couches atomiques (1,3 nm) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure III.9.** Formalisme de Seah appliqué au cas d'un oxyde natif formé sur du fer pur (5,9 couches de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  $\dot{Z}=0,06$  nm/min, R : 0,373).

### I.3.2. Modèle d'abrasion séquentielle SLS

Dans les films de composition non homogène en profondeur, il faut mettre en œuvre un autre formalisme dans lequel les gradients de composition constituent des paramètres d'ajustement supplémentaires à introduire dans le modèle pour recouvrir les profils de concentration originaux, c'est-à-dire non perturbés par le bombardement d'ions comme par la méthode d'analyse.

Nous avons choisi le modèle d'abrasion séquentielle **SLS (Sequential Layer Sputtering model)** proposé initialement par Benninghoven [Ben, 1973] puis développé par S. Hofmann

[Hof, 1976] et Sanz et Hofmann [Hof, 1984 ; San, 1986]. Ce modèle intègre la microrugosité induite par la pulvérisation ionique et l'effet de la profondeur d'échappement des électrons Auger.

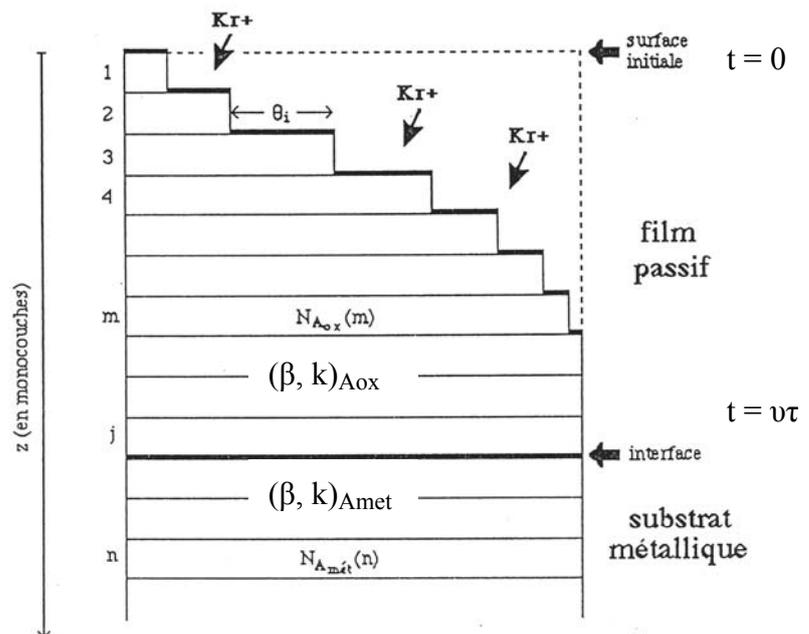
Il prévoit une dépendance de la résolution en profondeur  $\Delta Z$  en fonction de la racine carrée de la profondeur  $Z$  érodée pour les 10 premiers nm érodés, en bon accord avec l'expérience [Hof, 1981]. Toutefois, la résolution en profondeur est un paramètre en relation avec la structure du matériau érodé (métal amorphe ou cristallisé, oxyde ...) qui n'est pas prise en compte par le modèle SLS.... Les critiques lui reprochent aussi de n'être qu'un modèle statistique sans fondements réellement physiques [Sea, 1981]. Il en résulte l'établissement d'une approche que nous considérerons comme semi-quantitative et dont l'application sera examinée par ailleurs.

A la différence du modèle d'érosion couche par couche [Pon, 1977], plusieurs couches successives sont simultanément érodées au temps  $t$  d'abrasion. La fraction  $\theta_i(t)$  de chaque couche  $i$  exposée à cet instant  $t$  au flux d'ions (figure III.10) est alors décrite par une statistique de Poisson [Car, 1990] :

$$\theta_i(t) = \frac{(t/\tau)^{i-1}}{(i-1)!} \cdot \exp(-t/\tau) \quad (3.31)$$

$\tau$  représente le temps nécessaire pour éroder l'équivalent d'une monocouche atomique à une vitesse  $\dot{Z}$  constante.

**Figure III. 10.** Description schématique du modèle SLS appliqué à l'analyse d'un film mince oxydé d'épaisseur  $J = 10$  couches.



En posant  $v = t / \tau$ , l'intensité  $I_A(v)$  s'écrit en fonction de  $v$  :

$$I_A(v) = \beta_A \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=i}^{\infty} k_A^{m-i} \cdot N_A^s(m) \theta_i(v) \quad (3.32)$$

Avec 
$$\sum_{i=1}^{\infty} \theta_i(v) = 1 \quad (3.33)$$

Pour appliquer ce modèle à l'analyse en profondeur des passifs, les approximations suivantes seront utilisées [Lor, 1992] :

- la vitesse d'érosion constante est supposée indépendante de la composition,
- l'interface film/substrat est abrupte,
- les coefficients de sensibilité expérimentaux s'appliquent aux composés du film,
- l'effet chimique sur la morphologie des pics sera négligé à la résolution utilisée pour les transitions Auger choisies,
- les effets de pulvérisation préférentielle seront ignorés,
- et le modèle SLS est applicable aux films minces étudiés ( $< 10$  nm).

Les contributions aux signaux Auger d'un élément A présent à l'état oxydé dans le film,  $I_{Aox}(z)$ , et à l'état métallique dans l'alliage,  $I_{Amet}(z)$ , s'écrivent [Lor, 1987] (figure III.10) :

$$I_{Aox}(z) = \beta_{Aox} \sum_{i=1}^j \sum_{m=i}^j k_{Aox}^{m-i} N_{Aox}^s(m) \theta_i(z) \quad (3.34)$$

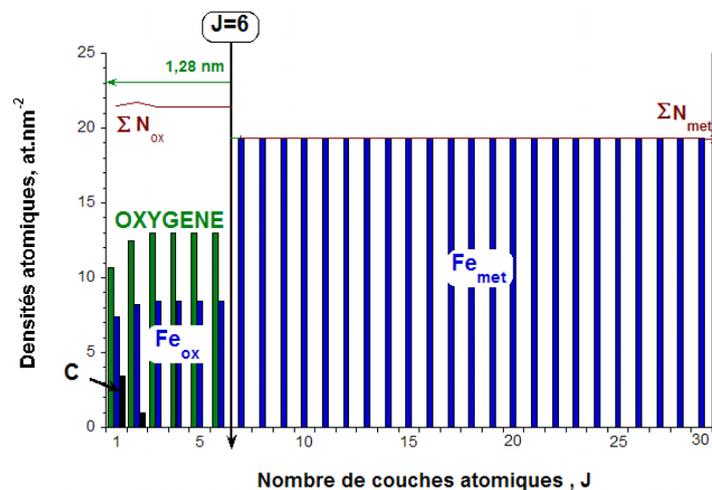
$$I_{Amet}(z) = \beta_{Amet} \left[ \sum_{i=1}^j \sum_{m=j+1}^{\infty} k_{Aox}^{j-i+1} k_{Amet}^{m-j-1} N_{Amet}^s(m) \theta_i(z) + \sum_{i=j+1}^{\infty} \sum_{m=i}^{\infty} k_{Amet}^{m-i} N_{Amet}^s(m) \theta_i(z) \right] \quad (3.35)$$

$z$  est la profondeur moyenne érodée, exprimée ici en nombre entier de couches atomiques  $v$  d'épaisseur  $d$ , soit  $z = v \cdot d_{Aox}$  dans le film et  $v \cdot d_{Amet}$  dans l'alliage.

Ces équations 3.33-35 peuvent s'exprimer sous forme matricielle  $I_A = K_A \cdot N_A$  ( $I_A$  et  $N_A$  sont respectivement des vecteurs représentant les profils en intensité Auger expérimentaux et les profils de concentration recherchés), relation qui pourrait être résolue en inversant la matrice  $K_A$  par des méthodes itératives mais dont la convergence n'est pas toujours assurée [Van, 1931 ; Ho, 1976].

Pratiquement, nous opérerons en calculant les profils en intensités à partir d'un profil de concentration donné grâce à un programme mis au point dans notre laboratoire (logiciel « OCGD »). Le profil en intensité théorique généré est comparé à celui obtenu expérimentalement et affiné par itérations au moyen des paramètres d'ajustement suivants : le **nombre de couches (J)** du film ou la vitesse d'érosion ( $\dot{Z}$ ) reliés entre eux par le temps  $t'_1$  et les densités atomiques surfaciques  $N_A^s(m)$  introduites dans chaque couche du film et de l'alliage sous-jacent.

Bien évidemment, les données numériques déterminés par le formalisme de Seah dans le cas de films de composition homogène sont directement utilisables par le modèle SLS (figure III.11).



**Figure. III.11.** Profils de concentrations déduits du modèle SLS (logiciel « OCGD ») et utilisés pour reproduire les profils Auger de l'oxyde natif de 6 couches formé sur du fer pur (figure III.9)

Dans le cas de films oxydés plus complexes comme ceux formées sur les alliages, l'ajustement devient plus délicat à réaliser. La démarche suivie est alors la suivante [Bou, 1994] :

(1) La **composition des alliages** (équation 3.16) et le **coefficient de normalisation**  $y$  de l'expérimentation (équation 3.17) sont déterminés en mesurant les rapports d'intensités des constituants en fin de profilométrie sur un matériau parfaitement propre.

(2) Le **positionnement de l'interface** film/alliage virtuelle est défini par le temps  $t_1$  au point d'inflexion du profil de l'oxygène (figure III.6). La décroissance exponentielle aux temps d'érosion inférieurs à  $t_1$  du profil d'oxygène et son extrapolation vont permettre une première estimation de  $t'_1$ , de  $\alpha_2 = \dot{Z}/\lambda \cdot \cos\theta$ , de la **vitesse d'érosion** moyenne du film  $\dot{Z}$ , et de l'**épaisseur**  $Z'_1 = \dot{Z} \cdot t'_1$  ou au **nombre de couches du film**  $J = Z'_1 / d_{ox}$ .

(a) Transition Auger	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiO		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Fe LMV	O KLL	Ni LVV	O KLL	Cr LMV	O KLL
E <sub>A</sub> , eV	651	510	848	510	529	510
I <sup>0</sup> , u.a.	45,0	142,0	72,5	118,0	72,0	174,0
d, nm	0,218		0,210		0,213	
N <sup>S</sup> , at/nm <sup>2</sup>	8,4	12,6	11,3	11,3	8,8	13,2
λ, nm	1,324	1,172	1,429	1,108	1,153	1,132
k	0,772	0,748	0,795	0,744	0,751	0,745
β, at/nm <sup>2</sup>	1,21	2,85	0,96	3,12	2,04	3,34

(b) Transition Auger	Bore- KLL	Soufre- LMM	Carbone- KLL
E <sub>A</sub> , eV	179	152	272
k <sub>ox</sub>	0,773	0,370	0,670
β <sub>ox</sub>	1,216	14,000	1,572
β <sub>oxygène</sub>	2,83	2,90	---

**Tableau III.2.** a) Analyses AES dans les oxydes thermiques Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Coefficients d'atténuation et de sensibilité « extrapolés » des impuretés B, C et S.

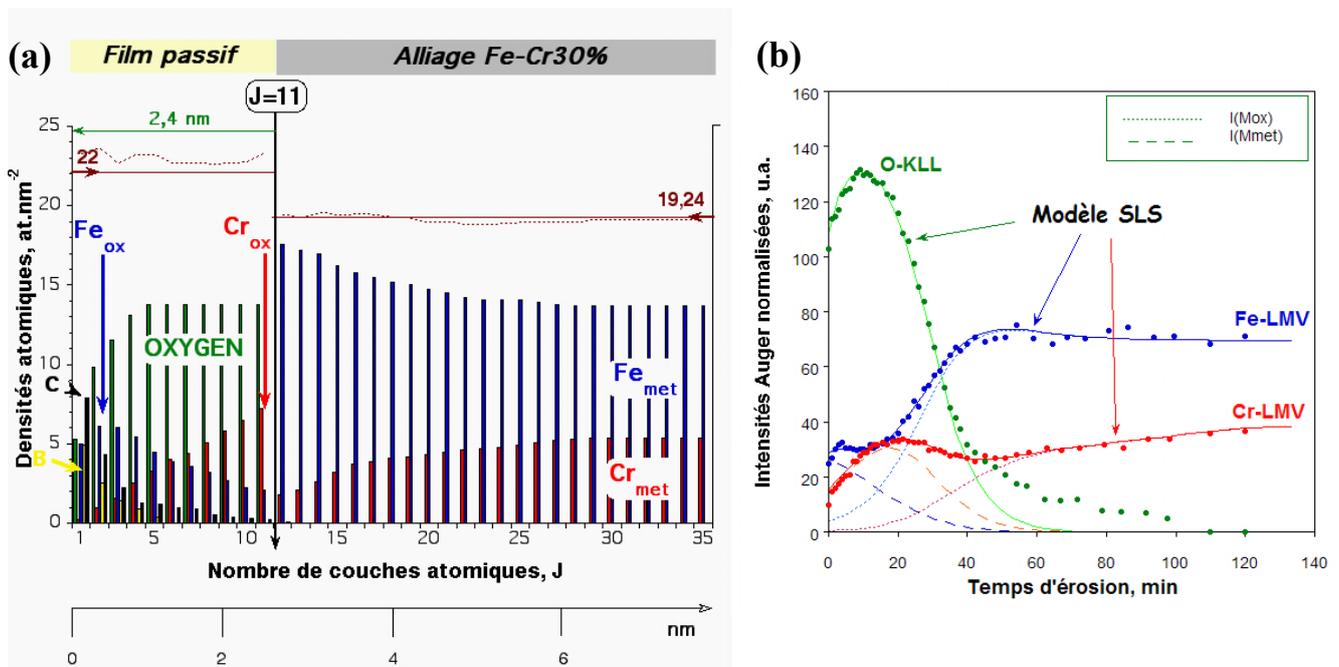
(3) Une ébauche du **profil de concentration** peut être fournie par l'algorithme du gradient conjugué ou par résolution directe [Bou, 1994]. Les valeurs ainsi calculées sont ensuite ajustées par le logiciel « OCGD » de façon à obtenir une solution physiquement acceptable en considérant les critères suivants :

a- la somme des densités atomiques des différents éléments établie couche après couche doit s'approcher des densités moyennes prévues dans un mélange d'oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $21,5 \pm 0,5 \text{ at/nm}^2$ ) dans les films des alliages Fe-Cr ( $19,2 \pm 0,5 \text{ at/nm}^2$ ) ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de NiO ( $21,8 \pm 1,0 \text{ at/nm}^2$ ) dans les alliages Fe-Ni ( $19,7 \pm 0,4 \text{ at/nm}^2$ ) (annexe 3). La tolérance acceptable est fixée à  $\pm 10 \%$ .

b- dans la partie interne des films passifs, anhydre généralement, les oxydes constituent un mélange de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $8,6 \text{ at.Cr/nm}^2$  et  $13,2 \text{ at.O/nm}^2$ ) et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $8,4 \text{ at.Fe/nm}^2$  et  $12,6 \text{ at.O/nm}^2$ ) ou de NiO ( $11,3 \text{ at/nm}^2$  pour l'oxygène et le nickel) (tableau III.2.a). Les données analytiques utilisées pour les impuretés bore, carbone et soufre sont présentées dans le tableau III.2b.

L'ajustement est très sensible au nombre de couches retenu et l'expérience nous indique que le choix de J, le nombre de couches du film, s'effectue à  $\pm 1$  couche pour  $J \leq 10$  couches et  $\pm 2$  couches pour  $J > 10$  couches. Une majoration du nombre de couches du film pour affiner l'ajustement conduit à surestimer la quantité d'éléments oxydés dans le film, à sous-estimer les densités d'oxygène et donc à proposer des oxydes sous stœchiométriques. Inversement, un nombre déficitaire de couches conduit à proposer des composés oxydés sur-stœchiométriques. Ces considérations permettent de se déterminer avec une relative précision dans les ajustements de profils (figure III.12).



**Figure III.12.** a) Profil de concentration de l'alliage Fe-Cr30% passivé 112 h en milieu AB, b) profil Auger expérimental (points) et calculé (traits).

A propos de ce modèle, Mitchell [Mit, 1981] fait toutefois remarquer avec raison que seule une variation importante de la quantité d'éléments émetteurs répartie sur plusieurs couches est susceptible de bouleverser les profils calculés.

Un des objectifs de cette approche quantitative était d'accéder aux quantités de composés existant dans les films pour produire des bilans atomiques comparatifs. Dans le cas de l'oxygène des films, les quantités ainsi déterminées ont pu ponctuellement être comparées à celles mesurées par analyse nucléaire. Les résultats obtenus dans des films d'alumine thermique [Ole, 1990] et dans des films passifs formés sur aciers inoxydables 304 sont à  $\pm 10\%$  près consistants avec les dosages réalisés [Lor 1992]. Ils justifient l'hypothèse émise d'une interface abrupte entre les films étudiés et le substrat métallique et l'ordre de grandeur des libres parcours moyens inélastiques utilisés (équations 3.3 et 3.5).

En conclusion, l'établissement des profils de concentration dans ce type de films nécessite un important travail expérimental préalable pour déterminer les facteurs de sensibilité de tous les éléments du système étudié [San, 1986 ; Bar, 1990 ; Leg, 1994] et le développement de logiciels pour la mise en application des modèles d'abrasion aux films étudiés. Mentionnons à ce propos la présentation récente d'un modèle intitulé **MRI** (Mixing-Roughness-Information) [Hof, 2001] qui compléterait le formalisme SLS en modélisant plus « physiquement » la microrugosité induite par le bombardement d'ions. Ce modèle plus « performant » a été plus particulièrement testé sur des films **multicouches** [Kov, 2003].

## *Résumé*

### *Détermination des paramètres analytiques :*

La mesure des **coefficients de matrice** et la **normalisation des intensités** (mode dérivé, référence Fe-LMV 100) a été effectuée sur des séries d' **alliages Fe-Cr et Fe-Ni** de composition variable dosés par ICP et EDX. Les coefficients obtenus sont en accord avec les valeurs théoriques : les analyses AES sont représentatives de la composition des alliages et les effets de pulvérisation préférentielle sont négligeables dans nos conditions d'analyse des alliages Fe-Ni et Fe-Cr. Les **coefficients de sensibilité** mesurés dans les métaux purs et dans les alliages s'avèrent à l'effet de matrice près pratiquement identiques.

**Dans les films oxydés**, les coefficients de sensibilité des oxydes usuels sont déterminés sur des **matériaux stœchiométriques purs préparés in situ** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO).

### *Quantification de l'analyse en profondeur :*

Le **formalisme de Seah** [1984] prend en compte l'**effet de la profondeur d'échappement** des électrons Auger pour simuler les profils Auger d'analyse en profondeur dans des films minces. Il a été développé et appliqué au cas de l'analyse de films minces d'oxydes de composition uniforme. La connaissance de la valeur numérique du **libre parcours moyen de l'oxygène** et des **intensités Auger de référence** dans ces oxydes suffit pour reproduire les profils expérimentaux Auger de l'oxygène et de l'élément métallique associé (Fe, Cr, Ni). Ce formalisme permet de localiser l'**interface réelle et de mesurer l'épaisseur des films** sur les profils AES.

Le modèle SLS d'Hofmann et Coll. [1984] intègre en plus la microrugosité induite par le bombardement d'ions. Il est censé restituer les **gradients de concentration d'origine**. L'ajustement des profils est réalisé par itérations successives en jouant sur l'épaisseur et le remplissage des couches atomiques du film. Les espèces « oxydées » du film sont assimilées aux oxydes les plus probables  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO. La finalisation de l'ajustement est réalisée quand les gradients de concentration retenus (et traités indépendamment) dans leur ensemble satisfont aux conditions de remplissage optimum des couches du film et de l'alliage. Cette approche semi-quantitative a été validée (< 10%) par le passé grâce à des dosages par **analyse nucléaire de l'oxygène** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , films passifs).

## II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

La différenciation des états chimiques d'un élément (oxyde, hydroxyde, métal, ...) n'est pas sérieusement envisageable par AES (sauf exception avec les métaux légers Mg, Al, Si, les composés du cuivre, ...), compte tenue de la largeur des transitions Auger et de la complexité à réaliser une soustraction simple du fond continu sous les pics. Les spectres XPS bien mieux résolus énergétiquement permettent une meilleure individualisation des contributions spectrales et facilitant l'identification des composés chimiques présents dans les films étudiés.

L'approche quantitative développée en AES est en principe directement applicable en XPS, toutefois des limitations apparaissent rapidement avec, en premier lieu, la réalisation des spectres étalons des composés hydratés tels que les hydroxydes et les oxy-hydroxydes. En effet, ces matériaux doivent être préparés « ex situ » par voie chimique ou électrochimique [Bas, 2000] puis transférés, mis sous vide et, évidemment, décapés ioniquement pour être analysés à l'état pur mais sans garanties d'avoir conservé la stœchiométrie d'origine... Les coefficients de sensibilité ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) de ces composés ne peuvent donc pas être déterminés directement par l'expérience. Autre limitation, la résolution en profondeur en profilométrie XPS nettement moins bonne qu'en AES [Mat, 1996] rend l'utilisation du modèle SLS délicate ne serait ce que pour situer précisément le positionnement des interfaces. La nécessité de réaliser de larges cratères d'érosion ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) englobant la zone d'analyse XPS conduit à des vitesses d'érosion faibles qui rend l'efficacité du bombardement ionique peu performante comme en témoigne la présence de traînées en oxygène importantes en fin de profilométrie XPS. En outre, la contribution des composés ferriques réduits sous le bombardement d'ions en composés ferreux [Mal, 1986] est inséparable de celle des composés initialement présents. En conséquence, l'exploitation des **profils XPS** sera effectuée après une simple normalisation des intensités de façon à pouvoir comparer **qualitativement** entre elles les diverses expérimentations.

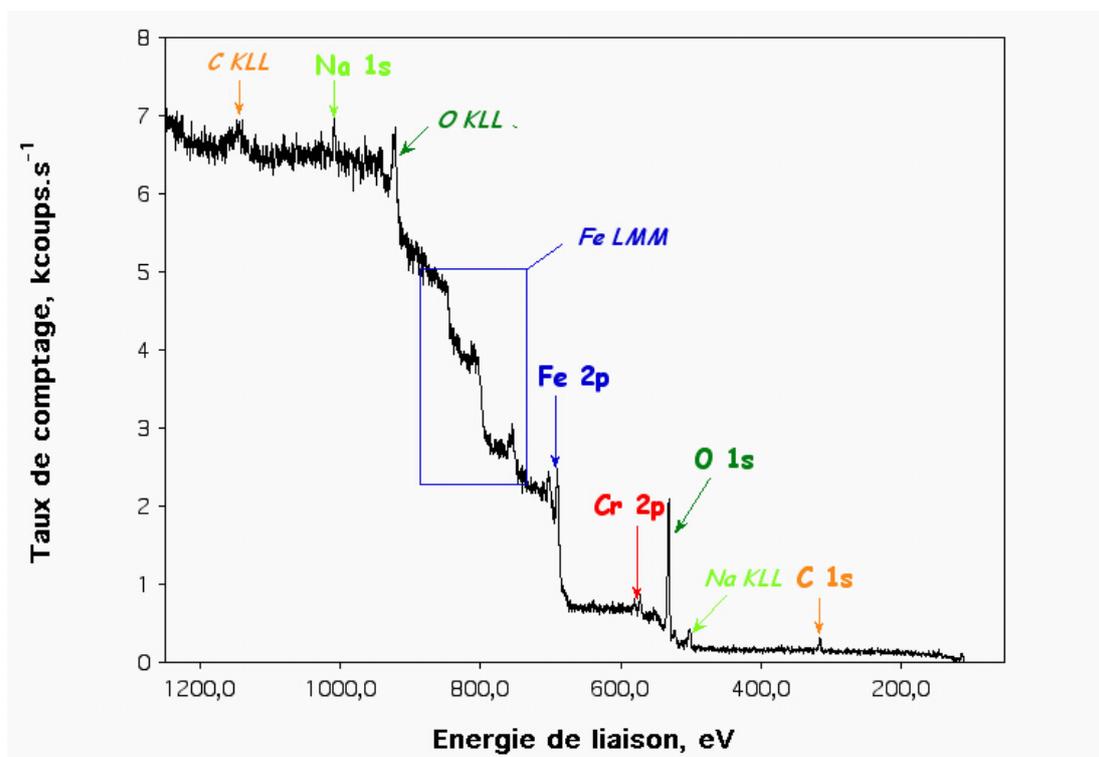
### II.1. EXPLOITATION des SPECTRES XPS

Le **lissage des pics** de photoémission, souvent bruyants, est pratiqué à l'aide de l'algorithme de Savitzki-Golay [Sav, 1978]. Afin de ne pas modifier la résolution en énergie du photopic expérimental, la plage lissée (nombre de points  $\times$  pas d'acquisition) doit être inférieure à 0,9 fois la largeur (FWHM) du pic original. Cette opération courante figure dans les logiciels de traitements de spectres au même titre que les opérations de **retrait de fond**

**continu** (Shirley [Shi 1972]) et de mesure d'aires de pics. Il est aussi possible de réaliser des **opérations entre spectres** comme des additions, multiplications, divisions ou encore des combinaisons linéaires de spectres entre eux et manipuler des pics aux formes analytiques simples (Gaussiennes, Lorentziennes, Doniac-Sunjic, ...) pour reconstituer les spectres expérimentaux.

### II.1.1. Choix des pics XPS

Les spectres 2p du fer, du nickel et du chrome, 1s de l'oxygène et des éléments contaminants comme le carbone, bore, sodium, 2s du soufre ont été choisis en raison de leur bonne sensibilité. D'autre part, nous avons utilisé l'anticathode Al-K $\alpha$  avec les alliages Fe-Cr et Mg-K $\alpha$  avec les alliages Fe-Ni pour éviter les interférences spectrales (figure III.13).



**Figure III.13.** Spectre XPS (« survey ») d'un film passif formé sur un alliage Fe-Cr15% (Anticathode Al-K $\alpha$ ).

### II.1.2. Mesure de l'intensité des photopics après retrait du fond continu

L'acquisition des spectres de photoélectrons s'effectue en mode direct sur des fenêtres en énergie encadrant les pics qui ont été sélectionnés, dans un premier temps, sur un spectre couvrant toute l'étendue spectrale disponible pour inventorier tous les éléments présents (figure III.13).

L'intensité des signaux XPS est mesurée par l'aire de pics. Les électrons ainsi comptabilisés comprennent les photoélectrons émis à l'énergie  $h\nu - E_1$ , ceux qui ont subi des pertes d'énergie dues aux collisions inélastiques pendant leur trajet vers la surface (traînée inélastique) et ceux qui participent aux structures secondaires des spectres de photoélectrons (multiplets, shake-up, plasmons). Les électrons « indésirables », non représentatifs des atomes émetteurs de l'espèce considérée, sont éliminés en choisissant au mieux les bornes en énergie fixant l'aire « vraie » du spectre.

La littérature mentionne plusieurs méthodes de retrait de fond continu. La plus réaliste du point de vue physique a été développée par Tougaard [Tou, 1984]. Elle consiste à calculer la fonction perte d'énergie qui s'étend à plus de 100 eV en dessous de l'énergie cinétique des photoélectrons du pic. De fait, l'étendue importante des spectres implique des temps d'acquisition très importants et une correction de transmission de l'analyseur en fonction de l'énergie cinétique pour accéder aux « spectres vrais » [Tou, 1989] qui n'est pas toujours connue avec la précision désirée.

Pour ces raisons, nous avons retenu la **méthode de Shirley** [Shi, 1972]. L'amplitude du fond continu à une énergie donnée sous le pic est proportionnelle à la fraction de surface du pic située entre cette énergie et la borne supérieure en énergie cinétique fixée comme limite supérieure d'intégration. Cette méthode, la plus utilisée en analyse de routine, contraint l'expérimentateur à fixer les bornes entre lesquelles le calcul itératif du fond continu va être réalisé : elles sont arbitrairement choisies à des énergies situées de part et d'autre du pic considéré pour lesquelles le fond continu est plat et se confond avec le signal mesuré. Pour rester comparative et fiable, cette méthode oblige à conserver les mêmes bornes en énergie pour l'ensemble des spectres à traiter. Dans ce travail, le retrait de fond continu sera pratiqué sur toute l'étendue des spectres 2p du Ni, Fe et Cr incorporant les pics  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  et leurs divers satellites (tableau III.3).

	Alliages Fe-Ni (Mg-K $\alpha$ )		Alliages Fe-Cr (Al-K $\alpha$ )	
	Fe-2p	Ni-2p	Fe-2p	Cr-2p
Energie de liaison, eV	520,0 – 551,0	367,5 – 407,0	754,0 – 785,0	893,0 – 917,0

**Tableau III.3.** Plages d'énergie utilisées pour le retrait du fond continu (Shirley [Shi, 1972]).

Des études ont tenté d'évaluer la dispersion et l'incertitude attachée à ces mesures d'aires de pics selon le mode de soustraction de fond continu adopté [Aro, 2005]. Celle de Tougaard, moins subjective et plus « physique » conduit à des résultats plus fiables que celle de Shirley [Pow, 1990 ; Rep, 1991-92]. Les méthodes de retrait par un fond continu linéaire ou constant restent anecdotiques et peu pratiquées.

## II.2. QUANTIFICATION des ANALYSES XPS

### II.2.1. Formulation de l'intensité d'un signal XPS

L'intensité du signal dû à des photoélectrons émis par un solide bombardé par des photons X s'exprime par la relation [Sea, 1990-1] :

$$I_{AX} = A \cdot \sigma_{AX} \cdot T(E_{AX}) \int_0^{\infty} N_A^s(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{AX} \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (3.36)$$

**A** regroupe les termes de proportionnalité considérés comme constants pour les pics d'un même spectre acquis dans des conditions expérimentales identiques (conditions standard),

$\sigma_{AX}$  est la section efficace de photoionisation du niveau électronique X de l'élément A,

$T(E_{AX})$  est le terme de la fonction de transfert à l'énergie cinétique  $E_{AX}$ ,

$\lambda_{AX} \cdot \cos\theta$  est la profondeur d'échappement des photoélectrons d'énergie cinétique  $E_{AX}$  émis par les atomes A,

et  $N_A^s(z)$  la densité atomique surfacique à la profondeur  $z$  de l'élément A ( $\text{at}/\text{nm}^2$ ).

Pour un échantillon de composition homogène en profondeur  $N_A^s(z) = N_A$  et l'équation (3.36) se simplifie :

$$I_{AX} = A \cdot \sigma_{AX} \cdot T(E_{AX}) \cdot N_A \cdot \lambda_{AX} \cdot \cos\theta \quad (3.36')$$

### II.2.2. Paramètres physiques fondamentaux

Les **ipmi** des photoélectrons X émis sont calculables à l'aide des relations 3.3 et 3.5 utilisés pour les électrons Auger.

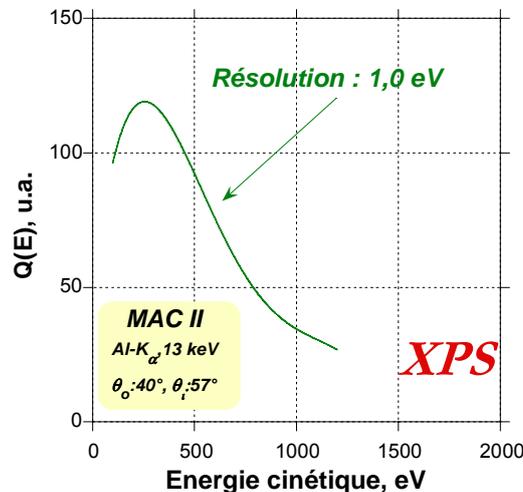
La **section efficace de photoionisation**  $\sigma_{AX}$  d'un niveau électronique X d'un élément A s'exprime en fonction de l'énergie  $h\nu$  du photon selon la relation [Fel, 1986] :

$$\sigma_{AX} \approx \frac{7,4}{h\nu} \left( \frac{E_{AX}}{h\nu} \right)^{5/2} \quad (3.37)$$

( $h$  est la constante de Planck,  $\sigma_{AX}$  est exprimée en  $\text{\AA}^2$ ,  $h\nu$  et  $E_{AX}$  énergie cinétique en eV).

Scofield [Sco, 1976] a tabulé les sections efficaces  $\sigma_{AX}$  de photoionisation pour des énergies de photons incidents allant jusqu'à 1500 eV habituellement fournis par le rayonnement  $K_\alpha$  des sources X classiques à anodes doubles Al-Mg [Lan, 1989].

La détermination expérimentale de la **fonction de transfert**  $Q(E)$  de l'analyseur est décrite en annexe 2. Cela passe par la comparaison de spectres  $I(E)$  acquis sur un spectromètre calibré avec des spectres « vrais »  $N^{\text{ref}}(E)$  enregistrés à l'aide du spectromètre métrologique du National Physical Laboratory (Teddington, UK) [Sea, 1990-2]. Cette fonction a été déterminée pour l'analyseur MAC II aux deux résolutions théoriques 0,5 et 2,5 eV en AES (annexe 2, figure 2.5) [Lor, 1996] et à 1,0 eV en XPS sous une incidence moyenne des photons avec l'axe de analyseur de  $57^\circ$  (figure III.14).



**Figure III.14.** Fonction instrumentale de l'analyseur MAC II déterminée en XPS (Ep = 13 keV,  $57^\circ$  incidence,  $40^\circ$  collection, 1,0 eV de résolution).

### II.2.3. Coefficients de sensibilité et de matrice

La formulation des **coefficients de sensibilité** est la même qu'en AES (équations 3.7 et 3.9). Seule la mesure de l'intensité du signal change avec le remplacement de la hauteur des pics « dérivés » AES par les aires des pics « directs » XPS.

Le coefficient d'atténuation  $k_A = \exp\left(\frac{-d_A}{\lambda_A \cos\theta}\right)$  contient les paramètres définis précédemment (§ I.2.2).  $\cos\theta$  ( $\theta = 40^\circ$ ) doit être corrigé de l'angle d'acceptance ( $42^\circ$ ) de l'analyseur MAC II, soit  $\cos\theta_{\text{[effectif]}} = \cos 40^\circ \cdot \cos 42^\circ \approx 0,57$ .

Dans l'expression 3.14 du **coefficient de matrice** établie en AES, les coefficients de rétrodiffusion R disparaissent et sont remplacés par les sections efficaces d'ionisation  $\sigma$  et les  $l_{\text{pmi}}$  sont recalculés avec les énergies cinétiques des photoélectrons émis.

**En l'absence d'étalons internes**, l'équation 3.13 utilisée en AES se réécrit alors :

$$\frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}} = \frac{T(E_{AX})}{T(E_{BX})} \cdot \frac{\sigma_A^{AB}}{\sigma_B^{AB}} \cdot \frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_B^{AB}} \cdot \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} = K'_{A/B} \cdot \frac{N_A^{AB}}{N_B^{AB}} \quad (3.38)$$

$T(E)$  et  $\sigma$  restent identiques lorsque l'élément considéré est pur ou participe à la constitution d'un alliage. Le calcul du rapport  $\frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_B^{AB}}$  montre qu'il reste sensiblement constant en fonction de la composition de l'alliage (tableau III.4) [Rep, 1991]. Le rapport des coefficients de transfert  $T(E)$ , proportionnels à la fonction instrumentale  $Q(E)$ , est déterminé grâce au calibrage de la figure III.14. Il est trouvé très voisin de ceux calculés avec la loi en  $E^{-0,76}$  proposée par Repoux à la résolution de 1,0 eV pour l'analyseur MAC II [Rep, 1992].

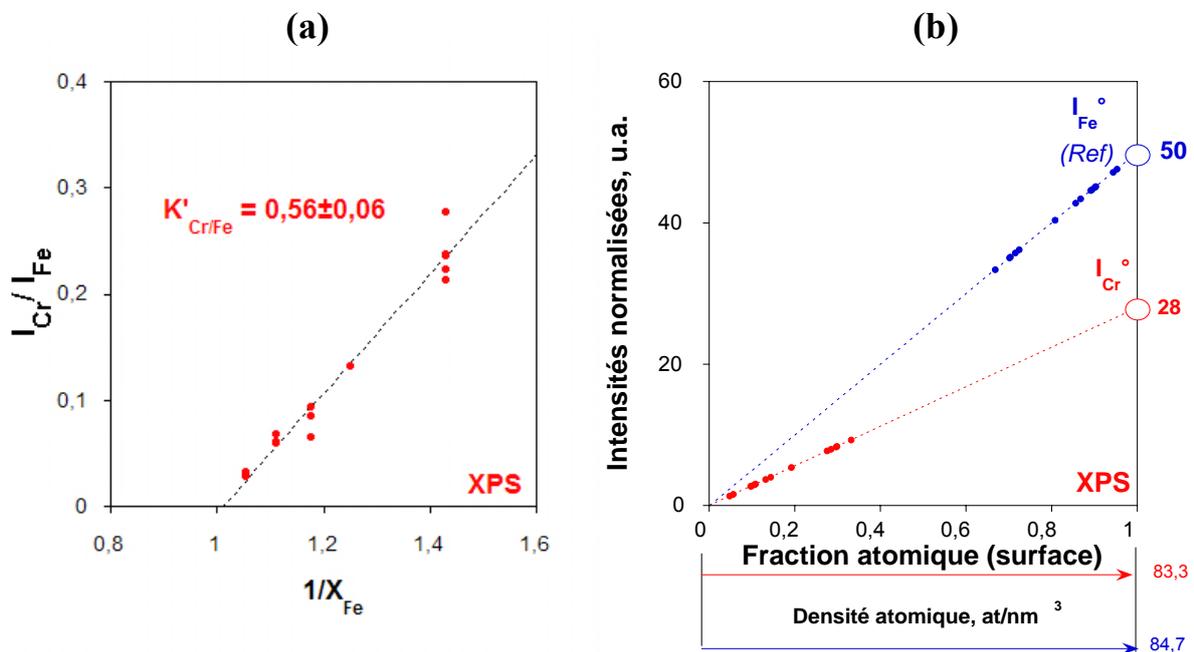
Le calcul du coefficient de matrice  $K'_{A/B} = \frac{T(E_{AX})}{T(E_{BX})} \cdot \frac{\sigma_A^{AB}}{\sigma_B^{AB}} \cdot \frac{\lambda_A^{AB}}{\lambda_B^{AB}}$  conduit à 1,43 dans les alliages Fe-Ni et à 0,69 dans les alliages Fe-Cr (tableau III.7).

La représentation des rapports d'intensités spectrales  $I_{Cr}/I_{Fe}$  en fonction de  $1/X_{Fe}$  dans les alliages Fe-Cr fournit à  $K'_{Cr/Fe} = 0,56 \pm 0,06$  (figure III.15a), valeur assez éloignée de la valeur calculée 0,69. Sachant que les effets de pulvérisation préférentielle restent négligeables dans les alliages Fe-Cr, une correction imprécise des sections efficaces peut être invoquée [Rep, 1991]. En fait, les alliages Fe-Cr sont très difficiles à nettoyer par bombardement d'ions en raison de la surface importante à pulvériser ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) qui rend l'opération peu efficace (vitesse d'érosion  $\approx 0,05 \text{ nm/min}$ ). Il en résulte une contamination résiduelle, même sous faisceau d'ions, chiffrée approximativement entre 5 et 10 at.% (oxygène principalement lié au chrome) qui faussent les analyses en sous-estimant les rapports d'intensités  $I_{Cr}/I_{Fe}$ .

Ces problèmes n'existent pas en AES car, en fin de profilométrie, une focalisation plus poussée du faisceau d'ions (5 nm/min) permet de nettoyer efficacement la zone analysée.

<i>Photomics XPS</i>	<b>Fer -2p<sub>3/2</sub></b>		<b>Nickel -2p<sub>3/2</sub></b>	<b>Chrome- 2p<sub>3/2</sub></b>
	<b>(Mg)</b>	<b>(Al)</b>	<b>(Mg)</b>	<b>(Al)</b>
Energie cinétique, eV	546,8	779,8	401,0	912,0
I <sup>0</sup> , u.a.	<b>50</b>		*	28
d, nm	0,228		0,222	0,229
N <sup>S</sup> , at/nm <sup>2</sup>	19,29		20,27	19,07
σ (2p <sub>1/2</sub> +3/2)	15,97	16,42	22,18	11,67
λ, nm	1,044	1,247	0,859	1,357
Q, u.a.	79,0	60,2	99,0	53,5
k	0,682	0,726	0,635	0,744
β, at/nm <sup>2</sup>		0,710	*	0,340

**Tableau III.4.** Données numériques dans les métaux purs Fe, Cr et Ni (Référence : fer pur).



**Figure III.15.** Détermination expérimentale de a)  $K'_{Cr/Fe}$ , b) de  $I_{Cr}^0$  dans les alliages Fe-Cr.

En conséquence, la valeur  $I_{Cr}^0 = 28$  kcoups/s/eV extrapolée à  $X_{Cr} = 1$  sur la figure III.15b paraît sujette à caution. Les coefficients de sensibilité proposés dans ces conditions ne sont

donc pas exempts de critiques. C'est une des raisons qui nous empêchent pour l'heure d'envisager une approche même semi-quantitative en XPS comparable à celle réalisée en AES. Il faudrait pour cela être équipé d'un canon à ions plus puissant ou pouvoir analyser une zone plus réduite comme il est devenu possible de le faire avec les systèmes XPS modernes capables de focaliser les faisceaux de photons incidents ou de photoélectrons émis.

## II.3. SÉPARATION des ÉTATS CHIMIQUES

### II.3.1. Reconstruction des spectres XPS par combinaisons linéaires de spectres étalons

L'identification des états chimiques des différents éléments présents dans l'épaisseur d'un film nanométrique est la spécificité de la spectroscopie de photoémission X. Pour se faire, il convient d'identifier dans un premier temps les différentes contributions spectrales des états chimiques interférant dans un même spectre en examinant la morphologie des pics (FWHM) et en comparant leur énergie avec celles proposées dans la littérature [Wag, 1979]. Ensuite, la reconstruction du spectre expérimental peut être réalisée à l'aide de pics de formes mathématiques simples (Gaussienne, Lorentzienne ou une combinaison des deux) quand celui-ci n'est pas trop complexe (spectre O-1s par exemple) : c'est la **méthode de Sherwood** dont nous discuterons la fiabilité plus loin [She, 1976]. Une autre méthode de reconstruction des spectres utilise des **combinaisons linéaires des spectres étalons** (figure III.17, annexe 6) représentatifs des états chimiques des éléments avec un ajustement réalisé par une méthode des moindres carrés ou l'analyse des facteurs principaux [Bas 2000 ; Bou, 2004-2].

Cette dernière méthode sera privilégiée dans notre travail. Elle nécessite d'acquérir des spectres étalons avec son propre analyseur, ceci pour tous les états chimiques devant participer à la reconstruction du spectre [Bas, 2000 ; Bou, 2004-2] (annexe 5).

Il convient donc de disposer notamment **d'oxydes** que nous avons préparés sous forme de films minces par oxydation thermique in situ d'échantillons de fer, nickel et chrome purs dans la chambre de préparation du spectromètre (figure II.16) [Lor 1995-1996]. Les échantillons métalliques sont préalablement nettoyés par abrasion ionique puis oxydés dans des conditions ajustées (durée, température, pression d'oxygène) afin d'obtenir un film stable d'oxyde de stoechiométrie connue et confirmée par XPS. Les films sont préparés avec une épaisseur suffisante (>10 nm) pour que la contribution du substrat métallique soit indétectable mais aussi pour que les effets de charges restent négligeables (tableau III.5, figure III.16a). Les films ainsi élaborés sont parfaitement purs superficiellement et peuvent ainsi être analysés

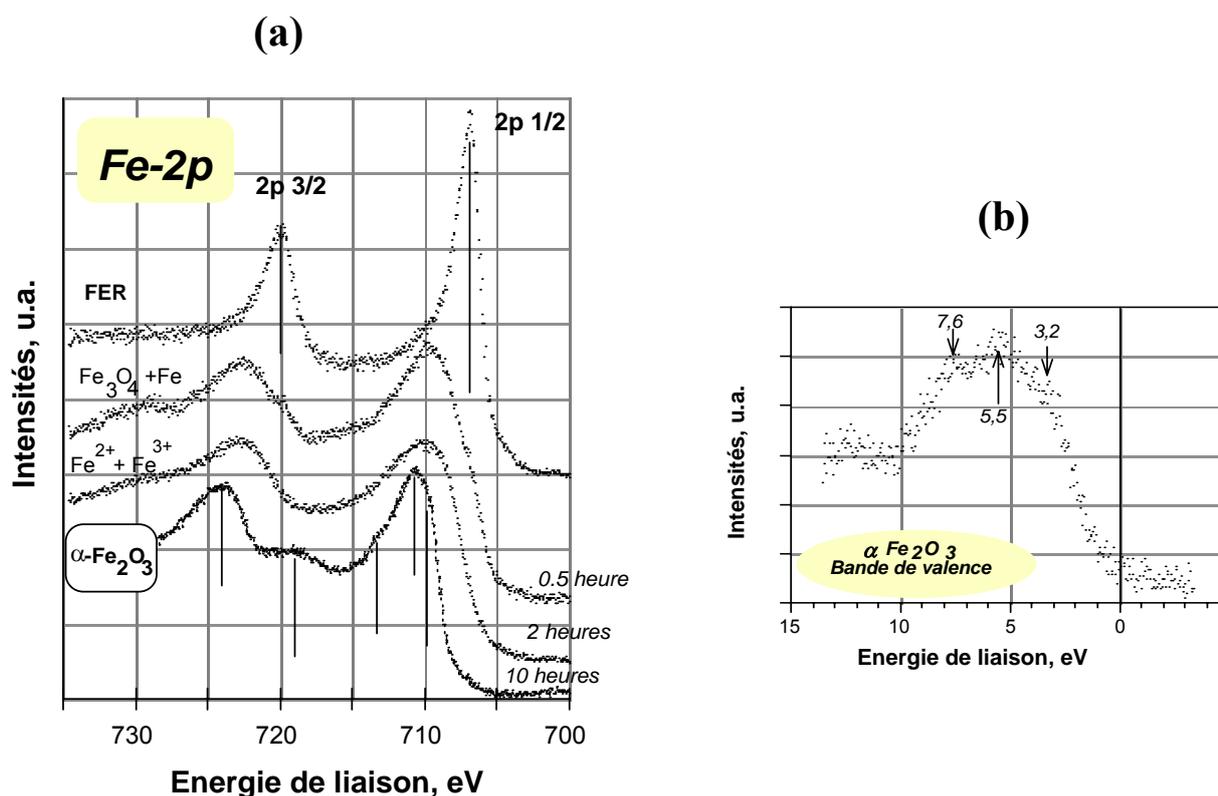
sans décapage ionique, toujours susceptible de modifier l'état chimique de surface. On peut alors ici parler de spectres de référence car ils donnent accès aux coefficients de sensibilité reliant les intensités XPS aux densités atomiques des éléments émetteurs.

Métal	Oxyde	Température, °C	Durée, heures	Pression de O <sub>2</sub> , Pa
Fe	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360	10	0.007
Ni	NiO	420	2	7
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	540	3,5	0,07

**Tableau III.5.** Préparation des films minces étalons de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO [Lor, 1995-96].

L'oxydation thermique du fer conduit généralement à des mélanges d'oxydes [Hus, 1971]. Pour préparer plus spécialement Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le traitement oxydant a été optimisé en suivant l'évolution des spectres XPS des niveaux de cœur et de la bande de valence du fer aux différents stades de l'élaboration (figure III.16a et b). L'oxyde bivalent FeO n'a pu être préparé à l'état pur. Il est cependant possible de déduire un spectre caractéristique, que nous appellerons spectre étalon, des cations Fe<sup>2+</sup> en soustrayant, selon la méthode de Den Haas et Coll. [Den, 1994], la contribution spectrale de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des spectres de mélanges d'oxydes de fer de degrés d'oxydation II et III (annexe 6).

Les **hydroxydes ou oxyhydroxydes** FeOOH, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH [Lei, 1972 ; Ber, 1991] ont été préparées ex situ par voie électrochimique en films minces et leurs caractéristiques spectrales figurent avec celles des oxydes dans le tableau III.6. Elles renferment cependant toujours des traces d'eau ou de polluants (carbone) qui empêchent d'établir une relation exacte entre les aires de ces spectres « étalons » et le nombre d'atomes émetteurs donnant accès à des coefficients de sensibilité fiables [Bas, 2000].

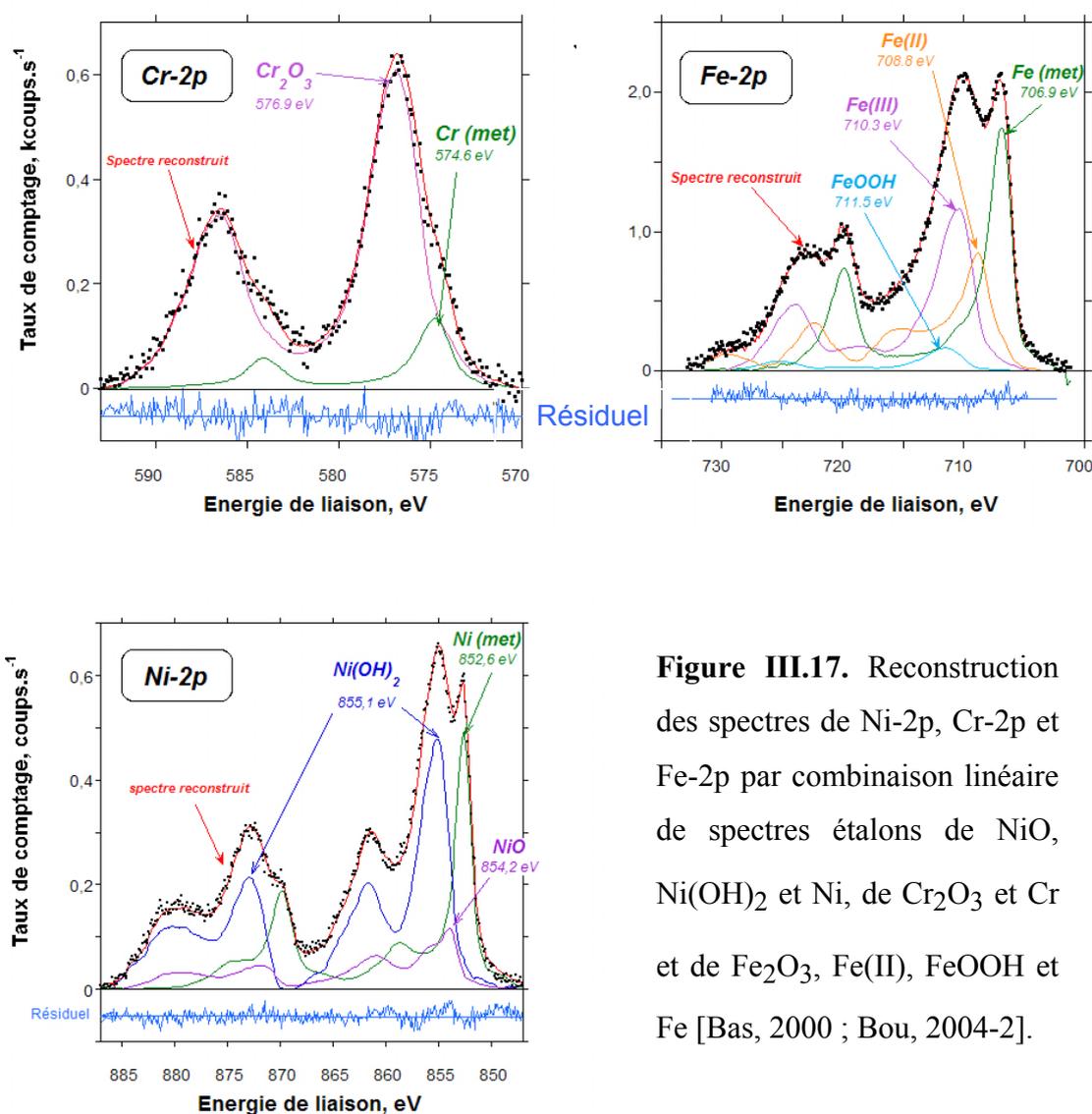


**Figure III.16.** a) Spectres 2p du fer a différents stades de l'oxydation ( $360^{\circ}\text{C}$ ,  $7.10^{-3}$  Pa  $\text{O}_2$ ), b) la bande de valence du fer de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  après 10 h de traitement oxydant [McI, 1977].

<b>FER</b>	<b>Fe<sub>met</sub></b>	<b>Fe(III)</b>	<b>Fe(II)</b>	<b>FeOOH</b>
Energie de liaison (eV)	706,8 <sub>5</sub>	710,3	708,8 <sub>5</sub>	711,5
	(706,4-707,1)	(708,5-711,0)	(708,5-710,3)	(710,7-711,6)
FWHM (eV)	2,3	3,7	3,3	3,8
<b>NICKEL</b>	<b>Ni<sub>met</sub></b>	<b>NiO</b>	<b>NiOOH</b>	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>
Energie de liaison (eV)	852,6	854.2	856.1	855.1
	(852,1-852,9)	(853,5-854,6)	( --- )	(855,6-856,4)
FWHM (eV)	1,8	4,4	3,6	3,5
<b>CHROME</b>	<b>Cr<sub>met</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CrOOH</b>	<b>Cr(OH)<sub>3</sub></b>
Energie de liaison (eV)	574,6	576,9	---	---
	(573,1-574,7)	(575,6-577,2)	(576,8-577,0)	(577,0-578,1)
FWHM (eV)	2,2	3,2	---	---

**Tableau III.6.** Energies de liaison, FWHM des pics 2p<sub>3/2</sub> du fer, du nickel et du chrome (les valeurs en italiques indiquent l'encadrement des données spectrales de la littérature répertoriée sur le site web [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)).

Pour CrOOH (ou Cr(OH)<sub>3</sub>) (tableau III.6), la proximité des énergies de liaison avec Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rend la différenciation des deux composés malaisée. Toutefois, une participation de CrOOH au spectre expérimental doit être retenue si la largeur (FWHM) de la contribution oxydée au spectre Cr-2p<sub>3/2</sub> excède celle de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est de 3,2 eV ± 0,1 eV. De la même manière que pour Fe(II), le spectre XPS caractéristique de cette espèce chimique peut être déduit par différence dans des mélanges CrOOH et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure III.17.** Reconstruction des spectres de Ni-2p, Cr-2p et Fe-2p par combinaison linéaire de spectres étalons de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> et Ni, de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(II), FeOOH et Fe [Bas, 2000 ; Bou, 2004-2].

La procédure suivie pour la reconstruction des spectres expérimentaux au moyen de combinaisons linéaires de spectres étalons [Bas, 2000 ; Kel, 2005] est détaillée en annexe 6. L'ajustement ne se fait pas de prime abord en affectant chaque spectre étalon d'un poids

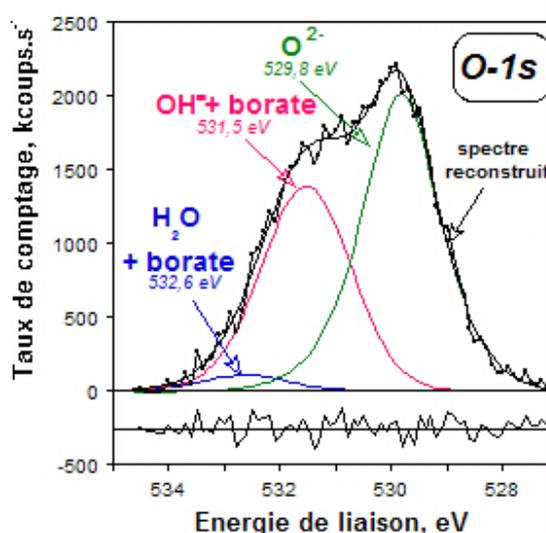
arbitraire dans la combinaison linéaire sous peine de voir le logiciel d'ajustement prématurément diverger. Il est nécessaire de pratiquer au préalable des soustractions de spectres étalons de façon à estimer grossièrement le poids des différentes contributions dans le spectre expérimental. L'ajustement final est réalisé par une méthode des moindres carrés mise au point par P. Cénédèse au CECM (figure III.17).

Dans ce genre d'opérations, le calibrage en énergie des spectres expérimentaux est critique : ces derniers doivent être référencés à moins de 0,1 eV par rapport aux étalons spectraux. Cela permet par ailleurs de résoudre d'éventuels effets de charge et de s'affranchir d'un mauvais calibrage de la rampe de balayage en énergie du spectromètre.

### II.3.2. Reconstruction des pics XPS par la méthode de Sherwood

La méthode de Sherwood [She, 1976] permet la reconstruction des spectres expérimentaux au moyen de combinaisons de composantes simples censées reproduire les divers états chimiques d'un élément en compétition dans un spectre (figure III.18). L'expérimentateur doit choisir la forme analytique de ces composantes (généralement Gaussienne et/ou Lorentzienne) et leurs caractéristiques (position énergétique, largeur à mi-hauteur, pourcentage Gaussienne-Lorentzienne, degré d'asymétrie...). L'ajustement entre le spectre expérimental et le spectre reconstruit procède ensuite par un test  $\chi^2$  qui permet d'optimiser chacun de ces paramètres dont certains peuvent être préalablement fixés.

**Figure III.18.** Reconstruction du pic O-1s d'un alliage Fe-Ni75% passivé 112 h en milieu borate selon la méthode de Sherwood [She, 1976].



Cette méthode ne s'applique dans les faits qu'à des cas simples nécessitant peu de composantes par ailleurs déjà bien identifiées du point de vue chimique. Il est finalement

recommandé de faire aussi appel à des matériaux standard pour préciser les caractéristiques spectrales des composantes utilisées. Cela n'empêchent pas les critiques émises face à une opération considérée par certains comme « essentiellement subjective » [Car, 1979], surtout lorsque le nombre de composantes utilisées n'est pas chimiquement justifié, et ceci malgré une bonne convergence de l'algorithme en  $\chi^2$ .

Cette méthode ne sera donc appliquée qu'avec précaution dans des cas supposés simples comme celui du pic O-1s.

## ***Résumé***

### ***Détermination expérimentale des paramètres analytiques :***

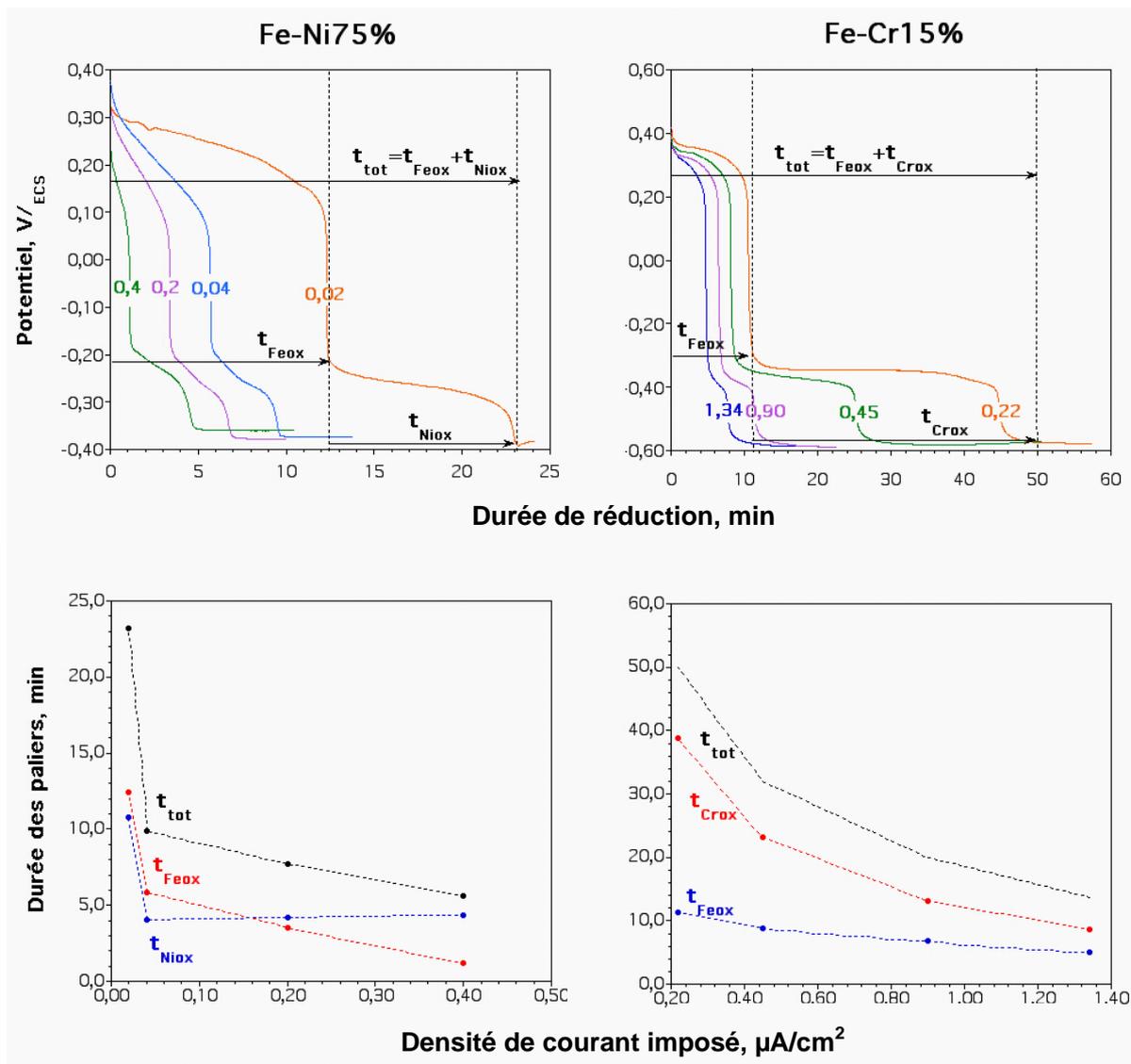
Les **coefficients de matrice et de sensibilité XPS** sont déterminés comme en AES à l'aide d'alliages de composition variable. Toutefois, la fiabilité de ces données apparaît insuffisante pour entreprendre une approche quantitative convaincante en raison des difficultés à nettoyer parfaitement les échantillons. Par ailleurs, la réduction partielle sous faisceau d'ions du Fe(III) en Fe(II) dans les films oxydés des alliages Fe-Cr ou -Ni modifie les teneurs en espèces bivalentes initialement présentes et rend complexe la quantification des cation  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Par conséquent, l'exploitation des profils XPS consistera en une simple normalisation des intensités de façon à pouvoir comparer les données analytiques obtenues au cours des différents traitements de passivation.

### ***Séparation des états chimiques :***

La **soustraction de fond** continu des spectres XPS est réalisée selon la **méthode de Shirley** [Shi, 1972]. La reconstruction des **spectres O-1s** à partir de trois composantes représentatives de l'eau, des ions hydroxydes + borate et des  $\text{O}^{2-}$  est réalisée par la **méthode de Sherwood**. Les **spectres Fe-2p, Ni-2p et Cr-2p** sont reconstruits par **combinaisons linéaires de spectres étalons** (métaux, oxydes, hydroxydes) acquis dans nos conditions standard d'analyse avec le spectromètre MAC II calibré. Les matériaux étalons sont élaborés in situ par oxydation thermique contrôlée dans la chambre de préparation du spectromètre pour les oxydes en couches minces et ex situ par voie chimique et électrochimique pour les hydroxydes et oxy-hydroxydes. L'ajustement final est réalisé par une méthode des moindres carrés.

### III. QUANTIFICATION DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION CATHODIQUE

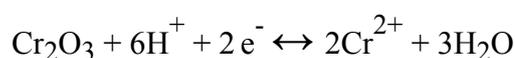
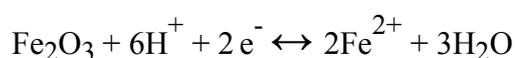
Des études ont été réalisées sur le cuivre oxydé pour quantifier les cinétiques de réduction cathodique des oxydes de cuivre CuO puis de Cu<sub>2</sub>O [Su, 1994 ; Qaf, 2002]. Elles ont montré que la loi de Faraday s'y appliquait avec un rendement de 100% et permettait d'accéder à une mesure de l'épaisseur des films à partir de celle des longueurs de plateaux de potentiel et des quantités de charges électriques consommées correspondantes.



**Figure III.19.** Influence de la densité de courant appliquée (0,02, 0,04, 0,2 et 0,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) sur la durée des cinétiques et la longueur des paliers de réduction cathodique : a) courbes de réduction (Fe-Ni75% : pH = 3 et Fe-Cr15% : pH = 1,3), b) durées des plateaux de potentiel obtenus pour des alliages Fe-Ni75% et Fe-Cr15% passivés 2 h (milieu AB).

Dans le cas des alliages Fe-Ni passivés, le premier plateau de réduction cathodique de la figure III.19 concerne la réduction simultanée des composés oxydés du fer et hydroxydés du nickel comme le révéleront dans le prochain chapitre les analyses XPS de cette partie externe du film. Il n'est donc pas possible d'individualiser les quantités de charges utilisées pour la réduction de chaque composé.

Le cas des alliages Fe-Cr15% passivés 2 heures en milieu AB se présente plus favorablement avec la présence de deux paliers successifs concernant la réduction d'espèces distinctes : « les oxydes » (et hydroxydes) de fer pour le premier, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le second. Les équilibres red-ox qui gouvernent le plus probablement la cinétique de réduction réalisée à pH = 1,3 sont les suivants :



L'approche quantitative développée en AES a permis de recenser la population de ce film :  $77,5 \pm 6,0$  at. Fe/nm<sup>2</sup> (ou  $15,5 \pm 0,4 \cdot 10^{15}$  at. Fe) et  $27,6 \pm 2,5$  at. Cr/nm<sup>2</sup> (ou  $5,5 \pm 0,6 \cdot 10^{15}$  at. Cr). La réduction complète de ce film mince réparti sur  $2,0 \text{ cm}^2$  de surface emploiera autant d'électrons que de cations de fer ou de chrome, soit respectivement 0,0025 C pour Fe et 0,00088 C pour Cr.

Par ailleurs, la mesure des longueurs L (exprimées en secondes) des plateaux de la figure III.19 a permis de calculer les quantités de charges utilisées ( $Q = 2I.L$ ) pour ces deux réactions (tableau III.7).

I en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	L, longueur du plateau en s		Q en C	
	Fe	Cr	Fe	Cr
1,34	300	520	0,00080	0,0014
0,9	410	790	0,00074	0,0014
0,45	530	1400	0,00048	0,0012
0,22	680	2330	0,00030	0,0010

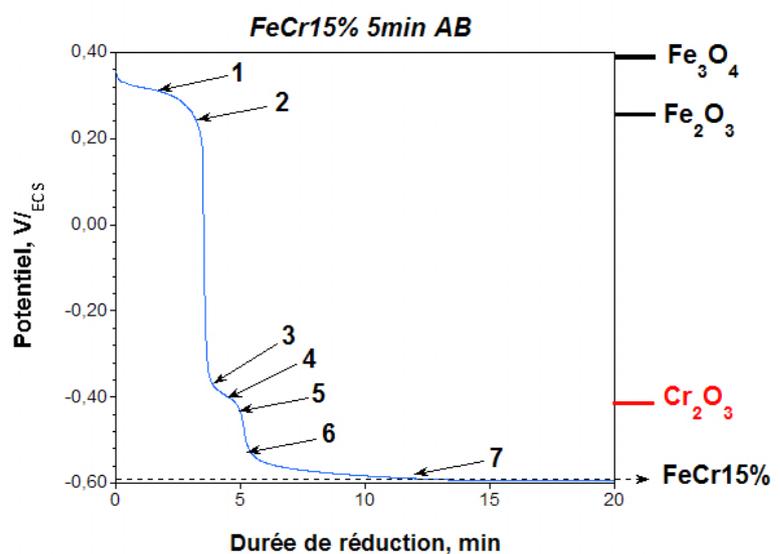
**Tableau III.7.** Quantités de charges impliquées dans la réduction des « oxydes de fer » puis de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après les courbes expérimentales de réduction galvanostatique de l'alliage Fe-Cr15% passivé 2 h en milieu AB (figure III.19).

D'après le tableau III.7, nous pouvons constater que les quantités de charges utilisées pour réduire des films supposés identiques évoluent en fonction de la densité de courant appliquée. D'autre part, la réduction des espèces oxydées du fer nécessite des quantités de charge bien inférieures à celles requises par les bilans atomiques AES correspondants (0,0025 C). La tendance s'inverse par contre pour la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,00088 C) si bien entendu les équilibres red-ox retenus sont corrects.

Oblonsky et Coll. [Obl, 2000] font remarquer à ce propos que le nombre d'électrons utilisés peut être différent de celui envisagé par les équilibres red-ox si, selon le pH utilisé, une partie des composés du film se dissout spontanément sans être réduite ou inversement est réduite sans passer en solution. Finalement, le calcul des quantités de charges utilisées au cours des cinétiques de réduction cathodique montre **(1)** qu'elles ne sont pas en rapport avec les quantités de matière déterminées dans ces films par AES, **(2)** quelles dépendent de la densité de courant appliqué pour la réduction. Ces considérations ne nous ont pas permis d'approfondir plus la quantification des cinétiques de réduction cathodique.

Par ailleurs, afin de mieux comprendre le processus de la réduction galvanostatique, nous avons effectué des analyses par ICP de l'électrolyte à différents stades (1 à 7) de la cinétique de réduction cathodique de ce même alliage Fe-Cr15 at.% (figure III.20). Le tableau III.8 regroupe les résultats des dosages effectués au cours de la réduction ( $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $\text{pH} = 1,3$ ) du film passif formé pendant 5 minutes sur l'alliage Fe-Cr15% en milieu AB.

**Figure III.20.** Cinétique de réduction cathodique d'un film passif (alliage Fe-Cr15% : 5 min, milieu AB) et repérage des divers prélèvements réalisés pour les dosages ICP du fer et du chrome.



Les prises 1 et 2 concernent le premier palier de réduction et les dosages correspondants confirment la prédominance du fer dans les produits de dissolution de la partie externe du film avec des teneurs supérieures à 98% (tableau III.8). Les teneurs en chrome ( $\Delta\text{Cr}/\Delta\text{Cr}+\Delta\text{Fe}$ ) mesurées dans l'électrolyte au niveau des prises 3, 4 et 5 du second plateau de réduction attribué à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne font pas apparaître l'enrichissement en chrome des couches internes du film observé par AES.

Prise n° I ( $t_i$ )	1 (150s)	2 (250s)	3 (300s)	4 (370s)	5 (430s)	6 (460s)	7 (580s)
[Fe], at/nm <sup>2</sup>	45	98	170	195	252	490	2490
$\Delta[\text{Fe}]$	45	53	72	25	57	238	2000
[Cr], at/nm <sup>2</sup>	0,8	1,45	5,0	6,9	13,9	42	352
$\Delta[\text{Cr}]$	0,8	0,65	3,5	1,9	7,0	28,1	310
% moyen (Cr)	1,7	1,2	4,6	7,1	10,9	10,6	13,4

**Tableau III.8.** Dosage des quantités d'ions  $[\text{Fe}^{n+}]$  et  $[\text{Cr}^{n+}]$  des différentes prises d'électrolyte repérées aux temps  $t_i$  de la figure III.20.  $\Delta\text{Fe}$  et  $\Delta\text{Cr}$  constituent les quantités de matière en fer et chrome dissoutes entre deux prises successives.

Le prélèvement n°6 ( $t = 460$  s) de la figure III.20 est censé correspondre au temps caractérisant l'interface film/métal et donc la fin de la réduction du film passif, auquel cas le dosage de cette fraction constitue une analyse du contenu global du film. Les 490 et 42 at/nm<sup>2</sup> (tableau III.8) d'ions fer et chrome ainsi obtenus équivalent à une soixantaine de couches atomiques réduites avec, respectivement, 56 de fer « oxydé » et 4 de chrome « oxydé ». Notre approche quantitative en profilométrie Auger décrite plus loin propose 14 + 1 couches, soit un écart d'un facteur 4 entre les deux méthodes... La vitesse moyenne de réduction-dissolution des éléments du film s'élèverait alors à 8 couches par minute (1 couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 9$  at. Fe ou Cr /nm<sup>2</sup>).

Si les prélèvements 7–6 sont représentatifs de la mise en solution de l'alliage métallique, les quantités totales de 2710 at/nm<sup>2</sup> de Fe + Cr dissoutes en deux minutes conduisent à une vitesse moyenne d'environ 65 couches par minute (1 couche de Fe-Cr15%  $\sim 21$  at/nm<sup>2</sup>) donc huit fois plus rapide que celle du film passif. Ces données confirment évidemment le caractère

protecteur des éléments du film passif qui résiste mieux à un agent agressif extérieur que ceux de l'alliage métallique.

Les divergences relevées entre les analyses ICP et AES s'expliquent si on considère, comme Oblonsky et Coll. [Obl, 2000], que l'« érosion » des films ne s'effectue pas idéalement couche par couche. Dans ce cas (comme en abrasion ionique d'ailleurs), la mise en solution de l'alliage métallique commence avant la prise n°6 qui est censée être pratiquée au moment où l'interface oxyde/métal est atteinte. Compte tenu des vitesses de mise en solution très différentes du film et de l'alliage, on conçoit alors que l'enrichissement en chrome rapporté par AES dans le film avant l'interface soit masqué par l'apport simultané d'importantes quantités de fer provenant de l'alliage métallique et qui va contribuer à surestimer le contenu en fer comme l'épaisseur des films.

La quantification des cinétiques de réduction cathodique par la mesure des quantités de charges et par la comptabilisation des composés du film dissous (ICP) demande donc à être approfondie. Néanmoins, les cinétiques fournissent une identification in-situ et rapide - quelques minutes d'acquisition - des constituants et de leur répartition dans l'épaisseur des films et permettent de tester leur stabilité dans les conditions de réduction utilisées [Bou, 1994 ; Bas, 2000].

### ***Résumé***

La **quantification du contenu des films passifs** pratiquée en mesurant la durée des paliers de potentiel et les quantités de charges nécessaires à la réduction des espèces chimiques présentes dans les films passifs s'est révélée pour l'heure infructueuse avec les alliages Fe-Cr. Les **quantités de charges** sont trouvées dépendantes de la densité de courant employée et le contenu des films n'est pas représentatif des enrichissements en chrome mis en évidence par AES.

Le **dosage par ICP** des solutions au cours de la réduction cathodique d'un film passif formé sur un alliage Fe-Cr a montré que : (1) la vitesse de dissolution du film passif était huit fois plus lente que celle de l'alliage métallique Fe-Cr, (2) le contenu des films est quatre fois plus important que celui déterminé par AES, (3) la réduction et la mise en solution des produits du film ne s'opèrent pas selon un modèle couche par couche. Il en résulte une surestimation de l'épaisseur, du contenu en fer des films qui ne permettent pas de quantifier de façon fiable les cinétiques de réduction cathodique réalisées dans nos conditions actuelles sur ce genre de systèmes.

## Références bibliographiques du Chapitre III :

### I. SPECTROSCOPIE D'ÉLECTRONS AUGER

- [Bar, 1988] J. A. Bardwell, B. MacDougall et M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **135**, p. 413 (1988).
- [Bar, 1990] K. Barla, D. Nicolas, R. Pantel, B. Vuillermoz, A. Straboni et Y. Caratini, *J. of Appl. Phys.* **A**, p. 49 (1989).
- [Ben, 1973] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **35**, p. 427 (1973).
- [Bou, 1994] S. Boudin, Mémoire de thèse « Etude analytique et électrochimique des films de passivation formés en milieu borate à la surface d'alliages inoxydables à base fer ou nickel – Influence de la teneur en chrome ». Université Paris VI. Déc. 1994.
- [Car, 1990] G. Carter, M. J. Nobes et I. V. Katardjiev, *Surf. Interface Anal.* **15**, p. 447 (1990).
- [Dav, 1976] L. E. Davis, N. C. Mc Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach et R.E Weber, « Handbook of Auger Electron Spectroscopy », Physical Electronics Division Inc., Perkin Elmer Corporation, Minnesota, USA (1976).
- [Ho, 1976] P. S. Ho et J. E. Lewis, *Surf. Sci.*, **55**, p.355 (1976).
- [Hof, 1976] S. Hofmann, *Applied Physics* **9**, p. 59 (1976).
- [Hof, 1981] S. Hofmann, *Analysis*, **9**, p.181 (1981).
- [Hof, 1984] S. Hofmann et J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.* **6**, p. 78 (1984).
- [Hof, 1990] S. Hofmann, dans «Practical Surface Analysis» vol. 1, 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. D. Briggs et M. P. Seah, Wiley, p. 185 (1990).
- [Hof, 1991] S. Hofmann, *Progress in Surface Science* **36**, p. 35 (1991).
- [Hof, 2001] S. Hofmann, *Thin Solid Films* **398-399**, p. 336 (2001).
- [Hun, 1984] C. P. Hunt , M. T. Anthony et M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6**, p. 92 (1984).
- [Kel, 1984] R. Kelly, *Springer Series in Chemical Physics* **35**, Chemistry and Physics of Solid Surfaces V, p. 159 (1984).
- [Kir, 1979-83] H. W. Kirschner et H. W. Etzkorn, *Applied Surface Science* **3**, p.251 (1979) et **14**, p.221 (1982-83).
- [Kov, 2003] J. Kovac, A. Zalar et B. Pracek, *Appl. Surf. Sci.* **207**, p.128 (2003) .
- [Leg, 1994] B. Legrand, C. Goux, C. Sennillou et J. C. Joud, « Modification of passive films », The institute of materials, Londres, p. 188 (1994).
- [Lid, 1992] J. Liday, S. Hofmann et R. Harman, *Vacuum* **43**, p. 331 (1992).
- [Lor, 1987] G. Lorang, M. Da Cunha Belo et J. P. Langeron, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, p. 1213 (1987).
- [Lor, 1992] G. Lorang, J. L. Xu et J. P. Langeron, *Surf. Interface Anal.* **19**, p. 60 (1992).
- [Lor, 1995] G. Lorang, J. P. Langeron et M. P. Seah, *ECASIA 1995*, Ed. H. J. Mathieu, B. Reihl et D. Briggs, **QA3**, p. 615 (1995).
- [Mal, 1986] J. B. Malherbe, S. Hofmann et J. M. Sanz, *Appl. Surface Sci.* **27**, p. 355 (1986).
- [Mit, 1981] D. F. Mitchell, *Applications of Surface Science* **9**, p. 131 (1981).
- [Ole, 1990] I. Olefjord, H. J. Mathieu et P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* **15**, p.147 (1990).
- [Pon, 1977] F. Pons, J. Le Héricy et J. P. Langeron, *Surf. Sci.* **69**, p. 54 et 565 (1977).
- [San, 1986] J. M. Sanz et S. Hofmann, *Surf. interface Anal.* **8**, p. 147 (1986).
- [Sea, 1979] M. P. Seah et W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, p. 2 (1979).
- [Sea, 1981] M. P. Seah, J. M. Sanz et S. Hofmann, *Thin Solid Films* **81**, p. 239 (1981).
- [Sea, 1984] M. P. Seah et C. P. Hunt, *Appl. Phys.* **56**, p. 2106 (1984).
- [Sea, 1990] M. P. Seah dans «Practical Surface Analysis» vol. 1, 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. D. Briggs et M. P. Seah, Wiley, chapitre V, p.201 (1990).
- [Sea, 1994] M. P. Seah, C. P. Hunt, I. S. Gilmore, N. J. Pugh, P. J. Cumpson, G. Lorang et J. P. Langeron, *NPL Report DMM (D)* **197**, National Physical Laboratory (1994).
- [Sea, 1996] M. P. Seah et I. S. Gilmore, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, p. 1401 (1996).

- [Seo, 1975] M. Seo, J. B. Lumsden et R. X. Staehle, Surf. Sci. **50**, p. 541 (1975).  
 [Seo, 1980] M. Seo et N. Sato, Corr. **36**, p. 334 (1980).  
 [Shi, 1973] R. Shimizu, M. Ono et K. Nakayama, Surf. Sci. **36**, p. 817 (1973).  
 [Shi, 1983] R. Shimizu, Jap. J. Appl. Phys. **22**, p. 1631 (1983).  
 [Tan, 1993] S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn, Surf. Interface Anal. **21**, p. 165 (1993).  
 [Tap, 1988] R. L. Tapping, R. D. Davidson, T. E. Jackman et J. A. Davies, Surf. Interface Anal. **11**, p. 44 (1988).  
 [Van, 1931] P. H. Van Cittert, Z. Physik, **69**, p.298 (1931).  
 [Vre, 1991] R. J. Vreeburg, O. L. J. Gijzeman et J. W. Geus, Surf. Sci. **245**, p. 111 (1991).  
 [Wit, 1980] T. N. Witberg, J. R. Hoenigman et W. E. Modeman, Appl. Surf. Sci. **4**, p. 431 (1980).

## II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

- [Aro, 2005] M. Aronniemi, J. Sainio et J. Lahtinen, Surf. Sci. **578**, p. 108 (2005).  
 [Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, Surf. Interface Anal. **30**, p. 154 (2000).  
 [Ber, 1991] M. C. Bernard, C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenuti, J. Leonardi et P. Blanchard, Electrochimica Acta, **36**, p. 743 (1991).  
 [Bou, 2004-2] M. Bouttemy, S. Réveillon, M. Bertoglio et G. Lorang, Eurocorr 2004, Sept 2004, Nice (France), EFC événement n°266, résumé **533**, session 6.  
 [Car, 1979] A. F. Carley et R. W. Joyner, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, **16**, p. 1 (1979).  
 [Den, 1994] H. den Daas, M. Passacantando, L. Lozzi, S. Santucci, P. Picozzi, Surf. Sci. **317**, p.295 (1994).  
 [Fel, 1986] L. C. Feldman et J. N. Mayer, « Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis ». North Holland (1986).  
 [Hus, 1971] R. J. Hussey et M. Cohen, Corr.Sci. **11**, p. 699 (1971).  
 [Kel, 2005] P. Keller et H. H. Strehblow, Corr. Sci. **46**, p. 1939 (2004).  
 [Lei, 1972] J. L. Leibenguth et M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **119**, p.987 (1972).  
 [Lan, 1989] J. P. Langeron, « Le Vide, Les Couches Minces », **249**, p. 479 (1989).  
 [Lor, 1995] G. Lorang, J. P. Langeron et M. P. Seah, Ecasia' 1995, QA 3, Ed. H. J. Mathieu, B. Reihl et D. Briggs.  
 [Lor, 1996] G. Lorang, Le Vide, **279**, p. 34 (1996).  
 [McI, 1977] N. S. MacIntyre et D. G. Zetaruk, Anal. Chem. **49**, p. 1521 (1977).  
 [Mat, 1996] Le Vide, **279**, p. 83 (1996).  
 [Pow, 1990] C. Powell et M. P. Seah, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, p. 735 (1990).  
 [Rep, 1991] M. Repoux, Thèse de Doctorat en Sciences et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, nov. 1991.  
 [Rep, 1992] M. Repoux, Surf. Interface Anal. **18**, p. 567 (1992).  
 [Sco, 1976] J. M. Scofield, J. Electron Spectrosc.Related Phenomena **8**, p. 129 (1976).  
 [Sav, 1978] A. Savitzky et M. J. E. Golay, Analytical Chemistry **50**, p. 1383 (1978).  
 [Sea, 1990-1] M. P. Seah dans «Practical Surface Analysis» vol. 1, 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. D. Briggs et M. P. Seah, Wiley, chapitre V, p.201 (1990).  
 [Sea, 1990-2] M. P. Seah et G. C. Smith, Surf. Interface Anal. **15**, p. 293 (1990).  
 [She, 1976] P. M. A. Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **72**, p. 1805 (1976).  
 [Shi, 1972] D. A. Shirley, Phys. Rev. **B5**, p. 4709 (1972).  
 [Tou, 1984] S. Tougaard et B. Jørgensen, Surf. Sci. **143**, p. 482 (1984).  
 [Tou, 1989] S. Tougaard et H. S. Hansen, Surf. Interface Anal. **14**, p. 730 (1989).  
 [Wag, 1979] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder et G. E. Muilenberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corporation (1979).

### III. QUANTIFICATION DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION CATHODIQUE

[Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, Surf. Interface Anal. **30**, p. 154 (2000).

[Bou, 1994] S. Boudin, C. Bombard, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, « Modification of Passive Films » n°12, Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, publié par la Fédération Européenne de Corrosion et l'Institut des Matériaux, p. 35 (1994).

[Obl, 2000] L. J. Oblonsky, M. P. Ryan et H. S. Isaacs, Corr.Sci, **42**, p. 229 (2000).

[Qaf, 2002] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, H. Takenouti, A. Srhidi et G. Mankowski, Electrochim. Acta **47**, p. 4339 (2002).

[Su, 1994] Y. Y. Su et M. Marek, J. Electrochem. Soc. **141**, p. 940 (1994).



# **CHAPITRE IV**

## **Résultats & Discussion**



### **I. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PRÉPARATION, DE TRANSFERT ET D'ANALYSE**

#### **I.1. PRÉPARATION**

##### **I.1.1. Films de passivation**

##### **I.1.2. Films oxydés sous faisceau d'électrons (ESO)**

#### **I.2. TRANSFERT**

##### **I.2.1. Dispositifs et protocoles existants**

##### **I.2.2. Mise au point d'un nouveau protocole de transfert**

#### **I.3. LIMITATIONS des MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES à L'ANALYSE DES FILMS PASSIFS**

##### **I.3.1. Stabilité sous UHV**

##### **I.3.2. Stabilité sous faisceau d'électrons**

##### **I.3.3. Stabilité sous faisceau d'ions**

### **II. ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr**

#### **II.1. LES FILMS OXYDÉS (natifs, ESO et passifs) FORMÉS sur le FER, le CHROME et le NICKEL**

##### **II.1.1. Films natifs sur le fer et le chrome**

##### **II.1.2. Films ESO (« Electron Stimulated Oxidation ») sur le fer, le chrome et le nickel**

##### **II.1.3. Films passifs sur le nickel et le fer**

#### **II.2. PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE des ALLIAGES Fe-Ni en MILIEU BORATE**

##### **II.2.1. Vieillessement des alliages Fe-Ni passivés**

###### **II.2.1.a. Profilométrie Auger**

###### **II.2.1.b. Profilométrie XPS**

###### **II.2.1.c. Réduction cathodique**

##### **II.2.2. Discussion sur les mécanismes**

#### **II.3. OXYDATION sous FAISCEAU D'ELECTRONS (ESO) et PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE en MILIEU BORATE des ALLIAGES Fe-Cr**

##### **II.3.1. Films natifs sur les alliages Fe-Cr**

##### **II.3.2. Films oxydés ESO sur les alliages Fe-Cr**

###### **II.3.2.a. Cinétiques d'oxydation**

###### **II.3.2.b. Analyse en profondeur des films ESO par spectroscopie Auger**

###### **II.3.2.c. Discussion**

### **II.3.3. Vieillessement des alliages Fe-Cr passivés**

II.3.3.a. Profilométrie Auger

II.3.3.b. Profilométrie XPS

II.3.3.c. Réduction cathodique

### **II.3.4. Discussion sur les mécanismes**

## **II.4. COMPARAISON des MÉCANISMES de PASSIVATION des ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr**

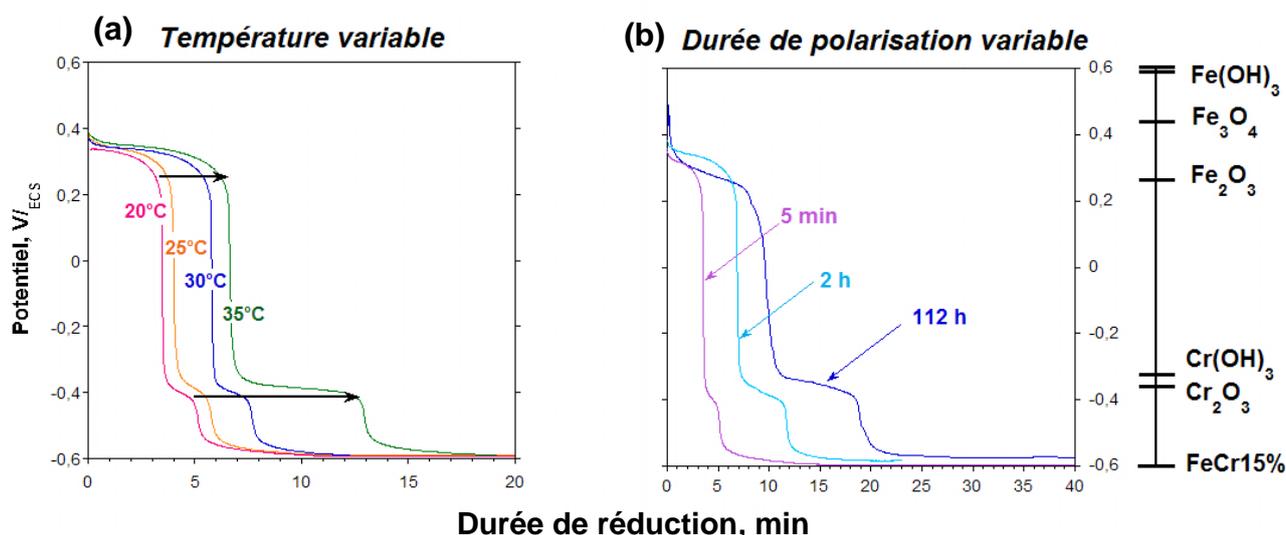
# I. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PRÉPARATION, DE TRANSFERT ET D'ANALYSE

La reproductibilité de l'élaboration des films, l'efficacité des procédures de rinçage, le transfert des échantillons sont autant de questions récurrentes qui méritent d'être approfondies. Nous allons essayer d'y répondre en présentant les protocoles de préparation, de rinçage et de transfert des échantillons, depuis la cellule électrochimique jusqu'à la chambre d'analyse sous ultravide, que nous avons développés dans ce travail. Enfin, nous signalerons les limitations dont il faut tenir compte lors de l'analyse en profondeur des films passifs par abrasion ionique.

## I.1. PRÉPARATION

### I.1.1. Films de passivation

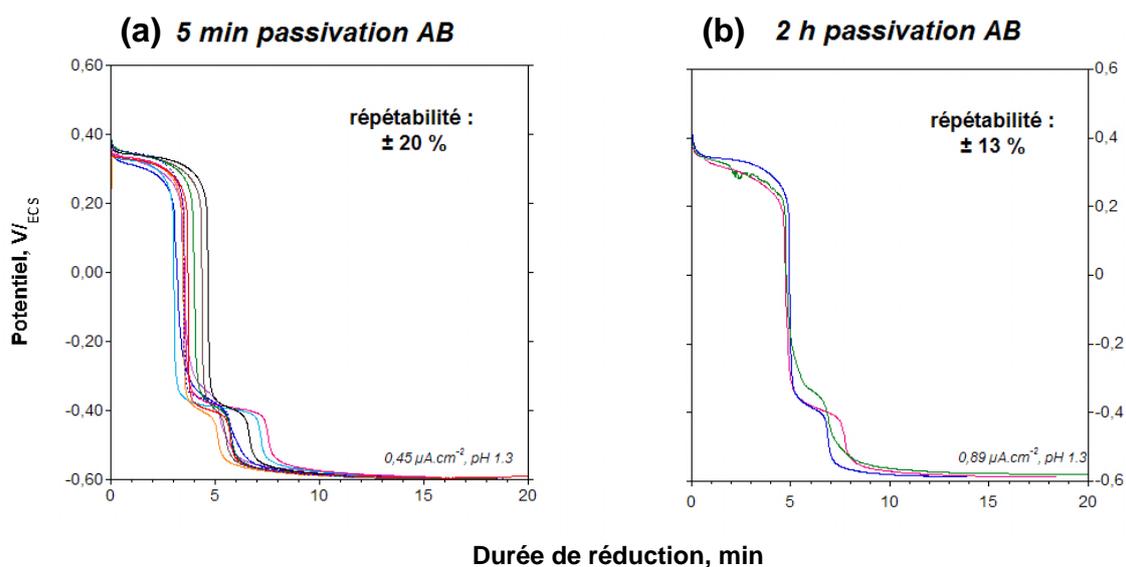
Nous avons mentionné la difficulté à réaliser une synthèse des connaissances actuelles sur les films de passivation en raison de la diversité des paramètres de passivation utilisés (milieu, potentiel, mode de croissance, température, durée de polarisation...) et des controverses que cela pouvait soulever. A ce propos, la reproductibilité de l'élaboration des films passifs constitue une priorité permettant d'accorder une certaine fiabilité aux analyses ultérieures. Elle est en premier lieu conditionnée par la procédure que nous avons optimisée dans le chapitre II (§ I.2.1) pour éliminer le film natif avant la passivation.



**Figure IV.1.** Cinétiques de réduction galvanostatique de l'alliage Fe-Cr15% passivé (0,3 V/ECS, milieu AB, a) 5 minutes à différentes températures ( $0,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pH = 1,3) et b) à divers stades du vieillissement ( $0,89 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pH = 1,3).

Particulièrement sensibles aux conditions d'élaboration des films comme la température ou la durée de polarisation (figure IV.1), les cinétiques de réduction galvanostatique vont être mises à contribution pour évaluer la répétitivité de l'élaboration des films passifs.

Dans ce but, nous avons multiplié les essais de passivation (23°C, milieu AB, 0,3 V/ECS) et les cinétiques de réduction de films identiques. Lors des préparations de courtes durées (5 min), la dispersion estimée sur la durée totale des cinétiques avoisine  $\pm 20\%$  : la reproductibilité est donc médiocre mais pas désastreuse si on considère qu'il s'agit de films minces précurseurs en cours de croissance (figure IV.2a). Pour des films passivés plus longtemps (2 heures), elle s'améliore et atteint  $\pm 13\%$  (figure IV.2b), soit environ  $\pm 1-2$  couches atomiques pour ces films qui en comptent 10 à 20. Bien entendu, des tests réalisés dans des conditions plus proches de l'état (pseudo-) stationnaire (quelques centaines d'heures) auraient été plus significatifs mais n'ont pu être terminés à temps.

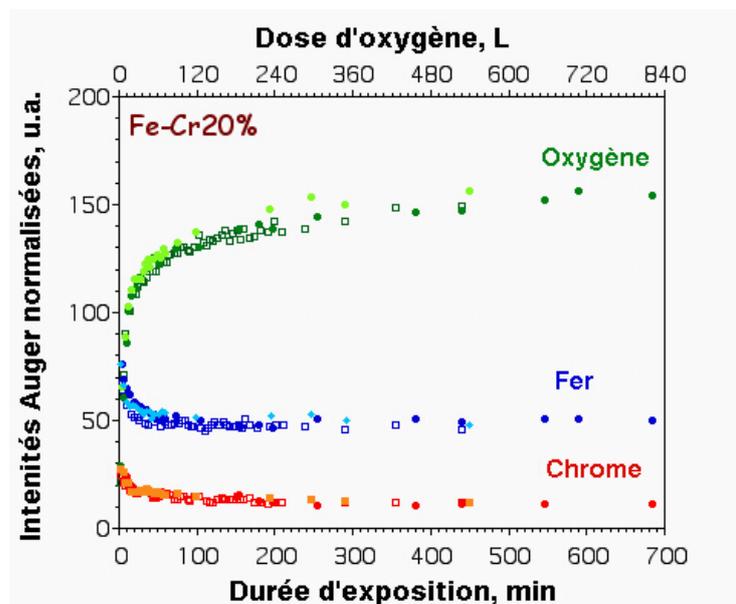


**Figure IV.2.** Répétitivité des cinétiques de réduction galvanostatique de films formés sur un alliage Fe-Cr15% passivé, a) 5 min et b) 2 h (0,3 V/ECS, milieu AB et  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

### I.1.2. Films oxydés sous faisceau d'électrons (ESO)

L'élaboration des films ESO (« Electron Stimulated Oxidation ») est mieux maîtrisée que celle des films passifs puisqu'il ne s'agit que de s'assurer de la constance de l'intensité du faisceau d'électrons ( $\Phi_e$ ) et de celle de la pression d'oxygène en faisant abstraction des autres complications liées aux opérations de transfert et de mise sous vide.

Toutefois, l'introduction d'oxygène dans un bâti d'analyse sous ultraviolet n'est pas anodine car elle cause une diminution de l'émissivité du filament du canon à électrons et de l'intensité des spectres Auger. Les perturbations apportées, surtout au début de cinétique, sont évaluées en mesurant l'amplitude du fond continu des spectres Auger acquis en mode direct (chapitre III, § I.1). La correction des intensités Auger est réalisée en relation avec la dérive constatée. Plusieurs cinétiques d'oxydation ainsi corrigées ont été superposées de façon à illustrer qualitativement la répétitivité du processus d'élaboration des films ESO (figure IV.3).



**Figure IV.3.** Cinétiques d'oxydation de l'alliage Fe-Cr20% (conditions standard :  $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa,  $\Phi_e = 82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

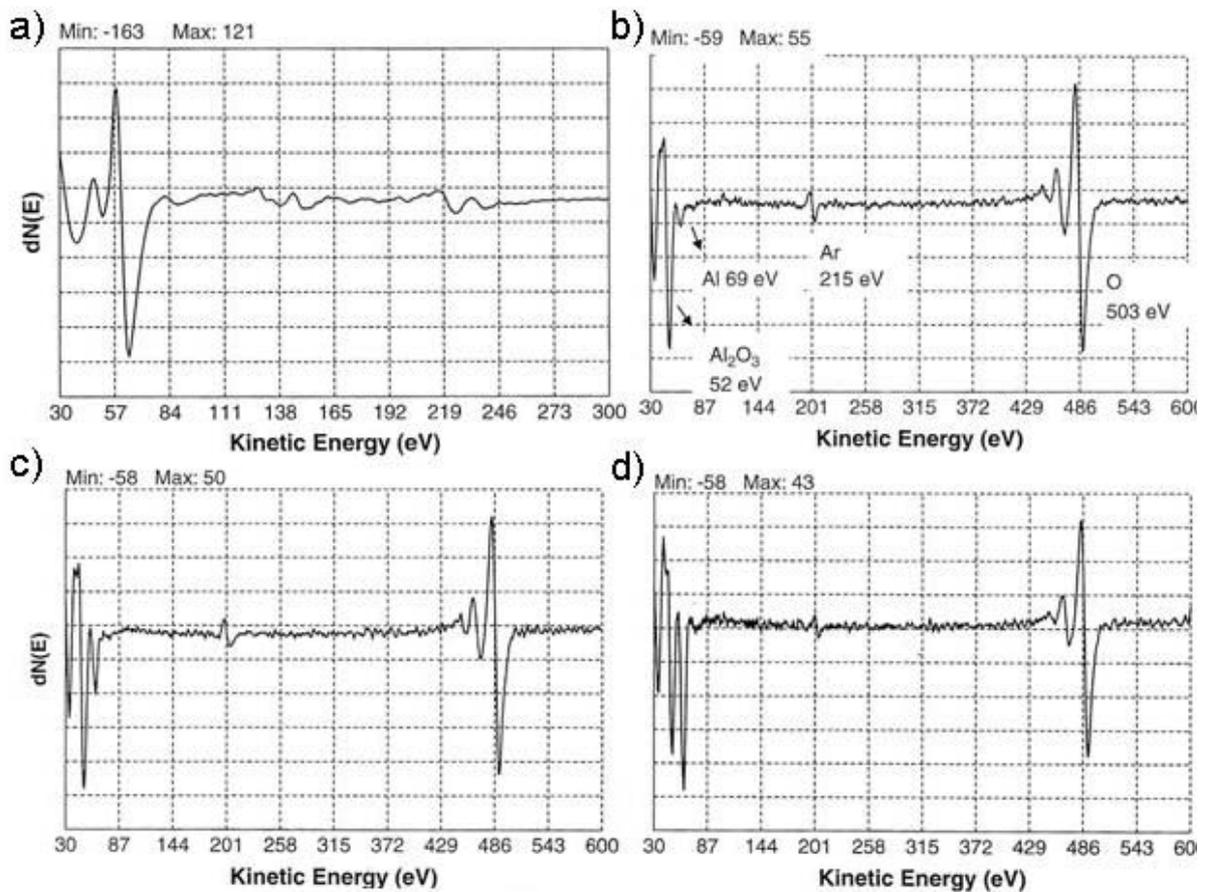
## I.2. TRANSFERT

### I.2.1. Dispositifs et protocoles existants

Le transfert de l'échantillon passivé, depuis la cellule électrochimique vers le bâti d'analyse Auger-XPS, impose la rupture du contrôle potentiostatique et une modification de l'environnement dans lequel évolue le film superficiel. Le transfert à l'air est soupçonné altérer la composition d'extrême surface par l'adsorption de contaminants (carbone) [Ren, 2002], en provoquant une post-oxydation (oxygène de l'air, humidité ambiante) [Lov, 1993 ; Ren, 2002] ou encore en occasionnant la déshydratation du film [Hau, 1986].

Différents auteurs [Tjo, 1985 ; Gra, 1993 ; Mau, 1996] se sont penchés sur la question de la stabilité à l'air des films de passivation. Les études menées sur le fer et sur le chrome

concluent à une stabilité des films de passivation passés à l'air contrairement à ceux édifiés sur les alliages Fe-Cr riches en chrome [Bar, 1991]. D'après Maurice et Coll. [Mau, 1996], les films jeunes, plus hydratés et hydroxylés que les films vieillis, seraient plus sensibles à un processus de déshydratation progressive. Nous verrons aussi que les films d'oxydes natifs formés sur ces alliages continuent à s'oxyder lentement pendant leur exposition à l'air (§ II.1.1 de ce même chapitre).



**Figure IV.4.** Spectres Auger (a) d'une surface d'Al préalablement nettoyée par bombardement d'ions puis (b) exposée à l'air ou maintenue (c) sous  $N_2$  (3 ppm  $O_2$  résiduels) ou (d) sous Ar de haute pureté (0,3 ppm  $O_2$  résiduel) d'après Reniers et Coll. [Ren, 2002].

Bien évidemment, l'emploi de techniques d'analyses in situ permet d'éviter ces inconvénients (spectroscopie d'absorption de rayons X [Dav, 1993] méthodes électrochimiques conventionnelles [Str, 1988], spectroscopie Raman [Str, 1988]...) mais ne peuvent prétendre à une résolution en profondeur comparable à celle des méthodes spectroscopiques ex situ (AES, XPS, ISS, RBS...).

Divers protocoles ont été proposés afin d'essayer de préserver la composition originale du film pendant son transfert vers la chambre UHV. Le dispositif le plus souvent mis en œuvre utilise une enceinte attenante au bâti d'analyse, qui peut être fixe [Hau, 1985 ; Lum, 1986 ; Ren, 2002] ou mobile [Abe, 1996], dans laquelle sont pratiqués les traitements électrochimiques ou thermiques demandés. L'échantillon est ensuite sorti de la solution et transféré sous atmosphère inerte (Ar [Lum, 1986] ou N<sub>2</sub> [Ren, 2002]) ou simplement mis sous vide par un système de pompage permettant une descente rapide en pression [Abe, 1996]. L'efficacité de ce type de dispositif reste limitée car la teneur en oxygène présente dans l'atmosphère inerte ou raréfiée n'est jamais négligeable. Rappelons que la présence d'1 ppm d'O<sub>2</sub> se traduit par approximativement l'adsorption d'une monocouche en 1 ms [Lov, 1993] ce qui relativise l'efficacité présumée des boîtes à gants. Les résultats de Lumsden et Coll. [Lum, 1986] montrent que la surface passivée d'un alliage 304 (30 min, H<sub>2</sub>O) maintenue 10 min dans une atmosphère contenant seulement 1 ppm d'O<sub>2</sub> est autant modifiée que si elle avait séjourné 10 min à l'air. L'étude menée par Reniers et Coll. [Ren, 2002] sur l'aluminium propre, avec le suivi des transitions Al-LVVox (52 eV) et Al-LVV-met (69 eV), fait état lors du transfert sous argon ultra pur (0,3 ppm O<sub>2</sub>) d'une pollution en oxygène importante mais toutefois moindre qu'après un passage à l'air (figure IV.4).

Bien entendu, il est préconisé d'utiliser un système de purification des gaz dans ce genre d'opérations [Hau, 1986]. Malgré cela, *la pollution paraît inévitable* et un échantillon de fer plongé dans une eau saturée en Ar purifié se recouvre quand même d'un film de 1 à 2 monocouches d'oxyde [Hau, 1986].

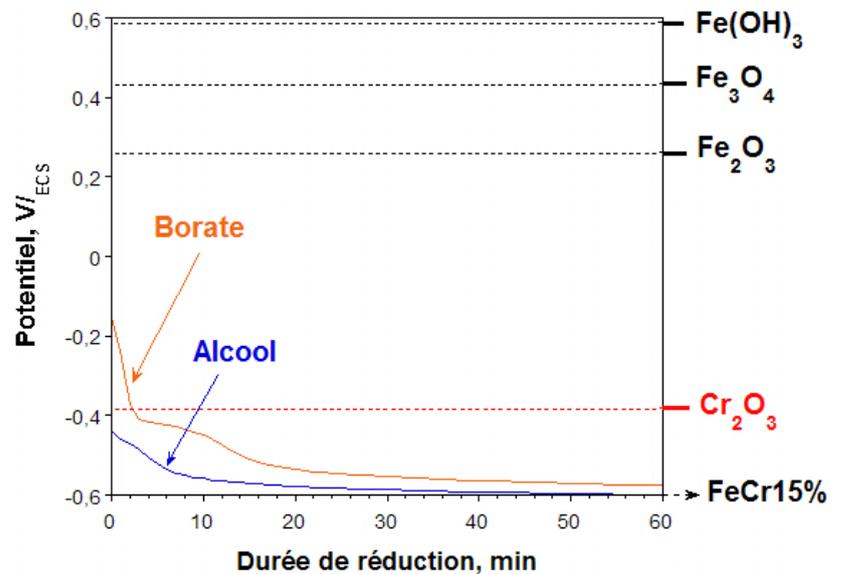
Une autre méthode, envisagée par Love et Coll. [Lov, 1993] préconise de figer l'état de surface en utilisant un liquide cryogénique (par exemple N<sub>2</sub>). Les échantillons pourraient ainsi être conservés durant 20 minutes à l'abri de l'air.

### **I.2.2. Mise au point d'un nouveau protocole de transfert**

Concrètement, les différents protocoles répertoriés ci-dessus restent coûteux, pas simples à mettre en œuvre et d'une efficacité réduite. Nous avons donc cherché à développer un mode opératoire qui permettrait de minimiser les changements de compositions apportés par le transfert sans avoir recours à un dispositif spécialement dédié à l'analyse des films passifs.

Après la passivation, l'échantillon est maintenu en circuit ouvert dans son environnement puis rapidement transféré dans un récipient de petite taille ( $\sim 20 \text{ cm}^3$ ) immergé dans la cuve à électrolyte. Une fois sorti de la cellule de passivation, un rinçage abondant est pratiqué par une solution diluée au 1/10 de l'électrolyte de passivation puis par de l'éthanol absolu. Se pose alors la question - à laquelle nous ne savons pas répondre - de savoir si le rinçage préconisé élimine des composés solubles du film ou si, au contraire, il provoque la précipitation de composés de l'électrolyte étrangers au film. A ce propos, nous avons vérifié qu'il est préférable de stocker - le moins longtemps possible - l'échantillon dans une solution d'éthanol anhydre plutôt que dans le milieu borate AB qui conduit à une réoxydation spontanée plus rapide des échantillons nettoyés (figure IV.5).

**Figure IV.5.** Courbes de réduction galvanostatique réalisées après maintien d'une heure dans une solution de borate ou d'alcool d'un échantillon nettoyé électrochimiquement (Fe-Cr15%,  $-1,5 \text{ V}/E_{CS}$ , 300 s).



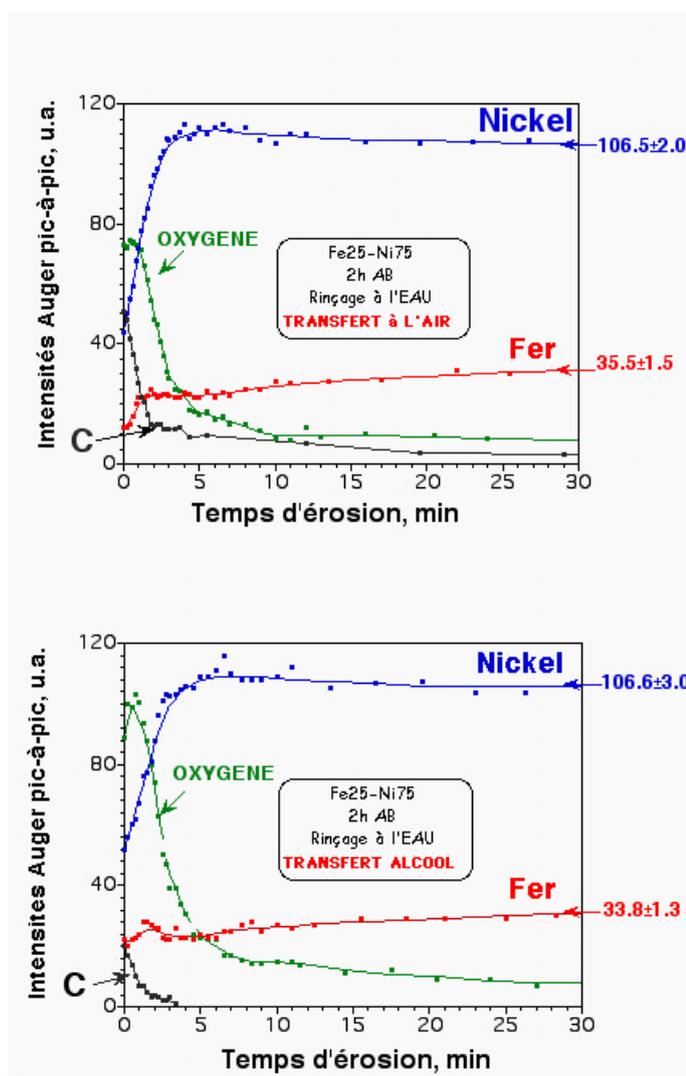
$0,89 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pH 1.3

Le montage sur le porte-échantillons s'effectue dans un bain d'éthanol, milieu dans lequel les constituants du film et du porte-échantillons sont insolubles. La surface à analyser est ensuite recouverte, in situ le bain d'alcool, d'un film de polypropylène qui maintient un voile d'alcool protecteur lors du passage à l'air de l'échantillon vers l'enceinte d'analyse [Bas, 2000]. La mise sous vide et le transfert dans la chambre d'analyse ( $10^{-6} \text{ Pa}$ ) s'effectuent ensuite le plus rapidement possible, généralement en moins de 3 minutes. Ce protocole permet d'améliorer la qualité des profils d'analyse en profondeur en réduisant les importantes pollutions superficielles en carbone qui atténuent les signaux du film des échantillons séchés et transférés à l'air (figure IV.6).

**Figure IV.6.** Profils Auger réalisés sur un alliage Fe-Ni75% passivé 2 heures en milieu AB puis

(a) rincé à l'eau et transféré à l'air,

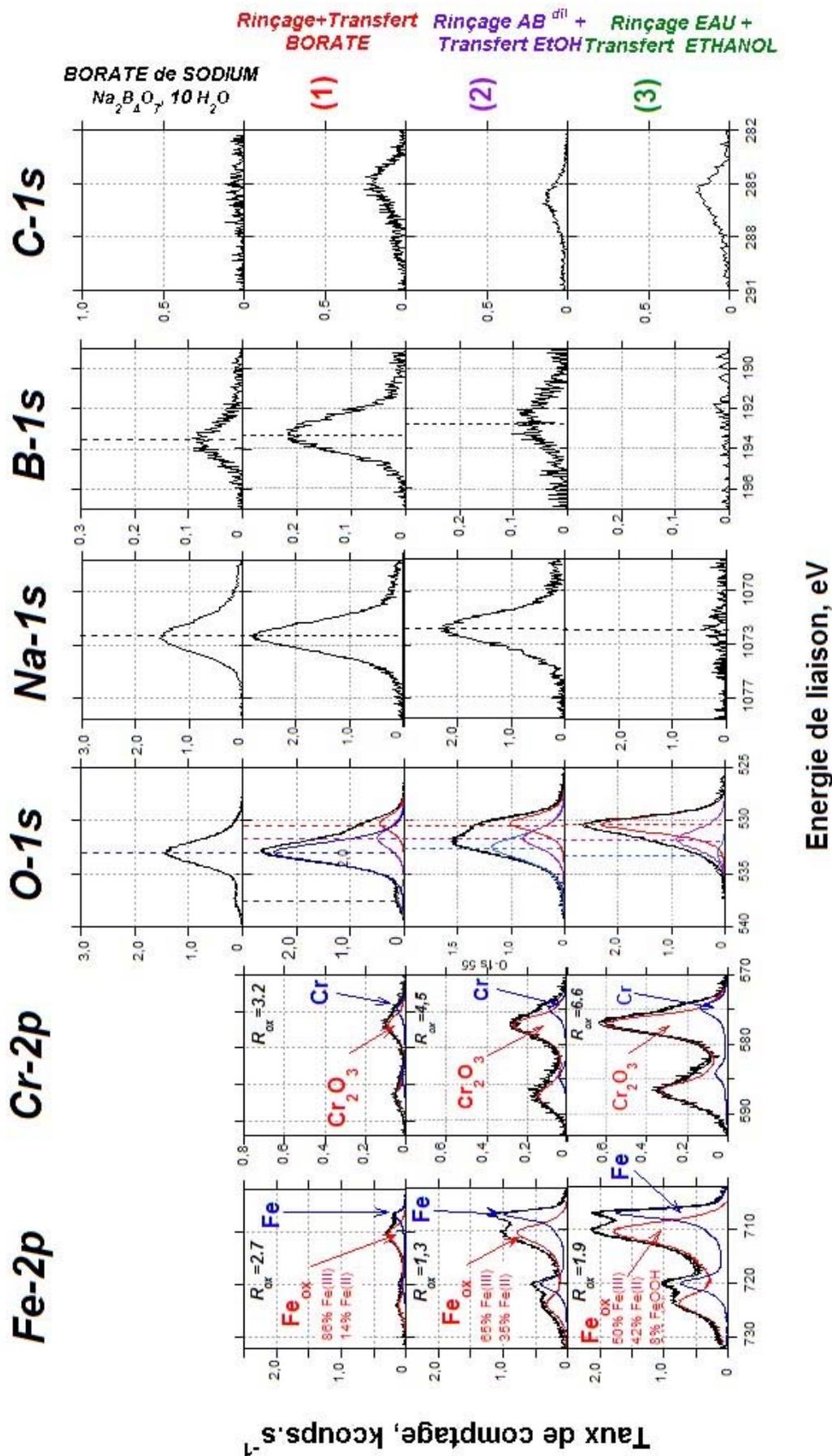
(b) rincé à l'eau et transféré dans l'éthanol.



Les conditions standard de transfert (mode de rinçage, type de solution de transport) ont ensuite été modifiées de façon à minimiser la réoxydation de la surface des échantillons. Pour cela, les échantillons sont préalablement nettoyés par réduction potentiostatique de 5 minutes à  $-1,5 \text{ V/ECS}$  (chapitre II, §1.2.1). L'efficacité des protocoles utilisés est testée en mesurant les rapports  $R_{\text{OX}} = (\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{met}} \text{ et } \text{Cr}_{\text{OX}}/\text{Cr}_{\text{met}})$  des aires des pics XPS obtenus après le transfert des échantillons (figure IV.7).

Trois types de protocoles ont été testés :

- **1** : rinçage avec la solution de borate AB de pH = 9,2 (R : AB), transfert en milieu borate (T : AB)
- **2** : rinçage au borate dilué au  $10^{\text{ème}}$  (R : AB<sup>d</sup>), transfert dans l'alcool (T : Alc)
- **3** : rinçage à l'eau (R : H<sub>2</sub>O), transfert dans l'alcool (T : Alc)



**Figure IV.7.** Spectres XPS du Fe, Cr, O, Na et B de la surface de l'échantillon Fe-Cr10% nettoyé électrochimiquement puis transféré selon le protocole (a) **1** (R : AB puis T : EtOH) et (b) **2** (R : AB<sup>d</sup> puis t : EtOH) et (c) **3** (R : H<sub>2</sub>O puis T : EtOH).

L'alliage Fe-Cr10% débarrassé de son film natif est transféré selon chacun de ces modes opératoires puis analysé par XPS (figure IV.7).

Le rapport  $R_{\text{CrOx}}$  (3,2) le plus faible est obtenu en pratiquant le protocole 1 (R : AB, T : AB). La morphologie du pic O-1s est dans ce cas identique à celle de l'étalon borate,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Les pics de sodium et de bore prédominent par rapport à ceux du fer et du chrome de l'échantillon qui se trouvent fortement atténués par rapport à ceux des protocoles 2 et 3 : *le film oxydé de l'alliage est recouvert d'une couche de borate*.

Pour éliminer efficacement le sodium et le bore, il faut utiliser le protocole 3 et rincer l'échantillon à l'eau ultra-pure. Ce traitement favorise par contre une *post-oxydation* de la surface ( $R_{\text{CrOx}}$  le plus élevé) et la *présence d'oxy-hydroxyde de fer* (8%) est alors mise en évidence en extrême surface du film oxydé.

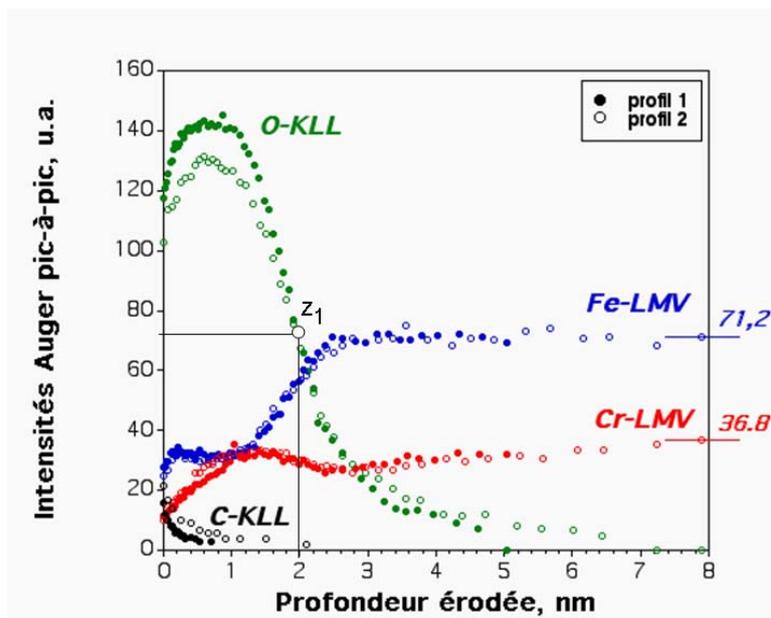
Ces composés hydroxydés disparaissent lorsque le rinçage est réalisé avec une solution de borate diluée (protocole 2 R : AB<sup>d</sup>, T : Alc), ce qui semble mettre en cause l'opération de rinçage à l'eau du protocole 3. En conséquence, la contribution des ions  $\text{OH}^-$  à 531,4 eV au pic O-1s ne serait pas due aux oxy-hydroxydes de fer mais, comme nous le verrons plus loin, à des ions  $\text{OH}^-$  associés aux ions  $\text{Na}^+$  provenant du borate (figure IV.35a).

Il s'agit là d'un point important car cette étape de rinçage à l'eau et la présence d'hydroxydes superficiels vont souvent de pair dans la littérature [Tjo, 1982 ; Mis, 1988 ; Hop, 1994 ; Mau, 1996 ; Kel, 2004].

Nous avons finalement décidé de retenir le **protocole 2** pour s'abstenir de la présence d'oxy-hydroxyde en surface externe des films et maintenir l'oxydation du substrat au niveau le plus bas. Par contre, le film conserve des *traces de sodium et de bore* qui vont compliquer l'interprétation des spectres O-1s.

Le suivi scrupuleux de ces protocoles a permis progressivement d'améliorer la qualité de l'élaboration des échantillons passivés et la reproductibilité des résultats analytiques. A titre d'exemple, des analyses en profondeur ont été réalisées sur deux échantillons d'un alliage Fe-Cr30% passivés de façon identique (112 h, 0,3 V/ECS, milieu AB) (figure IV.8). Ces profils se différencient seulement par le degré de pollution superficielle en carbone (et probablement en sodium non indiquée ici) qui occasionne un « remplissage » en oxygène du film différent d'un profil à l'autre. Par contre, les profils du chrome et du fer se ressemblent comme l'épaisseur des films repérée ici par leurs interfaces virtuelles situées à  $Z_1 \sim 2,0$  nm.

**Figure IV.8.** Reproductibilité de l'élaboration : analyse en profondeur de deux films passifs préparés à l'identique (Fe-Cr30%, 0,3 V/ECS, 112 h, milieu AB).



Ces résultats paraissent encourageants quand on se rappelle que la reproductibilité des profils obtenus dépend aussi des conditions d'analyse et d'érosion et, en particulier, de la stabilité des sources d'électrons et d'ions. Signalons à ce propos que la régulation de l'intensité des courants ioniques s'avère nettement moins performante que celle des courants électroniques avec des dérives pouvant atteindre  $\pm 5\%$  ( $85 \pm 5$  nA) sur la durée d'une expérimentation d'environ 12 heures. Cette dérive affecte la vitesse d'érosion et bien évidemment les mesures d'épaisseur des films qui ne peuvent donc pas être évaluées à mieux de 15 % en incluant la dispersion liée à l'élaboration des films.

### I.3. LIMITATIONS des MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES à L'ANALYSE DES FILMS PASSIFS

#### I.3.1. Stabilité sous UHV

La nécessité de travailler sous vide poussé pour pratiquer des analyses par spectroscopies électroniques a soulevé dès le début de ces études le problème d'une éventuelle déshydratation [Lum, 1986] ou de restructuration des couches externes des films passifs [Bur, 1986]. Fort heureusement, cette déshydratation serait lente et n'exclurait pas la caractérisation XPS des composés hydroxylés qui seraient stabilisés par liaison hydrogène [Lum, 1986 ; Oud, 2002] et la possibilité d'acquérir les spectres étalons de ces composés hydratés élaborés par voie électrochimique (FeOOH, NiOOH, Ni(OH)<sub>2</sub> ou Cr(OH)<sub>3</sub>...) [Bas, 2000 ; Kel, 2004].

### **I.3.2. Stabilité sous faisceau d'électrons**

Nous avons constaté au chapitre II (§ I.2.2) que l'application d'un faisceau intense d'électrons occasionne toujours des modifications compositionnelles à la surface de l'échantillon analysé dont l'ampleur dépend de la dose reçue, de la pression et de la nature des gaz résiduels. Il est donc recommandé de travailler en employant des densités de courant d'émission modérées compatibles avec un bon rapport signal sur bruit pour l'analyse et en maintenant surtout un vide poussé ( $\sim 10^{-8}$  Pa) pour minimiser les effets indésirables (cristallisation, déshydratation, oxydation sous faisceau...).

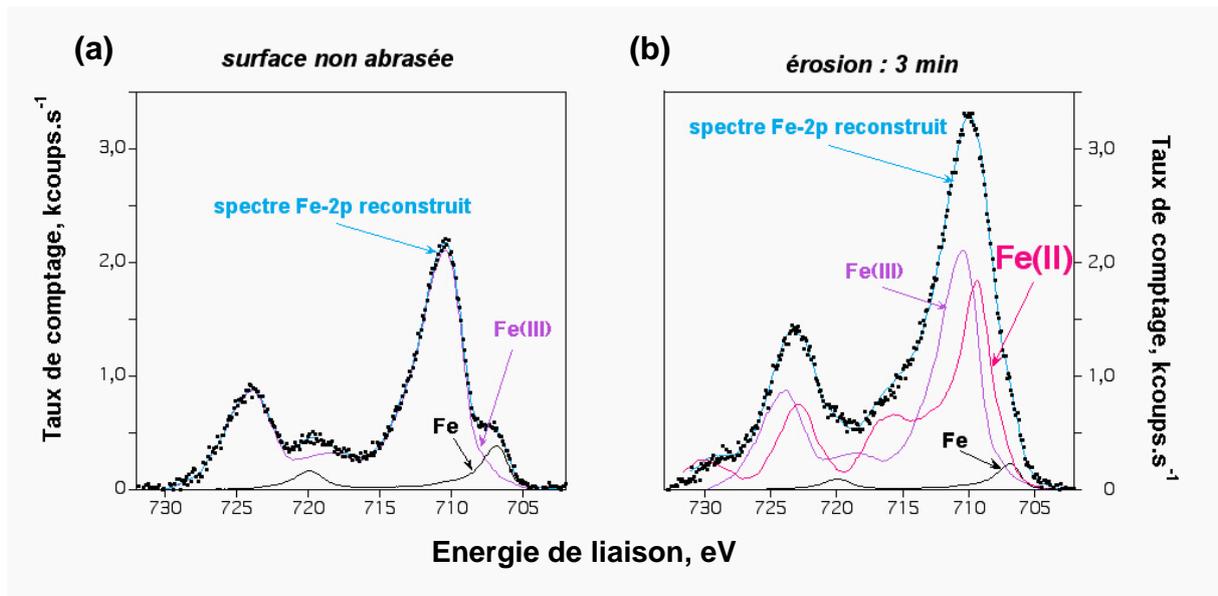
### **I.3.3. Stabilité sous faisceau d'ions**

L'irradiation de la surface par un faisceau d'ions peut être à l'origine de modifications de la composition de surface mais également de volume (mobilité atomique accélérée, précipitation, redissolution, amorphisation) des échantillons [Ser, 1981]). Comme nous l'avons évoqué au chapitre III, l'impact des ions avec les atomes de surface provoque le recul en cascade de certains d'entre eux (knock-on effect), la création ou la redistribution de défauts, voire l'implantation d'ions [Car, 1992]. Il s'opère donc une redistribution atomique de surface qui s'étend sur une certaine profondeur  $Z^*$  [Lit, 1980] ou encore une redéposition des espèces pulvérisées [Zal, 1988]. Il en résulte une détérioration de la résolution en profondeur dont nous avons déjà parlé à propos du modèle SLS de Sanz et Hofmann [San, 1986].

Plus néfastes pour l'interprétation des analyses sont les modifications apportées par les processus de pulvérisation préférentielle. Nous avons signalé au chapitre III qu'ils étaient inexistantes dans les alliages métalliques étudiés. Par contre, dans les composés chimiques et les oxydes en particulier, la pulvérisation sélective d'atomes d'oxygène est fréquente [Hof, 1983; Mal, 1986 ; Mit, 1990 ; Vie, 1994]. Ce processus s'apparente à une réduction partielle de la phase oxydée. Ainsi, dans les oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$ ) et de nickel ( $\text{NiO}$ ), la perte en oxygène s'élève, dans certaines conditions d'abrasion ionique, à environ 5% et 6-7% respectivement [Mit, 1990]. Elle peut même aller jusqu'à la réduction complète des oxydes en métal [Kel, 1989].

Dans les films des alliages Fe-Cr étudiés, il suffit de comparer les spectres Fe-2p acquis avant et pendant l'abrasion pour être convaincu de la réalité de cet effet (figure IV.9). En l'absence de pulvérisation, le pic Fe-2p est reconstruit à l'aide des deux composantes : Fe(III) due à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et Fe-met (figure IV.9a). Par contre, après 3 min d'érosion ( $\sim 0,15$  nm),

l'émergence d'une composante de Fe(II) en proportion élevée ne peut s'expliquer que par la réduction partielle du Fe(III) en Fe(II) (figure IV.9b) [Bru, 1976]. En effet, l'érosion de moins d'une couche du film s'avère insuffisante pour « déterrer » ce composé s'il n'est pas initialement présent près de la surface. Apparemment, seule l'extrême surface se trouve perturbée par le bombardement d'ions, conformément aux résultats de Malherbe et Coll. [Mal, 1986]. En conséquence, l'analyse quantitative par XPS des mélanges d'oxydes de fer sous bombardement d'ions ne pourra pas être mise en œuvre dans ce travail.



**Figure IV.9.** Spectres XPS Fe-2p de l'alliage Fe-Cr20% passivé (2 h, milieu AB): a) avant abrasion et b) après une séquence de décapage de 3 min (~ 0,15 nm).

A contrario, l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reste inaltéré sous bombardement d'ions (perte ~1% [Mit, 1990]) ce que confirment les spectres Cr-2p dans les films oxydés dont la morphologie (énergie, FWHM) s'apparente à celle du spectre du matériau étalon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure IV.37).

Dans le cas des alliages Fe-Ni passivés, une décomposition de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en NiO sous bombardement d'ions est exclue comme le prouvera l'analyse en profondeur de certains films constitués du seul composé de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (figures IV.16 et 19). Par contre, nous ne pouvons pas véritablement nous prononcer sur la stabilité sous faisceau d'ions des composés oxy-hydroxydés de Fe, Ni et Cr.

En conclusion, si on excepte le cas important des oxydes de fer, les analyses en profondeur faisant intervenir NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être considérées comme représentatives des constituants originaux des films.

### ***Résumé***

#### ***Répétitivité de l'élaboration :***

Les cinétiques de réduction cathodique ont été utilisées pour tester la répétitivité de l'élaboration des films passifs : les films vieillis, plus stables, sont plus reproductibles ( $\pm 13\%$ ).

#### ***Optimisation des conditions de transfert :***

Le mode de rinçage et la procédure de transfert ont été optimisés en analysant par XPS la réoxydation d'échantillons initialement propres. Le rinçage des surfaces passivées le plus approprié est réalisé par une solution diluée de solution AB : l'introduction d'oxyhydroxyde en surface externe des films causée par un rinçage à l'eau est évitée, la réoxydation du substrat est la plus faible enregistrée mais le film conserve des traces de sodium et de bore apportées par l'électrolyte. L'éthanol anhydre protège efficacement des environnements oxydants et de la pollution superficielle en carbone habituellement causés par les rinçages à l'eau et les transferts à l'air des échantillons.

#### ***Limitations analytiques :***

Les analyses AES sous fortes densités de courant et mauvais vide sont à proscrire en raison de l'**adsorption sous faisceau des gaz résiduels** qui modifient la composition de surface des échantillons et détériore la résolution des profils d'analyse en profondeur. Sous faisceau d'ions, outre la dégradation de la résolution en profondeur, l'effet le plus néfaste a trait à la **pulvérisation préférentielle** de l'oxygène dans les oxydes. Elle se traduit dans les films passifs des alliages Fe-(Ni ou Cr) par une **réduction des oxydes de fer trivalent** en fer bivalent dont le mélange devient difficilement quantifiable. Par contre, la représentativité des analyses en profondeur avec NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme intervenants n'a pas lieu d'être mise en cause.

## II. ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

### II.1. LES FILMS OXYDÉS (natifs, ESO et passifs) FORMÉS sur le FER, le CHROME et le NICKEL

#### II.1.1. Films natifs sur le fer et le chrome

Les matériaux sont complètement décapés par bombardement d'ions sur une large surface ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) puis transférés dans la chambre d'introduction où ils sont exposés à la pression atmosphérique du laboratoire pendant 10 minutes (ou plus), remis sous vide et analysés par AES. Les échantillons se recouvrent ainsi d'un film d'oxyde natif peu pollué en carbone (figure IV.10). La quantification de l'analyse en profondeur réalisée selon le formalisme de Seah puis par le modèle SLS (chapitre III) permet de pratiquer une mesure de l'épaisseur et du contenu des films. Rappelons que la fiabilité de cette approche a été confrontée par le passé – et validées à  $\pm 10 \%$  près – à des dosages par analyse nucléaire de l'oxygène de films d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Ole, 1990] et de film passifs [Lor, 1992].

Nous avons regroupé dans le tableau IV.1 les intensités des spectres de référence et celles déduites des simulations des profils AES réalisées sur le fer, le chrome ou le nickel.

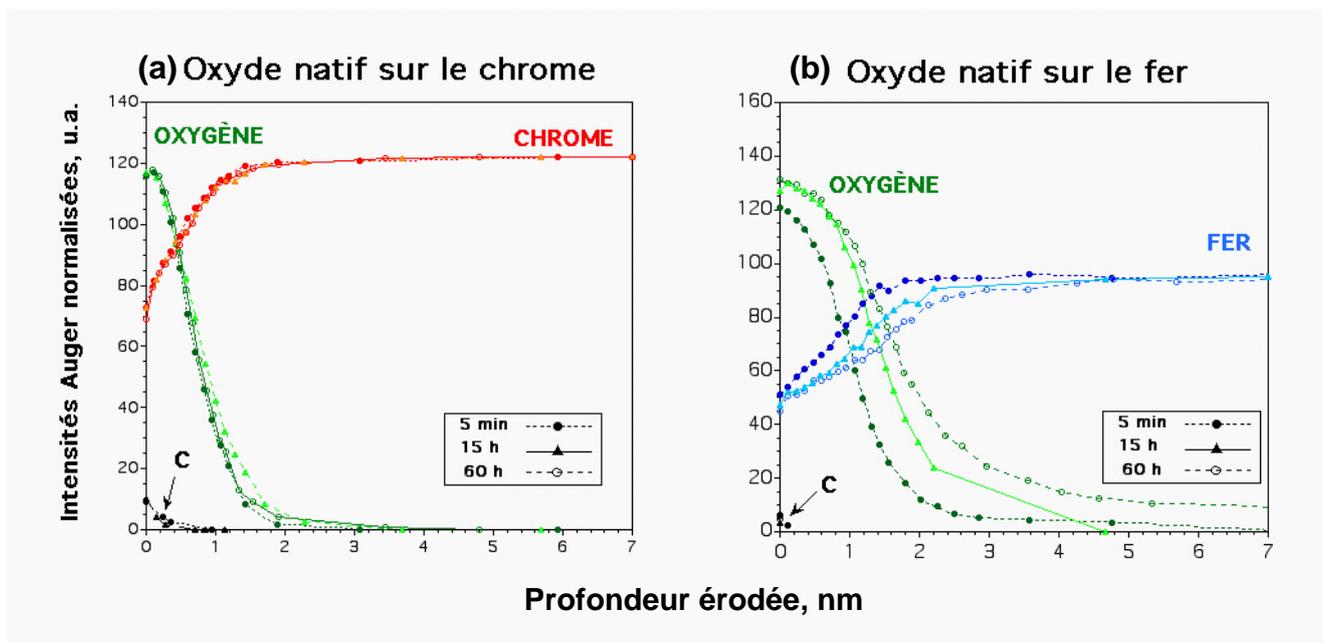
	$I_{\text{O}}^0$	$I_{\text{Mox}}^0$	$I_{\text{Mmet}}^0$	<b>R</b>
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>130 ± 3</i>	<i>48 ± 2</i>	<i>100</i>	<i>0,400 ± 0,024</i>
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>142 ± 4</i>	<i>45 ± 2</i>	<i>100</i>	<i>0,387 ± 0,026</i>
Oxydes Natifs Fe	146 ± 3	46 ± 1	—	0,371 ± 0,015
Oxydation sous Faisceau Fe	140 ± 3	45 ± 1	—	0,393 ± 0,016
<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>174 ± 5</i>	<i>72 ± 3</i>	<i>126,2 ± 2,5</i>	<i>0,311 ± 0,040</i>
Oxydes Natifs Cr	175 ± 5	74 ± 3	—	0,298 ± 0,040
Oxydation sous Faisceau Cr	177 ± 5	72 ± 2	—	0,305 ± 0,036
<b>NiO</b>	<i>137,5 ± 4,0</i>	<i>52,5 ± 3,0</i>	<i>128,0 ± 2,5</i>	<i>0,551 ± 0,052</i>
Oxydation sous Faisceau Ni	135 ± 3	51,5 ± 2,0	—	0,566 ± 0,040

**Tableau IV.1.** Intensités de référence dans les oxydes étalons  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Lor, 1987],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  et intensités déduites des simulations réalisées selon le formalisme de Seah dans des oxydes natifs et films ESO formés sur le fer, le chrome et le nickel ( $R = (I_{\text{Mmet}}^0 - I_{\text{Mox}}^0) / I_{\text{O}}^0$ ).

Les mesures d'intensités Auger dans les oxydes étalons et celles déduites de la simulation de profils Auger dans des films natifs ou ESO semblent cohérentes (tableau IV.1). Cela permet même, dans le cas du fer, d'assimiler le film oxydé à une couche uniforme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , comme nous l'avons supposé dans notre hypothèse simplificatrice de départ, avec des rapports R mesurés plus proches de celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Les films natifs formés sur le fer après 10 minutes passées à l'air possèdent une épaisseur de  $1,3 \pm 0,1$  nm ( $6,1 \pm 0,6$  couches sur trois essais) bien supérieure à celle du film édifié dans les mêmes conditions sur le chrome ( $0,9 \pm 0,2$  nm ou  $4,2 \pm 0,8$  couches sur quatre essais). Un maintien plus long des échantillons à l'air (jusqu'à 15 et 60 heures) provoque un épaissement conséquent du film natif sur le fer ( $1,7$  et  $1,9 \pm 0,2$  nm) pratiquement inexistant sur le chrome (figure IV.10).

Des résultats récents [Gro, 2005] relatifs à l'oxydation du fer à la température ambiante inclinent pour une loi de croissance logarithmique directe déduite du modèle cinétique de Eley et Wilkinson [Ele, 1960]. Ce modèle privilégie après l'étape d'adsorption un mécanisme d'échange de place entre paires fer/oxygène suivi d'un mécanisme de croissance sous champ électrique. Les mesures d'épaisseurs sont réalisées grâce au logiciel QUASES de S. Tougaard (2000) qui exploite les variations de traînée inélastique des pics XPS en fonction de l'épaisseur du dépôt d'oxyde [Gro, 2004].



**Figure IV.10.** Profils Auger des films natifs formés a) sur le chrome et b) le fer après différentes expositions à l'air.

Ces résultats succincts obtenus sur le fer ne permettent pas d'accréditer un modèle de croissance plutôt qu'un autre. Ils se limitent à mettre en évidence un épaissement des films d'oxyde de fer à l'air plus rapide que celui des films d'oxyde de chrome qui, dans une option de mécanisme de croissance sous champ électrique, traduit une mobilité des cations Fe (dans les oxydes de fer) bien supérieure à celle de leurs homologues Cr (dans l'oxyde de chrome) déjà mentionnée dans la littérature.

### **II.1.2. Films ESO (« Electron Stimulated Oxidation ») sur le fer, le chrome et le nickel**

Nos résultats concernant les oxydations sous faisceau des métaux purs sont là aussi incomplets mais cependant révélateurs des différences de comportement déjà observées dans les films natifs et qui se manifesteront dans les films passifs.

La mesure des épaisseurs des films d'oxyde ESO et leur évolution dans le temps sur le nickel pur ( $5 \pm 1$  et  $6 \pm 1$  couches après respectivement 19 heures et 65 heures d'exposition dans nos conditions standards) met en évidence une croissance très faible de ces films sur ce métal. La croissance des films formés sur le chrome ( $10 \pm 1$  couche après 66 heures) serait intermédiaire entre celles sur le nickel et celle sur le fer ( $4, 9$  et  $15 \pm 1$  couches après 2, 19 et 112 heures d'oxydation). Ces résultats nous incitent à proposer la classification suivante en fonction de la nature du substrat entre les vitesses de croissance de ces films ESO :  $Fe > Cr \gg Ni$ .

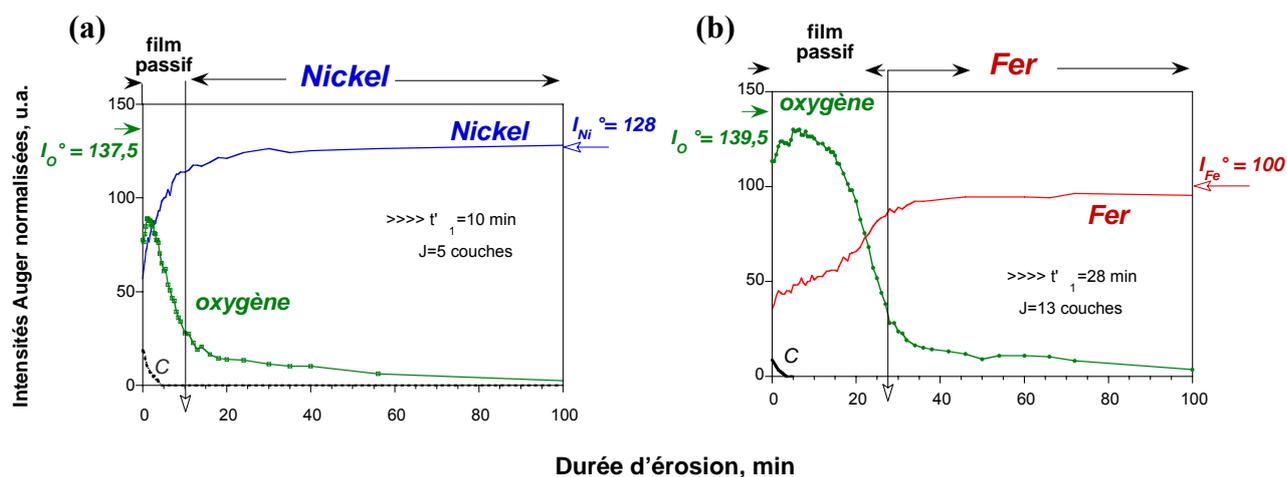
### **II.1.3. Films passifs sur le nickel et le fer**

L'épaisseur des films formés sur le nickel (2 h, 0,2 V/ECS, milieu AB) (figure IV.11a) est faible et voisine de  $5 \pm 1$  couches en équivalent NiO ( $1,1 \pm 0,2$  nm). Elle n'est guère modifiée après 112 heures de passivation ( $4 \pm 1$  couches). La croissance des films passifs paraît donc pratiquement nulle. Sur le fer, l'épaisseur des films passifs atteint des valeurs plus importantes de  $13 \pm 1$  couches atomiques en équivalent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2,8 \pm 0,2$  nm) obtenue après 2 heures de passivation (figure IV.11b).

Nous verrons que ces épaisseurs sont du même ordre que celles mesurées sur les alliages Ni-Fe et Fe-Cr respectivement.

Pour expliquer ces comportements très différents du nickel et du fer passivés il faut prendre en compte plusieurs facteurs comme la plus grande oxydabilité du fer [Bru, 1979 ; Ole, 1982] qui permet l'établissement de liaisons plus fortes avec l'oxygène (-133,9 kJ/mol pour Fe-O et -117,2 kJ/mol pour Ni-O [Oud, 2002]). Dans ces conditions, le « film

primaire », s'il se formait par échange de place par les anions  $O^{2-}$  chimisorbés et les atomes métalliques du substrat [Ele, 1960], paraît être déjà plus épais sur le fer (et probablement sur le chrome) que sur le nickel. Ensuite, la croissance du film évoluerait selon un processus de type Cabrera-Mott [Cab, 1948] en fonction de la mobilité ionique respective des cations considérés [All, 1989] qui, d'après ce que nous avons déjà observé dans les oxydes natifs et dans les films ESO, serait plus élevée dans le cas des cations fer que dans celui des cations Ni. Néanmoins, cette interprétation n'est pas suffisante et il faut, dans le cas du nickel, envisager la possibilité d'une dissolution partielle lente des composés du nickel en milieu tampon borate en raison de la faible mais non négligeable solubilité de NiO et Ni(OH)<sub>2</sub> (pH = 9,2 :  $1,0 \cdot 10^{-6}$  g/L pour NiO et Ni(OH)<sub>2</sub> contre  $4,8 \cdot 10^{-29}$  g/L pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $1,7 \cdot 10^{-23}$  g/L pour l'oxyde de fer hydraté) (chapitre I, tableau I.2).

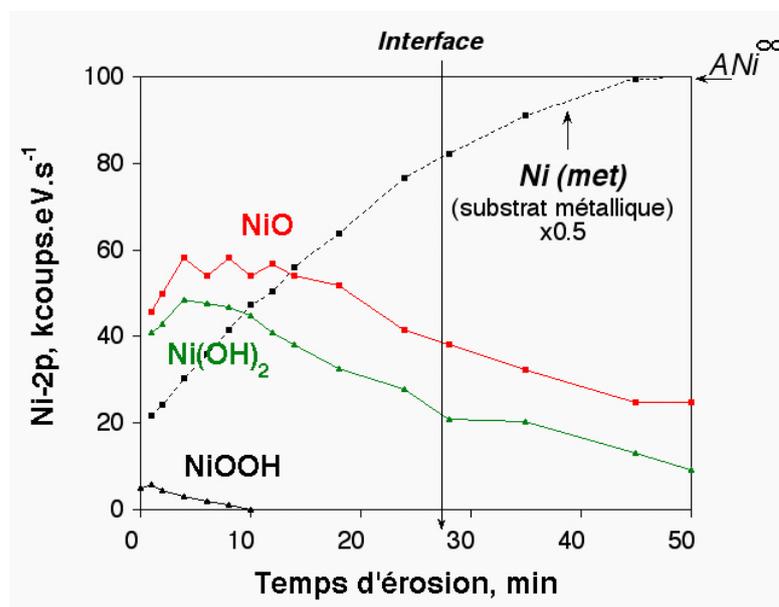


**Figure IV.11.** Profils Auger des films passifs formés (2 h, 0,2 V/ECS, AB) sur a) le nickel, b) le fer.

Concernant la composition et le vieillissement des films formés sur le nickel et le fer, les résultats ont été pour l'essentiel acquis par XPS. Dans nos conditions de passivation (0,2 V/ECS, milieu AB) et de transfert (protocole 2), les résultats des analyses XPS pratiquées sur du nickel passivé 2 heures montrent que les espèces Ni(OH)<sub>2</sub> et de NiO forment un mélange en proportions quasiment constantes sur toute l'épaisseur du film, lequel serait recouvert en extrême surface par de faibles quantités de NiOOH (figure IV.12). Ces résultats diffèrent de ceux de la littérature qui propose, lorsque le potentiel appliqué n'excède pas

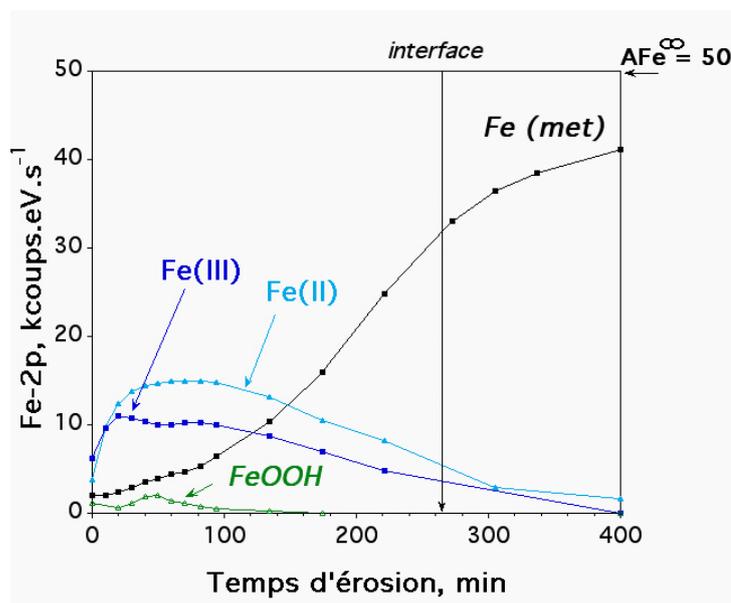
0,4 V/ECS, une structure bi-couche Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO//Ni pour décrire la composition des films passifs formés sur le nickel [Tjo, 1984 ; Hop, 1989 ; Mau, 1993].

**Figure IV.12.** Profils XPS du nickel passivé 2 heures (0,2 V/ECS, milieu AB).



Sur le fer passivé 2 heures, FeOOH détecté en extrême surface recouvre un mélange d'oxydes de fer trivalent et bivalent (figure IV.13) avec une certaine prépondérance de Fe(III) dans les couches externes du film puis de Fe(II) en profondeur, schéma communément admis dans la littérature [Seo, 1977; Bar, 1988]. Comme nous venons de l'évoquer avec le fer pur passivé, la réduction partielle de Fe(III) en Fe(II) sous bombardement d'ions ne nous permet pas de quantifier ces mélanges.

**Figure IV.13.** Profils XPS du fer passivé 2 heures (0,2 V/ECS, milieu AB).



Les courbes de réduction cathodique du nickel pratiquées à  $\text{pH} = 3$  mettent en évidence un plateau stable de potentiel à  $-0,25 \text{ V}/\text{ECS}$ , attribuable à NiO ou  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  d'après l'annexe 1 (figure IV.19b). En fait, nous verrons à propos de la passivation des alliages Fe-Ni que ce plateau n'est réellement imputable qu'à NiO, oxyde identifié par XPS dans les couches internes de ces films (figure IV.16). La diminution progressive du potentiel en début de réduction suggère qu'il s'agit de composés facilement réductibles comme NiOOH et surtout  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  qui, contrairement aux potentiels calculés en annexe, se trouveraient réduits aux environs de  $0,2 \text{ V}/\text{ECS}$  avec les oxydes de fer (figure IV.19b). NiO plus difficile à réduire que  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  s'avère stable sur le nickel pur passivé dans ces conditions de pH. La succession de ces différents paliers de potentiel paraît valider un modèle bicouche  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}/\text{Ni}$  pour les films passifs formés sur le nickel [Hop, 1989] que les profils XPS réalisés dans ce travail réfutent complètement (figure IV.14). Par contre, nos résultats s'interpréteraient mieux si une réduction préférentielle de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  s'opérait aux dépens de NiO.

Dans le cas du fer passivé, les courbes de réduction ( $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $\text{pH} = 3$ ) n'indiquent pas de paliers de potentiels mais plutôt des étapes de décroissance du potentiel plus ou moins rapides traduisant la réduction de composés peu stables dans les films précurseurs (figure IV.19). Aucune réduction cathodique n'a été réalisée sur du chrome pur. Par contre, le palier de potentiel extrêmement long situé vers  $-0,38 \text{ V}/\text{ECS}$  sur les courbes réalisées sur les alliages Fe-Cr passivés (figure IV.40) peut être attribué à la réduction de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{Cr}^{3+}$  (annexe 1). Il prouve le caractère résolument protecteur de cet oxyde et confirme le comportement très différent du fer et du chrome à ce sujet.

## **II.2. PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE des ALLIAGES Fe-Ni en MILIEU BORATE**

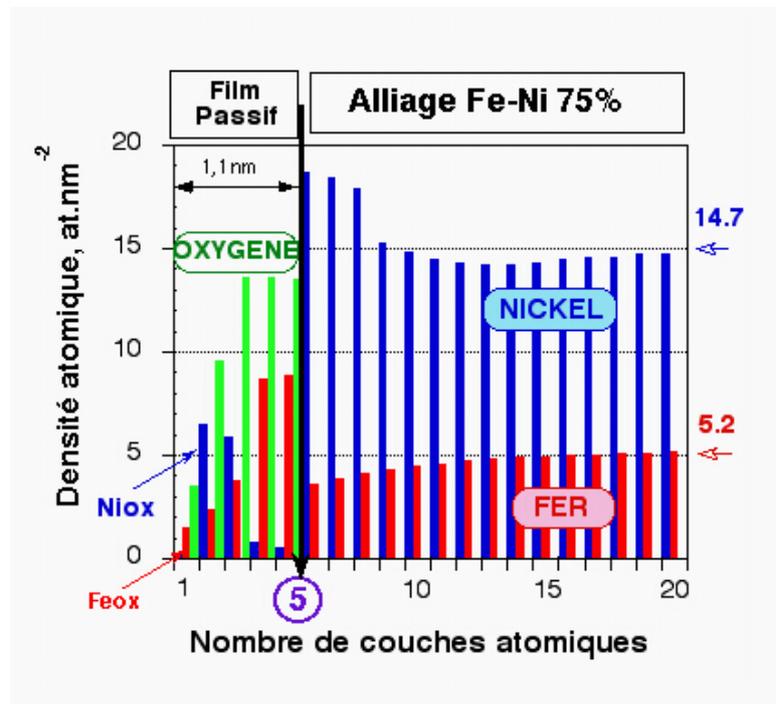
### **II.2.1. Vieillessement des alliages Fe-Ni passivés**

Nous allons ici faire la synthèse de résultats antérieurs [Bas, 2000] avec ceux plus récemment obtenus sur le vieillissement sous potentiel des alliages Fe-Ni que nous avons présentés aux congrès ELSPEC 2004 [Bou, 2004-1] et EUROCORR 2004 [Bou, 2004-2].

### II.2.1.a. Profilométrie Auger

Les films passifs formés sur les alliages Fe-Ni passivés à 0,2 V/ECS en milieu AB contiennent d'importants gradients de concentration qui traversent l'épaisseur des films avec une partie externe riche en « nickel oxydé » (Niox) et des couches internes majoritairement composées de « fer oxydé » (Feox). Sous les films, on observe une déplétion en fer étendue sur environ 2 nm, compensée par un enrichissement en nickel concomitant. De tels gradients de concentration dans l'alliage sous le film sont typiquement observés lorsque s'opère initialement, comme par voie gazeuse, un rapide processus d'oxydation préférentielle, en l'occurrence celle du fer [Ole, 1982]. Ces gradients s'observent dans toute la série d'alliages étudiés et ne sont que peu ou pas modifiés à ce pH par les lents processus diffusionnels intervenant pendant le vieillissement des films (figure IV.14) [Bas, 2000].

**Figure IV.14.** Profils de concentration dans l'alliage Fe-Ni75% passivé durant 2 h en milieu borate à 0,2V/ECS [Bas, 2000].

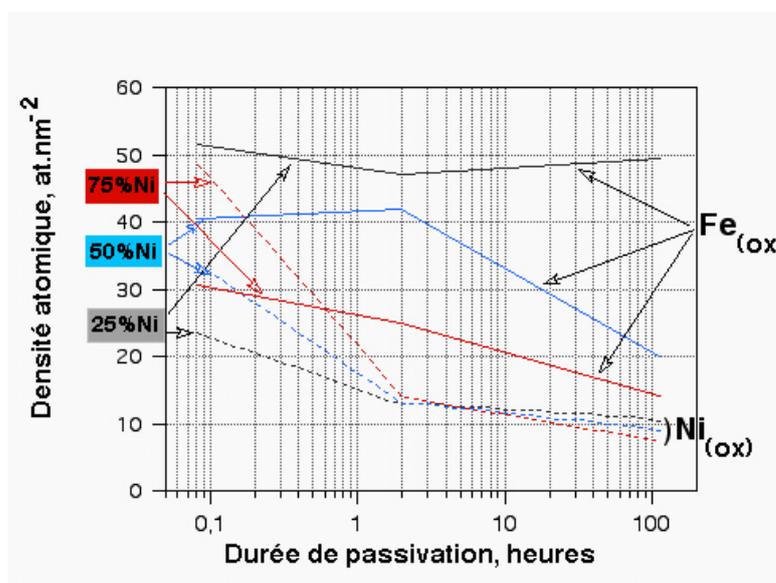


La comptabilisation des densités atomiques en Feox et Niox dans toutes les couches oxydées du film donne alors accès au contenu des films. On enregistre ainsi pendant le vieillissement sous potentiel une diminution des teneurs en nickel et un amincissement des films de 9-10 à 5-6 monocouches entre 5 minutes et une centaine d'heures de polarisation (figure IV.15). Les teneurs en Feox évoluent pour leur part beaucoup moins.

Comme dans le cas du nickel pur, ces résultats peuvent être expliqués par une dissolution préférentielle du nickel dans l'électrolyte AB à ce pH. Le passage en solution de 3-4 monocouches équivalentes de Ni(OH)<sub>2</sub> (~ 0,05 µg) n'a cependant pas pu être mis en évidence

par dosage du nickel dans les solutions par spectroscopie d'émission plasma ICP (limite de détection  $\sim 1\mu\text{g/L}$ ).

**Figure IV.15.** Bilans atomiques dans les films passifs formés sur les alliages Fe-Ni en fonction de la composition de l'alliage et de la durée de passivation [Bas, 2000].



### II.2.1.b. Profilométrie XPS

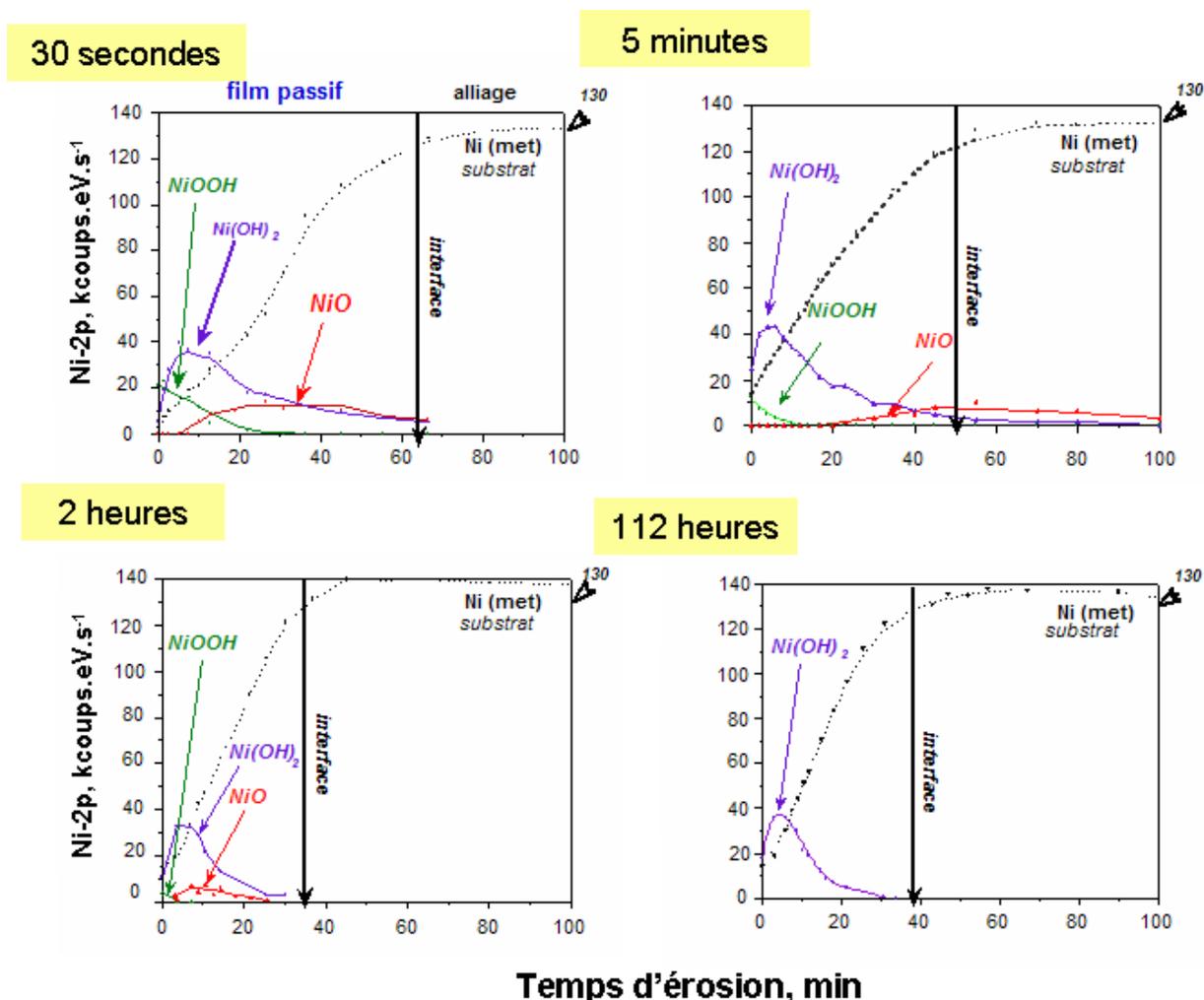
Après le retrait du fond continu, les spectres 2p du fer et du nickel sont ajustés à l'aide de combinaisons linéaires de spectres étalons (chapitre II, § II.3.1). Les profils XPS obtenus confirment la distribution élémentaire déjà présentée par AES (figure IV.14).

Le nickel en tant que Ni(OH)<sub>2</sub> apparaît majoritaire dans les couches externes du film. Il est recouvert de traces d'oxy-hydroxydes trivalents NiOOH et FeOOH en extrême surface (figure IV.16). Le fer à l'état trivalent est mélangé à Ni(OH)<sub>2</sub> dans les couches externes. Plus profondément, on le retrouve sous forme d'un mélange Fe(III)-Fe(II) avec des proportions croissantes en Fe(II) en allant vers l'interface film/alliage où de faibles quantités de NiO peuvent aussi être décelées dans certains films (Fe-Ni50 et 75% passivés 5 minutes et 2 heures).

Les profils XPS du nickel obtenus après 30 secondes, 5 minutes, 2 heures et 112 heures de polarisation (figure IV.16) permettent d'émettre plusieurs remarques à propos de l'effet du vieillissement sur la composition des films passifs :

- (1) Ni(OH)<sub>2</sub>, localisé en partie externe du film, est le composé le plus abondant des composés du nickel ;
- (2) Les oxy-hydroxydes superficiels de degré d'oxydation III – NiOOH – réputés instables au potentiel étudié (0,2 V/ECS) [Bar, 1995] disparaissent au cours du vieillissement ;

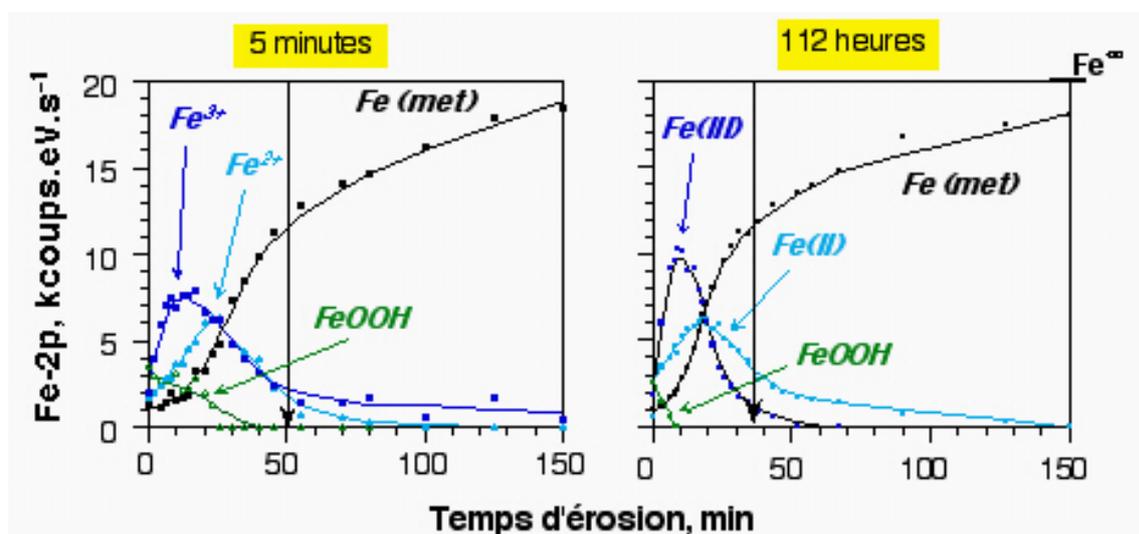
- (3) NiO en partie interne du film subit la même évolution ;
- (4) L'épaisseur des films diminue conformément aux résultats obtenus par profilométrie AES.



**Figure IV.16.** Profils Ni-2p des films passifs formés sur l'alliage Fe-Ni75% à 0,2 V/ECs en milieu AB à différents stades de son vieillissement sous potentiel.

L'examen des profils de Fe-2p confirme la disposition sous les oxy-hydroxydes de nickel superficiels (et FeOOH) des espèces oxydées Fe(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mélangées à  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en partie externe puis, en partie interne, des espèces oxydées Fe(II) mélangées à NiO (figure IV.17). L'effet du vieillissement se manifeste par une diminution conséquente des teneurs en FeOOH des couches superficielles. Nous ne présenterons pas de profils XPS concernant des alliages moins concentrés en nickel que l'alliage Fe-Ni75% qui n'apportent pas d'informations supplémentaires aux précédentes sinon que les films formés sur l'alliage Fe-Ni25% sont exclusivement constitués de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (et NiOOH) et exempts de NiO à toutes les étapes du

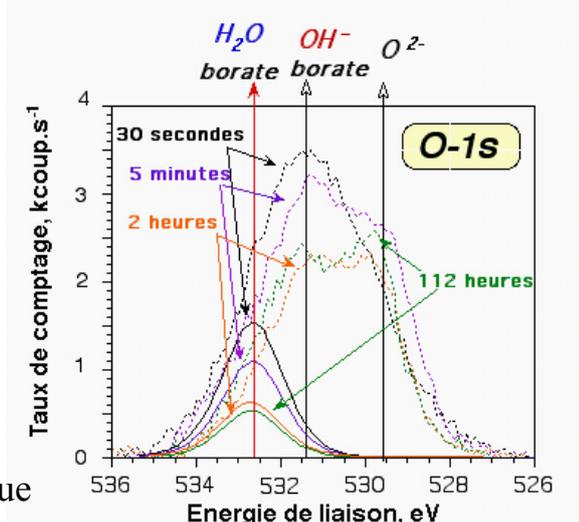
vieillessement. Cette information est d'importance puisqu'elle prouve que l'abrasion ionique n'occasionne pas la réduction ou la décomposition des hydroxydes de nickel en NiO.



**Figure IV.17.** Profils Fe-2p réalisés sur l'alliage Fe-Ni75% passivé à 0,2V/ECS en milieu AB pendant 5 min et 112 h.

Concernant les spectres O-1s, rappelons que l'oxygène des ions borates peut interférer à la fois avec la composante de l'eau d'insertion (532,5 eV) et avec celle des ions hydroxydes liés au nickel, au fer ou au sodium (531,5 eV). Néanmoins, la diminution simultanée des deux composantes « H<sub>2</sub>O et OH<sup>-</sup> » (figure IV.18) est à rapprocher (1) de la baisse de celles de Ni(OH)<sub>2</sub> et FeOOH et (2) de la disparition de NiOOH (figure IV.16) observées au cours du vieillissement des films. Elle illustre une déshydratation et déshydroxylation progressive des couches externes du film pendant le vieillissement. Inversement, la composante « oxyde » majoritaire témoigne de la mise en place d'un film vieilli plus oxydé et probablement plus résistant.

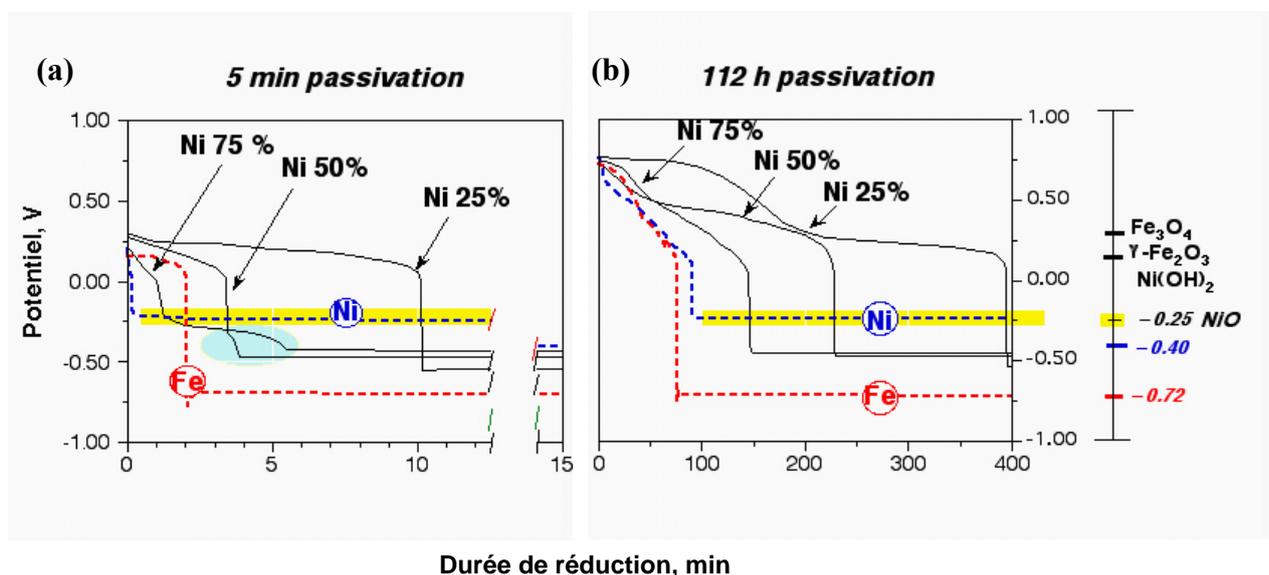
**Figure IV.18.** Spectres O-1s acquis – sans abrasion ionique – à différents stades du vieillissement des films passifs sur les alliages Fe-Ni75%.



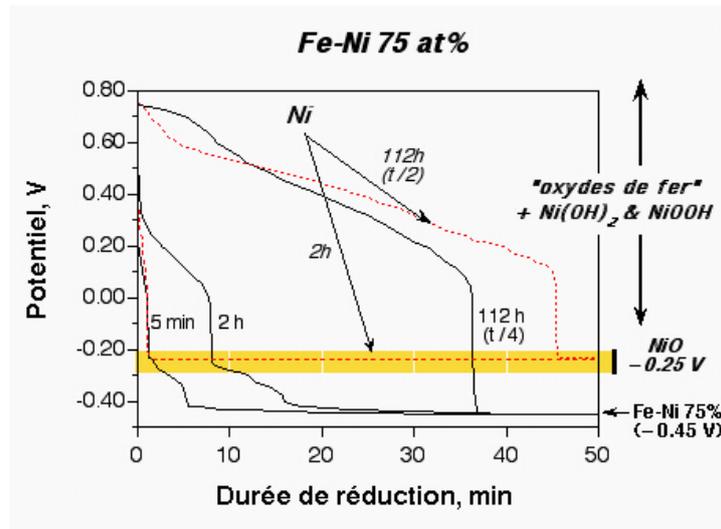
### II.2.1.c. Réduction cathodique

Les cinétiques de réduction-dissolution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) des films passifs formés après 5 minutes et 112 heures de polarisation sont regroupées dans la figure IV.19. Aux potentiels positifs, le premier palier est attribué globalement à la réduction combinée des composés hydroxylés du nickel, localisés en partie externe et peu stables, et des oxydes de fer (chapitre II, § II.1.2 et annexe 1). La longueur de ce palier est d'autant plus importante que la teneur en fer des alliages, et donc en oxydes de fer des films, est élevée (figure IV.19). Le second plateau s'apparente ici plutôt à une marche de potentiel ( $\sim -0,25$  à  $-0,4 \text{ V}/\text{ECS}$ ) et concerne la réduction du composé NiO. Il n'est observé (1) qu'aux temps courts de passivation et (2) seulement dans les alliages les plus concentrés en nickel (figures IV.16 et IV.19). Sa longueur modique va de pair avec les faibles quantités de NiO détectées dans ces films contrairement à celles observées dans les films passifs formés sur le nickel pur (figure IV.19b).

L'accroissement de la durée des cinétiques de réduction (figures IV.19 et 20) n'est absolument pas représentative de l'évolution de l'épaisseur des films avec la durée du traitement de passivation puisque celle-ci diminue (figure IV.15) : elle traduit surtout une meilleure résistance des films vieilliss en milieu acide.



**Figure IV.19.** Courbes de réduction galvanostatique ( $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $\text{pH} = 3$ ) des films passifs formés sur les alliages Fe-Ni 25, 50 et 75 at.% après a) 5 min et b) 112 h de passivation ( $0,2 \text{ V}/\text{ECS}$ , milieu AB).



**Figure IV.20 :** Courbes de réduction galvanotatique ( $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $\text{pH} = 3$ ) des films formés sur l'alliage Fe-Ni75% pour différentes durées de vieillissement [Bas, 2000].

## II.2.2. Discussion sur les mécanismes

L'ensemble des résultats obtenus va permettre de proposer un schéma réactionnel rendant compte des modifications de composition observées pendant le vieillissement des films et d'essayer de déterminer l'étape limitante du mécanisme global de croissance.

Les analyses en profondeur (AES, XPS) réalisées sur ces films passifs ont indiqué l'établissement d'importants gradients de composition à l'intérieur des films comme dans les couches métalliques sous-jacentes de l'alliage. La déplétion en fer et l'enrichissement concomitant en nickel sont systématiquement observés sur tous les alliages Fe-Ni passivés en milieu AB (figure IV.14). Ces gradients sont révélateurs en milieu basique, comme en corrosion sèche [Wag, 1933], d'un **processus de formation** très rapide – sinon instantané – comprenant une étape d'**oxydation préférentielle** de l'élément le plus oxydable, ici le fer [Lan, 1990]. Ce processus sera discuté plus en détail lors des oxydations sous faisceau (§ II.3.2.b de ce même chapitre).

En partie externe des films, les oxy-hydroxydes NiOOH et FeOOH, instables au potentiel étudié [Hop, 1990 ; Bar, 1995 ; Dru, 1995] et probablement précipités, disparaissent progressivement pendant le vieillissement. Simultanément, il s'opère une perte en eau d'insertion et en nickel dans les films vieillis tandis que NiO disparaît des couches internes des films de tous les alliages. Toutes ces modifications, très localisées, de la composition des films au cours du vieillissement nous amènent à proposer un schéma réactionnel représentatif du (ou des) **mécanisme responsable de la croissance** de ces films :

- (1) NiOOH se réduirait lentement à l'interface film/solution, car instable au potentiel de 0,2 V/ECS, pour se convertir au contact de l'électrolyte ou avec l'eau d'insertion en Ni(OH)<sub>2</sub> selon la réaction proposé par Barral et Coll. [Bar, 1995] :
- $$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$$
- (2) FeOOH subirait une lente déshydratation en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon :
- $$2 \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- (3) NiO disparaîtrait de l'intérieur des films au terme d'un processus de migration sous champ électrique des cations nickel vers la surface où il s'hydrolyserait :
- $$\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2$$
- (4) et enfin, la solubilité non négligeable du nickel en milieu AB favoriserait la dissolution lente de l'hydroxyde de nickel.

Ce schéma réactionnel rend compte à la fois de la déshydratation progressive (1 et 3), de l'élimination des oxy-hydroxydes (1 et 2), de l'amincissement du film avec perte de nickel du film (4) et de la conversion de NiO (3) mis en évidence par les analyses AES-XPS des films.

La disparition de NiO de l'intérieur du film demande toutefois une interprétation particulière. Lors de la formation du film, l'oxydation préférentielle du fer n'autorise pas de grandes quantités de NiO à participer à la formation du film « primaire », surtout dans les alliages riches en fer (75 at.% Fe). En admettant une conductivité ionique sous champ électrique du type Cabrera-Mott [Cab, 1948], les cations Ni<sup>2+</sup> associés à NiO vont migrer vers les couches externes puis probablement s'hydrolyser en Ni(OH)<sub>2</sub> et participer à la déshydratation du film (réaction 3). La disparition progressive de NiO au cours du vieillissement signifie que le film n'est plus approvisionné en nickel oxydé à l'interface alliage/film et que la **réaction d'oxydation à l'interface interne pourrait être l'étape limitante** du processus de croissance des films.

Puisque les cations nickel peuvent migrer vers la surface, ce serait la diffusivité des anions oxygène qui serait ralentie et même bloquée par les couches internes d'oxydes de fer agissant comme une barrière de diffusion. L'efficacité de cette barrière paraît intimement liée aux quantités de fer oxydé dans les films. C'est effectivement dans les alliages vieillis les plus

concentrés en fer (75 at.% Fe) que les films passifs sont les plus riches en fer oxydé et les plus pauvres en NiO. Cette interprétation rejoint celle de Rossi et Coll. [Ros, 1992] qui attribuaient un rôle de « barrière de corrosion » à la partie interne - oxydée – de ce type de films en accord avec le modèle PDM de croissance de Macdonald qui privilégie les réactions aux interfaces [McD, 1992]. Bien évidemment, cet effet est non avvenu pour le nickel pur avec un approvisionnement conséquent en NiO des couches internes du film comme l'indiquent les proportions importantes en NiO trouvées dans ces films (figure IV.13). L'absence de croissance, et même l'amincissement, des films formés sur ces alliages semble devoir être due à un processus de dissolution lente des composés hydroxylés du nickel peu stables et dont on a vu qu'ils pouvaient être légèrement solubles en milieu AB comme cela avait été évoqué un peu plus tôt dans le cas du nickel pur passivé.

Les dizaines d'heures mises pour atteindre un état (pseudo-) stationnaire de passivation en milieu AB s'accompagnent donc de modifications importantes de la composition du film passif qui, grâce à l'élimination de l'eau d'insertion et des oxy-hydroxydes de Ni et Fe, tendrait à acquérir une configuration chimique plus stable ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) ainsi qu'une structure superficielle probablement moins poreuse et moins perméable aux ions de l'électrolyte. Les films vieilliss deviendraient même plus protecteurs – sans être plus épais – comme l'atteste l'allongement conséquent des cinétiques de réduction cathodique (figures IV.19 et 20).

## ***Résumé***

1) Les films passifs formés sur les alliages Fe-Ni en milieu AB (0,2 V/ECS) sont traversés d'importants gradients de composition. La partie externe hydroxylée, hydratée est riche en nickel [Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH, FeOOH] et probablement poreuse. La partie interne majoritaire en oxydes de fer tri et bivalent contient des traces de NiO seulement dans les alliages concentrés en nickel (50 et 75 at.% Ni) et passivés peu de temps.

2) Le **processus de formation** des films passe par une étape rapide d'oxydation préférentielle du fer induite par l'oxygène.

3) Le **vieillessement** des alliages se traduit par une **déshydratation-déshydroxylation** progressive des couches externes, et par un **amincissement des films** probablement causé par une dissolution sélective lente des (oxy)-hydroxydes de nickel, et par **l'élimination de NiO** des films.

4) Le **mécanisme de croissance** des films combine ces réactions de déshydratation-déshydroxylation, de dissolution à l'interface externe du film et le processus de migration sous champ électrique des cations nickel. L'effet **barrière** des couches internes **d'oxydes de fer** s'exercerait surtout sur la diffusivité des anions oxygène qui, bloqués, empêcherait la **réaction d'oxydation à l'interface interne de se produire et, de ce fait, contrôlerait la croissance des films** conformément au modèle de Macdonald [McD, 1992].

## II.3. OXYDATION sous FAISCEAU D'ÉLECTRONS (ESO) et PASSIVATION ÉLECTROCHIMIQUE en MILIEU BORATE des ALLIAGES Fe-Cr

Le mécanisme de passivation en solution des matériaux métalliques s'apparente beaucoup à celui de l'oxydation par voie sèche s'il est fait abstraction des processus de dissolution, d'hydratation et d'hydroxylation qui viennent masquer et considérablement compliquer la recherche de l'étape limitante du mécanisme global.

Afin de participer à une meilleure compréhension de ces mécanismes, nous avons élaboré in situ sur les alliages Fe-Cr des films natifs et des films ESO puis étudié leur croissance au cours du vieillissement à l'air ou sous pression réduite d'oxygène.

### II.3.1. Films natifs sur les alliages Fe-Cr

Les films natifs sur les alliages Fe-Cr ont été préparés en exposant les matériaux décapés à l'atmosphère du laboratoire (10 minutes ou plus).

L'ajustement des profils AES est réalisé par le logiciel « OCGD » et le modèle SLS d'Hofmann après avoir positionné en première approximation l'interface réelle ( $t'_1$ ) en « fittant » par une loi exponentielle le profil de l'oxygène (figure IV.21). Les profils de concentration ainsi obtenus avec une couche externe d'«oxyde de fer » recouvrant une couche interne d'oxyde de chrome ressemblent beaucoup à ceux des films passifs.

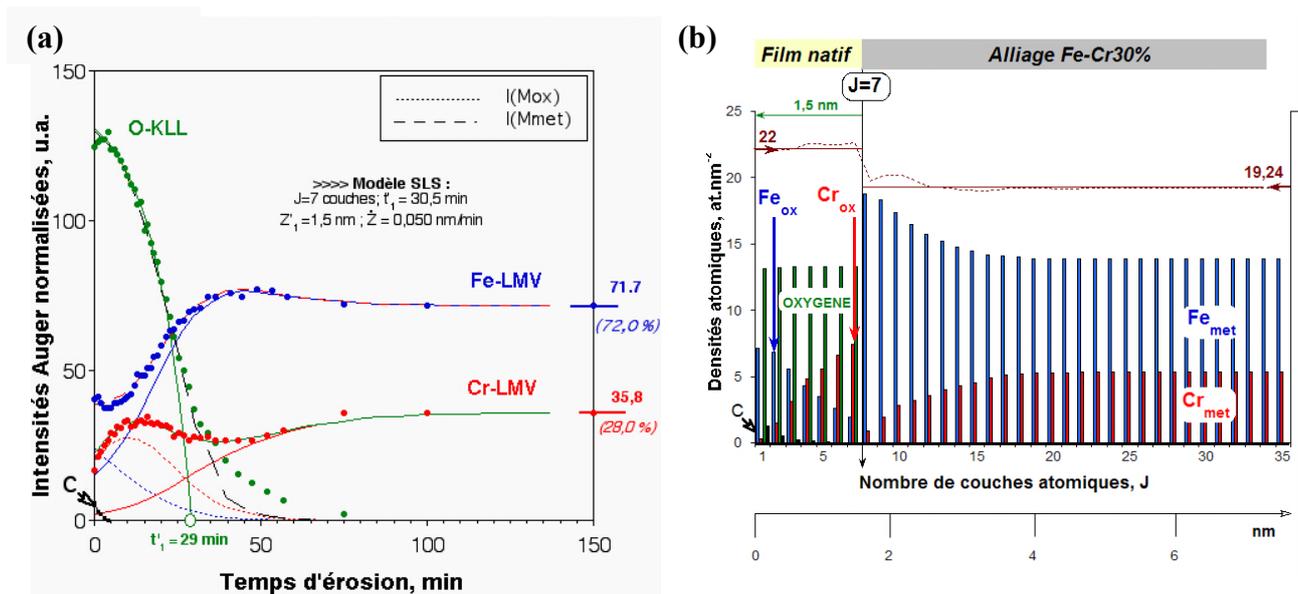


Figure IV.21. Film natif sur l'alliage Fe-Cr 30% : a) Profils AES; b) Profils de concentration.

L'épaisseur des films natifs sur les alliages Fe-Cr 5, 12,5 et 30 at.% Cr diminue lorsque la teneur en chrome des alliages croît (~ 2,0, 1,9 et 1,5 nm respectivement). Elle s'avère supérieure à celle mesurée sur le fer pur après une exposition identique de 10 minutes (1,3 nm). En fait, Jeng et Coll. [Jen, 1990] avaient aussi remarqué que l'oxydation du nickel et du chrome s'opérait plus rapidement dans les alliages Ni-Cr que sur les métaux purs Ni et Cr : le comportement des alliages n'est pas forcément déductible de celui des métaux purs.

### **II.3.2. Films oxydés ESO sur les alliages Fe-Cr**

La réalisation de films ESO in situ sous pression réduite d'oxygène et faisceau d'électrons sur les alliages Fe-Cr a été motivée par la volonté d'accéder directement aux cinétiques (1) de formation et (2) de croissance des films en s'affranchissant des réactions de dissolution/précipitation et de pollution de surface qui masquent les processus limitants.

Rappelons que la vitesse d'oxydation est activée à la fois par la densité de courant appliquée par le faisceau d'électrons incident (« Electron Stimulated Oxidation » : ESO), par son énergie et par la pression oxydante [McD, 2000].

#### **II.3.2.a. Cinétiques d'oxydation**

Le dispositif d'élaboration des films ESO n'est autre qu'un dispositif Auger classique (chapitre II, § I.2.2) permettant d'enregistrer les cinétiques d'oxydation en temps réel.

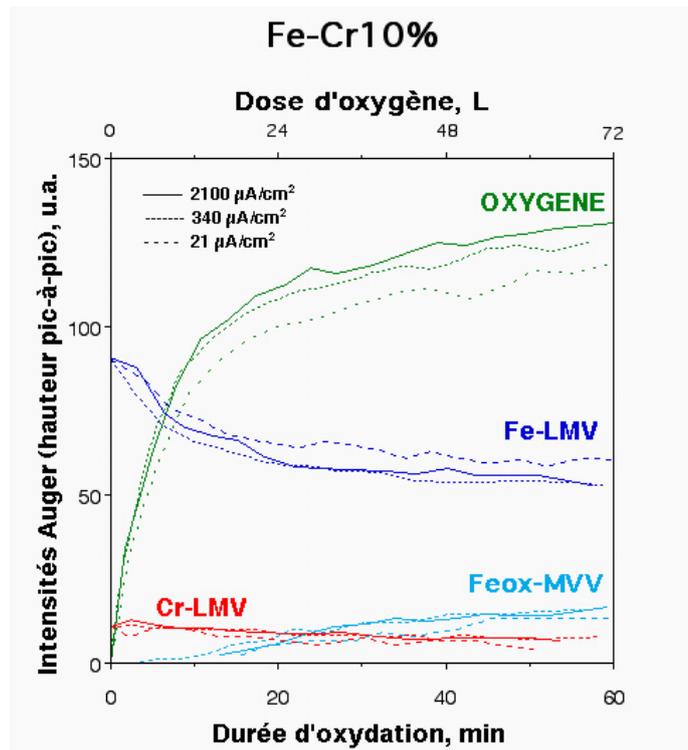
La figure IV.22 décrit l'évolution sur 1 heure des intensités des transitions Auger O-KLL, Fe et Cr-LMV pendant l'oxydation de l'alliage Fe-Cr10% sous différentes densités de courant : les cinétiques les plus rapides sont acquises aux fortes densités de courant appliquées (traits gras).

Les transitions MVV des électrons Auger du Fe et du Cr (30 et 50 eV) possèdent une faible profondeur d'échappement (~ 0,2 nm) et se dédoublent à des énergies caractéristiques dans les oxydes concernés [Seo, 1977]. Ainsi, dès les premiers instants de la cinétique d'oxydation, la transition MVV du fer « métallique » située à  $47,0 \pm 0,5$  eV attribuée à Femet-MVV se transforme progressivement pour laisser apparaître après 10 minutes d'oxydation le doublet à  $44,5 \pm 0,5$  eV et  $52,0 \pm 0,5$  eV (excursions négatives du pic dérivé) caractéristique de la transition Feox-MVV et témoin de l'édification d'un oxyde tridimensionnel.

Simultanément, l'accroissement de l'intensité de la transition O-KLL s'accompagne, après une brève augmentation de celle du chrome (oxydation préférentielle), d'une diminution de

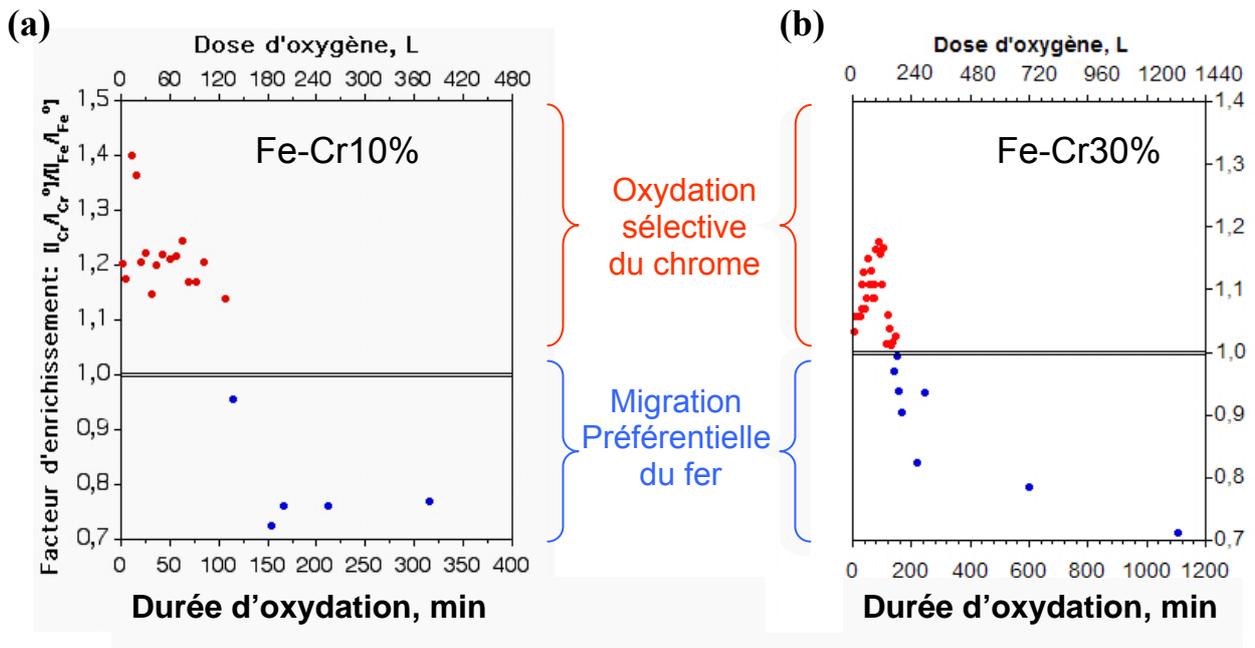
l'intensité des signaux Fe et Cr-LMV atténués par le recouvrement de la surface métallique par l'oxygène adsorbé puis par la couche oxydée. Ainsi, après l'oxydation initiale et préférentielle du chrome, le film ESO va croître par apport de fer dans les couches externes : l'intensité de la transition Fe-LMV tend progressivement aux plus fortes expositions (> 1 heure) vers 45 u.a, valeur mesurée dans l'étalon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massif alors que celle de la transition Cr-LMV, atténuée par la couche externe d'oxyde de fer, devient de plus en plus difficilement mesurable.

**Figure IV.22.** Cinétiques d'oxydation de l'alliage Fe-Cr10% placé 1 h sous un flux variables ( $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa).



Le rapport R que l'on peut mesurer entre les intensités normalisées des transitions LMV de Cr et de Fe et celles des intensités de référence (figure IV.23) fournit une estimation approchée du rapport de concentration Cr/Fe dans le film au cours de la cinétique d'oxydation.

Les rapports R supérieurs à 1 obtenus en début de cinétique d'oxydation (figure IV.23) confirment l'enrichissement en chrome évoqué précédemment qui procède, selon Steffen et Coll. [Ste, 1992], de la ségrégation superficielle en chrome induite par l'adsorption d'oxygène. Après 100 à 150 minutes d'oxydation, la tendance s'inverse et illustre l'enrichissement en fer de la surface du film ( $R < 1$ ). Cela vérifie qualitativement un processus d'oxydation en deux étapes avec, tout d'abord, une oxydation préférentielle du chrome suivie d'une migration du fer vers la surface sous l'effet du champ électrique s'appliquant entre la surface externe, chargée négativement par les atomes d'oxygène ionisés sous le faisceau d'électrons, et l'interface interne, chargée positivement par les lacunes cationiques ou les interstitiels.

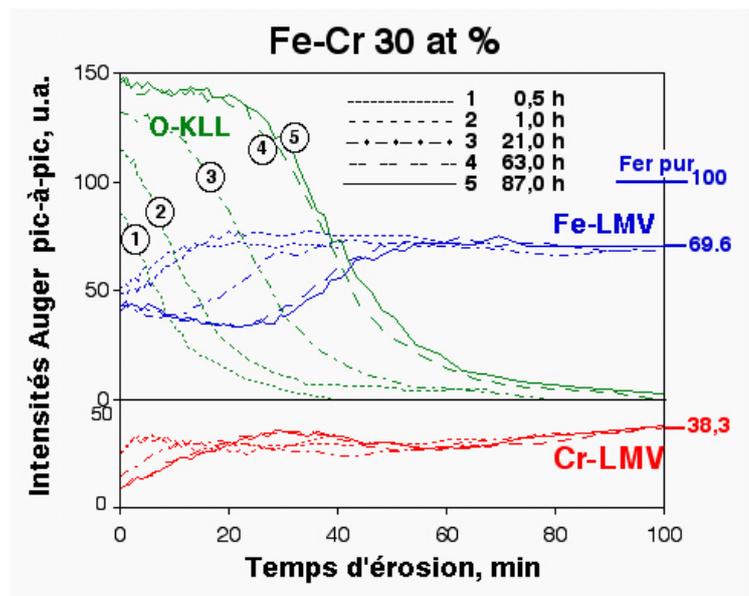


**Figure IV.23.** Évolution du rapport  $R = [I_{Cr}/I_{Cr^{\circ}}]/[I_{Fe}/I_{Fe^{\circ}}]$  durant l'oxydation sous faisceau des alliages a) Fe-Cr10% et b) Fe-Cr30% ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa  $O_2$  et  $82 \mu A/cm^2$ ).

### II.3.2.b. Analyse en profondeur des films ESO par spectroscopie Auger

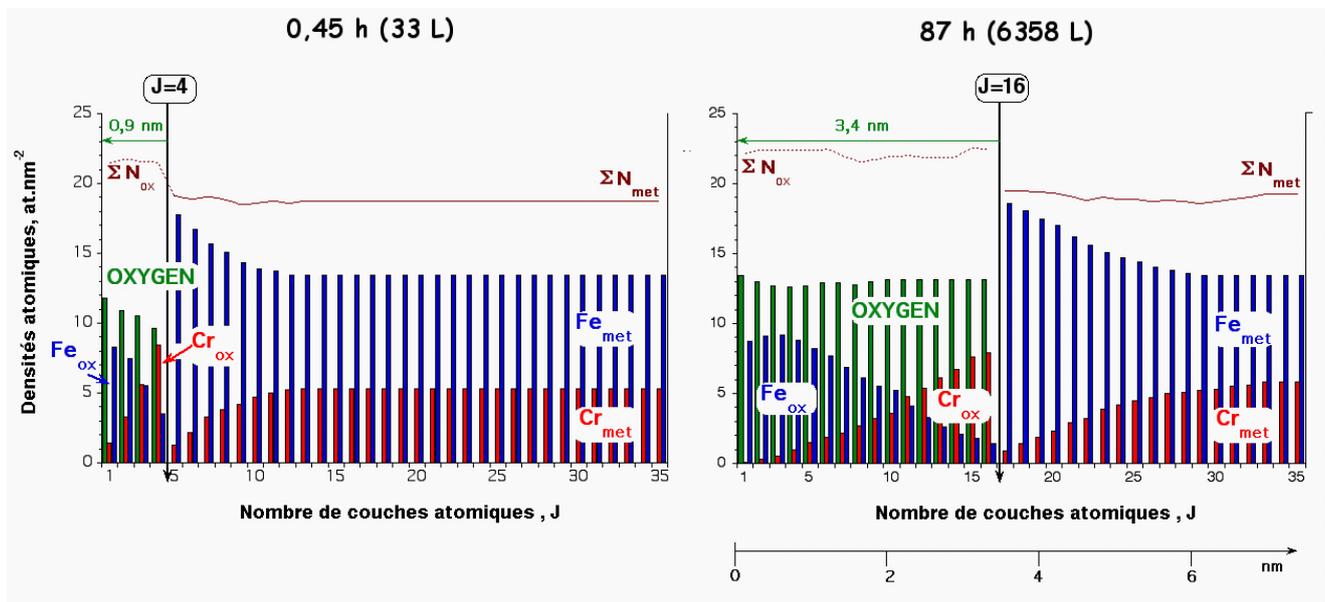
Les profils AES d'abrasion ionique de la figure IV.24 illustrent l'épaississement progressif des films ESO qui prend place pour des expositions sous oxygène allant jusqu'à 87 heures.

**Figure IV.24.** Profils Auger des films ESO formés sur l'alliage Fe-Cr30% à différents stades du vieillissement ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa  $O_2$  et  $82 \mu A/cm^2$ ).



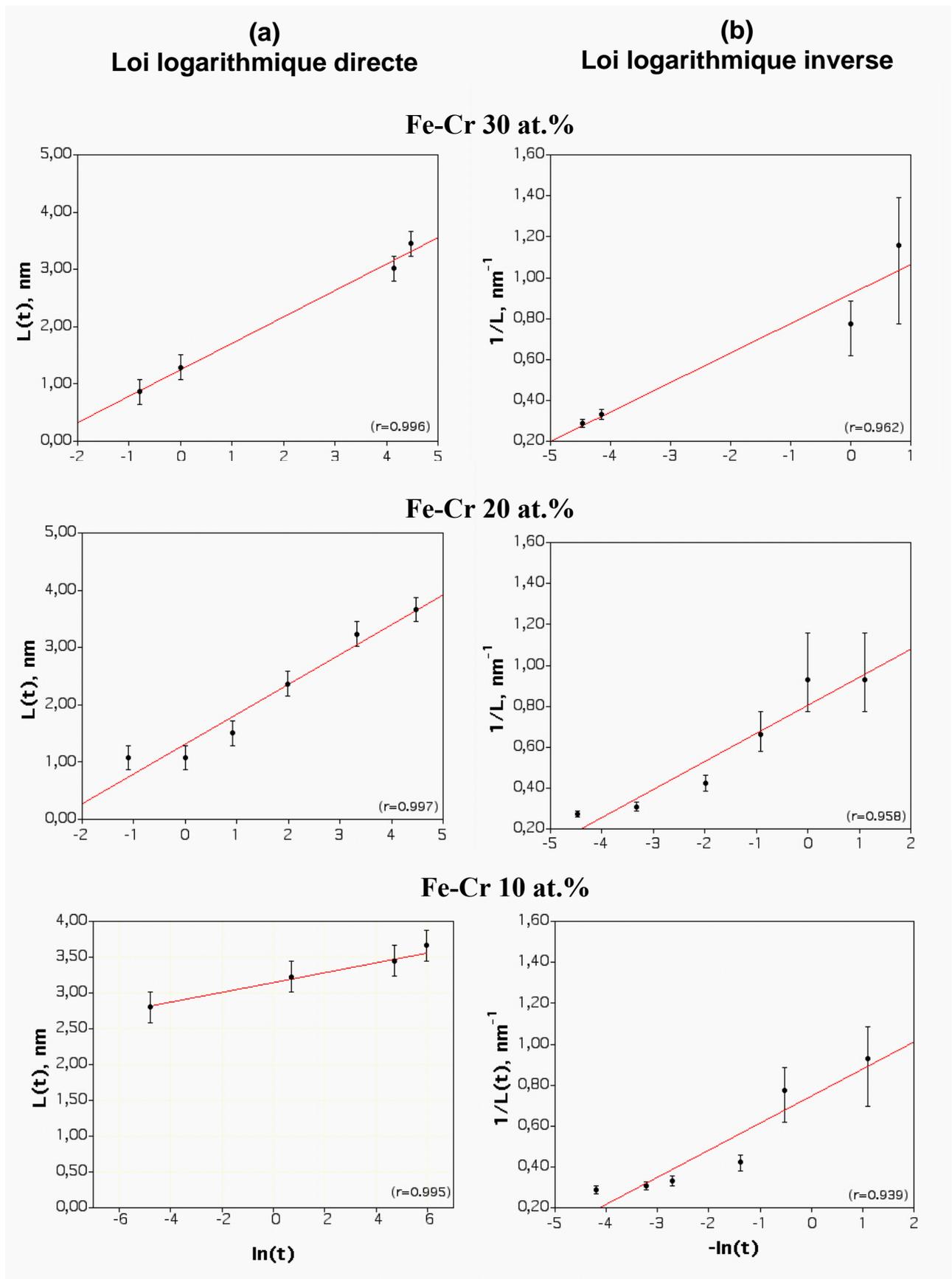
Les profils de concentration présentés sur la figure IV.25 traduisent quantitativement la croissance du film obtenue après une exposition électronique sous oxygène prolongée (4 à 16

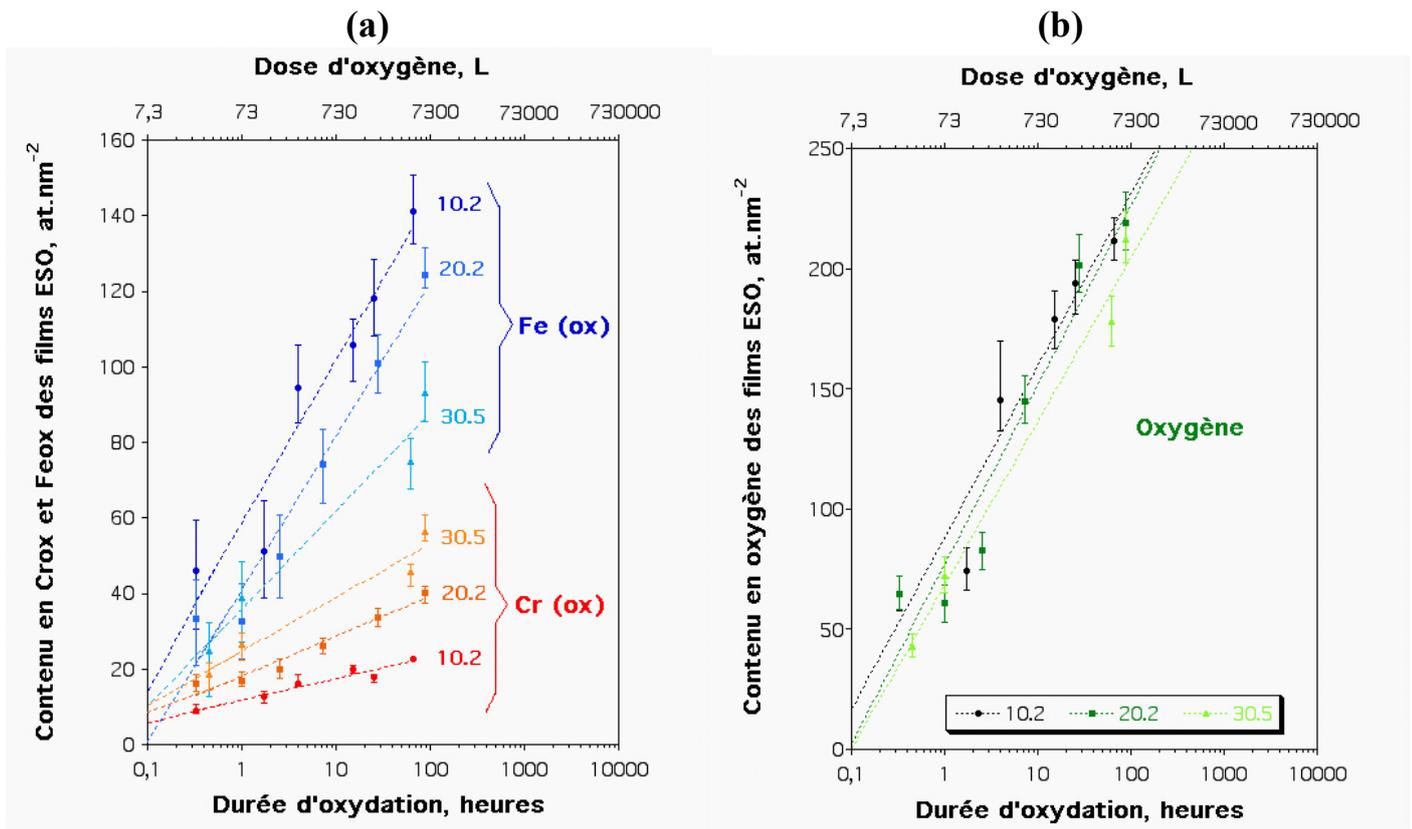
couches après 0,45 et 87 heures), croissance des films d'ailleurs essentiellement assurée par les espèces oxydées du fer qui migrent en surface du film. Ils confirment le schéma de répartition des espèces oxydées déjà décrit dans les films d'oxydes natifs avec, sous le film, un appauvrissement significatif en chrome des couches de l'alliage que vient compenser un enrichissement en fer qui sont révélateurs du processus d'oxydation préférentielle du chrome. Ces gradients s'accroissent sous le film après 87 heures d'oxydation : la croissance du film fait intervenir des atomes issus de couches de plus en plus profondes de l'alliage métallique. Il faut aussi souligner l'existence de couches superficielles sur-stoechiométriques en oxygène et déficitaires en fer qui laisse augurer du rôle important joué par la réaction d'oxydation à l'interface externe sur la croissance des films ESO.



**Figure IV.25.** Profils de concentration des films ESO formés sur l'alliage Fe-Cr30% après 0,45 h et 87 h d'exposition dans nos conditions standard.

Sur la figure IV.26, l'épaisseur  $L(t)$  des films ou son inverse  $1/L(t)$  sont représentées en fonction du logarithme de la durée de l'exposition subie  $\ln(t)$  ou de  $-\ln(t)$  de façon à pouvoir comparer l'ajustement de nos résultats avec les lois proposées par les divers modèles de croissance de la littérature (chapitre I, § II.2). Les meilleurs coefficients de corrélation sont obtenus, compte tenu de la précision de nos mesures d'épaisseurs (de l'ordre de  $\pm 10\%$ ), pour des représentations décrivant l'évolution de l'épaisseur des films en fonction du temps par une loi logarithmique directe.





**Figure IV.27.** Evolution du contenu a) en Crox et Feox et b) en oxygène des films ESO (alliages Fe-Cr 10, 20 et 30 at.% Cr) au cours du vieillissement sous oxygène.

	FeCr10%	FeCr20%	FeCr30%
$k_{\text{Feox}} \text{ (at/nm}^2\text{)}$	18,7	17,6	11,3
$k'_{\text{Feox}} = k_{\text{Feox}} / N_{\text{Fe}}$	1,1	1,1	0,8
$k_{\text{Crox}} \text{ (at/nm}^2\text{)}$	2,5	4,6	6,2
$k'_{\text{Crox}} = k_{\text{Crox}} / N_{\text{Cr}}$	1,3	1,2	1,1
$k_{\text{Feox}} / k_{\text{Crox}}$	7,5	3,9	1,8
$k'_{\text{Feox}} / k'_{\text{Crox}}$	0,8	0,9	0,8

**Tableau IV.2.** Constantes logarithmiques des « vitesses d'oxydation » dans les films ESO formés dans les conditions standard ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa  $\text{O}_2$  et  $82 \mu\text{A/cm}^2$ ), sur les alliages Fe-Cr 10, 20 et 30 at% Cr.

L'évolution du contenu ( $\text{Cr}_{\text{ox}}, \text{Fe}_{\text{ox}}, \text{O}$ ) des films en fonction de la durée du traitement d'oxydation sous faisceau est représenté en échelle logarithmique sur la figure IV.27. Là aussi, les cinétiques sont mieux décrites par des lois logarithmiques directes et nous pouvons noter que la pente de ces courbes, les constantes de vitesse, évoluent notablement selon la composition des alliages passivés (figure IV.27a).

Ces résultats incitent à attribuer une mobilité des cations fer supérieure à celle des cations chrome dans ces films ESO comme dans les films classiques d'oxydation sèche [All, 1989 ; Ste, 1992 ; Pal, 1993], ceci dans un modèle contrôlé par la migration sous champ électrique des cations [Cab, 1948]. En fait, les constantes de vitesse ainsi mesurées sont intimement liées à la teneur en fer ou chrome de l'alliage métallique comme l'indiquent les « constantes »  $k'$  corrigées de la densité atomique des éléments d'alliage (tableau IV.2). Il en va de même pour les constantes de vitesse relatives à l'oxygène ( $30 \pm 3 \text{ at/nm}^2$ ) (figure IV.27b) ou globale ( $0,5 \pm 0,05 \text{ nm}$ ) déduites de l'évolution des épaisseurs de films : les films ESO croissent à des vitesses pratiquement identiques sur tous les alliages Fe-Cr étudiés (figure IV.26).

La migration des cations sous champ électrique (régime diffusionnel) n'est donc pas l'étape limitante du processus de croissance des films ESO qui semble plutôt contrôlée, dans nos conditions opératoires, par la pression d'oxygène introduite (régime réactionnel) et la réaction à l'interface externe.

### II.3.2.c. Discussion

La composition élémentaire en profondeur des films ESO suit le schéma traditionnel observé sur les oxydes natifs et sur les films passifs que nous allons aborder. Nous n'avons pas pu réaliser d'analyses XPS sur ce type de films à cause de leur surface réduite ( $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ ). Nous savons toutefois d'après la littérature que, sous pression réduite et contrôlée d'oxygène sec, les films préparés « in situ » ne sont pas hydratés et donc constitués des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Sous ou hors faisceau d'électrons, les mécanismes de formation des films paraissent similaires mais avec des cinétiques différentes en raison de l'introduction du champ électrique créé par le faisceau d'électrons incidents. Rappelons que cette étude était motivée par l'opportunité de pouvoir mieux contrôler, in situ, l'élaboration des films (pression d'oxygène, densité de courant) et de pouvoir en particulier assister à l'étape de formation du film qui,

selon la littérature, devrait suivre un schéma en trois étapes : adsorption dissociative d'oxygène, nucléation d'îlots d'oxyde et coalescence des îlots.

Nos expérimentations ont montré ou confirmé deux points des mécanismes proposés pour la formation des films ESO. Le premier concerne la **ségrégation induite du chrome par l'oxygène** adsorbé et probablement dissocié en surface qui occasionne pendant la première heure d'exposition un enrichissement notable en chrome de la surface oxydée (figure IV.23). L'émergence d'un pic doublet pour la transition Fe-MVV au bout de dix minutes d'exposition signifierait aussi que l'édification d'un motif d'oxyde tridimensionnel est rapide. A ce propos, Li et Coll. [Li, 1995] ont montré que l'énergie apportée par les électrons incidents accélèrerait la conversion des atomes d'oxygène en îlots d'oxyde avant même la saturation complète de la surface prévue par la théorie classique de l'oxydation. Selon Palacio et Coll. [Pal, 1993], l'affinité élevée du chrome pour l'oxygène serait même suffisante pour que cela se produise sans la contribution du faisceau d'électrons. Cette étape pourrait donc être contrôlée par le processus de chimisorption dissociative de l'oxygène [McD, 2000] et le nombre de sites de nucléation si la pression d'oxygène est insuffisante [Li, 1995].

La **croissance du film** ne semble pas être contrôlée par la migration sous champ électrique des cations fer et chrome vers l'interface externe mais plutôt par celle des anions oxygène vers l'interface oxyde/métal. En effet, la mise en évidence de lois logarithmiques directes en fonction du temps d'exposition sous oxygène pour décrire l'évolution de l'épaisseur et du contenu du film inclinent en faveur d'un type de croissance des films qui pourrait être limitée par la migration des anions oxygène [Feh, 1970 ; Koc, 2001], laquelle deviendrait aux temps longs, après l'oxydation préférentielle du chrome de départ, indépendante de la composition de l'alliage. De fait, la pression d'oxygène admise dans l'enceinte n'est pas suffisamment élevée ( $P_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa ou  $2,0 \cdot 10^{-8}$  Torr) pour que la croissance des films s'effectue en régime diffusionnel. Il suffit pour cela d'observer l'effet de la pression d'oxygène introduite sur l'évolution des cinétiques d'oxydation. La vitesse d'oxydation serait proportionnelle à la pression d'oxygène admise d'après G. Y. McDaniel et Coll. [McD, 2000] et donc au flux d'anions oxygène traversant le film jusqu'à l'alliage métallique ainsi qu'à l'intensité du champ électrique appliqué par le faisceau d'électrons incidents.

Pour l'heure, nous ne savons pas qu'elle est la pression d'oxygène nécessaire pour se placer dans les conditions de croissance en régime diffusionnel. Rappelons que le choix de la gamme de pression d'oxygène utilisée ( $10^{-6}$  Pa) était initialement imposé par le besoin de réaliser des

cinétiques d'oxydation des films observables sans pour autant détériorer les filaments des instruments d'analyse trop rapidement...

## ***Résumé***

### ***Préparation et caractérisation :***

Les films ESO (« **Electron Stimulated Oxidation** ») ont été préparés sur des alliages Fe-Cr (10 à 30 at.% Cr) en appliquant une forte densité de courant électronique ( $82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et une pression réduite d'oxygène ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa). Ces conditions permettent simultanément de ralentir l'étape de formation et d'accélérer celle de croissance des films oxydés afin de rendre observables les cinétiques correspondantes. Les films ESO formés sur les alliages Fe-Cr présentent le même schéma compositionnel que les films natifs et passifs, à savoir, une partie externe du film riche en oxyde de fer et des couches internes riches en oxyde de chrome, traversées par d'importants gradients (AES). Signalons l'accumulation d'oxygène dans les couches externes de ces films qui produit des oxydes superficiels sur-stœchiométriques.

### ***Mécanismes de formation et de croissance des films ESO :***

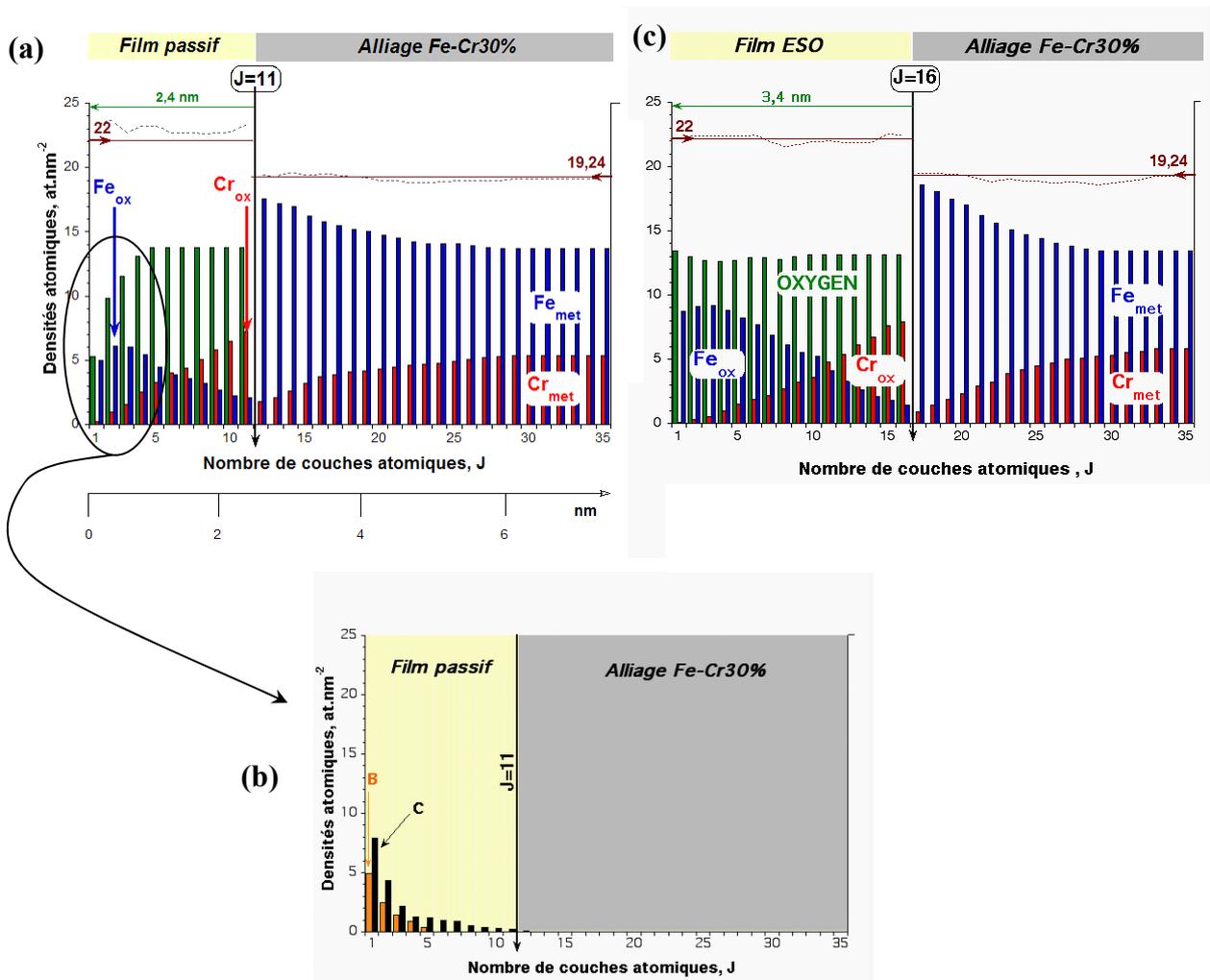
1) La **formation du film** s'effectue selon un schéma partiellement connu : adsorption d' $\text{O}_2$ , dont la dissociation, favorisée sous le faisceau d'électrons, induit la ségrégation en surface du chrome, plus oxydable que le fer.

2) L'épaisseur et la composition individuelle des films évoluent selon des **lois logarithmiques directes** en fonction du temps d'exposition à l'oxygène et au faisceau d'électrons. La croissance des films ESO est indépendante de la composition des alliages mais pas de la pression d'oxygène. Les conditions utilisées avec une pression d'oxygène insuffisante placent ces expérimentations en **régime réactionnel** avec une croissance des films contrôlée par la réaction à l'interface externe et la création d'anions  $\text{O}^{2-}$  (Fehlner-Mott).

## II.3.3. Vieillessement des alliages Fe-Cr passivés

### II.3.3.a. Profilométrie Auger

Seules les transitions du fer, du chrome et de l'oxygène, du carbone et du bore, mesurables avec une précision suffisante (le sodium est exclu) vont être prises en compte dans notre démarche de quantification des profils Auger. Les résultats que nous évoquerons par la suite proviendront principalement des profils de concentration ainsi obtenus.



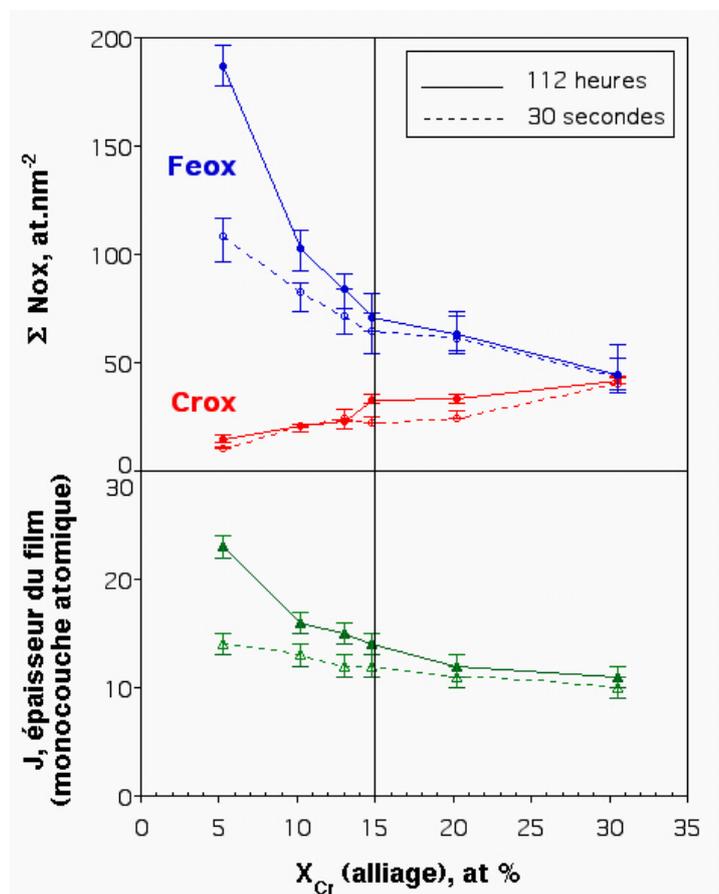
**Figure IV.28.** Profils de concentration de l'alliage Fe-Cr30% (a) et (b) passivé 112 h en milieu borate à 0,3 V/ECS et (c) oxydé sous faisceau d'électrons pendant 87 h.

A titre d'exemple, nous avons placé côte à côte les profils obtenus sur un alliage Fe-30%Cr après (a) 112 heures de passivation en milieu AB et après (b) 87 heures d'oxydation sous faisceau d'électrons (conditions standard) (figure IV.28). On retrouve dans les deux types de films la même répartition élémentaire de Fe<sub>ox</sub> en partie externe et Cr<sub>ox</sub> en partie interne près

de l'interface film/alliage et, sous le film, une zone de déplétion en chrome (et inversement d'enrichissement en fer), environ deux fois moins étendue que sous les films ESO plus épais. L'analogie entre les profils de concentration est particulièrement frappante si ce n'est la présence de bore et de carbone en extrême surface des films passifs qui proviennent de l'électrolyte et de l'opération de transfert.

Cette approche quantitative a été étendue à toute la gamme des alliages Fe-Cr de composition 5, 10, 12,5, 15, 20 et 30 at.% Cr passivés entre 30 secondes et 112 heures en milieu AB (pH = 9,2) au potentiel unique de 0,3 V/ECS et à la température ambiante [Bou, 2005].

**Figure IV.29.** Bilans atomiques Crox et Feox et épaisseur J des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr après 30 s et 112 h de vieillissement [Bou, 2005]



L'évolution du contenu (Feox, Crox) et de l'épaisseur des films passivés 30 secondes et 112 heures représentée sur la figure IV.29 nous amène à faire les constatations suivantes :

- (1) les quantités de chrome oxydé (Crox) n'évoluent pratiquement pas pendant le vieillissement des films; elles augmentent par contre avec la teneur en chrome des alliages jusqu'à environ 15 at.% Cr puis se stabilisent au-delà ;

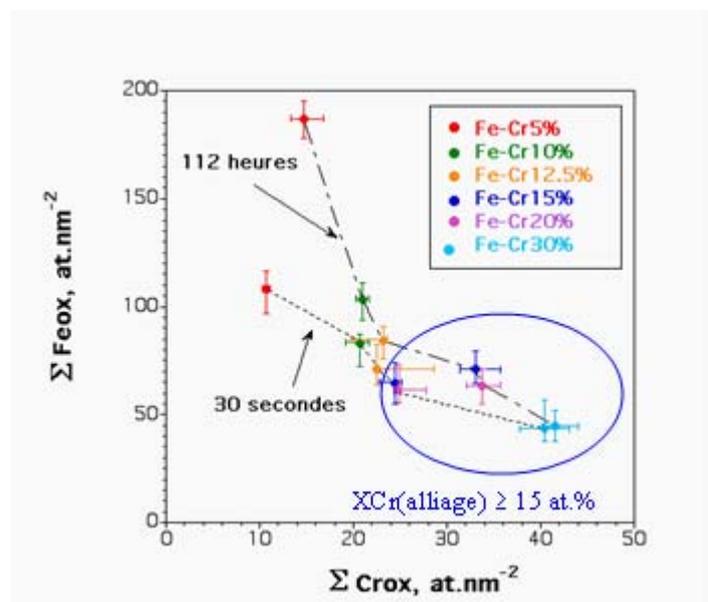
- (2) l'effet du vieillissement se traduit par un enrichissement en Fe<sub>ox</sub> conséquent des films dans les alliages dilués en chrome (< 15 at.%); les quantités Fe<sub>ox</sub> diminuent fortement aux teneurs croissantes en chrome des alliages allant jusqu'à 15 at.% Cr puis lentement au-delà ;
- (3) l'épaisseur J des films suit globalement la même évolution que Fe<sub>ox</sub> en décroissant progressivement aux teneurs croissantes en chrome des alliages.

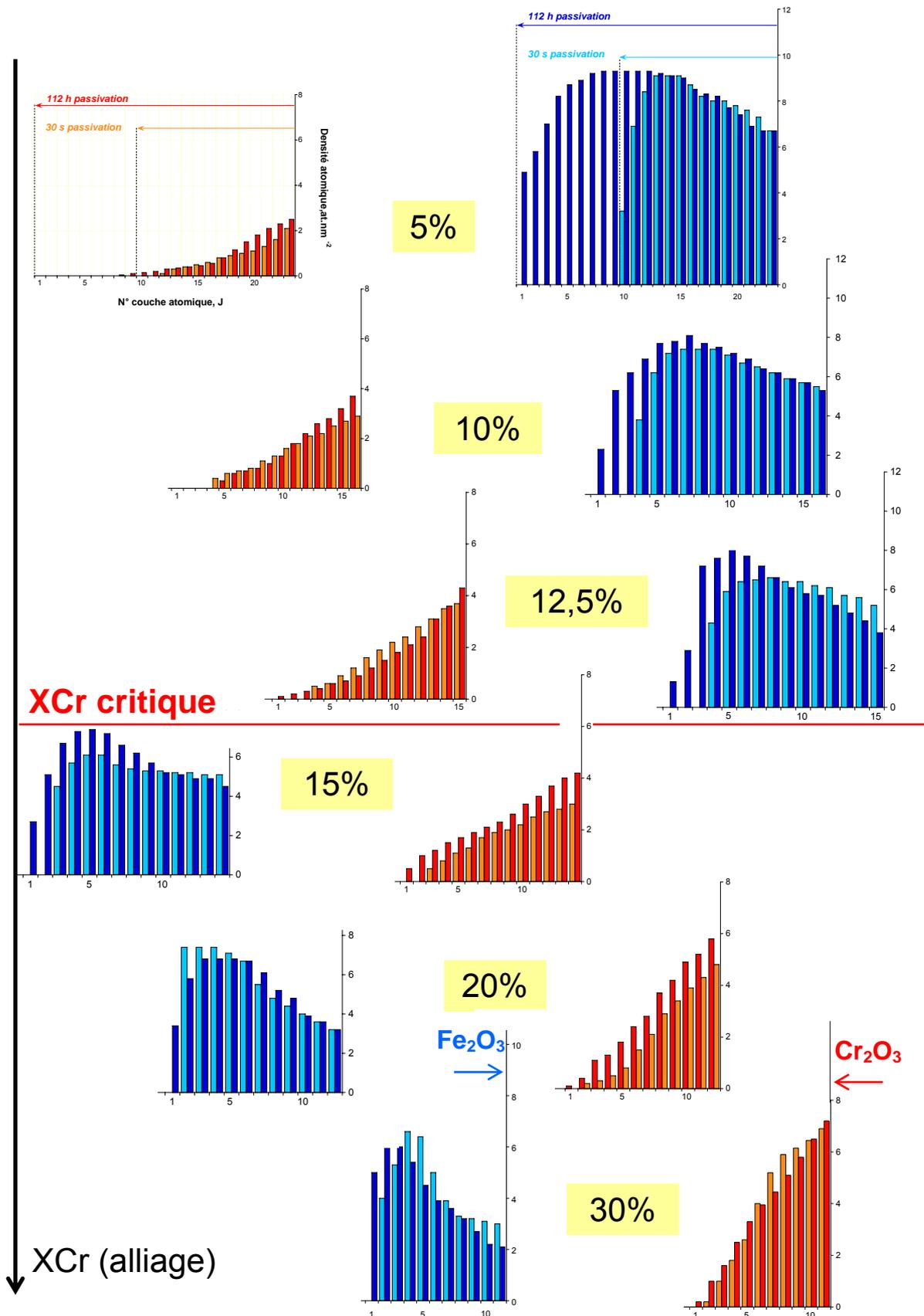
L'épaississement des films sous potentiel appliqué est donc à mettre principalement au compte des quantités de Fe<sub>ox</sub> qui viennent s'accumuler dans la partie externe du film, en particulier lorsque les teneurs en chrome des alliages sont inférieures à 15 at.%. Au-delà de cette teneur, la croissance des films se trouve fortement ralentie, à tel point que la composition du film formé sur l'alliage à 30% Cr paraît figée dès 30 secondes de polarisation.

Il convient donc de distinguer deux types de comportements de part et d'autre d'une concentration que certains qualifient de « critique » car elle traduit le passage d'un domaine « corrosif » à un domaine « protecteur » [Asa, 1978]. Néanmoins, le ralentissement de la croissance des couches passives en fonction de la teneur en chrome de l'alliage s'effectue progressivement et sans brutale discontinuité (figures IV.29).

En portant les teneurs en fer oxydé  $\Sigma Fe_{ox}$  des films en fonction de celles en chrome oxydé  $\Sigma Cr_{ox}$  aux deux durées de vieillissement étudiées (figure IV.30), on s'aperçoit que *les films les plus riches en chrome se trouvent être simultanément les plus minces mais aussi les plus pauvres en fer et inversement*. Ces résultats permettent d'attribuer aux couches internes oxydées, riches en oxyde de chrome, un rôle de barrière de diffusion pour la migration des cations – fer principalement - vers la surface [McD, 1992].

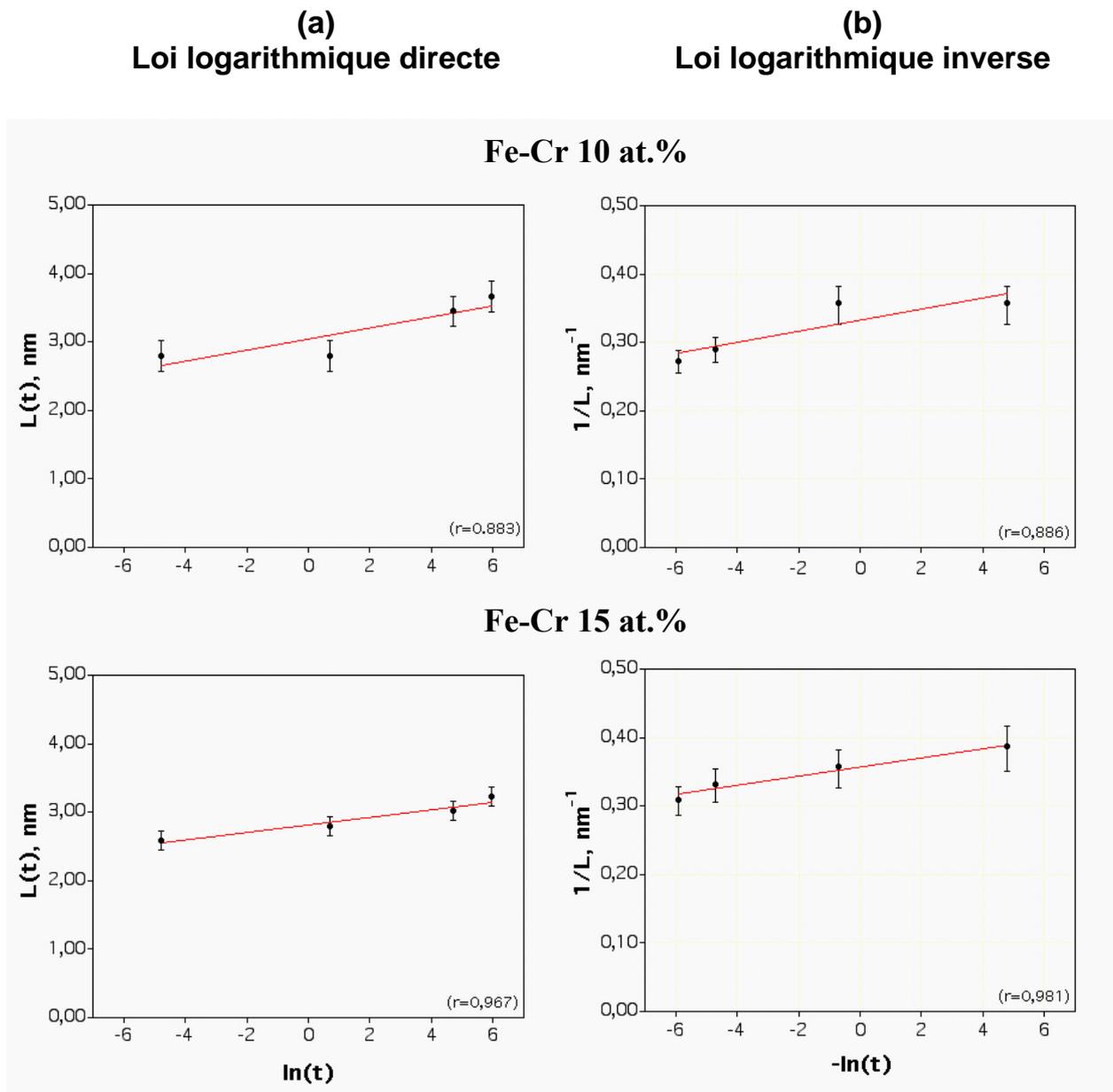
**Figure IV.30.** Dépendance des teneurs en fer et chrome oxydés à l'intérieur des films passifs sur les alliages Fe-Cr en milieu AB.





**Figure IV.31.** Evolution des gradients de composition à l'intérieur des films passifs avec la teneur en chrome des alliages Fe-Cr et la durée de vieillissement.

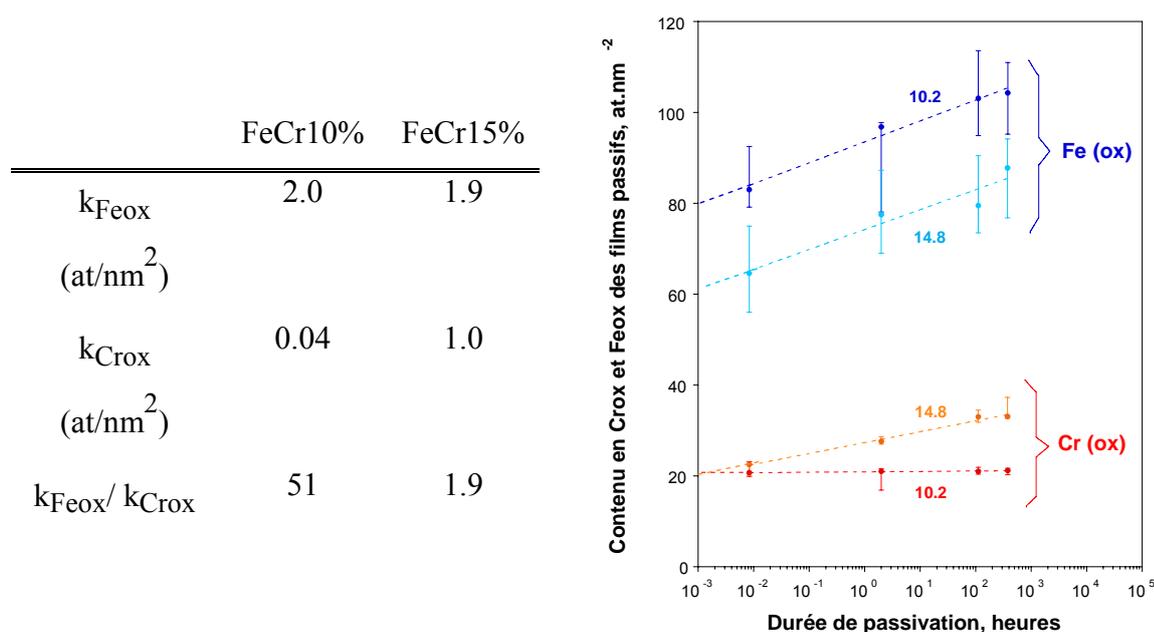
L'efficacité de la barrière de diffusion dépend bien évidemment des quantités de Crox mises en jeu. Elle paraît devenir optimale dans les alliages contenant plus de 15 at.% Cr pour lesquels la croissance des films devient très faible (figures IV.29 et 31). Les teneurs en chrome dans les couches les plus internes formées sur ces alliages ( $> 15$  at.% Cr) atteignent alors pratiquement 80% de la teneur en chrome d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur comme l'avaient déjà signalé Boudin et Coll. dans les mêmes conditions de passivation [Bou, 1994].



**Figure IV.32.** Evolution de l'épaisseur des films  $L(t)$  en fonction de la durée de vieillissement selon des lois logarithmique (a) directe (b) et inverse pour les alliages Fe-Cr10% et Fe-Cr15% passivés en milieu AB.

Inversement, sur les alliages peu concentrés en chrome ( $\leq 10$  at.% Cr), la couche « barrière » de  $\text{CrOx}$ , diluée dans l'épaisseur du film, doit être perméable puisqu'elle laisse progresser les flux de cations fer qui s'accumulent dans la partie externe du film.

Nous avons pu déterminer quelques cinétiques de croissance des films passifs au voisinage de la composition « critique » de 15 at.% Cr (figure IV.32). Les deux types de représentations généralement utilisées pour décrire l'évolution de l'épaisseur des films avec le temps – lois logarithmiques directe et indirecte – paraissent pouvoir être indifféremment utilisées. Cela s'explique par le faible nombre de mesures d'épaisseur reportées et par la précision qui leur est associée. Il n'est donc pas aisé de nous prononcer en faveur du modèle de Fehlnner [Feh, 1970], de Macdonald [McD, 1992] ou encore de celui de Cabrera-Mott [Cab, 1948], comme l'avaient également constaté Olsson et Coll. [Ols, 2000] en reportant l'évolution dans le temps des épaisseurs de films passifs n



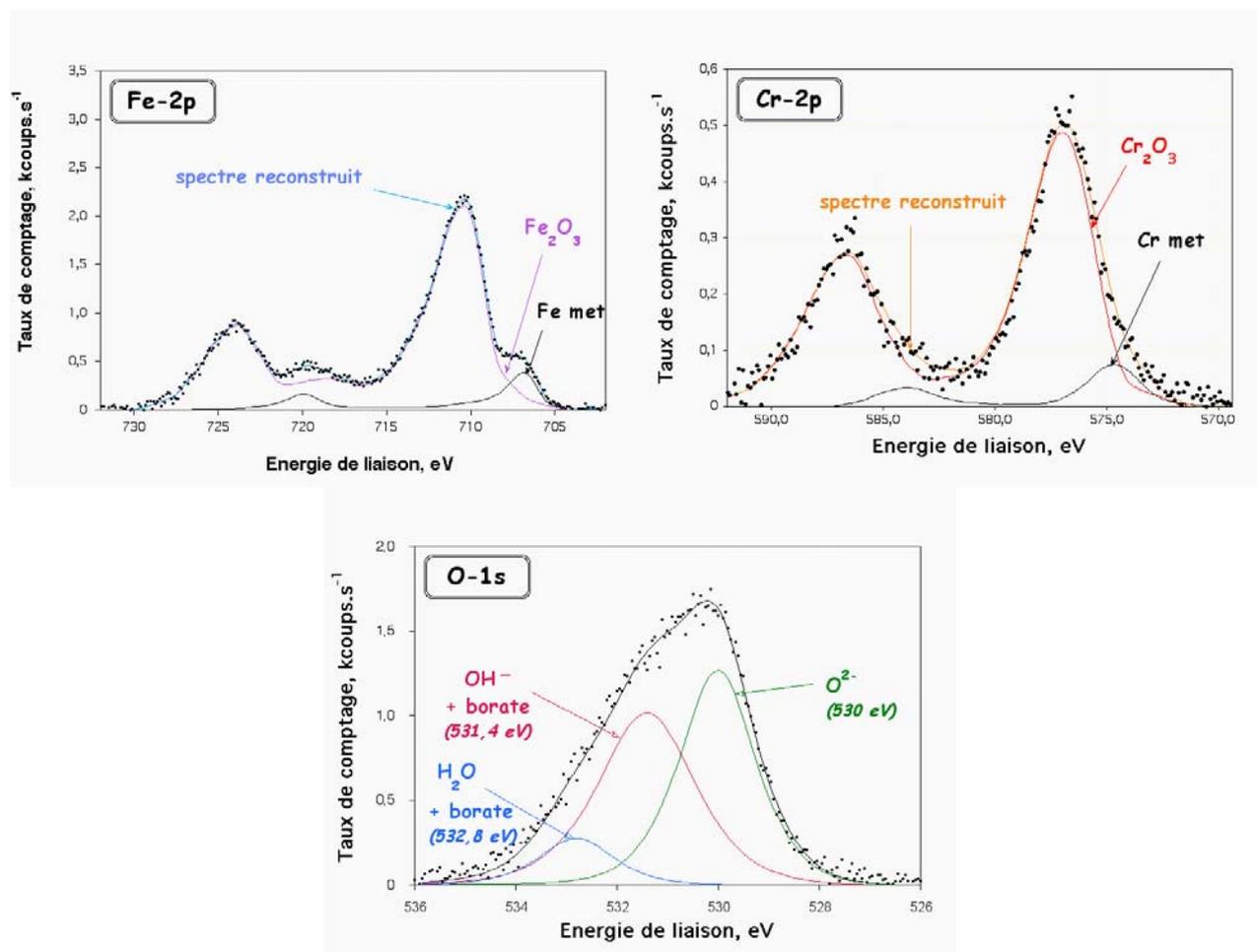
**Figure IV.33.** Constantes de « vitesses moyennes d'oxydation » du fer et du chrome dans les alliages Fe-Cr10 et 15% passivés ( $0,3\text{V}/\text{ECS}$ , milieu AB).

L'évolution correspondante du contenu  $\text{Feox}$  et  $\text{Crox}$  des films en fonction du temps peut aussi être ajustée par une loi logarithmique « directe » (figure IV.33). Les résultats de la figure IV.29 laissent supposer que les constantes de vitesse relatives au fer oxydé décroîtraient en passant de l'alliage à 10% à celui à 15 % Cr, ce n'est pas le cas sur la figure

IV.33. Par contre, les constantes de vitesse du chrome oxydé augmentent pratiquement d'un facteur deux : la différence de mobilité ionique entre fer et chrome ( $Fe > Cr$ ) s'atténuerait donc au passage de cette concentration critique en chrome... Ces observations mériteraient d'être étoffées par des résultats plus nombreux sur une gamme d'alliages plus étendue.

### II.2.3.b. Profilométrie XPS

La profilométrie XPS des films passifs, avec toutes les réserves et limitations signalées en partie I.3 de ce chapitre, va permettre de caractériser qualitativement les composés présents à l'intérieur des films et de mettre en évidence certaines modifications de composition apportées par le vieillissement. Signalons de suite que ces analyses XPS vont faire apparaître le caractère très majoritairement oxydé des films des alliages Fe-Cr passivés à 0,3 V/ECS contrairement à ce que nous avons observé dans les alliages Fe-Ni passivés en milieu AB (figure IV.34).



**Figure IV.34.** Spectres Fe-2p, Cr-2p et O-1s (temps 0 d'érosion) d'un alliage Fe-Cr20% passivé 2 h en milieu AB.

Des combinaisons linéaires des spectres étalons  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_{\text{met}}$  d'une part et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_{\text{met}}$  d'autre part suffisent à réaliser la reconstruction des spectres Fe-2p et Cr-2p expérimentaux sans avoir, dans la majorité des cas, besoin d'introduire de composantes hydroxydées pour le fer et surtout pour le chrome (figure IV.34).

Le pic O-1s est recomposé par la méthode de Sherwood en utilisant les paramètres spectraux (énergie de liaison, largeur à mi hauteur, % Gaussienne-Lorentzienne, ...) du tableau IV.3.

Composante	C1 : $\text{O}^{2-*}$	C2 : $\text{OH}^-$ , borate	C3 : $\text{H}_2\text{O}$
$\Delta E_L = E_L(\text{Ci}) - E_L(\text{O}^{2-})$ , eV	---	+ 1,4	+ 2,8
FWHM, eV	1,8	2,3	1,8

Rapport gaussienne/lorentzienne = 70%, Asymétrie = 0%, Smooth = 1,0 eV,

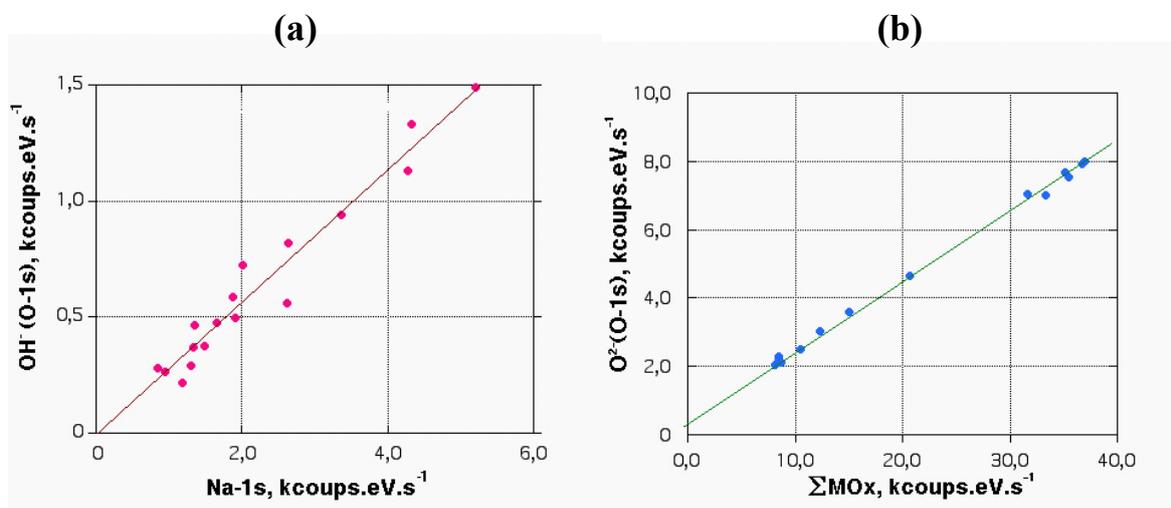
\* C1 = composante de référence ( $E_L$  libre autour de  $530,1 \pm 0,3$  eV).

**Tableau IV.3.** Paramètres de reconstruction des spectres O-1s acquis sur les alliages Fe-Cr passivés (méthode de Sherwood).

Une certaine prudence va être de mise pour réaliser la décomposition du pic O-1s par cette procédure comme le rappèlent les réserves émises à propos des diverses composantes du spectre O-1s :

- (1) La composante C3, référencée à 532,8 eV, concerne l'eau d'insertion fréquemment présente dans la partie externe des films passifs. Elle peut cependant interférer dans les films passivés en milieu AB avec la composante principale du spectre expérimental O-1s du borate hydraté – 10 molécules  $\text{H}_2\text{O}$  – qui se manifeste aussi à cette énergie de liaison (figure IV.7). La distinction paraît délicate à réaliser d'autant que ces composés se trouvent tous deux localisés en partie externe des films.
- (2) Les ions **hydroxylés** associés au fer ou au chrome dans les composés  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{CrOOH}$  ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  superficiels sont assignés à  $531,4 \pm 0,2$  eV comme les contributions borates référencées à 531,5 eV pour  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  et à 531,6-531,7 eV pour  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Mod, 1989].

- (3) Si la pollution en borate est rapidement éliminée au début de l'abrasion ionique du film, « une » composante  $\text{OH}^-$ , peu importante, subsiste à l'intérieur du film ainsi que le photopic Na-1s. La corrélation qui apparaît entre les signaux «  $\text{OH}^-$  » et Na-1s de la figure IV.35a semble établir l'existence d'une association entre les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  à l'intérieur des films.
- (4) Les contributions des différents oxydes de fer et de chrome au pic O-1s groupées dans une plage en énergie de moins de 0,5 eV ne sont pratiquement pas séparables aussi avons-nous décidé, en première approximation, de décrire cette participation « oxydée » de Fe et Cr par une seule composante ( $530,2 \pm 0,2$  eV, FWHM :  $1,8 \pm 0,1$  eV). La corrélation entre l'intensité de cette composante et la somme des composantes des espèces oxydées répertoriées dans le film paraît justifier à posteriori le recours à cette approximation (figure IV.35 b). Une bonne illustration de ce résultat est donnée par le profil d'analyse en profondeur  $\Sigma\text{M}_{\text{Ox}}$  des espèces oxydées qui est une réplique fidèle de celui de la composante  $\text{O}^{2-}$  (figure IV.36).



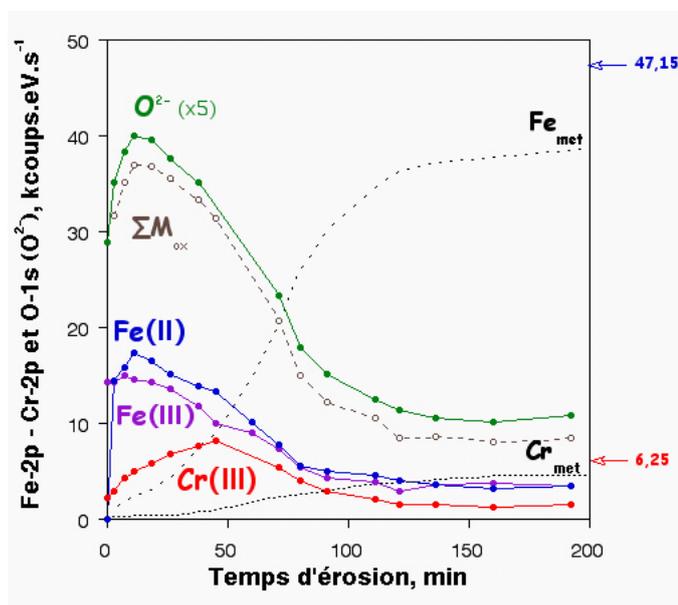
**Figure IV.35.** Dépendance a) de la composante  $\text{OH}^-$  de O-1s avec le photopic Na-1s, b) de la composante  $\text{O}^{2-}$  de O-1s avec la somme des contributions oxydées du chrome et du fer ( $\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)} + \text{Cr(III)}$ ) .

Les informations provenant de la décomposition des spectres O-1s sont à prendre avec réserves notamment celles concernant les taux d'hydratation ou d'hydroxylation de films qui

contiennent des traces de borate. Par contre la composante oxyde définie plus haut paraît représentative du mélange d'oxydes de fer et de chrome qui occupe l'essentiel du film passif.

L'analyse XPS en profondeur de ces films (figure IV.36) est qualitativement en bon accord avec les profils AES correspondants (figure IV 31). Le film passif apparaît constitué surtout de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface (et  $\text{FeOOH}$  non systématiquement) et de «  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  » (Fe-II + Fe-III) mélangé à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la partie interne. Nous ne chercherons pas ici à discuter des proportions relatives en Fe(II) et Fe(III) dont nous avons déjà signalé qu'elles étaient très vite faussées par le bombardement d'ions et la réduction partielle du Fe(III) en Fe(II) (§ I.3.3 de ce même chapitre).

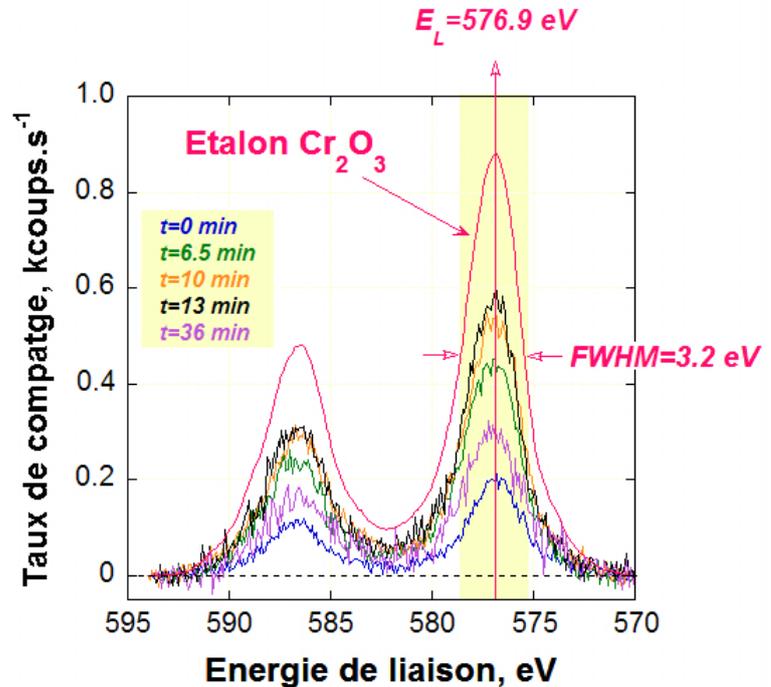
**Figure IV.36.** Profils XPS réalisés sur l'alliage Fe-Cr20% passivé 2 h en milieu AB.



A propos des spectres Cr-2p du chrome, l'énergie de liaison ( $576,9 \pm 0,1$  eV) comme la largeur à mi-hauteur de la contribution oxydée ( $3,2 \pm 0,2$  eV), mesurées après déduction de la contribution métallique du substrat, correspondent parfaitement à celles de l'étalon spectral de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que ce soit lors de l'examen de la surface du film passif brut d'introduction comme pendant l'analyse en profondeur des films par bombardement d'ions (figure IV.37). Ce composé s'impose donc comme étant le seul composé du chrome existant en surface et à l'intérieur des film formés sur les différents alliages étudiés (5 à 30 at.% Cr, 0,3 V/ECS, milieu AB) *passivés, rincés et transférés selon les protocoles décrits aux chapitres III et IV de ce mémoire.*

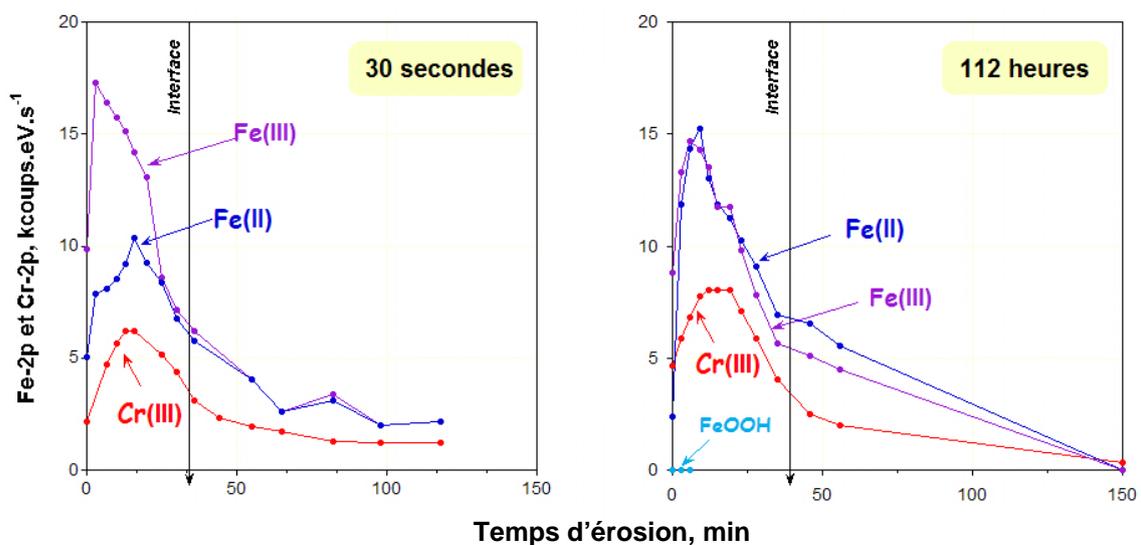
Ces résultats contrastent cependant avec ceux publiés sur la passivation de ces matériaux en milieu acide qui mentionnent la présence d'hydroxydes de chrome superficiels ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) [Mau, 1996 ; Kel, 2004].

Signalons que ces composés n'ont jamais été détectés sur nos *films bruts d'introduction* si bien que l'interprétation selon laquelle leur absence serait due à une décomposition sous bombardement ionique n'apparaît pas vraiment plausible [Kel, 2004].



**Figure IV.37.** Evolution de la « composante oxydée » du chrome lors de l'analyse en profondeur du film passif formé sur alliage Fe-Cr15% pendant 30 s en milieu AB.

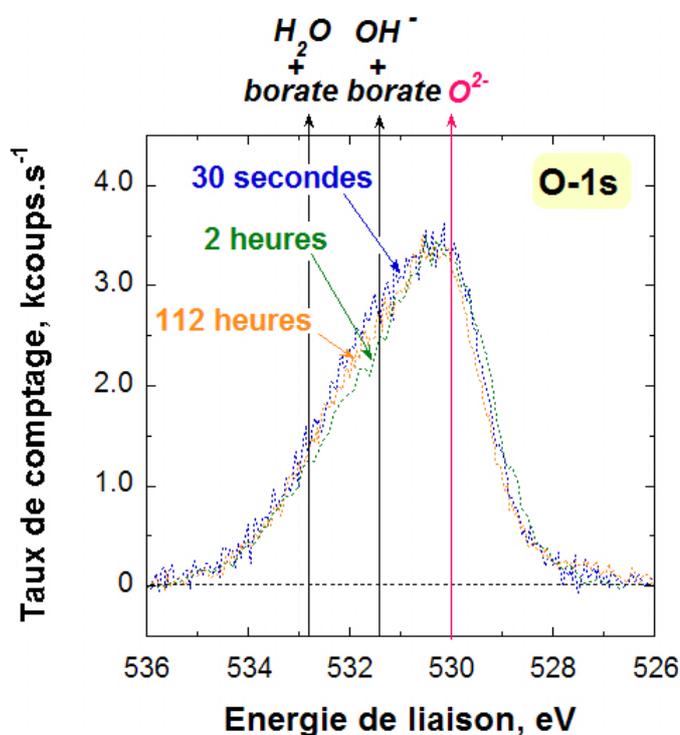
Les profils de la figure IV.38 concernent la composition d'un film considéré comme « précurseur » (30 secondes de passivation) et de celle d'un film ayant atteint l'état (pseudo-) stationnaire de passivation (112 heures).



**Figure IV.38.** Effet du vieillissement sur les profils XPS des films d'un alliage Fe-Cr15% passivé a) 30 s et b) 112 h en milieu AB.

Le vieillissement de cet alliage Fe-Cr15% passivé n'occasionne pas de franches modifications de la composition interne du film si ce n'est une faible évolution de son épaisseur et une proportion en fer (III) supérieure dans les films non vieillis qui n'est pas généralisable à tous les films examinés.

Les spectres O-1s acquis avant l'érosion du film (figure IV.39) confirment aussi l'absence de modifications importantes s'opérant pendant le vieillissement. La composante « oxydée » reste en effet toujours largement majoritaire alors que les composantes « hydratées et hydroxylées » stables rendent plutôt compte, à notre avis, de l'existence de la contribution des ions borates de l'électrolyte qui n'ont à priori aucune raison d'évoluer avec la durée de la passivation.

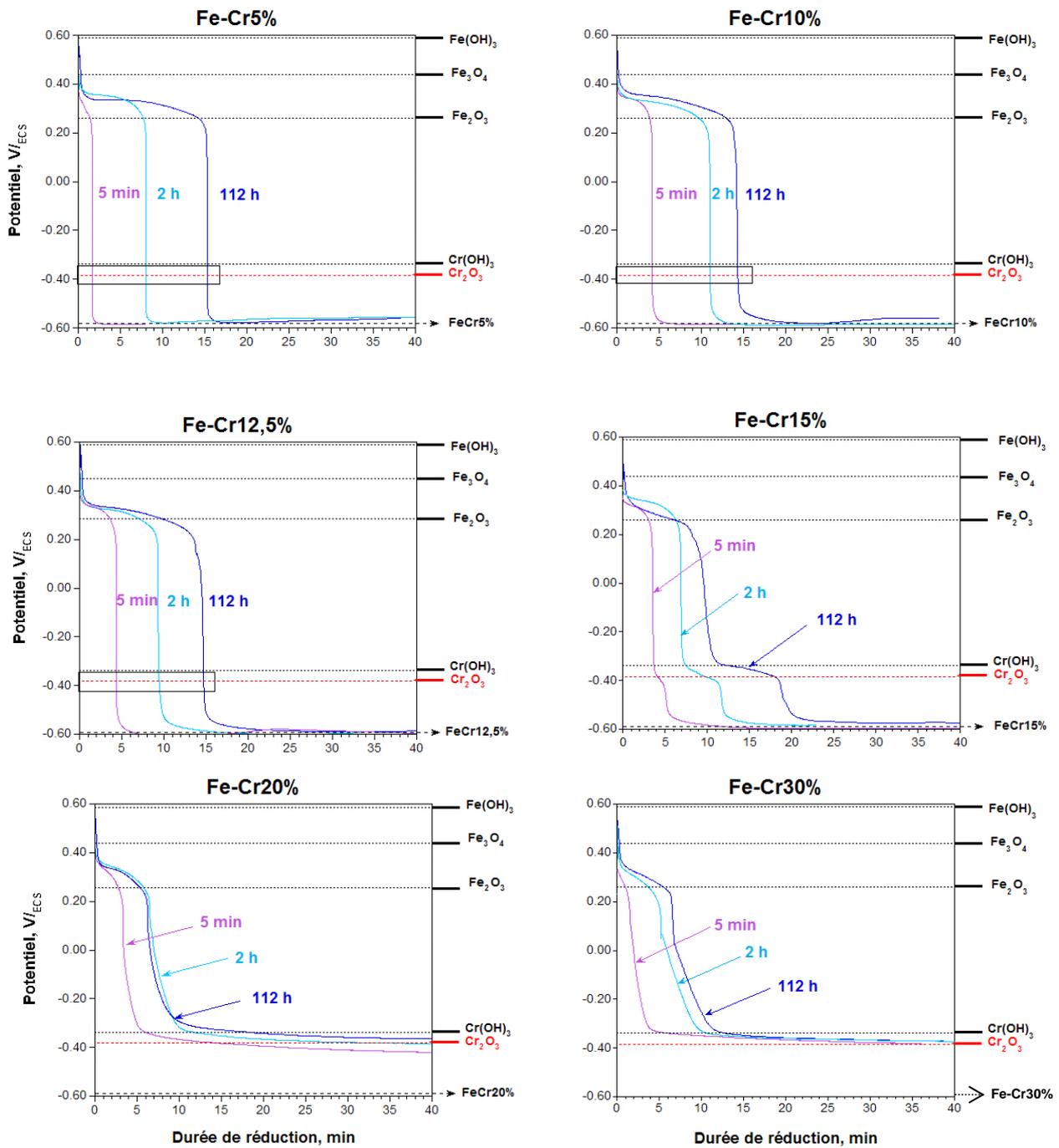


**Figure IV.39.** Effet du vieillissement sur les spectres O-1s (alliage Fe-Cr15% passivé en milieu AB analysé sans abrasion ionique).

### II.3.3.c. Réduction cathodique

Les cinétiques de réduction cathodique réalisées sur les alliages Fe-Cr passivés 5 minutes, 2 heures et 112 heures complètent l'étude analytique précédente. L'examen de la figure IV.40 regroupant ces cinétiques permet de dégager les informations suivantes :

- (1) Aux teneurs en chrome inférieures ou égales à 12,5 %, les cinétiques ne possèdent qu'un seul palier de potentiel attribuable à la réduction des composés oxydés et hydroxylés du fer (0,4 à 0,3 V/ECS). Le potentiel d'électrode décroît ensuite jusqu'à rejoindre celui de l'alliage métallique « propre » ;



**Figure IV.40.** Cinétiques de réduction galvanostatique des alliages Fe-Cr passivés 5 min, 2 h et 112 h en milieu AB ( $0,9 \mu A/cm^2$ ,  $pH = 1,3$ ).

- (2) A 15 at.% Cr, un palier caractéristique de la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (-0,35 à -0,45 V/ECS) apparaît dès le film précurseur (5 minutes) ;
- (3) Dans les alliages Fe-Cr20% et Fe-Cr30%, les cinétiques mettent surtout en évidence l'allongement des paliers de potentiels relatifs à la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ainsi, la réduction des films passivés 5 minutes ou 112 heures n'a pu être menée à son terme en atteignant les potentiels caractéristiques de l'alliage métallique (~ -0,60 V). Elle peut être réalisée en appliquant toutefois des densités de courant beaucoup plus élevées ( $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'alliage Fe-Cr20% et  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'alliage Fe-Cr30%).

L'objectif de ces expérimentations était de valider par une méthode in situ les schémas de composition des films passifs proposés par AES et XPS. C'est-à-dire de montrer qualitativement l'existence de couches externes d'« oxydes de fer » et de couches internes riches en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de mettre en évidence l'existence d'une concentration critique en chrome vers 12,5-15 % traduisant schématiquement le passage d'un comportement « corrosif » des films riches en fer à un comportement « passif » des films riches en chrome.

Cela est globalement vérifié à quelques exceptions près. Ainsi, l'allongement des cinétiques en fonction de la durée de la passivation qui traduit la meilleure qualité des films vieilliss mais la longueur des plateaux ou le nombre de charges relatifs à la réduction des espèces  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'est pas vraiment en rapport avec les bilans atomiques déterminés par AES dans ces films. Cela devient particulièrement flagrant dans les alliages contenant plus de 15 % en chrome (figures IV.29 et 30). Par ailleurs, il faut souligner l'absence inexplicée du « palier de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  » dans les alliages dilués en chrome (< 15%) en dépit des teneurs non négligeables de ce composé dans les films.

Enfin, pour les alliages contenant plus de 12-15 at.% Cr, l'apparition du caractère protecteur des films s'effectue beaucoup plus brutalement que ne le laissait apparaître l'évolution, progressive, de la composition des films de part et d'autre de cette teneur en chrome. Autant de questions qui demandent donc d'approfondir l'étude du processus de la réduction cathodique de ces films minces et, en particulier, d'optimiser les conditions expérimentales nécessaires pour réaliser des cinétiques pertinentes.

### II.3.4. Discussion sur les mécanismes

Les films passifs formés en milieu borate sur les alliages Fe-Cr sont très majoritairement constitués d'oxydes :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (+ $\varepsilon$   $\text{FeOOH}$ ) en surface,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et un mélange d'oxydes de fer bi et trivalent dans les couches internes, sans qu'il soit possible à l'heure actuelle de quantifier les proportions Fe(II)/Fe(III) [Bou, 2004-2].

Nos résultats s'accordent avec la tendance générale selon laquelle le fer existerait en milieu acide sous forme d'un mélange des cations  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [Mis, 1988 ; Mar, 1988] plutôt que des seuls cations  $\text{Fe}^{3+}$  [Kir, 1989 ; Mau, 1996]. Inversement et toujours en milieu acide, la présence de Fe(III) ne serait due, selon Keller et Coll. [Kel, 2004], qu'à de mauvaises conditions d'élimination du film d'oxyde naturel et/ou de transfert. Cette opinion ne correspond pas vraiment à nos protocoles de transfert qui concluaient, en milieu borate, à des films majoritairement constitués de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (> 50%) avec une proportion variable mais importante d'oxyde bivalent selon la procédure utilisée.

En fait, la composition des films passifs que nous avons élaborés en milieu AB diffère principalement de celles reportées en milieu AC par l'absence d'hydroxydes. Elle ne peut être réellement associée à un modèle en bi-couche  $\text{Cr}(\text{OH})_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3 / \text{alliage}$  [Kir, 1989 ; Mau 1996 ; Kel, 2004]. A notre avis, la composition des couches les plus superficielles n'est pas indifférente au protocole de transfert et de rinçage (chapitre IV, § I.2). Ainsi, la présence d'hydroxyde et d'eau souvent reportée dans la littérature pourrait ne pas être étrangère au recours pratiqué du rinçage à l'eau des films.

Selon la profilométrie XPS, les cations  $\text{Na}^+$ , piégés à l'intérieur du film lors de la formation du film, proviendraient de l'électrolyte à base de borate de sodium. Malheureusement, nous ne savons pas jusqu'à quel point ces cations peuvent influencer sur les propriétés du film (stabilité, structure, résistance à la corrosion...) et sur les mécanismes de formation et de croissance.

Selon Landolt [Lan, 1990], les mécanismes de passivation (et d'oxydation) peuvent être mis en évidence grâce à l'examen de la composition et de la répartition des espèces présentes dans le film comme dans l'alliage sous-jacent. C'est l'option initialement choisie pour réaliser cette étude.

L'approche semi-quantitative développée en AES a permis de caractériser les gradients ou profils de concentration [Lor, 1994, Bou, 1994] et, en particulier, de confirmer des résultats déjà anciens [Pon, 1977] sur l'existence d'une zone appauvrie en chrome métallique (et inversement enrichie en fer métallique) s'étendant sur quelques nm sous le film. Ces résultats se comprennent si (1) une ségrégation sélective du chrome est induite par l'oxygène dans les premiers instants de la polarisation et (2) si les flux de matière traversant les films sont faibles, ce qui est le cas en milieu borate dans lequel aucun processus de dissolution n'intervient [Lor, 1994]. Nous en concluons que la **formation** du film passif doit procéder par **oxydation préférentielle du chrome**, élément le plus oxydable de ces alliages binaires et, comme par voie sèche (films natifs, films ESO), par un mécanisme probable d'échange de place de type Eley-Wilkinson [Ele, 1960] entre les anions  $O^{2-}$  chimisorbés et les atomes de chrome ségrégués.

Cette étape de formation des films passifs pratiquement instantanée n'est cependant proposée qu'à posteriori car trop rapide pour être décrite en temps réel par spectroscopie électronique. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'aborder l'étude des films d'oxydation par voie sèche sous faisceau d'électrons qui nous permettait de ralentir la cinétique de cette étape en maintenant la pression d'oxygène à un niveau extrêmement bas sans détériorer le fonctionnement des instruments d'analyse ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  Pa). L'enrichissement superficiel en chrome du film mis en évidence au début des cinétiques d'oxydation des films ESO vient ainsi confirmer que la ségrégation en chrome induite par l'oxygène adsorbé était responsable des gradients de composition observés à posteriori.

Pour les films ESO, l'évolution de l'épaisseur et de leur contenu au cours du vieillissement est mieux décrite par une loi de type logarithmique selon le modèle de Fehlner [Feh, 1970] avec une étape initiale de formation du film qui prévoit un mécanisme limitant d'échange de place entre paires métal/oxygène (chrome/oxygène) puis un mécanisme de croissance par migration sous champ électrique du type Cabrera-Mott des anions oxygène créés à l'interface film/solution. La croissance des films serait alors contrôlée par la quantité d'anions  $O^{2-}$  créés en surface en raison de la pression d'oxygène admise insuffisante (régime réactionnel).

Pour les films passifs, les cinétiques présentées dans ce travail sont relativement qualitatives et ne permettent pas d'opter de façon définitive pour une loi logarithmique validant la migration des anions  $O^{2-}$  en surface comme étape limitante de croissance. En effet,

d'autres travaux plaident en faveur d'une croissance des films assurée par la migration des cations sous champ électrique (loi logarithmique inverse) qui viendrait justifier la décroissance logarithmique de la densité de courant en fonction du temps [Kir, 1989; Zha, 1998] et la variation linéaire de l'épaisseur du film en fonction du potentiel appliqué selon la **théorie à champ fort** « HFM model » [Sat, 1990 ; Hop, 1994 ; Mau, 1996].

D'après nos résultats, la vitesse de croissance des films dépend de la composition des couches oxydées internes que doivent traverser les ions formés à l'interface film/alliage et, en l'occurrence, aux quantités de chrome oxydé,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , primitivement formés par oxydation sélective à l'interface interne. Les couches internes riches en oxyde de chrome se comportent alors comme une barrière [McD, 1992] bloquant la diffusion des cations fer (ou des anions  $\text{O}^{2-}$ ) avec une efficacité optimale lorsque le teneur en chrome dans l'alliage excède 15 at.% Cr [Bou, 2004-2 ; Bou, 2005].

Au cours de la croissance paraissent donc s'opposer l'action du champ électrique, qui favorise la mobilité des cations fer dont nous avons constaté qu'elle étaient plus élevée que celle des cations chrome, et l'action des couches barrières internes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui en ralentirait la diffusion. Nous ne pouvons pas non plus exclure un effet des couches barrière de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la diffusion des anions  $\text{O}^{2-}$  (comme celle des cations fer) qui validerait la prééminence des réactions d'oxydation aux interfaces du modèle PDM de Macdonald avec des cinétiques de croissance décrites par des lois logarithmiques directes.

La qualité des mesures d'épaisseurs [Ols, 2000] et du contenu des films conditionne donc de manière cruciale l'ajustement des cinétiques d'oxydation en faveur d'une loi de croissance de type logarithmique inverse (modèle théorique de Cabrera-Mott [Cab, 1948]) ou d'une loi directe (modèles Fehlner-Mott, de Macdonald [McD, 1992]) qui détermine par conséquent le choix du modèle de croissance le mieux adapté.

Finalement, nos résultats inciteraient plutôt à soutenir un **modèle de formation s'opérant par échange de place entre oxygène adsorbé et chrome ségrégré** et un **modèle de croissance** dont l'étape limitante pourrait être **le transport sous champ électrique des cations fer** tant que la teneur en chrome des alliages est faible et globalement inférieure à 15 at.% Cr (Cabrera-Mott) et un modèle privilégiant **le rôle de couche barrière assuré par  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour la diffusion des cations fer ou celle des anions  $\text{O}^{2-}$**  dans les alliages plus

concentrés en chrome (Macdonald). Dans ces alliages, on assisterait donc à un modèle mixte évoluant en fonction de la teneur en chrome des alliages comme dans le modèle (MCM : «Mixed Conduction Model») de Bojinov et Coll. [Boj, 2000]. Ce dernier fait la synthèse des modèles précédents et a permis de reproduire de façon satisfaisante des résultats d'impédance et de conductivité mesurés en particulier dans les alliages Fe-Cr12,5% et Fe-Cr25%.

Ces premières conclusions nous amènent à rediscuter l'existence d'une **concentration critique en chrome** au-delà de laquelle les alliages acquièrent la qualité d'«inoxydabilité».

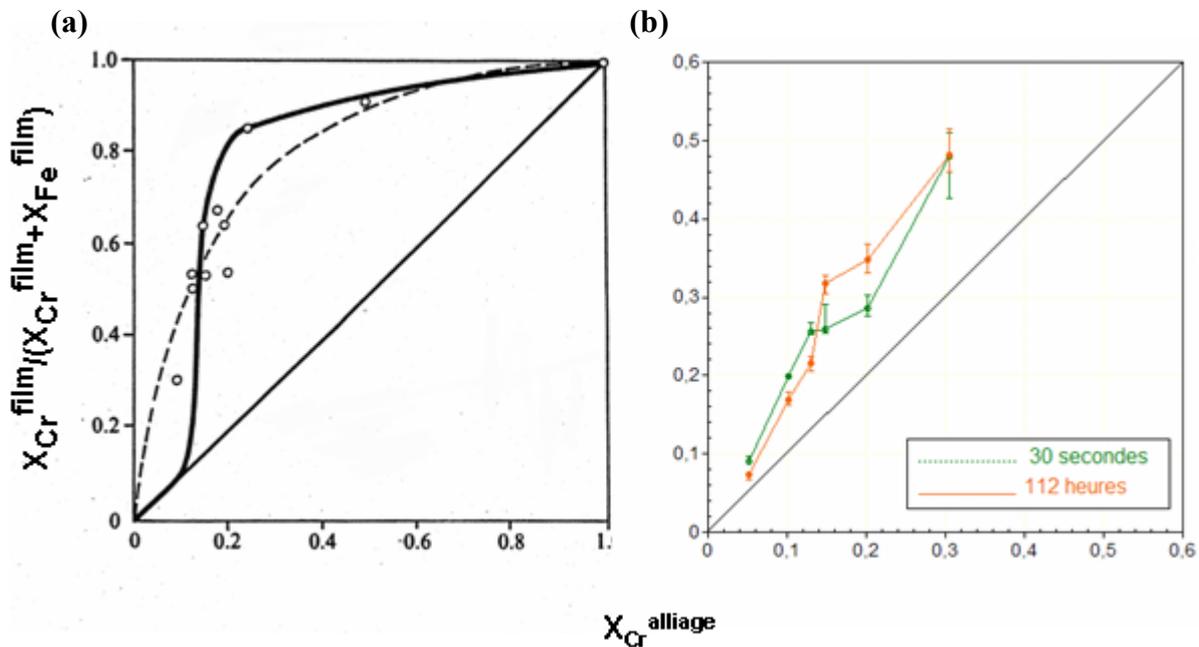
Les nombreux articles sur le sujet ont permis de mettre en évidence un changement plus ou moins brutal des propriétés des films de part et d'autre d'une teneur critique située entre 10 et 15 at.% en chrome dans les alliages. D'un point de vue électrochimique, l'addition de chrome conduit à une diminution de l'énergie d'activation, à un décalage (vers les potentiels cathodiques) et un élargissement du plateau de passivation particulièrement notable en milieu acide [Kir, 1989]. Ainsi, le comportement à la corrosion des alliages contenant moins de 10 at.% Cr serait voisin de celui du fer pur. Par contre, au-delà de 15 at.% Cr, l'alliage témoignerait de propriétés voisines de celles du chrome [Kir, 1989 ; Kel, 2004]. Les courbes de polarisation réalisées en milieu sulfurique 1N (pH = 0) mettent en évidence une chute rapide de la densité de courant critique pour des teneurs supérieures à 10 at.% [Kir, 1989]. A contrario, Uhlig [Uhl, 1953] a montré qu'en solution de sulfates neutres, la densité de courant critique évoluait linéairement avec la teneur en chrome de l'alliage, ce qui irait plutôt dans le sens d'une transition progressive des propriétés.

Selon Häfele et Coll. [Häf, 1992], le changement brutal de la densité de courant pourrait s'expliquer par un changement de la composition du film précurseur de passivation, constitué d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome dont la proportion serait intrinsèquement liée à la composition de l'alliage. Ainsi, la teneur de 10% constituerait la valeur limite au-delà de laquelle l'oxyde de chrome prédominerait.

De manière générale, le changement de comportement électrochimique a longtemps été attribué à la présence d'oxyde de chrome interne [Brü, 1986], compact et très stable thermodynamiquement mais dont l'action n'est pas encore bien perçue.

D'après le modèle de percolation [New, 1988], l'inoxydabilité des alliages Fe-Cr s'explique par la formation d'un réseau Cr-O-Cr suffisamment étendu pour qu'il puisse bloquer efficacement la dissolution, réalisable uniquement lorsque l'alliage contient plus de 16 at.% Cr. MacCafferty [McC, 2000] a récemment repris cette théorie en l'associant à la

théorie des graphes pour montrer qu'une barrière de dissolution efficace ne s'établit qu'à partir d'une concentration critique de 30% en ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans le film atteignable dans les alliages possédant plus de 13% en chrome .



**Figure IV.41.** Enrichissement en chrome dans les films passifs formés sur les alliages Fe-Cr a) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M après 1 h de polarisation (0,1 et 0,5 V/ECS) [Asa, 1978], b) en milieu borate après 30 s et 112 h de polarisation (0,3 V/ECS) selon notre travail.

Selon Legrand et Coll. [Leg, 2002] il ne serait pas nécessaire d'établir une connectivité à grande échelle comme le prévoit le modèle de percolation mais simplement une connectivité locale d'îlots d'oxyde contenant environ  $8 \text{Cr}^{3+}$ . Dans ce cas, la transition entre surface active et passive s'effectue progressivement à teneur croissante en chrome dans l'alliage.

D'un autre côté, selon Schmucki et Coll. [Sch, 1998], une passivité stable s'instaurerait lorsque la quantité d'oxyde de chrome dans le film excède de 50% celle de l'alliage, avis partagé par un grand nombre [Asa, 1978 ; Ley, 1979 ; Tjo, 1982 ; Brü, 1986 ; Mis, 1988].

Il est alors d'usage de définir un facteur d'enrichissement en chrome  $F_{\text{Cr}} = \frac{X_{\text{Cr}}^{\text{film}}}{X_{\text{Cr}}^{\text{alliage}}}$  qui, selon

Asami et Coll. [Asa, 1978], devient le gage de l'inoxidabilité des alliages quand il est supérieur à 1, ce qui est réalisé dans les alliages passivés dépassant la teneur critique de 12 at.% Cr.

Les résultats de Boudin [Bou, 1994] et les nôtres réfutent cette opinion car nous avons enregistré des facteurs d'enrichissement supérieurs à 1 sur toute la gamme d'alliages étudiés (5 à 30 at.% Cr) (figure IV.41). Nos résultats montrent également que  $F_{Cr}$  est un critère évolutif dépendant de la durée de vieillissement (figure IV.41b). Ainsi, l'évolution des facteurs d'enrichissement s'inverse entre 12,5 et 15% en chrome dans les alliages lorsque les films vieillissent : les films deviennent de moins en moins riches en chrome avant cette teneur critique et de plus en plus riches au delà. C'est pourquoi il nous semble plus exact d'attribuer ces changements de comportements à l'effet des quelques couches localisées près de l'interface interne contenant près de 80% de  $Cr_2O_3$ , observables sur les alliages suffisamment concentrés en chrome, plutôt qu'à celui d'une concentration en chrome moyennée sur toute l'épaisseur du film.

Pour conclure, la résistance à la corrosion des films est indiscutablement liée à la teneur en chrome des couches internes des films passifs mais d'autres facteurs doivent être pris en compte comme le suggère la longueur des paliers de réduction cathodique dans les alliages passivés riches en chrome (> 15%). En effet, les quantités de charges utilisées s'avèrent très supérieures aux quantités de  $Cr_2O_3$  qu'il faut réduire. A ce propos, il faudrait vérifier que les densités de courant utilisées pour réduire les films passifs des alliages riches en chrome sont suffisantes pour éviter la réoxydation rapide des substrats en fin de cinétique. Finalement, la teneur critique en chrome pourrait être aussi associée à un changement de structure du film, qui, selon les travaux de Mc Bee et Coll. [McB, 1972], passerait d'un état relativement ordonné sur les alliages faiblement concentrés en chrome (spinelle) vers une structure amorphe type gel avec l'addition de chrome [Tjo, 1985 ; Rya, 1994]. D'autres travaux montrent également que le vieillissement du film formé sur un alliage Fe-Cr22 en milieu acide favoriserait la cristallisation progressive des couches internes riches en oxyde de chrome [Mau, 1996]. Dans ce cas, l'existence de zones cristallines ne serait pas défavorable à une amélioration de la résistance et de la stabilité des films vieillis [Mar, 1998].

### *En résumé*

1) Les films passifs formés à la surface des **alliages Fe-Cr** en solution tampon borate (pH = 9,2) sont **très majoritairement oxydés**. Ils constituent un mélange d'oxydes riches en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface et riches en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la partie interne du film.

2) La **formation du film passif** est une étape thermodynamique rapide. Les gradients de composition observés sous le film sont la conséquence d'un processus initial d'**oxydation préférentielle du chrome** qui a directement été mis en évidence dans les films ESO (« Electron Stimulated Oxidation »).

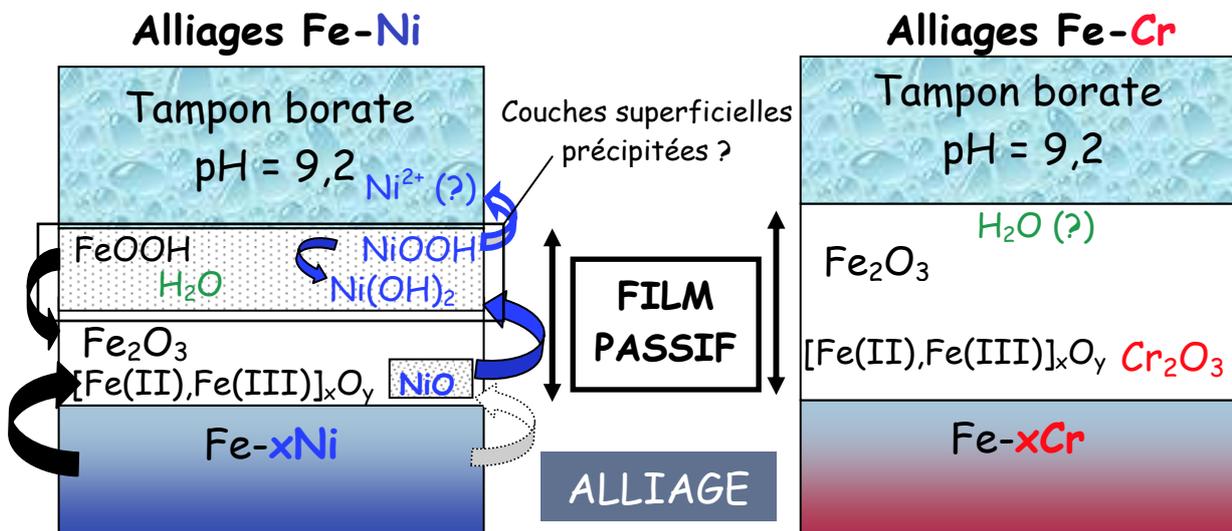
Après la dissociation favorisée par le flux d'électrons incidents des molécules d'oxygène adsorbées, il s'opérerait un mécanisme par échange de place entre les atomes chimisorbés d'oxygène et les atomes ségrégués de chrome (Eley-Wilkinson). La croissance serait contrôlée par la migration sous champ électrique des anions oxygène (loi logarithmique directe) ou par la réaction d'oxydation à l'interface externe tant que la pression d'oxygène admise demeure insuffisante (Fehlner-Mott).

3) Dans les films passifs, nos résultats inciteraient plutôt à soutenir un **mécanisme de formation** s'opérant par **échange de place entre les ions O<sup>2-</sup> de l'électrolyte adsorbés et les atomes de chrome ségrégués** et un **modèle de croissance** mixte évoluant d'un mécanisme contrôlé par le **transport sous champ électrique des cations fer** dans les alliages dilués en chrome (< 15 at.%) (Cabrera-Mott) vers un modèle privilégiant le rôle de **couche barrière de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** pour la diffusion des cations fer ou celle des anions O<sup>2-</sup> dans les alliages plus concentrés en chrome (Macdonald).

## II.4. COMPARAISON des MÉCANISMES de PASSIVATION des ALLIAGES Fe-Ni & Fe-Cr

Les modifications de composition intervenues à l'intérieur des films passifs formés sur les alliages Fe-Cr et Fe-Ni pendant le vieillissement ont été schématisés sur la figure IV.42.

Les couches passives formées en milieu borate sur les **alliages Fe-Ni** peuvent être représentées selon une structure *bicouche* avec une *partie externe hydratée et hydroxylée*, probablement poreuse et précipitée, et une *partie interne oxydée*. Sur les **alliages Fe-Cr**, elles peuvent apparaître par contre sous la forme d'une *couche unique oxydée* [McD, 1992 ; Hop, 1994] constituée d'un mélange de composés de fer II et III et de chrome III. Ces remarques ont des conséquences sur la nature des mécanismes limitant la croissance des films.



\* Uniquement lorsque  $X_{\text{Ni}} \geq 50$  at.% Cr

**Figure IV.42.** Schématisation de la composition et des mécanismes réactionnels qui doivent s'opérer dans les films passifs des alliages Fe-Ni et Fe-Cr au cours du vieillissement sous potentiel [Bou, 2004-1; Bou, 2004-2].

L'étape de **formation des films de passivation** en milieu borate (pH = 9,2) apparaît semblable sur les alliages Fe-Ni comme sur les alliages Fe-Cr. Elle s'opérerait rapidement par une oxydation préférentielle des éléments les plus oxydables (Fe dans les alliages Fe-Ni et Cr dans les alliages Fe-Cr). Cette oxydation préférentielle a été directement mise en évidence au

cours des cinétiques d'oxydation dans les films ESO sur les alliages Fe-Cr dont nous reparlerons plus loin. Elle est caractérisée par un appauvrissement en chrome (Fe-Cr) ou en fer (Fe-Ni) [Lan, 1990] dans les couches métalliques sous le film passif. Cette situation qui perdure aux temps longs de passivation en milieu borate s'explique par la lenteur des processus diffusionnels qui s'opèrent dans la matrice métallique. Des résultats obtenus en solution acide que nous n'avons pas présentés dans ce travail viennent à l'appui de travaux plus anciens qui avaient démontré la disparition dans ce milieu des gradients dans l'alliage sous-jacent [Lor, 1994]. En provoquant une diminution de l'épaisseur des films, les processus de dissolution en milieu acide amplifient le champ électrique dans le film et la migration des cations. Ils activent donc le transport des matières aux interfaces externes et internes, ce qui explique le « lissage » des gradients de composition initiaux créés lors de l'étape d'oxydation préférentielle.

Pour en revenir aux films ESO, rappelons que c'est l'impossibilité d'accéder et d'analyser cette étape de formation des films primaires bidimensionnels imaginée par Frankenthal [Fra, 1967] qui avait motivée notre étude. L'ajustement à des pressions d'oxygène suffisamment basses permet de ralentir les cinétiques et d'analyser in situ les mécanismes de formation de ces films. Elles ont permis de montrer que, pour les alliages Fe-Cr, l'étape initiale de formation devait procéder selon un mécanisme d'échange de place entre les atomes d'oxygène chimisorbés (l'adsorption dissociative serait activée sous le faisceau d'électrons) et les cations des éléments présentant la plus grande affinité pour l'oxygène qui favorise ainsi la ségrégation en surface du chrome [Fehlner, 1970]. Il y aurait ensuite formation d'îlots d'oxydes qui coalesceraient pour former un film tridimensionnel. Dans les films passifs, l'adsorption des anions  $O^{2-}$  en surface du film viendrait promouvoir la ségrégation des cations Fe ou Cr selon le type d'alliage considéré (Fe-Ni ou Fe-Cr) et l'oxydation préférentielle de ces éléments.

La **croissance des films passifs** s'effectuerait ensuite sur les bases de ce film précurseur riche en chrome (Fe-Cr) ou en fer (Fe-Ni) selon des mécanismes contrôlés par les **réactions aux deux interfaces** (« Point Defect Model » de Macdonald [McD, 1992]) ou par la **migration des ions** à l'intérieur des films assisté par le **champ électrique** qui règne entre les deux interfaces (« High Field Model » de Cabrera-Mott [Cab, 1948]).

Dans les *alliages Fe-Ni passivés*, la couche externe hydratée, hydroxylée et oxyhydroxylée évolue pendant le vieillissement et suggère la possibilité de plusieurs réactions limitantes à cette interface. En effet, ces composés disparaissent en passant en solution – les

films s'amincissent – ou se convertissent en composés plus stables comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (figure IV.42). Ces réactions schématisées sur la figure IV.42 contribuent à donner une configuration plus stable thermodynamiquement au film. A cela s'ajoutent les réactions de déshydratation qui tendent à rendre le film moins perméable à l'électrolyte, probablement moins poreux et sûrement plus protecteur. Ces processus à l'interface externe n'interviennent pas dans les alliages Fe-Cr passivés dans les mêmes conditions : l'eau d'insertion est absente si on excepte celle associée au borate dans la couche externe qui est presque exclusivement oxydée ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) stable et insoluble.

Dans les films des alliages Fe-Ni passivés, la présence suivie de la disparition de NiO traduisent l'intervention de plusieurs processus : (1) la migration des cations Ni associé à NiO vers la surface, lesquels se convertissent en  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dans les couches externes du film, (2) leur disparition aux temps longs de passivation illustre l'absence de réapprovisionnement en nickel oxydé à l'interface interne film/alliage et une limitation de la croissance causée par la **réaction d'oxydation inexistante à l'interface interne**.

L'absence de réaction d'oxydation à l'interface interne serait due à un effet **barrière des couches internes d'oxydes de fer sur la diffusivité des anions oxygène**. L'épaisseur de cette couche d'oxyde de fer s'amplifie et son efficacité augmente avec la teneur en fer des alliages. La conséquence d'un tel effet est la diminution puis la disparition aux temps longs de passivation de NiO de tous les films comme l'ont confirmé les analyses AES, XPS et les réductions cathodiques. La croissance des films passifs sur les alliages Fe-Ni fait donc intervenir plusieurs processus dont l'étape limitante pourrait être :

- La **dissolution sélective lente des hydroxydes de nickel** à l'interface externe,
- La **réaction d'oxydation à l'interface interne** et le rôle de barrière de diffusion jouée par les couches internes enrichies en fer oxydé sur le transport des anions  $\text{O}^{2-}$ .

Sur les alliages **Fe-Cr**, un rôle de **barrière de diffusion** est tenu par les couches internes du film enrichies par l'élément le plus oxydable, ici le chrome sous forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dès le début de la passivation. On ne sait pas si cet effet de barrière de diffusion affecte la **migration des cations Fe** ou celle des anions oxygène comme dans les alliages Fe-Ni. En effet, la mobilité ionique du fer étant plus élevée que celle du chrome, ce sont les cations fer qui assurent la croissance des films sous potentiel appliqué dans les alliages dilués en chrome. Cette mobilité ralentit quand l'épaisseur et l'efficacité de la barrière d'oxyde de chrome croît,

autrement dit avec l'augmentation des teneurs en chrome des alliages et le vieillissement des films. On peut aussi concevoir un ralentissement de la vitesse de transport des anions  $O^{2-}$  à travers cette couche et de la cinétique d'oxydation à l'interface interne qui aurait les mêmes effets sur la vitesse de croissance du film. Les résultats actuels sur les cinétiques de passivation ne permettent pas de nous prononcer en faveur de l'une ou l'autre de ces possibilités.

Pratiquement, il semble s'opérer une transition progressive de part et d'autre d'une **teneur critique en chrome située autour de 15 at.%** passant d'un mécanisme de croissance assuré par la **conductivité ionique sous champ électrique** (« High Field Model » de Cabrera-Mott) vers un mécanisme contrôlé par la **diffusion à travers des couches barrières internes** riches en oxyde de chrome des cations fer où des anions  $O^{2-}$  (**réaction d'oxydation à l'interface interne**, « PDM model » de Macdonald) dans les alliages riches en chrome. Cette transition est plus progressive que l'évolution brutale observée lors des cinétiques de réduction cathodique des films passif formés sur les alliages contenant plus de 12,5 at. % Cr qui marque l'instauration d'une résistance à la corrosion remarquable.

## Références bibliographiques du chapitre IV :

### I. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PRÉPARATION, DE TRANSFERT ET D'ANALYSE

- [Abe, 1996] J. M. Abels, D. Hecht et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **24**, p. 332 (1996).
- [Bar, 1991] J. A. Bardwell, G. I. Sproule, D. F. Mitchell, B. Macdougall et M. J. Graham, J. Chem Soc. Faraday Trans. **87**, p. 1011 (1991).
- [Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, Surf. Interface Anal. **30**, p. 154 (2000).
- [Bur, 1986] L. Burk et M. E. G. Lyons, J. Electroanal. Chem. **198**, p. 347 (1986).
- [Bru, 1976] C. R. Brundel, T. J. Chuang et K. Wandelt, Surf. Sci. **68**, p. 459 (1976).
- [Car, 1992] G. Carter et M. J. Nobes, Surf. Interface Anal. **19**, p. 39 (1992).
- [Dav, 1993] A. J. Davenport, H. S. Isaacs, J. A. Bardwell, B. Macdougall, G. S. Frankel et A. G. Schrott, Corr. Sci. **35**, p. 19 (1993).
- [Gra, 1993] M. J. Graham, J. A. Bardwell, G. I. Sproule, D. F. Mitchell et B. R. Macdougall, Corr. Sci. **35**, p. 13 (1993).
- [Hau, 1985] S. Haupt, U. Collisi, H. D. Speckmann et H. H. Strehblow, J. Electroanal. Chem. **194**, p. 194 (1985).
- [Hau, 1986] S. Haupt, C. Calinski, U. Colisi, H. W. Hoppe, H. D. Speckmann et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **9**, p. 357 (1986).
- [Hof, 1983] S. Hofmann et J. M. Sanz, Mikrochimica Acta suppl. **10**, p. 135 (1983).
- [Hop, 1994] H. W. Hoppe, S. Haupt et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **21**, p. 514 (1994).
- [Kel, 1989] R. Kelly, Mat. Sci. and Engineering **A 115**, p. 11 (1989).
- [Kel, 2004] P. Keller et H. H. Strehblow, Corr. Sci. **46**, p. 1939 (2004).
- [Lit, 1980] U. Littmark et W. O. Hofer, Nuclear Instruments and Methods **168**, p. 329 (1980).
- [Lov, 1993] C. J. Love, R.A. Cayless et L. B. Hazell, Surf. Interface Anal. **320**, p. 565 (1993).
- [Lum, 1986] J. B. Lumsden et P. J. Stocker, J. Electrochem. Soc. **133**, p. 1977 (1986).
- [Mal, 1986] J. B. Malherbe, S. Hofmann et J. M. Sanz, Appl. Surf. Sci. **27**, p. 355 (1986).
- [Mau, 1996] V. Maurice, W. P. Yang et P. Marcus, J. Electrochem. Soc. **143**, p. 1182 (1986).
- [Mis, 1988] S. Mischler, H.J. Mathieu et D. Landolt, Surf. Interface Anal. **11**, p. 182 (1988).
- [Mit, 1990] D. F. Mitchell, G. I. Sproule et M. J. Graham, Surf. Interface Anal. **15**, p. 487 (1990).
- [Oud, 2002] J. Oudar dans « Corosion in theory and Praticce », 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. P. Marcus, Marcel Dekker, p.19 (2002).
- [Ren, 2002] F. Reniers, V. Rooryck, S. Pace et C. Buess-Herman, Surf. Interface Anal. **34**, p. 623 (2002).
- [San, 1986] J.M. Sanz et S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **8**, p. 147 (1986).
- [Ser, 1981] J. L. Seran et Y. Limoge, Surf. Sci. **107**, p. 176 (1981).
- [Str, 1988] H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **12**, p. 363 (1988).
- [Tjo, 1982] S. C. Tjong, R. W. Hoffman et E. B. Yeager, J. Electrochem. Soc. **129**, p. 1662 (1982).
- [Tjo, 1985] S. C. Tjong, Metals Forum **8**, p. 49 (1985).
- [Vie, 1994] H. Viehhaus, K. Hennesen, M. La. E. Müller-Lorenz et H. J. Grabke, Surf. Interface Anal. **21**, p. 665 (1994).
- [Zal, 1988] A. Zalar et S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **12**, p. 83 (1988).

## II. ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION ET DE CROISSANCE DES FILMS OXYDÉS FORMÉS SUR LE FER, LE NICKEL, LE CHROME & LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Cr

- [All, 1989] G. C. Allen, S. J. Harris et J. A. Jutson, Appl. Surf. Sci. **37**, p. 111 (1989).
- [Asa, 1978] K. Asami, K. Hashimoto et S. Shimodeira, Corr. Sci. **18**, p. 151 (1978).
- [Bar, 1988] J. A. Bardwell, B. Macdougall et M. J. Graham, J. Electrochem. Soc. **135**, p. 413 (1988).
- [Bar, 1995] G. Barral, F. Njanko-Eyoké et S. Maximovitch, Electrochim. Acta **40**, p. 709 (1995).
- [Bas, 2000] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, B. Rondot, P. Le Guevel et G. Lorang, Surf. Interface Anal. **30**, p. 154 (2000).
- [Bis, 1984] S. Bischke, A. C. Oen et J. L. Falconer, Appl. Surf. Sci. **20**, p. 97 (1984).
- [Boj, 2000] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario et G. Sundholm, Electrochim. Acta **45**, p. 2029 (2000).
- [Bou, 1994] S. Boudin, C. Bombard, G. Lorang, M. Da Cunha Belo, "Modification of passive films" Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, Published by the European Federation of Corrosion and Institute of Materials n°12, (1994) 35.
- [Bou, 1994-thèse] S. Boudin, Mémoire de thèse de l'Université Paris VI (1994).
- [Bou, 2004-1] M. Bouttemy, S. Réveillon et G. Lorang, ELSPEC 2004, Mars 2004, INSTN Cea Saclay (France).
- [Bou, 2004-2] M. Bouttemy, S. Réveillon, M. Bertoglio et G. Lorang, Eurocorr 2004, Sept 2004, Nice (France), EFC évènement n°266, résumé **533**, session 6.
- [Bou, 2005] M. Bouttemy, M. Bertoglio et G. Lorang, Passivity-9, Juin 2005, Paris (France), acte n° **159**, session COR 07, publication dans « Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers, Edité par P. Marcus et V. Maurice, Publié par Elsevier, p 9 (2006).
- [Bru, 1979] C. R. Brundel, E. Silverman et R. J. Madix, J. Vac Sci. Technol. **16**, 474 (1979).
- [Brü, 1986] P. Brüesch, K. Müller, H.R. Zeller et K. H. Bennemann, Surf. Sci. **169**, L327 (1986).
- [Cab, 1948] N. Cabrera et N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12**, p. 163 (1948).
- [Dru, 1995] P. Druska et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **23**, p. 440 (1995).
- [Ele, 1960] D. D. Eley et P. R. Wilkinson, Proc. R. Soc. London, **A 254**, p. 327 (1960).
- [Feh, 1970] F. P. Fehlner et N. F. Mott, Oxid. Met. **2**, p. 59 (1970).
- [Fra, 1967] R. P. Frankenthal, J. Electrochem. Soc. **114**, p. 542 (1967).
- [Gro, 2004] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, S. Tougaard, W. N. Lennard, Surf. Interface Anal. **36**, p. 632 (2004).
- [Gro, 2005] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe et N. S. McIntyre, Surf. Sci., **574**, p. 317 (2005).
- [Häf, 1992] J. Häfele, B. Heine et R. Kirchheim, Z. Metallkd **83**, p. 395 (1992).
- [Hop, 1989] H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **14**, p. 121 (1989).
- [Hop, 1990] H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **16**, p. 271 (1990).
- [Hop, 1994] H. W. Hoppe, S. Haupt et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **21**, p. 514 (1994).
- [Jen, 1990] S. P. Jeng, P. H. Holloway et C. D. Batich Surface Sci. **227**, p. 278 (1990).
- [Kel, 2004] P. Keller et H. H. Strehblow, Corr. Sci. **46**, p. 1939 (2004).
- [Kir, 1989] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote et U. Stolz, Corr. Sci. **29**, p. 899 (1989).
- [Kir, 1994] R. Kirchheim, « Modification of Passive Films » n°12, Edit. P. Marcus, B. Barroux, M. Keddam, publié par la Fédération Européenne de Corrosion et l'Institut des Matériaux, p. 102 (1994).

- [Koc, 2001] S.A. Koch, D. T. L. Van Agterveld, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson, Surf. Sci. **476**, L 267 (2001).
- [Lan, 1990] D. Landolt, Surf. Interface Anal. **15**, p. 395 (1990).
- [Leg, 2002] L. Legrand, B. Diawara, J. J. Legendre et P. Marcus, Corr. Sci. **44**, p. 773 (2002).
- [Ley, 1979] C. Leygraf, G. Hultquist, I. Olefjord, B. O. Elfström, V. M. Knyazheva, A. V. Plaskeyev et Ya. M. Kolotyrkin, Corr. Sci. **19**, p. 343 (1979).
- [Li, 1995] W. Li, M. J. Stirniman, S. J. Sibener, Surf. Sci. **329**, L 593, (1995).
- [Lin, 1992] J.R. Lince, S. Didziulis, D. K. Shuh, T. D. Durbin et J. A. Yarmoff, Surf. Sci. **277** (1992) 43.
- [Lor, 1987] G. Lorang, M. Da Cunha Belo et J. P. Langeron, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, p. 1213 (1987).
- [Lor, 1992] G. Lorang, J. L. Xu et J. P. Langeron, Surf. Interface Anal. **19**, p. 60 (1992).
- [Lor, 1994] G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simoes et M. G. S. Ferreira, J. Electrochem. Soc. **141**, p. 3347 (1994).
- [McB, 1972] C. L. McBee et J. Kruger, Electrochim. Acta **17**, p. 1337 (1972).
- [McC, 2000] E. McCafferty, Corr. Sci. **42**, p. 1993 (2000).
- [McD, 1992] D. D Macdonald, J. Electrochem. Soc. **139**, p. 3434 (1992).
- [McD, 2000] G. Y. McDaniel, S.T. Fenstermaker, D. E. Walker Jr, W.V. Lampert, S. M. Muckhopadhyay et P. H. Holloway, Surf. Sci. **445**, p. 159 (2000).
- [Mau, 1993] V. Maurice, H. Talah et P. Marcus, Surf. Sci. Letters **284**, L431 (1993).
- [Mau, 1996] V. Maurice, W. P. Yang et P. Marcus, J. Electrochem. Soc. **143**, p. 1182 (1986).
- [Mar, 1988] P. Marcus et I. Olefjord, Corr. Sci. **28**, p. 589 (1988).
- [Mar, 1998] P. Marcus, Electrochim. Acta **43**, p. 109 (1998).
- [Mar, 1999] E. M. A. Martini, I. L. Müller, J. Braz. Soc. **10**, p. 505 (1999).
- [Mat, 1985] H. J. Mathieu, D. Datta et D. Landolt, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, p. 331 (1985).
- [Mis, 1988] S. Mischler, H. J. Mathieu et D. Landolt, Surf. Interface Anal. **11**, p. 182 (1988).
- [Mod, 1989] W. E. Moddeman, A. R. Burke, W. C. Bowling et D. S. Foose, Surf. Interface Anal. **14**, p. 224 (1989).
- [New, 1988] R. C. Newman, F. T. Meng et K. Sieradzki, Corr. Sci. **28**, p. 523 (1988).
- [Ole, 1982] I. Olefjord et P. Marcus, Surf. Interface Anal. **4**, p. 23 (1982).
- [Ole, 1990] I. Olefjord, H. J. Mathieu et P. Marcus, Surf. Interface Anal. **15**, p.147 (1990)
- [Ols, 2000] C. O. A. Olsson, D. Hamm et D. Landolt, J. Electrochem. Soc. **147**, p. 4093 (2000).
- [Oud, 2002] J. Oudar dans « Corosion in theory and Praticce », 2<sup>nde</sup> Edition, Ed. P. Marcus, p.19 (2002).
- [Pal, 1993] C. Palacio, H. J. Mathieu, V. Stambouli et D. Landolt, Surf. Sci. **295**, p. 251 (1993).
- [Pon, 1977] F. Pons, J. Le Héricy et J. P. Langeron, Surf. Sci. **69**, p. 54 et 565 (1977).
- [Rev, 1978] A. G. Revesz et J. Kruger, dans « Passivity of Metals » Edité par R. P. Frankenthal et J. Kruger, The Electrochemical Society Corrosion Monograph Series, Princeton, p. 137 (1978).
- [Ross, 1992] A. Rossi, C. Calinski, H. W. Hoppe et H. H. Strehblow, Surf. Interface Anal. **18**, 269 (1992).
- [Rya, 1994] M. P. Ryan, R. C. Newman et G. E. Thompson, J. Electrochem. Soc. **141**, L 164 (1994).
- [Sat, 1990] N. Sato, Corr. Sci. **31**, p. 1 (1990).
- [Sch, 1998] P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Böhni et T. Stenberg, J. Electrochem. Soc. **145**, p. 791 (1998).
- [Seo, 1977] M. Seo, M. Sato, J. B. Lumsden et R. W. Staehle, Corr. Sci. **17**, p. 209 (1977).

- [Ste, 1992] H. J. Steffen et S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **19**, p. 157 (1992).
- [Tjo, 1982] S. C. Tjong, R. W. Hoffman et E. B. Yeager, J. Electrochem. Soc. **129**, p. 1662 (1982).
- [Tjo, 1984] S. C. Tjong, J. Mat. Sci. Letter **3**, p. 845 (1984).
- [Tjo, 1985] S. C. Tjong, Metals forum **8**, p. 49 (1985).
- [Uhl, 1953] H. H. Uhlig, J. Phys. Chem. **57**, p. 280 (1953).
- [Wag, 1933] C. Wagner, Z. Phys. Chem. **B21**, p. 25 (1933).
- [Zha, 1998] L. Zhang, D. D. McDonald, E. Sikora et J. Sikora, J. Electrochem. Soc. **145**, p. 898 (1998).



**CONCLUSIONS**

**&**

**PERSPECTIVES**



## Conclusions et perspectives

---

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'améliorer la compréhension des mécanismes de formation et de croissance des films de passivation formés sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr. Dans ce but, l'accent a été mis sur les modifications de composition et d'épaisseur qui interviennent pendant le vieillissement sous potentiel des films afin de préciser le comportement physico-chimique des éléments d'alliages aux interfaces et dans les films.

Dans le [premier chapitre](#), notre recherche bibliographique sur la composition des films formés par voie sèche ou aqueuse à la surface de ces matériaux nous a permis de faire le point sur le sujet et de mettre le doigt sur certaines contradictions.

Les mécanismes de formation des films oxydés par voie sèche sont assez bien connus, ceux des films passifs le sont moins en raison de la rapidité des processus mis en jeu par voie aqueuse. Quant aux modèles de croissance, comme les modèles à champ fort (HFM de Mott-Cabrera) ou de réaction aux interfaces (PDM de Macdonald) ou mixte (MCM de Bojinov), leur validation implique la réalisation de cinétiques de croissance plus précises que celles déterminées à l'heure actuelle.

La présente étude a été effectuée en milieu borate, milieu dans lequel les films passifs sont censés demeurer insolubles ([chapitre II](#)). La caractérisation de ces films (composition élémentaire et chimique, épaisseur) a été réalisée par des méthodes électrochimiques classiques (**cinétiques de polarisation, réductions cathodiques**) et par **spectroscopies d'électrons (AES, XPS)** couplées à de l'abrasion ionique (**analyse en profondeur**).

Les caractéristiques analytiques des films passifs sont intimement liées aux conditions d'élaboration (température, milieu, potentiel, durée...) ainsi qu'aux opérations de rinçage des échantillons puis de transfert jusqu'au bâti sous UHV où sont pratiquées les analyses AES ou XPS (post-oxydation, incorporation d'espèces anioniques de l'électrolyte...). Pour assurer une bonne **reproductibilité de l'élaboration** de ces films, nous avons optimisé la procédure d'élimination du film oxydé natif puis celle du transfert des échantillons passivés en évitant notamment les rinçages à l'eau qui favorisent l'hydroxylation de la surface des échantillons. Au cours du transfert, les matériaux passivés sont protégés en permanence de l'atmosphère

ambiante dans un bain d'alcool qui réduit efficacement la **pollution hydrocarbonée** de surface ainsi que la post oxydation des films.

Les limitations aux méthodes spectroscopiques sont essentiellement liées à l'utilisation conjointe de l'abrasion ionique. Le bombardement d'ions sur des couches oxydées peut avoir des conséquences néfastes sur la composition superficielle des couches érodées en provoquant la **pulvérisation préférentielle** de l'oxygène et, notamment, une réduction partielle des oxydes trivalents de fer à l'état bivalent qui rend complexe la quantification XPS de ces composés. Toutefois, les composés NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont pas concernées par ces artéfacts.

La difficulté à nettoyer efficacement sur une grande surface les échantillons ne permet pas d'accéder à une bonne résolution en profondeur en profilométrie XPS et d'engager une approche quantitative crédible dans nos conditions actuelles d'analyse ([chapitre III](#)). Les analyses en profondeur XPS proposées restent essentiellement **qualitatives** tout en permettant d'établir des comparaisons significatives à propos de la distribution en profondeur des composés et de leur évolution pendant le vieillissement des films.

La meilleure résolution spatiale de la spectroscopie Auger a permis d'approfondir la **quantification des analyses en profondeur** des films passifs. Elle a constitué une partie importante de ce travail dont une des finalités était d'accéder aux profils de concentration, de réaliser des mesures d'épaisseur de films et de proposer des bilans atomiques capables d'illustrer la croissance de ces films pendant le vieillissement sous potentiel.

Le développement de cette approche a nécessité un gros travail expérimental avec la détermination des **coefficients de matrice, de sensibilité** et l'établissement d'une procédure de normalisation des intensités sur les séries d'**alliages Fe-Cr et Fe-Ni**. Les coefficients de matrice trouvés en accord avec les valeurs théoriques ont permis d'écarter les possibilités de pulvérisation préférentielle dans les alliages étudiés et de valider les analyses AES sous faisceau d'ions. **Dans les films oxydés**, les coefficients de sensibilité des oxydes usuels nécessaires à cette approche ont été déterminés sur des **matériaux stœchiométriques purs préparés in situ** (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) par oxydation thermique contrôlée.

La quantification de l'analyse en profondeur par AES de films d'oxydes de composition uniforme a été réalisée en développant le **formalisme de M.P. Seah** (1984). Nous avons montré, dans le cas d'oxydes natifs ou films ESO formés sur des métaux purs (Fe, Cr et Ni), que la connaissance de la valeur numérique du **libre parcours moyen de l'oxygène** dans ces

oxydes et celle des données spectroscopiques relatives aux oxydes purs suffisaient pour reproduire les profils expérimentaux Auger de l'oxygène et de l'élément métallique associé (Fe, Cr, Ni). L'utilisation de ce formalisme est indispensable pour localiser précisément **l'interface réelle des films** et proposer **une mesure réaliste de l'épaisseur des films** sur les profils AES.

Dans les films plus complexes formés sur les alliages, le modèle SLS d'Hofmann et Coll. (1984) qui intègre la microrugosité induite par le bombardement d'ions et la profondeur d'échappement des électrons Auger est censé donner accès aux **gradients de concentration d'origine** et fournir aussi **une mesure de l'épaisseur des films**. Cette approche semi-quantitative a été validée ( $\pm 10\%$ ) par le passé grâce à des dosages par **analyse nucléaire de l'oxygène** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , films passifs). Cette double modélisation (Seah et Hoffman) est bien entendu compatible.

Les *cinétiques de réduction cathodique* fournissent une **analyse en profondeur rapide, « in situ », qualitative** et complémentaire des analyses spectroscopiques. Elles informent en outre sur le caractère protecteur des films formés. Les essais de **quantification du contenu des films passifs** pratiqués en mesurant les quantités de charges nécessaires à la réduction des espèces chimiques présentes ne sont pas révélés vraiment fructueux dans les alliages Fe-Cr passivés selon les conditions opératoires utilisées. Des analyses **par spectroscopie d'émission plasma ICP** des solutions issues de la réduction cathodique des films passifs ont été pratiquées pour doser le contenu des films. Les dosages obtenus montrent que le contenu supposé des films ainsi que leur épaisseur sont surestimés d'un facteur voisin de quatre par rapport aux estimations Auger. Les vitesses de réduction-dissolution des films sont trouvées aussi huit fois plus faibles que celle des alliages métalliques (Fe-Cr). Un tel écart dans l'estimation du contenu des films nous a conduit à penser que le processus de réduction-dissolution des films ne doit pas s'opérer couche par couche.

Dans le [chapitre IV](#), la réalisation de **films ESO** (« **Electron Stimulated Oxidation** ») in situ sous pression réduite d'oxygène et faisceau d'électrons sur les alliages Fe-Cr a été motivée par la volonté d'accéder directement **(1)** aux cinétiques de formation et **(2)** de croissance des films. La composition de ces films se présente de façon identique à celle observée dans les films passifs : une partie externe du film riche en oxyde de fer et des couches internes riches en oxyde de chrome (AES) traversés par d'importants gradients.

La **formation du film** ESO s'effectue selon un schéma partiellement connu : adsorption dissociative de l'oxygène, favorisée sous le faisceau d'électrons, qui induit par un mécanisme d'échange de place la ségrégation superficielle du chrome, plus oxydable que le fer (modèle d'Eley et Wilkinson). Cette ségrégation du chrome sous oxygène et sous faisceau a pu être directement mise en évidence au cours des cinétiques d'oxydation.

L'épaisseur et la composition individuelle des films ESO évoluent sensiblement selon des **lois logarithmiques directes** en fonction du temps d'exposition à l'oxygène et au faisceau d'électrons. La croissance des films ESO est indépendante de la composition des alliages et semble contrôlée par la réaction à l'interface externe ou par la **migration des anions oxygène vers l'interface interne** selon le mécanisme décrit par Fehlner comme d'ailleurs l'atteste l'effet de la pression sur l'accélération des cinétiques et la composition des couches superficielles excédentaires en oxygène.

Concernant les films passifs sur les alliages Fe-Ni et Fe-Cr, l'**étape rapide de formation** du film procède par oxydation préférentielle de l'élément d'alliage le plus oxydable (i.e. le fer dans les alliages Fe-Ni et le chrome dans les alliages Fe-Cr) comme dans les films ESO. La confirmation en est apportée a posteriori par l'existence d'un déficit en fer ou chrome selon l'alliage métallique examiné.

Dans les deux types d'alliages passivés, ce travail fait ressortir le rôle prépondérant joué par les couches internes anhydres des films passifs en tant que **barrières de diffusion** – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les alliages Fe-Cr, Fe<sup>2,3+</sup> ox dans les alliages Fe-Ni – capables d'interférer sur la **croissance** des films en réduisant la mobilité des cations Fe (Fe-Cr) ou celle des anions O<sup>2-</sup> (Fe-Ni).

Les principaux résultats présentés dans le [chapitre IV](#) peuvent être résumés par les points suivants :

Les films passifs formés sur les **alliages Fe-Ni** peuvent être décrits par un modèle **bicouche** comprenant une **partie externe hydratée, hydroxylée** et probablement poreuse et des **couches internes oxydées** constituées d'un mélange d'oxydes de fer II et III et parfois de NiO ( $\leq 50$  at.% Ni).

Le vieillissement des films se traduit par un **amincissement** des films et par des modifications de la composition des couches externes (probablement précipitées au cours de la formation du film) consécutives aux **réactions** s'opérant à **l'interface film/électrolyte** (1) de dissolution, (2) de déshydratation, (3) de déshydroxylation. La disparition de NiO des couches internes témoigne par ailleurs du manque d'approvisionnement en nickel dans cette

partie du film causé par la présence de couches barrières d'oxydes de fer qui ralentissent la diffusivité de l'oxygène et empêchent la réaction d'oxydation à l'interface film/alliage de se développer.

Autrement dit, la passivation du système Fe-Ni fait intervenir plusieurs processus aux interfaces (Macdonald) dont on ne sait pour l'heure lequel est limitant :

- ✓ La **dissolution sélective des oxy-hydroxydes de nickel** à l'interface externe ou
- ✓ La **réaction d'oxydation à l'interface interne film/alliage**.

Dans les **alliages Fe-Cr**, les couches passives se présentent différemment avec une **couche unique très majoritairement oxydée traversée de gradients de concentration en chrome et en fer** opposés : riche en fer en surface et en chrome à l'intérieur du film.

Dans ces films oxydés, la croissance apparaît assurément conditionnée par la nature et la composition des couches internes du film. Nous avons remarqué que celles-ci dépendaient directement de la composition des alliages avec l'édification rapide d'une couche ségréguée en chrome (oxydé) d'autant plus importante que la teneur de l'alliage était élevée. Les bilans atomiques réalisés dans les films montrent que les quantités de chrome présentes à l'intérieur des films conditionnent celles en fer oxydé enregistrées dans la partie externe, témoignant ainsi du rôle de barrière joué par ces couches internes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la diffusivité du fer.

Nos travaux ont aussi montré que l'efficacité de cette barrière devient optimum au-delà de 15 at.%Cr dans les alliages : la croissance des films est alors fortement ralentie par les couches internes riches à 70-80% en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , lesquelles évoluent peu pendant le vieillissement et avec la teneur en chrome des alliages. En dessous de cette teneur, la barrière de diffusion en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s'avère perméable aux cations fer dont la mobilité serait assistée par le champ électrique créé par le potentiel appliqué et permettrait au processus de croissance du film de progresser essentiellement par accumulation de fer oxydé dans les couches externes du film.

En résumé, dans ces alliages Fe-Cr, la croissance du film résulte de la compétition entre les deux mécanismes suivants :

- ✓ La mobilité ionique **sous champ électrique des cations fer** qui prédominerait dans les alliages dilués en chrome (< 15%),
- ✓ Et l'effet barrière des couches internes enrichies en oxyde de chrome sur la **diffusivité des cations fer** (ou des anions oxygène) dans les alliages riches en chrome (> 15 %).

La transition apparaît progressive contrairement à celle observée sur les cinétiques de réduction cathodique de ces films. L'instauration d'une résistance à la corrosion remarquable en milieu acide s'effectue en effet brutalement entre 12,5 et 15 at.% Cr dans les alliages Fe-Cr passivés. Celle-ci est alors caractérisée par l'apparition de paliers de réduction correspondants à la mise en place des couches barrières de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dont la durée excède de beaucoup celle nécessaire à la réduction de ces couches.

Il conviendrait donc d'approfondir l'étude des **cinétiques de réduction cathodique** sur les alliages Fe-Cr de manière à établir les conditions expérimentales optima permettant de s'affranchir, si possible, des problèmes de réoxydation du substrat dont nous soupçonnons qu'ils pourraient fausser la fin des cinétiques de réduction.

La poursuite des études sur les mécanismes paraît aussi souhaitable afin de préciser l'étape limitante du processus de croissance des films passifs parmi les différentes options proposées dans ce travail. Cela peut être réalisé en multipliant des **cinétiques de croissance** de part et d'autre de la « teneur critique » en chrome de façon à accréditer le changement de régime de croissance évoqué dans ce travail par une détermination des constantes de vitesse plus significative qu'à l'heure actuelle.

Il conviendrait aussi de poursuivre les expérimentations d'oxydation sous faisceau engagées dans ce travail pour compléter l'étude sur les mécanismes de croissance et en commencer une sur la préparation de films minces oxydés d'épaisseur contrôlée et pourquoi pas de composition optimisée.

# **ANNEXES**



# ANNEXE 1

## EXPLOITATION DES COURBES DE RÉDUCTION CATHODIQUE DES FILMS PASSIFS :

### Attribution des paliers de potentiels observés

Couple Ox/red	Potentiel calculé à pH = 1,3 (V/ECS*)	Potentiel calculé à pH = 3,0 (V/ECS*)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sup>2+</sup>	0,256	-0,045
Fe(OH) <sub>3</sub> / Fe <sup>2+</sup>	0,585	0,284
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / FeO	-0,375	-0,475
Fe(OH) <sub>3</sub> / FeO	-0,047	-0,147
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Fe <sup>2+</sup>	0,432	0,030
FeO / Fe	-0,365	-0,465
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Fe	-1,094	-0,503
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe	-0,369	-0,469
Fe(OH) <sub>3</sub> / Fe	-0,259	-0,359
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0,097	-0,197
Fe(OH) <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,890	0,790
Ni(OH) <sub>2</sub> / Ni <sup>2+</sup>	-----	-0,308
NiO / Ni <sup>2+</sup>	-----	-0,302
Cr(OH) <sub>3</sub> / Cr <sup>2+</sup>	-0,335	-----
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sup>2+</sup>	-0,383	-----
Cr(OH) <sub>3</sub> ,nH <sub>2</sub> O / Cr <sup>2+</sup>	-0,182	-----

\*ECS : électrode au calomel saturé, E<sub>ECS</sub> = + 0,241 V par rapport au potentiel de référence de l'électrode normale à hydrogène

**Tableau 1.1.** Potentiels d'équilibres associés aux couples red/ox susceptibles d'apparaître lors de la réduction galvanostatique des films passifs étudiés, calculés à l'aide des relations de Pourbaix [Pou, 1963] dans le cas idéal où le coefficient d'activité  $f_i$  et l'activité  $a_i$  de l'espèce ionique  $i$  en solution sont égaux à 1, autrement dit  $[C_i] = a_i / f_i = 1$ .

#### Référence bibliographique :

[Pou, 1963] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », Gauthiers-Villars et Cie, Paris (1963).



## ANNEXE 2

### CALIBRAGE DES SPECTROMÈTRES

#### 1. Calibrage du système Auger I (CMA)

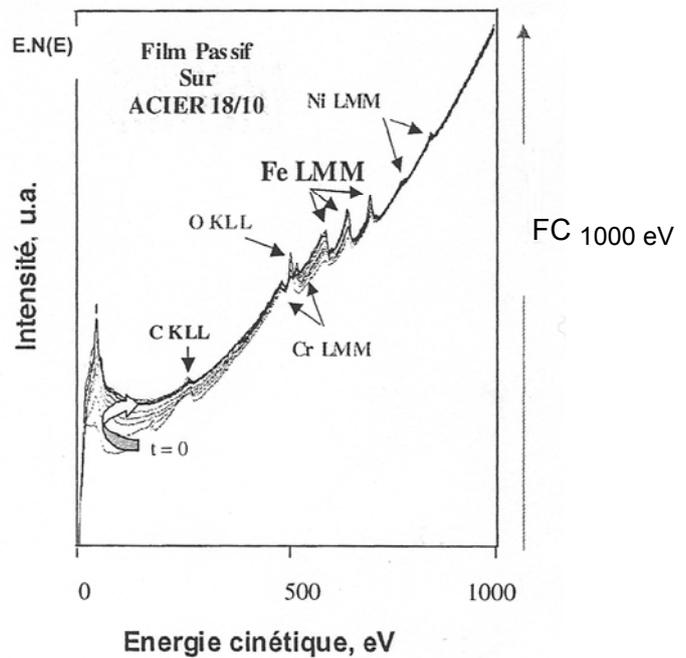
Sur le **bâti Auger I**, les opérations de calibrage et de fonctionnement du spectromètre CMA se réduisent à choisir la tension de modulation (4 V pic-à-pic) qui va fixer la résolution relative  $\Delta E/E$  du spectromètre ( $\sim 0,3\%$ ) et la haute tension appliquée aux bornes du multiplicateur d'électrons. Les acquisitions de spectres sont réalisées en mode dérivé en modulant en énergie le potentiel appliqué au cylindre extérieur à l'aide d'un amplificateur lock-in fonctionnant en détection synchrone. L'intensité du faisceau d'électrons primaires, fixée à  $400 \pm 10$  nA, est mesurée dans une cage de Faraday disposée sur le manipulateur à côté de l'échantillon ( $0,32 \pm 0,08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Le bon positionnement des échantillons à analyser est réalisé en optimisant l'intensité, la forme et l'énergie du « pic élastique » - mesuré au voisinage de 2500 eV - créé par les électrons primaires rétrodiffusés sans perte d'énergie (réglages X, Y, Z et  $\theta$  du manipulateur).

Le canon à électrons est maintenu en permanence sous tension pour conserver la stabilité du courant d'émission dans le temps qui est contrôlée après chaque expérimentation, laquelle n'est pas retenue si l'écart enregistré est supérieur à 2,5% de l'intensité initiale. Dans ces conditions, la reproductibilité en intensité des spectres s'avère meilleure que  $\pm 5\%$ . Il faut noter que la fonction instrumentale, très sensible au positionnement de l'échantillon face à l'analyseur, évolue dans le temps avec le vieillissement du détecteur d'électrons [Sea, 1992].

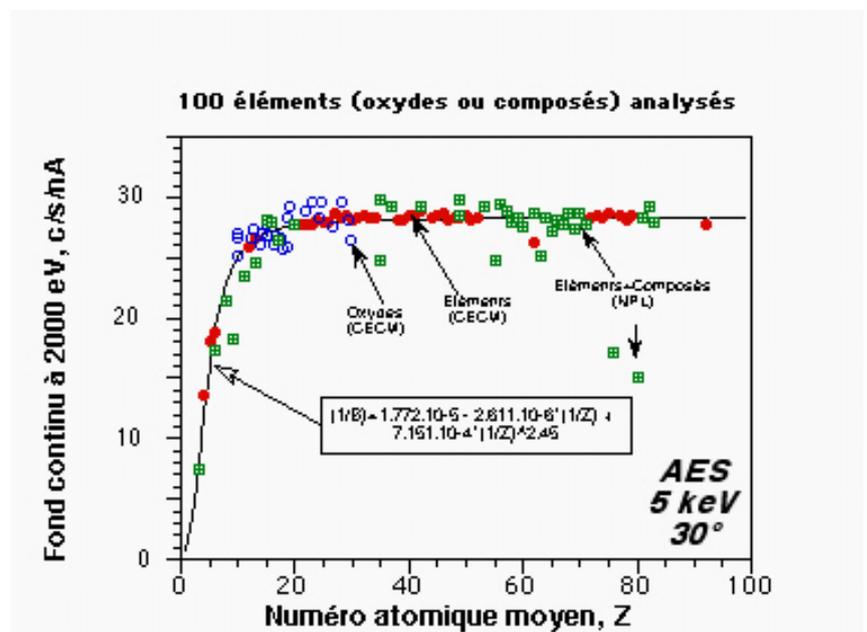
Un autre moyen de contrôler la stabilité du courant primaire d'analyse consiste à s'intéresser à l'intensité du fond continu mesurée à haute énergie cinétique ( $>$  transitions Auger) sur les spectres directs  $N(E)$  ou  $E.N(E)$ . En effet, l'existence d'un film mince de quelques nm d'épaisseur, comme un film passif, ne doit pas modifier [Sea, 1994] la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés à haute énergie comme le prouvent l'ensemble des spectres directs enregistrés à divers stades de l'érosion d'un film passif (figure 2.1).

**Figure 2.1.** Spectres directs E.N(E) acquis pendant l'abrasion d'un film passif.



La constance de l'intensité du fond continu pendant une expérimentation constitue donc la garantie de la stabilité du flux d'électrons incidents.

**Figure 2.2.** Dépendance de l'amplitude du fond continu mesuré à 2000 eV (Analyseur MAC II,  $E_p = 5$  keV) en fonction du numéro atomique moyen du substrat [Sea, 1994].



Aux énergies supérieures à 1000 eV, la contribution de ces électrons primaires rétrodiffusés devient même indépendante de la nature du substrat pour les éléments ou oxydes de numéro atomique élevé ( $Z > 30$ ) (figure 2.2). Cette intensité du fond continu peut donc être

utilisée comme outil de normalisation des intensités des spectres directs (ou dérivés) que cela soit pendant la croissance ou pendant l'érosion par abrasion ionique d'un film mince ou pour la réalisation de spectres étalons... [Sea, 1994].

## 2. Calibrage du bâti AES-XPS

Sur le **bâti AES-XPS II**, les opérations de calibrage du spectromètre MAC II à haute résolution sont plus complexes à réaliser en raison de la disposition externe des différentes sources d'électrons, de photons ou d'ions qui, toutes, doivent être orientées vers le même endroit de l'échantillon, positionné précisément au sommet de l'angle solide d'acceptance de l'analyseur.

### 2.1. Alignements sources-analyseur

La première étape consiste à aligner le canon à électrons avec l'analyseur. Cela s'effectue à potentiel nul des déflectrices X et Y du canon en optimisant le positionnement de l'échantillon et le potentiel de la lentille de focalisation d'entrée de l'analyseur puis en orientant mécaniquement l'axe du canon jusqu'à atteindre un taux de comptage maximum. Si l'alignement est bien réalisé, les aires d'acceptance de l'analyseur sur l'échantillon pour différentes énergies cinétiques des électrons collectés doivent se recouvrir [Lor, 1996]. Cette procédure que nous ne détaillerons pas ici [Sea, 1987] permet de montrer l'influence néfaste des **champs magnétiques parasites** sur les trajectoires des électrons faiblement énergétiques ( $< 30$  eV) qui rend la fonction de transmission des spectromètres approximative à ces basses énergies cinétiques et explique la mauvaise reproductibilité des transitions Auger du type MVV pour les éléments de la première série de transition notamment.

En XPS, le réglage source X – analyseur est réalisé à l'aide d'un échantillon constitué d'un disque d'argent ( $\Phi = 3$  mm) inséré dans un carré de cuivre ( $1 \text{ cm}^2$ ) en orientant mécaniquement l'axe de la source X de façon à maximiser l'intensité des pics MNN ou 3d de l'argent et 2p du cuivre [Doc. Riber]. Le positionnement de cet échantillon face à l'analyseur est réalisé en optimisant l'intensité du pic élastique ou celle du fond continu mesuré à 2000 eV sur les spectres directs Auger. Cet alignement est contrôlé régulièrement en mesurant l'intensité du photopic Cu-2p<sub>3/2</sub> ( $E_L = 932,67 \pm 0,02$  eV) sur l'échantillon de cuivre propre disposé en permanence sur le manipulateur. Enfin, l'alignement du canon à ions est pratiqué comme décrit précédemment sur le bâti AES I.

Nous travaillerons avec une incidence moyenne du faisceau d'électrons de 30° (57° pour celui de photons) par rapport à la normale au plan de l'échantillon qui permet d'assurer une dispersion inférieure à 2-3% sur la forme des spectres entre 15 et 2000 eV [Shi, 1983] et ce, afin de pouvoir extraire des fonctions de transmission stables [Lor, 1996].

## 2.2. Calibrage en résolution de l'analyseur

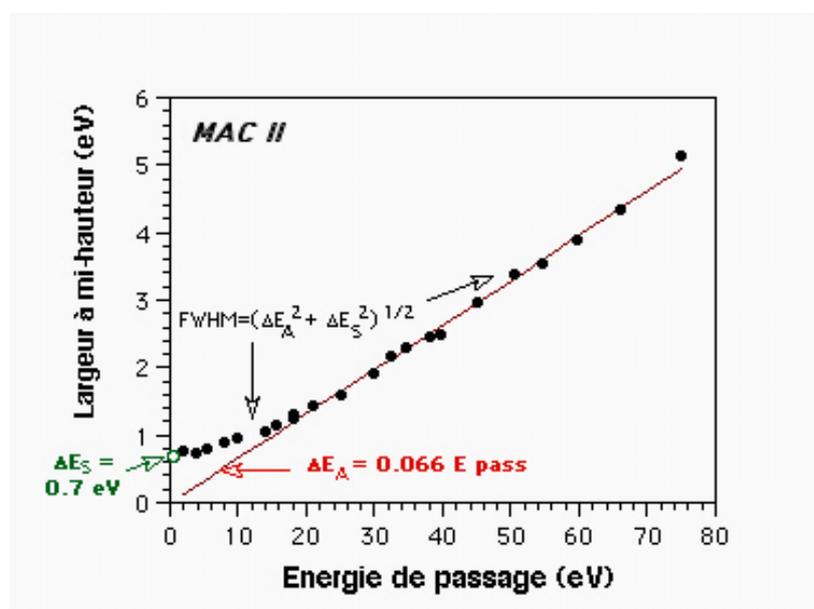


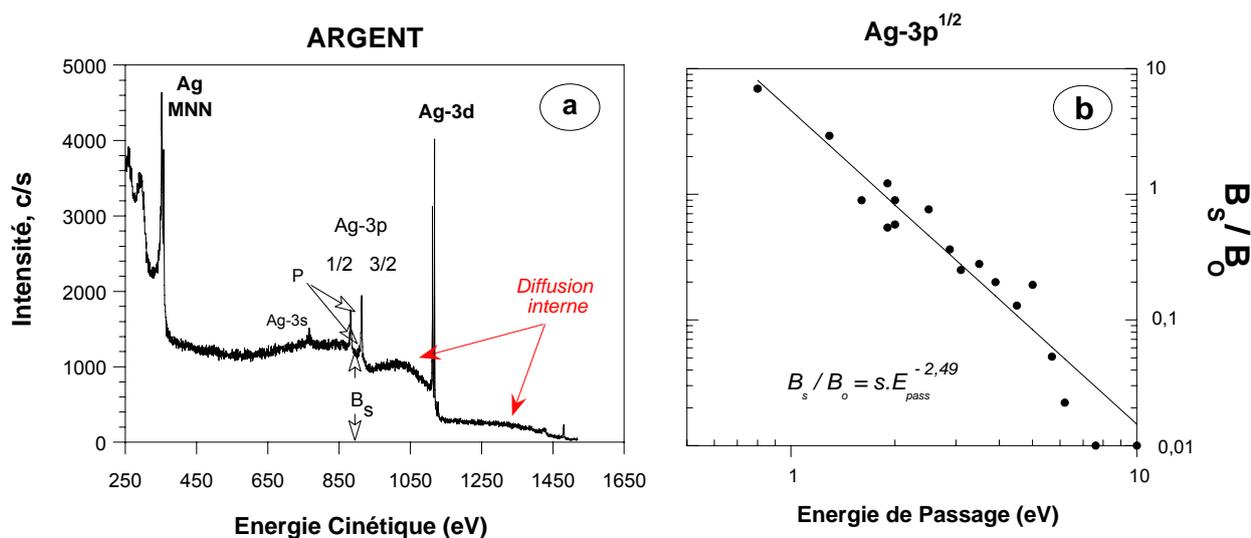
Figure 2.3. Calibrage de la résolution en énergie de l'analyseur MAC II [Lor, 1996].

La **résolution en énergie** de l'analyseur est définie comme la somme des contributions dues à la dispersion énergétique du faisceau d'électrons utilisé ( $\sim 0,7$  eV) et à celle de l'énergie de passage ( $E_{pass}$ ) imposée à l'analyseur. Elle est mesurée en AES par la largeur à mi-hauteur du pic élastique (2000 eV) en fonction de l'énergie de passage. Un réglage de l'énergie de passage est préalablement réalisé pour que l'énergie cinétique des pics étudiés reste indépendante de l'énergie de passage et donc de la résolution. Aux faibles énergies de passage ( $E_p < 10$  eV), la résolution est contrôlée par la dispersion énergétique de la source d'électrons, elle varie ensuite linéairement en fonction de  $E_{pass}$  (figure 2.3).

## 2.3. Diffusion interne des analyseurs

Inhérente au dispositif d'analyse XPS (source émissive plus étendue que l'aire d'acceptance du spectromètre), la **diffusion interne** se manifeste par l'apparition d'un fond continu parasite aux faibles énergies de passage dû à l'émission inopinée d'électrons

secondaires (figure 2.4a) [Sea, 1993]. On pourra considérer ces effets comme négligeables lorsque le rapport  $B_s / B_0 \leq 1\%$  ( $B_s$  et  $B_0$  sont les amplitudes du fond continu mesuré à une énergie donnée en présence et en l'absence de diffusion interne). L'énergie de passage critique au-delà de laquelle les effets de diffusion interne dans l'analyseur pourront être négligés fixera donc la résolution maximale opérationnelle. Pour l'analyseur MAC II, cette valeur critique de  $E_{pass}$  est de 15 eV soit 1,0 eV de résolution (figure 2.4b) [Lor, 1996].



**Figure 2.4.** a) Diffusion interne parasite à faible énergie de passage ( $E_{pass} = 3,8$  eV, résolution = 0,25 eV) ; b)  $B_s/B_0$  en fonction de  $E_{pass}$  pour l'analyseur MAC II [Lor, 1996].

## 2.4. Calibrage du système de détection de mesure

La haute tension à appliquer aux bornes du multiplicateur d'électrons (CEM) pour atteindre un plateau de rendement maximum évolue avec le vieillissement du CEM (Galileo 4800) : elle est actuellement de 2400 V. L'étendue du **domaine linéaire de comptage** avant saturation du multiplicateur d'électrons s'étend jusqu'à 300 kcups/s. Le **temps mort de comptage** a été déterminé égal à 150 ns, ce qui conduit quand même à 5% d'erreur à 300 kcups/s sur les intensités mesurées si aucune correction n'est effectuée [Lor, 1996].

## 2.5. Calibrage en énergie

Le calibrage en énergie de la rampe de balayage de l'analyseur s'effectue en imposant au système informatisé d'acquisition les valeurs exactes des énergies cinétiques des transitions

Auger Cu-M<sub>2,3</sub>VV et Cu-L<sub>3</sub>VV utilisées en AES comme valeurs de référence par rapport au niveau de Fermi (tableau 2.2). Le calibrage peut se faire tout autant en XPS avec les pics de photoémission 2p<sub>3/2</sub> et 3p<sub>3/2</sub> du cuivre qui couvrent aussi une plage assez large en énergie des spectres. Il s'applique donc aux deux techniques utilisant le même analyseur dans les mêmes conditions d'acquisition. En pratiquant régulièrement ce protocole sur l'échantillon de cuivre propre situé en permanence sur le manipulateur, la précision de la mesure des énergies cinétiques est de ± 0,2 eV à E<sub>C</sub> < 1000 eV et de ± 0,3 au-dessus [Sea, 1994].

	Transitions Auger (E <sub>C</sub> )		Transitions XPS (E <sub>L</sub> )	
	Cu-L <sub>3</sub> VV	Cu-M <sub>2,3</sub> VV	Cu-2p <sub>3/2</sub>	Cu-3p
Energie, eV (Référéncée au niveau de Fermi)	61,16 ± 0,04 63,44 ± 0,04 valeur moyenne : 62,30	918,62 ± 0,01	932,67 ± 0,02	75,14 ± 0,02

**Tableau 2.2.** Transitions de référence du cuivre pour le calibrage de la rampe en énergie en AES et en XPS [Sea, 1990-1].

## 2.6. Calibrage en intensité

Selon Seah et Coll. [Sea, 1990-2], l'intensité d'un spectre Auger peut s'exprimer de la façon simplifiée suivante :

$$I(E) = I_0 \cdot Q(E) \cdot N(E) \quad (2.1)$$

N(E) est l'intensité spectrale vraie émise par électron incident, I<sub>0</sub> l'intensité électronique primaire et Q(E) la fonction instrumentale de mesure définie par :

$$Q(E) = H(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot F(E) \quad (2.2)$$

Dans l'expression (2.2) :

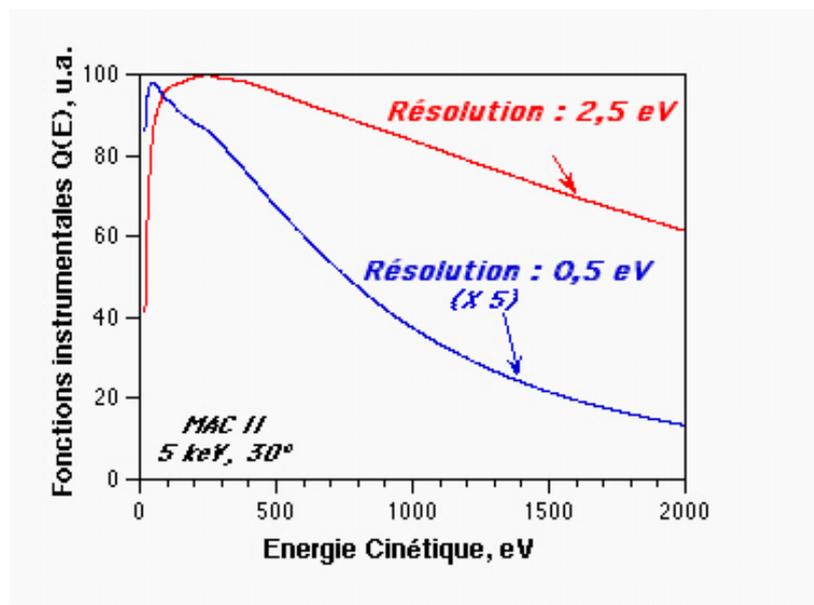
- H(E) est le terme de rendement prenant en compte l'ensemble des effets parasites (diffusion interne, champ magnétique)
- T(E) la fonction de transmission de l'analyseur
- D(E) un terme de rendement lié au système de détection (CEM)
- F(E) un terme de rendement de l'électronique (temps mort de comptage).

Après calibrage et corrections appropriées (diffusion interne, temps mort de comptage...)  $H(E)$  et  $F(E)$  sont égaux à 1. De plus si l'on opère à résolution relative constante, la fonction de transmission de l'analyseur  $T(E)$  est alors simplement proportionnelle à  $E$ . Dans ces conditions, l'intensité Auger peut s'exprimer de façon simplifiée :

$$I_{CEM}(E) \propto E.D(E).N(E) \quad (2.3)$$

La substitution du multiplicateur d'électrons (CEM) par une cage de Faraday (CF) se traduit par un terme  $D(E)$  relatif au rendement de détection égal à 1, il vient [Sea, 1990-1] :

$$I_{CF}(E) \propto E.N(E) \quad (2.4)$$



**Figure 2.5.** Fonction instrumentale de l'analyseur MAC II déterminée à 5 keV d'énergie primaire et 30° d'incidence : courbes établies à 0,5 et 2,5 eV de résolution [Lor, 1996].

La distribution en énergie vraie des électrons  $N^{vraie}(E)$  s'obtient en divisant  $I_{CF}(E)$  par l'énergie cinétique  $E$ . Le rapport des deux spectres, l'un acquis à  $\Delta E/E$  constante et l'autre obtenu avec la cage de Faraday conduit à  $D(E)$ . En conséquence, la fonction instrumentale  $Q(E) = I(E)/I_0.N^{vraie}(E)$  de n'importe quel analyseur peut être déduite de cette relation en divisant les spectres  $I(E)$  par les spectres de référence  $N^{vraie}(E)$  mesurés au National Physical Laboratory NPL [Sea, 1994], pourvu bien sûr que les conditions d'acquisition et les procédures de calibrage soient absolument identiques (figure 2.5).

En XPS, pour s'affranchir des effets de diffusion interne, nous serons obligés de travailler à 15 eV d'énergie de passage, soit à 1,0 eV de résolution. Dans ces conditions, la fonction de transmission n'a pas été déterminée de la manière précédente, elle a toutefois été calculée pour ce type d'analyseur par Repoux [Rep, 1991] à l'aide de la relation :

$$Q(E) \propto \frac{A}{n\sigma\lambda} \quad (2.5)$$

où A est l'aire du photopic, n la densité atomique,  $\sigma$  la section efficace d'ionisation et  $\lambda$  le libre parcours moyen inélastique de l'élément à l'énergie cinétique considérée. Les mesures d'aires de spectres ont été réalisées sur des échantillons de cuivre et d'argent (Cu 2s, 2p, 3s, 3p et Ag 3s, 3p, 3d, 4s et 4p) en utilisant les deux anticathodes disponibles (Al et Mg). Sans vouloir entrer ici dans les détails [Rep, 1991], elles conduisent à la fonction instrumentale suivante (analyseur MAC II, résolution 1,0 eV) :

$$Q(E) = k.E^{-0,76} \quad (3.6)$$

### Références bibliographiques :

- [Lor, 1996] G. Lorang, *Le vide* **279**, p. 34 (1996).  
 [Rep, 1991] M. Noille-Repoux, mémoire de thèse intitulé « Spectrométrie d'électrons et analyse quantitative- Application à l'XPS, cas des alliages nickel-chrome » présenté à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1991).  
 [doc. Riber] Manuel d'instructions Riber n° 608 362 02 P (Source X model CX 700), p. 64.  
 [Sea, 1987] M. P. Seah et G. C. Smith, NPL Report DMA (D), p. 616 (1987).  
 [Sea, 1990-1] M. P. Seah, G. C. Smith et M. T. Anthony, *Surf. Interface Anal.* **15**, p. 293 (1990).  
 [Sea, 1990-2] M. P. Seah, G. C. Smith, *Surf. Interface Anal.* **15**, p. 751 (1990).  
 [Sea, 1992] M. P. Seah, *J. Electron Spectrosc.* **58**, p. 345 (1992).  
 [Sea, 1993] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **20**, p. 865 (1993).  
 [Sea, 1994] M. P. Seah, C. P. Hunt, I. S. Gilmore, N. J. Pugh, P. J. Cumpson, G. Lorang et J. P. Langeron, NPL REPORT DMM (D), p. 197 (1994).  
 [Shi, 1983] R. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.* **22**, p. 1631 (1983)

## ANNEXE 3 : PARAMÈTRES de QUANTIFICATION AES des ALLIAGES Fe-Cr & Fe-Ni

### ALLIAGES Fe-Ni

$X_{Ni}$ at. %	$\bar{M}$ g/mol	$\bar{\rho}$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{Z}$	$\bar{d}$ nm	$N_{Fe}^S$ at/nm <sup>2</sup>	$N_{Ni}^S$ at/nm <sup>2</sup>	$R_{Fe}$	$R_{Ni}$	$\lambda_{Fe}$ nm	$\lambda_{Ni}$ nm	$F_{Fe}$	$F_{Ni}$	$I_{Fe}^{calc}$	$I_{Ni}^{calc}$	$k_{Fe}$	$k_{Ni}$	$\beta_{Fe}^{ref}$	$\beta_{Ni}^{ref}$
0	55,847	7,860	26,00	0,2277	19,29	---	1,4690	---	1,137	---	---	---	100,00	---	0,7313	---	1,393	---
25	56,563	8,076	26,50	0,2267	14,62	4,87	1,4734	1,4310	1,129	1,289	0,996	1,019	75,8	30,86	0,7307	0,7597	1,390	1,552
50	57,278	8,336	27,00	0,2252	9,86	9,86	1,4779	1,4353	1,118	1,276	0,989	1,011	51,1	62,46	0,7300	0,7590	1,384	1,545
75	57,994	8,586	27,50	0,2239	4,99	14,96	1,4824	1,4396	1,109	1,265	0,984	1,006	25,9	94,84	0,7294	0,7584	1,381	1,541
100	58,710	8,845	28,00	0,2226	---	20,19	---	1,4438	---	1,254	---	---	---	128,00	---	0,7578	---	1,535

#### Valeurs numériques moyennes calculées dans les alliages Fe-Ni (25, 50, 75 %)

$$(I_{Fe}^0)_{ref} = 100$$

$$k_{Fe\ met} = 0,7300 \pm 0,0005 \quad k_{Ni\ met} = 0,7590 \pm 0,0005$$

$$\beta_{Fe\ met} = 1,385 \pm 0,004 \quad \beta_{Ni\ met} = 1,546 \pm 0,004 \quad (I_{Ni}^0)_{exp} = 128,0 \pm 2,5$$

$$\lambda_{Fe\ met} = 1,119 \pm 0,008 \quad \lambda_{Ni\ met} = 1,28 \pm 0,01$$

$$K_{Ni/Fe} = 0,955 \pm 0,001 \quad \text{et} \quad K'_{Ni/Fe} = 1,222 \pm 0,001$$

$$N_A^V = 602 \cdot \rho_A / M_A \quad (\text{en at/nm}^3); \quad (N_A)^V = (N_A)^S / d; \quad R_A = (0,462 - 0,888 Z_A^{0,20}) U^{-0,32} + (1,15 Z_A^{0,20} - 1,05)$$

avec  $U = E_p / E_A$ ;  $\lambda_A = d \left[ \frac{538}{E_A^2} + 0,41 (d E_A)^{1/2} \right]$  (en nm);  $k_A = \exp\left(\frac{-d}{\lambda_A \cos \theta}\right)$ ;  $\beta_A = I_A (1 - k_A) / (N_A)^S$

$$K_{A/B} = \frac{R_A^{AB} R_B^0 \lambda_A^{AB,0} \lambda_B^0 N_B^0}{R_A^0 R_B^{AB} \lambda_A^0 \lambda_B^{AB} N_A^0} \quad \text{et} \quad K'_{A/B} = K_{A/B} \frac{I_A^0}{I_B^0}; \quad I_A^{AB} = \frac{R_A^{AB} \lambda_A^{AB}}{R_A^0 \lambda_A^0} \cdot \frac{I_A^0}{(N_A)^V}; \quad (N_A)^{AB,V} = F_A \cdot \alpha_A \cdot (N_A)^{AB,V}$$

**Tableau 3.1.** Analyse AES des métaux purs Fe, Ni et alliages Fe-Ni (2,5 keV,  $\theta = 30^\circ$ ).

## ALLIAGES Fe-Cr

X <sub>Cr</sub> at. %	$\bar{M}$ g/mol	$\bar{\rho}$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{Z}$	$\bar{d}$ nm	$N_{Fe}^S$ at/nm <sup>2</sup>	$N_{Cr}^S$ at/nm <sup>2</sup>	R <sub>Fe</sub>	R <sub>Cr</sub>	$\lambda_{Fe}$ nm	$\lambda_{Cr}$ nm	F <sub>Fe</sub>	F <sub>Cr</sub>	I <sub>Fe</sub> <sup>calc</sup> mm	I <sub>Cr</sub> <sup>calc</sup> mm	k <sub>Fe</sub>	k <sub>Cr</sub>	$\beta_{Fe}^{ref}$	$\beta_{Cr}^{ref}$
0	55,847	7,860	26,00	0,2277	19,29	---	1,4690	---	1,137	---	---	---	100,00	---	0,7313	---	1,393	---
5	55,654	7,826	25,90	0,2277	18,33	0,96	1,4678	1,5127	1,137	1,025	0,9992	1,0041	94,92	6,41	0,7313	0,7067	1,392	1,950
10	55,462	7,792	25,80	0,2278	17,34	1,93	1,4669	1,5117	1,138	1,026	0,9994	1,0045	89,84	12,83	0,7314	0,7067	1,392	1,949
12,5	55,366	7,775	25,75	0,2278	16,86	2,41	1,4664	1,5112	1,138	1,026	0,9994	1,0042	87,32	16,01	0,7314	0,7068	1,391	1,948
15	55,269	7,758	25,70	0,2279	16,36	2,89	1,4660	1,5107	1,138	1,026	0,9988	1,0038	84,71	19,19	0,7313	0,7068	1,391	1,947
20	55,077	7,724	25,60	0,2279	15,39	3,85	1,4650	1,5097	1,138	1,026	0,9981	1,0032	79,63	23,47	0,7313	0,7068	1,390	1,946
25	54,884	7,690	25,50	0,2280	14,42	4,81	1,4640	1,5087	1,139	1,027	0,9983	1,0035	74,63	31,94	0,7314	0,7069	1,390	1,946
30	54,692	7,656	25,40	0,2281	13,45	5,77	1,4631	1,5077	1,140	1,028	0,9986	1,0038	69,63	38,33	0,7315	0,7070	1,390	1,946
100	51,996	7,188	24,00	0,2290	---	19,07	---	1,4933	---	1,034	---	---	---	126,2	---	0,7075	---	1,936

### Valeurs numériques moyennes calculées dans les alliages Fe-Cr

$$k_{Fe\ met} = 0,7313 \pm 0,0001 \quad k_{Cr\ met} = 0,7068 \pm 0,0001$$

$$\left( I_{Fe/ref}^0 \right) = 100 \quad \left( I_{Cr/exp}^0 \right) = 126,2 \pm 2,5$$

$$\beta_{Fe\ met} = 1,391 \pm 0,001 \quad \beta_{Cr\ met} = 1,947 \pm 0,002$$

$$\lambda_{Fe\ met} = 1,138 \pm 0,001 \quad \lambda_{Cr\ met} = 1,026 \pm 0,001$$

$$K_{Cr/Fe} = 1,017 \pm 0,006 \text{ et } K'_{Cr/Fe} = 1,283 \pm 0,033$$

**Tableau 3.2.** Analyse AES des métaux purs Fe, Cr alliages Fe-Cr (2,5 keV,  $\theta = 30^\circ$ ),

## ANNEXE 4

### PROCÉDURE D'AJUSTEMENT DES PROFILS AES SELON LE FORMALISME de M. P. SEAH [Sea, 1984]

Ce formalisme s'applique à des films de composition homogène en profondeur. Nous avons pris le cas pratique d'un film ESO formé sur le nickel pour montrer l'applicabilité de ce formalisme à un matériau différent de celui présenté chapitre III, § I.3.1.

#### 1. Exploitation des profils de la transition O-KLL

Rappelons que les profils sont décrits de part et d'autre de l'interface virtuelle ( $t = t_1$ ) par des

lois exponentielles fonction de  $\frac{\dot{Z}}{\lambda_O \cos \theta} = \alpha_2$  (en  $t < t_1$ ), et  $\frac{\dot{Z}}{Z^*} = \alpha_1$  (en  $t > t_1$ ).

- En  $t < t_1$  :

$$I_O = I_O^0 - I_O^0 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \exp \alpha_2 (t - t_1) \quad (1)$$

La représentation graphique de  $\text{Ln} \left[ \frac{I_O^0 - I_O}{I_O^0} \right]$  en fonction du temps d'érosion  $t$  est une droite de

penne  $\alpha_2$  et d'ordonnée à l'origine  $M'_0$  (figure 4a) :

$$\text{Ln} \left[ \frac{I_O^0 - I_O}{I_O^0} \right] = \underbrace{\text{Ln} \left[ \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \right]}_{M'_0} - \alpha_2 \cdot t_1 + \alpha_2 \cdot t \quad (1')$$

$$\text{Avec } A = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad t_1 = \frac{\text{Ln} A - M'_0}{\alpha_2} \quad (1'')$$

$$\rightarrow \alpha_2 \rightarrow \dot{Z} = \alpha_2 \cdot \lambda_O \cos \theta$$

- En  $t > t_1$  :

$$I_O = I_O^0 \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1 (t - t_1) \quad (2)$$

La représentation de  $\ln(I_0)$  en fonction de  $t$  est également une droite (figure 4b) de pente  $\alpha_1$  et d'ordonnée à l'origine  $M_0 = \ln\left[I_O^0 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}\right] + \alpha_1 \cdot t_1$  (2'')

$$\rightarrow \alpha_1 (\rightarrow Z^*) \rightarrow t_1$$

$t_1$  est calculé à l'aide de la relation 1'' grâce aux valeurs numériques de  $\alpha_2$  et  $\alpha_1$  obtenues graphiquement sur le profil de l'oxygène (figures 4a et 4b).

$\alpha_2$  est relié à  $I_O^0$  (équation 1') qui est à priori inconnu sur un profil non normalisé. Pour cette raison,  **$I_O^0$  intensité de référence de la transition de l'oxygène dans l'oxyde pur et massif du film (ici NiO) est utilisé comme paramètre ajustable** dans cette approche. A chaque couple  $I_O^0$  et  $\alpha_2$  testé vont correspondre des valeurs numériques de :

$\dot{Z}$  ( $\lambda_{O_2} \cdot \cos \theta = 0,709$  nm dans NiO, équation 3.5),  $t_1$  et  $t'_1$  calculé grâce à :

$$t'_1 = t_1 - \frac{1}{\alpha_2} \cdot \ln[A] \quad (3)$$

$$\rightarrow t'_1 \rightarrow Z'_1 = \dot{Z} \cdot t'_1 \rightarrow J = Z'_1 / d_{Ox} \quad (d_{Ox} = 0,210 \text{ nm dans NiO})$$

Ensuite les autres paramètres se déduisent les uns des autres :  $t'_1$  donne accès à **l'épaisseur du film oxydé  $Z'_1$**  et au **nombre de couches du film  $J = Z'_1 / d_{Ox}$**  ( $d_{Ox} = 0,210$  nm dans NiO) et à la « **profondeur d'implantation** »  $Z^* = \dot{Z} / \alpha_1$ .

*La seule connaissance de la valeur numérique de  $\lambda_{O_2} \cdot \cos \theta$  suffit donc à chiffrer tous les autres paramètres utiles comme la vitesse moyenne d'érosion  $\dot{Z}$ , le temps d'érosion caractérisant l'interface réelle  $t'_1$  qui donne accès à l'épaisseur  $Z'_1$  et au nombre de couches  $J$  du film oxydé pour chaque valeur de  $I_O^0$  utilisée dans la simulation.*

## 2. Exploitation des profils de la transition LMM de l'élément métallique

L'exploitation du profil du nickel va permettre de calculer les données spectroscopiques  $I_{\text{NiO}}^0$  et  $I_{\text{O}}^0$  de l'oxyde de nickel (NiO) et le coefficient de normalisation de l'analyse en profondeur  $y = I_{\text{Nimet}}^0 / 128$  (tableau 3.1).

### ▪ En $t < t_1$ :

En posant  $\eta = \lambda_{\text{O}} / \lambda_{\text{Mox}}$  ( $\eta$  est respectivement égal à 0,78, 0,89 et 1 dans NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , relations 3.3 et 3.5), les intensités des transitions de l'élément M à l'état métallique (met) dans le substrat et à l'état oxydé (ox) dans le film sont décrites par :

$$I_{\text{Mox}} = I_{\text{Mox}}^0 - I_{\text{Mox}}^0 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp \eta \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (4)$$

$$I_{\text{Mmet}} = I_{\text{Mmet}}^0 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp \eta \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (5)$$

En supposant vérifiée la relation  $I_{\text{M}} = I_{\text{Mox}}^0 + I_{\text{Mmet}}^0$  :

$$I_{\text{M}} = I_{\text{Mox}}^0 + \left( \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \right) (I_{\text{Met}}^0 - I_{\text{Mox}}^0) \exp \eta \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (6)$$

Il vient finalement entre (1) et (6) :

$$I_{\text{M}} = I_{\text{Mox}}^0 + \frac{I_{\text{Mmet}}^0 - I_{\text{Mox}}^0}{I_{\text{O}}^0} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \alpha_2} \right) (I_{\text{O}}^0 - I_{\text{O}}) \exp - (1 - \eta) \cdot \alpha_2 (t - t_1) \quad (7)$$

En portant  $I_{\text{M}}$  en fonction de l'expression  $(I_{\text{O}}^0 - I_{\text{O}}) \exp - (1 - \eta) \cdot \alpha_2 (t - t_1)$  (figure 4c), on obtient une relation linéaire avec  $R \cdot \rho_2 = \frac{I_{\text{Mmet}}^0 - I_{\text{Mox}}^0}{I_{\text{O}}^0} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \right)$  pour pente et  $I_{\text{Mox}}^0$ , **intensité de référence de l'élément M dans l'oxyde** (matériau standard), pour ordonnée à l'origine.

A chaque couple  $I_{\text{O}}^0$  et  $\alpha_2$  retenu va correspondre des données numériques pour  $R = (I_{\text{Mmet}}^0 - I_{\text{Mox}}^0) / I_{\text{O}}^0$ ,  $I_{\text{Mox}}^0$  et  $I_{\text{Mmet}}^0$ . Ils permettent de définir le **coefficient de normalisation**  $y = I_{\text{Met}}^0 / (I_{\text{Met}}^0)_{\text{ref}}$  à appliquer ( $(I_{\text{Nimet}}^0)_{\text{ref}} = 128$  dans l'exemple choisi).

$$I_{\text{O}}^0 \text{ et } \alpha_2 \rightarrow R \text{ et } I_{\text{Mox}}^0 \rightarrow I_{\text{Mmet}}^0 \rightarrow y$$

En assimilant ici le film oxydé à NiO, les valeurs numériques normalisées finalement retenues pour  $I_O^0$  et  $I_{Mox}^0$  devront être dans le rapport des intensités  $I_O^0 / I_{Mox}^0$  existant dans les spectres de référence de NiO qui est égal à  $2,62 \pm 0,15$  dans le système NiO/Ni (tableau III.5). Il vient alors  $I_O^0 = \frac{335}{1 + 2,62R}$  avec  $R = 0,548$  (figure 4d).

- En  $t > t_1$ , les profils de l'élément M s'écrivent :

$$I_{Mox} = I_{Mox}^0 \cdot \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1(t - t_1) \quad (8)$$

$$I_{Mmet} = I_{Mmet}^0 - I_{Mmet}^0 \cdot \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \cdot \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1(t - t_1) \quad (9)$$

$$\text{Soit, finalement : } I_M = (I_{Mmet} + I_{Mox}) = I_{Mmet}^0 - (I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0) \frac{\eta \cdot \alpha_2}{\alpha_1 + \eta \alpha_2} \cdot \exp - \alpha_1(t - t_1) \quad (10)$$

En combinant les équations 2 et 10 décrivant les profils de l'oxygène et de l'élément M, il vient finalement :

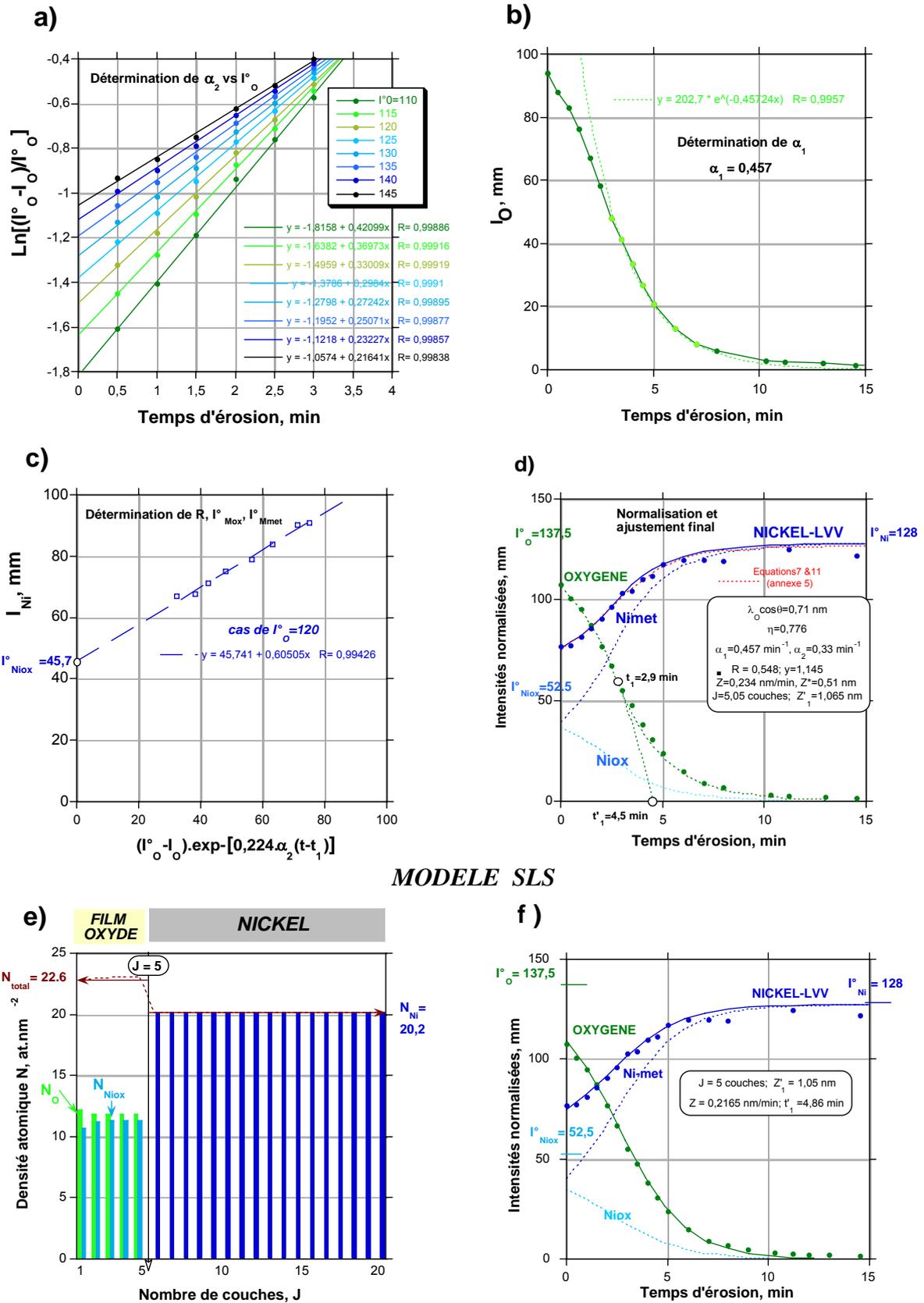
$$I_M = I_{Mmet}^0 - \frac{I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0}{I_O^0} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 + \alpha_1/\eta} \right) \cdot I_O \quad (11)$$

expression indépendante du temps qui permet aussi de déterminer  $R = \frac{I_{Mmet}^0 - I_{Mox}^0}{I_O^0}$ .

L'ajustement de cette partie des profils ( $t > t_1$ ) est toutefois moins précis qu'en  $t < t_1$  (figure III.9) à cause de la traînée en oxygène pas prise en compte dans cette simulation (redéposition et/ou adsorption sous faisceau d'impuretés oxydées).

Ce type de simulation a permis de reproduire les profils expérimentaux (normalisés avec  $y = 1,15$ ) en proposant un film de 5,05 couches de NiO ( $I_O^0 = 137,5$ ,  $I_{NiO}^0 = 52,5$  et  $I_{Ni}^0 = 128,0$ ) érodée à la vitesse moyenne de 0,23 nm/min (figure 4d). La courbe bleue d'ajustement est la somme des profils calculés du nickel oxydé du film (NiO) et du nickel métallique du substrat. La courbe rouge pointillée correspond au calcul réalisé à l'aide des équations 7 et 11 qui permettent de simuler le profil du nickel à l'aide du profil expérimental de l'oxygène. Le bon accord observé confirme que le signal globalement mesuré pour le nickel pouvait être reproduit en effectuant la sommation des contributions oxydée et métallique calculées.

FORMALISME de M.P. SEAH



MODELE SLS

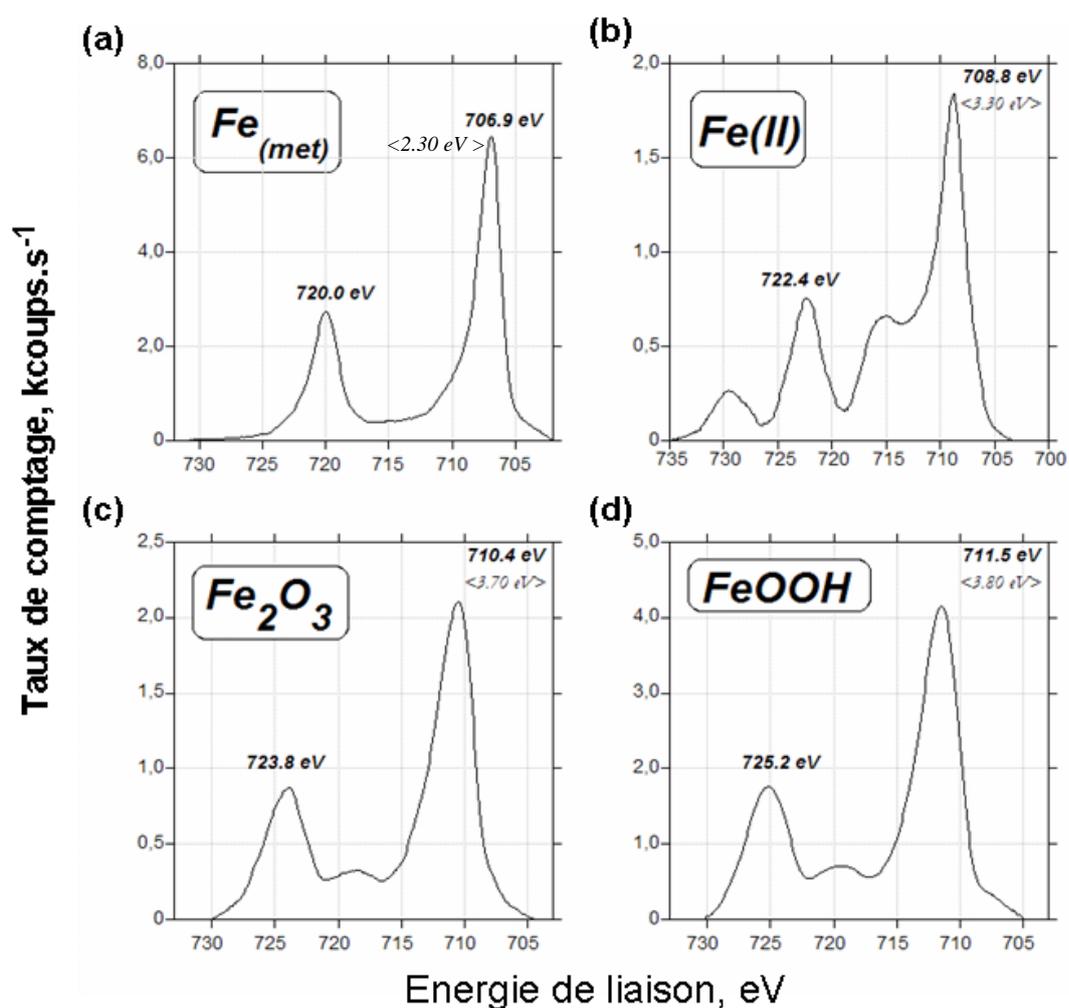
Figure 4. Simulations à l'aide du formalisme de Seah et du modèle SLS des profils d'analyse en profondeur d'un film ESO (19h sous  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ PaO}_2$ ).

Les données numériques ainsi déterminées sont ensuite soumises au logiciel « OCGD ». Les coefficients de sensibilité ( $\beta_{\text{Ni-O}} = 3,12$ ,  $\beta_{\text{Ni-O}} = 1,53$  et  $\beta_{\text{Ni-O}} = 0,96$ ) utilisés sont ceux reportés dans les tableaux III.2 et 3.1. Le meilleur ajustement des profils expérimentaux est obtenu avec un film de 5,0 couches de NiO (le logiciel « OCGD » oblige à utiliser un nombre entier de couches) mais en modifiant légèrement le positionnement de l'interface, ce qui occasionne une variation de 7% de la vitesse d'érosion. La simulation des profils Auger par les deux formalismes est donc pratiquement identique comme le prouvent les figures 4d et 4f. La stœchiométrie de NiO dans les couches internes du film est bien vérifiée, par contre les couches superficielles s'avèrent excédentaires en oxygène comme dans la plupart des films ESO étudiés.

## ANNEXE 5

### SÉPARATION DES ÉTATS CHIMIQUES EN XPS :

#### Spectres étalons Fe-2p, Cr-2p [Al-K $\alpha$ ] et Ni-2p [Mg-K $\alpha$ ]



**Figure 5.1.** Spectres étalons Fe-2p a) du fer métallique, b) de l'oxyde de Fe(II), c) de l'oxyde de Fe(III) et d) de l'oxy-hydroxyde de fer.

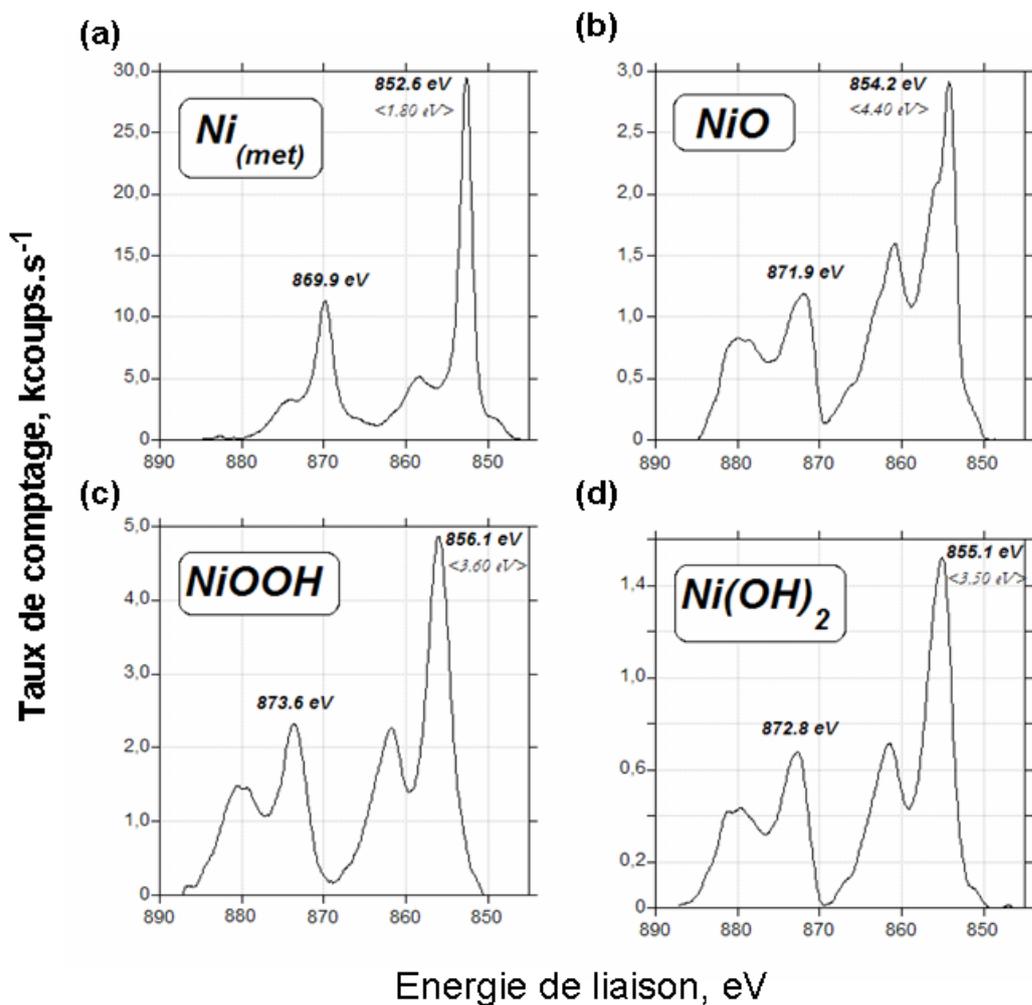


Figure 5.2. Spectres étalons Ni-2p a) du nickel métallique, b) de l'oxyde de Ni(II), c) de l'oxy-hydroxyde de nickel et d) du di-hydroxyde de nickel.

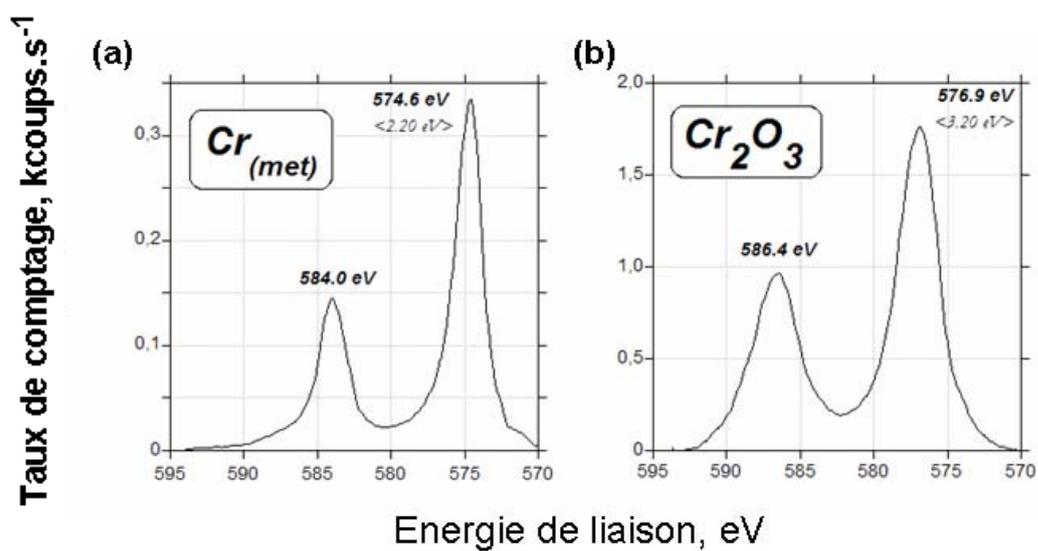


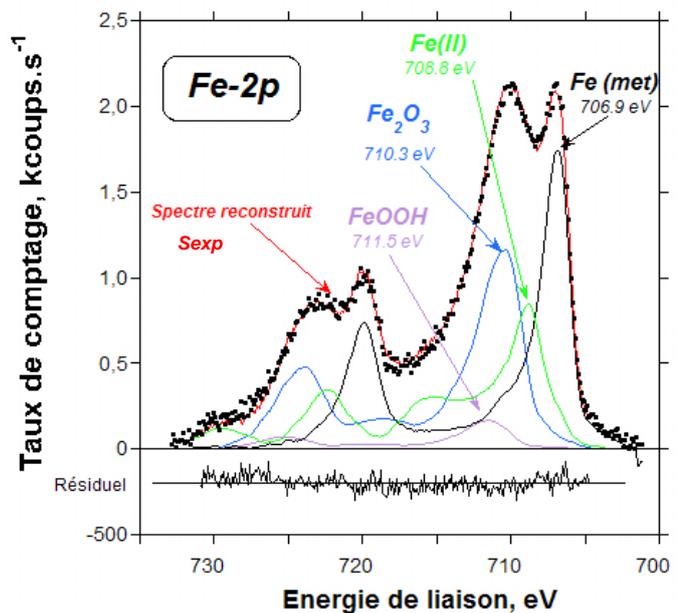
Figure 5.3. Spectres étalons Cr-2p a) du chrome métallique et b) de l'oxyde de Cr(III).

## ANNEXE 6

### **PROCÉDURE DE DÉCOMPOSITION D'UN SPECTRE XPS EN SES DIFFÉRENTES CONTRIBUTIONS OXYDÉES ET MÉTALLIQUES**

Le spectre expérimental Fe-2p choisi a trait au film passif formé en surface d'un alliage Fe-Cr10%. Les contributions au spectre expérimental (points noirs, figure 6.1) comprennent celle du substrat métallique ( $Fe_{met}$ ) et celles des différents composés oxydés  $Fe_2O_3$ , Fe(II) et hydroxydés FeOOH habituellement présents dans ce type de couche mince. La reconstruction du spectre expérimental ( $S_{exp}$ ) s'effectuera au moyen d'une combinaison linéaire de spectres étalons (annexe 5) pondérés des coefficients  $w$ ,  $x$ ,  $y$  et  $z$  tels que  $S_{exp} = w.Fe_{met} + x.Fe_2O_3 + y.Fe(II) + z.FeOOH$ .

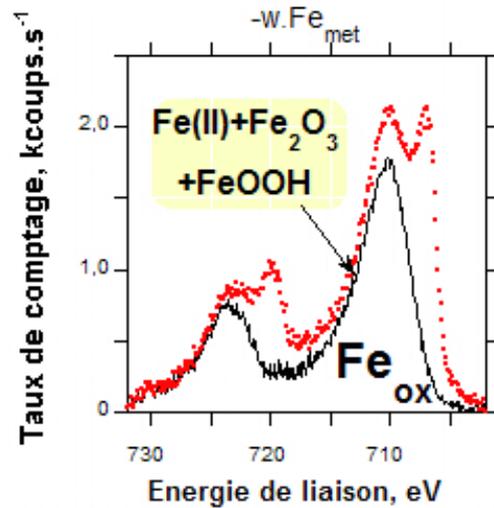
**Figure 6.1.** Décomposition du spectre XPS Fe-2p d'un film oxydé recouvrant un alliage Fe-Cr10%.



#### **1. Soustraction de la contribution du substrat métallique**

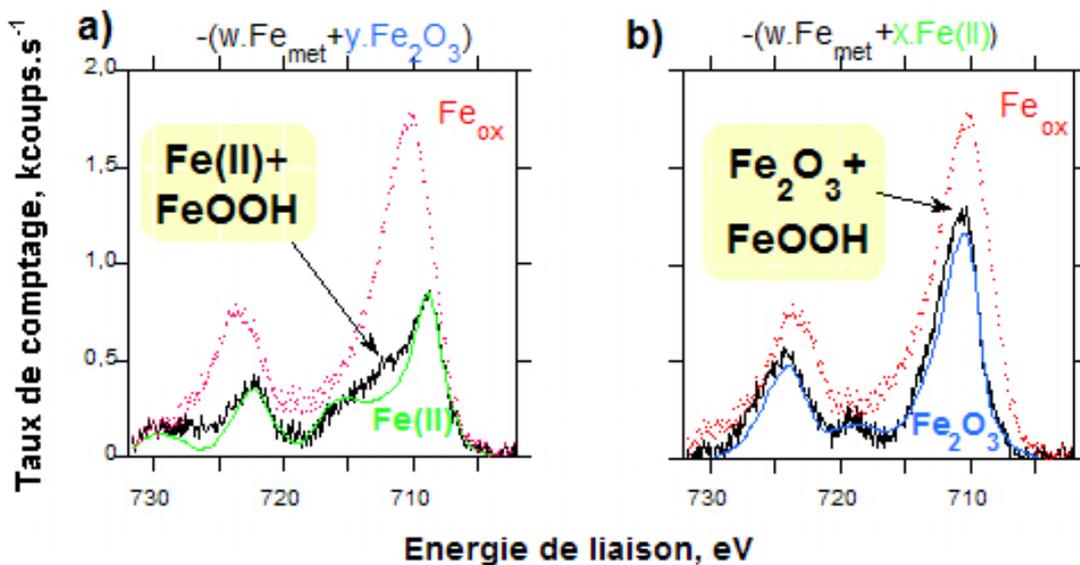
Dans ces films minces (< 2 nm), les pics  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  de la contribution du fer métallique du substrat apparaissent à 706,9 eV et 720,0 eV (figure 6.1). Elle peut être soustraite du pic expérimental en pondérant le spectre étalon du fer d'un coefficient  $w$  adéquat (figure 6.2).

**Figure 6.2.** Spectre  $Fe_{ox}$  provenant du spectre expérimental (points rouges) diminué de la contribution métallique  $w \cdot S_{(Fe_{met})}$  du substrat.



## 2. Soustraction de la contribution du composant oxydé majeur du spectre $Fe_{ox}$

L'énergie du pic  $2p_{3/2}$  ( $\approx 710$  eV) et la morphologie du spectre du fer « oxydé »  $Fe_{ox}$  de la figure 7.2 inclinent à proposer  $Fe_2O_3$  (710,3 eV) et Fe(II) (708,8 eV) comme composés majoritaires. Deux options se présentent alors, la première consiste à retrancher du spectre de fer « oxydé » un multiple  $y$  du spectre étalon de  $Fe_2O_3$  par itérations successives jusqu'à l'obtention d'un spectre résiduel s'apparentant à Fe(II) ou à une combinaison de Fe(II) et de FeOOH (figure 6.3a).

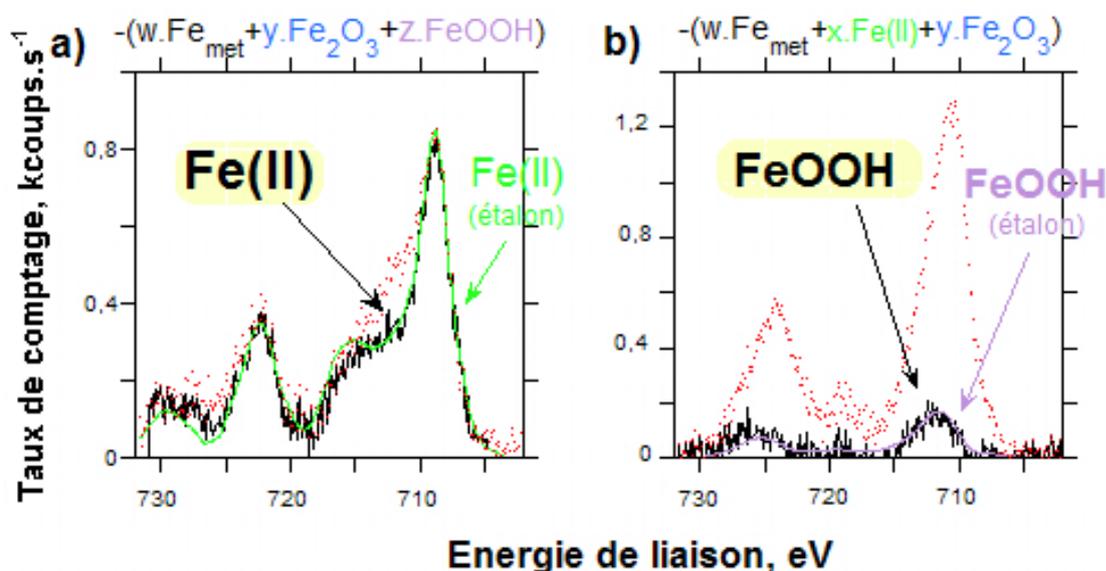


**Figure 6.3.** Spectres provenant du spectre  $Fe_{ox}$  (points rouges) diminués de la contribution a)  $y \cdot Fe_2O_3$  ou b)  $x \cdot Fe(II)$ .

Le rajout du spectre étalon de Fe(II) (vert) montre qu'il s'agit d'un mélange dans lequel Fe(II) prédomine. La seconde option possible consiste à retrancher une autre proportion  $x$  du spectre étalon de Fe(II) jusqu'à mettre en évidence par différence un spectre voisin de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bleu) avec un résiduel qui serait constitué de FeOOH (figure 6.3b).

### 3. Soustraction de FeOOH (option 1) et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (option 2)

Toujours selon la première option choisie, le retrait d'une certaine fraction  $z$  du spectre étalon de FeOOH va conduire à un spectre de caractéristiques ( $E_1$  : 708,8 eV; FWHM : 3,0 eV) et de morphologie très voisines de celles de Fe(II) (figure 6.4a). Selon la seconde option retenue, la déduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  du spectre de la figure 6.3b aboutit à un spectre résiduel s'identifiant par l'énergie de ses pics 2p à FeOOH (spectre étalon violet sur la figure 6.4b).



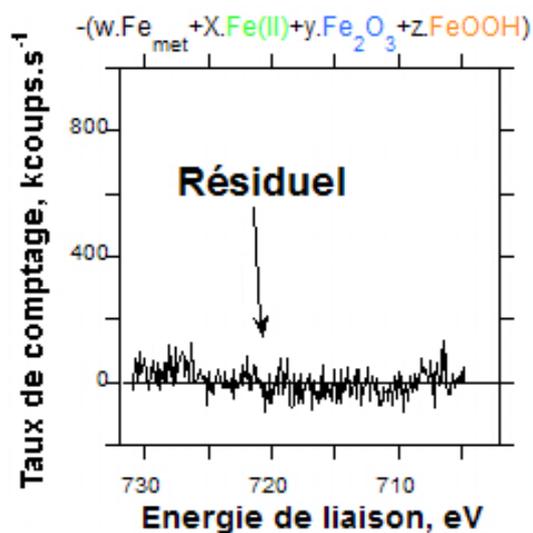
**Figure 6.4.** Spectres provenant des spectres a et b de la figure 6.3 (points rouges) diminués de la contribution a)  $z \cdot \text{FeOOH}$  et b)  $y \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 4. Soustraction de Fe(II) (option 1) et FeOOH (option 2)

Le retrait des spectres des composés Fe(II) (option 1) et FeOOH (option 2) va conduire à un résiduel (figure 6.5) que le logiciel d'ajustement va s'appliquer à minimiser en affinant les valeurs numériques des coefficients  $w$ ,  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la combinaison linéaire.

Finalement,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{FeOOH}$  contribuent à hauteur de  $50 \pm 2$ ,  $42 \pm 2$  et  $8 \pm 1\%$  dans la fraction oxydée du spectre 2p du fer. La participation du fer métallique dans l'aire totale du spectre s'élève à  $35 \pm 2\%$ .

**Figure 6.5.** Spectre résiduel optimisé déduction faite de toutes les contributions oxydées et métallique au spectre Fe-2p expérimental de la figure 6.1.







## Résumé:

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des mécanismes de formation et de croissance des films oxydés par voie sèche (natifs ou ESO) et par voie aqueuse (films anodiques de passivation en solution borate de pH = 9,2) sur les alliages Fe-Ni (25, 50 & 75 at.% Ni) et Fe-Cr (5 à 30 at.% Cr).

Les films sont caractérisés (composition élémentaire et chimique, répartition en profondeur, épaisseur) par des techniques électrochimiques (réduction cathodique) et spectroscopiques associées à l'abrasion ionique (AES, XPS). Une approche quantitative développée en AES pour accéder aux modifications de composition et d'épaisseur produites pendant le vieillissement des films jusqu'à l'état (pseudo)-stationnaire a permis de dégager les mécanismes responsables. La croissance des films passifs anodiques se différencie de celle des films d'oxydation sèche par les réactions superficielles lentes de dissolution, de déshydratation et de déshydroxylation (Fe-Ni). On distingue :

(1) Une formation des films rapide par oxydation préférentielle du fer (Fe-Ni) ou du chrome (Fe-Cr) ; (2) Une croissance lente résultant de la compétition entre la mobilité ionique sous champ électrique (Cabrera-Mott) et l'effet barrière créée par les couches oxydées internes enrichies en fer (Fe-Ni) ou en chrome (Fe-Cr) (Macdonald) ; (3) L'efficacité de la couche barrière augmente aux teneurs croissantes en fer dans les alliages Fe-Ni et devient optimum dans les alliages Fe-Cr au-delà de 15 at.% Cr après vieillissement des films qui acquièrent une meilleure résistance à la corrosion.

**Mots clés :** alliages Fe-(Ni ou Cr), passivation électrochimique, oxydation stimulée par faisceau d'électrons, vieillissement sous potentiel, spectroscopies électroniques AES et XPS, analyse en profondeur, abrasion ionique, quantification, réduction cathodique

## **Abstract:**

This report is devoted to the study of formation, growth and ageing ( $t > 100$  h) mechanisms of electrochemical films formed on Fe-Ni (25, 50 & 75 at.% Ni) and Fe-Cr (5-30 at.% Cr) alloys in borate solution (pH 9.2) or in dry oxidizing atmosphere (native or ESO films). Cathodic reduction experiments and depth analysis performed by electron spectroscopy (AES, XPS) with ion sputtering allowed to determine in a semi-quantitative way the depth composition and the thickness changes which occur during the film ageing in order to display the film growth mechanisms. Results can be summarized by the following points :

(1) A fast film formation stage takes place by preferential oxidation of iron (Fe-Ni) or chromium (Fe-Cr) ; (2) A slow film growth results from the competition between the ionic mobility under electric field according to the Cabrera-Mott model and the barrier effect induced by internal layers enriched either by chromium oxide (Fe-Cr) or iron oxide (Fe-Ni) which decreases iron (Fe-Cr) or oxygen (Fe-Ni) diffusivity inside the film; (3) This barrier efficiency enlarges at increasing iron contents in Fe-Ni alloys and becomes optimum beyond 15 at.% Cr in "stainless" Fe-Cr alloys which disclose more resistant aged films.

**Keywords:** Fe-(Ni or Cr) alloys, passivation mechanisms, electron stimulated oxidation (ESO), potentiostatic ageing, AES and XPS depth profile analysis, AES quantification, cathodic reduction